

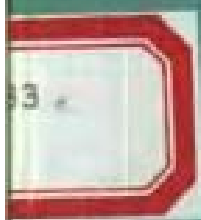
高等学校教材

通用化学实验技术

宋光泉 主编

上册

广东高等教育出版社



广东省高等学校“九五”规划重点教材

通用化学实验技术

上 册

宋光泉 主编

广东高等教育出版社

·广州·

图书在版编目 (CIP) 数据

通用化学实验技术 上册/宋光泉主编. —广州: 广东高等教育出版社, 1998.9

广东省高等学校“九五”规划重点教材

ISBN 7-5361-2144-X

I. 通… II. 宋… III. 化学-实验-高等学校-教材
IV. O6-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (97) 第 26759 号

广东高等教育出版社出版发行

地址: 广州市广州大道北广州体育学院 20 栋

邮政编码: 510076 发行科电话: 83792953

广东省茂名广发印刷有限公司

787×1092 16 开本 13.5 印张 346 千字

1998 年 9 月第 1 版 1998 年 9 月第 1 次印刷

印数: 1~5 600 册

定价: 18.00 元

主 编 宋光泉 (仲恺农业技术学院)
副主编 刘展眉 (仲恺农业技术学院)
张淑琼 (广西大学)
余荣阵 (广东高等教育出版社)

编著者 (以姓氏笔画为序)
刘展眉 (仲恺农业技术学院)
宋光泉 (仲恺农业技术学院)
余荣阵 (广东高等教育出版社)
陈海德 (仲恺农业技术学院)
张淑琼 (广西大学)
陈 睿 (仲恺农业技术学院)
周家容 (仲恺农业技术学院)
林海琳 (仲恺农业技术学院)
谢天俊 (广西大学)
蒋林斌 (广西大学)

主 审 杨燕生 (中山大学)
肖畴轩 (仲恺农业技术学院)

序

由宋光泉先生主编的《通用化学实验技术》，是在新形势下供多种类型学校使用的通用教材，其指导思想符合形势要求，教材系统性强，内容先进，方法新颖，值得推广采用。

过去，化学实验教材是随着化学学科的发展而产生的，由此形成了原有教材的系统性。时至今日，在市场经济条件下，要求培养大量通识型人才；同时，在我国科技赶超国际水平的情况下，要求读者吸取百科之长，根据任务需要，进一步实现学科的综合与交叉，更有效地为国民经济服务。为此，主编人提出了新的体系。它具有下列特点：

一、考虑新时代的需要，系统性地选择了化学中 90 个有代表性的实验，相应于 9 大类实验技术。读者掌握了这 9 大类技术，就能掌握系统地分析和解决化学问题的基本方法和技能。

二、在教学内容上，重视采用先进技术。为加强综合性实验的整体性，采用了计算机模拟仿真等，为教育领域中的 Virtual Reality（虚实）教育提供了基础。

三、在方法上，采用新颖的教学方法与管理方法，以加强教学效果。

与以前的同类教材比较，本教材更新的幅度较大，在出版前已受到各界关注。我建议在发行新教材的同时，要附有征询意见的表格，博取众长，以便在再版时更加完善。

张 懋 森

1998 年 6 月于中国科技大学

前 言

自本世纪初以来,随着科学技术的飞速发展,化学与其他学科间的相互交叉与渗透日益加强,使得化学分支学科越来越多。无机化学、有机化学、分析化学、物理化学、胶体化学及仪器分析等,相继成为高等院校的必修课。作为各化学分支所依附的实验也就应运而生。由于各分支化学实验追求的是自身的完美,突出的是个性的发展,因此,难以顾及横向综合。这种分割式的实验课程体系,不仅在内容上导致重复或脱节,而且化学实验的系统性差,大大削弱了化学实验作为一门学科的整体效应,既不适应市场经济条件下通识型人才的培养与教育,也不适应自然科学走向高度综合的发展态势。因此,我们在吸收北京大学、中山医科大学、河北农业大学等院校实验课程体系改革经验的基础上,结合编著者多年来的教学实践与体会,编写了《通用化学实验技术》一书。

为面向 21 世纪,编著者在编写过程中,力求使本书具有以下特色:

1. 系统性

本教材按由浅入深、由简到繁、循序渐进的规律,以操作技能的系统训练为主线,分 5 大部分介绍了通用化学实验基础、通用化学常规实验技术、基础仪器分析技术、通用化学综合应用实验技术及计算机在化学实验中的应用,并以 90 个代表性、实用性较强的实验为基础,贯穿于灯的使用和简单玻璃工技术、物质的分离与提纯技术、物质理化性质的检验技术、滴定分析技术、重(质)量分析技术、物质的合成技术、基础仪器分析技术、综合应用实验技术及计算机模拟化学实验技术等 9 大技术之中。通过本教材的学习,可对化学实验的基本知识和技能有一个较为全面和系统的了解,同时对如何从事科学研究,获取试验数据有一个较为清晰的轮廓。可以说,掌握了上述 9 大实验技术,就掌握了分析和解决化学问题的基本方法和技能。

2. 先进性

现代自然科学发展的一大特征就是从高度分化走向高度综合。高度分化是科学技术高度发展的结果,高度综合是学科相互渗透成为一个有机整体的必然趋势。本教材顺应历史的发展,将传统的无机化学实验、有机化学实验、分析化学实验、仪器分析实验、物理化学及胶体化学实验有机地融为一体,并增加了辐射面宽、知识容量大、实用性及可操作性强的综合实验,介绍了具有启发性和代表性的计算机模拟实验,增强了化学实验的整体感,从而构建了化学实验的新体系。

此外,随着计算机三维图像技术、综合运用模拟仿真技术、机器人传感技术、通信及显示技术等高新技术的蓬勃兴起和其应用领域的不断拓展,为化学实验向“虚实”(Virtual Reality)教育过渡提供了条件。因此,本教材引进了计算机在化学实验中的应用,为化学实验从模拟型 CAI (Computer Assisted Instruction) 向“虚实”

教育迈进提供了信息或素材。

3. 新颖性

本教材的新颖性在于：①按实验技术的共性划分和选编实验，增加了化学实验的系统性；②增补了应用性强且具有可研究性的大综合实验内容；③介绍了计算机模拟化学实验的现状和发展趋势，为模拟型 CAI 的软件开发和应用打下基础；④实验部分的版面留有适当的空白，可供实验预习和记录用，有利于教材与实验预习和实验记录集于一体，便于原始记录的查找，增强了本书的实用性，提高了本书的收藏价值。

当然，使用本教材时也会碰到一些新的问题和挑战：综合实验的设置，给实验室管理带来了新的课题；教材自成体系，难以兼顾与相关理论课完全同步，等等。

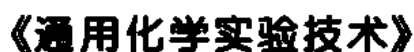
值得庆幸的是，本书被列入了广东省高等学校“九五”规划重点教材，得到了广东省教育厅和仲恺农业技术学院的立项资助。同时，在本书的编写过程中，得到了仲恺农业技术学院教务处谢荣章、潘兆平、廖益、陈文冠、张志宇和凌志华先生，中国科技大学张懋森教授，南开大学林少凡教授和郑吉民副教授，北京大学华彤文教授，清华大学周广业副教授，浙江农业大学叶孟兆教授，华中农业大学严煤副教授，华南农业大学李江中和何庭玉副教授等的大力支持和帮助。尤其不能忘记的是，本书还融进了仲恺农业技术学院卢婉贞副院长及负责本书电脑绘图与排版工作的林波和周善海先生的智慧和汗水。在此谨向他们表示衷心感谢。

为确保本书的质量，本书初稿于 1995 年 12 月在广州召开的审稿会上进行了认真的审议。根据审议意见，经编著者反复修改和补充之后，送中山大学博士导师杨燕生教授、仲恺农业技术学院肖畴阡副教授进行了审阅修改。其中关于计算机在化学实验中的应用部分，还承蒙中国科技大学博士导师张懋森教授审定。

限于编著者水平，对于书中不妥和错误之处，敬请读者在书后的读者意见卡中指正。

宋 光 泉

1998 年 6 月 8 日



读者意见卡

敬爱的读者：

您好！

在 21 世纪即将来临之际, 我国的经济体制已从计划经济步入了市场经济的轨道, 而高等教育开始告别专才教育模式, 正在向素质教育推进。在这种特殊的背景下, 为适应新时期的要求和迎接知识经济时代的到来, 编著者构建了化学实验新体系——《通用化学实验技术》。因为该书从内容到形式都有一些新的尝试, 故恳请读者提出宝贵意见, 以利再版时完善。不论是批评还是建议, 我们都会函复致谢!

宋光泉

电话: 020-84420715-271

邮编: 510225

地址：广州市纺织路东沙街24号 仲恺农业技术学院基础部



一、请您在您认可的栏内画圈：

印装质量	好	一般	差

編校质量	好	一般	差

編排格式	好	一般	差

绘图质量	好	一般	差

术语、量与 单位、公式 及其他	规范	较规范	不规范

实验体系 的整体感 和系统性	好	一般	差

实验选材	好	一般	差

对提高 操作技能	好	一般	差

使用价值	高	一般	无
参考价值			

与其他相关教材比较	先进	新颖	差

二、您选做了哪些实验？哪些实验可以删去？

[illegible][illegible]

三、本书存在哪些错漏或欠妥之处？您对完善本书及新的实验体系有何建议？

1. _____
2. _____
3. _____
4. _____
5. _____

读者姓名_____ 职业或职称_____ 邮编_____

电 话_____ 单位和地址_____

目 录

第一部分 通用化学实验基础

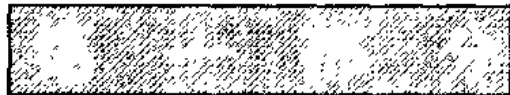
一、化学实验的一般知识	3
(一) 实验课学生守则	3
(二) 危险品的分类	3
(三) 试剂和药品的使用规则	4
(四) 意外事故的预防和处理	7
二、常用简单仪器简介	10
三、玻璃仪器的洗涤和干燥	24
(一) 玻璃仪器的洗涤	24
(二) 玻璃仪器的干燥	25
四、样品分析的一般程序和方法	26
(一) 采样	26
(二) 样品的预处理	27
(三) 样品分析	28
(四) 结果报告	30
五、实验记录与实验报告	31
(一) 实验记录	31
(二) 实验报告	32

第二部分 通用化学常规实验技术

一、灯的使用和简单的玻璃工技术	35
实验 1 灯的构造和使用	35
实验 2 玻璃管和玻璃棒的简单加工	40
二、物质的分离与提纯技术	44
(一) 结晶与重结晶技术	44
实验 3 粗硫酸铜的提纯	49
实验 4 粗食盐的提纯	50
(二) 蒸馏与分馏技术	52
实验 5 乙醇的蒸馏与沸点的测定	58
实验 6 苯甲醛的水蒸气蒸馏	59
实验 7 苯甲醛的减压蒸馏	60
(三) 萃取技术	61
实验 8 从乙酸的水溶液中萃取乙酸	63

(四) 升华技术	63
实验 9 硫的升华	65
(五) 色谱分离技术	65
实验 10 叶绿素的柱色谱分离	72
实验 11 氨基酸的纸色谱	73
实验 12 有机磷农药的薄层色谱	74
(六) 天然产物的分离与提纯综合实验技术	75
实验 13 从茶叶中提取咖啡碱	76
实验 14 从烟叶中提取烟碱	77
实验 15 从黑胡椒中提取胡椒碱	79
实验 16 从果皮中提取果胶	80
实验 17 从牛奶中分离干酪素和乳糖	81
实验 18 从花生中提取油脂	82
实验 19 从红辣椒中分离红色素	84
三、物质理化性质的检验技术	86
(一) 物质的定性鉴定技术	86
实验 20 常见离子的鉴定	87
实验 21 化学反应速度和化学平衡	93
实验 22 电离和电离平衡	96
实验 23 氧化还原反应	101
实验 24 配合物的生成、性质和应用	104
实验 25 胶体的制备及性质	106
实验 26 烃、卤代烃、醇和酚、羧酸和取代酸的性质鉴定	109
实验 27 胺、酰胺、碳水化合物、氨基酸和蛋白质的性质鉴定	113
(二) 物质物理性质的测定技术	118
实验 28 凝固点下降法测定萘的摩尔质量	118
实验 29 氯化铵生成焓的测定	121
实验 30 化学反应速度与活化能的测定	124
实验 31 H_2O_2 分解反应速率常数的测定	127
实验 32 活性炭比表面的测定	130
实验 33 溶液表面张力的测定	133
实验 34 熔点的测定	136
实验 35 离子交换法测定 PbCl_2 的溶度积	139
四、滴定分析技术	143
(一) 分析天平的操作技术	143
实验 36 分析天平简介和称量练习	148
(二) 滴定分析量器的操作技术	155
实验 37 滴定分析量器的操作练习	160
(三) 滴定分析的应用	161
实验 38 酸碱溶液的标定和比较滴定	161

实验 39	食醋总酸量的测定——酸碱滴定法	164
实验 40	铵盐中氮的测定——甲醛法	165
实验 41	酱油中氨基酸总量的测定——甲醛法	166
实验 42	水中钙、镁含量的测定——配位滴定法	167
实验 43	可溶性氯化物中氯含量的测定——Mohr 法	170
实验 44	维生素 C 含量的测定——直接碘量法	172
实验 45	胆矾中铜的测定——间接碘量法	174
实验 46	H_2O_2 含量的测定—— KMnO_4 法	175
实验 47	亚铁盐中铁含量的测定—— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法	177
实验 48	Na_2CO_3 和 NaHCO_3 混合碱的测定——双指示剂法	178
实验 49	稻米中蛋白质含量的测定——凯氏 (Micro - Kjeldahl) 定氮法	180
五、重 (质) 量分析技术		183
实验 50	土壤中硫酸根的测定	183
实验 51	风干植物样品水分的测定	185
六、物质的合成技术		187
实验 52	硫酸亚铁铵的制备	187
实验 53	明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 的制备	189
实验 54	乙酰苯胺的合成	190
实验 55	肉桂酸的合成	191
实验 56	1 - 溴丁烷的合成	193
实验 57	乙酸异戊酯 (香蕉油) 的合成	195
实验 58	苯甲酸的合成	196
实验 59	阿斯匹林 (aspirin) 的合成	197
实验 60	人造纤维——尼龙 (nylon) 的合成	198



通用化学实验基础

本部分较详细地介绍了化学实验的一般知识，包括：实验课学生守则；危险品的分类；试剂和药品的使用规则；意外事故的预防和处理；常用简单仪器简介；玻璃仪器的洗涤和干燥；样品分析的一般程序和方法；实验记录与实验报告等。要学好通用化学实验技术，打好上述化学实验基础是十分必要的。

一、化学实验的一般知识

(一) 实验课学生守则

- (1) 上实验课前, 必须预习实验指导书, 了解实验的目的、原理、步骤和注意事项。
- (2) 实验前必须按清单清点所用仪器, 如发现有破损或缺少, 应立即报告指导教师。
- (3) 实验时, 必须认真地按照实验方法和步骤进行, 仔细观察实验现象, 积极思考, 做好原始数据的记录。
- (4) 保持实验室安静、清洁和整齐。火柴梗、废纸屑、残渣等固体废物应丢入废物桶内, 废液应倒在指定的废液缸中, 严禁倒入水槽内, 以防水槽和水管堵塞或腐蚀。
- (5) 要爱护国家财物, 小心使用仪器和实验设备, 注意节约使用水、电和药品。如损坏仪器, 须及时向指导教师报告, 并自觉如实地填写实验仪器破损报告书, 按规定赔偿和补领。实验室内的一切物品不得带离实验室。
- (6) 实验完毕, 必须将玻璃仪器洗涤干净, 放回原处; 整理好其他实验仪器, 搞好实验台面和周边的清洁卫生; 关好水龙头、电源和门窗。得到指导教师允许后, 方可离开实验室。
- (7) 禁止穿拖鞋、背心进入实验室, 树立良好的风气和秩序。

(二) 危险品的分类

根据危险品的性质, 常用的一些化学药品可大致分为易燃、易爆和有毒 3 大类。

1. 易燃化学药品

- (1) 可燃气体有 NH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$, Cl_2 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$, C_2H_2 , H_2 , H_2S , CH_4 , CH_3Cl , O_2 , SO_2 和煤气等。
- (2) 易燃液体可分为一级、二级、三级。一级易燃液体有丙酮、乙醚、汽油、环氧丙烷、环氧乙烷等; 二级易燃液体有甲醇、乙醇、吡啶、甲苯、二甲苯、正丙醇、异丙醇、二氯乙烯、二氯乙烷、丙酸乙酯、乙酸戊酯等; 三级易燃液体有柴油、煤油、松节油等。
- (3) 易燃固体可分为无机物和有机物 2 大类, 无机物类如红磷、硫磺、 P_2S_5 、镁粉和铅粉等; 有机物类如硝化纤维、樟脑等。
- (4) 自燃物质有白磷。
- (5) 遇水燃烧的物品有 K , Na , CaC_2 等。

2. 易爆化学药品

H_2 , C_2H_2 , CS_2 和乙醚及汽油的蒸气与空气或 O_2 混合, 皆可因火花导致爆炸。

单独可爆炸的有: 硝酸铵、雷酸汞、三硝基甲苯、硝化纤维、苦味酸等。

混合发生爆炸的有: $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 加浓 HNO_3 ; KMnO_4 加甘油; KMnO_4 加 S ; HNO_3 加 Mg 和 HI ;

NH_4NO_3 加锌粉和水滴；硝酸盐加 SnCl_2 ；过氧化物加 Al 和 H_2O ； S 加 HgO ； Na 或 K 加 H_2O 等。

氧化剂与有机物接触，极易引起爆炸，故在使用 HNO_3 ， HClO_4 ， H_2O_2 等时必须注意。

3. 有毒化学药品

(1) Br_2 ， Cl_2 ， F_2 ， HBr ， HCl ， HF ， SO_2 ， H_2S ， COCl_2 ， NH_3 ， NO_2 ， PH_3 ， HCN ， CO ， O_3 和 BF_3 等均为有毒气体，具有窒息性或刺激性。

(2) 强酸和强碱均会刺激皮肤，有腐蚀作用，会造成化学烧伤。强酸、强碱可烧伤眼睛角膜，其中强碱烧伤后 5 min，可使角膜完全毁坏。 HF ， PCl_3 ， CCl_3COOH 等也有强腐蚀性。

(3) 高毒性固体有：无机氰化物、 As_2O_3 等砷化物、 HgCl_2 等可溶性汞化合物、铊盐、 Se 及其化合物和 V_2O_5 等。

(4) 有毒有机物有：苯、甲醇、 CS_2 等有机溶剂；芳香硝基化合物、苯酚、硫酸二甲酯、苯胺及其衍生物等。

(5) 已知的危险致癌物质有：联苯胺及其衍生物、 β -萘胺、二甲氨基偶氮苯、 α -萘胺等芳胺及其衍生物； N -四甲基- N -亚硝基苯胺、 N -亚硝基二甲胺、 N -甲基- N -亚硝基脲、 N -亚硝基氢化吡啶等 N -亚硝基化合物；双(氯甲基)醚、氯甲基甲醚、碘甲烷、 β -羟基丙酸丙酯等烷基化试剂；苯并[α]芘、二苯并[c, g]呋唑、二苯并[d, h]蒽、7, 12-二甲基苯并[α]蒽等稠环芳烃；硫代乙酰胺硫脲等含硫化合物；石棉粉尘等。

(6) 具有长期积累效应的毒物有：苯；铅化合物，特别是有机铅化合物；汞、2 价汞盐和液态的有机汞化合物等。

(三) 试剂和药品的使用规则

1. 试剂的使用规则

固体试剂应装在广口瓶内；液体试剂则应盛在细口瓶或带有滴管的滴瓶内；见光易分解的试剂应装在棕色的试剂瓶内。每一试剂瓶上应贴有标签，标明试剂的名称、浓度和纯度。

根据药品中杂质含量的多少，我国把化学试剂分为 4 个等级（见表 1.1.1）^①，使用时，应按照实验的具体要求选用试剂。

表 1.1.1 化学试剂的等级标准

等 级	优 级 纯 (guarantee reagents)	分 析 纯 (analytical reagents)	化 学 纯 (chemical pure)	实 验 试 剂 (laboratory reagents)
缩 写	G.R.	A.R.	C.P.	L.R.
瓶签颜色	绿 色	红 色	蓝 色	黄 色
用 途	纯度最高，适用于精密的分析工作和科学研究	纯度略差，适用于重要的分析实验和科学研究	适用于一般的化学制备及化学教学实验	适用于一般的化学制备和要求不高的实验

^①根据 1974 年全国化学试剂工作会议决定，通用试剂按用途分为 2 个级别，即分析纯和化学纯，取消优级纯和实验试剂等级。

另外,取用试剂和药品时,应遵守如下规则:

(1)不能用手直接接触试剂。

(2)试剂用量应按照实验中的规定确定。如没有具体指明用量,仅说明“少许”,则固体用豌豆大小,液体用3滴~5滴即可。

(3)要用洁净的药匙取用固体试剂;试剂取出后应立即盖紧瓶塞。已装入容器中的试剂,不能倒回原瓶,可放在教师指定的容器中。

(4)取用一定质量的固体试剂时,应把固体放在称量纸或表面皿上称量。具有腐蚀性或易潮解的固体必须放在称量瓶中称量。

(5)往试管(特别是湿的试管)中加入粉末状固体试剂时,可用药匙或将取出的药品放在对折的纸条上,伸进平放的试管中约2/3处,然后直立试管,使试剂放入试管底部(图1.1.1)。



图 1.1.1 粉末固体取法

a. 用药匙(容器要干燥); b. 用纸槽

(6)从试剂瓶中取用液体试剂时,用倾注法(图1.1.2)。先将瓶塞仰放在桌面上,把试剂瓶上贴标签的一面握在手中,试剂瓶口紧贴试管口,逐渐倾斜瓶子,让试剂沿着洁净的试管壁流入试管;或借助洁净的玻璃棒,试剂瓶口紧贴玻璃棒,使试剂沿着玻璃棒注入烧杯中。取出所需量试剂后,应将试剂瓶口在试管口上或玻璃棒上靠一下,再逐渐竖起试剂瓶,以免遗留在瓶口的液滴流到试剂瓶的外壁。

【注意】悬空而倒和瓶塞底部与桌面接触都是错误的(图1.1.3);倒完试剂后,瓶塞应盖在原来的试剂瓶上,把试剂瓶放回原处,并使瓶上的标签朝外。

(7)从滴瓶取用少量试剂时,应提起滴管,使滴管口离开液面,用手指紧捏滴管上部的乳胶头,以赶出滴管中的空气;然后把滴管伸入试剂瓶中,放松手指,吸入试剂;再提起滴管,放在试管口或烧杯的上方将试剂逐滴滴入。滴加试剂时,必须用左手垂直地拿持试管,右手持滴管乳胶头(图1.1.4)。

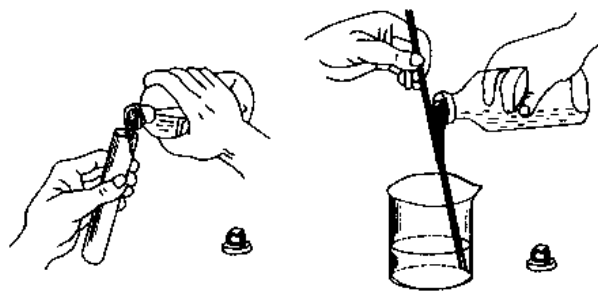


图 1.1.2 倾注法

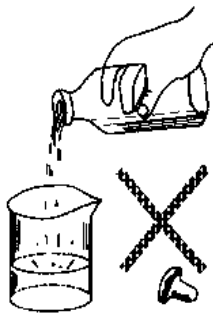


图 1.1.3 悬空而倒,
塞底沾桌

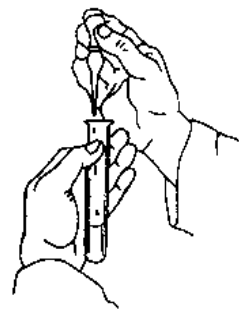


图 1.1.4 滴加试剂

使用滴管时，必须注意下列各点：

1) 滴加试剂时绝对禁止将滴管伸入试管中(图 1.1.5 a)。

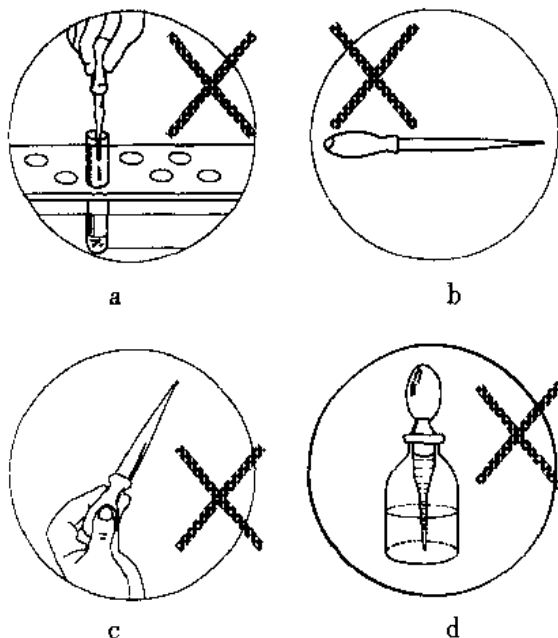


图 1.1.5 滴管的错误操作

a. 滴管伸入试管；b. 滴管放在桌上；c. 滴管盛液倒置；d. 滴管充有试液放置

2) 滴瓶上的滴管只能专用，不能搞乱。使用后，应将滴管放回原来的滴瓶中，不得乱放，以免玷污滴管(图 1.1.5 b)。

3) 滴管吸取试剂后，应保持乳胶头向上，不能平放或斜放，以防滴管中的试液流入腐蚀乳胶头，玷污试剂(图 1.1.5 c)。

4) 滴加完毕后，应将滴管内剩下的试剂排空后再放入滴瓶中，滴管在放置不用时不要充有试剂(图 1.1.5 d)。

需定量取用液体试剂时，可用量筒(图 1.1.6)或移液管。

2. 易燃、易爆和腐蚀性药品的使用规则

(1) 绝不允许把各种化学药品任意混合，以免发生意外事故。

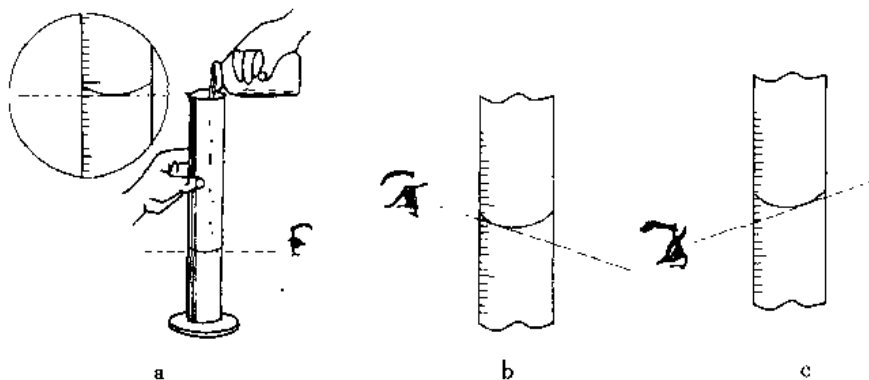


图 1.1.6 量取液体试剂

a. 正确；b. 偏高；c. 偏低

(2) 使用氢气时，要严禁烟火。点燃氢气前，必须检查氢气的纯度。进行有大量氢气产生的实验时，应把废气通至室外，并需注意室内的通风。

(3) 可燃性试剂均不能用明火加热，必须用水浴、油浴、沙浴或可调电压的电热套加热。使用和处理可燃性试剂时，必须在没有火源而通风的实验室中进行，试剂用毕要立即盖紧瓶塞。

(4) 钾、钠和白磷等暴露在空气中易燃烧，所以钾、钠应保存在煤油中，白磷则可保存在水中。取用它们时要用镊子。

(5)取用酸、碱等腐蚀性试剂时,应特别小心,不要洒出。废酸应倒入废酸缸,但不要往废酸缸中倾倒碱液,以免因酸碱中和放出大量的热而发生危险。浓氨水具有强烈的刺激性,一旦吸入较多氨气,可能导致头晕或昏倒;若氨水溅入眼内,严重时可能造成失明。所以,在热天取用浓氨水时,最好先用冷水浸泡氨水瓶使其降温后再开盖取用。

(6)对某些强氧化剂(如 KClO_3 , KNO_3 , KMnO_4 等)或其混合物,不能研磨,否则将引起爆炸;银氨溶液不能留存,因其久置后会变成 Ag_3N 而容易发生爆炸。

3. 有毒、有害药品的使用规则

(1)有毒药品(如铅盐、砷的化合物、汞的化合物、氰化物和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)不得进入口内或接触伤口,也不能随便倒入下水道。

(2)金属汞易挥发,并通过呼吸道而进入人体内,会逐渐积累而造成慢性中毒,所以取用时特别小心,不得把汞洒落在桌上或地上。一旦洒落,必须尽可能收集起来,并用硫黄粉盖在洒落汞的地方,使汞转变成不挥发的 HgS , 然后清除掉。

(3)制备和使用具有刺激性、恶臭和有害的气体(如 H_2S , Cl_2 , COCl_2 , CO , SO_2 , Br_2 等)及加热蒸发浓 HCl , HNO_3 , H_2SO_4 等时,应在通风橱内进行。

(4)对一些有机溶剂如苯、甲醇、硫酸二甲酯等,使用时应特别注意。因这些有机溶剂均为脂溶性液体,不仅对皮肤及粘膜有刺激作用,而且对神经系统也有损伤。生物碱大多具有强烈毒性,皮肤亦可吸收,少量即可导致中毒甚至死亡。因此,均需穿上工作服、戴上手套和口罩使用这些试剂。

(5)必须了解哪些化学药品具有致癌作用。在取用这些药品时应特别注意,以免侵入体内。

(四)意外事故的预防和处理

1. 意外事故的预防

① 防火

(1)在操作易燃溶剂时,应远离火源,切勿将易燃溶剂放在敞口容器内用明火加热或放在密闭容器中加热。

(2)在进行易燃物质试验时,应先将酒精等易燃物质搬开。

(3)蒸馏易燃物质时,装置不能漏气,接受器支管应与橡皮管相连,使余气通往水槽或室外。

(4)回流或蒸馏液体时应放沸石,不要用火直接加热烧瓶,而应根据液体沸点高低使用石棉网、油浴、沙浴或水浴。冷凝水要保持畅通。

(5)切勿将易燃溶剂倒入废液缸中,更不能用敞口容器放易燃液体。倾倒易燃液体时应远离火源,最好在通风橱中进行。

(6)油浴加热时,应绝对避免水滴溅入热油中。

(7)酒精灯用毕应立即盖灭。避免使用灯颈已破损的酒精灯。切忌斜持一只酒精灯到另

一只酒精灯上去接火。

●爆炸的预防

(1)蒸馏装置必须安装正确。常压操作时,切勿造成密闭体系;减压蒸馏时,要用圆底烧瓶或吸滤瓶作接受器,不可用锥形瓶,否则可能会发生炸裂。

(2)使用易燃易爆气体如氢气、乙炔等时,要保持室内空气畅通,严禁明火,并应防止一切火星的发生。有机溶剂如乙醚和汽油等的蒸气与空气相混时极为危险,可能会由一个热的表面或者一个火花、电花而引起爆炸,应特别注意。

(3)使用乙醚时,必须检查有无过氧化物存在,如果发现有过氧化物,应立即用 FeSO_4 除去过氧化物后才能使用。

(4)对于易爆炸的固体,或遇氧化剂会发生猛烈爆炸或燃烧的化合物,或可能生成有危险性的化合物的实验,都应事先了解其性质、特点及注意事项,操作时应特别小心。

(5)开启贮有挥发性液体的试剂瓶时,应先充分冷却,开启时瓶口必须指向无人处,以免由于液体喷溅而导致伤害。当瓶塞不易开启时,必须注意瓶内贮物的性质,切不可贸然用火加热或乱敲瓶塞等。

●中毒的预防

(1)对有毒药品应小心操作,妥为保管,不许乱放。实验中所用的剧毒物质应有专人负责收发,并向使用者指出必须遵守的操作规程。对实验后的有毒残渣必须作妥善有效的处理,不准乱丢。

(2)有些有毒物质会渗入皮肤,因此,使用这些有毒物质时必须穿上工作服,戴上手套,操作后立即洗手,切勿让有毒药品沾及五官或伤口。

(3)在反应过程中可能生成有毒或有腐蚀性气体的实验应在通风橱内进行,实验过程中,不要把头伸入橱内,使用后的器皿应及时清洗。

●触电的预防

使用电器时,应防止人体与电器导电部分直接接触,不能用湿的手或手握湿的物体接触电插头。装置和设备的金属外壳等都应连接地线。实验后应切断电源,再将电器连接总电源的插头拔下。

2. 意外事故的处理

(1)起火。起火时,要立即一面灭火,一面防止火势蔓延(如采取切断电源、移去易燃药品等措施)。灭火要针对起因选用合适的方法:一般的小火可用湿布、石棉布或沙子覆盖燃烧物;火势大时可使用泡沫灭火器;电器失火时切勿用水泼救,以免触电;若衣服着火,切勿惊慌乱跑,应赶快脱下衣服,或用石棉布覆盖着火处,或立即就地卧倒打滚,或迅速以大量水扑灭。

(2)割伤。伤处不能用手抚摸,也不能用水洗涤。应先取出伤口中的玻璃碎片或固体物,用 3% H_2O_2 洗后涂上紫药水或碘酒,再用绷带扎住。大伤口则应先按紧主血管以防大量出血,急送医务室。

(3)烫伤。不要用水冲洗烫伤处。烫伤不重时,可涂抹甘油、万花油,或者用蘸有酒精的棉花包扎伤处;烫伤较重时,立即用蘸有饱和苦味酸溶液或饱和 KMnO_4 溶液的棉花或纱布贴

上，再到医务室处理。

(4)酸或碱灼伤。酸灼伤时，应立即用水冲洗，再用 3% NaHCO_3 溶液或肥皂水处理；碱灼伤时，水洗后用 1% HAc 溶液或饱和 H_3BO_3 溶液洗。

(5)酸或碱溅入眼内。酸液溅入眼内时，立即用大量自来水冲洗眼睛，再用 3% NaHCO_3 溶液洗眼；碱液溅入眼内时，先用自来水冲洗眼睛，再用 10% H_3BO_3 溶液洗眼。最后均用蒸馏水将余酸或余碱洗净。

(6)皮肤被溴或苯酚灼伤。应立即用大量有机溶剂如酒精或汽油洗去溴或苯酚，最后在受伤处涂抹甘油。

(7)吸入刺激性或有毒的气体。吸入 Cl_2 或 HCl 气体时，可吸入少量乙醇和乙醚的混合蒸气使之解毒；吸入 H_2S 或 CO 气体而感到不适时，应立即到室外呼吸新鲜空气。应注意， Cl_2 或 Br_2 中毒时不可进行人工呼吸， CO 中毒时不可使用兴奋剂。

(8)毒物进入口内。把 5 mL ~ 10 mL 5% CuSO_4 溶液加到一杯温水中，内服后，把手指伸入咽喉部，促使呕吐，吐出毒物，然后立即送医务室。

(9)触电。首先切断电源，然后在必要时进行人工呼吸。

二、常用简单仪器简介

了解和掌握常用简单仪器的规格、主要用途、使用方法和注意事项，对于正确使用或选用仪器是十分必要的。表 1.2.1 选编了在常规实验中经常用到的一些简单仪器。

表 1.2.1 常用简单仪器简介

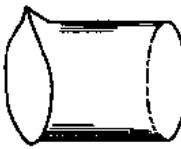
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 普通试管	玻璃质，分硬质和软质，有普通试管和离心试管。普通试管又分翻口和平口、有刻度和无刻度、有支管和无支管、有塞和无塞等几种；离心试管也分有刻度和无刻度的	(1) 在常温或加热条件下用作少量试剂的反应容器，便于操作和观察 (2) 收集少量气体用 (3) 支管试管还可检验气体产物，也可接到装置中用 (4) 离心试管还可用于沉淀分离	(1) 反应液体不超过试管容积的 1/2，加热时不超过 1/3 (2) 加热前试管外壁要擦干 (3) 加热时要用试管夹 (4) 加热液体时，管口不要对着人；将试管向上倾斜与桌面成 45°；不断振荡，火焰上端不能超过管中液面 (5) 加热固体时，管口应略向下倾斜 (6) 离心试管不可直接加热	(1) 防止振荡时液体溅出，或受热时溢出 (2) 防止有水滴附着受热不均，使试管破裂 (3) 以免烫手 (4) 防止液体溅出伤人；扩大加热面防止暴沸；防止受热不均匀使试管破裂 (5) 增大受热面，并避免管口冷凝水流回灼热管底而引起破裂 (6) 防止离心试管破裂
 普通试管	玻璃质，分硬质和软质，有普通试管和离心试管。普通试管又分翻口和平口、有刻度和无刻度、有支管和无支管、有塞和无塞等几种；离心试管也分有刻度和无刻度的	(1) 在常温或加热条件下用作少量试剂的反应容器，便于操作和观察 (2) 收集少量气体用 (3) 支管试管还可检验气体产物，也可接到装置中用 (4) 离心试管还可用于沉淀分离	(1) 反应液体不超过试管容积的 1/2，加热时不超过 1/3 (2) 加热前试管外壁要擦干 (3) 加热时要用试管夹 (4) 加热液体时，管口不要对着人；将试管向上倾斜与桌面成 45°；不断振荡，火焰上端不能超过管中液面 (5) 加热固体时，管口应略向下倾斜 (6) 离心试管不可直接加热	(1) 防止振荡时液体溅出，或受热时溢出 (2) 防止有水滴附着受热不均，使试管破裂 (3) 以免烫手 (4) 防止液体溅出伤人；扩大加热面防止暴沸；防止受热不均匀使试管破裂 (5) 增大受热面，并避免管口冷凝水流回灼热管底而引起破裂 (6) 防止离心试管破裂
 烧 杯	玻璃质，分硬质和软质，有一般型和微型、有刻度和无刻度几种 规格：按容量 (mL) 分，有 50, 100, 150, 200, 250, 500 等；此外还有 1, 5, 10 mL 的微型烧杯	(1) 常温或加热条件下作大量物质反应容器，反应物易混合均匀 (2) 配制溶液用 (3) 代替水槽用 (4) 盛放实验时的废液、废纸等	(1) 反应液体不得超过烧杯容量的 2/3 (2) 加热前要将烧杯外壁擦干，烧杯底要垫石棉网	(1) 防止振荡时液体溅出或沸腾时液体溢出 (2) 防止玻璃受热不均匀面破裂

表 1.2.1(续)

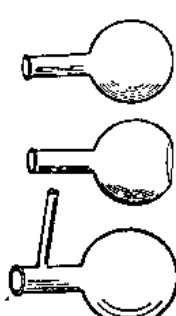
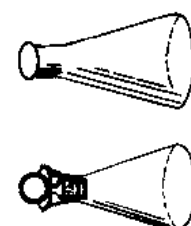
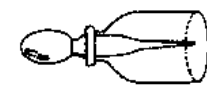
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 蒸馏烧瓶	玻璃质,分硬质和软质,有平底、圆底、长颈、短颈、细口、厚口、磨口和蒸馏烧瓶几种 规格:按容量(mL)分,有50,100,250,500,1000等;此外还有微量烧瓶	圆底烧瓶:在常温或加热条件下供化学反应用,因圆形受热面大、耐压 平底烧瓶:配制溶液或代替圆底烧瓶用,因平底使放置平稳 蒸馏烧瓶:液体蒸馏、少量气体发生装置用	(1)盛放液体的量不能超过烧瓶容量的2/3,也不能太少 (2)固定在铁架台上,下垫石棉网再加热,不能直接加热,加热前外壁要擦干 (3)放在桌面上,下面要垫木环或石棉环	(1)避免加热时喷溅或破裂 (2)避免受热不均匀而破裂 (3)防止滚动而打破
 锥形瓶	玻璃质,分硬质和软质,有塞(称量瓶)和无塞、细口和微型等几种 规格:按容量(mL)分,有50,100,150,200,250等	(1)作反应容器 (2)振荡方便,适用于滴定操作	(1)盛液不能太多 (2)加热时应下垫石棉网或置于水浴中	(1)避免振荡时溅出液体 (2)防止受热不均而破裂
 滴瓶	玻璃质,分棕色和无色2种,滴管上带有乳胶头 规格:按容量(mL)分,有15,30,60,125等	盛放少量液体试剂、便于取用	(1)棕色瓶放见光易分解或不稳定的物质 (2)滴管不能吸得太满,也不能倒置 (3)滴管专用,不得弄脏或张冠李戴	(1)防止试剂分解或变质 (2)防止试剂侵蚀乳胶头 (3)防止玷污试剂

表 1.2.1(续)

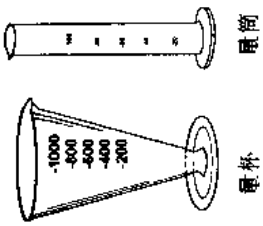
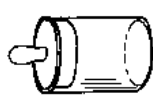
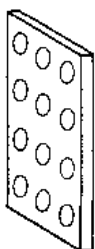
仪 器	规 格	主 要 用 途	使 用 方 法 和 注 意 事 项	理 由
 试剂瓶(试剂瓶)	玻璃质,分磨口和非磨口、无色、棕色和蓝色几种 规格:按容量(mL)分,有100, 125, 500, 1 000等	贮存溶液和液体药品的容器	(1)不能直接加热 (2)瓶塞不能弄脏、弄乱 (3)盛放碱液应改用胶塞 (4)有磨口塞的细口瓶不用时应洗净并在磨口处垫上纸条 (5)有色瓶盛见光易分解或不太稳定的溶液或液体	(1)防止玻璃破裂 (2)防止玷污试剂 (3)防止碱液与玻璃作用,使塞子打不开 (4)防止粘连,不易打开玻塞 (5)防止物质分解或变质
 量筒 量杯	玻璃质,上口大下部小的叫量杯;上下口径相同的叫量筒 规格:按容量(mL)分,有5, 10, 20, 25, 50, 100, 200等	用于量取一定体积的液体	(1)应竖直放在桌面上,读数时,视线应和液面水平,读取与弯月面底相切的刻度 (2)不可加热,不可作实验(如溶解、稀释等)容器 (3)不可量热的液体	(1)确保读数准确 (2)防止破裂 (3)以免容积不准确
 称量瓶	玻璃质,分高型和矮型2种 规格:按容量(mL)分,高型有10, 20, 25, 40, 50等;矮型有5, 10, 15, 30等	准确称取一定量固体药品时用	(1)不能加热 (2)盖子是磨口配套的,不得丢失、弄乱 (3)不用时应洗净后烘干,并在磨口处垫上纸条	(1)防止玻璃破裂 (2)防止瓶盖不配套和易使药品玷污 (3)防止粘连
 点滴板	瓷质,分黑釉和白釉2种 规格:按凹穴的多少有4穴、6穴、12穴等	用作同时进行多个不同需分离的少量沉淀反应的容器;根据生成的沉淀以及反应溶液的颜色选用黑色或白色点滴板	(1)不能加热 (2)不能用于含氢氟酸溶液和浓碱液的反应	(1)防止破裂 (2)防止被腐蚀

表 1.2.1(续)

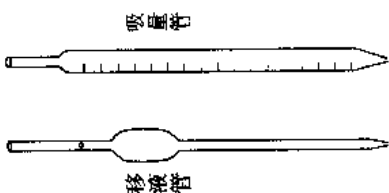
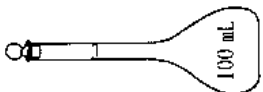
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
	玻璃质,有分刻度管型(吸量管)和单刻度大肚型(移液管)2种。此外,还有完全流出式和不完全流出式及自动流出式(常用的是不完全流出式)。移液管和吸量管也称为吸管 规格:按刻度最大标度(mL)分,有1,2,5,10,25,50等;微量的有0.1,0.2,0.25,0.5等	准确移取一定体积的溶液时用	(1)将液体吸入,液面超过刻度,再用食指按住管口,轻轻转动放气,使液面降至刻度后,用食指按住管口,移往指定容器中,放开食指,使液体自然流入 (2)用时先洗净,再用少量移取液润洗2次~3次 (3)一般吸管残留的最后一滴液体,不要吹出(完全流出式应吹出)	(1)确保量取准确 (2)确保所取液浓度或纯度不变 (3)制管时已考虑
	玻璃质 规格:按刻度以下的容量(mL)分,有5,10,25,50,100,200,250等	配制准确浓度的溶液	(1)溶质先在烧杯内全部溶解,然后定量转入容量瓶 (2)不能加热,不能代替试剂瓶用来存放溶液 (3)配制时,弯月面应恰好与环形刻度相切 (4)瓶塞是配套的,不能互换	(1)配制准确 (2)避免影响容量瓶容积的精确度 (3)配制准确 (4)防止倒立振荡时漏液
	瓷质,也有玻璃、石英和铂制品,有平底和圆底2种 规格:按上口直径(mm)分,有30,40,50,60,80,95等	1. 大底浅,蒸发快,所以作蒸发、浓缩溶液用;根据液体性质不同可选用不同质地的蒸发皿	(1)能耐高温,但不宜骤冷(石英质除外) (2)一般放在石棉网上加热	(1)防止破裂 (2)使受热均匀

表 1.2.1(续)

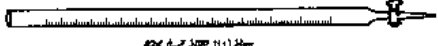
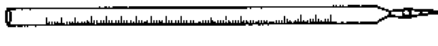
仪 器	规 格	主 要 用 途	使 用 方 法 和 注 意 事 项	理 由
 酸式滴定管  碱式滴定管  滴定管	玻璃质,分酸式(具玻璃活塞)和碱式(具橡皮滴头)2种 规格:按刻度最大标度(mL)分,有20,25,50,100等;微量的有1,2,3,4,5,10等	滴定时用,或用以量取准确体积的液体	(1)用前洗净,装液前要用待装溶液滴洗2次~3次 (2)用酸式滴定管滴定时,要用左手开启旋塞;用碱式滴定管滴定时,要用左手轻捏橡皮管内玻璃珠的右上方。酸式和碱式滴定管均要注意赶尽气泡 (3)酸式滴定管旋塞应涂凡士林;碱式滴定管下端橡皮管不能用洗液洗 (4)酸式滴定管、碱式滴定管不能对调使用 (5)具氧化性的溶液要选用酸式滴定管,不能用碱式滴定管	(1)保证溶液浓度不变 (2)防止将旋塞拉出而漏液,便于操作;赶出气泡是为使读数准确 (3)使旋塞旋转灵活;以免洗液腐蚀橡皮 (4)酸液会腐蚀橡皮;碱液会腐蚀玻璃,使旋塞粘住而损坏 (5)防止氧化剂与橡皮胶管作用
 漏斗  热滤漏斗	玻璃质或搪瓷质,分长颈和短颈2种。此外,还有铜制热滤漏斗,专用于热过滤 规格:按斗径(mm)分,有30,40,60,100,120等	(1)过滤液体 (2)倾注液体 (3)长颈漏斗常用于装配气体发生器、加液用	(1)不可直接加热 (2)过滤时漏斗颈尖端必须紧靠承接滤液的容器壁 (3)长颈漏斗作加液用时斗颈应插入液面内 (4)需要热滤的溶液要选用热滤漏斗	(1)防止破裂 (2)防止滤液溅出 (3)防止气体自漏斗泄出 (4)防止冷却结晶
 表面皿	玻璃质 规格:按直径(mm)分,有45,65,75,90等	盖在烧杯上,防止液体飞溅,或作其他用途	不能用火直接加热	防止破裂

表 1.2.1(续)

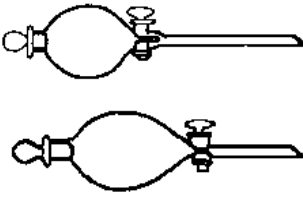
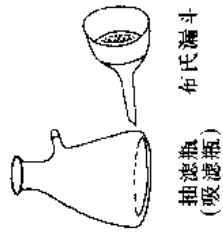
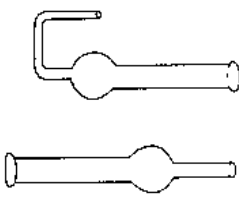
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 分液漏斗 滴液漏斗	玻璃质, 根据其用途可分为分液漏斗和滴液漏斗; 根据其漏斗形状可分为球形、梨形、筒形和锥形等 规格: 按容量 (mL) 分, 有 50, 100, 250, 500 等	(1) 用于互不相溶的液-液分离 (2) 在气体发生器装置中加液用 (3) 滴液漏斗可用于需要控制反应速度的某些合成反应中	(1) 不能加热 (2) 塞上涂一薄层凡士林, 旋塞处不能漏液 (3) 分液时, 下层液体从漏斗管流出, 上层液体从上口倒出 (4) 装气体发生器或某些合成反应时, 漏斗管应插入液面内(漏斗管不够长, 可接管) (5) 漏斗塞是配套的, 不能互换	(1) 防止玻璃破裂 (2) 使旋塞旋转灵活, 又不漏液 (3) 防止分离不清 (4) 防止气体自漏斗管泄出 (5) 防止倒立振荡时漏液
 抽滤瓶 (吸滤瓶) 布氏漏斗	布氏漏斗为瓷质, 规格以半径 (mm) 表示; 抽滤瓶为玻璃质, 规格按容量 (mL) 分, 有 50, 100, 250, 500 等	两者配套使用, 用于晶体或沉淀的减压过滤 (利用抽气管或真空泵降低抽滤瓶中的压力)	(1) 不能直接加热 (2) 滤纸要略小于漏斗的内径, 才能贴紧 (3) 先开真空泵, 后过滤; 过滤完毕后, 先开安全阀, 后关真空泵	(1) 防止玻璃破裂 (2) 滤纸过大或过小都会使滤液从边上漏滤, 导致过滤不完全 (3) 防止倒吸
 干燥管	玻璃质, 还有其他形状的规格; 以大小表示	干燥气体	(1) 干燥剂颗粒大小、填充松紧要适中; 选用的干燥剂不与气体反应 (2) 两端要用棉花团塞住 (3) 干燥剂受潮后应立即换干燥剂, 用后应清洗 (4) 两头要正确连接 (大头进气, 小头出气); 并固定在铁架台上使用	(1) 加强干燥效果; 避免干燥剂失效 (2) 避免气流将干燥剂粉末带出 (3) 避免玷污其他仪器 (4) 防止漏气; 防止打碎

表 1.2.1(续)

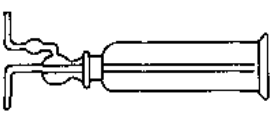
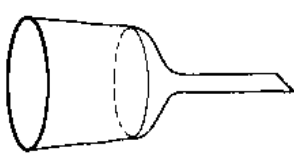
仪 器	规 格	主 要 用 途	使 用 方 法 和 注 意 事 项	理 由
 洗气瓶	玻璃质,形状有多种 规格:按容量(mL)分,有125, 250, 500, 1000等	净化气体用(反接也可) 作安全瓶(或缓冲瓶)用	(1)接法要正确(进气管通入液体中) (2)注入洗涤液为容器高度的1/3,不得超过1/2	(1)接不对,达不到洗气的 (2)防止洗涤液被气体冲出
 砂芯漏斗	砂芯漏斗又称烧结漏斗或细菌漏斗;漏斗为玻璃质,砂芯滤板为烧结陶瓷 规格:以砂芯板孔的平均孔径(μm)和漏斗的容积(mL)表示	用作细颗粒沉淀以至细菌的分离;也可用于气体洗涤和扩散实验	(1)不能用于含氢氟酸、浓碱液及活性炭等物质的分离 (2)不能用火直接加热 (3)用后应及时洗涤	(1)避免腐蚀而造成微孔堵塞或沾污 (2)防止破裂 (3)以防滤渣堵塞滤板孔
 熔点测定管 (又称Thiele管或b形管)	玻璃质,有三角形和椭圆形2种 规格:三角形的全长150 mm,管外径24 mm;椭圆形的全长180 mm,管外径24 mm	适用于固体有机化合物的熔点测定	(1)所盛液体应略高于熔点测定管的支管上端约1 cm为度 (2)加热位置为熔点测定管的细管弯曲处 (3)加热后的b形管,不能用水冷却	(1)有利于管内液体因温度差形成环流 (2)有利于环流形成 (3)防止b形管破裂

表 1.2.1(续)

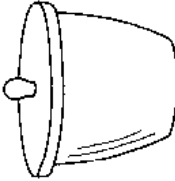
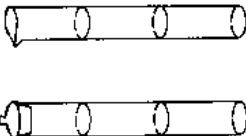
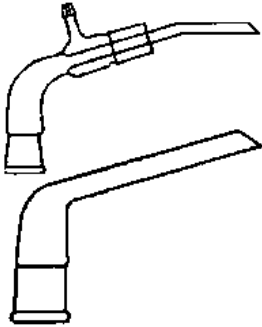
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 坩埚	瓷质,也有石墨、石英、氧化锆、铁、镍或铂制品 规格:以容量(mL)分,有 10, 15, 25, 50 等	强热、煅烧固体或灰化试样用。根据固体性质不同可选用不同质地的坩埚	(1)放在泥三角上直接强热或煅烧 (2)加热或反应完毕后用坩埚钳取下时,坩埚钳应先预热;取下后坩埚应放置在石棉网上冷却	(1)瓷质耐高温 (2)防止骤冷而破裂;防止烧坏桌面
 比色管	玻璃质,有带塞和不带塞 2 种 规格:按容量(mL)分,有 5 ~ 10, 10 ~ 25, 50 ~ 100 等	适用于比色分析和配制标准色阶等	(1)不能直接加热 (2)带塞比色管应注意玻璃塞与玻璃配套,不得张冠李戴	(1)防止玻璃破裂 (2)防止漏液和试剂玷污
 接液管 真空接液管	玻璃质,可分为磨口和非磨口、普通和真空接液管 规格:按管口直径(mm)分,有 10, 14, 19, 24, 29 等	用于接收冷凝液体	(1)不能加热 (2)如需加快蒸馏速度,避免馏出物吸收空气中的水分排出低沸点的化合物,需用真空接液管的(3)一端接冷凝管,一端插入盛液瓶(三角瓶或烧瓶)中 (4)小心安装	(1)防止破裂 (2)真空接液管的支管部分可连接真空泵或干燥管,或接橡皮管引入水槽 (3)接收冷凝液体 (4)防止脱落打破

表 1.2.1(续)

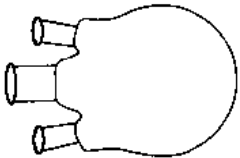
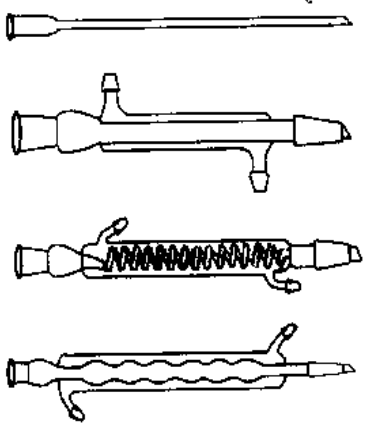
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 三口烧瓶	玻璃质, 可分为磨口和非磨口 2 种 规格: 按容量 (mL) 分, 有 50, 100, 250, 500, 1 000, 2 000, 3 000, 5 000 等	主要用于有机合成反应	(1) 一般三口烧瓶两边分别插入滴液漏斗(装反应物)和温度计, 中间一口安装蒸馏头或回流系统 (2) 盛放液体的量不能超过 2/3, 也不能太少 (3) 盛放液体前需放经干燥过的沸石 2 颗 ~ 3 颗 (4) 固定在铁架台上, 下垫石棉网加热, 不宜直接加热 (5) 放在台面上时, 下面要垫木环或石棉环	(1) 便于连接冷凝装置 (2) 避免加热时飞溅或破裂 (3) 形成气化中心, 防止暴沸 (4) 避免受热不均匀而破裂 (5) 防止滚动打破
 冷凝管	玻璃质, 可分为磨口、非磨口 2 种。有蛇形、球形、直形冷凝管和空气冷凝管 规格: 按外套管长 (mm) 分, 有 150, 200, 300, 400, 500, 600 等	冷凝蒸气, 用于蒸馏、分馏或回流装置中	(1) 根据蒸馏液体的沸点选用不同种类的冷凝管。沸点 80℃ 以下的选用球形或蛇形冷凝管; 沸点在 80℃ ~ 150℃ 的常选用直形冷凝管; 沸点在 150℃ 以上的选用空气冷凝管 (2) 冷水自下而上, 即进水口在下端, 出水口在上端 (3) 不能加热	(1) 回流或分离低沸点化合物, 常使用球形或蛇形冷凝管, 冷凝效率高; 沸点较高的化合物常用直形或空气冷凝管 (2) 冷水逆流以提高冷却效果 (3) 防止破裂

表 1.2.1(续)

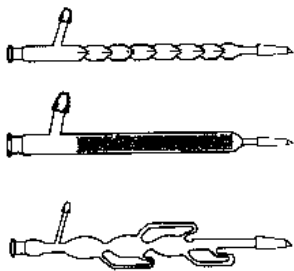
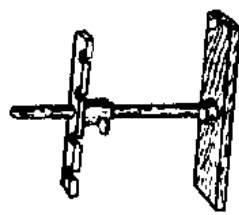
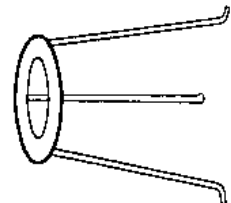
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 三球分馏柱 管式分馏柱 (装填料) 刺形分馏柱	玻璃质,可分为磨口和非磨口 2 种。有刺形、球形、填料式分馏柱 规格:按管长(mm)分,有 300, 400, 410, 460, 560, 690, 790 等	分馏沸点相近的液体混合物	(1)垂直装置 (2)不能加热 (3)根据所要求选用不同的分馏柱	(1)方能达到多次蒸馏的目的 (2)防止破裂 (3)分馏柱的分馏效率与柱高度、绝热性能和填料类型等有关
 漏斗架	木制品,有螺丝可固定在木架上,也叫漏斗板	常压过滤时承接漏斗用	漏斗架要根据需要调节适当的高度	使漏斗尖端紧贴承接滤液的容器内壁
 三角架	铁制品,有大小、高低之分	放置较人或较重的加热容器	(1)放置加热容器(除水浴锅外),应先放石棉网 (2)下面加热灯焰的位置要合适,一般用氧化焰加热,可用小木垫调节灯的高度	(1)使加热容器受热均匀 (2)使加热部位温度高

表 1.2.1(续)

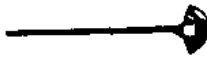
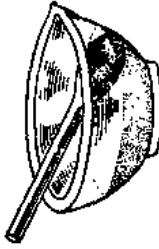
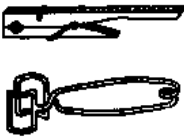
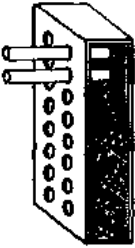
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 燃烧匙	匙头铜质,也有铁制品	检验物质的可燃性;进行固气燃烧反应应用	(1)放入集气瓶时应由上而下慢慢放入;且不要触及瓶壁 (2)硫黄、钾、钠燃烧实验中,应在匙底垫上少许沙子 (3)用完立即洗净匙头并干燥	(1)保证充分燃烧;防止集气瓶破裂 (2)以免发生反应,腐蚀燃烧匙 (3)以免腐蚀、损坏匙头
 研钵	瓷质,也有玻璃、玛瑙或铁制品 规格:以口径大小表示	(1)研碎固体物质 (2)固体物质的混合,按固体的性质和硬度选用不同的研钵	(1)大块物质只能压碎,不能舂碎 (2)放入固体物质时不宜超过研钵容积的 1/3 (3)易爆物质只能轻轻压碎,不能研磨 (4)对植物样品,通常加入少许石英砂后研磨	(1)防止击碎研钵和杵,避免固体飞溅 (2)以免研磨时把物质甩出 (3)防止爆炸 (4)可提高研磨效率和质量,有利于细胞破碎
 钢制 木制 试管夹	有木质、竹制,也有金属丝(钢或铜)制品,形状各有不同	夹持试管用	(1)夹在试管上端 (2)不要把拇指按在夹的活动部分 (3)一定要从试管底部套上和取下试管夹	(1)便于摇动试管,避免烧焦夹子 (2)避免试管脱落 (3)操作规范化的要求
 试管架	有木质和铝质,有不同形状和大小	放试管用	加热后的试管应用试管夹夹住悬放架上	避免骤冷或遇架上湿水使之炸裂

表 1.2.1(续)

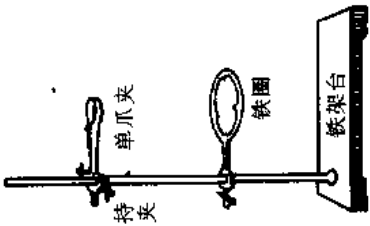
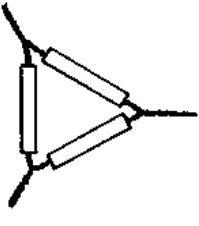
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 单爪夹 铁圈 铁架台	铁制品;铁架台有圆形的,也有长方形的	用于固定或放置反应容器;铁圈可代替漏斗架使用,但常用于放置分液漏斗	(1)仪器固定在铁架台上时,仪器和铁架台的重心应落在铁架台底座中部 (2)用铁夹夹持仪器时,应以仪器不能转动为宜,不能过紧或过松 (3)加热后的铁圈不能撞击或摔落在地	(1)防止站立不稳而翻倒 (2)过松易脱落,过紧易夹破仪器 (3)避免断裂
 毛刷	以大小或用途表示,如试管刷、滴定管刷等	洗刷玻璃仪器	(1)洗涤时手持刷子的部位要合适 (2)要注意毛刷顶部要有竖毛	(1)避免洗不到仪器底部 (2)防止毛刷顶破仪器,有利于仪器底部洗刷干净
 泥三角	由铁丝弯成,套有瓷管。有大、小之分	灼烧坩埚时放置坩埚用	(1)使用前应检查铁丝是否断裂,断裂的不能使用 (2)坩埚放置要正确,坩埚底应横着斜放在二个瓷管中的一个瓷管上 (3)灼烧后小心取下,不要掉落	(1)铁丝断裂、灼烧时坩埚不稳,易脱落 (2)灼烧得快 (3)以免损坏

表 1.2.1(续)

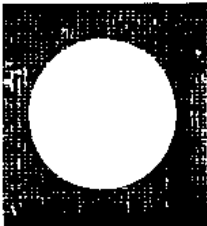
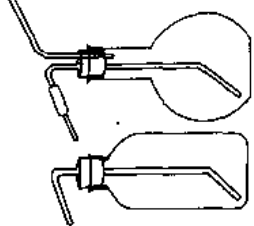
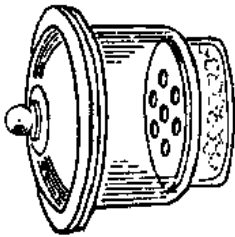
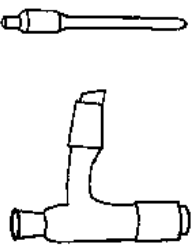
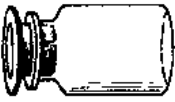
仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 药匙(药勺)	用牛角、瓷或塑料制成, 现多为塑料制品	拿取固体药品用。药勺两端各有一个勺, 一大一小, 根据用药量大小分别选用	取用一种药品后, 必须洗净, 并用滤纸擦干后, 才能取用另一种药品	避免沾污试剂
 石棉网	用铁丝编成, 中间涂有石棉。有大小之分	石棉是一种不良导体, 它能使受热物体均匀受热, 不造成局部高温	(1) 应先检查, 石棉脱落的不能用 (2) 不能与水接触 (3) 不可卷折	(1) 起不到作用 (2) 以免石棉脱落或铁丝锈蚀 (3) 石棉松散, 易损坏
 水浴锅	铜或铝制品	用于间接加热; 也可用于粗略控温实验中	(1) 应选择好圈环, 使加热器皿浸入锅中 2/3 (2) 经常加水, 防止将锅内水烧干 (3) 用完将锅内剩水倒出并擦干水浴锅	(1) 使加热物品受热上下均匀 (2) 防止水浴锅烧坏 (3) 防止锈蚀(如铜制品会生铜绿)
 塑料洗瓶 玻璃洗瓶	材料有塑料和玻璃 2 种 规格: 以容量 (mL) 分, 有 250, 500 等	用来盛装蒸馏水; 用于洗涤仪器和沉淀 塑料洗瓶使用方便、卫生, 故广泛使用	玻璃洗瓶: 抓好瓶颈, 并用食指和中指夹住尖嘴玻璃管, 使其旋转, 即可控制水流的方向 塑料洗瓶: 塑料洗瓶只需挤压瓶体即可控制喷水量	

表 1.2.1(续)

仪 器	规 格	主要用途	使用方法和注意事项	理 由
 干燥器	玻璃质, 分普通干燥器和真空干燥器 2 种 规格: 以上口内径(mm)表示	内放干燥剂, 用于物品的干燥和保存	(1) 干燥器的磨口边缘应涂上一层凡士林 (2) 打开干燥器时, 一手扶住干燥器, 一手将盖向前推开。盖上盖子时, 也应一手扶住干燥器, 一手将盖从边缘推合 (3) 搬动干燥器时, 应用两手指按住盖子 (4) 不得放入过热物品。灼烧过的样品应稍冷后才能放入, 并在冷却过程中要每隔一定时间打开盖子, 以调节干燥器内压力	(1) 使磨口与盖子密合而不漏气 (2) 方便盖子打开和盖合, 防止打破 (3) 以防盖子滑落打碎 (4) 防止炸裂; 防止干燥器内形成负压, 盖子打不开
 蒸馏头 温度计套管	玻璃质, 磨口 规格: 按磨口口径(mm)分	与磨口烧瓶配套使用。蒸馏头用于蒸馏时蒸汽的引出; 温度计套管用于放置温度计	(1) 与磨口烧瓶配套, 磨口处必须洁净 (2) 用后应拆卸洗净 (3) 一般使用时磨口无需涂润滑剂	(1) 使磨口对接密合, 不致漏气 (2) 防止磨口连接处粘合, 难以拆开 (3) 以免玷污反应物或馏出物
 广口瓶	玻璃质, 分无色和棕色, 有磨口和非磨口之分, 磨口的分有塞和无塞。无塞的磨口广口瓶为集气瓶 规格: 按容量 (mL) 分, 有 30, 60, 125, 250, 500 等	(1) 储存固体药品用 (2) 集气瓶还用于收集气体	(1) 不能直接加热, 不能放碱, 瓶塞不得弄脏、弄乱 (2) 作气体燃烧实验时瓶底应放少许沙子或水 (3) 收集气体后, 要用毛玻璃片盖住瓶口	(1) 防止玻璃破裂、玻璃腐蚀和玷污试剂 (2) 防止瓶破裂 (3) 防止气体逸出

三、玻璃仪器的洗涤和干燥

(一)玻璃仪器的洗涤

1. 振荡水洗

对于无明显污垢的玻璃仪器，可简单地加水振荡洗涤(图 1.3.1)。洗涤时，加入仪器容积约 1/3 左右的水，稍用力振荡后把水倒掉，如此反复数次，直到洗净。

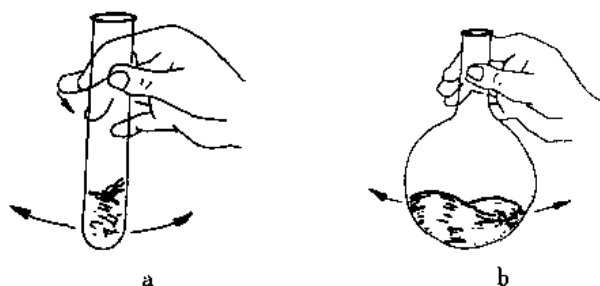


图 1.3.1 振荡水洗

a. 试管的振荡；b. 烧瓶的振荡

2. 用毛刷刷洗

玻璃仪器内壁如果附有不易洗掉的污垢，可先用毛刷刷洗(图 1.3.2)，然后再用水振荡洗涤数次。

3. 用洗涤剂处理

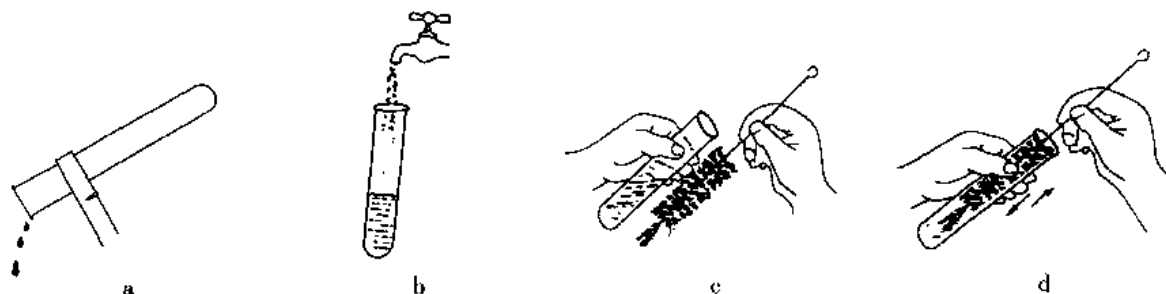


图 1.3.2 用毛刷刷洗

如果玻璃仪器内的污垢用刷子洗不掉，则应视污垢的性质，选用适当的洗涤剂进行处理。常见的污垢及相应的处理方法如下：不溶于水的碱、碳酸盐、碱性氧化物等，可加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 使其溶解；附在器壁上的铜或银，可用硝酸处理；难溶的银盐，可用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液洗；油脂等，可用毛刷蘸少量洗衣粉或去污粉洗；对于口小、管细的玻璃仪器，不使用刷子洗，也可用少量王水^①涮洗。用以上方法仍清洗不掉的污垢，可用较多的王水浸泡。

4. 玻璃仪器洗净的标志

图 1.3.3 a 是一支洗净的试管，管壁的水成膜状均匀分布(不挂水珠)；图 1.3.3 b 是一支未洗净

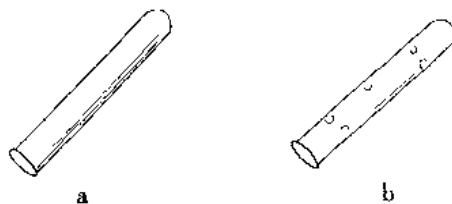


图 1.3.3 试管洗净的标志

^①王水：1 体积浓硝酸和 3 体积浓盐酸的混合物，具强腐蚀性。它的稳定性较差，应在使用前制备。

的试管，管壁附着水珠(挂水珠)。

(二)玻璃仪器的干燥

玻璃仪器的干燥通常采用的方法有 5 种，如图 1.3.4 所示。

(1)晾干(图 1.3.4 a)。

(2)烤干(图 1.3.4 b)。先擦干外壁，再用小火烘烤并不断晃动。

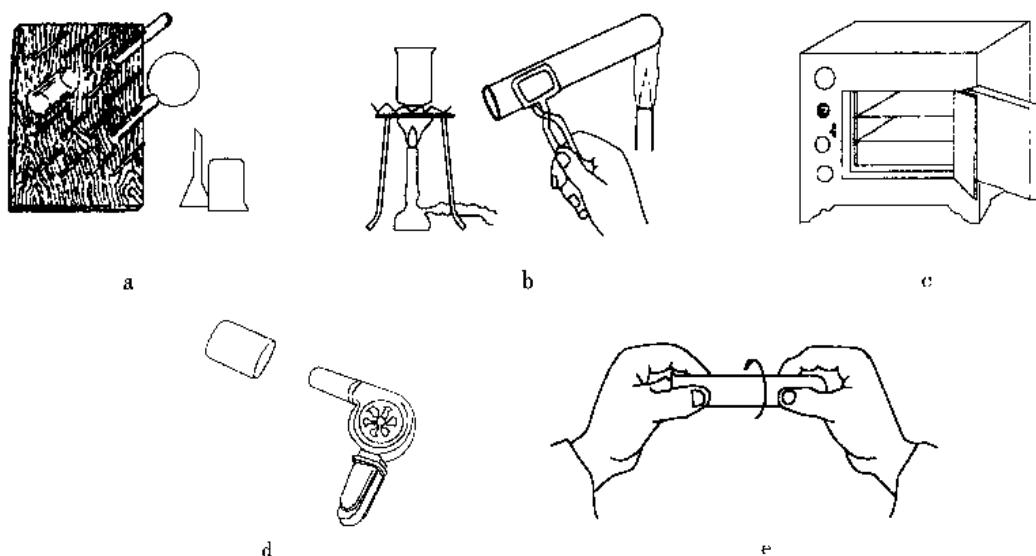


图 1.3.4 玻璃仪器的干燥

(3)烘干(图 1.3.4 c)。将待干燥器皿置烘箱内，温度控制在 105°C 左右。

(4)吹干(图 1.3.4 d)。容器口下倾，用热风吹。

(5)有机溶剂干燥法(图 1.3.4 e)。先用丙酮或其他易挥发溶剂将容器均匀润洗，倒出溶剂(回收)，然后晾干或吹干。

【注意】 带有刻度的计量仪器，不能用加热的方法进行干燥，以免影响仪器的精度。

四、样品分析的一般程序和方法

在工农业生产和科学研究中，需要分析的样品是多种多样的。尽管对各种不同的样品，会因来源和分析目的的不同，而采用完全不同的分析方法和分析手段，但作为一种过程而言，样品分析依然有其共同之处。比较典型的是 Atkinson 1982 年提出的分析程序 U 形图(图 1.4.1)。下面仅就其中一些最基本的步骤，作简要的介绍。

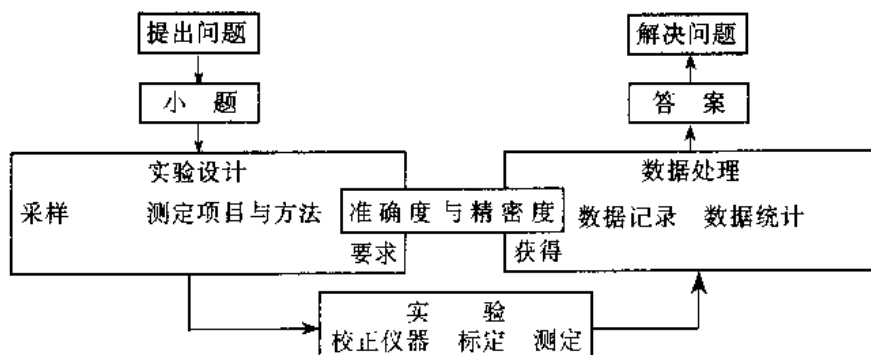


图 1.4.1 样品分析的一般程序

(一) 采 样

从数量庞大的分析对象中，抽取其中的一部分作为分析检验的物料，这个过程称为采样，所得的物料称为平均样品。采集到的平均样品必须具有均匀性和代表性，这是关系到分析结果以及由此得出的结论是否正确的先决条件。

采样的具体方法，应根据分析对象的性质、均匀程度、数量的多少以及对分析项目的要求而具体确定。对于各种不同类型的分析对象，各有关主管部门一般都制定了具体的要求和办法，需要时可查阅相关的标准或相关的文献资料。这里仅介绍其中涉及的一些基本方法。

1. 简单随机取样法

简单随机取样法是最基本、最简单的取样方法，适用于均匀总体的场合。如组成均匀的气体、溶液、料浆及粉末状固体等，皆可用此法取样。操作时，一般是对分析对象的总体，沿不同方向和部位随机确定若干个取样点，从中抽取等量的物料进行混合。

2. 阶段性随机取样法

如果分析对象的总体可看成由 n 个单元构成，可先从中随机抽取出几个单元，然后再从抽出的每个单元中随机抽取 m 个个体。这种做法称为两阶段取样。当然，根据需要，样品也可以分为更多的阶段取样，用这种方法取样，从每个单元中抽取的个体数不一定要相等。

3. 分层随机取样法

如果分析对象的总体具有明显的区域性差异，如原料来源不同、土壤有不同层面等，须采用分层随机取样法。即先把大总体按照其中的差异分成若干个分总体，再分别在每一个分总体内进行随机取样，然后予以混合。

(二)样品的预处理

对于采集到的平均样品，在分析前必须进行必要的预处理。预处理主要包括：将样品充分地均匀化(均化)；对样品进行一些必要的理化性质试验；将样品中的待测组分处理成最适于分析的状态，等等。

1. 样品的均化

用适当的方法，可从分析对象中采集到具有代表性的平均样品，值得注意的是这种代表性只是就平均样品这个总体而言的。事实上，我们采集到的平均样品，不但数量很大，而且其各个局部的组成和性质也往往有很大的差异。由于在实际工作中，试验是分批、分次进行的，而且每次所需的试样只是平均样品中很小的一部分，平均样品局部不均，便不能保证每次试验所用的原料都能代表分析对象的总体。因此，在分析前，必须将平均样品充分均化。

对于溶液混合样和料浆混合样，在采样结束后，随即进行充分的搅拌，便可达到均化的目的。

对于固体试样，分析上一般要求能通过 100 目 ~ 200 目的筛孔，质量在 100 g ~ 200 g 左右。因此，对采集到的大量的(常达数千克到数十千克)、粗细不一的试样，其均化过程便是多次的破碎、过筛和缩分的过程。缩分可用机械(分样机)或手工完成。手工缩分常采用四分法，即把经破碎和过筛的试样堆成台锥形，尖端稍加削平，通过顶部中心按十字形分为四等份，弃去任意对角的两份，使留下的试样为原样的一半而仍具代表性。一般的操作程序是先粗碎过粗筛，缩分后再细碎过较密的筛，再缩分，直到符合要求。

2. 初步审察

对分析样品审察的主要项目是颜色、气味和酸碱性。对液态样品还要观察其中是否有固体悬浮或是否有互不相混的其他液相存在；对固体样品则注意它是无定形还是结晶形，是否有两种或几种不同形状的晶体存在等。

3. 初步试验

对未知样品，在分析前还需进行初步试验。初步试验的方法很多，下面介绍常用的 2 种。

(1)灼烧试验。取 1 mg ~ 2 mg 固体试样或一滴试液于柳叶刮匙尖端上，先用小火直接加热，并注意观察固体是否熔化、升华、发生爆裂、爆炸或放出气体；再加大火焰，将试样强

烈灼烧,观察试样是否燃烧以及燃烧时的火焰。灼烧试验对判断试样是有机化合物还是无机化合物很有帮助,而且从燃烧时的火焰还可以初步识别化合物属于哪种类型。例如:

芳香族	火焰带烟	多元卤代物	一般不燃烧,当加热火焰
低级脂肪族	火焰几乎无烟		直接与试样接触灼烧时,
含氧化合物	火焰带蓝色		试样使加热火焰冒烟
卤代物	火焰带烟	糖和蛋白质	燃烧时发出特别的焦味

(2)焰色试验。用尖端弯成小环的铂丝蘸取少许用浓 HCl 润湿的固体样品或试液,置火焰上灼烧,从火焰被染成的颜色可初步判断一些元素是否存在。如 Na: 黄色; K: 紫色; Sr: 猩红色; Ca: 砖红色; Ba: 黄绿色; Pb, Sb: 浅蓝色,等等。

4. 预备试验

经过对试样的初步审察和初步试验,对样品的情况已有了大致的了解,接着可以着手做一些分析前的预备工作。这些工作通常有以下几项:

(1)分离提纯。如果要对有机化合物进行元素分析和结构分析,需用纯的化合物。提纯有机化合物常用的方法有:重结晶、萃取、分馏、升华、色谱法及离子交换层析法等,其中以色谱法的分离效率最高。

(2)试样的分解。在对试样进行元素分析之前,往往必须将试样(有机化合物需事先提纯)在剧烈条件下,彻底破坏成为无机离子或简单的化合物,然后再进行分析。试样的分解可分为湿法和干法两大类。在选择分解方法时,应充分考虑分析对象、分析方法和干扰元素诸方面的因素,使处理后的分析对象损失最小而又处于最便于检测的状态。

试样的湿法分解是最常用的方法,具有操作简便、分析对象损失小、污染小的特点。其中以酸溶法用得最多。常用的酸是 HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, HF 等,实际上常常使用它们的组合,如由浓 HCl 和浓 HNO_3 组成的王水(体积比为 3:1)。在酸中加入 H_2O_2 以增加氧化能力也是常用的方法。

干法分解中的熔融法常用于分解难溶的无机试样。该法通过加入大量熔剂(一般为试样量的 6 倍~12 倍),在坩埚中加热至熔融,通过复分解反应使被测对象转化为易于溶解的状态。对有机物的元素分析,钠熔法和氧瓶燃烧法也很常用。对生物样品进行微量元素测定时,还可以采用马弗炉高温灰化以及等离子氧低温灰化等干法分解。试样经分解后,再用适当的溶剂处理使分析组分进入溶液,便制得分析试液。

(3)分离和富集。试样制成溶液后,如果存在的干扰组分在分析过程中无法通过控制条件或采用掩蔽剂来消除其干扰,便需设法事先将被测组分与干扰组分分离开来;而当试液中被测组分含量很低,检测方法的灵敏度又不高时,就要将被测组分分离并富集到少量溶液中,以提高其浓度,同时又消除了干扰。要达此目的,沉淀分离、萃取分离、离子交换分离、色谱分离、吸附分离、电解分离、蒸馏和挥发分离等,均是可供选择的方法。

(三) 样品分析

根据实际工作对分析结果的要求,分析可分为定性分析、定量分析和结构分析 3 大类。

1. 定性分析

定性分析的任务是鉴定试样的化学成分。

在用化学分析法对无机物进行定性分析,或对纯的有机物进行元素定性分析时,待检测的对象一般都是经分解后转入溶液以离子状态存在的,这时可用分别鉴定的方法或先分组再鉴定的方法将其一一检出。在一般情况下,知道了样品是有机物以后,就不再需要鉴定其中是否含有C和H,因为它们在有机物中照例是存在的。此外,化合物中所含的氧元素一般没有很好的鉴定方法,通常需通过官能团鉴定或其他方法而知道其是否存在。毋庸讳言,用化学分析的方法对一个未知样品进行全定性,是一件非常耗时而繁琐的工作,现在都尽量采用仪器分析的办法,如对无机物常用发射光谱法或原子吸收光谱法鉴定,对不必作金属元素定性的有机物元素分析可采用元素分析仪等。

有机化合物的定性分析,除了元素分析,官能团鉴定也是其重要内容。鉴定官能团的反应很多,且不乏专属性很强的反应,因此有可能选用合适的分析方法以避免其他存在成分的干扰,而不必将待测组分自混合试样中分离出来。值得指出的是,由于有机分子其余部分的结构对待测官能团的化学活性有很大的影响,因此严格地说,在官能团化学分析法中,没有一种方法是能普遍适用于所有含某种官能团的化合物。同样,利用仪器对有机混合物尤其是复杂的混合物作定性分析,在检测的速度和准确性方面也都具有明显的优势,在这方面,气相色谱和高效液相色谱技术最为常用;而高分离效能的色谱仪、高分辨效能的质谱仪和高处理能力的计算机三者联用,则成了当今近乎完美的组合。

2. 定量分析

定量分析的任务是测定出试样中有关组分的相对含量。

定量分析也分为化学分析法和仪器分析法2种。对复杂试样的定量分析,若采用化学分析法和普通的仪器分析法(如分光光度法和电位分析法等),通常需要在经过定性分析了解了试样的组成的基础上,才进一步根据测定要求,选择适当的方法予以测定;而在一些现代化的分析仪器中,对常见的离子和化合物也可以同时给出定性和定量的分析结果。毫无疑问,定量分析必将朝着仪器化、自动化、电子计算机化和遥测的方向发展。但经典的化学分析法,由于其分析的准确度高,仪器设备简单,因此在标准物质的制备和一般的日常分析中仍占有不可替代的地位。目前,在选用分析方法时,对常量组分仍多采用化学分析的方法,而微量组分则采用仪器分析的方法。

3. 结构分析

结构分析对有机化合物具有特别的意义。结构分析一般都要使用大型的精密仪器。对有机化合物而言,通常采用的方法是紫外光谱、红外光谱、核磁共振谱与质谱联合分析,它们相辅相成,互为补充,可以完整地给出物质的分子结构模型。

(四) 结果报告

1. 定性分析结果报告

定性分析的结果,应回答样品“是什么”的问题。

对无机试样,分析结果通常报告所存在的离子。

对有机试样,通常要综合元素分析、相对分子质量测定和官能团鉴定的结果,报告试样中存在什么化合物。

在给出报告时须注意 2 点:一是得出的结论应能解释全部分析过程(包括初步审察、初步试验、预备试验等)所观察到的所有现象,如有矛盾,应该分析原因,重新验证,作出解释,求得统一;二是检出的物质,须估计其大致含量(大量、少量、微量)。

2. 定量分析结果报告

定量分析的结果,应回答被测组分的相对含量“有多少”的问题。

为保证分析的可靠性,对同一试样的同一组分往往要进行若干次平行测定。设进行 n 次平行测定后得到一组结果 $x_1, x_2, \dots, x_n$, 则分析结果除了以算术平均值表示外,还要表示出测量结果的偏差,以衡量分析结果的精密性。下面是几种常用的数据处理表示方法:

$$\text{算术平均值: } \bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n} \quad \text{相对均差: } d_r = \frac{\sum |x_i - \bar{x}|}{n \bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{绝对偏差: } d_i = x_i - \bar{x}$$

$$\text{标准偏差: } S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$\text{相对偏差: } d_{r,i} = \frac{x_i - \bar{x}}{\bar{x}} \times 100\%$$

$$\text{相对标准偏差: } S_r = \frac{S}{\bar{x}} \times 100\%$$

上述各种偏差中,相对偏差是分析化学实验中最常用的表示方法。例如,用 $K_2C_2O_7$ 法 5 次测得含铁试样中 Fe 的质量分数分别为: 37.40%, 37.20%, 37.30%, 37.50%, 37.30%, 其分析结果如表 1.4.1 所示。

表 1.4.1 分析结果的表格表示法示例

序号	$w_{Fe} \times 100$	$\bar{w}_{Fe} \times 100$	$d_i \times 100$	$d_{r,i} \times 100$	$d_r \times 100$
1	37.40	37.34	+0.06	+0.16	0.24
2	37.20		-0.14	-0.37	
3	37.30		-0.04	-0.11	
4	37.50		+0.16	+0.43	
5	37.30		-0.04	-0.11	

五、实验记录与实验报告

(一) 实验记录

实验记录常常包括预习报告和实验原始记录。实验记录要用永久性墨水书写。有差错的记录只能打叉而不能涂掉。实验的原始数据必须按其所获得的时间顺序记录,记录时必须注明日期和作证者,不得随意撕掉。实验记录注明日期和作证者特别重要,在涉及专利权诉讼时,可从原始研究记录中的日期来核实。为便于实验预习、实验记录和原始数据收藏,本书在实验部分留有空白处,故使用本书勿需另用记录本。

1. 实验预习要求

实验预习一般应达到下列要求:

- (1) 阅读实验教材,明确本次实验的目的及全部内容;
- (2) 了解实验操作方法及实验中的注意事项;
- (3) 按教材规定设计实验方案,回答问题与讨论中所提及的问题;
- (4) 写出实验预习报告。

2. 实验预习报告

做好实验预习报告,应先看(看实验教材)、再查(查文献资料)、后写。预习报告写好后应在上实验课前交指导教师检查。预习报告应包括以下内容:

- (1) 实验目的和要求;
- (2) 实验原理和反应式;
- (3) 主要仪器装置、名称和性能;
- (4) 溶液浓度和配制方法;
- (5) 试样;
- (6) 编写简明的实验步骤,如从茶叶中分离咖啡碱的实验可绘制如图 1.5.1 的流程图;
- (7) 参考文献;
- (8) 问题与讨论。

使用本教材时预习报告可以简化,可仅考虑上述(6)~(8)即可。

3. 实验时的记录

实验时应认真操作、仔细观察、积极思考,并且应不断地将观察到的实验现象及测得的各种数据及时、如实地记录在本书的相应位置。记录必须做到简明扼要、字迹整洁。实验完毕后,将实验记录交指导教师审阅。

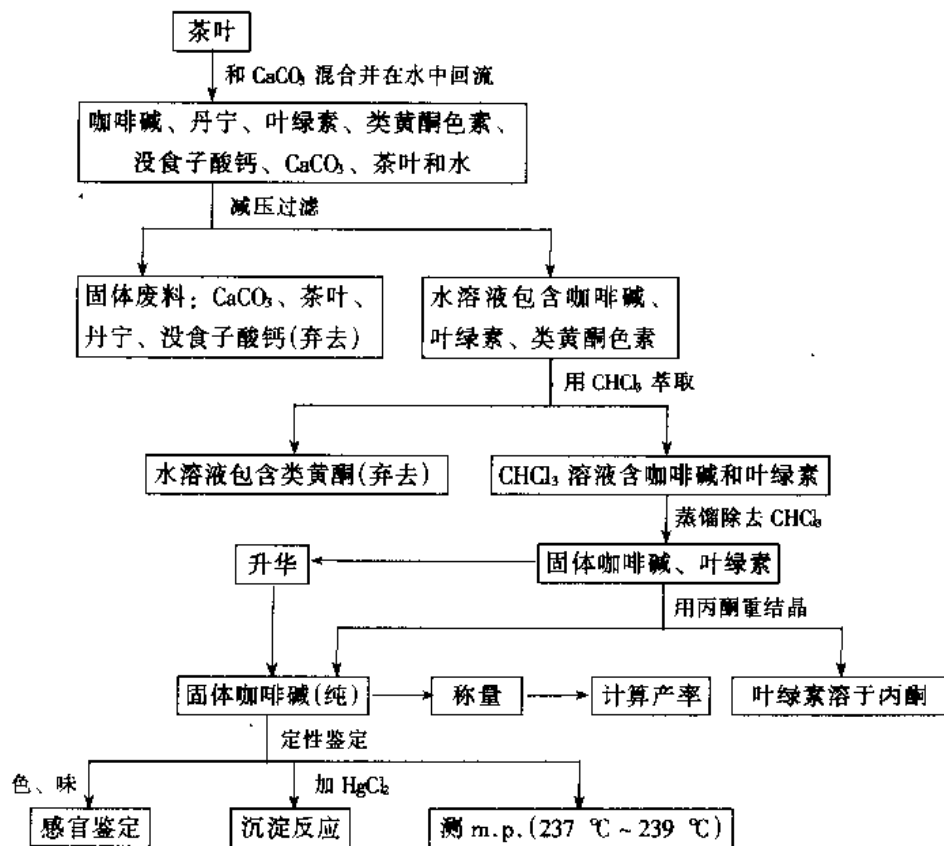


图 1.5.1 从茶叶中分离咖啡碱的实验步骤示意图

(二) 实验报告

实验报告是总结实验进行的情况、分析实验中出现的问题和整理归纳实验结果必不可少的基本环节，是把直接的感性认识提高到理性思维阶段的必要一步。同时，通过实验报告也反映出每个学生的实验水平，是实验评分的重要依据。因此，实验者必须严肃、认真、如实地写好实验报告。

一份完整的实验报告一般应包括 7 部分内容：

- (1) 题目、实验者、日期；
- (2) 实验目的；
- (3) 实验原理——主要用反应方程式表达；
- (4) 实验步骤——尽量采用表格、框图、符号等形式，清晰、明了地表示；
- (5) 实验现象和数据记录——实验现象要表达正确，数据记录要完整，绝不允许主观臆造，弄虚作假；
- (6) 实验结果——根据现象作出简明解释，写出主要反应方程式，并分题目作出小结或给出结论；若有数据计算务必将所依据的公式和主要数据表达清楚；
- (7) 问题与讨论——针对本实验中遇到的疑难问题或补充实验，提出自己的见解或体会；定量实验应分析实验误差原因；也可对实验方法、教学方法、实验内容等提出自己的意见；还可对书中列出的问题与讨论给予解答等。

第二部分

通用化学常规实验技术

本部分介绍了灯的使用和简单的玻璃工技术；物质的分离与提纯技术(结晶与重结晶、蒸馏与分馏、萃取、升华、色谱等)；物质理化性质的检验技术(定性鉴定、物理性质的测定)；滴定分析技术；重(质)量分析技术；物质的合成技术等6大实验技术。每一项技术都选编了一些有代表性的实验供参考选用。掌握了这6大实验技术，就初步掌握了研究和解决常见化学问题的基本方法和技能。

一、灯的使用和简单的玻璃工技术

在化学实验中,我们接触最多的莫过于灯和玻璃管及玻璃棒。了解不同灯的构造、灯焰的组成及灯焰的温度,对于选择合适的加热工具、加热部位,掌握灯的正确使用方法,是十分必要的。常用的玻璃管(如滴管、毛细管等)、玻璃棒有商品销售,但掌握玻璃管及玻璃棒的拉制技术,可以满足一些特殊实验对玻璃管及玻璃棒的要求。

实验 1 灯的构造和使用

I. 实验目的

(1)了解酒精灯、酒精喷灯和煤气灯的构造和原理,掌握正确的使用方法。

(2)了解正常火焰各部位的温度。

II. 实验用品

仪器:木块、金属网罩、探针(或细铁丝)、酒精灯、酒精喷灯、煤气灯。

药品:酒精(工业级)。

材料:硬纸片、灯芯绳、火柴。

III. 灯的构造和使用方法

1. 酒精灯

①酒精灯的构造

酒精灯由灯帽、灯芯和盛酒精的灯壶 3 部分组成(图 2.1.1)。

正常的酒精灯火焰可分为焰心、内焰和外焰 3 部分。外焰的温度最高,内焰次之,焰心温度最低(图 2.1.2)。

酒精灯的加热温度一般在 $400^{\circ}\text{C} \sim 500^{\circ}\text{C}$ 。若要使火焰平稳,并适当提高火焰温度,可加金属网罩(可用废的铁窗纱自制),如图

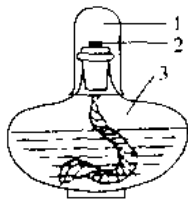


图 2.1.1 酒精灯的构造

1. 灯帽; 2. 灯芯; 3. 灯壶

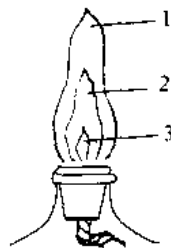


图 2.1.2 酒精灯的火焰

1. 外焰; 2. 内焰; 3. 焰心

2.1.3 所示。

②酒精灯的使用方法

(1)灯芯的配置。灯芯通常用多股棉纱拧在一起，插进灯芯套管中。灯芯不要太短，一般应使灯芯浸入酒精后还长出 4 cm ~ 5 cm。

对于旧灯，特别是长时间未用的灯，应先取下灯帽，提起灯芯套管，用嘴轻轻向灯内吹一下，以赶走其中聚集的酒精蒸气；再检查灯芯，若灯芯不齐或烧焦，应用剪刀修整(图 2.1.4)。

(2)添加酒精。灯壶内酒精少于容积的 1/3 时应添加酒精。酒精不能加得太满，以不超过灯壶容积的 4/5 为宜。添加酒精时一定要借助小漏斗，以免酒精洒出。注意，绝不允许在灯燃着时加酒精(图 2.1.5)。

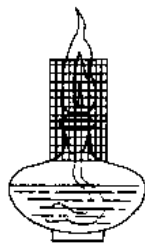


图 2.1.3 加上网罩
使火焰稳定

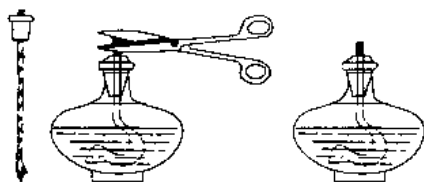


图 2.1.4 检查灯芯并修整

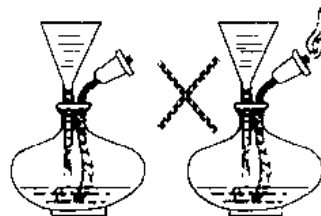


图 2.1.5 添加酒精

新灯加完酒精后必须将灯芯两端分别放入酒精中浸透，然后调好灯芯长度，才能点燃使用。

(3)点燃。点燃酒精灯时要用火柴或打火机，绝不能用另外一个燃着的酒精灯来点火(图 2.1.6)。

(4)加热。若无特殊要求，一般用温度最高的外焰来加热器具。加热的器具与灯焰的距离要合适，通常用木垫来调节。被加热的器具必须放在支撑物(铁环等)上或用坩埚钳、试管夹等夹持，绝不允许手拿器具加热(图 2.1.7)。

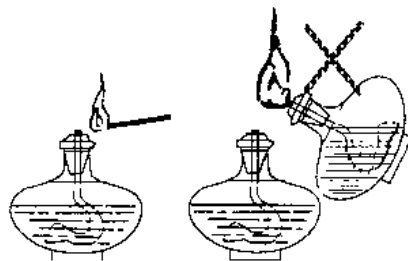


图 2.1.6 点燃酒精灯

(5)熄灭。欲熄灭酒精灯，可用灯帽将其盖灭，盖灭后须打开灯帽再重

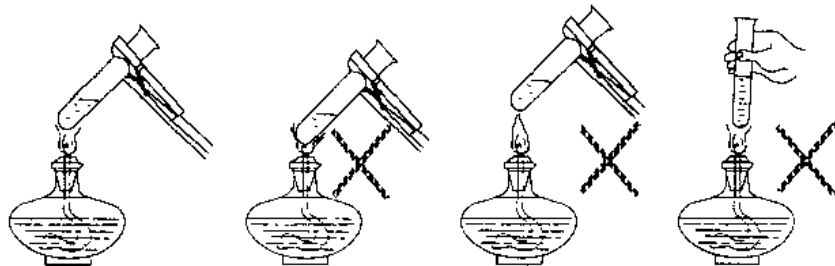


图 2.1.7 用酒精灯给试管里的液体加热

盖一次以让空气进入，避免冷却后盖内形成负压使盖打不开。绝不允许用嘴吹灭酒精灯(图 2.1.8)。

不用的酒精灯必须用灯帽盖上，以免酒精挥发。

【注意】酒精易挥发，易燃，使用酒精灯时必须注意安全。万一洒出的酒精在灯外燃烧，不要慌张，可用湿抹布扑灭。

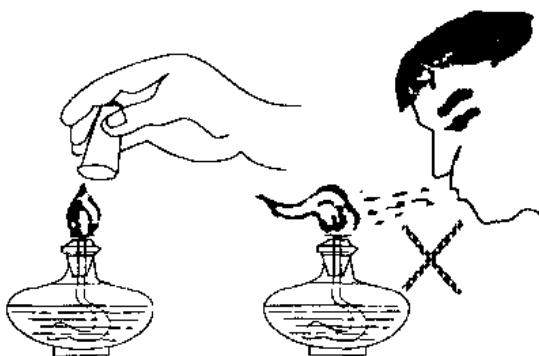


图 2.1.8 熄灭酒精灯

2. 酒精喷灯

酒精喷灯是通过燃烧气化后的酒精蒸气以获得较高的温度。加热温度一般为 $800^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。

① 酒精喷灯的类型和构造

常用的酒精喷灯有座式(图 2.1.9a)和挂式(图 2.1.9b)2种。它们都有

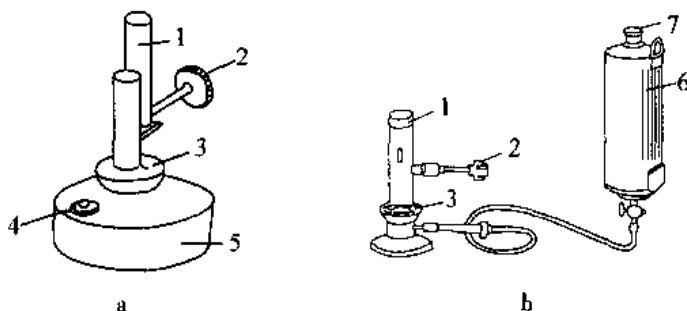


图 2.1.9 酒精喷灯的类型和构造

1. 灯管; 2. 空气调节器; 3. 预热盘; 4. 倒帽; 5. 酒精壶; 6. 酒精贮罐; 7. 盖子

灯管、空气调节器和预热盘。座式酒精喷灯的预热盘下面是贮存酒精的酒精壶; 而挂式酒精喷灯的预热盘下方则是一根金属管并经橡皮管与酒精贮罐相连。

酒精喷灯的正常火焰，明显地分为 3 个锥形区域(图 2.1.10)：

焰心——在最内层，是空气和酒精蒸气的混合区，未燃烧，温度最低，约为 300°C 。

还原焰——在中层，酒精燃烧不完全，分解为含碳的产物，火焰具有还原性，呈淡蓝色，温度居中，约为 500°C 。

氧化焰——在最外层，酒精燃烧完全，火

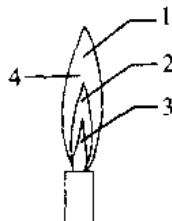


图 2.1.10 正常火焰

1. 氧化焰; 2. 还原焰;
3. 焰心; 4. 最高温处

焰呈淡紫色,因含有过量的空气而具有氧化性。处于还原焰上端的氧化焰部分是火焰温度的最高处,可达 $800\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

当空气和酒精的进入量不合适时,会产生不正常的临空火焰或侵入火焰(图 2.1.11)。如果实验中需要较大的加热面积,可在灯管上加一个鱼尾灯头(图 2.1.12)。

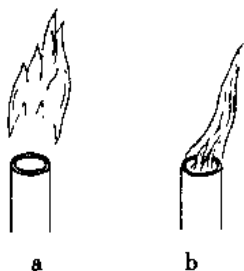


图 2.1.11 不正常火焰

- a. 临空焰:酒精、空气的量都过大;
b. 侵入焰:酒精量小,空气量大

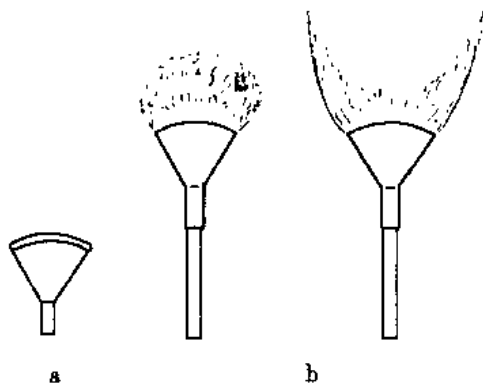


图 2.1.12 扩大加热面积

- a. 鱼尾灯头;b. 点燃情况

②酒精喷灯的使用方法

(1)添加酒精(图 2.1.13 a)。酒精须经漏斗加入贮壶(罐)内。座式灯所加酒精不要超过贮壶容积的 $4/5$ 。挂式灯要先关好贮罐的下口,再加酒精。

(2)预热和点燃(图 2.1.13 b)。先往预热盘中加少量酒精并点燃之,待盘内酒精快烧完时再在灯管上口点燃灯焰。若经两次预热都不能点燃灯焰,可待火焰完全熄灭而且灯冷却后再往贮壶(罐)内添加酒精,并用探针疏通出气口,然后再行预热和点燃。

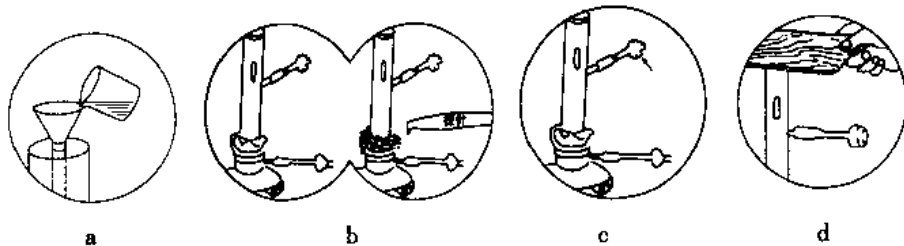


图 2.1.13 酒精喷灯的使用

(3)调节火焰(图 2.1.13 c)。转动空气调节器,当空气进入量合适时,火焰应明显分为 3 层,且可听到“嘶嘶”的响声。

(4)熄灭酒精喷灯(图 2.1.13 d)。将空气入口转至最大处,盖上木板即可熄灭。

【注意】 挂式喷灯不点燃时必须关好酒精贮罐的开关。座式喷灯不能连续使用半小

时以上,使用到半小时时,应暂时熄灭喷灯,待冷却并添加酒精后,再继续使用。

3. 煤气灯

① 煤气灯的构造和特点

煤气灯结构简单(图 2.1.14),操作方便,所用燃料比酒精便宜。其灯焰性质与酒精喷灯相似,加热温度为 1000°C 左右。

② 煤气灯的使用方法

(1) 点燃(图 2.1.15 a)。先划燃火柴靠近灯管上口,再慢慢打开燃气阀,便可点燃灯焰。

(2) 调节灯焰(图 2.1.15 b)。合适的灯焰靠调节空气和煤气的进入量获得。通过向上旋转灯管可使空气进入量增大,而向里拧针阀可使煤气进入量减少,反之亦然。

(3) 熄灭煤气灯(图 2.1.15 c)。向里拧紧针阀,并关上煤气开关,灯焰便熄灭。

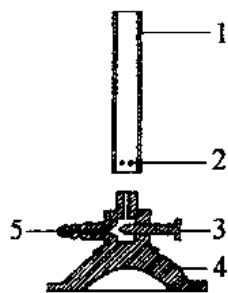


图 2.1.14 煤气灯的构造

1. 灯管; 2. 空气入口; 3. 针阀; 4. 灯座; 5. 煤气入口

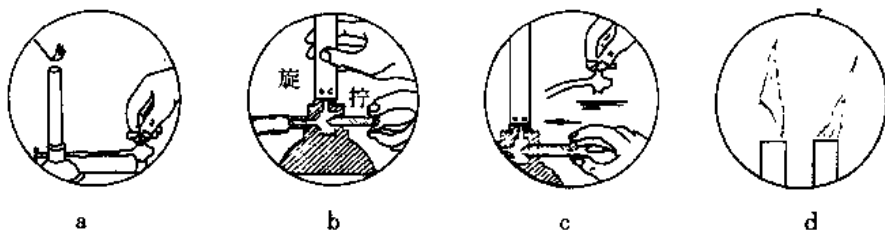


图 2.1.15 煤气灯的使用

(4) 异常火焰的处理(图 2.1.15 d)。图中为不正常火焰,遇到这种情况时,应把灯熄灭,待冷却后重新调节空气和煤气的进入量,再点燃。

【注意】 煤气有毒,而且煤气和空气混合到一定比例时,遇火源即可发生爆炸。所以,不用时,一定要注意把煤气开关关紧,离开实验室时再检查一下是否关好。

IV. 实验步骤

(1) 拆装酒精灯,观察各部分结构。点燃酒精灯,取一根火柴棒横插入火焰中(如图 2.1.16 所示),点燃后取出熄灭,根据火柴烧焦变黑的情况,定性比较灯焰各部分温度的高低。

(2) 拆开酒精喷灯,观察各部分结构。用探针将酒精蒸气出口清理干净,装好喷灯。

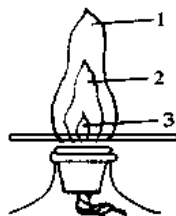


图 2.1.16 比较酒精灯火焰各部位的温度

1. 外焰; 2. 内焰; 3. 焰心

点燃喷灯，旋转调节器以得到稳定的火焰。观察火焰的颜色。取一张硬纸片横插入正常火焰的中部(如图 2.1.17 所示)，1s~2s 后取出，观察纸片被烧焦的部位和程度。再把另一张硬纸片插入火焰的其他部位，进行同样的观察，以此说明正常火焰各部位的温度高低以及导致这种现象的原因。

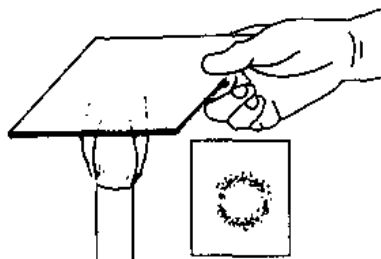


图 2.1.17 酒精喷灯和
煤气灯火焰性质的判断

(3) 拆开煤气灯，观察各部分构造。用探针或细铁丝将灯内煤气的进口和出口清理干净，重新装好。点燃煤气灯，旋转灯管调节空气进入量，观察火焰颜色的变化，待火焰分为 3 层时，即得正常火焰。按前述用硬纸片检验酒精喷灯的方法检验煤气灯火焰各部位的温度。

问题与讨论

- 1.1 为什么酒精灯、酒精喷灯中加入的酒精必须适量？
- 1.2 应如何熄灭酒精喷灯？为什么不能用嘴吹灭？

实验 2 玻璃管和玻璃棒的简单加工

I. 实验目的

练习玻璃管(棒)的截断、弯曲、拉制和熔光等操作。

II. 实验用品

仪器：酒精喷灯(或煤气灯)、石棉网、鱼尾灯头。

药品：酒精(工业级)。

材料：玻璃管、玻璃棒、木块、锉刀、探针(或细铁丝)、直尺、量角器。

III. 实验技术

1. 玻璃管(棒)的截断和熔光

(1) 锉痕。将玻璃管(棒)平放在桌面上，左手紧紧按住要切割的部位，右手用锉刀的棱边沿着与玻璃管(棒)垂直的方向用力向前锉一次(图 2.1.18 a)。切忌按而不紧、锉而无力及来回锉。

(2) 截断。拿起玻璃管(棒)，将两个拇指齐放于锉痕的背面(图 2.1.18 b)，

两姆指轻轻向前推压,同时食指向左、右两边拉(图 2.1.18 c),便可截断玻璃管(棒)。如果截面不平整,则不合格。

(3)熔光。将刚切割的截面斜插入酒精喷灯或煤气灯的氧化焰中加热,

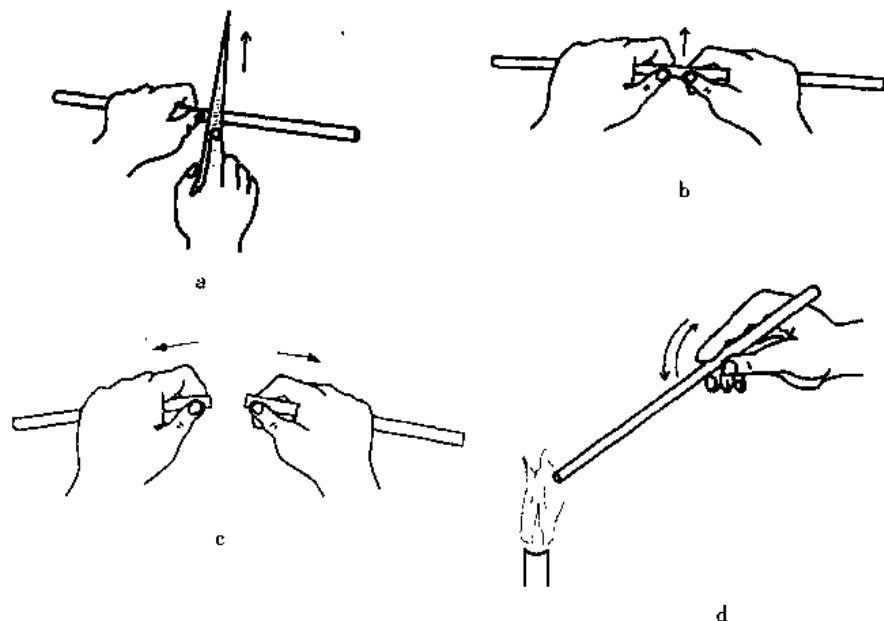


图 2.1.18 玻璃管(棒)的截断与熔光

a. 锉痕;b. 持管;c. 截断;d. 熔光

并不断来回转动(图 2.1.18 d),直到管(棒)口锋利的边缘烧熔变成平滑为止。熔光时,加热时间过长或过短都不好,过短,管口不平滑;过长,管径会变小。转动不匀,则会使管口不圆。

2. 弯曲玻璃管

(1)烧管。将玻璃管待弯曲的部位在灯焰上加热(灯头加上鱼尾灯头,可增大受热面积,效果更好),不断转动玻璃管,使受热均匀。转动时,左、右手用力要匀称,并稍向中间轻轻推(图 2.1.19 a)。

(2)弯管。将玻璃管烧到软化后移离火焰,稍停约 1 s~2 s,待温度均匀,随即弯到所需的角度并等冷却变硬后才松手,随后将弯曲部位经小火微热退火即成(图 2.1.19 b)。大于 120°的弯管可一次弯成;弯小角度管时要多次弯成,加热的位置应稍为偏左或偏右(图 2.1.19 c)。采用吹气法,更易弯成里外均匀平滑的管子(图 2.1.19 d)。

玻璃管弯成后,应检查弯成的角度是否准确,弯曲处是否平整,整个玻璃管是否在同一平面上。图 2.1.20 是对弯管好坏的比较和分析。

3. 拉细玻璃管

(1)烧管。拉制玻璃管时,烧管的方法与弯管时相同,但玻璃的软化程度要大一些,在灯头上也不需加鱼尾灯头。

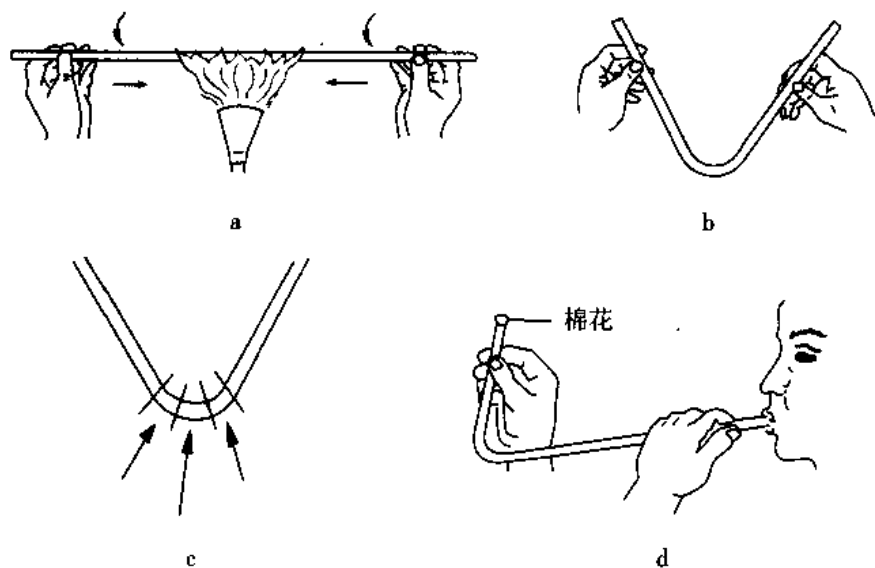


图 2.1.19 玻璃管的弯曲

a. 用力匀称, 均匀转动, 稍向中间推; b. 移离火焰, 稍停再弯, 变硬之后才能松手; c. 小角度弯, 要多次弯成; d. 吹气弯管动作要快

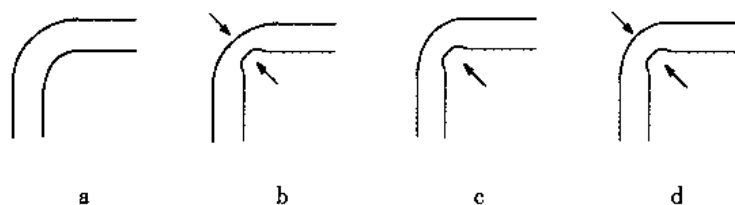


图 2.1.20 弯管好坏的比较

a. 操作正确, 均匀平滑; b. 加热不够, 里外扁平;
c. 吹气不够, 里面扁平; d. 烧时外拉, 中间细小

(2)拉管。将烧软的玻璃管移离火焰, 稍停, 边旋转边向两边拉, 使狭部至所需的粗细(图 2.1.21)。冷却后截断, 熔光, 便制得 2 个尖嘴管。

(3)扩口。尖嘴管要制成滴管, 为便于套乳胶头, 可将粗端烧到红热后, 用金属锉刀柄斜放管口内迅速而均匀地旋转(图 2.1.22), 将管口扩

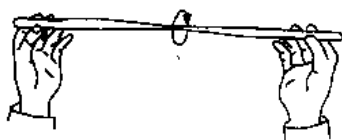


图 2.1.21 拉细玻璃管

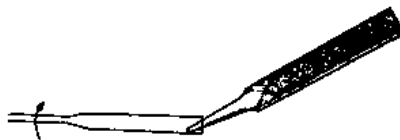


图 2.1.22 玻璃管扩口

大; 也可烧软后在石棉网上轻压使管口外卷。

【注意】(1)加热到红热的玻璃管温度很高, 冷却时一定要放在石棉网上, 即使放到不呈红色其温度还是相当高的, 这时切勿直接用手去取, 以免烫伤。一旦烫伤, 切勿用水冲洗, 应立刻涂上烫伤膏等。

(2)玻璃的断面很锋利, 一定要按操作规程小心操作。如果不慎划破皮肤或戳伤手, 必须先将伤口内的玻璃碎片挑出, 然后涂上红药水、消炎粉, 并用纱布包扎好。

IV. 实验步骤

- (1) 制作 120° , 90° , 60° 的玻璃弯管各 1 支。
- (2) 制作滴管 2 支, 规格如图 2.1.23。
- (3) 制作玻璃棒 2 支, 规格如图 2.1.24。

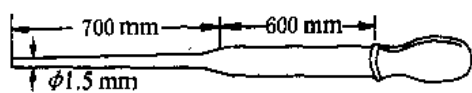


图 2.1.23 滴管

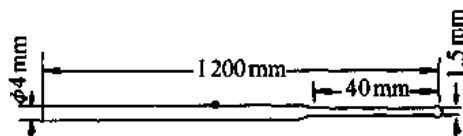


图 2.1.24 玻璃棒

问题与讨论

- 2.1 为什么玻璃管烧软后要移离火焰, 还要稍等 1 s ~ 2 s 后才弯管?
- 2.2 拉制滴管时, 为什么不能拉断?

二、物质的分离与提纯技术

在实际分析工作中，遇到的困难常常不是没有分析方法，而是没有有效的分离手段。因为自然界中的化合物和单质，除了极少数外，大部分都以混合物的形式存在，而化学研究又往往是以纯物质为基础的。因此，掌握物质的分离和提纯技术非常重要。对于固体物质而言，常采用重结晶和升华技术来分离提纯；对于液体来说，常利用蒸馏、分馏或萃取等技术来分离提纯；对于溶液，则常利用生成沉淀或通过萃取或采用离子交换等方法来分离其中的溶质。不过，到目前为止，分离混合物最有效的手段还是色谱法。

(一) 结晶与重结晶技术

结晶与重结晶，是用于提纯固体物质的重要手段。其一般过程是：先将待提纯的固体溶解，制成的溶液经适当处理除杂后再设法使所需的物质结晶析出。它要求掌握固体的溶解、固体和液体的分离、蒸发和结晶等基本技术。

1. 固体物质的溶解

溶解固体物质通常分 4 个步骤进行，如图 2.2.1 所示。

(1) 研细固体(图 2.2.1 a)。除非待提纯的固体物质已经足够细，或者极易溶解，否则必须先将固体物质用研钵研细后再倒入烧杯中进行溶解。

(2) 加入溶剂(图 2.2.1 b)。在拟订方案时，用于溶解固体物质的溶剂，其种类和用量都应先予以确定。选用溶剂时，除了要考虑待溶物质在其中的溶解度之外，还要考虑到在后续过程中易于处理而又不致引入难于除去的杂质。溶剂的用量应以能使固体粉末完全溶解而又不致过量太多为宜(必要时应根据固体在操作温度下的溶解度及固体的量进行估算)。准备好的溶剂沿玻璃棒加入烧杯中。

(3) 搅拌溶解(图 2.2.1 c)。搅拌液

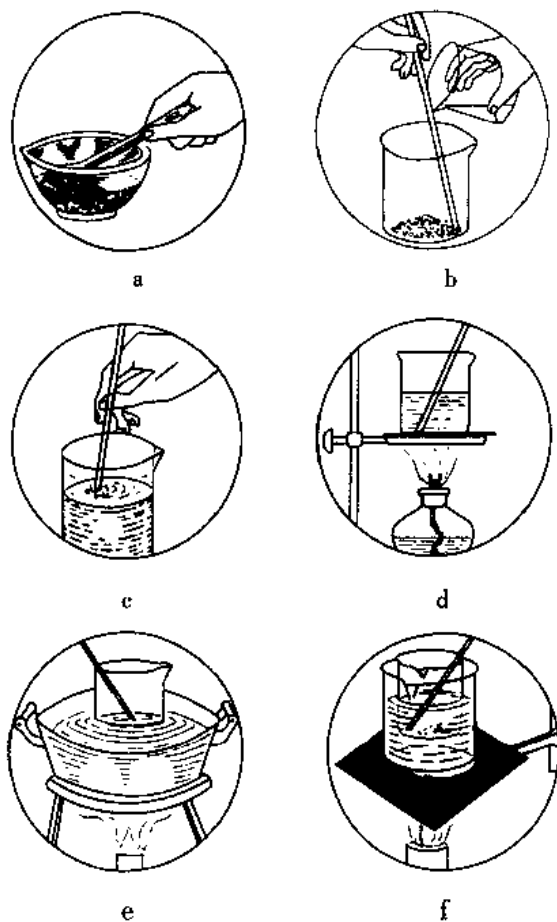


图 2.2.1 固体物质溶解的一般步骤

体时, 应靠转动手腕, 用微力使玻璃棒在容器中部的液体中均匀转动, 使固体与溶剂充分接触而溶解。

(4) 必要时加热。在大多数情况下, 加热可加速固体物质的溶解。应该注意的是, 对于热分解温度小于 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的物质, 不能采用直接加热的方法(图 2.2.1 d), 只能用水浴加热(图 2.2.1 e 或图 2.2.1 f)。

2. 溶液与固体分离的方法

要将溶液与固体分离, 通常采用倾析法、过滤法和离心分离法等。

① 倾析法

对于密度较大或颗粒较大, 静置后能较快沉降的固体, 用倾析法使之与溶液分离较为方便。操作如图 2.2.2 所示。先将待分离的物料置于烧杯中, 静置, 至固体完全沉降(图

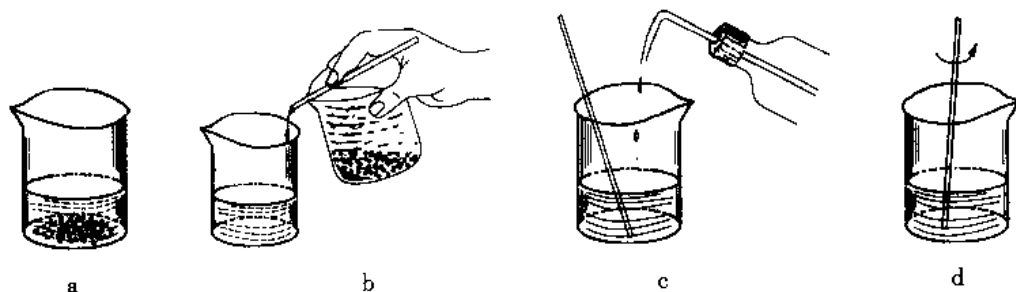


图 2.2.2 倾析法分离溶液与固体

2.2.2 a)。然后小心沿玻璃棒倾出上部清液(图 2.2.2 b), 残液要尽量倾出。留在杯底的固体还沾附着残液, 要用纯溶剂洗涤除去(图 2.2.2 c, 图 2.2.2 d)。洗涤液用量不宜过多, 最好用洗瓶来洗。洗时先洗玻璃棒再洗烧杯壁, 将上面沾附的固体冲下杯底, 搅拌均匀后, 再重复上述静置、倾液的操作。洗涤一般要进行 2 次~3 次。

① 过滤法

过滤是使固-液分离的最常用方法。过滤时, 固体留在过滤器上, 溶液则通过过滤器进入接受器中, 所得的溶液称为滤液。常用的过滤方法有常压过滤、减压过滤和热过滤 3 种。能将固体截留住而不让溶液通过的材料除了滤纸之外, 还可用其他一些纤维状物质以及特制的微孔玻璃等。下面仅介绍最常用的滤纸过滤法。

(1) 常压过滤。取 1 张大小合适的圆形滤纸对折 2 次成扇形, 折痕不要压死(图 2.2.3 a), 展

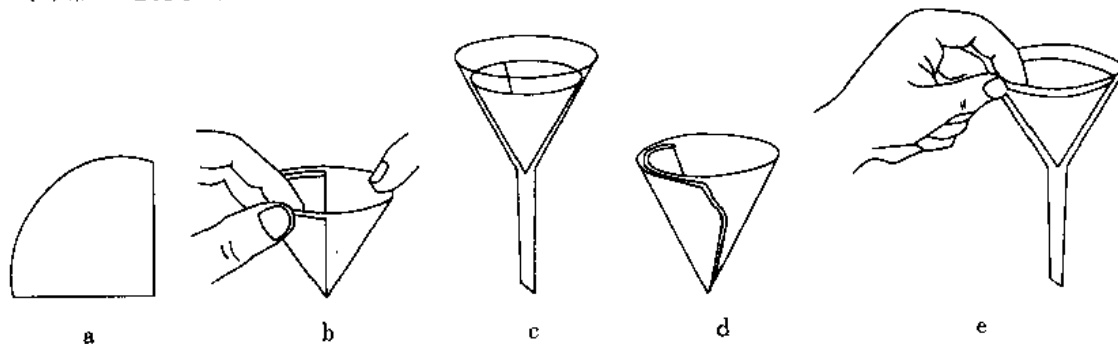


图 2.2.3 常压过滤中滤纸的折叠和安放

开后成圆锥形(图 2.2.3 b), 它恰好能与成 60° 的漏斗内壁密合(图 2.2.3 e)。如果漏斗的角度大于或小于 60° , 应适当改变滤纸折成的角度使之与漏斗壁密合。折叠好的滤纸还要在 3 层纸那边将外面 2 层撕去 1 个小角(图 2.2.3 d), 使滤纸上沿能与漏斗壁密合。安放时, 要用食指把滤纸按住, 并用少量溶剂润湿滤纸, 然后再用玻璃棒赶去气泡, 务必使滤纸紧贴在漏斗壁上(图 2.2.3 e)。

过滤时漏斗要放在漏斗架或其他支撑架上, 漏斗管斜口尖端一边应与承接滤液的烧杯嘴口下面的内壁紧靠, 待分离的液体沿玻璃棒注入漏斗, 玻璃棒下端与 3 层滤纸处接触, 漏斗中的液面应略低于滤纸边缘(图 2.2.4 a)。为避免滤纸孔隙过早被堵塞, 浑浊的液体常需先行静置一段时间, 待其中的固体沉降后再过滤, 过滤时先滤上部清液后滤下部浊液, 这样可加

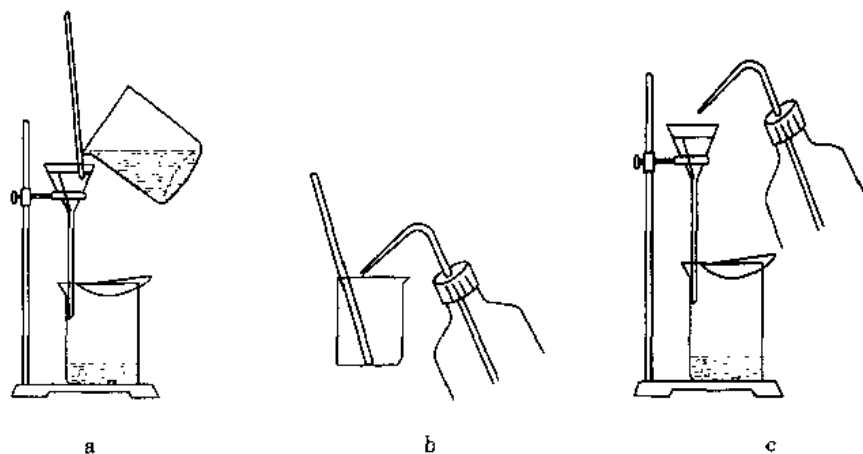


图 2.2.4 常压过滤

快整个过滤的速度。倾倒完毕后, 再用少量溶剂冲洗沾附在容器壁和玻璃棒上的残留物, 并将冲洗液倾入漏斗过滤(图 2.2.4 b)。待漏斗中的溶液完全滤出后, 再用少量溶剂冲洗留在滤纸上的固体物质(图 2.2.4 c)。

(2) 减压过滤。减压过滤可以加快过滤速度, 沉淀也可以被抽吸得较为干燥。不过, 胶状沉淀和颗粒太小的沉淀, 不适宜用减压过滤。因为前者在快速过滤时会透过滤纸, 而后者则会在滤纸上形成一层坚实的壳状沉淀使得溶液不易透过。

减压过滤需借助真空泵或水流抽气管完成, 它们起着带走空气使吸滤瓶内减压的作用, 从而使布氏漏斗内的溶液因压力差而加快通过滤纸的速度。

图 2.2.5 是实验室常见的减压抽滤装置。其主要部件是吸滤瓶、布氏漏斗、安全瓶和抽气装置。

吸滤瓶——用来承接滤液。其侧管用耐压橡皮管与安全瓶相连。

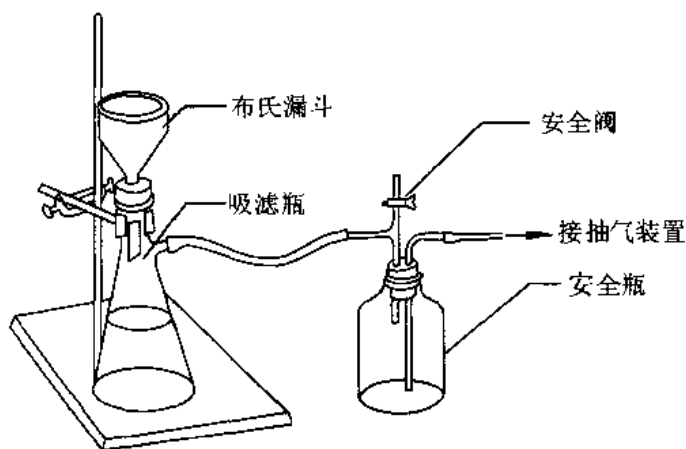


图 2.2.5 减压过滤装置

布氏漏斗——为瓷质漏斗，内有一多孔平板，使用时需平铺上一张大小合适的圆形滤纸将平板完全盖住，并用少量溶剂润湿后，方能倒入溶液过滤。布氏漏斗颈插入单孔橡皮塞中与吸滤瓶相接，橡皮塞大小要合适，其进入吸滤瓶内的部分不要超过塞子高度的 $1/2$ 。

安全瓶——主要用于防止当突然停止抽气时抽气装置中的液体被反吸入吸滤瓶，弄脏滤液。安全瓶内的长管和短管一定要按装置图上的顺序连接，不要接错。应特别注意，当停止吸滤时，应先打开安全阀，再停止抽气。在安全阀打开的情况下，不用关闭抽气装置也可以将布氏漏斗取出，这对只需保留沉淀并有多个样品需连续吸滤的情况，是相当方便的。

(3) 热过滤。如果溶液中的溶质在温度稍下降时易析出大量结晶，则应采用热滤漏斗进行过滤(图 2.2.6)。使用时在漏斗套内装入热水，再将普通的玻璃漏斗放入套中隔上滤纸即可进行热过滤。为防止漏斗颈中形成结晶造成操作困难，常用短颈或无颈漏斗(将漏斗颈截去)。

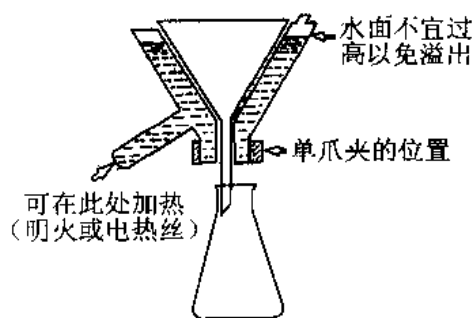


图 2.2.6 保温过滤装置

为加快过滤速度，通常采用折叠滤纸，折法如图 2.2.7 所示。先将圆形滤纸对折成半圆(图 2.2.7 a)，再按图 2.2.7 b 所示的顺序，将半圆折成 8 等分(折痕凸面都保持在同一面)。随后沿每等分的平分线来回对折(折时，折痕不要都集中在顶端的一个点上)，得一扇形(图 2.2.7 c)。将折好的扇形展开成为“半圆”(图 2.2.7 d)，翻转过来可成为锥形(图 2.2.7 e)，便得到可放入漏斗使用的折叠滤纸。

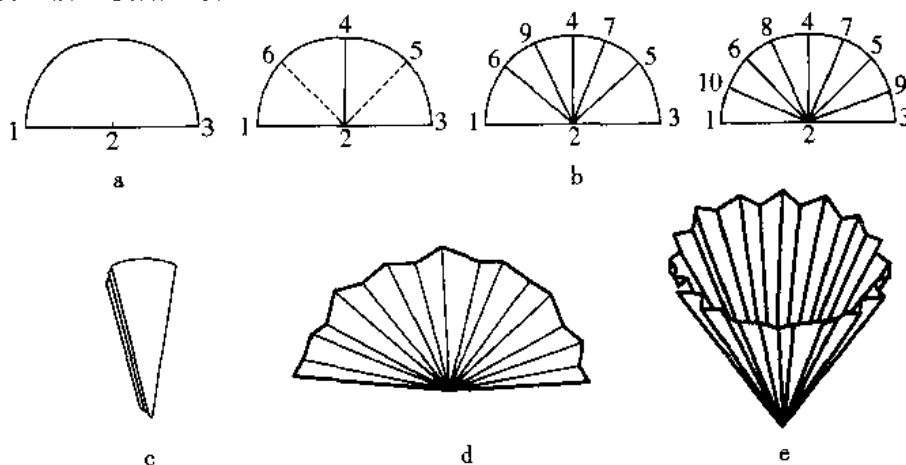


图 2.2.7 折叠滤纸折法示意图

③ 离心分离法

离心分离是一种快速分离固体和溶液的方法，需借助离心机(图 2.2.8)来完成。常见的离心机有手摇离心机、电动离心机和高速冷冻离心机等。其中手摇离心机已不常用，高速冷冻离心机多用于生物样品的分离。下面仅简述电动离心机使用时的一些注意事项。

(1) 电动离心机工作时，应放在坚实、平整的台面上。

(2) 待分离的物料装在离心管放入离心机内的塑料套管中。对应放置的离心管(包括内容物)的质量要平衡(可用台天平称量)，放置的位置要对称，如果离心管的数目不合适，不能对

称放置，可加上盛入相应质量水的离心管，以满足对称的需要。否则，离心机开动后将会跳动，损坏机件。

【注意】塑料套管底部必须预先放少许棉花或泡沫塑料，以免旋转时打破离心管。

(3)使用时应将盖头盖妥。

(4)应先将变速旋钮旋到“0”处，然后再接通电源，待检查无误后，再逐渐转动变速旋钮，使转速由小到大。关机时要任其自然停止转动，不能用手强制停止转动。

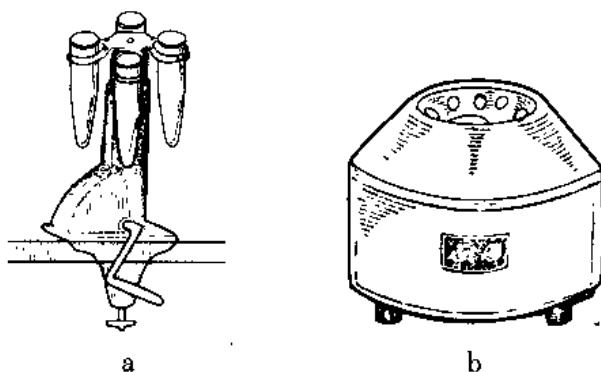


图 2.2.8 常见的离心机

a. 手摇离心机; b. 电动离心机

(5)所需的离心时间和转速,应视沉淀的性质而定。例如:结晶型的紧密沉淀,用 $1\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1} \sim 2\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 $2\text{ min} \sim 3\text{ min}$ 即可;无定形的疏松沉淀,则以 $3\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1} \sim 4\,000\text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 的转速离心 $4\text{ min} \sim 5\text{ min}$ 为宜。

3. 蒸发和结晶

为使溶解在较大量溶剂中的溶质从溶液中分离出来,常采用蒸发和结晶的方法。在蒸发过程中,溶剂不断被挥发除去,当溶质在溶液中处于过饱和状态时便结晶析出,经固-液分离处理后得到该溶质的晶体。

实验室中常用的蒸发方法,有常压加热蒸发和减压蒸发2种。进行常压加热蒸发时,溶液通常用蒸发皿装载,置于小火或水浴上慢慢蒸发,并不断用玻璃棒搅拌溶液。减压蒸发,一般是将样品盛放在敞口容器中,放在真空干燥箱内进行。

无论采用哪种蒸发方法,一般都不宜把溶剂蒸干。因为,少量溶剂的存在,可以使一些微量的杂质由于未达饱和而不致析出,这样得到的结晶较为纯净,而且晶体中所含的结晶水也易趋于一致。为此,一般的做法是:当溶液表面出现一层薄薄的结晶时便停止蒸发,待溶液静置至室温时,便会得到大量的结晶和少量残液(母液)共存的混合物,经分离后得到所需的晶体。

4. 重结晶

利用在结晶过程中,溶液中大量存在的溶质可以成为晶体析出,而少量存在的可溶性杂质仍留在母液中被除去的原理,将不太纯净的固体溶解后再设法让其结晶出来,就可得到纯度更高的晶体,这种技术就称为重结晶。重结晶是纯化、精制固体物质尤其是有机物质的最有效的手段之一。其一般操作程序是:先将待提纯的固体在适量溶剂中(溶剂的用量最好能使在加热温度下固体刚好完全溶解)加热溶解,然后趁热将其中的不溶物滤除,随着滤液的冷却结晶便重新析出。

在重结晶操作中,为避免所需溶质损失过多,结晶析出后残存的母液不宜过多,而在少量的母液中,只有微量存在的杂质才不致于达到饱和状态而同时结晶析出。因此,杂质含量较高的样品,直接用重结晶的方法进行纯化,往往达不到预期的效果。一般认为,杂质含量高于5%的样品,必须采用其他方法(如萃取、水蒸气蒸馏或减压蒸馏等)进行初步提纯后,再进行重结晶。

实验3 粗硫酸铜的提纯

I. 实验目的

- (1) 学习固体物质提纯的一般方法。
- (2) 掌握溶解、过滤、蒸发和结晶等基本操作技术。

II. 实验用品

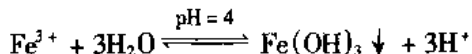
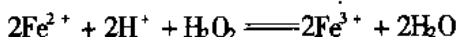
仪器：台天平、烧杯、量筒、玻璃棒、玻璃漏斗、漏斗架、布氏漏斗、吸滤瓶、水流抽气管或真空泵、蒸发皿、酒精灯、石棉网、三角架、滤纸、广泛 pH 试纸、白色点滴板。

药品： H_2SO_4 , H_2O_2 , NaOH , KSCN 。

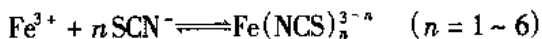
材料： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (粗品)。

III. 实验原理

粗 CuSO_4 中的可溶性杂质主要是 FeSO_4 和 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 。本实验将待提纯的粗 CuSO_4 溶于适量水，用 H_2O_2 将其中的 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} ，再用 NaOH 调节溶液 $\text{pH} = 4$ ，使 Fe^{3+} 水解为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀，在过滤时和其他不溶性杂质一起被除去。有关反应式如下：



溶液中的 Fe^{3+} 是否除净，可用 KSCN 检验：



深红色

将初步除杂后的滤液加热蒸发，使 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在有适量溶液存在的情况下结晶析出，其他微量的可溶性杂质则留在母液中被过滤除去。

IV. 实验步骤

1. 称量和溶解

用台天平称取 5.0 g 粗 CuSO_4 ，放入洁净的 100 mL 烧杯中，用量筒加入 30 mL 去离子水，置石棉网上加热并用玻璃棒搅拌至完全溶解，停火。

2. 沉淀

待溶液稍冷却后，加入 1 mL 3% H_2O_2 搅拌 2 min ~ 3 min，再逐滴加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 至 $\text{pH} = 4$ (用 pH 试纸检验)。用玻璃棒蘸取数滴溶液于点滴板上，加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 1 滴，如果呈现红色，说明 Fe^{3+} 未沉淀

完全,需继续往烧杯中滴加 NaOH 溶液。将 Fe^{3+} 沉淀完全后,继续加热溶液片刻,静置。

3. 常压过滤

装配好常压过滤装置(参见图 2.2.4)。将烧杯中的上层清液小心沿玻璃棒倒入漏斗过滤,残存在烧杯内的沉淀用少量水(不要超过 5 mL)洗涤 1 次,将洗涤液也倒入漏斗中过滤,依然残留在烧杯内的沉淀不必倒入漏斗中,可以弃去。滤液用干净的蒸发皿承接。过滤完毕,将滤纸连同沉淀一起投入废物缸内。

4. 蒸发与结晶

往滤液中滴加 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 调节 pH 值为 1~2,然后置于石棉网上小火加热(切勿加热过猛以免飞溅),并不断用玻璃棒搅拌溶液,蒸发至溶液表面出现一薄层结晶膜时停止加热(切勿蒸干)。让蒸发皿冷却至室温,可得 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体与少量母液共存的混合物。

5. 减压过滤

装配好减压过滤装置(参见图 2.2.5)。将蒸发皿中的结晶和母液一起全部转移到布氏漏斗内(晶体尽量在滤纸上被平摊成饼状),然后抽气过滤,并用玻璃棒轻轻按压漏斗中的晶体,使残液尽量被除去。抽滤完毕,先打开安全阀,再关闭抽气系统,然后取出漏斗中的晶体,并将晶体夹在两张干滤纸之间,轻轻按压吸干水分。吸滤瓶中的滤液倒入废液缸中。

6. 计算产率

将已吸干的产品移至称量纸上,用天平称量,并按下式计算产率:

$$\text{产率} = \frac{\text{提纯产品的质量}}{\text{样品质量}} \times 100\%$$

问题与讨论

- 3.1 结晶时滤液为什么不可蒸干?
- 3.2 粗 CuSO_4 溶液中的 Fe^{2+} 为什么要氧化成 Fe^{3+} ?
- 3.3 加 NaOH 除 Fe^{3+} 时为什么溶液的 pH 值要调到 4?

实验 4 粗食盐的提纯

I. 实验目的

- (1)学习提纯粗食盐的原理和方法。

(2)熟练掌握溶解、过滤、蒸发、结晶等基本操作。

II. 实验用品

仪器：台天平、烧杯、量筒、布氏漏斗、吸滤瓶、真空泵、酒精灯、三角架、石棉网、蒸发皿。

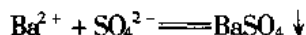
药品：镁试剂、pH 试纸； BaCl_2 ， NaOH ， Na_2CO_3 ， HCl ， $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

材料：滤纸、粗食盐。

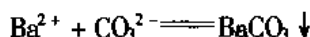
III. 实验原理

粗食盐中主要含有 Ca^{2+} ， Mg^{2+} ， K^+ 和 SO_4^{2-} 等可溶性杂质以及泥沙等不溶性杂质。选择适当的试剂使可溶性杂质生成难溶化合物，经过滤便可将杂质除去。

第一步：加入 BaCl_2 溶液，除去 SO_4^{2-} ：



第二步：加入 NaOH 和 Na_2CO_3 溶液，除去 Ca^{2+} ， Mg^{2+} 和过量加入的 Ba^{2+} ：



第三步：用 HCl 中和，除去过量的 OH^- 和 CO_3^{2-} ：



粗食盐中的 K^+ 与上述试剂不起作用，仍留在溶液中。由于 KCl 的溶解度大于 NaCl 的溶解度，而且含量较少，所以在蒸发和浓缩溶液时， NaCl 先结晶出来， KCl 因未达饱和而仍留在母液中，滤去母液，便可得到较纯的 NaCl 晶体。

IV. 实验步骤

1. 粗食盐的提纯

(1)称量和溶解。在台天平上称取 8 g 粗食盐于 150 mL 烧杯中，加 20 mL 水，加热搅拌溶解。

(2)除 SO_4^{2-} 。将溶液加热至近沸，一边搅拌一边逐滴加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 溶液 2 mL，继续加热 5 min 使沉淀颗粒长大而易于沉降。

(3)检查 SO_4^{2-} 是否除尽。将烧杯从石棉网上取下，待沉淀沉降后，滴入 1 滴 ~ 2 滴 BaCl_2 溶液，观察上部清液。若有浑浊现象，表示 SO_4^{2-} 仍未除尽，还需加入 BaCl_2 溶液，直到上层清液不再产生浑浊为止。减压过滤（参见图 2.2.5），弃去沉淀，将滤液转移到 150 mL 烧杯中。

(4)除 Ca^{2+} ， Mg^{2+} 和 Ba^{2+} 。将滤液加热到近沸，在搅拌下加入 1 mL

$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 再逐滴加入 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$, 直到没有沉淀生成时, 再加 $0.5 \text{ mL} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液, 静置, 澄清后减压过滤, 弃去沉淀, 滤液转移到蒸发皿中。

(5) 除过量的 CO_3^{2-} 。往滤液中滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, 使溶液呈微酸性 ($\text{pH} \approx 6$)。

(6) 蒸发与结晶。将蒸发皿置于石棉网上小火蒸发(切勿大火加热以免飞溅), 并不断搅拌, 浓缩到溶液表面出现一薄层晶体时停止加热(切勿蒸干)。冷却后减压过滤, 用少量水 (2 mL 左右) 洗涤蒸发皿, 并用此洗涤液洗涤布氏漏斗中的晶体。晶体尽量抽干。

(7) 烘干与称量。把所得的晶体放在蒸发皿内, 在石棉网上小火烘干。冷却后称量, 计算产率:

$$\text{产率} = \frac{\text{纯NaCl的质量}}{\text{粗NaCl的质量}} \times 100\%$$

2. 产品纯度的检验

取提纯的 NaCl 和粗 NaCl 各 1 g , 分别用 6 mL 水溶解, 然后各盛于 3 支试管中, 组成 3 组。第 1 组各加入 BaCl_2 溶液, 第 2 组各加入 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 第 3 组各加入 NaOH 溶液和镁试剂, 分别比较其中 SO_4^{2-} , Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 等杂质的存在情况(表 2.2.1)。

表 2.2.1 粗 NaCl 和纯 NaCl 杂质含量的比较试验

滴加试剂		$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 2滴	$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 2滴	$2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 2滴, 镁试剂2滴
粗 NaCl 溶	现象			
液2 mL	结论			
提纯 NaCl	现象			
溶液2 mL	结论			

问题与讨论

- 4.1 在除去 Ca^{2+} , Mg^{2+} 和 SO_4^{2-} 时, 为什么要先加 BaCl_2 溶液, 然后再加 Na_2CO_3 溶液?
- 4.2 怎样除去过量加入的 Na_2CO_3 ?

(二) 蒸馏与分馏技术

当混合物的组成成分有不同的沸点时, 用蒸馏与分馏技术来分离混合物是很有用的。它是纯化液体的主要方法。下面将介绍简单蒸馏、分馏、

水蒸气蒸馏和减压蒸馏等 4 种基本蒸馏方法。

1. 简单蒸馏

液体的分子由于有从表面逸出的倾向,这种倾向随着温度的升高而增大。如果把液体置于密闭的真空体系中,液体分子继续不断地逸出而在液体上部形成蒸气压,蒸气压随着温度的升高而增大。当液体的蒸气压增大到与外界的压力相等时,此时的温度称为液体的沸点。

将液体加热至沸,使液体变为蒸气,然后使蒸气冷凝为液体,这两个过程的联合操作称为蒸馏。通过蒸馏可将易挥发的物质和难挥发的物质分离开来,也可将沸点不同的液体混合物分离开来。但利用简单蒸馏的方法,只适于将沸点相差较大(相差 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右)的液体混合物分开。

① 蒸馏装置及其安装

图 2.2.9 为常压蒸馏装置。由圆底烧瓶、蒸馏头、直形冷凝管、接液管、接受器(锥形瓶或烧瓶)、温度计套管和温度计等组成。

安装蒸馏装置时应遵循“从下到上,从左到右”的原则。安装可分为以下 3 部分:

第一部分是加热气化装置。在蒸馏烧瓶上装上蒸馏头,在蒸馏头上装上温度计套管和温度计,温度计水银球上端应与支管口的下部在同一水平面。

蒸馏烧瓶宜用铁夹固定,磨口仪器也可按图 2.2.9 安装。烧瓶下的加热部分可根据情况采用水浴、油浴、沙浴或垫石棉网用酒精灯加热。安装时先选择适当高度的铁柱,在铁板上放酒精灯(灯罩不必打开),再在铁柱上夹一铁圈以放置石棉网或浴锅,然后再装上铁夹,夹住蒸馏烧瓶或蒸馏头。烧瓶底部应与石棉网接触(若用浴锅,则应离锅底 $10\text{ mm} \sim 20\text{ mm}$)。铁板要面对操作者,蒸馏头的支管应伸向右方。

第二部分是冷凝装置。常用的仪器是直形或蛇形冷凝管。如果蒸馏的液体沸点很高(高于 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$),则用空气冷凝管。冷凝管必须用铁夹固定。冷凝管必须下端进水,上端出水。安装冷凝管时,应先调整它的倾斜度,使它与蒸馏头的支管同轴。

第三部分是接受装置。在冷凝管出口接一个接液管,接液管出口应伸入接受瓶中。接受瓶必须干净,并且要准备 2 个~4 个,以便分别接受不同的馏分。如果馏出液的挥发性很大,接受瓶应浸入水中。接受部分应与大气相通。

蒸馏时应经常检查各接头的气密性。

② 蒸馏操作

(1)加料。将一定体积待蒸馏液通过漏斗倒入蒸馏瓶中(体积不超过瓶容积的 $2/3$,也不少于 $1/3$),加入 2 粒~3 粒沸石后,再插好温度计套管和温度计。

(2)加热。开启冷凝管的冷却水,水自上口流出引入水槽中,然后开始加热。当蒸气和液体处于平衡时,在温度计水银球上应带有一滴稳定的液滴,此时温度计指示的温度即为馏出液的沸点。蒸馏时加热的火焰不能太大,否则会在蒸馏瓶的颈部造成过热现象,由温度计读

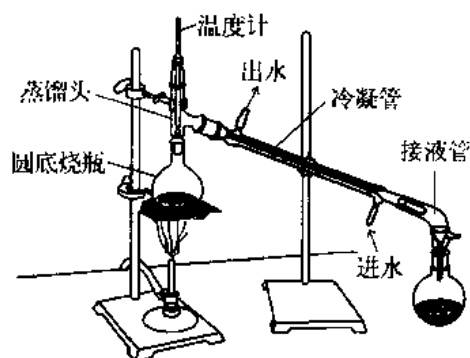


图 2.2.9 简单蒸馏装置(标准磨口仪器)

得的沸点会偏高。另一方面，蒸馏也不能进行得太慢，否则由于温度计的水银球不能为馏出液蒸气充分浸润而使读数偏低或不规则。蒸馏速度一般控制在每秒蒸出 1 滴 ~ 2 滴为宜。

(3) 观察沸点及收集馏液。进行蒸馏前，至少要准备两个接受器。因在到达物质的沸点前，常有沸点较低的液体先蒸出，这部分馏出液称为“前馏分”。前馏分蒸完，温度趋于稳定后，蒸出的就是较纯的物质，这时应更换一个洁净干燥的接受器接受。记下这部分液体开始馏出时和最后一滴时的温度读数，即是该馏分的沸程。在所需的馏分蒸出后，若维持原来的加热温度，就不会再有馏液蒸出，温度会突然下降，这时应停止蒸馏。即使杂质含量极少，也不要蒸干，以免蒸馏瓶破裂及发生其他意外事故。

蒸馏完毕，应先停火，然后停止通水，再拆除仪器。拆除仪器的程序和装配的程序相反。

2. 分馏

用普通蒸馏只能分离沸点相差较大的液体混合物，若要分离沸点相差不大的液体混合物，就必须采用分馏。

分馏的基本原理与蒸馏相似，不同的是在装置中将蒸馏头换成了分馏柱。液体在分馏柱中进行多次的气化和冷凝，也即相当于多次蒸馏。当沸腾的混合液体的蒸气进入分馏柱时，蒸气和分馏柱之间进行着一系列的热交换。由于柱外空气的冷却，混合物蒸气中部分较高沸点的组分被冷凝为液体而流回烧瓶中，在继续上升的蒸气中较低沸点的组分的含量就相对增加。冷凝液在往下回流的途中与上升的蒸气相遇，二者之间又进行热交换，使上升的蒸气中高沸点的组分又被冷凝下来，而低沸点的组分又继续上升。这样，在分馏柱中反复地进行着气化、冷凝、回流等程序。当分馏柱的效率足够高并操作正确时，在分馏柱上部溢出的蒸气就接近于低沸点的组分，烧瓶中高沸点的组分也逐渐增加，由此而达到分离的目的。

图 2.2.10 为简单分馏装置。操作时宜选用合适的浴液加热，液体沸腾后要注意调节浴温，使蒸气慢慢升入分馏柱。在有馏出液滴出后，调节浴温使得蒸出液体的速度控制在每 2 s ~ 3 s 1 滴，这样可以得到较好的分馏效果。待低沸点组分蒸完后，再渐渐升高温度。当第二个组分蒸出时，会使沸点迅速上升。实验室中常用的分馏柱见图 2.2.11。

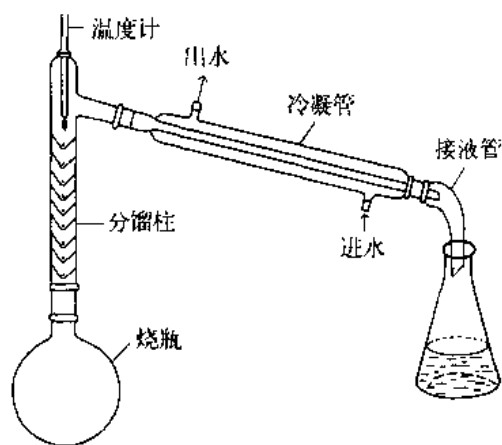


图 2.2.10 分馏装置

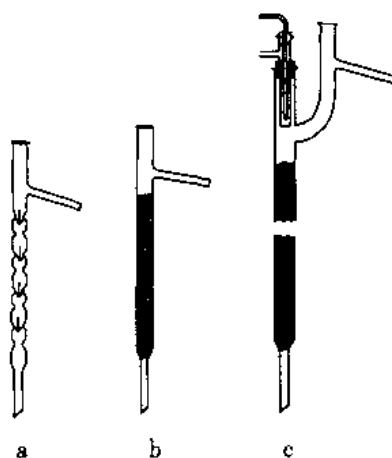


图 2.2.11 几种分馏柱

图 2.2.11 a 为韦氏(Vigreux)分馏柱, 是一根有很多呈犬牙交错的凹形的玻璃管。其优点是装配简单, 易于操作, 蒸馏过程中留在分馏柱中的液体少; 其缺点是分馏效率较低。

图 2.2.11 b 为装有填料的管式分馏柱。决定分馏效率的一个重要因素是填料的种类。

图 2.2.11 c 为图 2.2.11 b 的改良式, 由克氏分馏管及一支小型冷凝管组成。调节冷凝水的流速及上下移动冷凝管即可控制回流比(指在同一时间内返回蒸馏柱的液体量和馏出的液体量之比), 增加回流比可以提高对混合物的分离效率。

3. 水蒸气蒸馏

① 水蒸气蒸馏的原理

水蒸气蒸馏是分离和纯化有机物质的常用方法, 尤其是在反应产物中有大量树脂状杂质的情况下, 效果较一般蒸馏或重结晶为好。使用这种方法时, 被提纯物质应该具备下列条件: 不溶(或几乎不溶)于水; 在沸腾下与水长时间共存而不起化学变化; 在 100 °C 左右时必须具有一定蒸气压(一般不小于 1.33×10^3 Pa)。

当与水不相混溶的物质与水一起存在时, 根据道尔顿(Dalton)分压定律, 整个体系的蒸气压应为各组分蒸气压之和。对于二组分体系, 有:

$$p(\text{总}) = p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{B})$$

式中: $p(\text{总})$ 为总的蒸气压; $p(\text{H}_2\text{O})$ 为水的蒸气压; $p(\text{B})$ 为与水不相溶物质的蒸气压。当混合物中各组分蒸气压总和等于外界大气压时, 这时的温度即为混合物的沸点。因此, 混合物的沸点必定较任一个组分的沸点都低。那么, 在常压下应用水蒸气蒸馏, 就能在低于 100 °C 的情况下将高沸点组分与水一起蒸出来。

此法特别适用于分离那些在其沸点附近易分解的物质; 也适用于从难挥发物质或不需要的树脂状物质中分离出所需的组分。蒸馏时混合物的沸点保持不变, 直到其中一组分几乎全部蒸出, 温度才上升到留在瓶中液体的沸点。因混合物蒸气中各种气体分压 $[p(\text{A}), p(\text{B})]$ 之比等于它们的物质的量 $[n(\text{H}_2\text{O}), n(\text{B})]$ 之比, 即:

$$\frac{n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{B})} = \frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{B})} \quad \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{B})} = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{B}) \cdot n(\text{B})} = \frac{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{B}) \cdot p(\text{B})}$$

故这两种物质在馏出液中的相对质量(就是它们在蒸气中的相对质量)与它们的蒸气压和摩尔质量的乘积成正比。

利用水蒸气蒸馏来分离或提纯物质时, 要求此物质在 100 °C 左右时的蒸气压至少在 1.33×10^3 Pa。若被提纯物质的蒸气压为 1.33×10^2 Pa ~ 6.66×10^2 Pa, 其含量仅占 1%, 甚至更低, 为使这种物质在馏出液中的含量增高, 就要想办法提高此物质的蒸气压, 也就是要提高温度, 使蒸气的温度超过 100 °C, 即要利用过热水蒸气蒸馏。例如苯甲醛(沸点 178 °C)进行水蒸气蒸馏时, 在 97.9 °C 沸腾[这时 $p(\text{H}_2\text{O}) = 9.38 \times 10^4$ Pa, $p(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}) = 7.35 \times 10^3$ Pa], 馏出液中的苯甲醛占 32.1%。假如导入 133 °C 的过热蒸气, 这时苯甲醛的蒸气压可达 2.93×10^4 Pa, 因而只要有 7.19×10^4 Pa 的水蒸气压, 就可使体系沸腾。故有:

$$\frac{m(\text{H}_2\text{O})}{m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})} = \frac{7.19 \times 10^4 \times 18}{2.93 \times 10^4 \times 106} = \frac{41.7}{100}$$

这时馏出液中苯甲醛的含量就可达到 $\frac{100}{100+41.7} \times 100\% = 70.6\%$ 。

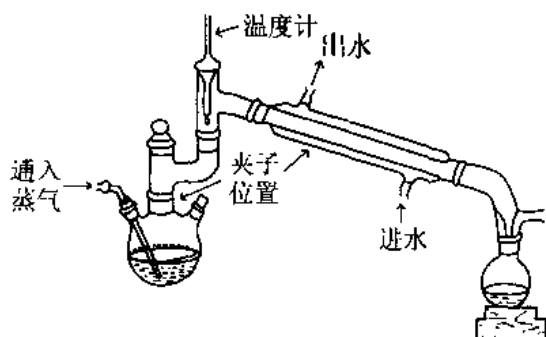


图 2.2.12 过热水蒸气蒸馏装置

一般实验室因缺乏现成的蒸气管道设备，所以常用大的圆底烧瓶或锥形烧瓶(1 000 mL)作水蒸气发生器，并带有一根长玻璃管，用作安全管以调节瓶内压力。使用时先在瓶内注入 $1/3 \sim 1/2$ 的水，放入 2 粒 ~ 3 粒沸石，可用电炉加热(如图 2.2.13)。

在三颈瓶中加入待分离混合溶液，按图 2.2.12 和图 2.2.13 所示安装好仪器。先通冷却水，然后打开水蒸气发生器和烧瓶之间的 T 形管上的弹簧夹，加热水蒸气发生器，使其产生水蒸气。当有水蒸气从 T 形管口冲出时，关紧弹簧夹，让水蒸气进入烧瓶中。在蒸馏过程中，为避免烧瓶内的温度过低而使水蒸气冷凝，可隔着石棉网小火加热蒸馏烧瓶。

在蒸馏过程中，应该仔细观察整个蒸馏系统是否畅通。若水蒸气发生器的安全管水面上升较高，说明蒸馏系统内的压力增高，此时应立即打开 T 形管上的弹簧夹，移开热源，检查蒸馏系统是否堵塞。此外，

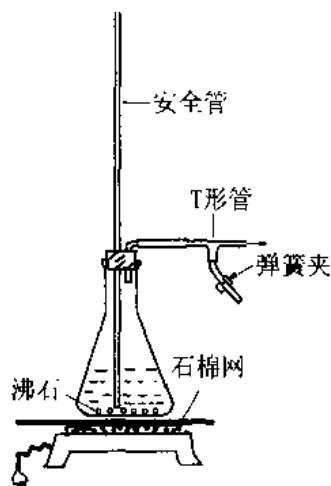


图 2.2.13 水蒸气发生器

若三颈瓶内的压力大于水蒸气发生器内的压力，则会产生倒吸现象，此时也应立即打开 T 形管的弹簧夹，移开热源，检查事故原因。整个蒸馏过程应控制蒸馏速度在每秒馏出 2 滴 ~ 3 滴为宜。

蒸馏完成后，打开 T 形管的弹簧夹，移开热源，并拆去蒸气导入管。在拆下冷凝管之前，必须使系统温度降至 80°C 以下。

下面介绍一种更为简便且十分有效的改良式水蒸气蒸馏装置。它只需用蒸馏瓶、恒压漏斗、冷凝管，按图 2.2.14 装配即可。将待提取或分离的混合物放于蒸馏瓶中，加入适量的水。加热蒸馏瓶使液体沸腾，蒸气经恒压漏斗的支管到达冷凝管。冷却后的液体即贮于漏斗筒里。如果被提取出来的物质密度小于水，分层后就浮于上层，而下层的水可通过活塞放回蒸馏瓶中重复使用。经过一段时间的循环，所要提取的物质就富集到漏斗的上层。如果提取出来的物

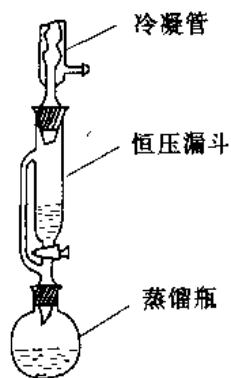


图 2.2.14 改良式水蒸气蒸馏装置

质密度大于水,则可预先在漏斗中加入适量的有机溶剂作为萃取剂,如乙酸乙酯、甲苯、乙醚等都是较理想的萃取溶剂。这样所要提取的物质就被萃取到上层,下层的水同样可以放回蒸馏瓶中重复循环。待蒸馏完毕,分出上层的有机相,通过蒸馏除去萃取剂即得所需萃取物。如果适当地调节蒸馏速度和水层流回蒸馏瓶的速度,使其大致相当,则可以达到连续操作的目的,从而节约看守的时间。

4. 减压蒸馏

① 减压蒸馏的原理

液体的沸点是指它的蒸气压等于外界大气压时的温度,所以液体沸腾的温度是随外界压力的降低而降低的。因而如用真空泵连接盛有液体的容器,使液体表面上的压力降低,即可降低液体的沸点。这种在较低压力下进行蒸馏的操作称为减压蒸馏。减压蒸馏常用于那些在常压下有较高沸点的液体有机物,或者那些加热未到常压沸点即已分解、氧化或聚合的液体有机物。

减压蒸馏时因物质的沸点与压力有关,故在进行减压蒸馏之前,应先查阅待蒸馏液体在所选择的压力下相应的沸点。当压力降到 $2\,666\text{ Pa}$ 时,大多数有机物的沸点都比常压下的沸点低约 $100\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。如苯甲醛在 $1.01 \times 10^5\text{ Pa}$ 时沸点为 $178\text{ }^{\circ}\text{C}$;当压力降至 $2.66 \times 10^3\text{ Pa}$ 时,相应的沸点为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

② 减压蒸馏的装置和操作

减压蒸馏装置由蒸馏部分、保护和量压部分及减压部分组成(图 2.2.15)。减压蒸馏一般使用双颈蒸馏烧瓶,并根据蒸出液体的沸点选择适当的热浴和冷凝管。热浴的温度一般控制在比液体的沸点高 $20\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右。多组分的蒸馏可采用多尾接液管。若用油泵减压,为了防止易挥发的有机溶剂、酸性物质和水进入油泵,在接受器和油泵之间必须安装安全瓶或 2 个 ~ 3 个吸收塔。可选择冰-水、冰-盐、冰、干冰等作为安全瓶的冷却剂。吸收塔依次为无水 CaCl_2 (或硅胶)吸收塔、 NaOH 吸收塔和石蜡片吸收塔。压力的测量一般用水银压力计。减压部分根据所需压力范围,可选择水泵、油泵等。水泵的最低压力可达 $933\text{ Pa} \sim 3\,333\text{ Pa}$,油泵的最低压力可达 133 Pa 以下。

将待蒸馏液体装入双颈蒸馏烧瓶中,不得超过蒸馏瓶容积的 $1/2$ 。按图 2.2.15 所示安装好仪器。

检查装置无误后,旋紧毛细管上的螺旋夹,将安全瓶上的安全阀打开,然后开动真空泵抽气,再逐渐关闭安全阀,从压力计上观察系统所达到的真空度。通入冷却水后,开始加热。控制蒸馏速度在每秒馏出 1 滴 ~ 2 滴,如果蒸馏速度太慢,可用玻璃棉、石棉绳或铝箔包裹双颈蒸馏烧瓶的接头。在整个蒸馏过程中都应注意

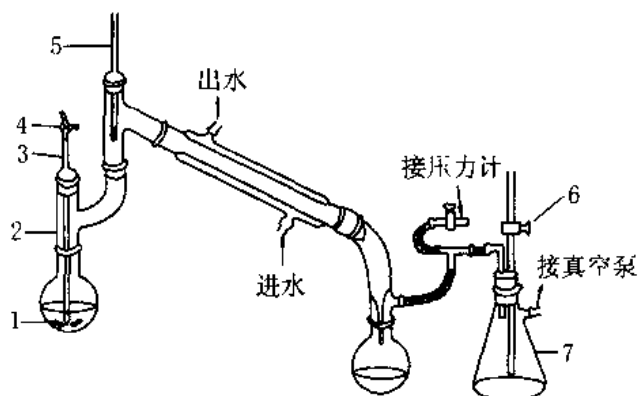


图 2.2.15 减压蒸馏装置

1. 沸石; 2. 双颈烧瓶; 3. 带毛细管的玻璃管;
4. 螺旋夹; 5. 温度计; 6. 安全阀; 7. 吸滤瓶

系统压力的变化,只要压力稳定,沸点是相对稳定的。如果压力有不正常增加,就应降低热源温度或将热源撤去,然后寻找原因。橡皮管漏气、玻璃磨口接头松动均会引起压力的升高,排除故障后方可重新开始蒸馏。记录下压力和沸点(例如苯甲醛在 2 666 Pa 时沸点为 75 °C)。用烧瓶收集馏分。

蒸馏完成后,应先切断热源,打开毛细管上的螺旋夹,稍冷却后再打开安全瓶上的安全阀,使系统内、外压力平衡后方可关闭真空泵。否则,由于系统的压力较低,油泵中的油或水泵中的水有吸入吸滤瓶或吸收塔的可能。此外,还应注意压力计的玻璃管不要被冲破。

实验 5 乙醇的蒸馏与沸点的测定

I. 实验目的

- (1)掌握简单蒸馏和分馏的操作技术。
- (2)掌握微量法测定沸点的方法。

II. 实验用品

仪器:圆底烧瓶、接液管、温度计、接受器、直形冷凝管、酒精灯、铁架台、沸点管、韦氏分馏柱、提勒管。

材料:小橡皮圈、沸石、乙醇。

III. 实验原理

- (1)水和乙醇沸点不同,用蒸馏或分馏技术,可将乙醇溶液分离提纯。
- (2)当溶液的蒸气压与外界压力相等时,液体开始沸腾。据此原理可用微量法测定乙醇的沸点。

IV. 实验步骤

1. 乙醇的蒸馏与分馏

(1)取 150 mL 40% 的乙醇样品,注入到 250 mL 磨口圆底烧瓶中,放入 2 粒~3 粒沸石。

(2)分别按照简单蒸馏(见图 2.2.9)和分馏(见图 2.2.10)装置图及注意事项安装好仪器。

(3)用酒精灯在石棉网下加热,并调节加热速度使馏出液体的速度控制在每秒 1 滴~2 滴。记录温度刚开始恒定而馏出第 1 滴馏液时的温度和最后 1 滴馏液流出时的温度。当具有此沸点范围(沸程)的液体蒸完后,温度下降,此时可停止加热,同时收集好除去前馏分后的馏液。千万不可将蒸

馏瓶里的液体蒸干,以免引起液体分解或发生爆炸。

(4)称量所收集馏分的质量或量其体积,并计算回收率。

2. 微量法测乙醇的沸点

沸点测定有常量法和微量法 2 种。常量法可借助简单蒸馏或分馏进行。微量法测定沸点(装置见图 2.2.16)是置 1 滴~2 滴乙醇样品于沸点管($\phi 5\text{ mm} \times 50\text{ mm}$)中,再放入 1 根

上端封闭的毛细管($\phi 1\text{ mm}$),然后将沸点管用小橡皮圈固定于温度计旁,放入提勒(Thiele)管的热浴中进行缓慢加热。加热时,由于毛细管中的气体膨胀,会有小气泡缓缓逸出。在到达该液体的沸点时,将有一连串的小气泡开始快速地逸出,此时可停止加热,使浴温自行降低,气泡逸出的速度即渐渐减慢。当气泡不再冒出而液体刚要进入毛细管的瞬间(即最后 1 个气泡开始缩至毛细管中时),表示毛细管内的蒸气压与外界压力相等,此时的温度即为该液体的沸点。

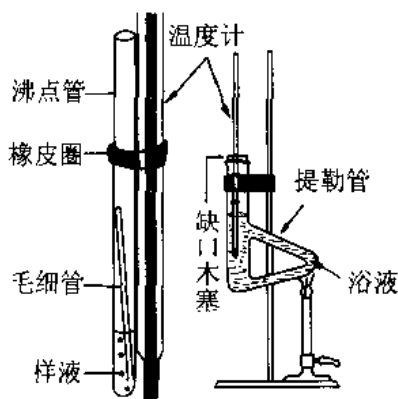


图 2.2.16 微量法测沸点装置

问题与讨论

- 5.1 蒸馏或分馏时,为什么先要在蒸馏烧瓶中加入 2 粒~3 粒沸石? 加入沸石有何作用?
- 5.2 若用微量法重复测定乙醇的沸点,沸点管中的样品是否需要更换? 为什么?

实验 6 苯甲醛的水蒸气蒸馏

I. 实验目的

- (1)掌握水蒸气蒸馏的原理和操作。
- (2)了解水蒸气蒸馏的特点和应用范围。

II. 实验用品

仪器:圆底三颈烧瓶、水蒸气发生器、U 形管、弹簧夹、温度计、铁架台、直形冷凝管、电炉、接管、接受器。

材料:沸石、苯甲醛溶液(市售)。

III. 实验原理

根据道尔顿分压定律推知,当水和不溶于水的高沸点化合物一起进行蒸馏时,馏分中高沸点组分和水的质量比等于它们的蒸气压与摩尔质量的乘积之比。对苯甲醛与水的混合馏液,有:

$$\frac{m(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{M(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}) \cdot p(\text{C}_7\text{H}_6\text{O})}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot p(\text{H}_2\text{O})}$$

据此可对液态苯甲醛进行分离提纯(参阅第 55 页“水蒸气蒸馏的原理”)。同时,若通入过热水蒸气,则能提高馏分中苯甲醛的含量。

IV. 实验步骤

(1)取 10 mL 苯甲醛倒入三颈烧瓶中,在水蒸气发生器中加入约 1/2 容积的水。

(2)按图 2.2.12 和图 2.2.13 及注意事项安装好仪器。

(3)通冷却水,打开水蒸气发生器和烧瓶之间 T 形管上的弹簧夹,加热水蒸气发生器,按前述过热水蒸气蒸馏法进行操作。

(4)当馏出液无明显油珠且澄清透明时,停止蒸馏。用分液漏斗将馏液中的苯甲醛和水分离。测量苯甲醛的体积,计算回收率。

问题与讨论

6.1 在 97.9 °C 时苯甲醛的蒸气压为 7 533 Pa,水的蒸气压为 93 792 Pa,计算用水蒸气蒸馏法提取苯甲醛时,馏出液中苯甲醛的理论含量。

实验 7 苯甲醛的减压蒸馏

I. 实验目的

掌握减压蒸馏的原理和方法。

II. 实验用品

仪器: 开氏(Claisen)蒸馏瓶、水银压力计、直形冷凝管、安全瓶、温度计、真空泵、接液管、弹簧夹、接受器、酒精灯。

材料: 苯甲醛溶液(市售)。

III. 实验原理

常压下苯甲醛的沸点较高(178 °C),使用减压蒸馏可使它在低于常压下的沸腾温度时沸腾,便于提纯和分离。

IV. 实验步骤

(1) 将一定量的苯甲醛溶液倒入开氏蒸馏瓶中(不得超过蒸馏瓶容积的 1/2), 按图 2.2.15 安装好仪器。

(2) 按前述减压蒸馏法进行蒸馏操作, 记录压力和沸点值, 收集纯液体。

(3) 蒸馏完毕, 按操作规程停止实验。

问题与讨论

7.1 在什么情况下用减压蒸馏?

7.2 减压蒸馏的装置应注意什么问题?

7.3 选择真空泵的一般根据是什么?

(三) 萃取技术

萃取是利用物质在 2 种不互溶(或微溶)的溶剂中溶解度或分配比的不同来达到分离、提取或纯化的目的的。应用萃取法可以从混合物中提取所需物质, 也可以洗去混合物中的少量杂质。萃取方法随着被萃取物质形态的不同, 可分为液-液萃取和液-固萃取。

1. 基本原理

设某溶液(液态混合物)由某溶质和溶剂 A 组成, 选择另一与 A 不相混溶而又具有不同密度的溶剂 B(萃取剂), 用振荡搅拌等方法, 与该溶液充分混和。这时溶质就会部分地从溶剂 A 转入溶剂 B, 达到平衡后, 溶质在这两种溶剂中的物质的量浓度之比叫做分配系数, 以 K 表示:

$$K = \frac{c(A)}{c(B)}$$

式中: $c(A)$ 是溶质在溶剂 A 中的浓度; $c(B)$ 是溶质在溶剂 B 中的浓度。达到分配平衡后, 将两溶剂分开, 然后在溶剂 A 中再加入纯的溶剂 B, 于是残存在溶剂 A 中的溶质又会在溶剂 A 与 B 之间分配。这样经过若干次萃取, 就可将绝大部分溶质从溶剂 A 转移到溶剂 B 中。利用分配定律的关系, 可以算出经过萃取后溶质的剩余量及萃取效率:

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV}{KV + S} \right)^n \quad \text{萃取效率} = \frac{m_0 - m_n}{m_0} \times 100\%$$

式中: m_0 为萃取前溶质的总量; m_n 为萃取 n 次后溶质的剩余量; K 为分配系数; S 为萃取剂的体积; n 为萃取次数; V 为原溶液的体积。

萃取的目的是要使原溶液中被萃取化合物的剩余量 m_n 减少, m_n 越小, 萃取效率就越高。由上式可见, 因 $KV/(KV + S)$ 总是小于 1, 萃取次

数 n 越大, m_n 就越小。从而说明, 使用同体积的溶剂, 分多次萃取要比一次萃取的效果好得多。

2. 液-液萃取

液-液萃取常用的工具是分液漏斗。选择一个比被萃取液大 1 倍~2 倍体积的分液漏斗。在活塞上涂少许凡士林, 转动活塞使其均匀透明。然后检查盖子和活塞是否严密, 以防分液漏斗在使用过程中发生泄漏。分液漏斗的盖子最好能用细绳子(或橡皮筋)套扎在漏斗身上, 以免滑出打碎或调错。放在烘箱中烘时, 应将盖子和活塞取下。

操作时, 以右手手掌顶住漏斗口玻璃塞子, 手指(根据漏斗的大小)可握住漏斗颈部或本身; 左手握住漏斗的活塞部分, 大拇指和食指按住活塞柄, 中指垫在塞座下边, 振摇时将漏斗稍倾斜, 漏斗的活塞部分向上, 这样便于活塞放气(如图 2.2.17 a 所示)。开始振荡时要慢, 并不时将漏斗尾部向上倾斜, 打开活塞排气, 以除去振荡时产生的气体(见图 2.2.17 b)。重复上述操作, 直到放气时压力很小为止。如不排气, 漏斗中压力很大, 盖子可能被顶出而出现漏液。振荡 3 min~5 min, 将分液漏斗置于铁圈上静置, 待溶液分层后, 打开盖子, 旋转活塞, 将下层液从漏斗下口缓缓放出, 而上层液则需从漏斗上口倒出。萃取次数决定于分配系数大小, 一般为 3 次~5 次。分液漏斗用后要立即用水冲洗干净, 盖子用薄纸包好塞回去。

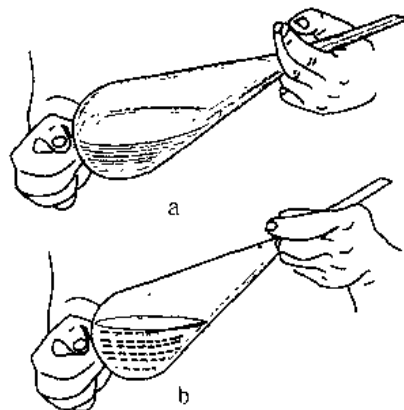


图 2.2.17 分液漏斗的使用
a. 握姿和振摇; b. 排气

3. 液-固萃取

用液体溶剂从固体中提取物质, 称为液-固萃取。如从花生中提取脂肪和从茶叶中提取咖啡碱等实验就属液-固萃取。脂肪提取器[索氏(S Soxhlet)提取器]是实验室中常使用的萃取装置(如图 2.2.18)。它利用了溶剂回流和虹吸的原理, 使固体物质不断地被新的纯溶剂萃取, 因而萃取效率较高。

在萃取之前, 先把固体物质研细、烘干, 然后放入滤纸筒内, 轻轻压实, 盖上滤纸, 放入提取筒中。若作定量分析, 样品粉末需用无灰滤纸仔细包裹, 再用脱脂棉线包扎(勿使粉末外漏)后放入提取筒内。把溶剂加到烧瓶内, 装上冷凝管, 加热使溶剂回流。回流的溶剂聚集在提取筒中, 浸泡待萃取的固体物质, 当提取筒中的液面超过虹吸管顶端后, 萃取液自动流入烧瓶中, 萃取出部分物质。再蒸发溶剂, 经过多次的循环往复, 直到萃取物质大部分被提出为止。提取液经浓缩后, 再用蒸馏等方法将萃取物质从溶液中分离出来。

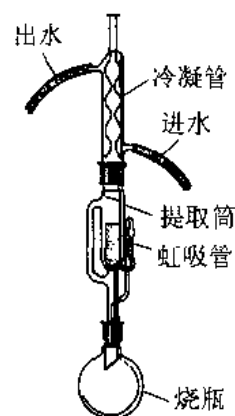


图 2.2.18 脂肪提取器

实验 8 从乙酸的水溶液中萃取乙酸

I. 实验目的

- (1) 掌握萃取的原理和液-液萃取的操作方法。
- (2) 了解萃取次数与萃取效率的关系。

II. 实验用品

仪器：分液漏斗、锥形瓶、吸量管、碱式滴定管、量筒。

药品：乙醚、酚酞及 NaOH。

材料：乙酸。

III. 实验原理

乙醚与水不相溶，且能较大量溶解乙酸，利用分配原理，乙醚能从乙酸水溶液中萃取乙酸。

IV. 实验步骤

用吸量管准确吸取 10 mL 5% 乙酸水溶液，放入分液漏斗中，加入 30 mL 乙醚，振荡混合物以萃取乙酸。静置分层后，将下层水溶液放到 50 mL 锥形瓶中，加入 2 滴~3 滴酚酞指示剂，然后用 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定到终点，记录 NaOH 的用量。

V. 结果计算

- (1) 用 30 mL 乙醚 1 次萃取后留在水中乙酸的物质的量及质量分数。
- (2) 用 30 mL 乙醚分 3 次(即每次 10 mL)萃取后留在水中乙酸的物质的量及质量分数(萃取和测定方法与第 1 次萃取相同)。

根据计算结果，比较两者的萃取效率。

问题与讨论

- 8.1 影响萃取效率的因素有哪些?怎样选择合适的萃取剂?
- 8.2 一个分液漏斗内盛有苯和水，请问水在哪一层?为什么?水层和苯层应分别从何处放出?

(四) 升华技术

某些物质在固态时具有相当高的蒸气压，当加热时，不经过液态而直

接气化, 蒸气冷却又直接冷凝成固体, 这个过程称为升华。通过升华可以除去不挥发性杂质, 或分离不同挥发度的固体混合物, 并可得到高纯度的产物。一般说来, 对称性较高的固态物质具有较高的熔点, 且在熔点温度下有较高的蒸气压, 易于用升华来提纯。

为了了解控制升华的条件, 有必要研究固、液、气三相平衡。图 2.2.19 中, ST 表示固相与气相平衡时固体的蒸气压曲线, TW 是液相与气相平衡时液体的蒸气压曲线。两曲线在 T 处相交, 此点即为三相点。在此点, 固、液、气三相可同时并存。 TV 曲线表示固相、液相两相平衡时的温度和压力, 它指出了压力对熔点的影响。这条曲线和其他两曲线在 T 处相交。

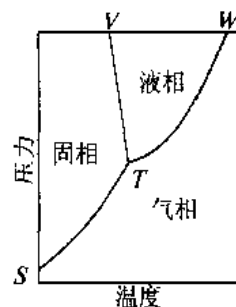


图 2.2.19 物质三相平衡图

在三相点温度以下, 物质只有固、气两相, 若降低温度, 蒸气就不经过液态而直接变成固态; 若升高温度, 固态也不经过液态而直接变成蒸气。因此, 一般的升华操作皆应在三相点温度以下。

若某物质在三相点温度以下的蒸气压很高, 因而气化速率很大, 就很容易地从固态变为蒸气。而且, 这种物质的蒸气压随温度降低而下降又非常显著, 稍降低温度即能由蒸气直接转变成固态, 故此物质易在常压下用升华方法来纯化。

有些物质在三相点时的平衡蒸气压比较低, 则升华的收率也低, 为提高收率, 可采用减压升华技术。

1. 常压升华

图 2.2.20 a 是常压下常用的简易升华装置, 它由蒸发皿和漏斗(颈部用棉花轻塞)组成。欲升华的物质研碎后放入蒸发皿中, 上面盖一张穿有许多小孔的滤纸(能让蒸气通过), 取大小合适的玻璃漏斗倒置在滤纸上面作为冷凝面。

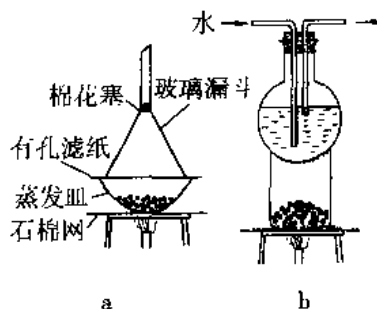


图 2.2.20 常压升华装置

在石棉网下缓慢加热, 欲升华物质的蒸气通过滤纸孔上升, 冷却后凝结在滤纸上或漏斗的冷凝面上。较大量物质的升华可用图 2.2.20 b 所示的装置。把欲升华的物质放入烧杯内,

用通水冷却的圆底烧瓶作为冷凝面, 使欲升华物质的蒸气在烧瓶底部凝结成晶体并附着在瓶底上。

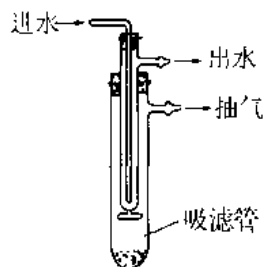


图 2.2.21 减压升华装置

2. 减压升华

图 2.2.21 是减压升华的装置。把欲升华的物质(升华前要充分干燥)放在吸滤管内, 吸滤管上装有指形冷凝管, 内通冷却水使升华的物质冷凝于指形冷凝管的表面。通常用油浴加热, 并视具体情况用真空泵或水泵抽气减压。

实验9 硫的升华

I. 实验目的

- (1)了解硫的升华现象。
- (2)掌握升华的基本原理和操作。

II. 实验用品

仪器：大试管、石棉网、烧杯、铁三角、玻璃毛细管、酒精灯。

材料：粉状硫黄。

III. 实验原理

固态硫有较高的蒸气压，可由固态产生蒸气，冷却后又成为固体。据此可用升华技术提纯硫黄。

IV. 实验步骤

如图 2.2.22 所示(亦可按图 2.2.20 装置升华)，将试管装好，加入硫黄 1 g，用热水浴加热几分钟至几十分钟，硫黄就挥发产生无色的硫黄蒸气。这时，如把温度较低的毛细管插到试管中，硫黄蒸气就在毛细管表面凝结，成为小的硫黄颗粒附着在上面。

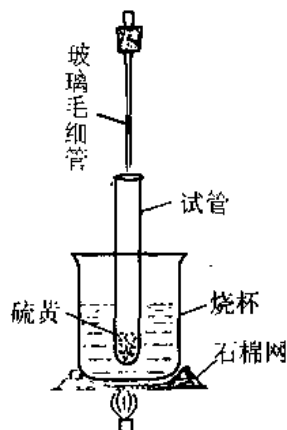


图 2.2.22 硫的升华

问题与讨论

- 9.1 在升华操作中,加热温度能否超过被升华物质的熔点?为什么?
- 9.2 具备什么条件的物质能用升华操作来分离提纯?

(五) 色谱分离技术

色谱法(chromatography)是分离、纯化和鉴定有机化合物的重要方法之一。色谱法开始时仅用于分离有色化合物，由于显色方法的引入，现已广泛应用于无色化合物的分离和鉴定。色谱法按其分离原理可分为吸附色谱、分配色谱、离子交换色谱及排阻色谱等；根据操作条件的不同，又可分为柱色谱(LCC)、薄层色谱(TLC)、纸色谱(PC)、气相色谱(GC)及高效液相色谱(HPLC)等。

1. 基本原理及应用

色谱法的基本原理是利用混合物各组分在某一物质中的吸附或溶解性能(分配系数)的不同,或其亲和性能的差异,使混合物的溶液流经该种物质进行反复的吸附或分配作用,从而使各组分分离。

吸附色谱主要是以氧化铝、硅胶等为吸附剂,将一些物质从溶液中吸附到它的表面上,而后用溶剂洗脱或展开,利用不同化合物受到吸附剂的不同吸附作用和它们在溶剂中不同的溶解度而达到分离的目的。吸附色谱分离可采用柱色谱和薄层色谱两种方式。

分配色谱主要利用混合物的组分在两种不相溶的液体中分配系数不同而将各组分分离,它相当于一种连续性溶剂萃取方法。固定在柱内的液体叫做固定相,用于冲洗的液体叫做流动相。为了使固定相固定在柱内,需要一种固体如纤维素、硅胶或硅藻土等来吸住它,这种固体称为载体或担体。载体本身对分离不起作用,只是用来使固定相停留在柱内,分离时,也是先将含有固定相的载体装在柱内,加入样品溶液后,用适当的溶剂洗脱。在洗脱过程中,移动相和固定相发生接触,由于样品各组分在两个相之间的分配系数不同,因此被流动相带着移动的速度也不同,易溶于流动相的组分移动得较快,而在固定相中溶解度大的组分就移动得较慢,因此得到分离。分配色谱也可采用柱色谱和薄层色谱两种方式,纸色谱也属于分配色谱。

色谱法在有机化学中的应用包括以下几方面:

(1)分离混合物。一些结构类似和物理性质、化学性质相似的混合物,若应用化学方法分离很困难,可应用色谱法分离。

(2)精制提纯化合物。有机化合物中含有少量结构类似的杂质,不易除去时,可利用色谱法分离提纯。

(3)鉴定化合物。在条件完全一致的情况下,纯的化合物在薄层色谱或纸色谱中都会呈现一定的移动距离,称为比移值(R_f)。所以利用色谱法可以鉴定化合物的纯度或确定两种性质相似的化合物是否为同一化合物。但影响比移值的因素很多,如薄层的厚度,吸附剂颗粒的大小、酸碱性、活性等级、展开剂的纯度、组成、挥发性以及外界温度等。所以要获得重现的比移值就比较困难。因此,在测定某一样品时,通常用已知样品作对照。

(4)观察一些化学反应是否完成。可以利用薄层色谱或纸色谱观察原料色点的逐步消失,以证明反应完成与否。

2. 柱色谱

柱色谱常用的有吸附色谱和分配色谱2种。吸附色谱常用氧化铝和硅胶为吸附剂;分配色谱以硅胶、硅藻土或纤维素为载体,以吸附较大量的液体作为固定相。下面主要介绍以氧化铝为吸附剂的柱色谱分离法。

① 吸附剂

常用的吸附剂有氧化铝、硅胶、氧化镁、碳酸钙和活性炭等。一般多用氧化铝,商品有专供色谱用的氧化铝。柱色谱用的氧化铝以通过100目~150目筛孔的颗粒为宜,颗粒太粗,

溶液流出太快,分离效果不好;颗粒太细,表面积大,吸附能力高,但溶液流速太慢。因此应根据实际需要而定。供色谱使用的氧化铝有酸性、中性和碱性3种。

碱性氧化铝:其水提取液的pH值为9~10。它适用于碳氢化合物、生物碱及其他碱性化合物的分离。

中性氧化铝:其水提取液的pH值为7.5。中性氧化铝应用最广,适用于醛、酮、醌以及酯类化合物的分离。

酸性氧化铝:其水提取液的pH值为4~4.5。它适用于有机酸类的分离。

氧化铝的活性分为5级(I级~V级) I级的吸附作用很强,V级的吸附作用很弱。所以一般常采用II级和III级。

多数吸附剂都能强烈地吸水,而且被吸附的水还不易被其他化合物置换。因此,吸水后可使其活性降低,且降低的程度与含水量有关。如氧化铝放在高温炉(350℃~400℃)烘烤3h,得无水物,加入不同量的水分,即可得到不同等级活性的氧化铝(参见表2.2.2)。例如,要制备III级氧化铝,在无水氧化铝中加入6%的水即成。

表 2.2.2 吸附剂的活性和含水量的关系

活性等级	I	II	III	IV	V
氧化铝加水量/%	0	3	6	10	15
硅胶加水量/%	0	5	15	25	38

②溶质的结构和吸附能力

化合物的吸附性和它们的极性成正比,若化合物分子中含有极性较大的基团,其吸附性较强。氧化铝对各种化合物的吸附能力按下列顺序递减:

酸、碱>醇、胺、硫醇>酯、醛、酮>芳香族化合物>卤代物、醚>烯>饱和烃

②溶解样品的溶剂

溶剂的选择是重要的一环,选择溶剂时,通常要注意以下几点:

(1)溶剂要纯,溶剂和氧化铝不能起化学反应。

(2)溶剂的极性应比样品小一些,如果大了样品不易被氧化铝吸附。

(3)溶剂对样品的溶解度不能太大,否则影响吸附;也不能太小,否则溶液的体积增加,易使色谱分散。

(4)有时可使用混合溶剂,如有的组分含有较多的极性基团,在极性小的溶剂中溶解度太小,就可先选用极性较大的溶剂溶解,而后加入一定量的非极性溶剂,这样既降低了溶液的极性,又减少了溶液的体积。

①洗脱剂

样品吸附在氧化铝柱上后,用合适的溶剂进行洗脱,这种溶剂称为洗脱剂。如果用溶解样品的溶剂来冲洗柱而不能达到分离的目的,可改用其他溶剂。一般极性较大的溶剂影响样品和氧化铝之间的吸附,容易将样品洗脱下来,达不到将样品分离的目的。因此,常使用一系列极性渐次增大的溶剂。常用洗脱溶剂的极性按以下顺序递增:

己烷、石油醚<环己烷<四氯化碳<三氯乙烯<二硫化碳<甲苯<苯<二氯甲烷<

三氯甲烷 < 乙醚 < 乙酸乙酯 < 丙酮 < 丙醇 < 乙醇 < 甲醇 < 水 < 吡啶 < 乙酸

⑤ 操作步骤

(1) 装柱。色谱柱的大小视处理量而定(见表 2.2.3), 装置如图 2.2.23 所示。先用洗液洗净色谱柱, 用清水清洗后再用蒸馏水清洗, 干燥。在玻璃管底铺一层玻璃棉或脱脂棉, 轻轻塞紧, 再在脱脂棉上盖一层厚约 0.5 cm 的石英砂(或用一片比柱直径小的滤纸代替), 而后将氧化铝装入柱内。装柱的方法可分为湿法和干法两种:

表 2.2.3 色谱柱大小、吸附剂量及样品质量

样品质量/g	吸附剂量/g	柱的直径/mm	柱高/mm
0.01	0.3	35	300
0.10	3.0	75	600
1.00	30.0	160	1 300
10.00	300.0	350	2 800

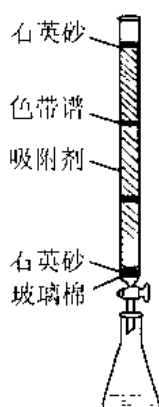


图 2.2.23 柱色谱装置

1) 湿法装柱。将备用的溶剂装入管内约为柱高的 3/4, 然后将氧化铝和溶剂调成糊状, 慢慢地倒入管中。此时应将管的下端活塞打开, 控制流出速度为每秒 1 滴。用木棒或套有橡皮管的玻璃棒轻轻敲击柱身, 使装填紧密。当装入量为柱的 3/4 时, 再在上而加一层 0.5 cm 的石英砂或一小圆片滤纸, 以保证氧化铝上端顶部平整, 不受流入溶剂干扰。操作时应保持流速, 注意不能使液面低于石英砂的上层, 以免柱身干裂。同时, 在装填过程中要赶走气泡, 否则, 易形成“涡流”, 影响组分的分离。

2) 干法装柱。在管的上端放一干燥漏斗, 使氧化铝均匀地经干燥漏斗慢慢装入管中, 中间不应间断, 时时轻轻敲打柱身, 使装填均匀。全部加入后, 再加入溶剂, 使氧化铝全部润湿。此法虽较简便, 但不及湿法装柱好。湿法易于装填紧密, 且气泡也易赶出。

(2) 加样。把要分离的样品配制适当浓度的溶液。在加样前, 先将氧化铝上多余的溶剂放出, 直到柱内液体表面到达氧化铝表面, 然后沿管壁加入样品溶液。注意不要使溶液把氧化铝冲松浮起, 样品溶液加完后, 开启下端活塞, 使液体慢慢放出, 至溶剂液面和氧化铝表面相齐(勿使氧化铝表面干燥)即可用溶剂洗脱。

(3) 洗脱和分离。在洗脱和分离的过程中要继续不断地加入洗脱剂。在整个操作中勿使氧化铝表面的溶液流干, 一旦流干, 再加溶剂, 易使氧化铝柱产生气泡和裂缝, 影响分离效果。经过柱分离后洗脱液的收集, 如样品各组分有颜色, 在氧化铝柱上可直接观察, 洗脱后可分别收集各个组分。但在多数情况下, 化合物没有颜色, 收集洗脱液时, 多采用等份收集, 每份洗脱剂的体积随所用氧化铝的量及样品的分离情况而定。一般若用 50 g 氧化铝, 每份洗脱液的体积常为 50 mL。如洗脱液极性较大或样品的各组分结构相近似, 每份收集量要小。要控制洗脱液的流出速度, 一般不宜过快, 太快了柱内交换来不及达到平衡, 因而影响分离效果。由于氧化铝表面活性较大, 有时可能促使某些成分破坏, 所以应尽量在一定时间

内完成一个柱色谱的分离,以免样品在柱上停留的时间过长而发生变化。

3. 纸色谱

纸色谱属于分配色谱。它与吸附色谱分离的原理不同,不是以滤纸的吸附作用为主,而是以滤纸为载体,滤纸所吸附的水作为固定相,展开剂作为流动相,根据样品各成分在两相溶剂中分配系数的不同而分离的。

纸色谱具有操作简单、分离效能较高、所需仪器设备廉价、应用范围广等特点,因而在有机化学、分析化学、生物化学等方面得到应用,尤其对亲水性较强的成分如酚和氨基酸的分离应用较多。但其缺点是所费时间较长。

纸色谱的操作步骤如下:

① 选择滤纸

滤纸应厚薄均匀,全纸平整无折,滤纸纤维松紧适合。将滤纸切成纸条,大小可自行选择,一般约为 $50\text{ mm} \times 150\text{ mm}$, $50\text{ mm} \times 200\text{ mm}$, $50\text{ mm} \times 300\text{ mm}$ 或 $80\text{ mm} \times 500\text{ mm}$ 。操作时手只允许接触滤纸的顶端。

在距滤纸一端 10 mm 处用铅笔画一条终点线,在距滤纸另一端 20 mm 处轻轻画一起点线和点样标记,靠其外缘约 10 mm 再画一条剪纸线(图 2.2.24 a)。

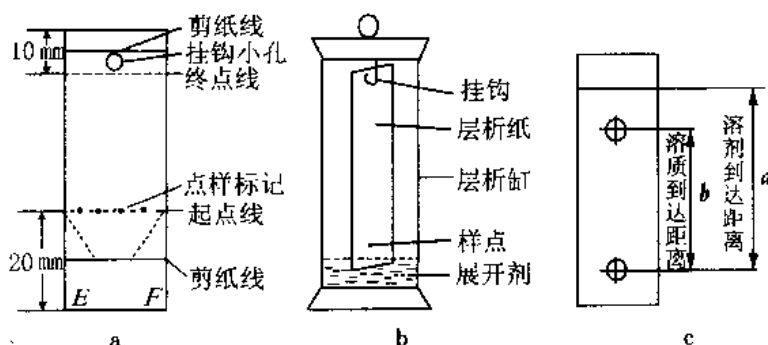


图 2.2.24 纸色谱装置

a. 层析纸的准备; b. 层析缸; c. 纸色谱展开图

① 选择展开剂

根据被分离物质的不同选用合适的展开剂。展开剂

应对被分离物质有一定的溶解度,溶解度太大,被分离物质会随展开剂跑到前沿;溶解度太小则被分离物质留在原点附近,使分离效果不好。此外,展开剂的选择不仅与被分离化合物的性质有关,而且也受固定相左右。选择展开剂时应注意下列几点:

(1)对能溶于水的化合物。若以吸附在滤纸上的水作固定相,则应选择与水能混溶的有机溶剂(如醇类等)作展开剂。

(2)对难溶于水的极性化合物。若以非水极性溶剂如 N, N -二甲基甲酰胺等作固定相,则应选择不能与固定相混溶的非极性溶剂如环己烷、苯、四氯化碳、氯仿等作展开剂。

(3)对不溶于水的非极性化合物。若以非极性溶剂如液体石蜡、 α -溴萘等作固定相,应选择极性溶剂如水、含水的乙醇、含水的酸等作展开剂。

以上几点只是选择展开剂的一般原则。要选择合适的展开剂,还必须查阅有关资料,并通过试验验证。通常使用的展开剂不是单一的。

① 点样

取少量试样,用水或易挥发的有机溶剂(如乙醇、丙酮、乙醚等)将它完全溶解,配制成约 1% 的溶液。用毛细管吸取少量试样溶液,在滤纸上按点样标记分别点样,控制点样直径

在 2 mm 左右, 每个样点相距 10 mm ~ 20 mm。如果溶液太稀, 一次点样不够, 可以重复几次, 但重复点样时, 必须待已点样品的溶剂挥发掉, 并要点在同一位点的中心上。然后将其晾干或在红外灯下烘干。等样点干燥后, 沿图 2.2.24 a 中的 EF 线剪去下端部分, 并沿虚线剪去两斜角。

① 展开

下层析缸中注入展开剂, 将点样后的滤纸(层析纸)悬挂在层析缸中, 让展开剂蒸气饱和 10 min。再将点有试样的一端浸入展开剂液面约 6 mm 处, 但试样斑点的位置必须在展开剂液面之上, 见图 2.2.24 b。当展开剂到达前沿线时, 停止展开, 取下滤纸。

① 显色

如果化合物本身有颜色, 就可直接观察到斑点; 如本身无色, 可在紫外灯下观察有无荧光斑点, 也可在溶剂蒸发后, 用合适的显色剂喷雾显色, 用铅笔画出斑点的位置。对于未知样品显色剂的选择, 可先取样品溶液一滴, 点在滤纸上, 而后滴加显色剂, 观察有无色点产生。

① 计算比移值(R_f)

混合物中各物质在滤纸上随溶剂移动的相对距离(图 2.2.24 c), 称为比移值(R_f)。比移值的计算如下式:

$$R_f = \frac{\text{溶质最高浓度中心至原点中心的距离}}{\text{溶剂前沿至原点中心的距离}} = \frac{b}{a}$$

当温度、滤纸质量和展开剂等都相同时, 某化合物的比移值是一个特有的常数, 故可作为定性分析的依据。由于影响比移值的因素很多, 实验结果常与文献值不符, 因此在测定 R_f 值时, 常在同一张滤纸上用标准样品点样作对照。如果测定样品和标准样品的 R_f 值相同, 则可视作同一化合物。

4. 薄层色谱

薄层色谱法是把固定相均匀地涂在一块玻璃板或塑料板上, 形成一定厚度的薄层并使其具有一定的活性, 在此薄层上进行色谱分离。它具有展开快、分离效能高、灵敏度高、耐腐蚀等特点, 比纸色谱的应用更广泛。

薄层色谱按其分离机理可分为吸附薄层色谱、分配薄层色谱、离子交换色谱及排阻薄层色谱等。但用得较多的是吸附薄层色谱。

① 薄层色谱用的吸附剂和支持剂

薄层色谱固定相大致与柱色谱相同, 但薄层色谱固定相颗粒更细, 分离效能更高。常用的固定相有硅胶、氧化铝、硅藻土、纤维素等。

硅胶是无定形多孔性的物质, 略具酸性, 适用于酸性和中性化合物的分离和分析。薄层色谱用的硅胶分为: 硅胶 H——不含粘合剂; 硅胶 G——含煅石膏粘合剂; 硅胶 HF_{254} ——含荧光剂, 可在波长 254 nm 的紫外线下观察荧光; 硅胶 GF_{254} ——含有煅石膏和荧光剂。

薄层色谱用的氧化铝也可分为氧化铝 G、氧化铝 GF_{254} 及氧化铝 HF_{254} 。

粘合剂除煅石膏($CaSO_4 \cdot 5H_2O$)外, 还可用淀粉、羧甲基纤维素钠。加粘合剂的薄板为硬

板,不加粘合剂的称为软板。

薄层吸附色谱和柱吸附色谱一样,化合物的吸附能力和它们的极性成正比,具有较大极性的化合物吸附较强,因而 R_f 值就小。因此利用化合物极性的不同,将它们分离开。

② 薄层色谱的操作步骤

(1)制板。制板前先选好材料,一般用玻璃板,其表面必须平整光滑,洗净不挂水珠。根据被分离组分的性质及要求,可选用不同尺寸的板,定性鉴定可用 $180\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的板,制备纯品可选用较大的板,如 $180\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 或 $200\text{ mm} \times 200\text{ mm}$ 的板。

根据试样的性质和分析要求,选定吸附剂。下面以硅胶为例具体说明制板的操作方法。

1)倾注法。将 $180\text{ mm} \times 160\text{ mm}$ 平板玻璃放在平台桌面上,取 5 g 硅胶放入 50 mL 小烧杯中,加 10 mL 水,用小玻璃棒在 $1\text{ min} \sim 1.5\text{ min}$ 内搅拌成均匀糊状,将糊状硅胶迅速倾注在平板玻璃板上,用玻璃棒铺平,轻轻振动玻璃板,使硅胶均匀。风干,于 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活化 45 min ,取出,置干燥器中备用。

2)括平法。将一平板玻璃($180\text{ mm} \times 80\text{ mm}$,厚 2 mm)置于平台桌上,在长条方向的两边放两条厚 3 mm 的玻璃片为边,按比例将硅胶调成糊状,并迅速倒在平板玻璃上,用有机玻璃尺沿一个方向把硅胶括平,使之成一薄层,去掉两边的玻璃条,轻轻振动玻璃板。风干,于 $105\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 活化 45 min ,取出置于干燥器中备用。

3)涂布器制板法。市售的薄层涂布器类型很多,比手工制作操作简单,制成的板质量好。图 2.2.25 是一种涂布器装置的示意图。

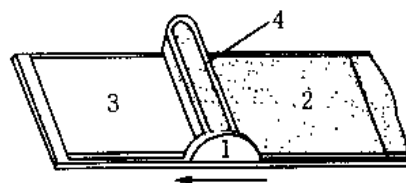


图 2.2.25 薄层涂布器示意图

1. 涂布槽; 2. 吸附剂; 3. 玻璃板; 4. 狭缝

(2)点样。在经过活化的薄层板一端的 $15\text{ mm} \sim 20\text{ mm}$ 处用铅笔(或毛细管)按图 2.2.26 a 轻轻地作

起点标记(即原点),注意不要碰破硅胶薄层。在板的另一端 $10\text{ mm} \sim 15\text{ mm}$ 处画一条线(即终点)。

然后用毛细管移取样品溶液,垂直地轻轻地点在原点标记上,毛细管在板上接触时间不宜过长,否则样点

太大会影响色谱效果。一般样点直径控制在 $2\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ 为宜。如果溶液太稀,一次点样不够,可以重复点样几次。但重复点样时,必须待已点样品的溶剂挥发掉,并要点的中心上。

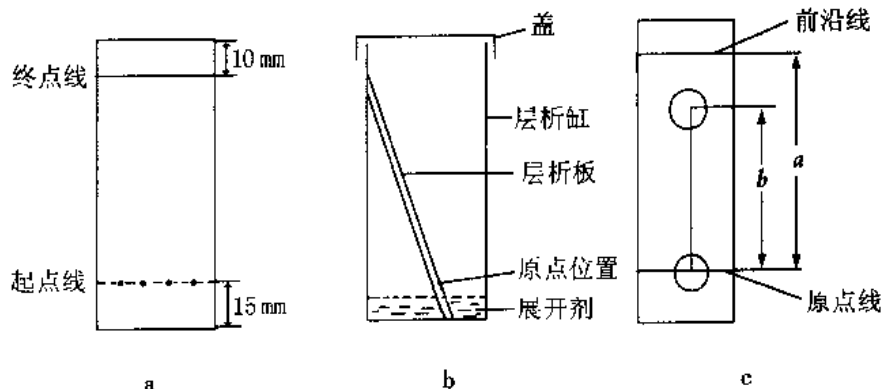


图 2.2.26 薄层层析

a. 层析板; b. 层析缸(侧面图); c. 展开图

(3)展开。样品的展开需在有盖的容器中进行。先将选择好的展开剂倒入层析缸内,使层

析缸内被展开剂的蒸气饱和 5 min ~ 10 min 后, 将点过样的薄层板按图 2.2.26 b 放入层析缸展开, 放板时必须小心, 不要碰破吸附层。另外, 样点不能浸入缸内的溶剂中。当溶剂上升到薄层板的前沿(即终点线)时, 取出薄层板, 停止展开。将薄层板平放晾干后即可显色。

(4) 显色。如果样品中各物质有颜色, 在展开后就可以清楚地看到各个色斑。如果本身无色, 看不到斑点, 可把层析板放在紫外灯下观察有无荧光斑点, 也可用合适的显色剂喷雾显色。显色后, 用铅笔画出斑点位置(参见图 2.2.26 c)。

(5) 计算比移值(R_f):

$$R_f = \frac{b}{a}$$

各物质的 R_f 值与所用的吸附剂、溶剂、吸附层的厚度以及点样的相对量等因素有关, 所以在薄层上要获得重现的 R_f 值, 必须条件一致。常在同一薄层板上并列点上待测样品和已知标准样品同时进行层析, 通过两者 R_f 值的比较, 可以对样品作出定性鉴定; 还可以比较未知物和标准物的色斑大小或颜色深浅作半定量甚至定量的测定。

实验 10 叶绿素的柱色谱分离

I. 实验目的

- (1) 了解柱色谱法分离、纯化和鉴定有机化合物的基本原理。
- (2) 掌握吸附柱色谱法的操作技术。

II. 实验用品

仪器: $\phi 15 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 的色谱柱、玻璃漏斗、锥形瓶、分液漏斗、台天平、烧杯、量筒。

药品: 乙醇、石油醚、丙酮、中性氧化铝(A.R.)、无水 Na_2SO_4 (A.R.)。

材料: 滤纸、青菜叶。

III. 实验原理

绿色植物的叶和茎中含有胡萝卜素($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$)、叶黄素($\text{C}_{40}\text{H}_{56}\text{O}_2$)、叶绿素 a($\text{C}_{55}\text{H}_{72}\text{MgN}_4\text{O}_5$) 和叶绿素 b($\text{C}_{55}\text{H}_{70}\text{MgN}_4\text{O}_6$)。这些色素易被 80% 丙酮或石油醚-乙醇混合液萃取, 从植物茎、叶中浸提出来。对于浸提出来的色素混合物, 我们可以借助柱色谱(LCC)进行粗分离; 若要研究洗脱的色素是否存在同分异构体, 则可用薄层色谱(TLC)法进一步分离、分析。在柱色谱中, 氧化铝对青菜叶中各色素的吸附能力不同, 故各组分在流动相里向下

移动的速率不同, 各组分随溶剂以不同的时间从柱的下端流出。

IV. 实验步骤

1. 样品的处理及制备

称取 5 g 青菜叶, 切碎, 用 20 mL 95% 乙醇浸泡 8 h。过滤, 将乙醇提取液置于分液漏斗中, 加入 10 mL 石油醚, 充分振摇后再加入 50 mL 水, 轻轻振荡(以避免形成乳浊液而影响分离), 此时绿色色素被萃取到上层的醚层中。静置分层后, 放出水层, 醚层再用 50 mL 水洗涤 1 次。醚层从漏斗上口倒入干燥的锥形瓶, 加入约 2 g 无水硫酸钠干燥。

2. 装柱

以 IV 级中性氧化铝为吸附剂, 用石油醚~丙酮(4:1)为溶剂, 用湿法按图 2.2.23 装配。

3. 加样

将所制样品按前述方法加入柱中。

4. 洗脱和分离

不断地往色谱柱中加入石油醚-丙酮(4:1)溶液进行洗脱, 同时, 在洗脱过程中, 注意观察氧化铝柱上不同颜色色谱带的形成。自上而下可以看到: 黄绿色(叶绿素 b)、蓝绿色(叶绿素 a)、淡黄色(叶绿素)、橙黄色(胡萝卜素)。

当橙黄色的色谱带移动到柱底时, 立即更换接受器, 可收集到橙黄色的洗脱液。对于不同的色谱带, 用不同的接受器(锥形瓶)收集洗脱液。

实验完毕, 将色谱柱倒置于铁架台上, 下面接一烧杯, 柱中氧化铝晾干后会自动落下。

问题与讨论

- 10.1 装柱不均匀或者有气泡、裂缝将会造成什么后果?为什么?
- 10.2 极性大的组分为什么要用极性较大的溶剂洗脱?试举例说明。

实验 11 氨基酸的纸色谱

I. 实验目的

- (1) 了解纸色谱分离、鉴定物质的原理。

(2)掌握纸色谱的操作技术。

II. 实验用品

仪器：层析缸、毛细管、烘箱。

药品：正丁醇、乙酸、水合茚三酮、乙醇。

材料：铅笔、直尺、剪刀、层析滤纸、丙氨酸、赖氨酸、苯丙氨酸、待测样品(丙氨酸、赖氨酸和苯丙氨酸的混合液)。

III. 实验原理

根据液-液分配色谱的原理，氨基酸样品各组分在固定的水相和移动的溶剂相之间反复进行分配，从而把各组分分开。

IV. 实验步骤

(1)取一张 50 mm × 150 mm 层析滤纸铺在自备的白纸上，按图 2.2.24 要求进行层析纸的准备，并对 0.25% 丙氨酸溶液、0.5% 赖氨酸溶液和 0.5% 苯丙氨酸溶液及三者的混合物进行编号点样(4 个点)。

(2)将点样后的滤纸放入有正丁醇-乙酸-水(4:1:5)混合液的层析缸中展开。展开至前沿线后，将滤纸放在 105 ℃ 的烘箱中干燥或用电吹风吹干，直至醋酸的气味消失。再用喷雾器往层析纸上喷 0.1% 水合茚三酮的乙醇溶液，然后将层析纸干燥或吹干即可观察到 6 个紫红色的斑点。显色后，先用铅笔把图谱上的色斑画出，再求出各斑点的 R_f 值，通过对测得的样品中氨基酸的 R_f 值和斑点颜色与标准的氨基酸的 R_f 值和斑点颜色的比较，可定性地鉴定混合物样品中氨基酸的组成。

问题与讨论

- 11.1 层析纸上的样品斑点浸在展开剂中是否可以?为什么?
- 11.2 悬挂层析纸为什么不能接触层析缸壁?

实验 12 有机磷农药的薄层色谱

I. 实验目的

- (1)了解薄层色谱的原理。
- (2)掌握吸附薄层色谱的操作。

II. 实验用品

仪器：50 mm × 200 mm 层析用玻璃板、层析缸、毛细管、量筒、喷雾

器、烘箱。

药品：乙酸乙酯、硝酸银-溴酚蓝； Br_2 ， CCl_4 。

材料：铅笔、直尺、硅胶 G(层析用)、标准农药(有机磷)、未知农药(有机磷)。

III. 实验原理

在薄层板上点样后，展开剂(乙酸乙酯)带着样点不断地流过吸附剂(硅胶)，由于吸附剂对不同极性的组分有不同的吸附能力，强极性的硅胶对极性大的组分吸附力大，对极性小的组分吸附力小，因此，使得各组分的运行速度不一。经过一段时间后，各组分就会在薄层板上形成彼此分离的斑点。在一定的操作条件下，各组分的 R_f 值是一特征值，故可利用 R_f 值进行定性鉴定。

IV. 实验步骤

1. 薄层板的制备

称取 5 g 硅胶 G(硅胶中掺入了 13% 的煅石膏)，加入 8 mL 蒸馏水，用 50 mm × 200 mm 玻璃板，按图 2.2.25 制薄层板。

2. 有机磷农药的定性鉴定

取薄层板一张，用两根毛细管分别将标准农药溶液和未知农药溶液在起点线上点样，然后将板放在盛有乙酸乙酯的层析缸中展开(参见图 2.2.26)。展开结束后，将板上的乙酸乙酯吹干，然后把薄层板放在含有 5% 溴的四氯化碳溶液的溴蒸气缸中活化 30 min，取出，待板上余溴挥发干净，用喷雾器在板上均匀喷洒硝酸银-溴酚蓝显色剂，便可看到蓝色的背景上显示出黄色的农药斑点。比较样品斑点与标准农药斑点的 R_f 值，确定样品中是否有该农药存在。

问题与讨论

12.1 如何用 R_f 值来鉴定未知的化合物？

12.2 展开剂的液面高出薄层板的斑点，将会产生怎样的后果？

(六)天然产物的分离与提纯综合实验技术

从生物体或生物体的代谢产物中提纯天然产物(非人工合成)，是从事生产科学研究的科技人员所必备的基本条件。由于天然产物存在的复杂性，要获取某种天然产物，需要运用许多分离、提纯技术。目前分离纯化

的方法除了前面讨论的结晶与重结晶、蒸馏与分馏、萃取、升华、色谱分离之外,还有盐析法、有机溶剂沉淀法、等电点(PI)沉淀法、膜分离法、凝胶过滤法等。由此可见,天然产物分离纯化的方法很多,但我们要根据所提取产物的典型性质,选择合适的分离提纯技术。

实验 13 从茶叶中提取咖啡碱

I. 实验目的

- (1)学习从天然材料中提取生物碱的原理和方法。
- (2)掌握用脂肪提取器进行液-固萃取的基本操作和升华技术的具体应用。

II. 实验用品

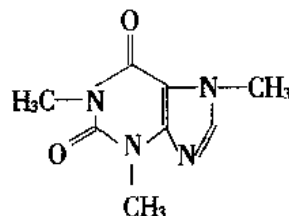
仪器:脂肪提取器、普通玻璃漏斗、分液漏斗、磨口蒸馏装置、表面皿、水浴锅、烧杯、量筒。

药品:乙醇、CaO(粉状)。

材料:沸石、滤纸、茶叶、棉花。

III. 实验原理

咖啡碱存在于茶叶、咖啡、可可等植物中。茶叶中咖啡碱的含量约为1%~5%,此外,还含有茶碱、可豆碱、丹宁酸、色素、纤维素、蛋白质等。咖啡碱是杂环化合物嘌呤的衍生物,其结构式如右图所示。



1,3,7-三甲基-2,6-二氧嘌呤

含结晶水的咖啡碱为白色针状结晶,无臭味苦。咖啡碱是一种生物碱,呈弱碱性。在常温下,咖啡碱在水和乙醇中的溶解度约2%,在氯仿中的溶解度约14%,在100℃时失去结晶水并开始升华,120℃时升华相当显著,178℃以上升华很快。无水咖啡碱的熔点为238℃。

本实验把茶叶放入脂肪提取器中,利用适当的溶剂(乙醇)进行连续抽提,浓缩抽提液后可得粗咖啡碱。粗咖啡碱中还含有其他一些生物碱及杂质,可利用升华技术进一步提纯。

IV. 实验步骤

称取10g茶叶末,装入脂肪提取器(索氏抽提器)的滤纸套筒内,往提取筒里加入100mL 95%乙醇,在圆底烧瓶(250mL)中加入100mL 95%乙

醇,按图 2.2.18 所示安装好脂肪提取器。用水浴加热,连续提取 1 h~2 h,待冷凝液刚刚虹吸下去时,立即停止加热。然后换成蒸馏装置,回收提取液中的乙醇(约 150 mL~180 mL),再将烧瓶中的粗咖啡碱倾入蒸发皿中,拌入 4 g CaO,在水浴上蒸干后,再将蒸发皿直接加热片刻,并不断搅拌,务使水分完全除去。冷却后,擦去沾在蒸发皿边上的粉末,以免在升华时污染产品。

在蒸发皿上盖一张刺有许多小孔的滤纸,再取一个合适的玻璃漏斗罩在上面,按图 2.2.20 a 所示安装好升华装置,在石棉网上小心加热升华。当滤纸上出现白色针状结晶时,将火焰调小,放慢升华速度,使结晶的纯度更高。当出现棕色烟雾时,即升华完毕,停止加热。冷却后,揭开漏斗和滤纸,仔细刮下附在滤纸上及器皿周围的咖啡碱结晶,称量,计算咖啡碱的产率,并测定其熔点。

问题与讨论

13.1 总结从茶叶中提取咖啡碱的流程。

13.2 怎样通过物理方法或化学方法鉴定咖啡碱?

实验 14 从烟叶中提取烟碱

I. 实验目的

- (1)学习从烟叶中提取烟碱的原理和方法。
- (2)熟悉萃取、重结晶及低沸点易燃液体蒸馏的操作技术。

II. 实验用品

仪器:台天平、分液漏斗、烧杯、锥形瓶、普通玻璃漏斗、圆底烧瓶、直形冷凝管、接液管、熔点测定装置、抽滤装置、量筒。

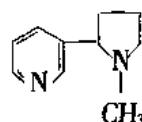
药品:甲醇、乙醚、乙醇、苦味酸;无水 Na_2SO_4 , NaOH 。

材料:烟叶、沸石。

III. 实验原理

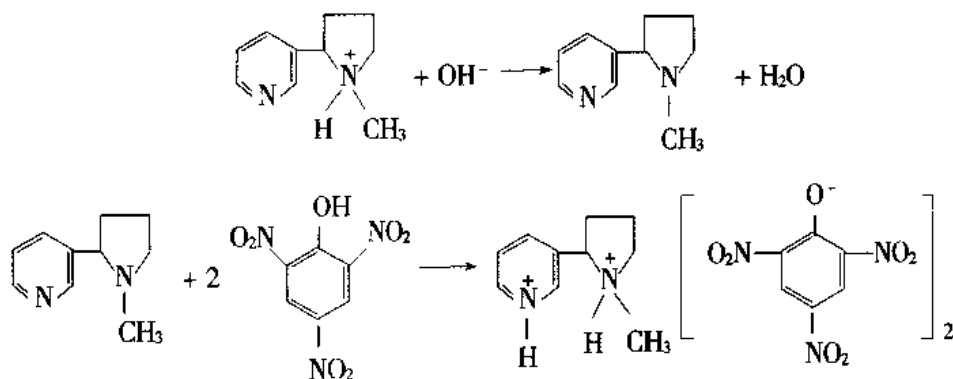
烟碱又名尼古丁(nicotinum),是存在于烟叶中的主要生物碱。其结构式如右图所示。

烟碱是由两个杂环(吡啶和四氢吡咯)构成的含氮碱。它是一种无色油状液体(b.p.246 °C),能溶于水和许多有机溶剂。由于烟碱结构中的叔胺基团可以质子化而形成盐,所以,存在于烟叶中的烟碱,常与有机酸结合在一起。



烟碱

本实验用稀强碱浸提烟叶，产生游离烟碱，然后用有机溶剂(如乙醚、氯仿)萃取，经浓缩得油状物——烟碱粗产品。为便于鉴定，常将粗产品同苦味酸作用，转化为烟碱二苦味酸盐的晶体，再通过测定熔点加以鉴别。反应式如下：



IV. 实验步骤

称取 8.5 g 碎烟叶(或烟丝)，放入 400 mL 烧杯中，加入 100 mL 5% NaOH 溶液，搅拌 15 min，然后减压抽滤。滤渣加 30 mL 水搅拌后再抽滤。合并两次滤液，转入到 250 mL 分液漏斗中，加入 25 mL 乙醚萃取，充分振荡后，静置分层。将水层放入烧杯中，醚层通过漏斗上口倒入一个干燥的锥形瓶中。再用 25 mL 乙醚萃取上述水层，重复 2 次。合并 3 次的乙醚萃取液，加入适量无水 Na_2SO_4 干燥。

将乙醚萃取液滤入一个干燥的 150 mL 圆底烧瓶中，在水浴上加热蒸馏乙醚。烧瓶中加入 1 mL 水，然后加入 4 mL 甲醇，用塞上玻璃棉的玻璃漏斗过滤，并用 5 mL 甲醇洗涤玻璃棉及漏斗，合并滤液(此时滤液应是清亮而无悬浮颗粒)。在滤液中加入 10 mL 饱和苦味酸甲醇溶液，即有淡黄色烟碱二苦味酸盐沉淀析出。抽滤，即得烟碱二苦味酸盐粗产品。

【注意】乙醚有相当爽快的特殊气味，其蒸气能使人失去知觉甚至死亡；其蒸气与空气的混合物极易爆炸，爆炸极限为 1.85% ~ 36.5% (体积)；还极易挥发和着火，水浴蒸馏乙醚时，要控制温度在 70℃ ~ 80℃ 之间。

上述粗产品可用 50% 乙醇水溶液重结晶，操作方法是：将粗产品放入锥形瓶，在热水浴上逐渐往锥形瓶中加入热的 50% 的乙醇水溶液，到刚好使固体溶解为止，然后将锥形瓶慢慢冷却。由于结晶过程慢，最好塞紧瓶盖静置一段时间再抽滤收集产品。干燥后测定熔点。纯烟碱二苦味酸盐的熔点文献值为 222℃ ~ 223℃。

问题与讨论

- 14.1 烟碱又名尼古丁，在农业上有何应用？其化学名称叫什么？
- 14.2 萃取时需注意什么事项？

实验 15 从黑胡椒中提取胡椒碱

I. 实验目的

- (1) 学习从黑胡椒中提取胡椒碱的原理和方法。
- (2) 熟练掌握回流加热、蒸馏、重结晶等操作。

II. 实验用品

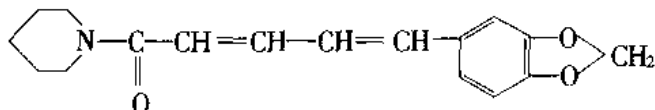
仪器：台天平、抽滤装置、玻璃漏斗、磨口圆底烧瓶、烧杯、直形冷凝管、球形冷凝管、量筒、接液管。

药品：乙醇、丙酮及 KOH。

材料：黑胡椒。

III. 实验原理

黑胡椒含胡椒碱约为 3%~9%。黑胡椒具有香味和辛味，是菜肴调料中的佳品。黑胡椒中除含有胡椒碱外，还含有佳味碱、淀粉、胡椒精油（挥发油）、树脂、蛋白质等。经测定，胡椒碱为具有特殊双键结构的 1,4-二取代丁二烯：



将磨碎的黑胡椒用 95% 乙醇加热回流，可以方便地萃取胡椒碱。在乙醇的粗萃取液中，除含有胡椒碱和佳味碱外，尚有酸性树脂类物质。为了防止这些杂质与胡椒碱一起析出，把稀 KOH 和醇的溶液加到浓缩的萃取液中，使酸性物质变成钾盐留在溶液中。

IV. 实验步骤

将 20 g 磨碎的黑胡椒放入 500 mL 圆底烧瓶内，加入 200 mL~250 mL 95% 乙醇，装上球形冷凝管，缓和加热回流约 2 h（由于沸腾混合物中有大量的黑胡椒碎粒，因此应小心加热，以免暴沸），然后抽滤并把滤液蒸馏浓缩至体积为 15 mL~20 mL。在浓缩液中加入 20 mL 温热的 10% KOH 的乙醇溶液，并充分搅拌，过滤除去不溶物质。将滤液转移到 150 mL 烧杯中，置于热水浴中保持温热，慢慢加入 10 mL~15 mL 水，此时溶液应呈浑浊并可看到有黄色结晶。静置冷却后，过滤得黄色的胡椒碱粗产品。胡椒碱粗产品可用丙酮重结晶，得黄色针状结晶。烘干，称量，计算产率并测定熔点。胡椒碱熔点的文献值为 129 °C~131 °C。

问题与讨论

- 15.1 胡椒碱应归入哪一类天然产物?为什么?
- 15.2 酰胺可在酸或碱性条件下进行水解,试说明胡椒碱的水解为什么采用碱催化水解?

实验 16 从果皮中提取果胶

I. 实验目的

了解用酸提法从植物中提取果胶的原理和操作方法。

II. 实验用品

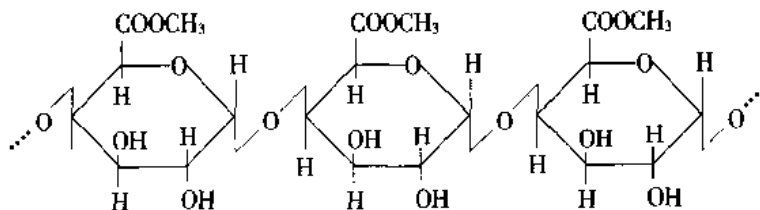
仪器:玻璃漏斗、烧杯、台天平、量筒。

药品:活性炭、乙醇、广泛 pH 试纸及浓 HCl。

材料:果皮(柑桔、苹果、梨等皮均可)、滤纸、纱布。

III. 实验原理

果胶物质(pectic substances)是一种植物胶,广泛应用于医药和食品工业中。果胶主要以不溶于水的原果胶形式存在于植物中。当用酸从植物中提取果胶时,原果胶被酸水解形成可溶性果胶。果胶又叫果胶酯酸,其主要成分是半乳糖醛酸甲酯及少量半乳糖醛酸通过 1,4- 苷键连成的高分子化合物,结构片断示意图如下:



果胶不溶于乙醇,在提取液中加入乙醇时,可使果胶沉淀下来而与其他杂质分离。

IV. 实验步骤

取 10 g 果皮放入烧杯中,加 60 mL 水,再加入 2 mL 浓 HCl(调至 pH 值约为 2)加热至沸,在搅拌下维持沸腾约 30 min,用纱布过滤除去残渣。滤液内加入少量活性炭,再加热 20 min,减压过滤,得浅黄色滤液。

滤液放入一小烧杯中,在不断搅拌下慢慢加入等体积的 95% 乙醇,便有絮状的果胶沉淀析出。稍待片刻后过滤,并用 95% 乙醇洗涤沉淀,然后将沉淀在 65 °C ~ 75 °C 温度下烘干,即得果胶固体。称量,并计算产率。

问题与讨论

- 16.1 为什么要用乙醇洗涤果胶沉淀？
16.2 果胶在食品和医药中已有何应用？
16.3 设计从西瓜皮中提取果胶的工艺路线。

实验 17 从牛奶中分离干酪素和乳糖

I. 实验目的

- (1) 了解从牛奶中分离干酪素和乳糖的原理和操作方法。
(2) 学会定性鉴定蛋白质和乳糖的方法。

II. 实验用品

仪器：抽滤装置、烧杯、试管、接液管、量筒、减压蒸馏装置。

药品：乙醇、 α -萘酚；浓 H_2SO_4 ， NaOH ， CuSO_4 ， CaCO_3 (粉末)。

材料：脱脂牛奶。

III. 实验原理

牛奶中含有干酪素(一种含磷蛋白质，又称酪蛋白)和乳糖等物质。在脱脂牛奶中加入稀酸，调节干酪素的 PI ，便有沉淀析出。分离干酪素后留下的溶液再用乙醇处理便得到乳糖晶体。

IV. 实验步骤

1. 干酪素和乳糖的提取

在 250 mL 烧杯中，放入 100 mL 脱脂牛奶，加热至 40°C ，在非常缓慢的搅拌下，滴加 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 至 $\text{pH} = 4.2$ (酪蛋白的 $\text{PI} = 4.6$) 直至有大块的胶状物质生成。静置，过滤，即得干酪素。然后在滤液中加入 2.5 g CaCO_3 ，加热微沸 10 min，使留在滤液中的蛋白质变性而沉淀完全，抽滤(除去蛋白质和 CaCO_3)，保留滤液。

将滤液转移到 100 mL 圆底烧瓶中，进行减压蒸馏。当浓缩液为 10 mL 左右时，停止浓缩，加入 15 mL 95% 乙醇，即有晶体析出(或清液变浑浊也表明有乳糖存在)。然后抽滤即得乳糖。将干酪素和乳糖晶体用滤纸挤压至干，经空气干燥后称量，计算产率。

2. 干酪素和乳糖的鉴定

- (1) 干酪素是一种含磷蛋白质，可用缩二脲反应进行鉴定。取少许

干酪素于试管中,加蒸馏水 2 mL,再加 1 mL 10% NaOH,振荡,加 5 滴 1% CuSO₄ 溶液,若有缩二脲反应即出现紫红色,则为干酪素。

(2)乳糖属于碳水化合物,可借助莫立许(Molisch)反应进行鉴定。取试管 1 支,加入粗制乳糖晶体少许,加水 1 mL,振荡使其溶解。然后加入 α -萘酚 5 滴,摇匀,再沿试管壁加入浓 H₂SO₄,出现紫色环,则为乳糖。

问题与讨论

- 17.1 奶粉中除含干酪素和乳糖外,还含有甘油酯(或称乳酯)。怎样从奶粉中分离得到甘油酯(乳酯)?
- 17.2 干酪素又称酪素或酪朊,不仅牛奶中含有,而且也存在于豆类、米糠等中。若材料为米糠,应如何提取干酪素?

实验 18 从花生中提取油脂

I. 实验目的

- (1)掌握液-固萃取的原理和方法。
- (2)掌握用油重法测定油料作物种子的含油量。

II. 实验用品

仪器: 索氏提取器、水浴锅、台天平、研钵、蒸发皿、玻璃漏斗、蒸馏装置。

药品: Br₂, CCl₄, NaOH 及乙醚。

材料: 花生粉末、纸、猪油、桐油。

III. 实验原理

油脂是由高级脂肪酸和甘油所形成的酯。油脂的特点是不溶于水而溶于脂溶性溶剂,如乙醚、石油醚、氯仿、丙酮、苯等,而蛋白质、碳水化合物和无机盐则不溶于以上的溶剂中,故可借此将油脂和它们分开。将含油脂的样品放在索氏(Soxhlet)提取器中,用脂溶性溶剂反复抽提,即可把油脂浸提出来,测定其含量。

由于浸出的物质除油脂外,还含有一部分类似脂肪的物质,如游离脂肪酸、磷脂、蜡、色素及脂溶性维生素等,因此称为粗脂肪。提取粗脂肪的方法常用的有残余法和油重法等。

残余法适用于谷类、油料大批样品粗脂肪含量的测定。它是将样品经脂溶性溶剂反复抽提,使全部脂肪除去,再从样品剩余的残渣量计算出粗脂肪的含量。

油重法适用于准确测定油料作物种子的粗脂肪含量。它是国际标准推荐方法,仲裁时以油重法为准。它是将样品放在索氏提取器中,经乙醚反复

抽提使脂肪萃取出来,然后蒸馏除去脂肪中的乙醚,再称取油脂的质量。

花生中含油量达 40% ~ 61%。本实验以乙醚作溶剂,用油重法测定花生的含油量。

IV. 实验步骤

1. 样品的准备

先将被抽提的固体样品(花生仁)在 100 °C ~ 110 °C 的烘箱内烘 2 h ~ 4 h,冷却后,研成粉末。称取花生粉 14 g,装入事先准备好的滤纸筒内。

【注意】 填充的样品要低于虹吸管,并要压紧。

2. 抽提

在索氏提取器的烧瓶中加入乙醚约达到容积的一半,再把提取器各部分连接好,借助漏斗在冷凝管口加入乙醚至虹吸管高度的 2/3 处,然后放在热水浴中加热(水浴温度大约 75 °C ~ 80 °C)抽提。

在抽提过程中,应保持恒温,使乙醚每 20 min 左右循环一次为度。抽提 2 h 后,停止加热(本实验只提取部分油脂,若提取全部油脂约需 7 h ~ 8 h)。取下提取器,改用简单蒸馏装置,回收乙醚。再将剩下的粗脂肪连同烧瓶放入 105 °C ± 2 °C 的烘箱中烘干 1 h,在干燥器中冷却至室温后称量,计算粗脂肪的质量分数:

$$w(\text{粗脂肪}) = \frac{\text{粗脂肪的质量}}{\text{试样的质量}} \times 100\%$$

3. 油脂的定性检验

(1)取试管 1 支,加入 10 滴油脂,加水,振荡。由于油不溶于水,所以,静置后不久即出现油层浮在水层上面。

(2)取试管 1 支,加入油脂,然后逐滴加入 3% 溴的 CCl_4 溶液 10 滴,振荡。若溴的红棕色消失,则证明该油脂中含有不饱和脂肪酸。

另取试管 2 支,分别放入桐油、猪油(需要时先加热熔化)少许,然后分别滴加 3% 溴的 CCl_4 溶液 10 滴,振荡,观察有何变化,说明原因。

(3)将剩下的油脂转移到小蒸发皿中,加入 6 mL 10% NaOH ,把蒸发皿放在石棉网上加热煮沸 20 min(加热时,不断用玻璃棒搅动,以免沸腾时溅出;并不时向混合液中添加蒸馏水,补充蒸发消耗的水分)后,停止加热。按定性检验(1)的方法检验皂化是否完全,若有油珠析出说明皂化不完全,则需继续加热直至无油珠为止。

问题与讨论

18.1 索氏抽提操作必须注意哪些问题?

18.2 鉴定植物油时,使溴的红棕色消失的是什么反应?

实验 19 从红辣椒中分离红色素

I. 实验目的

- (1) 学习从红辣椒中分离红色素的原理和方法。
- (2) 熟悉薄层分析和柱层析两种分离、鉴定技术。

II. 实验用品

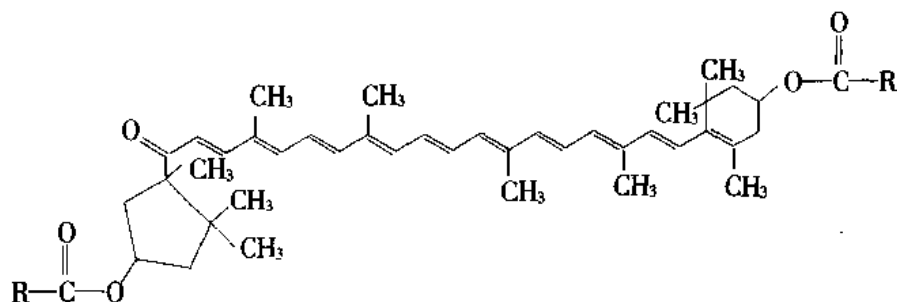
仪器：硅胶 G 薄层板 (20 mm × 80 mm)、酸式滴定管或层析柱、磨口圆底烧瓶、球形冷凝管、抽滤装置、烧杯、层析缸、毛细管、试管。

药品：CH₂Cl₂。

材料：红辣椒粉末、硅胶 (60 目 ~ 200 目)、硅胶 G。

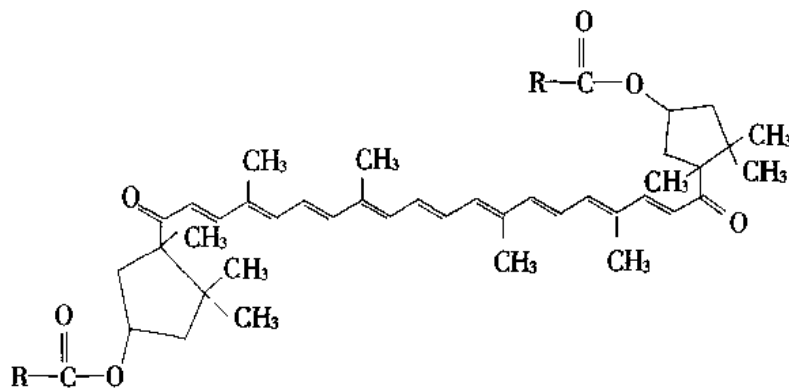
III. 实验原理

红辣椒含有几种色泽鲜艳的色素，这些色素易通过薄层层析分离出来。对红辣椒色素作薄层层析，谱图中有 1 个大的鲜红色的斑点 (R_f 值较小的)，这是由辣椒红的脂肪酸酯形成的：



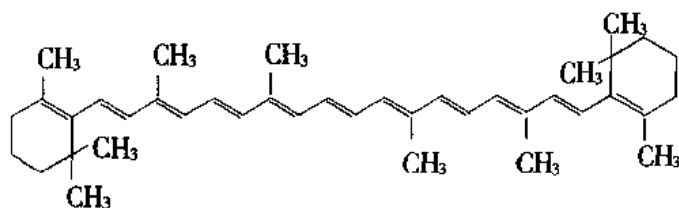
辣椒红的脂肪酸酯 (R 为含 3 个或更多个碳的链)

另 1 个具有稍大 R_f 值的较小红色斑点，可能是由辣椒玉红素的脂肪酸酯形成的：



辣椒玉红素的脂肪酸酯

红辣椒中还含有 β -胡萝卜素(R_f 值最大):



β -胡萝卜素

在本实验中,用 CH_2Cl_2 萃取红辣椒,得到色素的混合物;再通过薄层析分析,为红色素的鉴定和进一步分离提供必要的的数据;然后用柱层析分离,可得到具有相当纯度的红色素。此法还可从混合物中分离出黄色素。

IV. 实验步骤

1. 萃取色素

在 25 mL 圆底烧瓶(带磨口)中放入 1 g 红辣椒和 3 粒沸石,加入 10 mL CH_2Cl_2 ,回流 20 min。回流结束后,将烧瓶冷却至室温,然后抽滤除去固体。蒸馏除去 CH_2Cl_2 ,便可得到色素的混合物。

【注意】 CH_2Cl_2 有刺激性芳香气味,吸入有毒,操作应在通风橱中进行。

2. 红辣椒色素混合物的薄层分析

取极少量粗色素液放入烧杯中,用 5 滴 CH_2Cl_2 溶解,在已制备好的 20 mm × 80 mm 的硅胶 G 薄层板上点样,然后放入层析缸中,用 CH_3Cl 作为展开剂进行层析。记录每一个斑点的颜色,并计算它们的 R_f 值。再用柱层析法分离 $R_f \approx 0.6$ 的主要红色素。

3. 柱层析分离红色素

用干法装柱(参阅本书第 68 页),以 60 目 ~ 200 目的硅胶为吸附剂,用 CH_2Cl_2 作为洗脱剂。

将色素的粗混合物溶解在少量的 CH_2Cl_2 中(约 1 mL),然后将溶液缓慢倒入层析柱中,用 CH_3Cl 洗脱色素。分段收集洗脱液。当黄色素洗脱后,停止层析。

要确定收集的馏分是否为纯红色素,还可重复步骤 2 来鉴定。

问题与讨论

- 19.1 辣椒红色素已开始应用于医药、高级化妆品和食品工业中。若以 95% 的食用乙醇为溶剂提取辣椒红色素,请设计其工艺路线。
- 19.2 在操作步骤 3 中,最先馏出的是什么色素?第 2 个和第 3 个呢?

三、物质理化性质的检验技术

任何化合物都有其特有的理化性质,而且理化性质的内涵也非常丰富。我们要研究一个化合物,不论是有机物还是无机物,首先都要进行定性鉴定。定性鉴定是借助化合物本身所具有的诸如熔点、沸点、活化能(E_a)、相对分子质量(M_r)、颗粒大小、状态、颜色、气味、酸碱性等性质以及与其他试剂的特征反应来完成的。在完成对物质的定性鉴定后,再根据需要研究它的电学性质、光学性质、动力学性质和热化学反应等。因此,物质理化性质的检验技术涉及面宽,交叉点多。下面仅粗略地分为物质的定性鉴定技术和物质物理性质的测定技术两方面加以介绍。

(一)物质的定性鉴定技术

1. 试剂的取用

参见第4页“试剂和药品的使用规则”。

2. 离心沉降

要分离由沉淀反应生成的少量沉淀物时,反应可直接在离心试管中进行。操作时,应逐滴加入试剂,并用玻璃棒在靠近管底处沿管壁搅拌(图2.3.1),待反应完全后再将离心管放入离心机中进行离心分离(参见第47~48页)。

离心沉降后,在离心管上层应为清彻透明溶液。沉淀是否完全,可在离心管内滴加1滴沉淀剂检查。

经离心沉降后的上层清液叫离心液。移出离心液时,可将离心液倾入另1离心管中,或用滴管徐徐吸出离心液(参见图2.3.2和图2.3.3)。在用滴管吸溶液时,必须先用手指捏紧滴

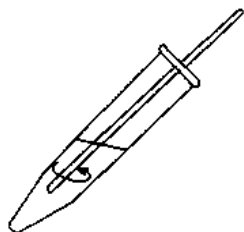


图 2.3.1 离心管的搅动

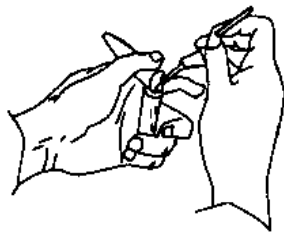


图 2.3.2 用倾泻法将
沉淀和清液分离

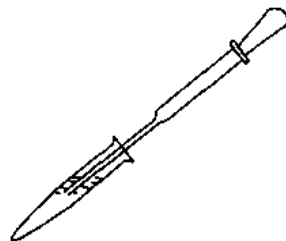


图 2.3.3 用吸出法将
沉淀和清液分离

管的胶头,将滴管慢慢伸入离心液中(切勿插入溶液后再捏胶头);然后慢慢放松胶头,使离心液吸入滴管中;取出滴管,将清液放入另1离心管中。

沉淀与清液分离后,沉淀中如仍有少量离心液和离心液中的离子,则沉淀需洗涤。洗涤

的方法是：在沉淀上加少量去离子水(或含有适当电解质的洗涤液)，用玻璃棒充分搅拌(图 2.3.4)后离心分离，弃去清液。重复上述操作，直至沉淀纯净为止。

3. 加热、蒸发和灼烧

盛于离心管中的溶液只宜在热水浴上加热。直接加热易使溶液溅出造成溶液烧干，且离心管也易烧裂。

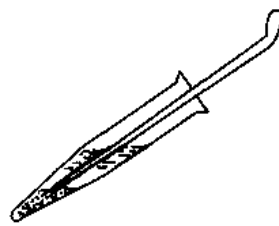


图 2.3.4 沉淀的洗涤

将溶液浓缩蒸干或灼烧时，一般在坩埚中进行。如欲加速蒸发，可在石棉网或沙浴上用微火加热，待蒸发快干时，立即停止加热，利用石棉网的余热蒸发至干，从而避免某些化合物挥发，或某些盐分解为难溶性氧化物。

4. 点滴分析

点滴分析通常在点滴板或滤纸上进行。如在滤纸上进行，要选质地较厚而又疏松的定量滤纸，大小为 $2\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ 。

(1) 点滴板上的点滴反应，有色沉淀宜在白色点滴板上进行；白色沉淀应在黑色点滴板上进行。

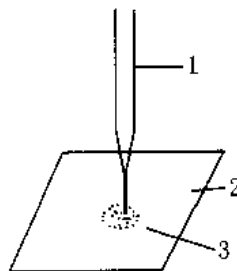


图 2.3.5 在滤纸上进行的点滴反应

1. 毛细管；2. 滤纸；3. 湿斑

(2) 滤纸上的点滴分析可由生成的斑点颜色来鉴定某些离子是否存在。先将毛细管的尖端浸入试液中，利用毛细管的作用力获取少量试液。然后将毛细管尖端垂直地与滤纸接触，轻压在纸上，待潮湿斑点的直径扩大到数毫米时，移开毛细管。在斑点中央将盛有另一试剂的毛细管依上法与滤纸接触(图 2.3.5)，如此操作直到反应发生为止。

5. 焰色反应

进行焰色反应的试样可以是固体，也可以是溶液。对固体试样可将玻璃棒上的铂丝(或其他金属丝)用去离子水湿润后，蘸上固体粉末(硫化物、砷化物除外)灼烧(铂丝不能在还原焰上高温灼烧)。液体试样可以用铂丝尖端的小环蘸取置火焰中灼烧。

实验 20 常见离子的鉴定

I. 实验目的

(1) 掌握常见离子与常用试剂的反应。

(2)掌握 19 种常见离子的鉴定方法。

(3)学习进行离子鉴定的基本操作技术。

II. 实验用品

仪器: 试管、试管夹、试管架、酒精灯、玻璃棒、洗瓶、点滴板(白色)、蓝色钴玻璃片、离心机、水浴锅、蒸发皿、表面皿(大小各 1 个)、离心管、铂丝玻璃棒、滴管。

药品: 无水乙醇、乙醚、氯水、奈斯勒试剂、邻二氮菲、对氨基苯磺酸、铁屑、 α -萘酚、醋酸铀酰锌试剂、 PbAc_2 试纸、石蕊试纸、pH 试纸; HNO_3 , H_2SO_4 , NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, HAc , AgNO_3 , BaCl_2 , NH_4F , CCl_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $\text{FeSO}_4(\text{s})$, $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{NaBiO}_3(\text{s})$, $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, NH_4SCN 。

材料: 阴离子(均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): Cl^- , I^- , NO_3^- , NO_2^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^{2-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; 阳离子(均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$): Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ba^{2+} 。

III. 实验原理

见表 2.3.1。

表 2.3.1 常见阴离子、阳离子的鉴定方法

离 子	鉴 定 方 法
Cl^-	Cl^- 与 Ag^+ 作用形成白色凝乳状沉淀, 沉淀难溶于 HNO_3 , 但可溶于 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 形成配离子; 溶液再用 HNO_3 酸化, 可重新生成白色凝乳状沉淀。其反应式为: $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl} \downarrow (\text{白色})$ $\text{AgCl} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2] \text{Cl} + 2\text{H}^+ = \text{AgCl} \downarrow + 2\text{NH}_4^+$
I^-	根据 $E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus = +1.36 \text{ V}$, $E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.535 \text{ V}$ 可知, 氧化性是 $\text{Cl}_2 > \text{I}_2$ (电极电位数值较大的氧化态是较强的氧化剂), 置换次序为 Cl_2 置换出 I_2 。反应式为: $2\text{KI} + \text{Cl}_2 = 2\text{KCl} + \text{I}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} \text{紫红色}$
S^{2-}	S^{2-} 和 Pb^{2+} 可以生成黑色 PbS 沉淀: $\text{S}^{2-} + \text{Pb}^{2+} = \text{PbS} \downarrow (\text{黑色})$
SO_4^{2-}	SO_4^{2-} 和 Ba^{2+} 作用生成难溶于水、 HCl 和 HNO_3 的白色 BaSO_4 沉淀: $\text{Ba}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} = \text{BaSO}_4 \downarrow (\text{白色})$ 而 CO_3^{2-} , PO_4^{3-} 和 Ba^{2+} 生成的沉淀, 虽难溶于水, 但易溶于 HCl 和 HNO_3
NO_3^-	在浓 H_2SO_4 存在下, NO_3^- 与 Fe^{2+} 反应生成 NO , NO 遇 Fe^{2+} 形成棕色环: $\text{NO}_3^- + 3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}^+ = 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + \text{NO} = [\text{Fe}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ 棕色

表 2.3.1(续)

离子	鉴定方法
NO_2^-	在 HAc 中, NO_2^- 与氨基苯磺酸反应生成的 $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N}$, 再与 α-萘胺反应生成红色偶氮染料, 这是鉴定 NO_2^- 的特效反应: $\text{NH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{H} + \text{NO}_2^- + 2\text{HAc} \longrightarrow \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N} + 2\text{Ac}^- + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}^+\equiv\text{N} + \text{NH}_2-\text{C}_{10}\text{H}_7 \longrightarrow \text{HO}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{N}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{NH}_2$ 红色
PO_4^{3-}	PO_4^{3-} 在 HNO_3 溶液中能与钼酸铵试剂作用, 生成磷酸铵黄色晶状沉淀: $\text{PO}_4^{3-} + 3\text{NH}_4^+ + 12\text{MoO}_4^{2-} + 24\text{H}^+ \longrightarrow (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \downarrow (\text{黄色}) + 6\text{H}_2\text{O}$ 此沉淀可溶于碱和氨水, 溶液必须保持酸性。另外, 当溶液中有还原剂存在时, 能使 6 价钼还原成“钼蓝”(低价钼的混合物), 使溶液呈蓝色
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	过量的 AgNO_3 与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应, 最初生成白色 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 沉淀, 随后迅速变黄$\rightarrow$棕$\rightarrow$黑: $2\text{Ag}^+ + \text{S}_2\text{O}_3^{2-} \longrightarrow \text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \downarrow (\text{白色})$ $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Ag}_2\text{S} \downarrow (\text{黑})$
K^+	K^+ 和钴亚硝酸钠 ($\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$) 反应生成黄色沉淀(沉淀不溶于稀 HAc): $2\text{K}^+ + \text{Na}^+ + [\text{Co}(\text{NO}_2)_6]^{3-} \longrightarrow \text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6] \downarrow (\text{黄色})$ 反应不应在强酸、强碱中进行, 因试剂在此条件下分解
Na^+	Na^+ 和醋酸铀酰锌试剂 ($\text{UO}_2\text{Ac}_2 + \text{ZnAc}_2 + \text{HAc}$) 反应生成淡黄色晶状沉淀: $\text{Na}^+ + \text{Zn}^{2+} + 3\text{UO}_2^{2+} + 8\text{Ac}^- + 9\text{H}_2\text{O} + \text{HAc} \longrightarrow \text{NaZn}(\text{UO}_2)_3\text{Ac}_9 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \downarrow (\text{淡黄色}) + \text{H}^+$
NH_4^+	(1) 气室法。当碱作用于任何铵盐水溶液或固体时, 就会产生氨气: $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \longrightarrow \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ (2) 奈斯勒试剂法。 NH_4^+ 和奈斯勒试剂 ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 的碱性溶液) 作用生成红棕色的碘化氧汞胺沉淀: $\text{NH}_4^+ + 2[\text{HgI}_4]^{2-} + 4\text{OH}^- \longrightarrow \left(\text{O} \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \text{NH}_2 \right) \text{I} \downarrow (\text{红棕色}) + 3\text{H}_2\text{O} + 7\text{I}^-$
Ca^{2+}	Ca^{2+} 和草酸盐在中性或微酸性溶液中作用生成难溶于水的白色草酸钙沉淀: $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \longrightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4 \downarrow (\text{白色})$
Fe^{2+}	(1) 铁氰化钾法。 Fe^{2+} 与铁氰化钾(也称赤血盐)反应生成蓝色沉淀(习惯称滕氏蓝): $3\text{Fe}^{2+} + 2[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \longrightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow (\text{蓝色})$ 沉淀不溶于强酸, 但可被强碱分解生成氢氧化物, 故鉴定反应必须在酸性溶液中进行

表 2.3.1(续)

离 子	鉴 定 方 法
Fe^{2+}	(2)与邻二氮菲反应。Fe^{2+}和邻二氮菲在中性或强酸性溶液中反应生成稳定的桔红色螯合物: $\text{Fe}^{2+} + 3 \text{ (邻二氮菲) } \rightleftharpoons 3 \left[\left(\text{邻二氮菲} \right)_3 \text{Fe} \right]^{2+}$ 桔红色配合物
Fe^{3+}	(1)与SCN^-的反应。Fe^{3+}与SCN^-作用生成可溶于水的深红色$\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$配合物: $\text{Fe}^{3+} + n \text{SCN}^- \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$ 深红色 上述反应必须在稀酸介质中进行。F^-可以使其褪色生成$[\text{FeF}_6]^{3-}$ (2)亚铁氰化钾(黄血盐)法。Fe^{3+}与$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$作用生成蓝色沉淀(习惯称普鲁士蓝): $4\text{Fe}^{3+} + 3[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \rightleftharpoons \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow (\text{蓝色})$ 沉淀不溶于强酸,但可被强碱分解生成氢氧化物,故鉴定反应必须在酸性溶液中进行
Mn^{2+}	在HNO_3中,Mn^{2+}可以被NaBiO_3氧化为紫红色的MnO_4^-: $5\text{NaBiO}_3 + 2\text{Mn}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{MnO}_4^- (\text{紫红色}) + 5\text{Bi}^{3+} + 5\text{Na}^+ + 7\text{H}_2\text{O}$ 在溶液中,铬主要以Cr^{3+}(绿色)、CrO_4^{2-}(黄色)和$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$(橙红色)三种形式存在。$\text{CrO}_4^{2-}$和$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$在水溶液中存在下列平衡: $2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ \xrightleftharpoons[\text{OH}^-]{\text{H}^+} \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ 在酸性介质中,$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$与$\text{H}_2\text{O}_2$作用生成过氧化铬($\text{CrO}_5$): $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{CrO}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ CrO_5易溶于有机溶剂乙醚而呈深蓝色
Cr^{3+}	Cr^{3+}的鉴定是利用它在碱性介质中易被氧化剂(如Na_2O_2, H_2O_2等)氧化为CrO_4^{2-}: $2\text{Cr}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 10\text{OH}^- \rightleftharpoons 2\text{CrO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O}$ 然后再用鉴定CrO_4^{2-}的方法以验证Cr^{3+}的存在
Ba^{2+}	Ba^{2+}与K_2CrO_4反应生成黄色的BaCrO_4沉淀: $\text{Ba}^{2+} + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{BaCrO}_4 \downarrow (\text{黄色})$ BaCrO_4不溶于HAc, NaOH和NH_3,反应通常在醋酸-醋酸盐缓冲液中进行

IV. 实验步骤

1. 阴离子鉴定

(1) Cl^- 的鉴定。取2滴含 Cl^- 的试液于离心试管中,加入1滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 ,再加2滴 AgNO_3 试剂,观察沉淀的颜色和形状。离心分离溶液和沉淀,用滴管吸出沉淀上的溶液(弃去),在沉淀中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 数

滴, 观察沉淀的溶解。然后加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 酸化, 又有白色沉淀析出, 证明有 Cl^- 存在。

(2) I^- 的鉴定。取 2 滴 I^- 试液和 5 滴 ~ 6 滴 CCl_4 于试管中, 然后逐滴加入氯水, 边加边摇荡, 若 CCl_4 层出现紫红色, 表示有 I^- 存在。若加入过量氯水, 紫色又褪去, 这是因为生成 IO_3^- :



(3) S^{2-} 的鉴定。取 S^{2-} 试液 3 滴于试管中, 加 6 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 酸化, 随即在试管口盖以润湿的 PbAc_2 试纸, 置于水浴上加热, 如 PbAc_2 试纸变黑, 证明有 S^{2-} 存在。

(4) SO_4^{2-} 的鉴定。取 SO_4^{2-} 试液 5 滴于试管中, 加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 溶液 2 滴, 如有白色沉淀, 证明有 SO_4^{2-} 存在。

(5) NO_3^- 的鉴定。取 NO_3^- 试液 1 滴于白色点滴板上, 在溶液的中央放入 FeSO_4 晶体一小粒。然后在晶体上加浓 H_2SO_4 1 滴, 如晶体周围有棕色环出现, 证明有 NO_3^- 存在。

(6) NO_2^- 的鉴定。取 NO_2^- 试液 2 滴 ~ 3 滴, 滴于点滴板上, 加 1 滴 ~ 2 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 酸化, 再加对氨基苯磺酸 1 滴 ~ 2 滴及 α -萘胺 1 滴 ~ 2 滴, 立即出现玫瑰红色, 证明有 NO_2^- 存在。

(7) PO_4^{3-} 的鉴定。取 PO_4^{3-} 试液 3 滴于试管中, 加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 5 滴及 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 试剂 8 滴 ~ 10 滴, 温热, 如有黄色沉淀, 证明有 PO_4^{3-} 存在。

(8) $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的鉴定。取 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 试液 3 滴于试管中, 加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液 3 滴, 有白色沉淀 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 生成, 并迅速变黄 $\Rightarrow$ 棕 $\Rightarrow$ 黑, 证明有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 存在。

2. 阳离子的鉴定

① 焰色反应鉴定

碱金属、碱土金属及其挥发性化合物在无色氧化焰中灼烧时, 能使火焰呈现特殊的焰色。如:

Na: 黄色 K: 紫色 Ca: 橙色 Ba: 黄绿色

因此, 常借这些特征的焰色反应来鉴定这些元素。

取一根铂丝棒(铂丝的尖端弯成环状), 浸过纯的 $12 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 后, 在酒精灯的氧化焰中灼烧片刻, 再浸入酸中后再灼烧, 如此重复几次, 到火焰不再呈现任何颜色, 才算此铂丝已洁净。再用此洁净的铂丝蘸取 Na^+ 试液灼烧, 观察火焰的颜色。用与上面相同的操作, 分别观察 K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} 的焰色反应。

值得注意的是, 用铂丝鉴定某一种元素后, 如欲再鉴定另一种元素, 必须用上述的清洁法把铂丝处理干净。

鉴定 K^+ 时, 即使有极微量的 Na^+ 存在, K^+ 所显示的浅紫色火焰也将

被 Na^+ 的黄色火焰所遮蔽,故需通过蓝色钴玻璃片观察 K^+ 的火焰,因蓝色钴玻璃吸收黄色光。

② 试剂反应鉴定

(1) K^+ 的鉴定。取 K^+ 试液 5 滴于试管中,加入新配制的钴亚硝酸钠试液 3 滴,放置片刻,有黄色沉淀析出,证明有 K^+ 存在(NH_4^+ 有干扰)。

(2) Na^+ 的鉴定。取 Na^+ 试液 2 滴,加醋酸铀酰锌试剂 8 滴,放置,并用玻璃棒摩擦试管壁,如出现淡黄色的晶状沉淀,证明有 Na^+ 存在。

(3) NH_4^+ 的鉴定。

1) 气室法。用干燥洁净的表面皿 2 个(1 大 1 小),在大的 1 个表面皿中放 NH_4^+ 试液 3 滴,再加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液 3 滴,加以混合。在小的 1 个表面皿中心,粘附 1 条潮湿的红色石蕊试纸,盖在大的表面皿上作气室,将此气室放在水浴上微热,若红色石蕊试纸变蓝,则证明有 NH_4^+ 存在。

2) 奈斯勒试剂法。取 NH_4^+ 试液 2 滴,放在白色点滴板上,加 2 滴奈斯勒试剂,生成红棕色沉淀,证明有 NH_4^+ 存在。

(4) Ca^{2+} 的鉴定。取 Ca^{2+} 试液 0.5 mL 于试管中,再加 0.5 mL 饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,如果试液呈强酸性,可用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中和至微碱性,然后在水浴上加热,有白色沉淀生成。再加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 3 滴~4 滴,继续加热至沸,如果白色沉淀仍不溶解,证明试液中有 Ca^{2+} 存在。

(5) Fe^{2+} 的鉴定。

1) 铁氰化钾法。在点滴板上滴加 Fe^{2+} 试液 1 滴,加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 各 1 滴,立即生成蓝色沉淀,证明有 Fe^{2+} 存在。

2) 与邻二氮菲反应。在点滴板上滴加 Fe^{2+} 试液 1 滴,加入 0.5% 的邻二氮菲 1 滴,有桔红色产生,证明有 Fe^{2+} 存在。

(6) Fe^{3+} 的鉴定。

1) 与 SCN^- 的反应。在点滴板上滴加 Fe^{3+} 试液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{SCN}$ 各 1 滴,立即生成深红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_n^{3-n}$,再加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{F}$ 数滴后,深红色消失,证明有 Fe^{3+} 存在。

2) 亚铁氰化钾(黄血盐)法。在点滴板上滴加 Fe^{3+} 试液 1 滴,加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 各 1 滴,立即生成蓝色沉淀,证明有 Fe^{3+} 存在。

(7) Mn^{2+} 的鉴定。取 5 滴 Mn^{2+} 试液于离心试管中,加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 5 滴,然后加入少许固体 NaBiO_3 ,摇荡,固体沉降后,上层清液呈紫色,证明有 Mn^{2+} 存在。

(8) CrO_4^{2-} 和 Cr^{3+} 的鉴定。

1) CrO_4^{2-} 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的转化。取 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液 5 滴,加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化,观察颜色的变化;然后再加入过量的 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液,观察溶液颜色的变化。

2) CrO_4^{2-} ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) 的鉴定。取 2 滴 CrO_4^{2-} 试液, 加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化, 冷却后加乙醚 5 滴及 3% H_2O_2 2 滴 ~ 3 滴, 摇匀后观察乙醚层的颜色, 如呈深蓝色, 证明有 CrO_4^{2-} 存在。

3) Cr^{3+} 的鉴定。取 Cr^{3+} 试液 5 滴, 加入 6 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 和 7 滴 ~ 8 滴 3% H_2O_2 , 不断摇动, 并加热煮沸 2 min ~ 3 min, 使过量的 H_2O_2 分解除去, 观察溶液颜色的变化; 然后再用鉴定 CrO_4^{2-} 的方法确定 Cr^{3+} 的存在。

问题与讨论

20.1 已知某试液中存在 SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , 下列阳离子中哪些不可共存? NH_4^+ , Ba^{2+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , Ag^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} 。

20.2 配制 FeSO_4 溶液时, 常加些 H_2SO_4 及铁钉。试说明其原因。

实验 21 化学反应速度和化学平衡

I. 实验目的

- (1) 了解温度、浓度、催化剂对化学反应速度的影响。
- (2) 了解浓度、温度对化学平衡的影响。

II. 实验用品

仪器: 试管、量筒、玻璃棒、烧杯、锥形瓶、平衡双球、温度计、酒精灯、铁架台。

药品: KIO_3 , MnSO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, KMnO_4 , Na_2SO_3 , FeCl_3 , H_2SO_4 , NH_4SCN , H_2SO_4 , CuSO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , MnO_2 , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, KI(s) , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, NH_4Cl 及淀粉。

材料: 胶塞、硬纸片、油性笔、锌粒、锌粉、铜片。

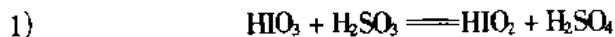
III. 实验原理

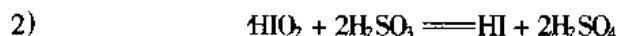
化学反应速度主要取决于反应物的本性, 此外, 反应物浓度、反应温度、催化剂等都影响化学反应速度。

(1) 浓度的影响。对基元反应用质量作用定律表达; 对复杂反应, 质量作用定律仅适用于其中的任一基元反应, 但不适用于总反应。例如, KIO_3 和 Na_2SO_3 在酸性介质中的总反应为:



而实际反应可能按下列反应式进行 (在酸性介质中 Na_2SO_3 以 H_2SO_3 来表示):





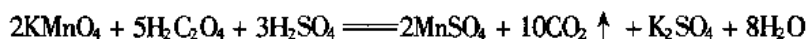
反应 4) 比 3) 快, 3) 比 2) 快, 2) 比 1) 快。因此, 只要在溶液中存在 H_2SO_3 , I_2 就很快与 H_2SO_3 反应而不可能存在。只有 H_2SO_3 全部作用完之后, 在反应中产生的 I_2 才可能存在, 并与溶液中的淀粉作用而呈现蓝色。故可用溶液中蓝色的出现作为 H_2SO_3 (即 Na_2SO_3) 反应完毕的标志, 并以出现蓝色所需时间来表示化学反应速度。

(2) 温度的影响。温度对化学反应速度的影响较显著。一般地说, 温度升高, 化学反应速度增大。本实验采用以下反应:



根据不同温度条件下, 出现浑浊的时间长短来粗略地说明温度对化学反应速度的影响。

(3) 催化剂的影响。催化剂能使反应速度加快。因为在化学反应中催化剂能降低反应的活化能。本实验通过在酸性介质中 KMnO_4 与草酸的反应, KMnO_4 溶液褪色的快慢来说明催化剂 (Mn^{2+}) 的影响。其反应方程式为:



紫红色

无色

在多相反应中, 反应速度还与接触面和扩散速度有关。反应物之间接触面增大, 则反应速度也加快。

(4) 浓度和温度对化学平衡的影响。当可逆反应达到平衡时, 如果改变平衡的条件, 平衡就被破坏而发生移动。例如, 增加反应物的浓度, 平衡就向减小反应物浓度即增大生成物浓度的方向移动。又如, 升高温度, 平衡就向降低温度即吸热的方向移动。

IV. 实验步骤

1. 浓度对化学反应速度的影响

量取 1 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KIO_3 溶液和蒸馏水 4 mL 倒入试管中, 用玻璃棒搅拌使混合均匀。再加入 0.5% 淀粉溶液 4 滴, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_3 1 mL 并立即看表测定出现蓝色所需要的时间。按上述操作, 分别改变 KIO_3 和蒸馏水的用量, 将每一次反应所需要的时间记录于表 2.3.2, 并从实验结果说明浓度对反应速度的影响。

2. 温度对化学反应速度的影响

取 7 支试管, 并用油性笔做好①, ②, ③等记号。分别量取 2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 加入第 1、第 2、第 3 支试管中, 再分别量取 2 mL

表 2.3.2 浓度对化学反应速度的影响

实验编号	用量/mL			反应时间/s
	KIO ₃	H ₂ O	Na ₂ SO ₃	
1	1	4	1	
2	2	3	1	
3	3	2	1	
4	4	1	1	

0.1 mol · L⁻¹ Na₂S₂O₃ 加入第 4、第 5、第 6 支试管中，并分成 3 个组：第 1 组为第 1、第 4 支试管；第 2 组为第 2、第 5 支试管；第 3 组为第 3、第 6 支试管。在第 7 支试管中加入蒸馏水 4 mL，并插入温度计。将全部试管放入盛有水的烧杯中，待 1 min ~ 2 min 后，把第 1 组溶液混合并振荡，在水浴中，记录溶液从开始混合到浑浊所需要的时间(图 2.3.6)。加热，在水温比室温分别升高 10 °C 和 20 °C 的情况下，按上述方法分别用第 2 组和第 3 组做混合实验。用反应时间的长短来说明温度对化学反应速度的影响。

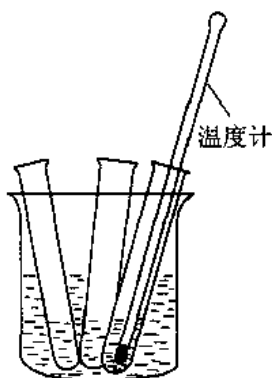


图 2.3.6 水浴加热

3. 催化剂对反应速度的影响

(1)均相催化。取 2 支试管，各加入 3 mol · L⁻¹ H₂SO₄ 1 mL 和 0.05 mol · L⁻¹ H₂C₂O₄ 溶液 3 mL。在第 1 支试管中加入 0.1 mol · L⁻¹ MnSO₄ 1 mL(作为催化剂)，第 2 支试管中加入蒸馏水 1 mL，然后分别在 2 支试管中迅速加入 0.01 mol · L⁻¹ KMnO₄ 溶液 3 滴，比较 2 支试管中紫色褪去的快慢并说明催化剂对反应速度的影响。

(2)多相催化。取 1 支试管，加入 30% H₂O₂ 溶液 1 mL，观察是否有气泡产生。然后往试管中加入少量 MnO₂ 粉末，观察是否有气泡(O₂)放出，并用余烬火柴检验放出的气体。

4. 接触面对反应速度的影响

(1)取少量干燥的 KI 和 Pb(NO₃)₂ 晶体，置于硬纸片上用玻璃棒混合，观察有无变化。然后将上面的混合物在硬纸片上研磨，观察颜色的变化。

(2)取 2 支试管，各加入 0.1 mol · L⁻¹ CuSO₄ 溶液 2 mL，再往第 1 支试管中加入少量锌粉，往第 2 支试管中加入几颗锌粒，观察 CuSO₄ 溶液的颜色变化，并比较反应的快慢。

5. 浓度对化学平衡的影响

在 1 支试管中加蒸馏水 10 mL，然后加入 0.1 mol · L⁻¹ FeCl₃ 5 滴和

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{SCN}$ 5 滴, 得到血红色溶液。再把该溶液均分到 4 支试管中, 然后, 在第 1 支试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 5 滴; 在第 2 支试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{SCN}$ 5 滴; 在第 3 支试管中加入少量的 NH_4Cl 固体; 第 4 支试管留作参比。观察颜色的变化并说明浓度对化学平衡的影响。

6. 温度对化学平衡的影响

在平衡双球(图 2.3.7)中充入 NO_2 气体, 在一定条件下存在下列平衡:

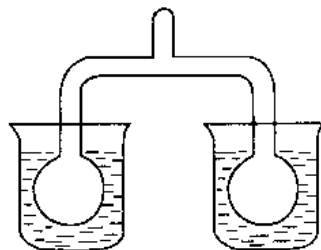
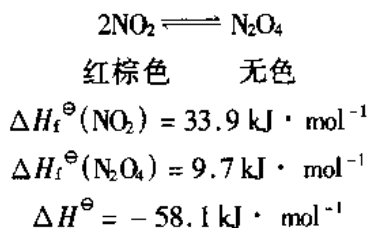


图 2.3.7 平衡双球

将其中一只球浸于盛有热水的烧杯中, 另一只球浸在盛有冷水的烧杯中, 比较两球的颜色, 并说明温度对化学平衡的影响。

问题与讨论

- 21.1 举一些生活实例, 说明接触面对化学反应速度的影响。
- 21.2 在什么样的条件下会发生化学平衡移动? 有何规律?

实验 22 电离和电离平衡

I. 实验目的

- (1) 加深对电离平衡、同离子效应及盐类水解原理的理解。
- (2) 学习缓冲溶液的配制及性质。
- (3) 了解难溶电解质的多相离子平衡及溶度积规则。
- (4) 学习快速测量溶液 pH 值的方法和操作技术。

II. 实验用品

仪器: 试管、酒精灯、试管夹、离心机、滴管、酸度计。

药品: 甲基橙、酚酞、广泛 pH 试纸、精密 pH 试纸、锌粒、 PbAc_2 试纸; HCl , HAc , HNO_3 , H_2S , NaOH , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NaAc , NH_4Cl , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

材料: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, Na_2CO_3 , NaCl , Na_2S , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , NH_4Cl , AgNO_3 , K_2CrO_4 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , CaCl_2 , KI 。

III. 实验原理

1. 弱电解质的电离平衡及其移动

弱电解质在水溶液中发生部分电离, 并存在下列平衡:



电离达平衡时, 根据质量作用定律, 其平衡常数表达式为:

$$\frac{c(A^+) \cdot c(B^-)}{c(AB)} = K$$

如在平衡体系中加入含有相同离子的强电解质, 即增加 A^+ 或 B^- 的浓度, 则平衡发生移动, 使弱电解质的电离度降低, 这就称为同离子效应。

2. 缓冲溶液

如果体系中同时存在弱酸及其盐(如 HAc 和 NaAc)或弱碱及其盐(如 $NH_3 \cdot H_2O$ 和 NH_4Cl), 则在一定程度上可以对外来酸或碱起缓冲作用。即当加入少量的酸、碱或对其稀释时, 体系的 pH 值变化不大, 此体系称为缓冲溶液。

缓冲溶液的 $c(H^+)$ 及 pH 可根据下列公式进行计算:

弱酸及其盐:

$$c(H^+) = K_a \cdot \frac{c_a}{c_s} \quad pH = pK_a - \lg \frac{c_a}{c_s}$$

弱碱及其盐:

$$c(OH^-) = K_b \cdot \frac{c_b}{c_s} \quad pH = 14 - pK_b + \lg \frac{c_b}{c_s}$$

式中: K_a , K_b 分别为弱酸、弱碱的电离常数; c_a , c_b , c_s 分别为溶液中弱酸、弱碱和盐的浓度。

3. 盐类的水解

弱酸强碱盐、强酸弱碱盐和弱酸弱碱盐, 在水溶液中都发生水解。因为盐的离子和水电离出来的 H^+ 或 OH^- 离子作用, 生成弱酸或弱碱, 往往使水溶液显酸性或碱性。例如:



水解后生成的酸或碱越弱, 则盐的水解度越大。根据同离子效应, 往溶液中加入 H^+ 或 OH^- 可以抑制水解。水解是吸热反应, 加热可促进水解。

盐类水解后的溶液, 其 $c(H^+)$ 可根据下列最简式进行计算:

(1) 弱酸强碱盐(如 NaAc):

$$c(H^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_a}{c_s}}$$

(2) 弱碱强酸盐(如 NH_4Cl):

$$c(H^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot c}{K_b}}$$

(3) 弱酸弱碱盐 (如 NH_4Ac):

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_a \cdot K_b}{K_w}}$$

(4) 多元弱酸强碱盐:

1) 正盐 (如 Na_2CO_3 , Na_2S , Na_3PO_4):

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{a_2}}{c_s}}$$

2) 一元酸式盐 (如 NaHCO_3 , NaH_2PO_4):

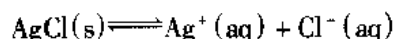
$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a_1} \cdot K_{a_2}}$$

3) 二元酸式盐 (如 Na_2HPO_4):

$$c(\text{H}^+) = \sqrt{K_{a_2} \cdot K_{a_3}}$$

4. 难溶强电解质的多相离子平衡

在一定温度下, 难溶电解质与其饱和溶液中的相应离子处于平衡状态。例如:



其溶度积常数为:

$$K_{sp}(\text{AgCl}) = c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-)$$

根据溶度积规则可以判断沉淀的生成和溶解:

(1) 若 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) > K_{sp}(\text{AgCl})$, 有沉淀析出, 为过饱和溶液;

(2) 若 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) = K_{sp}(\text{AgCl})$, 达到平衡, 为饱和溶液;

(3) 若 $c(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{Cl}^-) < K_{sp}(\text{AgCl})$, 沉淀溶解, 溶液未饱和。

利用溶度积规则, 可以使沉淀溶解或转化: 降低饱和溶液中某种离子的浓度, 使两种离子浓度的乘积小于其溶度积, 沉淀便溶解。沉淀的转化一般是溶度积大的难溶电解质易转化为溶度积较小的难溶电解质。

IV. 实验技术

溶液 pH 值可用酸碱指示剂、pH 试纸、酸度计 (又称 pH 计) 等测量。

(1) 酸碱指示剂。酸碱指示剂一般是有机弱酸或者有机弱碱, 或者既呈弱酸性又呈弱碱性的两性物质。它的离子和分子 (或另一离子) 具有不同颜色, 在水溶液中存在着电离平衡, 当溶液中 H^+ 离子或 OH^- 离子的浓度发生变化时, 电离平衡发生移动, 因而指示剂在不同的 pH 值范围内显示不同的颜色。

(2) pH 试纸。它是由多种酸碱指示剂按不同比例配制成混合指示剂, 然后用纸条浸渍, 将纸条晾干后即成 pH 试纸。

pH 试纸有广泛 pH 试纸和精密 pH 试纸 2 种。广泛 pH 试纸能测量 pH 值从 1~14 的溶液; 精密 pH 试纸按其测量溶液的 pH 值范围又可分为若干种, 一般能测量 (0.2~0.4) pH 值单位。使用精密 pH 试纸时, 要估计或者

先用广泛 pH 试纸测定被测溶液的 pH 值范围, 然后选用合适量程的精密 pH 试纸测定。

上述 2 种试纸的使用方法基本一样。使用时, 取一定量待测液, 将 pH 试纸浸入其中, 润湿后立即取出试纸, 与该试纸所用标准色板比较, 根据试纸呈现颜色的深浅程度确定 pH 值。但如果待测液具有颜色或具有强的氧化性, 不能用 pH 试纸测定。

(3) 酸度计。若待测液需要连续多次重复测量, 或者溶液颜色较深, 可选用酸度计测量其 pH 值。它可从指示电表上直接精确读出 ± 0.1 pH 单位 (精密 pH 计还可读准到 ± 0.01 pH 值单位)。酸度计测量的精密度较高, 是工业生产中常用的仪器。目前, 市场上已推出液晶显示的笔式 pH 计, 使用非常方便。

V. 实验步骤

1. 强、弱电解质的比较

(1) 用 pH 试纸测试浓度均为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl, HAc, NaOH 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的 pH 值, 并与计算值比较。

(2) 取 2 支试管, 分别加入 2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和 2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc, 再各加 1 小颗锌粒, 比较反应的快慢。加热试管进一步观察反应速度的差别。

2. 同离子效应

(1) 取 2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液于试管中, 加 1 滴甲基橙, 观察溶液的颜色。然后加入少量 NaAc 固体, 观察溶液颜色有何变化。解释观察到的现象。

(2) 取 2 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 于试管中, 加 1 滴酚酞, 观察溶液的颜色。然后加入少量 NH_4Cl 固体, 观察溶液颜色的变化。解释观察到的现象。

(3) 取 2 mL 饱和 H_2S 水溶液于试管中, 用 PbAc_2 试纸检验管口有无 H_2S 气体。向试管中加数滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液至呈碱性, 同样检验有无 H_2S 逸出。再往试管中加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 至显酸性, 再检验有无 H_2S 产生。解释现象, 写出方程式。

3. 缓冲溶液

(1) 在 2 支试管中各加入 4 mL 去离子水, 用 pH 试纸测其 pH 值, 然后往 1 支加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl, 另 1 支加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, 再测 pH 值, 记下 pH 值的改变, 进行比较。

(2) 在 1 支试管中加入 4 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 4 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc

溶液,用 pH 试纸测其 pH 值。将溶液分成 2 份,1 份加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl,另 1 份加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH,再用精密 pH 试纸(pH 2.7~4.7)分别测定 pH 值,进行比较,可得出什么结论?

(3)欲配制 $\text{pH} = 4.1$ 的缓冲溶液 10 mL,现有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 溶液,应如何配制?配制好后,用精密 pH 试纸测定是否符合要求,并验证其有无缓冲能力。

4. 盐类的水解

(1)用 pH 试纸测定浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的下列各溶液的 pH 值: NaCl, NH_4Cl , Na_2S , Na_2CO_3 , NaHCO_3 , NH_4Ac , NaAc, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 , 并与计算值比较。

(2)取少量固体 NaAc,溶于少量去离子水中,滴 1 滴酚酞观察溶液颜色。在小火上将溶液加热,观察酚酞颜色有何变化。

(3)取少量固体 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,用 6 mL 去离子水溶解后,观察溶液的颜色。然后将溶液分成 3 份:1 份留作空白,1 份加几滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 ,1 份在小火上加热煮沸,观察现象并比较。由于 Fe^{3+} 水解生成了各种碱式盐而使溶液显棕黄色。加入 HNO_3 和加热对水解平衡各有何影响?观察并加以说明。

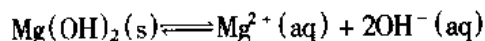
(4)在 1 支装有饱和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液的试管中,加入饱和 Na_2CO_3 溶液,有何现象?设法证明产生的沉淀是 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 而不是 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$,并写出反应方程式。

5. 沉淀的生成和溶解

(1)取 2 支试管分别加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液,然后往 1 支加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 溶液,另 1 支中加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 溶液,观察沉淀的生成和颜色。根据溶度积规则说明沉淀产生的原因。

(2)在 2 支试管中分别加入 0.5 mL 饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液和 0.5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CaCl_2 溶液,观察 CaC_2O_4 的生成。然后在 1 支试管中加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 2 mL 并搅拌,观察沉淀是否溶解;另 1 支试管加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液 2 mL,沉淀是否溶解?为什么?

(3)在 2 支试管中分别加入 1 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MgCl_2 溶液,并分别滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至有白色 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀生成,然后在 1 支试管中加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl,沉淀是否溶解?另 1 支试管中加入饱和 NH_4Cl 溶液,沉淀是否溶解?加入 HCl 和 NH_4Cl 对以下其平衡有何影响?



6. 分步沉淀和沉淀的转化

(1)在离心试管中加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液和 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

K_2CrO_4 溶液, 用纯水稀释至 3 mL。然后逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 观察首先生成的沉淀的颜色。离心沉降后, 继续向清液中滴加 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 又出现什么颜色的沉淀?

(2) 往离心试管中加入 6 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液和 3 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液, 用去离子水稀释至 3 mL。然后逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$, 首先可观察到什么颜色的沉淀?

根据溶度积的计算, 对(1)和(2)加以说明。

(3) 取离心管 1 支, 加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液各 5 滴, 观察沉淀的颜色。离心分离, 弃去清液, 往沉淀中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液, 并剧烈搅拌, 观察沉淀颜色的变化。

(4) 取离心管 1 支, 加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 和 3 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 溶液, 观察沉淀颜色。离心分离, 弃去清液, 往沉淀中滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液并搅拌, 观察颜色的变化。

写出(3)和(4)的化学反应方程式。

问题与讨论

22.1 同离子效应对弱电解质的电离度及难溶电解质的溶解度有何影响?

22.2 水解和电离的不同之处是什么? Na_2CO_3 和 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液能反应的原因是什么?

实验 23 氧化还原反应

I. 实验目的

- (1) 进一步了解氧化还原反应的实质以及氧化剂、还原剂的相对性。
- (2) 了解浓度、酸度对氧化还原反应的影响。

II. 实验用品

仪器: 烧杯、试管、吸量管、洗瓶、酒精灯。

药品: KI , H_2SO_4 , KBrO_3 , K_2CrO_4 , HNO_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , KI , KBr , FeCl_3 , FeSO_4 , NaOH , Br_2 , CCl_4 , Na_2SO_3 。

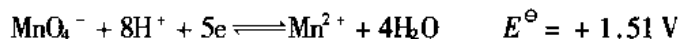
材料: 滤纸片、蓝色石蕊试纸。

III. 实验原理

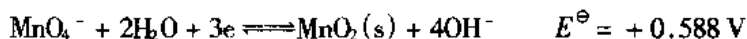
氧化还原反应是发生电子转移的反应, 物质得失电子能力的大小, 可用电极电位(E)的相对大小来衡量。 E 的代数值愈大, 其氧化态的氧化能力愈强, 还原态的还原能力愈弱, 反之亦然。氧化还原反应是从较强的氧化剂和较强的还原剂向着生成较弱的还原剂和较弱的氧化剂的方向进行。

物质的氧化性和还原性强弱是相对的,中间价态化合物一般既可作氧化剂,又可作还原剂。例如, H_2O_2 作氧化剂而被还原为 H_2O (在酸性介质中),但遇到更强的氧化剂如 KMnO_4 (在酸性介质中)时, H_2O_2 又作为还原剂被氧化放出氧气。

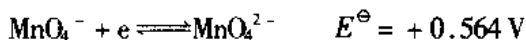
介质的酸碱性对含氧酸盐的氧化性影响很大。例如:
在酸性介质中:



在中性或碱性介质中:



在强碱性介质中:



电极电位的大小与浓度的关系可用能斯特(W.Nernst)方程式表示:

$$E = E^\ominus + \frac{0.0592}{n} \lg \frac{[\text{氧化型}]}{[\text{还原型}]} \quad (\text{在 } 298 \text{ K 时})$$

电极电位可以通过测量两个电对组成的原电池的电动势(ϵ)而求得,因为:

$$\epsilon = E_{(+)} - E_{(-)}$$

从 ϵ 值的变化可知道物质浓度(包括 H^+ , OH^- 的浓度)对电极电位的影响。

准确的电动势是用对消法在电位差计上测量的,本实验只是为了进行比较,所以只需知道其相对大小。

IV. 实验步骤

1. KI 的还原作用

取 3 支试管,各加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 10 滴, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 5 滴,然后在第 1 支试管中加入饱和 KBrO_3 溶液 1 滴,在第 2 支试管中加入 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 1 滴,在第 3 支试管中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 10 滴。摇动,观察反应前后发生的变化。将反应慢的试管放水浴中加热 2 min。写出离子反应式,指出氧化剂和还原剂。

2. H_2O_2 的氧化还原性

在一支试管中加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 5 滴和 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 5 滴,然后加 3% H_2O_2 溶液 3 滴。摇动,观察反应前后的变化,写出离子反应式。

在另一支试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 3 滴, $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 5 滴,然后加 3% H_2O_2 8 滴。摇动,观察反应前后的变化,写出离子反应式。比较两试管中 H_2O_2 的作用。

3. 电极电位与氧化还原反应的关系

(1)在试管中将 3 滴~4 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液用蒸馏水稀释至 1 mL。

加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 2 滴, 摇匀后, 再加入 0.5 mL CCl_4 , 充分振荡, 观察 CCl_4 层的颜色有何变化(I_2 溶于 CCl_4 层显紫红色)。

(2) 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr}$ 代替 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 进行同样的实验, 观察 CCl_4 层的颜色(Br_2 溶于 CCl_4 层显棕黄色)。

根据(1)和(2)实验结果, 定性比较 Br_2/Br^- , I_2/I^- , $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 3 个电对电极电位的相对高低, 并指出哪个电对的氧化态是最强的氧化剂, 哪个电对的还原态是最强的还原剂。

(3) 仿照上面实验, 分别用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Br}_2$ 与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 作用, 观察 CCl_4 层的颜色, 判断反应能否进行。写出有关的离子反应式。

4. 浓度对氧化还原反应的影响

往 2 支分别盛有 $3 \text{ mL } 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和浓 H_2SO_4 的试管中各加 1 片擦去表面氧化膜的铜片, 加热, 观察所发生的现象。并在盛有浓 H_2SO_4 的试管口, 用润湿的蓝色石蕊试纸验气(若试纸变红色表示有 SO_2 产生)。写出有关反应式, 并加以解释。

5. 介质酸碱性对氧化还原反应的影响

在 3 支试管中各加入 Na_2SO_3 固体少许(约黄豆粒大小), 然后按表 2.3.3 加入有关试剂, 观察所发生的变化, 写出有关离子反应式。

表 2.3.3 介质酸碱性对氧化还原反应的影响

试管编号	加入试剂	现象	离子反应式
1	$3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 5 滴, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 2 滴		
2	H_2O 5 滴, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 2 滴		
3	$6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 5 滴, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 2 滴		

问题与讨论

23.1 为何 H_2O_2 既可作氧化剂, 又可作还原剂? 在何种情况下作氧化剂? 何种情况下作还原剂? 试举例说明之。

23.2 介质的酸碱性对氧化还原反应有何影响?

实验 24 配合物的生成、性质和应用

I. 实验目的

- (1) 了解配离子的生成和组成。
- (2) 比较配离子和简单离子、配合物和复盐的区别。
- (3) 了解配位平衡及影响配位平衡的因素。
- (4) 了解螯合物的形成。

II. 实验用品

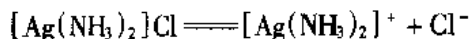
仪器：试管、点滴板、滴管、洗瓶。

药品：邻菲罗啉、奈斯勒试剂； AgNO_3 ， NaCl ， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， CuSO_4 ， HgCl_2 ， KI ， FeCl_3 ， KSCN ， $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ ， $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ ， BaCl_2 ， KBr ， $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ， SnCl_2 ， NaOH ， HNO_3 ， EDTA ， FeSO_4 ， NaF 。

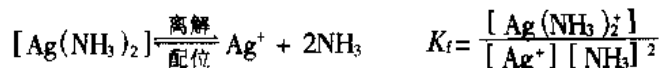
III. 实验原理

凡是一个中心离子(或原子)与一定数目的离子(或中性分子)以配位键结合成的复杂质点称为配位离子或配位分子，含有配位分子或配位离子的化合物叫配位化合物。

配位化合物为强电解质，在水溶液中完全电离成配位离子和简单离子。例如：



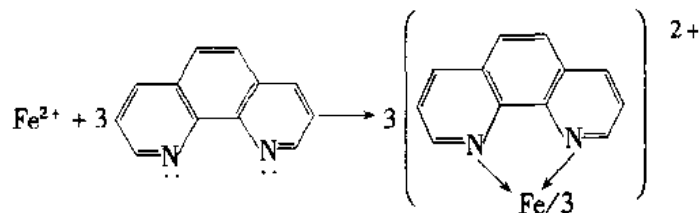
而配位离子为弱电解质，也就是说配离子在溶液中同时存在着配位过程和电离过程，即存在配位离解平衡：



K_f 称为配合物的稳定常数，不同的配离子具有不同的 K_f 值。对于同类型的配离子， K_f 值愈大，表示配离子愈稳定。

根据平衡移动原理，改变中心离子或配位体的浓度会使配位离解平衡发生移动。

若 1 个配位体中有 2 个或多个原子连结 1 个中心离子，形成环状结构，这种化合物叫螯合物。例如 Fe^{2+} 与邻菲罗啉在微酸性溶液中反应，由于邻菲罗啉含有 2 个可提供孤对电子的氮原子，中心离子 Fe^{2+} 与 1 个配位体之间能形成 2 个配位键，而形成环状结构：



IV. 实验步骤

1. 配离子的生成

(1)在试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 2 滴, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 2 滴, 有白色沉淀生成。再逐滴加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 边滴边摇动, 到沉淀完全消失为止。写出反应式。溶液留用。

(2)在试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 20 滴, 再逐滴加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 并不断摇动, 至生成的沉淀完全溶解为止。写出反应式。溶液留用。

2. 配离子与简单离子的区别

(1)在试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 10 滴和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 1 滴, 观察现象。写出反应式。溶液留用。

(2)以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 代替 FeCl_3 溶液做同样的实验, 观察现象, 解释原因。

3. 配合物与复盐的区别

在 3 支试管中各滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 2 滴, 分别做如下实验:

(1)在第 1 支试管中加入 1 滴奈斯勒试剂($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 的 NaOH 溶液), 有红棕色沉淀生成, 说明溶液中有 NH_4^+ 存在。

(2)在第 2 支试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 1 滴, 生成血红色的 $[\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$, 说明溶液中有 Fe^{3+} 存在。

(3)在第 3 支试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 1 滴, 有白色 BaSO_4 沉淀生成, 说明溶液中有 SO_4^{2-} 存在。

通过上述实验, 说明配合物和复盐的区别。

4. 配位平衡及其移动

(1)配位平衡与沉淀平衡。在试管中注入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 0.5 mL, 滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr}$, 有何现象? 再加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 2 mL, 有何现象? 再向试管中滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$, 又有何现象? 根据沉淀物的溶度积和配合物的稳定常数, 解释上述一系列现象, 并写出有关离子反应式。

(2)配位平衡与氧化还原平衡。在 1 支试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HgCl}_2$ 10 滴(极毒! 废液勿倒入水槽), 滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SnCl}_2$, 观察沉淀的生成和颜色的变化, 写出反应式; 在另 1 支试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HgCl}_2$ 1 滴, 逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$, 至红色消失后再多加几滴, 然后再逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SnCl}_2$, 与前一试管比较有何不同? 为什么?

(3) 配位平衡与酸碱平衡。取实验 2(1) 所得的 $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ 红色溶液, 逐滴加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 观察现象, 写出离子反应式。再取实验 1(1) 所得的 $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ 溶液(外界为 Cl^-), 逐滴加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$, 观察现象, 写出有关离子反应式。

(4) 配位平衡之间的移动。在试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 各 5 滴, 制得血红色的 $[\text{Fe}(\text{NCS})_n]^{3-n}$ 溶液, 向其中逐滴加入饱和 NaF 溶液(或少许固体 NaF), 观察现象, 写出有关离子反应式。

5. 螯合物的形成

(1) 在实验 1(2) 制得的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 溶液中, 逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA, 观察现象, 并解释之。

(2) 在点滴板内滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 1 滴和 0.25% 邻菲罗啉溶液 2 滴~3 滴, 观察现象, 写出反应式。

问题与讨论

24.1 配离子是怎样形成的? 它与简单离子有什么区别?

24.2 向 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液中加少量 NaOH , 无沉淀发生, 但加入少量 Na_2S 溶液, 则立即产生黑色沉淀, 为什么?

实验 25 胶体的制备及性质

I. 实验目的

- (1) 了解溶胶和乳浊液的制备方法。
- (2) 试验溶胶的光学性质和电学性质。
- (3) 了解电解质溶液对溶胶的聚沉作用。
- (4) 了解固体吸附剂在溶液中的吸附现象。

II. 实验用品

仪器: 烧杯、量筒、试管、洗瓶、聚光箱、酒精灯、铁架台、铁环、吸管、电泳管、漏斗、直流稳压电源。

药品: 明胶、硫、乙醇、甲基橙、酒石酸锶钾; BaCl_2 , $\text{H}_2\text{S}(\text{aq})$, NaCl , AlCl_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , HCl , CuSO_4 。

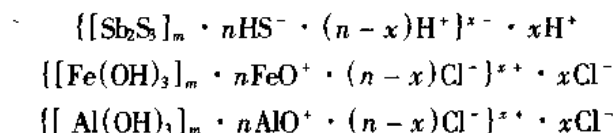
材料: 滤纸、石棉网、活性炭。

III. 实验原理

胶体溶液是一种高度分散的多相体系。它具有很大的表面积和表面能, 是热力学不稳定体系。要制备比较稳定的胶体溶液, 就要在胶体分散

系中加入稳定剂。通常制备胶体溶液有 2 种方法：①凝聚法，即在一定条件下使分子或离子聚结为胶粒；②分散法，是将大颗粒的分散质在一定条件下分散为胶粒。

在实验室中制备的 Sb_2S_3 溶胶、 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶的胶团结构分别为：



溶胶具有 3 大性质：光学性质——丁达尔(J. Tyndall)效应；电学性质——电泳和电渗；动力学性质——布朗(R. Brown)运动。

促使溶胶凝聚的主要因素是电解质的作用。随着电解质的加入，反离子浓度增大，使胶团的吸附层变厚而扩散层变薄，电动电位降低，胶体粒子接近时吸引力大于斥力而使胶粒合并变大，发生聚沉。此外，溶胶浓度、温度和两种带有相反电荷的溶胶相互混合，都可破坏胶团的双电层结构，使溶胶聚沉。

在溶胶里加入适量的高分子化合物溶液，可提高溶胶对电解质的稳定性，这种作用是高分子溶液对溶胶的保护作用。

固体吸附剂在非电解质或弱电解质溶液中的吸附主要是分子吸附，在强电解质溶液中的吸附主要是离子吸附。

IV. 实验步骤

1. 溶胶的制备

①凝聚法

(1)更换溶剂法制硫溶胶。在 1 支大试管中，加入 15 mL 蒸馏水，再滴加硫的乙醇饱和溶液 20 滴，摇动试管，即得乳白色的硫溶胶。保留溶胶供后面实验用。

(2)复分解法制硫化亚锑溶胶。在烧杯中加入 1% 的酒石酸锑钾溶液 100 mL，再滴加饱和 H_2S 水溶液，直至溶液变成橙红色为止。保留溶胶供后面实验用。

(3)水解法制 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。取蒸馏水 100 mL 于烧杯中，加热至沸，逐滴加入 5% 的 FeCl_3 溶液 12 mL，并不断搅拌，煮沸 1 min ~ 2 min，即得深红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。保留溶胶供后面实验用。

②分散法制备 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶胶

往 8 mL 1% AlCl_3 溶液中滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 2 mL，即有沉淀析出。将沉淀用滤纸过滤，用蒸馏水洗涤 2 次 ~ 3 次，然后把滤纸上面的沉淀转入 100 mL 蒸馏水中，加热至沸，中间可以加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 几滴，

煮 30 min 后,取上面清液,观察丁达尔效应。

2. 溶胶的光学性质和电学性质

(1)利用聚光箱(或手电筒和凸透镜装在暗室中)观察上面制备的溶胶的光锥,并与 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液对照。实验装置如图 2.3.8。

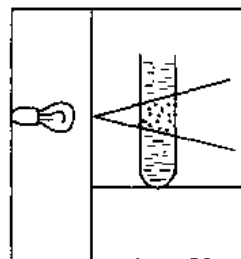


图 2.3.8 观察丁达尔效应的装置

(2)电泳和电渗。将电泳管用铬酸洗液及蒸馏水洗净,烘干(或用少量溶胶冲洗几次)。先放入 2 mL 0.1% HCl , 然后缓慢注入本试验制得的 Sb_2S_3 溶胶, 分别插入石墨电极(最好是铂电极), 接上直流电源, 电压调到 30 V ~ 40 V, 20 min 后, 即能清楚地看到电泳管一端有色界面上升, 另一端有色界面下降(参见图 2.3.9)。更换溶胶, 用同样方法, 观察 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的电泳现象, 并与 Sb_2S_3 溶胶的电泳现象比较, 并解释两者不同的原因。

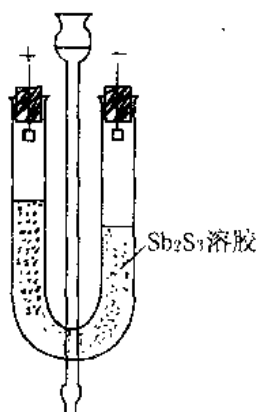


图 2.3.9 电泳管

3. 溶胶的聚沉

(1)加电解质使溶胶聚沉。取 3 支试管, 各加入 Sb_2S_3 溶胶 5 mL, 分别用滴管加入 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl , $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 , $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AlCl_3 各 1 滴, 振荡试管, 观察有何变化。比较 3 支试管中所生成的沉淀量, 并加以解释。

(2)带不同电荷的溶胶相互聚沉。将 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶 2 mL 和 Sb_2S_3 溶胶 2 mL 混合一起, 振荡试管, 观察现象, 并加以解释。

(3)加热使溶胶聚沉。取 Sb_2S_3 溶胶 2 mL, 加热至沸, 冷却后观察有何变化, 并作解释。

4. 高分子化合物对溶胶的保护作用

取 2 支试管, 分别注入 Sb_2S_3 溶胶 5 mL, 在 1 支试管中加入 1% 的明胶 1 mL, 另 1 支试管中加入蒸馏水 1 mL, 小心摇动; 然后在每支试管中各加入 5% NaCl 溶液 1 mL, 摇匀。观察聚沉作用的快慢和所生成的沉淀量, 并说明原因。

5. 吸附现象

取 1 支试管, 加入 0.03% 的甲基橙溶液 3 mL, 加活性炭少许, 摇动 5 min 以上, 过滤。观察滤液是否有颜色。然后在滤纸上面, 加入 95% 酒精 3 mL 淋洗, 滤液另取 1 支干净的试管盛装, 观察 2 支试管中的现象, 并说明原因。

6. 乳浊液的制备

取 2 支试管, 在第 1 支试管中加蒸馏水 5 mL 及苯(或豆油等油类) 1 mL; 在第 2 支试管中加入蒸馏水 5 mL、苯(或豆油等油类) 1 mL 及洗衣粉水(或动物胶、钠肥皂水洗涤剂) 1 mL。同时用力振荡 2 支试管, 静置后比较 2 支试管中出现的现象, 并解释之。

问题与讨论

- 25.1 胶体溶液的丁达尔效应和电泳现象是怎样形成的?
- 25.2 电解质对溶胶的稳定性产生怎样的影响?
- 25.3 如果把 FeCl_3 加到冷水中, 不断搅拌, 能否制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶? 为什么?

实验 26 烃、卤代烃、醇和酚、 羧酸和取代酸的性质鉴定

I. 实验目的

- (1) 加深认识烃、卤代烃、醇和酚、醛和酮、羧酸和取代酸的主要性质。
- (2) 掌握鉴别上述各类化合物的主要方法。

II. 实验用品

仪器: 试管、试管架、试管夹、烧杯、酒精灯、三角架、滴管、石棉网、玻棒。

药品: 乙醇、Lucas 试剂、 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的浓 H_2SO_4 溶液(配制方法: 将 5 mL 浓 H_2SO_4 加到 50 mL 水中, 再溶解 5 g $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、2, 4-二硝基苯肼、广泛 pH 试纸; Br_2 , CCl_4 , KMnO_4 , H_2SO_4 , 浓 HNO_3 , AgNO_3 , KOH , NaOH , FeCl_3 , $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, I_2 , Fehling 试剂 A 和 B, NaHSO_3 。

材料: 液体石蜡、煤油、苯、甲苯、溴乙烷、溴化苄、溴苯、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、乙醇、苯酚、乙醛、丙酮、3-戊酮、苯甲酸、环己酮、甲酸、乙酸、草酸(晶体)、乙酰乙酸乙酯。

III. 实验原理

脂肪烃可分为饱和烃和不饱和烃。饱和烃分子中只含有 σ 键, 化学性质比较稳定, 不易发生氧化反应, 但在光催化下, 可以发生游离基型的卤代反应。不饱和烃分子中除含有 σ 键外, 还含有 π 键, 化学性质较活泼, 容易发生加成反应和氧化反应。如与 Br_2 的 CCl_4 溶液发生加成反应, 结果

Br_2 的红棕色褪去；又如与 KMnO_4 发生氧化反应，则 KMnO_4 的紫红色消失。借助上述反应可以鉴别烷烃和不饱和烃。

芳香烃分子中具有苯环这种特殊的共轭体系，一般较难发生氧化和加成反应，而较易发生取代反应。

卤代烃是烃分子中的氢被卤素取代所生成的一类化合物。卤原子是卤代烃的官能团，大多数卤代烃分子中的卤素是不呈离子状态的，与 AgNO_3 的水溶液不易发生沉淀作用。如果卤代烃与碱作用或与其他物质起互换作用后，卤原子被取代而成离子，此时，加入 AgNO_3 的水溶液，即有卤化银沉淀析出。烃基结构不同的卤代烃，有不同的化学活泼性，故发生取代反应的难易程度有异。

醇和酚具有同一种官能团($-\text{OH}$)。但醇的羟基是和脂肪烃基相连，而酚的羟基是直接连在芳香环上。不同的烃基结构对官能团的影响也不同，因此，醇与酚的性质有明显的区别。

醛和酮都含有羰基($>\text{C}=\text{O}$)，因此，具有某些共同的性质，如都能与羰基试剂反应。但由于醛类的羰基上连有氢原子，所以醛类比酮类活泼，如醛类能被弱氧化剂如 Fehling 试剂和 Tollen 试剂氧化。不过，Fehling 试剂只能和溶于水的脂肪醛反应而不和芳香醛反应，利用此性质，可区别脂肪醛和芳香醛。

羧酸是一类具有一定酸性的化合物，其酸性比酚要强得多。取代酸是复官能团化合物，除具有单官能团化合物的性质外，还具有两种不同官能团之间相互影响产生的一些特性。

IV. 实验步骤

1. 烃的性质

① Br_2 的 CCl_4 溶液的试验

取干燥试管 4 支并编号，管①和管②均加入液体石蜡(为 $\text{C}_{20} \sim \text{C}_{30}$ 的混合烷烃)1 mL，管③和管④均加入煤油(为 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{16}$ 的混合烷烃)1 mL。再在 4 支试管中都加入 3% Br_2 的 CCl_4 溶液 10 滴，摇匀。把管①和管③放置在实验柜的暗处，管②和管④放在日光或紫外灯下，30 min 后观察这 4 支试管中溶液的颜色有何区别，并加以解释。

② KMnO_4 溶液的试验

取试管 2 支，1 支加入液体石蜡 10 滴，另 1 支加入煤油 10 滴，然后在 2 支试管中均加入 0.05% KMnO_4 溶液 2 滴和 10% H_2SO_4 4 滴，摇匀，观察溶液的颜色有何变化。

2. 芳香烃的性质

① 硝化反应

取干燥试管 1 支，加入浓 H_2SO_4 10 滴、浓 HNO_3 5 滴，充分混合，再加

入苯 10 滴, 振摇 10 min 后, 将内容物倒入盛有 20 mL 水的烧杯中, 有何现象? 产物是什么? 写出化学反应式。

② 卤代反应

取干燥试管 2 支, 其中 1 支加入 10 滴苯, 另 1 支加入 10 滴甲苯, 然后在 2 支试管中均加入 3% Br_2 的 CCl_4 溶液 3 滴和少许铁屑, 振荡, 并将试管放在水浴中加热数分钟(温度应低于 80°C), 比较颜色变化的快慢, 并说明原因和写出化学反应式。

③ 氧化反应

取试管 2 支, 均加入 0.5% KMnO_4 2 滴及 10% H_2SO_4 12 滴, 摇匀后再在 1 支管中加入苯 10 滴, 另 1 支管中加入甲苯 10 滴, 并不时振摇。10 min 后观察有什么现象, 试解释之。

3. 卤代烃的性质

① 取代反应

取干燥试管 3 支并编号, 在管①中加入 2 滴溴乙烷, 管②中加入 2 滴溴化苄, 管③中加入 2 滴溴苯, 然后均加入 1 mL 2% AgNO_3 的乙醇溶液, 振荡后静置 1 min ~ 2 min, 观察有无沉淀析出(若无卤化银沉淀析出, 可加热后再冷却)。写出卤代烃活泼性的次序及反应式。

② 与碱的作用

取试管 2 支, 均加入溴乙烷 0.5 mL, 然后在 1 支中加入 1 mL 5% KOH 水溶液, 在另 1 支中加入 1 mL 5% KOH 的乙醇溶液, 振荡并小心加热煮沸。静置冷却后, 将水层倒入另外 2 支试管中, 均加稀 HNO_3 使呈酸性, 再各加入 1% AgNO_3 溶液数滴。观察现象并写出有关反应式。

4. 醇和酚的性质

① 醇与 Lucas 试剂反应

取干燥的试管 3 支并编号, 在管①中加入 5 滴正丁醇, 管②中加入 5 滴仲丁醇, 管③中加入 5 滴叔丁醇, 然后均加入 Lucas 试剂 10 滴, 振荡后静置, 观察其变化。并记下混合液变浑浊或出现两个液层(卤代烃不溶于水)的时间。

② 醇和酚的氧化反应

(1) 取 2 支试管, 均加入 0.5% KMnO_4 2 滴及 10% H_2SO_4 4 滴, 然后 1 支加入乙醇 5 滴, 另 1 支加入 90% 苯酚 5 滴, 充分混匀, 观察 KMnO_4 的颜色变化, 写出反应式。

(2) 取试管 3 支并编号, 在管①中加入 10 滴正丁醇, 管②中加入 10 滴仲丁醇, 管③中加入 10 滴叔丁醇, 然后均加入刚配制的 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的浓 H_2SO_4 溶液 1 mL, 摇匀。稍稍加热, 注意观察氧化剂颜色的变化及变化的快慢, 由此说明哪些醇能被氧化(叔醇不易被氧化, 因无 $\alpha\text{-H}$)。

④ 酚的弱酸性试验

取试管 1 支，加入 90% 苯酚溶液 2 滴，并加水 5 滴，振摇后得到一乳浊液。然后逐滴加入 1% NaOH 溶液，并不断地振摇至液体刚好澄清时为止。再在此试管中加入 10% H_2SO_4 至呈酸性，观察溶液的变化并作解释。

⑤ 酚与 FeCl_3 的显色反应

取试管 1 支，盛水 1 mL，加入 90% 苯酚 1 滴和 10% FeCl_3 溶液 2 滴，振摇片刻，观察颜色的变化。

⑥ 苯酚的溴代反应

取试管 1 支，加入 90% 苯酚溶液 1 滴，加水 10 滴，然后逐滴加入饱和溴水，观察有无白色沉淀生成并写出反应式。

5. 醛和酮的性质

① 与 2, 4-二硝基苯肼反应

取试管 2 支，均加入 2, 4-二硝基苯肼试液 5 滴。然后 1 支中加入 2 滴乙醛，另 1 支中加入 2 滴丙酮。充分振摇后观察有何现象发生，写出反应式和产物名称。

② 与饱和 NaHSO_3 反应

取试管 3 支并编号，在 3 支试管中均加入新配制的饱和 NaHSO_3 溶液 10 滴，然后在管①中加入 15 滴乙醛，管②中加入 15 滴丙酮，管③中加入 15 滴环己酮。摇匀，置冰水中，观察有无白色沉淀析出，写出反应式。

③ 与 Fehling 试剂反应

取试管 3 支并编号，在管①中加入 4 滴乙醛，管②中加入 4 滴丙酮，管③中加入 4 滴苯甲醛。再在 3 支试管中均加入 Fehling 试剂 A 和 Fehling 试剂 B 各 10 滴，摇匀后置沸水浴中加热，观察溶液颜色的变化[有无砖红色沉淀(Cu_2O)生成]，并解释之。

④ 与 Tollen 试剂反应^①

取洁净的试管 3 支并编号，在 3 支试管中均加入 5% AgNO_3 溶液和 5% NaOH 各 1 滴，都在振摇下逐滴加入 10% $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至生成的沉淀恰好溶解为止。然后再在管①中加入 4 滴乙醇，管②中加入 4 滴丙酮，管③中加入 4 滴苯甲醛，摇匀，静置片刻，观察各发生什么变化。如无变化，可在温水浴中温热 2 min，观察有无银镜生成，并解释之。

⑤ 碘仿反应

取试管 5 支并编号，分别加入乙醛、丙酮、3-戊酮、乙醇、正丁醇试液各 5 滴。然后在 5 支试管中均加入 I_2 溶液 5 滴，摇匀后都逐滴加入 5% NaOH 溶液至碘的棕色消失(生成 NaIO)为止。观察哪些有黄色沉淀(CHI_3)

^①Tollen 试剂久置后，会析出黑色的 Ag_3N 沉淀，容易发生爆炸，故必须临时配制。进行实验时，切忌用火焰直接加热，以免发生危险。实验完毕，应加入少许稀 HNO_3 ，使银镜溶解并洗去，不要久置，以免产生具有爆炸性的雷酸银(AgONC)。

析出，并写出有关反应式。

6. 羧酸和取代酸的性质

① 酸性比较试验

分别用干净玻棒沾取或用滴管直接滴加甲酸、乙酸、草酸(取 0.5 g 草酸晶体溶于 2 mL 水中配成溶液)试液于广泛 pH 试纸上，估计其 pH 值。

② 甲酸和草酸的还原性

取试管 3 支并编号，在 3 支试管中均加入 0.5% KMnO_4 2 滴和水 1 mL，然后在管①中加入 5 滴甲酸，管②中加入 5 滴乙酸，管③中加入 2 粒草酸晶体，再把 3 支试管都放在水浴上加热，观察现象并解释之。

③ 乙酰乙酸乙酯的酮型和烯醇型互变

(1) 酮型反应。取试管 1 支，加入 10 滴 2, 4-二硝基苯肼试剂和 2 滴乙酰乙酸乙酯试液，解释所观察到的现象。

(2) 烯醇型反应。取试管 1 支，先加入 3 滴乙酰乙酸乙酯，然后慢慢滴入饱和溴水 2 滴，有何变化？解释原因。

(3) 酮型和烯醇型互变。取试管 1 支，加入 1 mL 水和 2 滴乙酰乙酸乙酯，振荡，使之溶解。然后加入 1 滴 10% FeCl_3 溶液，摇匀后观察其颜色变化(呈暗红色)。再加饱和溴水(用量不可太多或太少)，摇匀，观察颜色的逐渐变化(暗红色 $\Rightarrow$ 无色 $\Rightarrow$ 暗红色)，并解释原因。

问题与讨论

- 26.1 甲苯的卤代、氧化等反应为什么比苯容易进行？
- 26.2 实验室常用 AgNO_3 溶液检验 Cl^- ，能否用 AgNO_3 溶液检出氯乙烯($\text{H}_2\text{C}=\text{CHCl}$)中的氯呢？为什么？
- 26.3 Lucas 试剂只适于鉴别含 3 个~6 个碳的伯、仲、叔醇，为什么？
- 26.4 为什么乙醇也能起碘仿反应？发生碘仿反应应具备怎样的结构特征？
- 26.5 还原性是否是羧酸的通性？举例说明。
- 26.6 用简单的化学方法鉴别下列物质：乙醇、乙醛、丙酮、苯酚、丁醛和 3-戊酮。

实验 27 胺、酰胺、碳水化合物、 氨基酸和蛋白质的性质鉴定

1. 实验目的

- (1) 加深认识胺和酰胺、碳水化合物、氨基酸和蛋白质的主要性质。

(2)掌握鉴别上述各类化合物的主要方法。

II. 实验用品

仪器：试管、试管架、试管夹、烧杯、滴管、酒精灯、三角架、显微镜、石棉网、玻棒、载玻片。

药品：酚酞指示剂、 β -萘酚、 α -萘酚溶液、间苯二酚、Fehling 试剂 A 和 Fehling 试剂 B、苯肼、苦味酸、鞣酸、茛三酮、红色石蕊试纸；HCl, H_2SO_4 , HAc, HNO_3 , NaCl, $NaNO_2$, $HgCl_2$, I_2 , $CuSO_4$, $(NH_4)_2SO_4$, $PbAc_2$ 。

材料：甲胺、苯胺、*N*-甲基苯胺、*N,N*-二甲基苯胺、乙酰胺(s)、尿素(s)、葡萄糖、果糖、麦芽糖、蔗糖、淀粉、脱脂棉花、乳糖、甘氨酸、蛋白质溶液(取 3 个鸡蛋、除去蛋黄、将鸡蛋清与 700 mL 及 300mL 饱和 NaCl 溶液混合、通过数层纱布过滤即得)。

III. 实验原理

胺和酰胺是含氮的有机化合物。胺类化合物具有一定的碱性，能与无机酸或有机酸作用生成盐。生成的盐大多数溶于水。伯胺与 HNO_2 作用放出 N_2 气；仲胺则生成黄色油状液体或固体的 *N*-亚硝基胺；脂肪族叔胺一般与 HNO_2 作用成盐而溶于水；芳香叔胺只把亚硝基导入芳环。苯胺是芳香胺的代表，有一定的代表性，容易被氧化，容易发生亲电取代反应。在低温($0^\circ C \sim 5^\circ C$)下，苯胺与 HNO_2 反应生成溶于水的重氮盐，称为重氮化反应。所以可以通过胺类与 HNO_2 的反应，区别叔胺、仲胺、伯胺以及脂肪胺和芳香胺。

酰胺既可看成是羧酸的衍生物，也可看成是胺的衍生物。由于酰基的引入，酰胺的碱性变弱，所以酰胺具有与胺类完全不同的性质。尿素是碳酸的二元酰胺，除了可发生水解反应外，还可起缩合、成盐等反应。

碳水化合物又称为糖，它是多羟基醛或多羟基酮以及水解后能产生多羟基醛或多羟基酮的一类有机化合物。糖可分为单糖、双糖和多糖。

糖与 α -萘酚都能起呈色反应(Molish 反应)，因此，它是鉴定糖类化合物(碳水化合物)的常用方法。

酮糖能与间苯二酚很快反应而醛糖不能，因此，常用这个反应来区别酮糖和醛糖。淀粉的碘试验是鉴定淀粉的一个很灵敏的方法。

单糖及含有半缩醛羟基的二糖都具有还原性，具有还原性的糖叫做还原糖。它能还原 Fehling 试剂、Benedict 试剂和 Tollen 试剂。还原糖可与苯肼生成糖脎。糖脎有良好的结晶和一定的熔点，根据糖脎的形状、熔点及生成的速度，可以鉴别不同的糖。

不含游离的半缩醛羟基的二糖和多糖没有还原性，但它们经酸或酶水解后，水解产物具有还原性。多糖由于结构不同，水解的难易程度有较大差异。

氨基酸分子中含有氨基和羧基,具有两性性质。蛋白质是由 α -氨基酸借助肽键连接而成的高分子化合物,因此它的性质与它的组成和结构有关。

蛋白质是两性物质。向蛋白质溶液中加入电解质到一定浓度时,蛋白质便沉淀出来,这种作用叫做盐析。不同的蛋白质盐析时所需盐的浓度不同,因此可用不同浓度的盐[常用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$]溶液,使蛋白质分段析出,加以分离。蛋白质还能因加入有机溶剂(如乙醇)、重金属盐(如 HgCl_2 , CuSO_4)及某些酸类(如苦味酸)而产生沉淀,这些沉淀一般为不可逆沉淀。

蛋白质与肽(指二肽或二肽以上)都能发生缩二脲反应;蛋白质、肽、氨基酸都能与茚三酮发生反应。一般蛋白质中大多含有酪氨酸与苯丙氨酸,因而黄蛋白反应与米隆反应也可作为检验蛋白质的反应。

IV. 实验步骤

1. 胺和酰胺的性质

① 胺的碱性和成盐反应

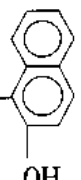
(1)取甲胺溶液 10 滴,放入试管中,加入 2 滴酚酞指示剂,观察现象。然后逐滴加入 5% HCl ,又有何变化?

(2)取苯胺 5 滴和水 1 mL 于试管中,摇匀,观察现象并加以解释。然后在振摇下加入浓 HCl 直至澄清,为什么?最后在振摇后逐滴加入 5% NaOH 溶液,又有什么现象,为什么?

② 与 HNO_2 的反应

取试管 3 支并编号,分别加入苯胺、 N -甲基苯胺、 N,N -二甲基苯胺试液各 5 滴。再往 3 支试管中各加入稀 HCl (1:1) 1 mL,摇匀,置冰水中冷却约 5 min。另取 1 支试管盛 3 mL 10% NaNO_2 溶液,也置于冰水中冷却约 5 min,然后将冷却后的 NaNO_2 溶液分成 3 份,慢慢分别加入上面盛已冷却样品混合液的 3 支试管中,并不时振摇,注意观察。

(1)溶液中若无黄色固体或油状物产生,则将溶液分装于 2 支试管中,取其中 1 支小心加热,观察有无气泡(N_2)产生;然后继续加热到无气泡生成,观察液面是否有油滴()出现,并嗅其气味。在另 1 支中加入

β -萘酚溶液数滴,观察是否有橙红色沉淀(-)。若有

上述现象,证明试样为苯胺。

(2)溶液中若有棕黄色固体或油状物析出,加入 5% NaOH 溶液至碱性,观察是否有颜色的变化。如转变为绿色固体,证明为 N,N -二甲基苯胺;如颜色(棕黄色油状)不变,证明为 N -甲基苯胺。

④酰胺的水解

(1)碱性水解。将约 0.1 g 乙酰胺和 3 mL 10% NaOH 溶液加到 1 支试管中, 加热至沸, 嗅其气味, 并将湿润的红色石蕊试纸放在试管口, 观察试纸颜色有何变化, 写出反应式。

(2)酸性水解。将约 0.2 g 乙酰胺和 3 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 加入 1 支试管中, 加热至沸, 嗅其气味, 写出反应式。

①缩二脲反应

取干燥试管 1 支, 加入 0.3 g 尿素, 在酒精灯上小心加热, 观察现象, 并嗅其气味, 用湿润的红色石蕊试纸放于试管口, 观察试纸颜色的变化。待内容物凝固(生成缩二脲)后停止加热, 让其冷却, 然后加入 2 mL 热水, 用玻璃棒轻轻搅拌, 使缩二脲溶解, 再加入 5% NaOH 溶液 5 滴和 1% CuSO_4 溶液 5 滴, 边加边摇动, 观察有无紫红色现象产生。

2. 碳水化合物的性质

①糖的呈色反应

(1)Molisch 反应。取试管 6 支并编号, 前 5 支试管分别加入 2% 葡萄糖溶液、2% 果糖溶液、2% 麦芽糖溶液、2% 蔗糖溶液、2% 淀粉溶液各 10 滴, 第 6 支试管加入少许脱脂棉花和 10 滴水。然后在 6 支试管中均加入 10% α -萘酚 3 滴, 摇匀, 斜持试管, 再分别沿试管壁小心加入浓 H_2SO_4 10 滴(试管不可摇动!), 使浓 H_2SO_4 流入试管底部, 稍放置后观察两液层交界处有无紫红色环出现。

(2)Solivanoff 反应(酮糖与间苯二酚的反应)。取试管 2 支, 1 支加入 2% 葡萄糖溶液 10 滴, 另 1 支加入 2% 果糖溶液 10 滴, 然后各加入间苯二酚的 HCl 溶液 5 滴。摇匀, 同时放入沸水浴中加热 2 min, 观察有何变化(酮糖生成红色物质)。

①糖的还原性

取 Fehling 试剂 A 和 Fehling 试剂 B 各 2 mL, 均匀混合后分为 5 份, 分别置于 5 支已编号的试管中, 然后分别滴入 2% 葡萄糖溶液、2% 果糖溶液、2% 麦芽糖溶液、2% 蔗糖溶液、2% 淀粉溶液各 10 滴, 摇匀后同时放入沸水浴中加热数分钟, 观察哪些糖溶液有变化, 判断哪些是还原糖, 哪些是非还原糖。

①蔗糖的水解

取试管 1 支, 加入 2% 蔗糖溶液 1 mL 和稀 HCl(1:1) 1 mL, 然后放在沸水浴中加热 10 min。冷却后用 40% NaOH 溶液中和至微碱性(用红色石蕊试纸检验), 最后加入 Fehling 试剂 1 mL(A 和 B 各 0.5 mL), 摇匀, 置沸水浴中加热数分钟, 观察有何变化。与原蔗糖液比较有何不同?

③淀粉与碘的反应

取试管 1 支, 加入 2% 淀粉溶液 5 滴, 加水 1 mL, 摇匀, 再加 1% I_2 溶液($\text{I}_2 + \text{KI}$)1 滴, 观察有何变化。然后加热, 又有何变化? 冷却后呢?

⑥ 淀粉的水解

取试管 3 支并编为 1, 2, 3 号, 各盛 2% 淀粉溶液 10 滴, 然后在第 1 号试管中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 5 滴, 在第 2 号试管中加入唾液少许 (0.5 mL 左右), 用第 3 号试管作对照 (不加唾液也不加酸)。将第 1 号试管置于沸水浴中加热约 15 min, 第 2、第 3 号试管放置于 $37^\circ\text{C} \sim 39^\circ\text{C}$ 的热水浴中 (温度切勿过高), 保持 15 min。再将以上 3 支试管取出各倒出一半于另外对应的 3 支编号为 1', 2', 3' 的试管中, 这样分成 2 组, 做下列试验:

于第 1 组编号为 1, 2, 3 号试管中, 各加入 1% I_2 溶液 1 滴, 观察生成的颜色, 为什么?

于第 2 组编号为 1', 2', 3' 号的试管中, 先把其中 1' 号用 10% NaOH 溶液中和至弱碱性, 然后各加 Fehling 试剂 1 mL (A, B 各 0.5 mL), 并放入沸浴中加热, 有何现象 (1', 2' 号试管应有 Cu_2O 沉淀)? 为什么?

⑦ 纤维素的水解

取 1 小团脱脂棉花置于 1 干燥试管中, 加入 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 少许 (以完全湿润棉花为度)。小心加热并煮沸, 使棉花溶解, 其溶液颜色逐渐变深呈透明的棕黄色时, 停止加热。冷却后用 40% NaOH 溶液小心中和至微碱性 (用石蕊试纸检验), 然后加入 1 mL Fehling 试剂 (A, B 各 0.5 mL), 放入沸水浴中加热, 试验其还原性。

⑧ 成脎反应

取试管 2 支, 1 支加入 5% 葡萄糖溶液 1 mL, 另 1 支加入 5% 果糖溶液 1 mL, 然后各加苯肼试剂 1 mL。摇匀, 置沸水浴中加热 10 min, 并经常取出振摇, 注意观察生成黄色结晶的时间 (有差异!)。冷却后, 取少许晶体, 于显微镜下观察它们的晶体形状有何差异 (提示: 应为相同的糖脎) 并加以解释。

3. 氨基酸和蛋白质的性质

① 两性性质

(1) 取试管 2 支, 均盛蒸馏水 2 mL, 加酚酞指示剂和 0.1% NaOH 溶液各 1 滴, 溶液呈红色。然后在 1 支试管中逐滴加入 1% 甘氨酸约 2 mL, 在另 1 支试管中逐滴加入蛋白质溶液约 2 mL。摇匀, 观察颜色变化, 并解释之。

(2) 取试管 3 支, 均盛水 2 mL, 加甲基橙指示剂和 1% HAc 各 1 滴, 溶液呈橙红色。在 1 支试管中逐滴加入 1% 甘氨酸约 2 mL, 另 1 支试管中逐滴加入蛋白质溶液约 2 mL, 留下 1 支试管作对照用。摇匀, 观察颜色的变化。这说明了什么?

② 蛋白质的盐析作用

取试管 1 支, 加入蛋白质溶液 10 滴, 斜持试管, 沿管壁加入饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液 2 mL, 微微转动, 观察有何现象。再加水 2 mL $\sim$ 3 mL, 摇匀, 观察沉淀是否溶解。这说明了什么?

④蛋白质的沉淀反应

取试管 2 支, 均加入蛋白质溶液 10 滴, 然后斜持试管, 沿管壁在 1 支中加入 5 滴饱和苦味酸, 在另 1 支中加入 5 滴 10% 鞣酸溶液, 微微转动试管, 观察有何现象。

⑤蛋白质的呈色反应

(1) 黄蛋白反应。取试管 1 支, 加入蛋白质溶液 10 滴, 加浓 HNO_3 2 滴, 有何现象? 微热, 观察颜色的变化。冷却后, 用 40% NaOH 溶液碱化, 有何变化(颜色应由黄色变成橙黄色)? 为什么?

(2) 缩二脲反应。取试管 1 支, 加入蛋白质溶液 10 滴, 加 10% NaOH 溶液 5 滴, 摇匀, 再加入 1% CuSO_4 溶液 3 滴, 出现什么颜色?

(3) 茚三酮反应。取试管 2 支, 1 支加入 1% 甘氨酸溶液 1 mL, 另 1 支加入蛋白质溶液 1 mL。然后各加水合茚三酮溶液 10 滴, 将试管放到沸水浴中加热 3 min, 观察现象。

(4) 含硫蛋白质的反应。取试管 1 支, 滴入蛋白质溶液 10 滴, 加 40% NaOH 溶液 10 滴, 加热煮沸, 稍冷后加入 10% PbAc_2 溶液 2 滴, 观察现象(有黑色的 PbS 沉淀; 若蛋白质分子中含半胱氨酸、蛋氨酸等含硫氨基酸较少, 可能仅生成棕褐色的溶液)。

问题与讨论

- 27.1 用简单的化学方法鉴别下列化合物: 苯胺、乙酰胺、乙胺、苯酚。
- 27.2 用什么方法鉴别直链淀粉、支链淀粉、纤维素和麦芽糖?
- 27.3 引起蛋白质变性的因素有哪些? 若要保持蛋白质的生理活性, 应采用什么方法从生物材料中分离蛋白质?
- 27.4 蛋白质主要有哪些呈色反应? 产生呈色反应的原因是什么?

(二) 物质物理性质的测定技术

物质物理性质的测定技术是化学实验科学的重要分支。它通过实验手段, 研究物质的物理性质以及这些性质与化学反应之间的关系, 从而使學生初步了解物质物理性质的测定技术, 增强解决实际问题的能力。

实验 28 凝固点下降法测定萘的摩尔质量

I. 实验目的

- (1) 了解凝固点下降法测定萘的摩尔质量的方法与原理。
- (2) 练习移液管和天平的使用等基本操作。

II. 实验用品

仪器：精密温度计($-2\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 50\text{ }^{\circ}\text{C}$)、单孔软木塞、普通温度计、铁架台、分析天平、大试管($\phi 2.4\text{ cm} \times 20\text{ cm}$)、大烧杯、移液管、洗耳球、金属搅拌器(用铁丝制作)、铁夹。

药品：苯(A.R.)。

材料：萘(A.R.)、冰。

III. 实验原理

难挥发非电解质稀溶液的凝固点下降与溶质的质量摩尔浓度 b_B 成正比：

$$\Delta T_f = K_f \cdot b_B$$

式中： ΔT_f 为凝固点下降值； K_f 为凝固点下降常数。

本实验以苯为溶剂($K_f = 5.12\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$)，萘为溶质。实验时若苯的质量为 $m_1(\text{g})$ ，萘的质量为 $m_2(\text{g})$ ，则溶液的质量摩尔浓度 $b_B(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 为：

$$b_B = \frac{m_2}{M(\text{C}_{10}\text{H}_8)} \cdot \frac{1\,000}{m_1}$$

代入 ΔT_f 式中则得：

$$\Delta T_f = K_f \cdot \frac{m_2}{M(\text{C}_{10}\text{H}_8)} \cdot \frac{1\,000}{m_1}$$

整理上式得：

$$M(\text{C}_{10}\text{H}_8) = \frac{K_f \cdot m_2 \cdot 1\,000}{m_1 \cdot \Delta T_f}$$

只要测得其凝固点下降值，即可根据上式计算溶质(萘)的摩尔质量。

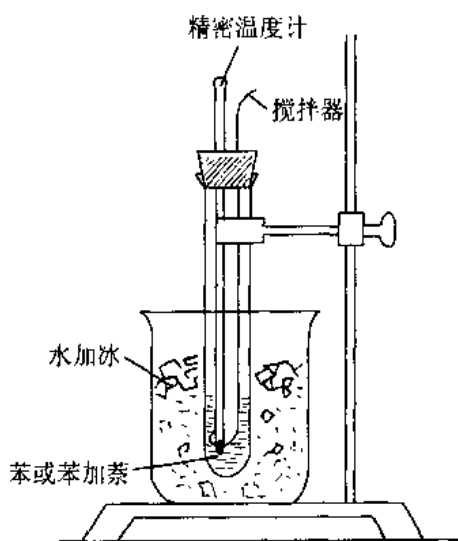


图 2.3.10 测定凝固点的装置

IV. 实验步骤

1. 准备工作

按图 2.3.10 所示装置，往大烧杯中加入适量的水。用移液管准确移取 25 mL 苯放入大试管中，把插有 $(1/10)^{\circ}\text{C}$ 刻度温度计和搅拌器的胶塞塞好，以免苯挥发。调节温度计，使水银球全部浸入苯液中，记下苯的温度 $t(^{\circ}\text{C})$ 。然后将大试管浸入水浴中，并使苯的液面低于水浴的水面，用夹子固定

好大试管的位置。

准确称取萘 1.50 g(称准至 0.01 g)置于蜡光纸上,待用。

2. 纯苯凝固点的测定

往水浴中加入适量碎冰块,用搅拌器上下移动来搅拌试管中的苯,使苯的温度慢慢降低(注意:搅拌器不要碰及温度计及管壁)。在苯的整个冷却过程中,每隔 30 s 要记录一次温度,当接近苯的凝固点(文献值为 5.4 °C)时,可停止搅拌,待苯液过冷到凝固点以下约 0.5 °C 时,继续进行搅拌(当开始有晶体出现时,由于有热量放出,苯的温度将迅速上升),直到温度不再随时间改变为止。

以温度为纵坐标,时间为横坐标,在坐标纸上绘制冷却曲线,如图 2.3.11 所示。曲线水平部分所对应的温度即为纯苯的凝固点。

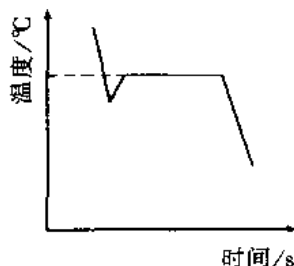


图 2.3.11 纯液体的冷却曲线

取出大试管,用手温热大试管底部,使苯完全熔化,再放入冰水浴中,重复上述操作,测定苯的凝固点(两次测定值之差不应超过 0.1 °C),取其平均值。

3. 萘-苯溶液凝固点的测定

将称好的萘放入盛有 25 mL 苯的大试管中,装上插有温度计和搅拌器的胶塞,搅拌,使萘完全溶解。按照测定纯苯凝固点的方法和要求,测定萘-苯溶液的凝固点。注意溶液冷却曲线与纯溶剂的冷却曲线有所不同,随着溶剂的析出,溶液的浓度逐渐增大,其凝固点逐渐下降。典型的溶液冷却曲线如图 2.3.12 所示。将曲线中凝固点下降的斜线延长,与过冷前的冷却曲线线段相交,交点对应的温度即为溶液的凝固点。重复测定,取其平均值。

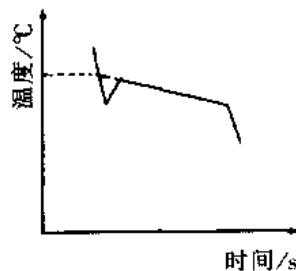


图 2.3.12 溶液的冷却曲线

4. 数据处理

根据实验室(苯液)温度,从表 2.3.4 中查出苯的密度,计算 25 mL 苯的质量(m_1),并与实验所得的凝固点下降值 $[\Delta t_f = t_f(\text{苯}) - t_f(\text{苯} + \text{萘})]$ 以及其他有关数据(m_2 , K_f)一起代入公式,求萘的摩尔质量 $M(\text{C}_{10}\text{H}_8)$,并与文献值比较。

由于本实验所用温度计的刻度仅准确至 0.1 °C,故计算萘的摩尔质量所取的实验数值到 3 位有效数字即可。

表 2.3.4 苯在不同温度时的密度

温度/℃	10	15	16	17	18	19	20
密度/(g·cm ⁻³)	0.887	0.883	0.883	0.882	0.881	0.880	0.879
温度/℃	21	22	23	24	25	30	
密度/(g·cm ⁻³)	0.879	0.878	0.877	0.876	0.875	0.871	

问题与讨论

- 28.1 为什么溶液和纯溶剂的凝固点曲线不同?如何根据曲线确定凝固点?
- 28.2 测定凝固点时,大试管中苯的液面为什么必须低于冰水浴的水面?

实验 29 氯化铵生成焓的测定

I. 实验目的

- (1) 掌握测量物质生成焓的一般方法。
- (2) 通过物质生成焓的计算,进一步掌握盖斯(G.H.Hess)定律的应用。

II. 实验用品

仪器: 台天平、塑料搅拌器、精密温度计(0℃~50℃)、滴定管、移液管、保温杯、小软木塞。

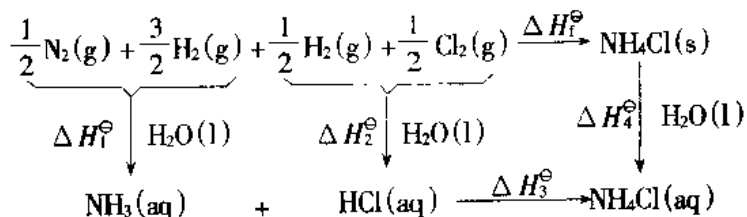
药品: HCl, NH₃·H₂O。

材料: NH₄Cl(A.R.)。

III. 实验原理

在标准状态下,由稳定单质生成 1 mol 纯化合物时的热效应称为该物质的标准生成焓($\Delta H_f^\ominus$)。有些物质往往不能由单质直接生成,只能依靠间接的方法,通过盖斯定律,求得该物质的生成焓。

例如, NH₄Cl(s) 的生成可以设想通过下列不同途径来实现:



根据盖斯定律:

$$\Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus + (-\Delta H_4^\ominus) = \Delta H_f^\ominus$$

即
$$\Delta H_f^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus + \Delta H_3^\ominus - \Delta H_4^\ominus$$

已知 $\Delta H_1^\ominus = -81.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H_2^\ominus = -165.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 通过实验测定 $\text{NH}_3(\text{aq})$ 和 $\text{HCl}(\text{aq})$ 的中和焓 $\Delta H_3^\ominus$ 及 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 的溶解焓 $\Delta H_4^\ominus$, 即可确定 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 的生成焓。

实验要求在绝热、保温良好的量热器中进行, 以确保热损失最小。本实验采用的是简易量热器(保温杯式量热计, 如图 2.3.13 所示)。

中和焓和 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 的溶解焓可以通过溶液的质量热容和反应过程中溶液温度的改变来计算。计算公式为:

$$\Delta H = -\Delta t \cdot c \cdot V \cdot \rho \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{1}{1000}$$

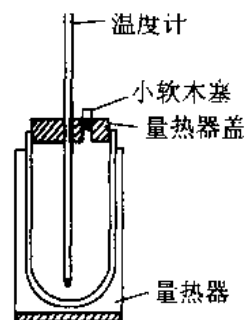


图 2.3.13 简易量热器装置图

式中: ΔH ——反应的焓变(中和焓或溶解焓, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$);

Δt ——反应前后的温差(K);

c ——溶液的质量热容($\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

V ——溶液的体积(mL);

ρ ——溶液的密度($\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$);

n ——溶液中 NH_4Cl 的物质的量(mol)。

IV. 实验步骤

1. 中和焓

(1)用 50 mL 移液管, 移取 50.00 mL $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 放入事先洗净且干燥的保温杯中, 在软木塞盖上插入带 $(1/10)^\circ\text{C}$ 刻度的温度计, 盖上此盖, 如图 2.3.13 所示。沿水平方向不断摇动量热器, 至溶液温度恒定(大约需 3 min ~ 5 min)后, 记下中和反应前的温度。

(2)用滴定管从保温杯盖上的小孔放入 50.00 mL $1.6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 立即盖上小软木塞, 沿水平方向不断地摇动, 并记下中和反应后上升的最高温度。

将中和反应前后的温度填入表 2.3.5 中。

表 2.3.5 HCl 和 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中和反应前后的温度变化

中和反应前					中和反应 后溶液的 最高温 度/℃	中和反应 的温差 (Δt/℃)
温度/℃	HCl		NH ₃ ·H ₂ O			
	浓度/(mol·L ⁻¹)	体积/mL	浓度/(mol·L ⁻¹)	体积/mL		

(3)测定完毕,将 NH_4Cl 溶液倒入回收瓶中,洗净并擦干量热器和温度计,准备下一个实验用。

2. 溶解

(1)在 1/100 天平上准确称取 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 10 g ~ 12 g。

(2)用移液管准确量取 100.00 mL 蒸馏水放入保温杯中,把盖子上的小软木塞去掉(保存好,实验完毕后再盖在大软木塞上),插入塑料搅拌器,盖上量热器盖,上下移动搅拌器,不断搅拌溶液到水温保持恒定为止(大约需要 3 min ~ 5 min),记下水温。

迅速将称取的 NH_4Cl 倒入量热器中,立即盖紧盖子并不断搅拌(也可以按水平方向摇动量热器),直至温度下降至稳定的最低值后,记下温度。

将 NH_4Cl 溶解前后的温度变化填入表 2.3.6 中。

表 2.3.6 NH_4Cl 溶解前后的温度变化

$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{无水})$ 的摩尔质量/g	$\text{NH}_4\text{Cl}(\text{无水})$ 的质量/g	溶解 NH_4Cl 前蒸馏 水的温度 $t_1/^\circ\text{C}$	溶解 NH_4Cl 后蒸馏 水的最低温度 $t_2/^\circ\text{C}$	$\Delta t/^\circ\text{C}$
--	--	--	--	---------------------------

测量完毕后,把保温杯中的 NH_4Cl 溶液倒入回收瓶,洗净量热器、温度计和搅拌器,放回原处。

3. 数据处理

(1)根据实验原理中的公式计算反应热(中和焓或溶解焓)。设溶液的质量热容 $c = 4.18 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; NH_4Cl 溶液的密度 $\rho \approx 1.00 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 反应器的热容可以忽略不计。

(2)根据实验原理中的公式和已知上述计算所得的数据计算 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{s})$ 的标准生成焓 $\Delta H_f^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{实})$, 并与理论值 $\Delta H_f^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{理}) = 314.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相比较计算相对误差:

$$\text{相对误差} = \frac{\Delta H_f^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{实}) - \Delta H_f^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{理})}{\Delta H_f^\ominus(\text{NH}_4\text{Cl}, \text{理})}$$

问题与讨论

29.1 在中和焓测定中,为什么以 HCl 为基准, $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 则必须过量?

29.2 对实验室所用的量热器(包括保温杯、搅拌器及温度计等)有什么要求?是否允许有残留的洗涤水滴?为什么?

实验 30 化学反应速率与活化能的测定

I. 实验目的

- (1) 了解浓度、温度和催化剂对化学反应速率的影响。
- (2) 测定 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 KI 的反应速率，并计算该反应在一定温度下的反应速率常数、反应的活化能和反应级数。

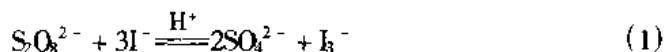
II. 实验用品

仪器：量筒、铁架台、烧杯、温度计、大试管、秒表、酒精灯、石棉网。

药品： NaCl 、 KI 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KNO_3 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 及淀粉溶液。

III. 实验原理

在酸性介质中， $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 与 KI 发生下列反应：



该反应对应的速率方程为：

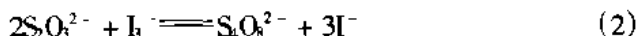
$$-\frac{dc(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{dt} = kc^m(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c^n(\text{I}^-) \quad (1')$$

式中： $dc(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在 dt 时间内浓度的改变量； $c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 和 $c(\text{I}^-)$ 分别为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 I^- 的初始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)； k 为反应速率常数； m 和 n 为反应级数。

由于在实验中无法测得 dt 时间内微观量的变化值 $dc(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ ，故在本实验中以宏观时间的变化“ Δt ”代替“ dt ”，以宏观量的变化 $\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ 代替微观量的变化 $dc(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})$ ，即以平均速率 $\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/\Delta t$ 代替瞬间速率 $dc(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})/dt$ 。式(1')可以改写为：

$$-\frac{\Delta c(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{\Delta t} = kc^m(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c^n(\text{I}^-) \quad (1'')$$

为了能够测出在一定时间 Δt 内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的浓度的变化，在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液和 KI 溶液混合的同时，加入一定体积的已知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和作为指示剂的淀粉溶液。这样在反应(1)进行的同时，还进行着下列反应：



反应(2)进行得非常快，几乎瞬间即可完成，而反应(1)比反应(2)慢得多，所以由反应(1)生成的 I_2 立即与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作用，生成无色的 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和 I^- 。因此在反应的开始阶段，看不到 I_2 与淀粉作用显示的蓝色。但是，一旦 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

耗尽, 反应(1)生成的微量 I_2 就很快与淀粉作用, 使溶液显示蓝色。

从反应(1)和(2)可以看出, $S_2O_8^{2-}$ 的减少量为 $S_2O_3^{2-}$ 的减少量的 $1/2$, 即

$$\begin{aligned} c(S_2O_8^{2-}) &= \frac{c(S_2O_3^{2-})}{2} \\ v &= \frac{-\Delta c(S_2O_8^{2-})}{\Delta t} = \frac{-\Delta c(S_2O_3^{2-})}{2\Delta t} \end{aligned} \quad (3)$$

由于在 Δt 时间内 $S_2O_3^{2-}$ 基本上全部耗尽, 浓度近似等于 0, 所以 $c(S_2O_3^{2-})$ 实际上就是反应开始时 $Na_2S_2O_3$ 的浓度, 根据式(3)即可得反应速率 v 。再由不同浓度下测得的反应速率, 即可计算出该反应的总反应级数($m+n$)。根据式(1')即可求得反应速率常数 k :

$$k = \frac{\Delta c(S_2O_8^{2-})}{\Delta t c^m(S_2O_8^{2-}) c^n(I^-)}$$

根据阿仑尼乌斯(Arrhenius)方程式, 反应速率常数与反应温度之间有如下关系:

$$\lg k = -\frac{E_a/(kJ \cdot mol^{-1})}{2.303R/(J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}) \cdot T/K} + \lg A$$

式中: E_a 为反应的活化能, R 为气体常数($8.314 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$); T 为热力学温度(K); A 为给定反应的特征常数。

测得不同温度时的 k 值, 以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图, 可得到一直线, 其斜率为:

$$\text{斜率} = -\frac{E_a}{2.303R} \quad (4)$$

根据式(4)即可求得反应的活化能 E_a 。

IV. 实验步骤

1. 浓度对反应速率的影响及反应级数的测定

在室温下, 用量筒量取 20.0 mL $0.20 mol \cdot L^{-1}$ KI 溶液、8.0 mL $0.01 mol \cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 溶液和 2.0 mL 0.4% 淀粉溶液, 加到 100 mL 烧杯中, 混合均匀。然后再用量筒量取 20.0 mL $0.20 mol \cdot L^{-1}$ $(NH_4)_2S_2O_8$ 溶液, 迅速加到烧杯中, 立即计时, 不断用玻璃棒搅拌, 当溶液刚出现蓝色时, 停止计时。

用同样的方法按照表 2.3.7 进行 2~5 号实验。为了使每次实验中溶液的总离子强度和离子强度保持不变, 不足的量分别用 $0.20 mol \cdot L^{-1}$ KNO_3 溶液或 $0.20 mol \cdot L^{-1}$ $(NH_4)_2SO_4$ 溶液补充。

将反应温度和每次反应时间记入表 2.3.7 中。

表 2.3.7 浓度对反应速率的影响

实 验 序 号	1	2	3	4	5
0.20 mol · L ⁻¹ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 溶液	20.0	10.0	5.0	20.0	20.0
0.20 mol · L ⁻¹ KI 溶液	20.0	20.0	20.0	10.0	5.0
0.01 mol · L ⁻¹ Na ₂ S ₂ O ₃	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
0.4% 淀粉溶液	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
0.20 mol · L ⁻¹ KNO ₃ 溶液				10.0	15.0
0.20 mol · L ⁻¹ (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 溶液		10.0	15.0		
混合溶液中反 应物的起始浓 度/(mol · L ⁻¹)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ 溶液 KI 溶液 Na ₂ S ₂ O ₃ 溶液				
反应时间 Δt/s					
反应速率 v/(mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)					
反应速率常数 k					

2. 温度对反应速率的影响及活化能的测定

按表 2.3.7 实验序号 4 的用量, 量取 KI, Na₂S₂O₃, KNO₃ 和淀粉溶液放入 100 mL 烧杯中, 量取规定量的 (NH₄)₂S₂O₈ 溶液放入另一个小烧杯中, 并把它们同时放在冰水浴中冷却。待两种试液都冷却到低于室温 10 °C 时, 迅速将 (NH₄)₂S₂O₈ 加入到 KI 等的混合溶液中, 立即计时, 并不断搅拌。当溶液刚出现蓝色时, 再记下时间。

在高于室温 5 °C 或 10 °C 的条件下(在热水浴中加热), 重复上述实验。

将上述 3 个温度下的反应时间和实验序号 4 测得的室温下的反应时间一并记入表 2.3.8 中, 并计算反应速率和反应速率常数。

表 2.3.8 温度对反应速率的影响

实 验 序 号	6	7	8	9
反应温度/°C				
反应时间/s				
反应速率 v/(mol · L ⁻¹ · s ⁻¹)				
反应速率常数 k				
lg k				
$\frac{1}{T}$				

3. 数据处理

(1) 反应级数的计算。把表 2.3.7 中实验序号 1 和 3 的结果代入式(1')可得:

$$\frac{v_1}{v_3} = \frac{kc_1^m(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c_1^n(\text{I}^-)}{kc_3^m(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) \cdot c_3^n(\text{I}^-)}$$

由于 $c_1^n(I^-) = c_3^n(I^-)$

所以 $\frac{v_1}{v_3} = \frac{c_1^m(S_2O_8^{2-})}{c_3^m(S_2O_8^{2-})}$

$v_1, v_3, c_1(S_2O_8^{2-})$ 和 $c_3(S_2O_8^{2-})$ 都是已知数, 可求出 m 。

用同样的方法把实验序号 1 和 5 的结果代入, 可得:

$$\frac{v_1}{v_5} = \frac{kc_1^m(S_2O_8^{2-}) \cdot c_1^n(I^-)}{kc_5^m(S_2O_8^{2-}) \cdot c_5^n(I^-)}$$

由于 $c_1^m(S_2O_8^{2-}) = c_5^m(S_2O_8^{2-})$

所以 $\frac{v_1}{v_5} = \frac{c_1^n(I^-)}{c_5^n(I^-)}$

由上式可求出 n , 再由 m 和 n 的值求得反应的总级数 $(m+n)$ 。

(2) 计算反应速率常数 k 。根据式(1''), 已知 v, m 和 n , 就可求出 k 。将计算所得 k 值填入表 2.3.8 中。

(3) 活化能的计算。依据表 2.3.8 的结果, 以 $1/T$ 为横坐标, $\lg k$ 为纵坐标作图, 得一直线, 此直线的斜率为 $-\frac{E_a}{2.303R}$, 由此可以求出该反应的活化能 E_a 。

4. 相对误差和误差分析

由文献查得反应 $S_2O_8^{2-} + 3I^- \xrightarrow{H^+} 2SO_4^{2-} + I_3^-$ 的 E_a 值, $E_a(\text{文献}) = 56.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。根据实验测得的活化能 $E_a(\text{实验})$ 计算相对误差, 并分析误差原因。

问题与讨论

- 30.1 本实验中 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液用量(过少或过多)对实验结果有什么影响?
- 30.2 根据反应方程式能否直接确定反应级数?为什么?

实验 31 H_2O_2 分解反应速率常数的测定

I. 实验目的

- (1) 熟悉一级反应的特点, 学习 H_2O_2 分解反应速率常数的测定。
- (2) 学会用图解计算法求出一级反应的反应速率常数。

II. 实验用品

仪器: 温度计、大气压力计、秒表、量筒、移液管、洗耳球、电磁搅拌器。

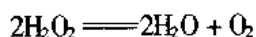
药品: KI。

材料: H_2O_2 。

III. 实验原理

如果一个反应的反应速率与反应物浓度的一次方成正比, 则此反应为一级反应。

在常温下, H_2O_2 明显分解:



若过氧化氢的分解反应为一级反应, 则其反应速率方程为:

$$\frac{dc(\text{H}_2\text{O}_2)}{dt} = kc(\text{H}_2\text{O}_2)$$

积分得

$$\ln c(\text{H}_2\text{O}_2) = -kt + \ln c_0(\text{H}_2\text{O}_2)$$

式中: k 为反应速率常数; t 为反应时间, $c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 t 时 H_2O_2 的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$); $c_0(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为 H_2O_2 的起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

用 $\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对时间 t 作图, 若得一条直线, 则证明 H_2O_2 的分解反应是一级反应, 且其反应速率常数为该直线斜率的负值。本实验以 KI 为催化剂, 当一定浓度的 H_2O_2 和 KI 液混合后, 用量气管测量放出 O_2 气的体积, 并记录一定体积间隔时的反应时间; 然后依据所收集的氧气体积, 推算出 H_2O_2 溶液的相应浓度, 用 $\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 对时间 t 作图, 求出反应速率常数。

IV. 实验步骤

实验装置如图 2.3.14 所示。

1. 排气和试漏

用橡皮导管把水准瓶及量气管接通, 在量气管及水准瓶中装入适量的水, 塞紧塞子, 上下移动水准瓶, 使连接管内混入的空气排尽; 然后将水准瓶下移到一定位置, 观察量气管内的液面是否下移。等 2 min 后, 若液面不下移, 说明不漏气; 反之, 则应检查漏气原因, 设法排除。

2. 测量放出氧气的体积及相应时间

(1) 用移液管吸取 $1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 溶液 2.00 mL, 放入洁净的 100 mL 烧瓶内, 然后再加水 18.00 mL。把烧瓶移入水浴内, 使内外温度平衡, 然后用量筒加入 10 mL $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液, 立即塞紧, 使其与量气管连通, 同时按动秒表开始计时。

(2) 一边开启电磁搅拌器搅拌, 一边随时对准水准瓶和量气管的液面, 按规定读取氧气的体积。氧气的体积每增加 2.00 mL 时记录一次时间 $t(\text{s})$,

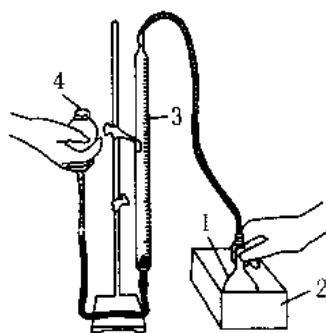


图 2.3.14 测量反应气体的实验装置

1. 反应瓶; 2. 水浴;
3. 量气管; 4. 水准瓶

连续记录体积 $V(\text{mL})$ 由 0.00 到 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 10.00, 12.00 时所用的时间。

3. 数据记录和处理

(1) 数据记录:

室温 $T =$ K 大气压力 $p =$ Pa
 水蒸气分压 $p(\text{H}_2\text{O}) =$ Pa
 H_2O_2 溶液的最初浓度 $c_0(\text{H}_2\text{O}_2) =$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 H_2O_2 溶液的体积 $V_1 =$ L KI 溶液的体积 $V_2 =$ L
 蒸馏水的体积 $V_3 =$ L
 烧瓶内溶液的总体积 $V_4 = V_1 + V_2 + V_3 =$ L
 氧气体积及其相应时间如表 2.3.9 所示。

表 2.3.9 氧气体积及其相应时间

氧气体积 V/mL	0.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	12.00
时间 t/s							
$\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$							

(2) 数据处理。

1) 由氧气体积 V 可用理想气体状态方程式及有关化学计量关系求出时间 t 时已分解的 H_2O_2 的物质的量 $n(\text{H}_2\text{O}_2)$:

$$n(\text{H}_2\text{O}_2) = 2n(\text{O}_2) = \frac{2[p - p(\text{H}_2\text{O})]V}{RT}$$

时间 t 时烧瓶中 H_2O_2 溶液的浓度为:

$$c(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{V_1 c_0(\text{H}_2\text{O}_2) - n(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_4}$$

2) 计算 $\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$:

$$\ln c(\text{H}_2\text{O}_2) = \ln \left\{ \frac{V_1 c_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{V_4} - \frac{2[p - p(\text{H}_2\text{O})]V}{RTV_4} \right\}$$

3) 以 $\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 为纵坐标, $t(\text{s})$ 为横坐标作图(如图 2.3.15)。由图中直线的斜率 $(-k)$ 求出 H_2O_2 分解的反应速率常数 k :

$$-k = \frac{\Delta \ln c(\text{H}_2\text{O}_2)}{\Delta t}$$

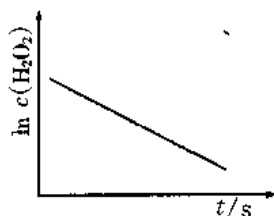


图 2.3.15 $\ln c(\text{H}_2\text{O}_2)$ 与 t 的关系

问题与讨论

31.1 用 10 mL 量筒量取 KI 溶液引起的体积误差比用移液管量取时的体积误差要大, 这对 k 值有无影响?

31.2 水浴的作用是什么?

实验 32 活性炭比表面的测定

I. 实验目的

- (1) 掌握用次甲基蓝水溶液吸附法测定颗粒活性炭比表面的方法。
- (2) 了解溶液吸附法测定比表面的基本原理。
- (3) 了解 721 型分光光度计的基本原理并熟悉其使用方法。

II. 实验用品

仪器：721 型分光光度计、康氏振荡器、台天平、容量瓶、2 号砂芯漏斗、锥形瓶。

药品：次甲基蓝、锡纸、软木塞。

材料：活性炭(颗粒状，非石墨型)。

III. 实验原理

根据 Lambert - Beer 定律，当入射光为一定波长的单色光时，某溶液的吸光度与溶液中有色物质的浓度及液层的厚度成正比，即：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = Kcl$$

式中：A 为吸光度； I_0 为入射光强度； I 为透过光强度；K 为吸光系数； c 为溶液浓度(本实验将以溶质质量分数 w 代替)； l 为液层厚度。

一般来说，Lambert - Beer 定律适用于任何波长的单色光。同一种溶液在不同波长时所测得的吸光度不同。如果把吸光度 A 对波长 λ 作图，可得溶液的吸收曲线。为了提高测量的灵敏度，工作波长一般选择在 A 值最大处。

次甲基蓝溶液在可见光区有 2 个吸收峰：445 nm 和 665 nm。但在 445 nm 处，活性炭吸附对吸收峰有很大的干扰，故本实验选用的工作波长为 665 nm。

水溶性染料的吸附已应用于测定固体的比表面。在所有染料中，次甲基蓝具有最大的吸附倾向。研究表明，在一定的浓度范围内，大多数固体对次甲基蓝的吸附是单分子层吸附，即符合朗格缪尔型(图 2.3.16)。但当原始溶液的浓度过高时，会出现多分子层吸附；而如果平衡后的浓度过低，吸附又不能达饱和。因此原始溶液的浓度以及吸附平衡后的浓度都应选择在适当的范围内。本实验原始溶液的溶质质量分数为 0.2% 左右，平衡溶液的溶质质量分数不小于

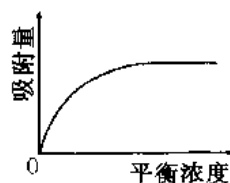
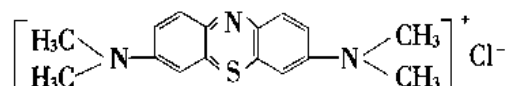


图 2.3.16 朗格缪尔
吸附等温线

0.1%。

次甲基蓝具有以下矩形平面结构：



其阳离子的大小为 $1.70 \text{ nm} \times 0.76 \text{ nm} \times 0.325 \text{ nm}$ 。次甲基蓝的吸附有 3 种取向：平面吸附投影面积为 1.35 nm^2 ；侧面吸附投影面积为 0.75 nm^2 ；端基吸附投影面积为 0.395 nm^2 。对于非石墨型的活性炭，次甲基蓝可能不是平面吸附而是端基吸附。根据实验结果推算，在单层吸附的情况下， 1 mg 次甲基蓝覆盖的面积可按 2.45 m^2 计算。

测定固体比表面的方法很多，常用的有 BET 低温吸附法、电子显微镜法和气相色谱法等。这些方法都需要复杂的装置或较长的实验时间，而溶液法测比表面仪器简单，操作方便，还可同时测定多个样品，因此，也常被利用。但溶液吸附法测定结果有一定的相对误差。其原因在于，吸附时非球形吸附质在各种吸附剂表面的取向并不都一样，因此，每个吸附质分子的投影面积可以相差甚远。所以，溶液吸附法测得的数值应用其他方法校正。然而，溶液法常用来测定大量同类样品的表面积相对值。溶液法的测定误差一般为 10 % 左右。

此外，也可用苯酚或硬脂酸作为吸附质来测比表面。

IV. 实验步骤

1. 活化样品

将颗粒活性炭置于瓷坩埚中，放入 $500 \text{ }^\circ\text{C}$ 马福炉活化 1 h (或在真空烘箱中 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 活化 1 h)，然后置于干燥器中备用。

2. 溶液吸附

取 100 mL 锥形瓶 2 个，分别准确称取活化过的活性炭样品约 0.1 g ，再加入 40 g 0.2% 左右的次甲基蓝原始溶液，塞上包有锡纸的软木塞，然后放在康氏振荡器上振荡 $4 \text{ h} \sim 6 \text{ h}$ 。

3. 配制次甲基蓝标准溶液

用台天平分别称取 5 g 、 8 g 、 11 g 0.01% 标准次甲基蓝溶液，于容量瓶中用蒸馏水稀释至 100 mL ，即得溶质质量分数分别为 5×10^{-6} 、 8×10^{-6} 、 11×10^{-6} 的标准溶液。

4. 原始溶液的稀释

为了测定原始溶液的溶质质量分数，在台天平上称取 0.2% 左右的原

始溶液 5 g, 放入 1 000 mL 容量瓶中, 并稀释至刻度。

5. 平衡溶液的处理

样品振荡 4 h ~ 6 h 后, 将锥形瓶取下, 用砂芯漏斗过滤, 滤去活性炭, 得到吸附后的平衡溶液(也可用离心的方法得到澄清的溶液)。取 5 g 滤液放入 1 000 mL 容量瓶中, 并用蒸馏水稀释至刻度。

6. 选择工作波长

对于次甲基蓝溶液, 工作波长为 665 nm。

7. 测量吸光度

以蒸馏水为空白溶液, 分别测量溶质质量分数为 5×10^{-6} , 8×10^{-6} , 11×10^{-6} 3 个标准溶液以及稀释后的原始溶液和稀释后的平衡溶液的吸光度。

8. 数据处理和结果

(1) 作工作曲线。以吸光度对 5×10^{-6} , 8×10^{-6} , 11×10^{-6} 3 个次甲基蓝标准溶液的溶质质量分数作图, 得一直线即工作曲线。

(2) 求次甲基蓝原始溶液的溶质质量分数 w_0 和平衡溶液的溶质质量分数 w 。

以实验测得的原始溶液的吸光度从工作曲线上查得对应的溶质质量分数, 再乘以稀释倍数 200, 即为 w_0 。

以实验测得的平衡溶液的吸光度从工作曲线上查得对应的溶质质量分数, 再乘以稀释倍数 200, 即为 w 。

(3) 计算比表面积:

$$S = \frac{(w_0 - w) \cdot m \cdot S_0}{m_0}$$

式中: S 为比表面积($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$); w_0 为原始溶液的溶质质量分数; w 为平衡溶液的溶质质量分数; m 为溶液加入的质量(g); m_0 为样品质量(g); $S_0 = 2450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 为 1 g 次甲基蓝可覆盖活性炭样品的面积。

问题与讨论

- 32.1 为什么次甲基蓝原始溶液的溶质质量分数要选在 0.2% 左右, 吸附平衡后的次甲基蓝溶液要在 0.1% 左右? 若吸附后浓度太低, 在实验操作方面应如何改动?
- 32.2 用分光光度计测次甲基蓝溶液的浓度时, 为什么还要将溶液再稀释, 才能进行测量?

实验 33 溶液表面张力的测定

I. 实验目的

- (1) 测定不同浓度乙醇水溶液的表面张力, 计算吸附量与浓度的关系。
- (2) 了解表面张力的性质、表面自由能的意义及表面张力和吸附的关系。
- (3) 掌握最大气泡压力法测定表面张力的原理和操作技术。

II. 实验用品

仪器: 抽气管、T形管、酒精压力计、磨口的表面张力仪、阿贝折光仪、恒温槽、读数显微镜、小烧杯。

材料: 无水乙醇(A.R.)。

III. 实验原理

从热力学观点来看, 液体表面缩小是一自发过程, 这是使体系总的自由能减小的过程。如欲使液体产生新的表面 ΔS , 就需对其做功, 其大小应与 ΔS 成正比:

$$-A = \sigma \Delta S \quad (1)$$

如果 $\Delta S = 1 \text{ cm}^2$, 则 $-A = \sigma$, 这是在等温下形成新的表面所需的可逆功。故 σ 称为单位表面的表面能, 其单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。亦可将 σ 看作为作用在界面上每个单位长度边缘上的力, 通常称它为表面张力, 其单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

在纯物质情况下, 表面层的组成与内部的相同, 但溶液的情况却不然。加入溶质后, 溶剂的表面张力发生变化。根据能量最低原则, 溶质能降低溶剂的表面张力时, 表面层中溶质的浓度比溶液内部的大; 反之, 溶质使溶剂的表面张力升高时, 它在表面层中的浓度比在内部的浓度小。这种表面浓度与溶液内部的浓度不同的现象叫做溶液的**表面吸附**。显然, 在指定的温度和压力下, 溶质的吸附量与溶液的表面张力及溶液的浓度有关, 从热力学方法可知它们间的关系遵守吉布斯吸附方程:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T \quad (2)$$

式中: Γ 为吸附量 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$); σ 为表面张力 ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$); T 为绝对温度 (K); c 为溶液浓度 (mol/L); R 为气体常数 ($R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)。

当 $s = \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T < 0$ 时, $\Gamma > 0$, 称为正吸附; 当 $s = \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T > 0$ 时, $\Gamma < 0$, 称为负吸附。

溶于溶剂中能使其表面张力降低的物质称为**表面活性物质**, 工业和日

常生活中被广泛应用的去污剂、乳化剂、洗涤剂以及起泡剂等都是表面活性物质。它们的主要作用发生在界面上,所以研究这些物质的表面效应是有现实意义的。

本实验用最大气泡压力法测定乙醇水溶液的表面吸附量,从式(2)可看出,通过乙醇水溶液的表面张力和浓度的测定可求得吸附量 Γ 。

仪器装置如图 2.3.17 所示。其中, A 为充满水的抽气瓶; B 为表面张力仪,中间有一个玻璃管 C,其下端接有一段直径为 $0.2\text{ mm} \sim 0.5\text{ mm}$ 的毛细管; M 为 U 型压力计,内盛比重较小的水、乙醇、甲苯等作为工作介质,以测定微压差。

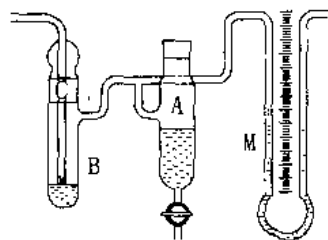


图 2.3.17 测定表面张力的装置

将欲测表面张力的液体装于表面张力仪 B 中,使 C 管的端面与液面相切,液面即沿毛细管上升。打开抽气瓶的活塞进行缓慢的抽气,毛细管内溶液面上受到一个比 B 瓶中液面上大的压力,当此压力差在毛细管端面上产生的作用力稍大于毛细管口液体的表面张力时,气泡就从毛细管口被压出。这个最大的压力差值可由 U 型压力计 M 上读出。

设毛细管半径为 r ,则气泡由毛细管口被压出时受到的向下总压力为 $\pi r^2 \cdot p(\text{最大})$,而

$$p(\text{最大}) = p(\text{大气}) - p(\text{系统}) = \Delta h \rho g \quad (3)$$

式中: Δh 为 U 型压力计两边读数之差值; g 为重力加速度; ρ 为压力计内液体的密度。而气泡在毛细管口受到的表面张力引起的作用力为 $2\pi r\sigma$ 。刚有气泡被压出时,上述 2 个力相等,即

$$\pi r^2 \cdot p(\text{最大}) = \pi r^2 \Delta h \rho g = 2\pi r\sigma \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{r}{2} \Delta h \rho g \quad (5)$$

若用同一支毛细管和压力计,对两种具有表面张力 σ_1 和 σ_2 的液体而言,有下列关系式:

$$\sigma_1 = \frac{r}{2} \Delta h_1 \rho g \quad (6)$$

$$\sigma_2 = \frac{r}{2} \Delta h_2 \rho g \quad (7)$$

如 σ_2 为已知,则

$$\frac{\sigma_1}{\sigma_2} = \frac{\Delta h_1}{\Delta h_2}$$

故

$$\sigma_1 = \frac{\sigma_2}{\Delta h_2} \Delta h_1 = k \Delta h_1 \quad (8)$$

式中的 k 值对同一支毛细管是常数,称作仪器常数。因为用已知表面张力 σ_2 的液体作标准,用式(8)可求其他液体的表面张力 σ_1 。

溶液浓度的测定是应用折光率与组成的对应关系。首先测定一系列已知浓度溶液的折光率,作出折光率和溶液浓度的工作曲线,然后测定待测溶液的折光率即可在工作曲线上求得其浓度。

IV. 实验步骤

1. 测定仪器常数

首先将预先洗净的表面张力仪 B 及一玻璃管 C,按图 2.3.17 安装好,浸入 20℃ 恒温槽内恒温 10 min。然后另将水注入抽气管中,到与侧面支管相交为止。在 B 中注入蒸馏水,使 B 内液面刚好与毛细管端 C 相接触,调整表面张力仪在恒温槽中的位置,使 C 端面保持水平。然后打开抽气管活塞,使盛在管内的水缓慢滴出而导致 B 内逐步减压,这样,在气泡脱出的一瞬间,可以很容易地读出 U 型压力计中液面的高度来。

当气泡形成的频率稳定时(每分钟约 20 个气泡),就注意压力计两边液面的高度,记录压力计两边最高和最低读数各 3 次,求出其平均值,得 Δh_2 ;再去查得该温度的 σ_2 值,代入式(8)就得到了仪器常数 k 值。

2. 测定 σ 与溶液浓度的关系

以同样的方法,将容器 B 中换以不同浓度(6%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 50%, 80%)的待测乙醇水溶液,读得各个 Δh_1 ,用公式(8)求出各个 σ 值。

乙醇水溶液的正确浓度,用阿贝折光仪测得。

3. 数据处理和结果

(1)用表格列出各溶液的压力差与折光率数值,并求得其表面张力和浓度的数值。

(2)在方格坐标纸上以 σ 对 c 作图,横坐标(浓度)以 0 开始,如图 2.3.18。

(3)在 $\sigma - c$ 曲线上任取 15 个 ~ 20 个点,分别作出切线,求得其斜率 s :

$$s = \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T$$

(4)根据吉布斯吸附方程式:

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T$$

求算各浓度的吸附量,并画出吸附量与浓度的关系图。

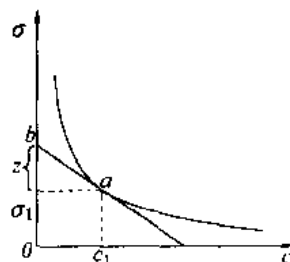
由斜率(s)求算吸附量(Γ)的方法:在 $\sigma - c$ 图上任找 a 点作切线 ab ,求得其斜率:

$$s = \frac{z}{0 - c_1} = \frac{-z}{c_1}$$

而
$$\frac{-z}{c_1} = \frac{d\sigma}{dc}$$

则
$$z = -c_1 \frac{d\sigma}{dc}$$

因此
$$\Gamma = \frac{z}{RT}$$

图 2.3.18 $\sigma - c$ 图

问题与讨论

33.1 表面张力仪的清洁与否对所测数据有何影响?

33.2 设一毛细管插入水中, 管内的液面可以上升至一定高度, 如设想在这一一定的高度处把毛细管向下弯, 则水会下滴吗? 若能滴下来就可设计一架永动机, 行不行?

实验 34 熔点的测定

I. 实验目的

- (1) 学习熔点的测定方法。
- (2) 学习加热及使用温度计的方法。

II. 实验用品

仪器: 玻璃棒、提勒管、玻璃管、毛细管、酒精灯、温度计、缺口单孔软木塞、表面皿。

药品: 液体石蜡。

材料: 苯甲酸(A.R., m.p. 122.4 °C)、尿素(A.R., m.p. 132.7 °C)。

III. 实验原理

纯的固体物质在一定的压力下, 加热到一定的温度时, 即从固态转变成液态, 固相与液相并存时的温度即为该物质的熔点。图 2.3.19 是某物质的蒸气压曲线。图中, LM 是该物质液态时的蒸气压曲线; SM 是该物质固态时的蒸气压曲线; 两线的交点 M 是固相和液相的共存点, 这时的温度 T_m 就是该物质的熔点。温度高于 T_m 时, 固相的蒸气压高于液相的蒸气压, 固

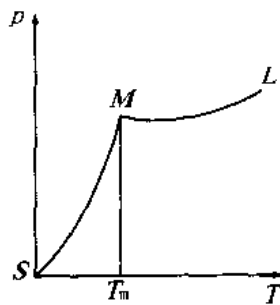


图 2.3.19 物质固相与液相的蒸气压曲线图

相就全部转为液相；反之，若温度低于 T_m ，则液相全部转变成固相。由于固相蒸气压曲线陡峭，固-液两相之间的变化非常敏锐，熔点比较容易准确测定(熔点距较小)；而液相蒸气压曲线平坦，凝固点相对地不易准确测定(凝固点间度较大)。因此，常以测定固体物质的熔点来表示固-液转变的温度。

由于纯物质都有一定的熔点，故熔点是鉴定固体有机化合物的一个重要物理常数。有机化合物的熔点通常用毛细管法来测定，该法的测定值不是一个温度点，而是熔化范围(称熔程或熔点距)。纯物质的熔程约为 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ ；若是混合物，则不仅熔程增大，而且熔点比任何一组分都要低。因此通过熔点测定可以看出固体有机化合物的纯度，也可以帮助我们鉴定某些未知物。

IV. 实验技术

1. 熔点管的制备

取直径为 1 mm ，长为 $80\text{ mm} \sim 100\text{ mm}$ 左右的毛细管，一端用小火封闭(封时将毛细管呈 45° ，在小火的边缘一边转动，一边加热)，冷却放置待用。

2. 样品的装入

放少许待测熔点的干燥样品粉末(约 0.1 g)于干净的表面皿上，将熔点管开口端向下插入粉末中，然后使熔点管开口端向上。再取一支长约 $30\text{ cm} \sim 40\text{ cm}$ 的玻璃管，垂直于一干净的表面皿上，将熔点管从玻璃管上端自由落下，反复数次即可使样品落入管底，填充紧密。装入高度以 $2\text{ mm} \sim 3\text{ mm}$ 为宜。要测得准确的熔点，样品一定要研得极细，装填紧密，使热量的传导迅速均匀。对于蜡状的样品，为了解决研细及装管的困难，应选用较大口径(2 mm 左右)的熔点管。

3. 熔点浴

熔点浴的设计中最重要的一点是要使受热均匀。在实验中常用的是提勒(Thiele)管。提勒管又称 b 形管，如图 2.3.20 所示。管口装有开口软木塞，温度计插入管中，刻度应面向木塞开口，其水银球应位于 b 形管两叉管的中部，将装好样品的熔点管用橡皮圈固定在温度计的下端(橡皮圈不能接触溶液)，使样品部分置于水银球一侧的中部(见图 2.3.20 b)。b 形管中装入加热液体(浴液)，高度达上叉管处即可。在图示的

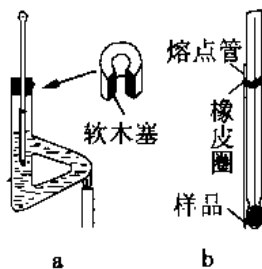


图 2.3.20 测熔点的装置

部位加热, 受热的溶液沿管作上升运动, 从而促成了整个 b 形管内溶液呈现对流循环, 使得温度较为均匀。

测定熔点时, 热浴所用的溶液通常有水、液体石蜡、甘油和浓 H_2SO_4 。凡熔点在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的, 可用水作溶液; 熔点在 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 以下的, 可用液体石蜡或甘油; 熔点在 $140\text{ }^\circ\text{C} \sim 200\text{ }^\circ\text{C}$, 可用浓 H_2SO_4 。当选用 H_2SO_4 作溶液时, 为防止溅出, 一定要戴护目镜。

4. 熔点的测定

将提勒管垂直夹于铁架台上, 按前述方法装配完备(图 2.3.20), 以液体石蜡作为加热液体, 以小火在图示部位缓缓加热。开始时升温速度可以较快, 到距离熔点 $10\text{ }^\circ\text{C} \sim 15\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 调整火焰使每分钟上升 $1\text{ }^\circ\text{C} \sim 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。愈接近熔点, 升温速度应愈慢。掌握升温速度是准确测定熔点的关键。仔细观察, 记下样品开始塌落并有液相产生(初熔)时和固体完全消失(全熔)时的温度计读数, 即为该化合物的熔程。要注意样品在初熔前是否有萎缩或软化、放出气体以及其他分解现象。例如一物质在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时开始萎缩, 在 $121\text{ }^\circ\text{C}$ 有液滴出现, 在 $122\text{ }^\circ\text{C}$ 时全部液化, 应记录如下: 熔点 $121\text{ }^\circ\text{C} \sim 122\text{ }^\circ\text{C}$, $120\text{ }^\circ\text{C}$ 时萎缩。

测定熔点时, 至少要有两次重复的数据。每一次测定都必须用新的熔点管另装样品, 不能将已测过熔点的熔点管冷却测定。因为有时某些物质会产生部分分解, 有些会转变成具有不同熔点的其他结晶形式。

测定易升华物质的熔点时, 应将熔点管的开口端烧熔封闭, 以免升华。

如果要测定未知物的熔点, 应先对样品粗测一次。粗测时, 加热可以稍快。测得大致的熔点范围后, 等浴温降至熔点以下约 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 再取另一根装样的熔点管作精密的测定。

V. 实验步骤

1. 熔点管的制备

如上文所述。

2. 样品的装入

经干燥后的苯甲酸或尿素, 置于干净的表面皿上, 用玻璃棒将它研成粉末, 按前述方法取熔点管装样(装 4 支), 放在表面皿上待用。

3. 熔点的测定

(1) 以液体石蜡作加热介质, 按图 2.3.20 a 所示安装好装置。首先粗测, 记录样品开始塌陷并有液相产生时温度计的读数。

(2) 控制好温度, 准确测定另 3 支试样的熔程。

(3)用同样的方法测定混合物(将2种以上纯样品混合)的熔程。

VI. 实验结果

(1)用表格形式列出平行测定的熔程数值。

(2)比较纯样品和混合物熔程的大小, 根据文献, 定性鉴定纯样品为何种物质。

问题与讨论

34.1 若用浓 H_2SO_4 作加热介质, 在操作过程中应注意哪些问题?

34.2 当加热到接近固体化合物的熔点时, 加热速度为什么一定要慢?

实验 35 离子交换法测定 PbCl_2 的溶度积

I. 实验目的

(1)了解使用离子交换树脂的一般方法。

(2)了解用离子交换法测定难溶电解质溶度积的原理和方法。

II. 实验用品

仪器: 离子交换柱(可用碱式滴定管代替)、移液管、螺丝夹、漏斗、烧杯、锥形瓶。

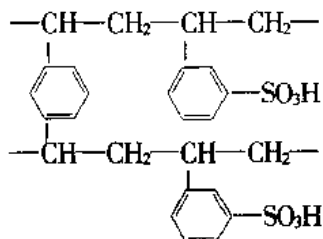
药品: NaOH , HCl , NaCl , NH_4SCN , HNO_3 , NaOH , HCl 及溴百里酚蓝。

材料: pH 试纸、玻璃纤维、定量滤纸、阳离子交换树脂($\text{R}-\text{Na}$ 型)及 PbCl_2 。

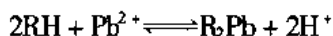
III. 实验原理

常用的离子交换树脂是人工合成的固态、球状高分子聚合物, 含有活性基团, 并能与某些物质的离子进行选择性的离子交换反应, 含有酸性基团而能与其他物质交换阳离子的树脂叫做阳离子交换树脂; 含有碱性基团而能与其他物质交换阴离子的树脂叫做阴离子交换树脂。根据这一特性, 离子交换树脂广泛用于水的净化、金属的回收以及离子的分离和测定等。

最常用的聚苯乙烯磺酸型树脂是一种强酸性阳离子交换树脂, 其结构式可表示为:

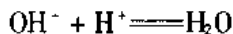


强酸性阳离子交换树脂可用 RH 表示(R 表示聚合物母体, H 为活性基团 SO_3H 中可交换的 H^+)。本实验用它与 PbCl_2 饱和溶液中的 Pb^{2+} 离子在离子交换柱中进行离子交换, 其反应式如下:



显然, 经交换后流出液应是 HCl 溶液。

当用已知浓度的 NaOH 溶液滴定全部酸性流出液至滴定终点:



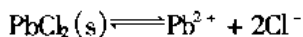
根据用去的已知浓度的 NaOH 的体积, 即可算出被 Pb^{2+} 离子交换出的 H^+ 离子的物质的量, 即可求出 Pb^{2+} 离子的物质的量, 从而算出 PbCl_2 饱和溶液的浓度及 PbCl_2 的溶度积。

设 $c(\text{NaOH})$ 为 NaOH 的浓度, $V(\text{NaOH})$ 为滴定时所用去的 NaOH 溶液的体积(mL), $V(\text{PbCl}_2)$ 为所量取的 PbCl_2 饱和溶液的体积, 则:

$$c(\text{PbCl}_2) \cdot V(\text{PbCl}_2) = 2c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

$$c(\text{PbCl}_2) = \frac{2c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{PbCl}_2)}$$

因为



$$c(\text{Pb}^{2+}) = c(\text{PbCl}_2)$$

所以

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = c(\text{Pb}^{2+}) \cdot c^2(\text{Cl}^-) = c(\text{PbCl}_2) \cdot 4c^2(\text{PbCl}_2) = 4c^3(\text{PbCl}_2)$$

$$K_{\text{sp}}(\text{PbCl}_2) = 4 \left[\frac{2c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{PbCl}_2)} \right]^3 = 32 \left[\frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{PbCl}_2)} \right]^3$$

IV. 实验步骤

1. 装柱

取 1 支 100 mL 碱式滴定管, 取出玻璃球, 换上螺丝夹, 作为离子交换柱。在交换柱底部塞入少量玻璃纤维, 拧紧螺丝夹, 将交换柱固定在带滴定管夹的铁架台上。在烧杯中称取 60 g(约 80 mL)阳离子交换树脂(R-Na, 先用蒸馏水浸泡 24 h ~ 48 h, 洗净), 加入少量蒸馏水后注入交换柱内。如水太多, 可打开螺丝夹让水慢慢流出, 直到液面略高于离子交换树脂后, 夹紧螺丝夹。装柱时, 应尽可能使树脂紧密, 不留气泡。若出现气泡, 可加少量蒸馏水, 使液面高出树脂, 并用玻璃棒搅动树脂, 以便赶走气泡(图 2.3.21)。



图 2.3.21 阳离子交换柱

2. 转型

在多数情况下, 阳离子交换树脂用 HCl 转型, 阴离子交换树脂用 NaOH 转型。阳离子交换树脂处理的

操作程序如下:

①对新树脂的预处理

先用树脂体积的 2 倍 ~ 3 倍的饱和 NaCl 溶液浸泡 1 d ~ 2 d; 用蒸馏水洗净后, 用 2% ~ 5% HCl 溶液除去铁, 直到流出液与 NH_4SCN 没有反应; 再用 2% ~ 5% NaOH 处理(大约与 HCl 同体积), 用水洗涤到呈微碱性; 再用 2% ~ 5% HCl 溶液处理, 将其转为 H 型; 最后用蒸馏水洗至无 Cl^- 为止。

①对用过的树脂的处理

对于用过的树脂, 按下述程序处理:

水浸泡 $\Rightarrow$ 排空 $\Rightarrow$ 水流动清洗 $\Rightarrow$ 20% 的 NaOH 处理 $\Rightarrow$

清洗至 $\text{pH} = 7 \Rightarrow$ 5% 的 HCl 处理 $\Rightarrow$ 水清洗至 $\text{pH} = 7 \Rightarrow$ 待用

为了保证 Pb^{2+} 完全交换 H^+ , 必须将 Na 型完全转变为 H 型, 否则实验结果偏低。为此, 用 30 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 以 40 滴/min 的流速通过交换柱, 待交换柱露出 HCl 溶液液面时, 加入蒸馏水(或去离子水)洗涤树脂, 直至流出液呈中性(用 pH 试纸检验), 流出液全部弃去。

3. PbCl_2 饱和溶液的配制

按室温时 PbCl_2 的溶解度(参见表 2.3.10), 计算称取过量的分析纯 PbCl_2 晶体, 尽量使其溶于已经煮沸除去 CO_2 的蒸馏水中(充分搅拌), 放置冷却至室温后, 用定量滤纸过滤, 滤液即为 PbCl_2 饱和溶液。

表 2.3.10 PbCl_2 溶解度参考数据

温度 $t/^\circ\text{C}$	0	15	25	35
溶解度/ $(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	2.42×10^{-2}	3.26×10^{-2}	3.74×10^{-2}	4.73×10^{-2}

4. 交换柱的洗涤

测量并记录 PbCl_2 饱和溶液的温度。

用移液管准确吸取 25.00 mL PbCl_2 饱和溶液, 注入交换柱内, 调节螺丝夹, 使溶液以 20 滴/min ~ 25 滴/min 的流速通过交换柱, 用 250 mL 锥形瓶承接流出液。待 PbCl_2 饱和溶液的液面接近树脂层上表面时, 用适量的蒸馏水分批洗涤交换树脂, 直至流出液呈中性。在整个交换和洗涤过程中应注意勿使流出液损失。

5. 滴定

往全部流出液中加入 0.1% 溴百里酚蓝指示剂 3 滴 ~ 4 滴, 用标准溶液 NaOH 溶液 ($0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 或 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 滴定至终点(溶液 $\text{pH} = 6.2 \sim 7.6$ 时, 溶液从黄色变为蓝色)。

准确记下滴定前后滴定管中 NaOH 标准溶液的读数。

6. 再生

除了在转型中所提到的方法之外,也可用不含 Cl^- 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 溶液将离子交换树脂再生处理。

7. 数据记录及结果处理

数据记录于表 2.3.11。根据所得数据,计算在测定温度下 PbCl_2 的溶解度和溶度积。

表 2.3.11 离子交换法测定 PbCl_2 溶度积的数据记录

项	目	数	据
室温 $t/^\circ\text{C}$			
PbCl_2 的用量 $V(\text{PbCl}_2)/\text{mL}$			
NaOH 的浓度 $c(\text{NaOH})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$			
滴定前 NaOH 的读数 V_0/mL			
滴定后 NaOH 的读数 V_1/mL			
NaOH 的读数 $V(\text{NaOH})/\text{mL} = (V_0 - V_1)/\text{mL}$			

问题与讨论

- 35.1 为什么要准确量取 PbCl_2 溶液的体积?
- 35.2 在离子交换操作过程中,为什么要使流出液控制在一定的流速?

四、滴定分析技术

滴定(titrimetry)分析是化学分析法中的重要分析方法之一。这种方法是将一种已知准确浓度的标准溶液,通过滴定管滴加到被测物质的溶液中,直到所加的试剂与被测物质按化学计量定量反应为止,然后根据试剂溶液的浓度和用量,求出被测物质的含量。滴定分析法是被广泛采用的一种常量分析法。这种方法适用于多种化学反应,对无机物和有机物(特别是官能团)的测定都是非常重要的。滴定分析根据反应类型的不同,可分为酸碱滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法和配位滴定法。不论哪种滴定法所需的仪器设备都比较简单,常用的是分析天平、滴定管、移液管、容量瓶和锥形瓶。尽管近20年来,仪器分析的发展很快,但滴定分析技术在生产实践和科学研究上仍具有很大的实用价值。

(一)分析天平的操作技术

1. 电光分析天平的安装技术

(1)天平室应选择不受震动影响和避免阳光直射的房间,室内温度不宜变化过大,而且应该比较干燥。水泥台应靠近墙,以减少震动影响。

(2)天平开箱后,应对各部件用软毛刷进行清洁,以除去可能落在上面的灰尘。电光天平的反射镜面,因银镀在玻璃表面,只能用软毛刷轻拂,不能擦试,以免破坏镀银面。

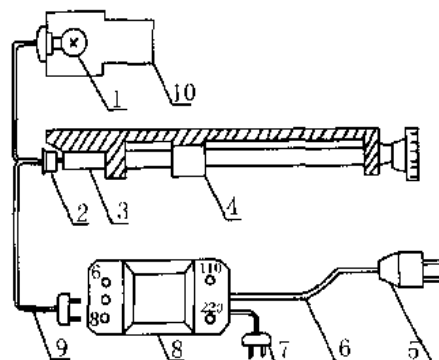
(3)将天平放在天平台上,放上垫脚,调节天平足上的螺丝,通过水平泡,调节天平底盘的水平。

(4)插上升降钮,检查托叶升降是否灵活,打开天平升降钮,放下托叶。

(5)轻拿天平指针基部,以倾斜方向放入托叶中间,注意勿使刀口与支架碰撞。轻轻关闭天平,托叶上升,使天平梁稳妥地架在天平支柱上。安装电光天平梁时,应注意勿碰伤微分刻度标尺。

(6)安装电光天平光学系统部件时,先将聚光镜10(图2.4.1)装在天平后面底盘上的孔中;检查变压器8输入端电压是否与所用电源电压相符;把插头7插入变压器合适的电源插孔中;检查照明电珠的电压,将导线9上的插头插入变压器输出端相应电压的插座中;插头2插入天平后底盘下的插座3中;然后接通电源线6。

(7)注意吊耳上的标号,按“1”在左、“2”在右的顺序,装在天平梁的两端。阻尼天平应将吊耳按左“1”右“2”的顺序先挂在阻尼器的内盒上(盒



2.4.1 电光天平电器照明的安装

1. 电珠;2,5,7. 插头;3. 插座;4. 电路控制器;6,9. 导线;8. 变压器;10. 聚光镜

上也有标号), 再将内盒放入外盒内, 挂在天平梁上。

(8) 在天平柱左、右底盘上的两个小孔中分别插入盘插, 将有标记“1”和“2”的两个天平盘(左1右2)分别挂在两个吊耳的上部挂钩中。

(9) 机械加码天平砝码的安装。环形砝码应用镊子夹取, 轻拿轻放, 防止环码变形。按读数盘数码位置, 先装靠近吊耳的环码, 再装外边的。注意环码的位置次序, 切勿装错。环码要平稳地挂在支持环码的钩架上。

(10) 电光天平光学系统的检查。天平装好后, 打开升降钮, 投影屏上明亮, 并应看到游动的微分刻度标尺移动。若投影屏上不够明亮, 可松动照明筒上的电珠定位螺丝, 调节电珠至投影屏明亮时为止, 再旋紧定位螺丝。若标尺模糊不清, 可松开物镜筒固定螺丝, 前后移动物镜筒, 调节焦距使标尺明晰。

(11) 机械加码天平环码位置的检查。机械加码天平安装完毕后, 应检查环码安装位置是否正确。在左盘上放上相应的砝码, 转动指数盘位置与砝码数相同。打开天平升降钮, 观察投影屏上指示是否为零的位置。各个环码依次如上法测试, 至保证无误时, 天平即告安装完毕。

2. 电光分析天平的使用

分析天平在使用之前, 应进行一些必要的检查和调整才能用于称量。

① 常规检查

分析天平应保持清洁, 各部件应处于正确的位置。使用前要检查天平是否水平, 天平盘是否清洁, 天平梁、吊耳及天平的放置及悬挂是否正常, 阻尼器、机械加码、天平的环码是否有相互接触的现象, 砝码盒内砝码是否短缺。

② 零点的测定和调整

零点系指天平空载时, 打开升降钮, 指针经摆动后休止在刻度标尺上所指示的位置。电光天平的零点则在投影屏上显示出来。零点是天平称量的基础。

电光分析天平零点的测定和调整: 在天平空载时打开升降钮, 投影屏上显示出游动的毫克标尺, 待停稳后, 标尺的零点应与投影屏上的零位线重合。否则, 应通过调零杆左右拨动调整零点位置(调零杆可调范围较窄)。调整后零位线仍然不能对准“0”处, 可调天平梁两端的平衡调节螺丝, 使之重合。

③ 灵敏度的测定

电光分析天平 10 mg 以下的质量靠投影屏上的毫克标尺显示。在零点调节以后, 在左盘上放 10 mg 砝码, 打开升降钮, 投影屏上毫克标尺应指在 10 mg 位置。若过大, 应将感量调节螺丝(又称重心锤)下移, 降低天平梁重心, 以降低灵敏度; 若过小, 即投影屏上显示不足 10 mg 刻度, 应将感量调节螺丝上移, 增高天平梁重心, 以提高灵敏度。每次调整感量螺丝后, 都要调节零点。如上操作直到灵敏度合适, 投影屏准确显示 10 mg 为止。

④ 变动性检查

打开天平连续测定空盘零点 3 次~5 次, 零点的最大值与最小值之差表示示值变动性。示值变动性不应超过天平刻度标尺的一个分度。

⑤ 称量方法

(1)直接称量法。称量物体时,应先称出其大致质量(可在台天平上称量)。然后,打开天平左右两边门,将称量物体轻置于天平左盘中央,关好左边门,右手用镊子取出相当于物体质量的砝码轻置于右盘中央,左手稍微转动升降钮,半打开升降钮,观察指针移动的方向。若指针右移,表示砝码太轻;若指针左移,则表示砝码太重。但微分标尺移动的方向恰好与指针移动的方向相反,标尺右移,表示砝码太重;标尺左移,则砝码太轻;即微分标尺总是向重盘方向移动。加减砝码时,必须关上天平升降钮。当称量到只需要用克以下砝码平衡物体时,将天平门关好,然后使用机械加码装置加减环码。待投影屏上映出的毫克标尺慢慢停下后,则可读取与投影屏上零位线相重合的数字,计算物体的质量;此物体的质量,即为右盘上砝码的质量、指数盘上指示的环码质量和投影屏映出的毫克数值之和。

(2)固定质量称量法。按指定质量加砝码,另一盘逐渐加入称量试样至休止点与零点重合为止。本方法适用于不易吸水潮解或在空气中稳定的试样的称取,称量时必须先称容器(如表面皿或玻璃纸片等)的质量,不能将试样直接放在天平盘上称量。

(3)差减称量法。在实际称量过程中,称取试样一般都是采用差减法,即称取试样的量是以两次称量之差来计算的。如称量物是易于吸收水分或易氧化或易与 CO_2 作用的物质,宜采用差减法称量。方法是:先将称量物质装在称量瓶中,连同称量瓶用直接称量法称得其质量为 m_1 ;然后,倾出一部分于另一容器中,再称量一次,设称得的质量为 m_2 ,则 $(m_1 - m_2)$ 即为倾出物的质量。若欲连续称取几份试样,可再倾出一定量的试样于另一容器中,再次称量,称得质量设为 m_3 ,则 $(m_2 - m_3)$ 为第 2 次倾出物的质量。依此类推,即可用减量法称取多份试样。

⑥ 分析天平的使用规则

(1)所称物体的质量不得超过天平的最大载荷,其体积和长度也不能太大,常量分析一般采用分度值为 $0.1\text{ mg} \sim 0.4\text{ mg}$ 、最大载荷为 $100\text{ g} \sim 200\text{ g}$ 的 3 级 ~ 5 级天平。

(2)不要称量热的或过冷的物体,应使被称物体的温度接近天平室内的温度后才能进行称量。

(3)要特别注意保护玛瑙刀口。在取放砝码或称物时,都要先关闭升降钮。开启升降钮时,要做到“轻、慢、稳”,切不可用力过猛。天平不用时一定要关闭。

(4)双盘天平一般由右边门加减砝码,由左边门取放被称物体。天平前门主要在装修和清洁天平时使用,通常不要打开。全开天平(完全打开升降钮)精确读数前,必须关好两侧的天平门。

(5)取放砝码必须用镊子,严禁用手拿。加减砝码的原则一般是“由大到小,中间截取”。砝码应放在天平盘的中央处。加减环码要轻缓,不要过快转动环码指数盘,避免环码跳落或变位。

(6)称量的数据应及时写在实验记录本上或书中的相应位置,不得记在纸条上或其他地方。

(7)称量完毕后,托起天平,取出被称物和砝码,将环码指数盘拨回零处;打扫罩内卫生,调节零点;切断电源,罩上护罩;作好仪器使用记录。

3. 电光分析天平常见故障的排除

(1)吊耳偏斜或脱落。称量时动作应轻巧,假如动作太猛,或没有关闭天平升降钮就加减物体或砝码,都容易震落吊耳,甚至损伤刀口。称量过程中,发现吊耳脱落,需将吊耳轻轻重新装上,即可称量。如果吊耳脱落经常发生,或开启天平时两盘摆动,可能是吊耳安放不正、左右倾斜所致。要调节支持吊耳的小支柱,至吊耳安放平稳为止。

(2)指针跳动。打开天平后,指针前后跳动,支点刀不能平衡下落。产生原因是天平梁架空时,支持天平梁的三个小支柱不水平。如系电光天平,可观察投影屏上光亮在开关过程中是否明暗一致,如果忽亮忽暗,表示有跳针现象。调整方法是调节天平梁的3个小支柱高度至水平为止。

(3)盘托高低不合适。盘托太高,关闭天平后天平盘倾斜,甚至使吊耳偏斜。打开天平后,由于盘托阻碍,使指针摆动不灵活或倾向一方,甚至发生吊耳脱落。盘托太低,天平关闭时,盘仍自由摆动。调整时,可取下盘托,调节盘托下部螺丝,至高低合适为度。

(4)天平摆动受阻,摆动不正常。一般可能有下列两种原因:①盘托太高或盘托受阻不灵活。可取下盘托擦去油垢,再涂机油少许即可。②阻尼天平阻尼器内、外盒碰撞或摩擦。克服方法是:先检查天平底盘是否水平,然后检查左右两个内盒位置是否放错,或取下内盒转180°再试;若仍然无效,可小心调节外盒位置,至内、外盒无摩擦为止。

(5)零点偏离刻度标尺中心太远。戴上手套,调节天平梁两端的水平螺丝。如系电光机械加码天平,同时要注意环码是否碰撞。

(6)灵敏度太高或太低。调节感量调节螺丝。上推,提高灵敏度;下移,降低灵敏度。灵敏度降低,很可能与刀口损坏有关。电光天平微分刻度标尺读数与实际质量不符时,大于实际质量,表示灵敏度太高,应下移感量调节螺丝;反之则应提高感量调节螺丝,反复调整至合适为止。电光天平灵敏度可允许有0.1 mg~0.2 mg的变动。

(7)电光天平电珠不亮。检查电珠是否损坏,各接触点是否接触不良。

(8)投影屏不明亮或有暗影。调节电珠位置,前后移动物镜筒调整焦距。若投影屏微分标尺位置太高或太低,可调节小反光镜使标尺位置合适。

(9)指数盘失灵。挂环码的挂钩失灵,可取下右边指数盘的大盒盖,加少许机油。若螺丝松动,可拧紧固定螺丝。若指数盘指数与实际不符,可松开指数盘固定螺丝,对好后,重新拧紧。

4. Sartorius 单盘分析天平的使用

Sartorius 单盘分析天平如图 2.4.2 所示。操作步骤(检查天平水平位置和清扫天平盘等步骤及要求同前):

(1)零点调节。接通电源,打开灯泡开关,向下慢慢旋动升降钮(使黄点朝下),至灯泡亮为止(切勿扭过头)。在天平空载情况下调节投影屏上标尺的位置,如果零点刻度与投影屏上的标线没对齐,旋转零点调节钮,使之对齐;如果相差太多,无法调节,这时需要打开天平盖,调节零点螺丝。

(2)称量。调整好零点后(记住零点位置),关闭天平(升降钮黄点朝前。注意:升降钮只准朝前旋回,不准朝后旋转),打开天平门,把被称物体放在称盘中央,把升降钮向上旋转至使灯泡亮止(黄点朝上),此步骤为粗称量(也叫预称量)。投影屏上与标线对齐的数字,即为物体大约质量(g)(预称量零点在 0.00 时)。根据预称量的质量,用正上方两个减码钮减好砝码。把升降钮向下旋转至灯泡亮为止(开启天平),静止后投影屏上的标线若没和某一刻度对齐,则旋转右侧前面的减码钮,使之对齐(注意:必须和零点位置完全一致,不然称量误差增大)。最后读取砝码质量。关闭天平,再开启天平,静止后再读数,如此反复操作 3 次~4 次,取其平均值,即为物体质量。

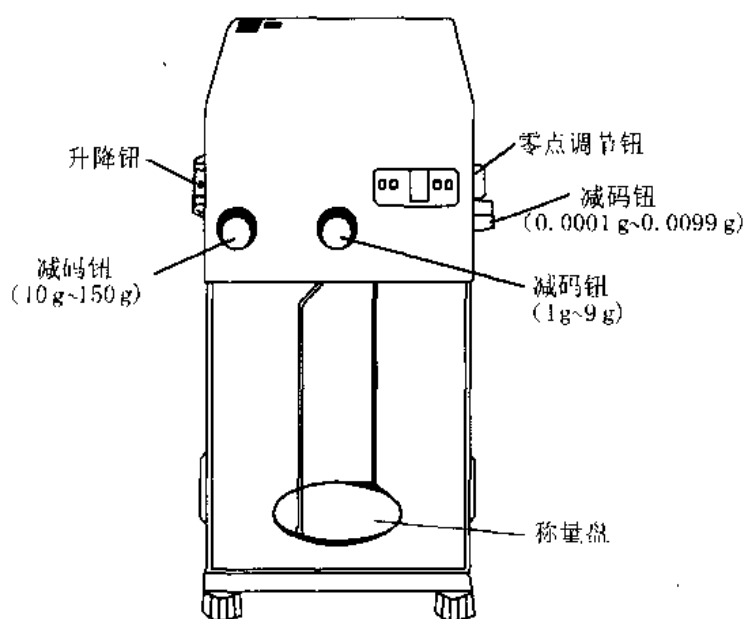


图 2.4.2 Sartorius 单盘分析天平

5. 电子天平简介

电子天平是天平中最新发展的一类天平,目前应用的主要有顶部承载式和底部承载式电子天平。顶部承载式电子天平是根据电磁力补偿工作原理制造的。最初研制的电子天平是顶部承载式,它是采用石英管梁制得的,此梁可保证天平具有极佳的机械稳定性和热稳定性。在此梁上固定着电容传感器和力矩线圈,横梁一端挂有称盘和机械加码装置。称量时,横梁围绕支承偏转,传感器输出电信号,经整流放大反馈到力矩线圈中,然后使横梁反向偏转恢复到零位,此力矩线圈中的电流经放大且模拟质量数字显示。

目前国内试制的电子天平有:WDZK-1 上皿电子天平,最大载荷 2 000 g,最小读数 0.1 g,数字显示范围 0 g~2 000 g;QD-1 型电子天平,最大称量 160 g,最小读数 10 mg,采用 PMOS 集成电路,具有上皿式不等臂式杠杆结构,有磁性阻尼装置,能在几秒内稳定读数;KZT 数字式快速自动天平,最大称量 100 g,分度值 0.1 mg;MD200-1 型电子天平,最大称量 200 g,最小读数 10 mg,有 BCD 编码信息输出,能与计算机打印记录仪等组合使用,当称量时,能在 5 s 内立即显示出质量数字,称量快速、简便。除以上介绍的几种外,还有 SX-016,MD100-1,SKT-1 上皿式电子天平等等。

国外已研制出将半微量天平(0 g~41 g)和宏量天平(0 g~205 g)结合起来,其读数精度分别为 0.01 mg 及 0.1 mg。我国湖南生产的湘仪-岛津电子分析天平 AEL-200 最大称量 200 g,读数精度 0.1 mg。

实验 36 分析天平简介和称量练习

I. 实验目的

了解分析天平的构造, 学习分析天平的使用方法和使用规则。

II. 实验用品

仪器: TG-328B 型(或其他型号)半自动电光分析天平、锥形瓶、称量瓶、表面皿。

材料: 河沙(干燥, 过筛)。

III. 分析天平简介

分析天平是定量分析中常用的基准计量仪器。了解分析天平的构造和性能, 正确地进行称量是做好定量分析实验的基本保证。

分析天平按结构特点可分为等臂和不等臂两大类; 而按精度分级和命名是常用的分类方法。过去天平的分级单纯以能称准的最小质量来定。例如能称到 0.1 mg 到 0.2 mg 的天平称为“万分之一天平”或“分析天平”; 能称到 0.01 mg 的天平称为“十万分之一天平”或“半微量分析天平”等。因为分度值与载重量有密切关系, 所以只考虑分度值而不与载重量联系起来的分类方法是不能全面反映天平的性能的。目前我国采用的是以天平分度值与最大载荷之比来划分其精度级别的分类法。按《天平检定规程 JJG98-72》(试行本)的规定, 把天平分为 10 级, 如表 2.4.1 所示。

表 2.4.1 天平精度分级表

精度级别	1	2	3	4	5
名义分度值与最大载荷之比	1×10^{-7}	2×10^{-7}	5×10^{-7}	1×10^{-6}	2×10^{-6}
精度级别	6	7	8	9	10
名义分度值与最大载荷之比	5×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}

由表 2.4.1 可见, 1 级天平精度最好, 10 级天平精度最差。常用的分析天平载重为 200 g, 分度值(感量)为 0.1 mg, 其精度为: $\frac{0.0001}{200} = 5 \times 10^{-7}$, 即相当于 3 级天平。

1. 分析天平的构造

等臂双盘天平是根据杠杆原理设计制造的(见图 2.4.3)。设有一杠杆 ABC,

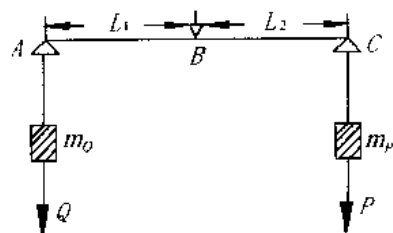


图 2.4.3 等臂分析天平的原理

B 为支点, 因为是等臂的, 所以 $L_1 = L_2$ 。将质量为 m_Q 的物质和质量为 m_P 的砝码分别放在天平的左、右称盘上, 达到平衡时, 根据杠杆原理, 支点两边的力矩相等, 即

$$Q \cdot L_1 = P \cdot L_2$$

式中: Q 和 P 分别为 m_Q 和 m_P 的重量。因为

$$Q = m_Q \cdot g, \quad P = m_P \cdot g, \quad L_1 = L_2$$

所以

$$m_Q \cdot g \cdot L_1 = m_P \cdot g \cdot L_2$$

$$m_Q = m_P$$

即当天平处于平衡状态时, 砝码的质量等于被称物的质量。

等臂半机械加码电光天平的构造如图 2.4.4 所示。其主要部件有:

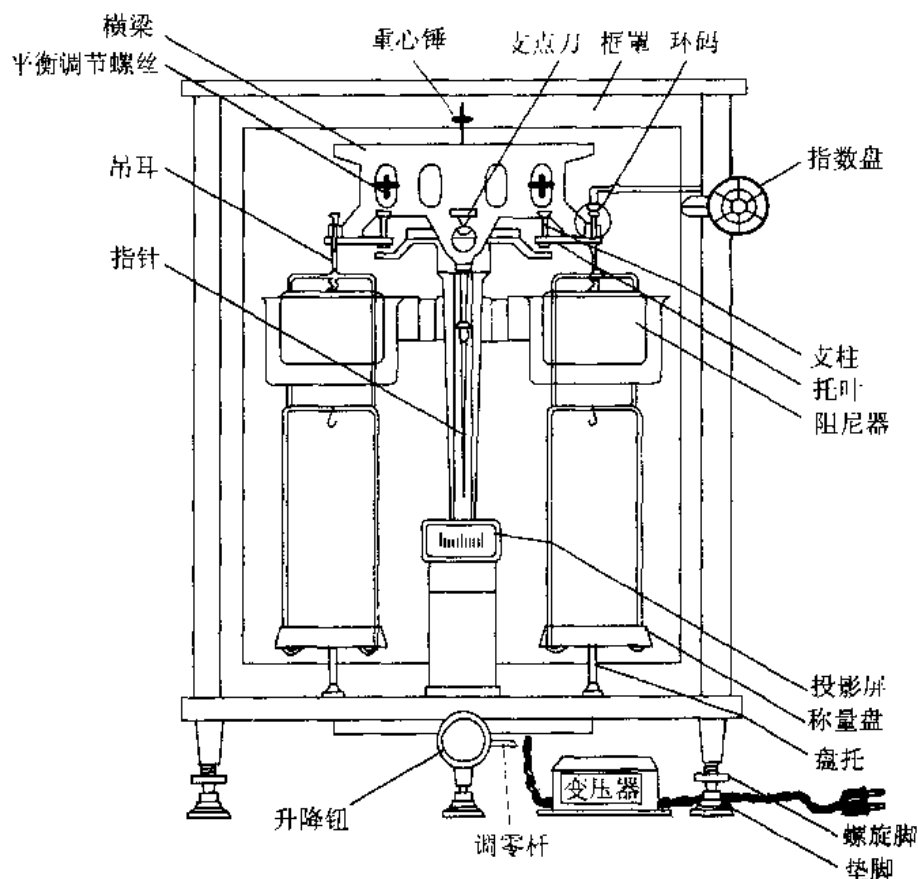


图 2.4.4 半自动电光分析天平

① 横梁

横梁是天平的主要部件(见图 2.4.5), 多用质轻坚固、膨胀系数小的铝合金制成, 起平衡和承载物体的作用。

横梁的下方装有细长的指针, 梁上装有 3 个棱形的玛瑙刀, 其中在正中的 1 个

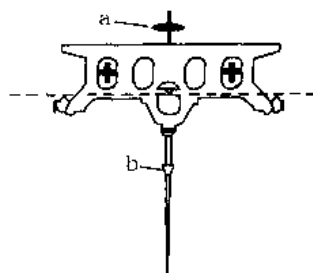


图 2.4.5 天平横梁

称为中刀或支点刀,刀口向下;另外2个分别在和中刀等距离的两端,称为边刀或承重刀,刀口向上。3个刀口必须完全平行且位于同一水平面上。梁的左右两端或对称孔内装有两个平衡螺丝。当调零杆不能调零时,则需调节平衡螺丝。另外,在横梁的上方(图2.4.5a)或下方(图2.4.5b)连接有一调节灵敏度的重心锤(又称感量圈或感量调节螺丝)。通过调节重心锤(上下移动)即可改变天平的灵敏度。

②天平柱

天平正中是天平柱,它是空心柱体,垂直固定在底座上,是横梁的起落架。柱的上方嵌有玛瑙平板,并与梁的中刀接触,柱上部装有能升降的托梁架,在天平不摆动时托住天平梁,使刀口脱离接触,减少磨损。

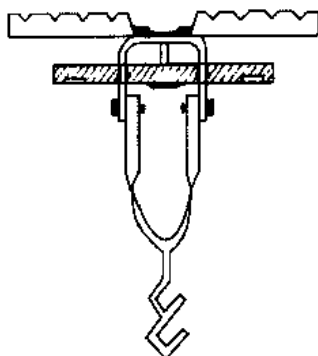


图 2.4.6 天平吊耳

③悬挂系统

(1)吊耳(见图2.4.6)。2把边刀通过吊耳承受称量盘和砝码或被称量物体。吊耳中心面向下嵌有玛瑙平板,并与梁两端的玛瑙刀口接触,使吊耳及挂盘能自由摆动。

(2)空气阻尼器。它是由2个特制的金属圆筒构成,外筒固定在支柱上,内筒比外筒略小,悬于吊耳钩下,两筒间隙均匀,没有磨擦。当启动天平时,内筒能自由地上下移动,由于筒内空气阻力的作用,天平横梁能较快地停摆而达到平衡。

(3)称量盘。称量盘悬挂在吊耳钩上,供放置砝码或被称量物体用。

吊耳、阻尼器、称量盘一般都有区分左右的标记,常见的标记为左边“1”,右边“2”。在组装时应按位置配套。

④读数系统

指针固定在横梁中央,指针的下端装有缩微标尺。天平工作时,指针左右摆动。光源通过光学系统将缩微标尺上的刻度放大,再反射到光屏上。从投影屏上可以看到标尺的投影,中间为零,左负右正。屏中央有一条垂直刻线,标尺投影与刻线重合时即为天平的平衡位置。称量时,在10 mg以内即可在投影屏上读数。

⑤天平升降钮

天平的升降钮在天平台下正中,是天平的制动系统。它连接托梁架、盘托和光源。使用天平时,开启升降钮,托梁即降下,梁上的3个刀口与相应的玛瑙刀承接触,盘托下降,吊耳和天平盘自由摇动,天平进入工作状态,同时也接通了光源,在屏幕上看到标尺的投影。停止称量时,关闭升降钮,则天平梁与称量盘被托住,刀口与玛瑙平板分开,天平进入休止状态,同时光源切断,光屏变黑。

⑥机械加码

转动加码指数盘,可往天平梁上加 10 mg ~ 990 mg 的环码。机械加码使操作方便,并能减少因多次取放砝码而造成砝码磨损,也能减少因多次开关天平门而造成的气流影响。

⑦天平箱及水平调节螺丝

天平箱用以保护天平不受灰尘、热源、潮湿、气流等外界条件的影响。天平箱下装有 3 只脚,前面 2 只用以调节天平水平位置,后面 1 只仅起固定作用。

⑧砝码^①

每台天平都附有一盒配套的砝码。为了便于称量,砝码的大小有一定的组合形式,通常以 5, 2, 2, 1 组合,并按固定的顺序放在砝码盒中。由于面值相同的砝码间的质量仍有微小的差异,因此面值相同的砝码上均打有标记“*”,以示区别。

砝码是衡量质量的标准,它的精度大小直接影响称量的准确度。目前我国把砝码分为 5 等,普通分析天平一般用 3 等砝码。

砝码使用日久其质量总有些改变,所以必须定期校准或送计量部门检定。

2. 分析天平的性能

分析天平的性能一般用灵敏性、正确性、稳定性和示值变动性来表述。

①灵敏性

灵敏性用灵敏度表示,是指处于平衡状态时,在天平的一个称量盘上增加一微小质量引起指针偏移的程度。指针的偏移程度愈大,表明天平愈灵敏。指针的偏移程度可以用角度表示,即:

$$\alpha = \frac{m_1 \cdot L}{m_2 \cdot d}$$

此式说明,天平负载后,天平倾斜的角度 α 与天平载量 m_1 及天平臂长 L 成正比,与天平横梁重心至支点的距离 d (以重心锤连在天平横梁下,如图 2.4.5 b 所示为例说明)成反比。当载量 m_1 一定时,天平的灵敏度与下列因素的关系是:

(1)横梁的质量 m_2 越大,天平的灵敏度越低。故一般采用坚硬、质轻的铝合金制成。

(2)天平的臂长 L 愈长,灵敏度愈高。但天平的臂太长时,横梁的质量增加,并使载重时的变形增大,灵敏度反而降低。

(3)支点与重心锤的距离 d 愈小,灵敏度愈高。由于同一台天平的臂长 L 和梁的质量 m_2 都是固定的,通常只能改变支点到重心锤的距离来调

^①在称量过程中,对象物的质量是用一套规定的标准质量来进行比较的。在国际单位中质量的单位是标准千克,它是一个铂铱合金的圆柱体,保存在法国塞夫勒(Sèvres)地方的国际权度局里。

整天平的灵敏度。如果天平的灵敏度太低,可将重心锤上移;如果天平的灵敏度太高,可将重心锤下移来调节。

应该指出,天平的臂在载重时微向下垂,以致臂的实际长度减小,同时,梁的重心也微向下移,故载重后其灵敏度会减小。

【注意】天平的灵敏度在很大程度上还取决于3个玛瑙刀口的锋利程度。刀口越锋利,刀承表面越光洁,天平在摆动时的摩擦力愈小,天平的灵敏度则愈高。如果刀口受到损伤,则不论怎样移动重心锤的位置,也不能显著提高灵敏度。因此,在使用天平时应注意保护刀口勿受损伤。

天平的灵敏度是1mg砝码引起指针在标尺上偏移的格数:

$$\text{灵敏度} = \frac{\text{指针偏移的格数}}{\text{质量 (mg)}}$$

灵敏度高,表示感觉能力强,所以灵敏度也可以用感量(分度值)表示。感量是指能够引起指针在刻度标尺上移动1格时所需的质量(mg),即:

$$\text{感量} = \frac{1}{\text{灵敏度}} = \frac{\text{质量 (mg)}}{\text{指针偏移的格数}}$$

例如, TG-328B型半机械加码电光分析天平的感量为0.1mg/格,则其灵敏度为:

$$\text{灵敏度} = \frac{1}{0.1 \text{ mg/格}} = 10 \text{ 格/mg}$$

它表示1mg砝码使投影屏上有10小格的偏移。但从天平的设计上看,这类天平的灵敏度只相当于普通阻尼天平标尺的1格/mg,由于采用了光学放大读数装置,提高了读数的精确度,可以读至0.1mg,所以也称为万分之一分析天平。

② 正确性

天平的正确性是指天平的等臂性。一台完好的天平,虽不能要求其两臂长完全相等,但两臂长度之差应符合一定的要求(即长度差值不超过臂长的1/40000)。

按《天平检定规程 JJG98-72》(试行本)的规定,在最大负荷时测定不等臂误差,然后根据称取物体的质量估计由不等臂所引起的误差。

在实际工作中,天平的不等臂性,用交换两盘载重引起指针在刻度标尺上偏移的格数表示,称为“偏差”。一台完好的天平,要求在最大载重下,不等臂引起的偏差不应超过标尺3个分度。但一般称量范围常大大小于最大载重,因此,这一误差可忽略不计。

③ 稳定性

天平的稳定性是指天平梁在平衡状态时受到扰动后能自动回到初始平衡位置的能力。它是天平计量的先决条件。保证天平梁及承重系统处于稳定平衡状态的必要条件,是该系统的重心必须处于中刀口(支点)的下方。

重心与支点的距离愈大,天平愈稳定。若重心高于中刀口,则天平失去稳定的平衡状态而无法计量。天平的稳定性与灵敏性和示值变动性之间有密切关系,重心位置愈高,天平愈灵敏,但稳定性愈差,示值变动性也就较大。因此,一台调节好的天平,是这些相互矛盾的因素在一定条件下相对统一的结果。对于稳定性,没有具体的检定指标,实际上它包括在天平的灵敏性和示值变动性之中。

①示值变动性

示值变动性是用通过多次开关天平,天平平衡后指针在标尺上的停留位置的最大值与最小值之差来表示的。两者之差愈大,表示天平的不变性愈差。天平检定规程规定,天平的示值变动性不得大于读数标尺的1个分度。天平的示值变动性和天平的灵敏性是对立的统一,两者的乘积为一个常数,在未满足达到示值变动性的要求的情况下,单纯提高灵敏度是没有意义的,反之亦然。应该使天平有尽可能高的灵敏度,同时变动性也不致过大。

天平的示值变动性取决于天平装配质量以及刀口与刀承之间的摩擦力大小和刀口的锐钝程度,并与称量时环境条件如温度、气流、震动等因素有关。

3. 国产分析天平的型号与规格

国产分析天平的型号与规格参见表2.4.2。

表 2.4.2 国产分析天平的型号与规格

名 称	型 号	最大载荷/g	感量/(mg/格)
摆动式分析天平	TG-628A	200	1
阻尼分析天平	TG-528B	200	0.4
半机械加码电光天平	TG-328B	200	0.1
全机械加码电光天平	TG-328A	200	0.1
单盘电光天平	TG-429	100	0.1
单盘全自动电光天平	TG-729B	100	1
单盘精密天平	DT-100	100	0.1
微量天平	TG-332A	20	0.01

IV. 实验步骤

1. 观察并检查分析天平

(1)对照天平结构图(图2.4.4),观察天平各部件的结构,认识各部件的作用和名称。

(2)检查天平柱顶端的水平泡是否位于正中,轻轻打开天平的升降钮,检查灯泡是否亮,指针摆动是否正常。

(3)打开砝码盒认识砝码。观察机械加码装置,检查环码是否有套接、脱落现象。

2. 天平零点的测定

打开升降钮,待指针稳定后,投影屏上刻线与标尺的“0”相重合的数值,即为零点。一般情况下,要求零点在 $\pm 0.2\text{ mg}$ 之间。若超出此范围,可调节底板下面的调零杆,使标尺的“0”与投影屏零位重合;若偏离较大,可通过平衡调节螺丝调节。

3. 空载时天平灵敏度的测定

在天平左盘加上校正过的 10 mg 砝码,打开升降钮,投影屏上标尺应指在 $9.9\text{ mg} \sim 10.1\text{ mg}$ 范围内,否则应调节重心锤。

4. 天平变动性的测定

打开升降钮,空载时测零点5次,记录结果,天平示值变动性(格)=最大值-最小值。示值变动性一般不超过天平刻度标尺的1格。

5. 直接称量练习

检查天平,测出零点。用叠成2层~3层的干净纸条或戴干净手套,从天平左边门将干净表面皿小心轻置于左盘中央,随手关好天平左边门。打开天平右边门,用镊子夹取估计克数的砝码,轻放在右盘上,关好天平右边门。用左手半开升降钮,观察指针偏转情况,判断砝码是否合适。增减砝码,重复上述操作,直至砝码合适(即加 1 g 过重,减去 1 g 时,砝码又比重物轻)时为止。然后用右手旋转指数盘外圈,按从大到小中间截取法加减环码。半开天平,从投影屏上观察标尺移动情况,判断环码轻重是否合适。指数盘外圈调完后,再调节内圈,直到天平平衡为止。此时,天平全开,左手握住升降钮,从投影屏上读出读数,右手持笔记录物体的质量。

6. 差减法称量练习

用差减法称量试样时,试样应装在称量瓶内。称量瓶是具有磨口玻璃塞的器皿(见图2.4.7),有高型和矮型两种。高型称量瓶常用来放置在称量过程中容易吸收水分和 CO_2 的试样;矮型称量瓶常用来测定试样水分。使用前必须洗净烘干,冷却到室温后,放入称量物。洗净烘干后的称量瓶不能直接用手拿取,以免玷污称量瓶而造成称量误差。可戴手套或用较厚的干净纸条套在称量瓶上拿取



图 2.4.7 称量瓶

(见图 2.4.8)。

(1)测定天平零点。

(2)取清洁、干燥的称量瓶 1 个, 装入河沙试样至称量瓶的 $1/3$ 左右。用宽 2 cm、长 10 cm 的纸条套住称量瓶, 拿住纸条, 将称量瓶轻置于天平左盘中央。取出纸条, 按上述方法称量。记下称量瓶和试样质量 m_1 。

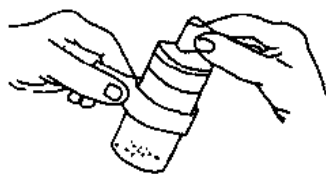


图 2.4.8 用纸条裹着
拿取称量瓶及盖

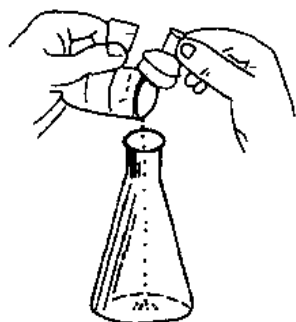


图 2.4.9 差减法称取样品

(3)调节环码或砝码, 使其减轻 0.5 g。

用纸条套住称量瓶从天平上取出, 在锥形瓶上方取下瓶盖(用纸条套取), 轻轻敲击称量瓶口上部(见图 2.4.9), 倾出约 0.5 g 试样于锥形瓶中(注意勿使试样撒落容器外面)。将称量瓶慢慢立起, 在锥形瓶上方将盖盖好。重新将称量瓶和剩余试样一起称量。

若倾出试样不足 0.5 g, 应继续小心倾出, 反复操作至倾出量接近 0.5 g 时为止, 记下称量瓶和剩余试样的总质量 m_2 。则倾出试样的质量为 $(m_1 - m_2)$ 。

(4)按“(3)”重复操作, 将河沙试样倾入另一个锥形瓶中, 称得称量瓶和剩余试样的质量为 m_3 , 则这一锥形瓶中试样的质量为 $(m_2 - m_3)$ 。

称量记录可参考表 2.4.3。

表 2.4.3 差减法称取河沙试样记录

记录项目	I	II
(称量瓶 + 试样质量)/g	$m_1 = 16.6557$	$m_2 = 16.2115$
(称量瓶 + 剩余试样质量)/g	$m_2 = 16.2115$	$m_3 = 15.7558$
倾出试样质量/g	$m' = m_1 - m_2 = 0.4442$	$m' = m_2 - m_3 = 0.4557$

问题与讨论

- 36.1 称量时, 若微分标尺向左移动, 应加砝码还是减砝码? 若微分标尺向右移动, 又应如何加(或减)砝码? 微分标尺移动的方向有何规律性?
- 36.2 用万分之一分析天平准确称取 1 g 河沙试样, 应记录几位有效数字?

(二) 滴定分析量器的操作技术

溶液体积测量误差, 是滴定分析中误差的主要来源之一。为使分析结

果符合所要求的准确度,必须准确地测量溶液的体积。溶液体积准确度的高低,一方面决定于所用量器的容积是否正确;另一方面还取决于准备和使用量器是否正确。下面介绍滴定分析所用的量器及其使用方法。

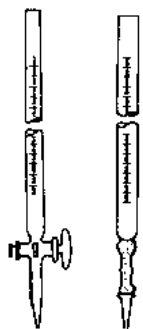


图 2.4.10 滴定管

1. 滴定管

滴定管是滴定时准确测量液体体积的量器,它是具有精确刻度、内径均匀的细长玻璃管。常量分析用的滴定管容积有 25 mL 和 50 mL 两种规格,最小刻度为 0.1 mL,读数可估计到 0.01 mL,一般读数误差为 ± 0.02 mL。另外,还有容积为 10 mL, 5 mL, 2 mL 和 1 mL 的半微量及微量滴定管,一般附有自动加液漏斗。

滴定管分为酸式和碱式两种,其结构如图 2.4.10 所示。下端具有玻璃旋塞的是酸式滴定管,用来盛装酸性溶液或氧化性溶液,不能盛装碱性溶液,因为碱性溶液会腐蚀玻璃,使旋塞难以转动。碱式滴定管的下端连接一乳胶管,乳胶管内装有玻璃珠,用来控制溶液的流出;乳胶管下端再连接一尖嘴玻璃管。碱式滴定管用来盛装碱性溶液,但不能盛装氧化性溶液(如 KMnO_4 , I_2 , AgNO_3 等),因为这些溶液能与乳胶管反应,这样既会改变标准溶液的浓度,又会损坏乳胶管。

① 使用前的准备

如果使用的是新滴定管,使用前应作洗涤、涂油(对酸管)、试漏的准备;若使用的是已用过的滴定管,则使用前应检查其旋塞的转动是否灵活,有无漏液现象,管内壁是否挂水珠。

(1) 滴定管的洗涤。干净的滴定管用水润湿后,其内壁应不挂水珠,否则说明有污迹。如果滴定管无明显的油污,可用滴定管刷蘸肥皂水或洗涤剂洗刷(切不可用去污粉洗);如果有明显的油污,可用 5% 左右的铬酸洗液浸泡约 10 min(必要时可用温热的洗液浸泡),然后将洗液放回原瓶中,先用自来水冲洗滴定管,洗至流出液为无色,再用去离子水淋洗 3 次~4 次。

(2) 滴定管的检漏与旋塞涂油。已洗涤干净的滴定管应进行检漏。对酸式滴定管,应先鉴定旋塞与滴定管是否配套,若不配套而引起漏水,则应更换滴定管。然后,关闭旋塞,装入去离子水至一刻度线,直立静置约 2 min,观察刻度线上的液面是否下降,滴定管下端有无水滴滴下,旋塞隙缝处有无水渗出。若有漏水现象,则应将旋塞涂以凡士林。涂凡士林的方法是:将旋塞取下,用干净的吸水纸把旋塞和塞槽内壁擦干(如果旋塞孔内有油垢堵塞,可用细金属丝轻轻剔去),用手指蘸少量凡士林在旋塞两头涂上薄薄一层,然后,把旋塞插入塞槽并压紧,向同一方向旋转几圈,直至转动部分的油膜呈均匀透明状态为止。最后用橡皮圈套住旋塞,以防旋塞脱落面打碎。此时,滴定管应不漏水,且旋塞转动灵活。

对碱式滴定管,可装入去离子水至一刻度线后,直立静置约 2 min,观察刻度线上的液面是否下降,滴定管下端尖嘴上有无水滴滴下。如有漏水现象,则应调换乳胶管中的玻璃珠,选择大小合适且较圆滑的玻璃珠配上,然后将乳胶管与尖嘴和滴定管主体部分连接好,再试其是否漏水。

(3) 操作溶液的装入。为避免装入滴定管的操作溶液被管内残留的水所稀释,确保操作溶

液浓度不变,在装入操作溶液之前,应先用操作溶液润洗滴定管内壁2次~3次。润洗的方法是:从试剂瓶中倒入操作溶液约10 mL,然后平托滴定管,慢慢转动,使溶液均匀润湿整个滴定管内壁,第1次润洗液从上口放出,第2次和第3次润洗液从下口放出。

润洗后即可往滴定管装操作溶液。装液时,应注意将待装溶液从试剂瓶直接注入滴定管,不得借助任何其他器皿,以免污染或改变操作溶液的浓度。

装好操作液后,滴定管下端尖嘴内应无气泡,否则在滴定过程中气泡被赶出,将影响操作溶液体积的准确测量。排除滴定管下端气泡的方法是:对酸式滴定管,应将滴定管倾斜约45°,快速转动旋塞,使溶液急速流出,即可排除气泡;对碱式滴定管,应将滴定管倾斜约45°,将乳胶管向上弯曲,使管嘴向上,然后用力捏挤玻璃珠处的乳胶管,使溶液从管嘴喷出,即可排除气泡。

② 滴定管的读数

滴定管的读数不准确,常常是滴定分析误差的主要来源。因此,初学者应多做读数练习。

滴定管装入溶液后,由于水溶液表面张力的作用,滴定管液面呈下凹的弯月形。因此,读数时应应用大拇指和食指握住滴定管液面的上方使滴定管自然垂直,保持视线与弯月面的最低处在同一水平线上(如图2.4.11)。对于无色或浅色溶液,习惯上读取与弯月面相切处的读数;对于深色溶液,如 KMnO_4 , I_2 等,因不易看清弯月面,则读取液面的上沿(即视线与液面两侧最高点相切处)的读数。有的滴定管后壁有白底蓝线,液面呈现三角交叉点,则应读取交叉点与刻度相交点处的读数。

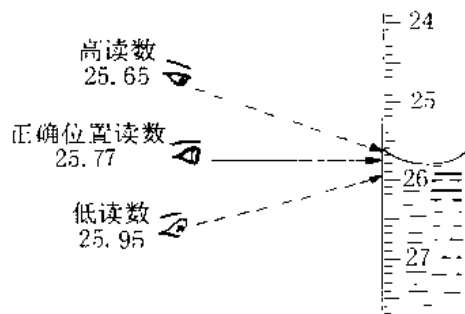


图 2.4.11 滴定管读数

读数时,初读和终读应该用同一标准,并且读数必须准确到0.01 mL。

此外,在每次滴定前,最好将滴定管液面调节至刻度为0.00 mL处,这样可使每次滴定所用溶液的体积几乎均固定在滴定管的某一体积范围内,以减小因滴定管刻度不均或内径上下不一致造成的体积误差。同时,滴定要一次完成,避免由于溶液量不足需要再次装入溶液而增加滴定管读数的次数,使读数误差增大。

③ 滴定操作

滴定一般是在锥形瓶(又称三角瓶)中进行,必要时也可在烧杯中进行。酸式滴定管的操作方法是(如图2.4.12所示):用左手的大拇指、食指和中指转动旋塞,转动时将旋塞向手心方向压紧,切忌用手指将旋塞抽出或用手心将旋塞顶出;用右手持锥形瓶,将滴定管下端尖嘴伸入瓶口约1 cm;随着滴定的进行,不断摇动锥形瓶,使瓶底向同一方向作圆周运动,以使瓶内溶液混合均匀,反应及时完全。

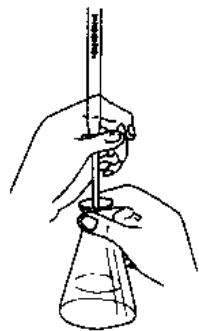
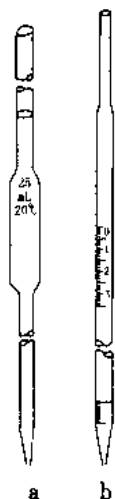


图 2.4.12 滴定操作

使用碱式滴定管时,用左手的拇指和食指捏挤玻璃珠右上方的乳胶管(注意不能捏挤玻璃珠下方的乳胶管,以防空气进入形成气泡),用无名指和中指夹住尖嘴管,使尖嘴管垂直而不摆动。

滴定开始时, 溶液流出的速度一般可稍快些, 但必须能明显分辨液滴。在接近终点时, 要逐滴甚至半滴地滴下溶液, 以防滴定剂加入过量而增大滴定误差。半滴的加入方法是: 先使滴定嘴尖上悬挂液滴, 然后靠在锥形瓶内壁上, 用洗瓶洗下, 或用干净的玻棒接靠悬挂的液滴, 再用洗瓶洗入锥形瓶中亦可。

滴定完毕后, 把滴定管中剩余的溶液倒出, 并用水洗净, 然后用去离子水注满滴定管, 管口套一大玻璃试管或塑料膜套, 或将滴定管洗净后倒夹在滴定管夹上。



2. 移液管

移液管是准确移取小体积液体的量器。移液管的中腰膨大, 上、下两端细长, 在管颈上端刻有环形标线, 中腰膨大部分标有它的容积和标定时温度, 如图 2.4.13 a 所示。还有一种具有分刻度的移液管, 称为刻度吸管(或称吸量管), 见图 2.4.13 b。用吸量管可准确吸取所需要刻度范围内某一体积的溶液。

① 洗涤、润洗移液管和吸量管

移液管和吸量管在使用前必须洗涤至内壁不挂水珠。洗涤时, 可借助洗耳球, 将铬酸洗液慢慢吸至管内的刻度以上部分, 然后再将洗液放回原瓶。也可将移液管和吸量管放在高型玻璃筒或大量筒中, 用铬酸洗液浸泡 10 min 后, 取出移液管和吸量管, 沥尽洗液。然后, 用自来水冲洗至水呈无色后, 再用少量去离子水洗管内壁 2 次~3 次。

移液管和吸量管使用前, 要用待转移的溶液润洗内壁 2 次~3 次。

① 移取溶液的操作

移取溶液时, 宜左手持洗耳球, 右手持移液管或吸量管, 并把移液管或吸量管适度插入溶液, 借助洗耳球把溶液吸至稍高于环形线处, 迅速用食指按住管口。然后将移液管或吸量管提出液面, 垂直地拿着移液管或吸量管, 并使管的下端尖嘴挨紧盛溶液器皿的内壁; 用拇指和中指轻轻转动移液管, 并减轻食指的压力, 使液面缓慢且平稳地下降, 同时眼睛应平视环形标线, 当溶液的弯月面下降到与标线相切时, 立即用食指按紧管口, 移出移液管或吸量管, 垂直地放入稍倾斜的、准备接受溶液的容器中, 使管的下端尖嘴紧靠容器内壁, 松开食指, 让溶液自然地全部沿器壁流下(图 2.4.14), 待 15 s 左右, 取出移液管或吸量管。切勿将残留在管下端尖嘴内的溶液吹出, 因为在校正移液管或吸量管时, 已经考虑了末端保留溶液的体积。移液管或吸量管使用后, 应洗净后放在移液管或吸量管架上。

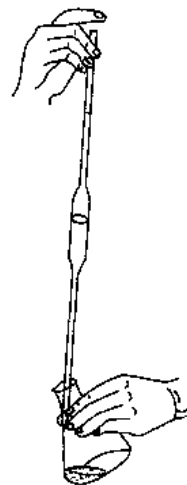


图 2.4.14 移液管放液

3. 容量瓶

容量瓶是一种细颈梨形的平底瓶, 配有玻璃磨口塞或塑料塞, 瓶颈上刻有环形标线, 瓶上标有它的容积和标定时的温度。当瓶内盛装的液体的弯月面与标线相切时, 液体的体积等

于瓶上所标示的容积。

使用容量瓶时,应先检查容量瓶是否漏水。检查的方法是:将自来水注入瓶内至标线附近,塞好塞子,将容量瓶倒置,若不渗水,则洗涤干净后即可使用。

【注意】磨口玻璃塞与容量瓶是配套的,要用橡皮圈或绳子将玻璃塞系在瓶颈上,以防调错而引起漏水。

容量瓶的主要用途是:将基准物质配成一定准确浓度的溶液;或将浓溶液准确地稀释成一定浓度的稀溶液。

(1)用固体物质配制溶液。用固体物质配制准确浓度溶液的方法是:先将准确称量的固体物质置于小烧杯中,加入少量去离子水(或其他适当溶剂)溶解。按图 2.4.15 所示操作方法转移到容量瓶中。再用少量去离子水冲洗烧杯 3 次~4 次,每次洗出液均转入容量瓶中,经数次洗涤,溶解物就可全部移入容量瓶中(这个过程称为定量转移)。然后用去离子水稀释至容量瓶容积的 $\frac{2}{3}$ 处,旋摇容量瓶使溶液混合均匀,再用滴管滴加去离子水至溶液弯月面的最低点恰好与标线相切。盖紧瓶塞,用右手食指压紧瓶塞,左手托住瓶底,将瓶反复倒转摇动 15 次~20 次,使溶液充分混合均匀(这个操作过程称为定容)。

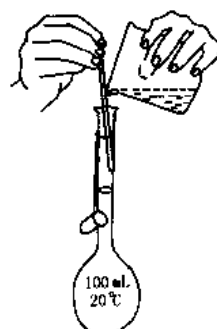


图 2.4.15 溶液
转入容量瓶

(2)将浓溶液稀释。如果是将浓溶液稀释为稀溶液,可用移液管移取一定体积的浓溶液放入容量瓶中,用去离子水稀释至容积 $\frac{2}{3}$ 处,将容量瓶平摆几次,再滴加去离子水至标线,然后按上述方法混合均匀即可。热的溶液要冷却到室温后再稀释到标线,否则会造成体积误差。

配制好的溶液不宜在容量瓶内长期存放;若需长期存放已配好的溶液,应将溶液转移到试剂瓶中保存。

滴定管、容量瓶、移液管和吸量管都是有刻度的精密玻璃量器,不能放在烘箱中烘烤,以免由于烘烤引起容积变化而影响测量的准确度。

4. 滴定分析的基本操作程序和要求

(1)容量瓶、滴定管、移液管的洗涤。容量瓶、滴定管的查漏 $\Rightarrow$ 用自来水冲洗 $\Rightarrow$ 用皂液、洗涤剂洗(油污用铬酸洗液洗) $\Rightarrow$ 用自来水冲洗管壁至不挂水珠 $\Rightarrow$ 用去离子水润洗内壁 2 次~3 次(去离子水润洗每次用量 7 mL~8 mL)。

(2)容量瓶的使用。溶液转入容量瓶(移完溶液的烧杯应沿玻棒上滑后立起) $\Rightarrow$ 漂洗烧杯(玻棒与烧杯的拿法要按照规范要求) $\Rightarrow$ 用去离子水或溶剂加至容积 $\frac{2}{3}$ $\Rightarrow$ 旋摇容量瓶使溶液混合 $\Rightarrow$ 继续加水到液面快到刻度线 $\Rightarrow$ (使眼睛的视线和容量瓶内弯液面的最低点保持水平)用滴管滴加去离子水或溶剂至刻度 $\Rightarrow$ 反复倒转摇动 15 次~20 次。

(3)移液管操作。(洗净的移液管在润洗前,应内吹尽、外擦干水分)用移取液润洗 2 次~3 次 $\Rightarrow$ 左手持洗耳球吸液 $\Rightarrow$ 用右手食指按压管口 $\Rightarrow$ 溶液放完停顿 15 s(放液移液管垂直,出口尖端接触器壁,接液瓶倾斜约 45°)。

(4) 滴定操作。用滴定剂润洗 2 次 ~ 3 次 (每次润洗溶液用量 7 mL ~ 8 mL) $\Rightarrow$ 滴定剂直接由试剂瓶装入滴定管 $\Rightarrow$ 赶气泡 $\Rightarrow$ 调液面至刻度 “0” 处 $\Rightarrow$ 将悬挂在滴定管尖端处的液滴除去, 读初读数 $\Rightarrow$ 操纵酸式滴定管的活塞 (碱式滴定管的乳胶管) $\Rightarrow$ 摇动锥形瓶 $\Rightarrow$ (根据滴定时溶液颜色变化和反应特点) 控制滴定速度 (要掌握一滴一滴和半滴半滴加入的技巧) $\Rightarrow$ 读取终读数并作好记录。

实验 37 滴定分析量器的操作练习

I. 实验目的

- (1) 初步掌握滴定管、容量瓶、移液管的使用方法。
- (2) 练习滴定操作和观察酸碱滴定终点的颜色变化。

II. 实验用品

仪器: 酸式滴定管、碱式滴定管、移液管、容量瓶、锥形瓶、量筒、烧杯、试剂瓶、洗耳球。

药品: 酚酞指示剂、甲基橙指示剂; NaOH(s), 浓 HCl。

III. 实验步骤

1. 练习滴定管、容量瓶和移液管的使用方法

- (1) 清洗酸式滴定管、碱式滴定管、容量瓶和移液管。
- (2) 练习酸式滴定管旋塞涂凡士林和滴定管除气泡的方法; 练习酸式滴定管和碱式滴定管的滴定操作 (包括控制液滴大小和滴定速度的操作)。
- (3) 以去离子水作为实验液体, 练习用移液管移取液体放入容量瓶和自烧杯转移液体至容量瓶的操作。

2. 溶液配制

- (1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 的配制。用洁净的量筒量取浓 HCl 4 mL ~ 4.5 mL, 倒入 500 mL 试剂瓶中, 用去离子水稀释至 500 mL, 摇匀备用。
- (2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 的配制。在台天平上称取固体 NaOH 2.5 g ~ 3 g 于烧杯中, 用不含 CO_2 的去离子水迅速冲洗一次, 弃去冲洗液, 再重复一次。将冲洗好的 NaOH 用 50 mL 去离子水溶解, 转入 500 mL 试剂瓶中, 再加 450 mL 去离子水, 摇匀备用。

3. 酸碱滴定终点颜色变化的观察

- (1) 以酚酞为指示剂。用移液管吸取 25.00 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液于

250 mL 锥形瓶中, 加入 1 滴~2 滴酚酞指示剂, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定。开始滴定时, 滴定剂可一滴接一滴地滴入(但不要连成线); 当接近终点时, 应逐滴加入, 每加入一滴碱液都要把被滴溶液摇匀, 并观察粉红色是否立即褪去。如果粉红色褪去较慢, 要半滴半滴地滴加, 直到粉红色在 30 s 内不消失, 即为终点。然后再由酸式滴定管加入少量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液, 此时粉红色褪去, 再按上述方法用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液滴定到终点。如此反复练习滴定操作, 并观察滴定终点颜色的突变。

(2) 以甲基橙为指示剂。用移液管移取 25.00 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液于 250 mL 锥形瓶中, 加入 1 滴~2 滴甲基橙指示剂, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定, 滴定时要不停地摇动锥形瓶。当接近等量点时, 应逐滴加入酸溶液, 每加入一滴酸液都要把溶液摇匀, 直到加入半滴 HCl 溶液后, 溶液由黄色变为橙色, 即为终点。然后再由碱式滴定管加入少量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 此时溶液又变为黄色, 再用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液滴定至溶液呈现橙色为止。如此反复练习, 并观察滴定终点颜色的变化。

问题与讨论

- 37.1 在进行滴定分析时, 哪些器皿需要用溶液润洗, 哪些器皿不能用溶液润洗?
- 37.2 在实验时, 为什么体积的测量有时要很准确, 有时则不需要很准确? 哪些量器是准确的, 哪些量器是不很准确的?

(三) 滴定分析的应用

滴定分析主要用来测定成分含量在 1% 以上的物质。与质(重)量分析比较, 滴定分析操作简便、迅速, 测量的准确度也高(相对误差在 0.1% ~ 0.2% 左右)。在工农业分析中, 滴定分析可以用来测定许多物质: 酸碱滴定法用于直接测定各类试样的酸度和碱度, 以及间接测定氮、磷、碳酸盐、硫酸盐等的含量; 沉淀滴定法用于测定试样中的氯; 配位滴定法用于测定硫酸盐、钙、镁、磷和土壤的代换性钾及钠等; 氧化还原滴定法用于测定土壤肥料中的钾、钙、铁、有机质以及农药中的砷、铜和食品中的 V_c 等。因此, 滴定分析在工农业生产和科学实验中都已极广泛地应用。

实验 38 酸碱溶液的标定和比较滴定

I. 实验目的

- (1) 掌握酸碱溶液的标定和比较滴定的方法。

(2)进一步熟悉分析天平的使用。

(3)熟练掌握滴定操作技术。

II. 实验用品

仪器：酸式滴定管、碱式滴定管、锥形瓶、量筒、烧杯、试剂瓶。

药品：甲基橙、甲基红、乙醇、酚酞、邻苯二甲酸氢钾；浓 HCl, NaOH(s), $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

III. 实验原理

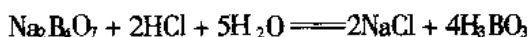
酸标准溶液通常用稀 HCl 或 H_2SO_4 来配制。因为 HCl 不会破坏指示剂，同时大多氯化物易溶于水，稀 HCl 又稳定，所以多用 HCl 来配制。如果样品需要过量标准酸共同煮沸，以 H_2SO_4 标准溶液为好，尤其是当标准酸浓度大时，更是如此。

碱标准溶液常用 NaOH 和 KOH，也可用 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 来配制。NaOH 标准溶液应用最多，但它易吸收空气中的 CO_2 和水分，还会腐蚀玻璃，长期保存要贮在塑料瓶或带有橡皮塞的玻璃瓶中。

由于 HCl 和 NaOH 不够稳定，也不易获得纯品，所以用间接法配制其标准溶液。

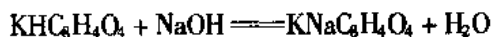
标定是准确测定标准溶液浓度的操作过程。间接法配制的标准溶液浓度是近似浓度，其准确浓度需要进行标定。

标定 HCl 标准溶液的基准物质有无水 Na_2SO_3 及 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 等。这两种物质比较起来， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 更好些，因为它的摩尔质量比较大。 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 标定 HCl 的反应式为：



滴定达等量点时，产物有 NaCl 和 H_3BO_3 （一种弱酸），溶液的 pH 值在 5 左右，应选择甲基红作指示剂。由反应式可知， $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的基本单元为 $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ，故摩尔质量为 $M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) = \frac{381.37}{2} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} = 190.7 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

标定 NaOH 标准溶液的基准物质有草酸、邻苯二甲酸氢钾等。常用邻苯二甲酸氢钾，其基本单元为 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ，摩尔质量 $M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) = 204.22 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。反应如下：



滴定达到等量点时，溶液的 pH 值约为 9，可选用酚酞作指示剂。

NaOH 和 HCl 溶液反应达等量点时，有

$$c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) \quad \frac{c(\text{HCl})}{c(\text{NaOH})} = \frac{V(\text{NaOH})}{V(\text{HCl})}$$

因此，只要标定其中任何一种溶液的浓度，通过比较滴定的结果（体积比）

就可以算出另一种溶液的准确浓度。

IV. 实验步骤

1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液的标定

准确称取 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 3 份(每份 $0.4 \text{ g} \sim 0.6 \text{ g}$)，分别放入 3 个锥形瓶中，各加 30 mL 去离子水溶解，加甲基红指示剂 1 滴 ~ 2 滴，用先前配制的 HCl 溶液滴定至溶液由黄变橙即为终点。根据下式计算 HCl 的物质的量浓度：

$$c(\text{HCl}) = \frac{m(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O})}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{HCl})}$$

要求标定结果的相对平均偏差小于 0.2% 。

2. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的标定

准确称取邻苯二甲酸氢钾 3 份(每份 $0.6 \text{ g} \sim 0.8 \text{ g}$)，分别放入 3 个锥形瓶中，各加 30 mL 煮沸后冷却的去离子水溶解，加 1 滴 ~ 2 滴酚酞指示剂，用先前配制的 NaOH 溶液滴定至粉红色， 30 s 内不褪色，即为终点。根据下式计算 NaOH 溶液的物质的量浓度：

$$c(\text{NaOH}) = \frac{m(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4)}{M(\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4) \cdot V(\text{NaOH})}$$

要求标定结果的相对平均偏差小于 0.2% 。

3. 比较滴定

将酸、碱标准溶液分别装入酸式、碱式滴定管，记录初读数。由碱式滴定管放出 20.00 mL NaOH 溶液于锥形瓶中，加入 1 滴 ~ 2 滴甲基橙指示剂，用 HCl 溶液滴定至溶液由黄色变为橙色，即为终点。若溶液变为红色，滴定已超过终点，可用 NaOH 溶液回滴至溶液变为黄色，再用 HCl 溶液滴定至橙色。准确记录酸、碱溶液的读数。每次滴定前，都要把酸、碱滴定管装满。平行测定 3 次。

分别计算每毫升 NaOH 溶液相当于多少毫升 HCl 溶液，即求出比值 $V(\text{HCl})/V(\text{NaOH})$ 。要求 3 次测定结果的相对平均偏差小于 0.2% 。

由已标定的 HCl(或 NaOH)的准确浓度及两者体积比的平均值，就可以计算 NaOH(或 HCl)的准确浓度。

问题与讨论

38.1 为什么 HCl 和 NaOH 标准溶液都不能用直接法配制？

38.2 基准物质称完后需加 30 mL 水溶解，水的体积是否需准确量取？为什么？

实验 39 食醋总酸量的测定——酸碱滴定法

I. 实验目的

- (1) 练习用中和法直接测定酸性物质。
- (2) 练习如何测定液体样品的含量。
- (3) 熟练掌握碱式滴定管、移液管和容量瓶的使用。

II. 实验用品

仪器：碱式滴定管、移液管、容量瓶、锥形瓶。

药品：酚酞、乙醇及 NaOH。

材料：食醋(市售白醋)。

III. 实验原理

对于液体样品，一般不称其质量而量其体积。测定结果以每升或每 100 mL 液体中所含被测物的质量表示[g/L 或 g/(100 mL)]。如果样品的浓度大，应在滴定前作适当的稀释；如果样品颜色较深，可加活性炭脱色或采用电位滴定法测定。

食醋的主要成分是乙酸，此外，还含有少量其他有机酸，如乳酸等。因醋酸的 $K_a = 1.8 \times 10^{-5}$ ，乳酸的 $K_a = 1.4 \times 10^{-4}$ ，都满足 $K_a \geq 10^{-7}$ 的滴定条件，均可用碱标准溶液直接滴定，所以实际测得的结果是食醋的总酸度。因乙酸含量多，故常用乙酸含量表示。此滴定属于强碱滴定弱酸，其反应式为：



等量点的 pH 约为 8.7，应选用酚酞为指示剂，终点时溶液由无色变为粉红色。

食醋中约含有 3% ~ 5% HAc，应稀释约 5 倍后再进行滴定。

IV. 实验步骤

用移液管吸取 50.00 mL 样品，放入 250.00 mL 容量瓶中，定容。

用 25.00 mL 移液管吸取 3 份稀释好的试液，分别放入 3 个锥形瓶中，各加入 2 滴酚酞，用标准 NaOH 溶液滴定至溶液呈粉红色，且在 30 s 内不褪色为止。

由下式计算样品的总酸量($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)：

$$\text{食醋的总酸量} = \frac{c(\text{NaOH}) \times V(\text{NaOH}) \times M(\text{HAc})}{0.02500 \text{ L}} \times \frac{250.00 \text{ mL}}{50.00 \text{ mL}}$$

问题与讨论

39.1 以 NaOH 溶液滴定 HAc 溶液,属于哪种滴定类型?

39.2 若欲测定红醋的总酸度,你有何办法?

实验 40 铵盐中氮的测定——甲醛法

I. 实验目的

- (1) 了解铵盐中氮的测定原理和方法。
- (2) 了解置换滴定法的操作技术。
- (3) 全面复习和巩固分析天平的使用以及滴定管、容量瓶、移液管的操作技术。

II. 实验用品

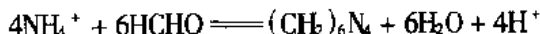
仪器: 碱式滴定管、锥形瓶、烧杯、容量瓶、移液管。

药品: 甲基红、乙醇、酚酞、甲醛及 NaOH。

材料: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 。

III. 实验原理

铵盐中 NH_4^+ 离子的酸性很弱 ($K_a = 5.7 \times 10^{-10}$), 只能用 NaOH 标准溶液间接滴定。使铵盐与甲醛作用生成一定量的强酸, 然后以酚酞为指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定反应中生成的酸, 这种测定方法称为甲醛法。甲醛法测定铵盐中氮的含量的反应方程式如下:



由反应式可知, $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 可间接地同 1 mol NH_4^+ 完全反应。由于溶液中存在的六亚甲基四胺是一种很弱的碱 ($K_b = 1.4 \times 10^{-9}$), 等量点时, 溶液的 pH 值约为 8.7, 故选酚酞为指示剂。

铵盐与甲醛的反应在室温下进行较慢, 加甲醛后, 需放置几分钟, 使反应完全。

甲醛中常含有少量甲酸, 使用前必须先以酚酞为指示剂, 用 NaOH 溶液中和, 否则会使测定结果偏高。

有时铵盐中含有游离酸, 应利用中和法除去, 即以甲基红为指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定铵盐溶液至橙色, 记录 NaOH 溶液的用量 V_1 ; 另取等量铵盐溶液, 加甲醛溶液和酚酞指示剂, 用 NaOH 标准溶液滴定至粉红色, 且在 30 s 内不褪色, 即为终点, 记录 NaOH 溶液的用量 V_2 。两次滴定所耗 NaOH 溶液的体积之差 ($V_2 - V_1$), 即为测定铵盐中氮含量所需的 NaOH

溶液的体积。

若在一份试液中，用 2 种指示剂连续滴定，溶液颜色变化复杂，终点不易观察。

IV. 实验步骤

准确称取 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 样品 1.5 g ~ 2.0 g 于烧杯中，加 30 mL 去离子水溶解，然后把溶液定量转移到 250 mL 容量瓶中，定容。用移液管移取 25.00 mL 试液于锥形瓶中，加 2 滴甲基红指示剂，如呈红色，表示有游离酸，需用 NaOH 标准溶液滴定至橙色，记下 NaOH 的用量 V_1 。另取 25.00 mL 试液于锥形瓶中，加入 5 mL 18% 中性甲醛溶液，摇匀，放置 5 min 后，加 2 滴酚酞指示剂，用标准 NaOH 溶液滴至粉红色，且 30 s 内不褪色，即为终点，记录 NaOH 溶液的用量 V_2 。平行测定 3 次。按下式计算 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 试样中的含氮量：

$$w(\text{N}) = \frac{c(\text{NaOH}) \times (V_2 - V_1) \times M(\text{N})}{m[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]} \times \frac{250.00 \text{ mL}}{25.00 \text{ mL}} \times 100\%$$

问题与讨论

- 40.1 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 试样溶于水后，能否用 NaOH 标准溶液直接测定氮的含量？为什么？
- 40.2 甲醛法测定铵盐中的氮，为什么事先需要除去游离酸？怎样除掉？

实验 41 酱油中氨基酸总量的测定——甲醛法

I. 实验目的

- (1) 学习用甲醛法测定氨基酸总量的原理和方法。
- (2) 熟练掌握置换滴定法的操作技术。

II. 实验用品

仪器：碱式滴定管、移液管、容量瓶、锥形瓶。

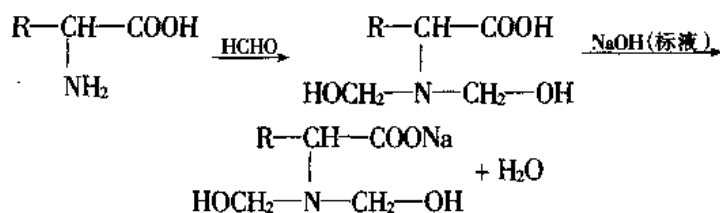
药品：甲醛、百里酚酞、乙醇及 NaOH。

材料：市售酱油。

III. 实验原理

酱油的质量好坏，其氨基酸含量是一个重要的判别指标。

氨基酸中的氨基可作为亲核试剂，在甲醛的羰基上加成，生成 N, N -二羟甲基氨基酸：



氨基与甲醛加成后, 由于羟基为吸电子基团, 氮原子上电子云密度显著降低, 削弱了它接受质子的能力, 使氨基碱性消失, 这样就可以用碱来滴定氨基酸的羧基(等量点时的 pH 值为 8.4~9.2), 从而测定酱油中的氨基酸总量。

IV. 实验步骤

准确吸取酱油样品 10.00 mL, 置于烧杯中, 加入 50 mL 水和活性炭约 5 g, 加热煮沸, 过滤, 用 30 mL~40 mL 热水洗涤活性炭, 收集滤液于锥形瓶中, 加入 3 滴百里酚酞指示剂, 用 0.1000 mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液滴定到呈淡蓝色, 记录消耗的碱液体积 V₁(中和酱油中的其他酸性物质)。然后加入中性甲醛 20 mL, 摇匀, 静置 1 min, 此时蓝色消失, 再用 0.1000 mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液滴定到呈淡蓝色, 记录消耗的碱液体积 V₂。平行测定 3 次。

V. 结果计算与酱油质量评价

酱油中氨基酸总量是以氨基态氮含量(g·L⁻¹)表示的:

$$\text{氨基态氮含量} = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V_2(\text{NaOH}) \cdot M(\text{N})}{V(\text{酱油})}$$

根据计算结果, 评价酱油样品的级别(查阅文献后评价)。

问题与讨论

- 41.1 为什么样品要用活性炭处理?
- 41.2 有色酱油如果不用活性炭处理, 欲测定其氨基酸总量, 应选用何种方法确定其滴定终点?

实验 42 水中钙、镁含量的测定——配位滴定法

I. 实验目的

- (1) 了解水的硬度的表示方法。
- (2) 掌握 EDTA 法测定水中钙、镁含量的原理和方法。
- (3) 正确判断用铬黑 T 和钙作指示剂的滴定的终点颜色。

II. 实验用品

仪器：酸式滴定管、容量瓶、移液管、锥形瓶、烧杯、细口试剂瓶、量筒。

药品：EDTA, CaCO_3 , MgCl_2 , HCl , NaOH 以及 $\text{pH} = 10$ 的氨性缓冲溶液($\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{NH}_4\text{Cl}$)。

铬黑 T(EBT)指示剂(将 1 g 铬黑 T 指示剂与 100 g 干燥的纯 NaCl 混合, 研细备用)、**钙指示剂**(将 1 g 钙指示剂与 100 g 干燥的纯 NaCl 混合, 研细备用)。

材料：自来水、矿泉水。

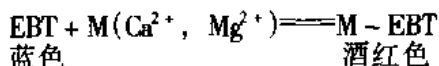
III. 实验原理

水的总硬度通常是指水中钙、镁的总量。各国对水的硬度的表示方法有所不同。我国采用 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 总量折合成 CaO 来计算水的硬度, 单位为度($^\circ$), 1 个硬度单位代表 1 L 水中含 10 mg CaO 。该表示方法又称为德国硬度。

一般饮用水的总硬度不得超过 25° 。各种工业用水对硬度有不同的要求, 如酿酒以硬水为宜, 锅炉用水则必须是软水。因此, 测定水的总硬度有很重要的实际意义。

用 EDTA 法测定水的总硬度, 即在 $\text{pH} \approx 10$ 的氨性缓冲溶液中, 以铬黑 T(EBT)作为指示剂, 用 EDTA 标准溶液直接滴定水中的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 直到溶液由酒红色变为纯蓝色, 即为终点。反应式如下:

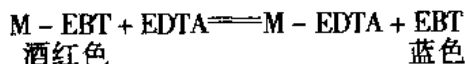
滴定前:



滴定开始到等量点前:



等量点:



滴定时, Fe^{3+} , Al^{3+} 等干扰离子可用三乙醇胺予以掩蔽, Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} 等重金属离子可用 KCN , Na_2S 或巯基乙酸予以掩蔽。

铬黑 T 与 Ca^{2+} 配位较弱, 所呈颜色不深, 终点变化不明显。当水样中的 Mg^{2+} 的含量较低时(一般要求相对 Ca^{2+} 来说必须有 5% 的 Mg^{2+} 存在), 用铬黑 T 指示剂往往得不到敏锐的终点。这时, 可在加铬黑 T 前于被滴定液中加入适量 $\text{Mg}^{2+} - \text{EDTA}$ 溶液(也可在标定前于 EDTA 溶液中加入适量 Mg^{2+}), 使终点变色敏锐。

钙硬度测定原理与总硬度测定原理相同, 但溶液的 pH 值应大于 12, 使 Mg^{2+} 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀, 所用的指示剂为钙指示剂。滴定达终点时, 溶液也是由酒红色变为蓝色。

镁硬度可由总硬度减去钙硬度而得到。

有关计算式如下：

$$\text{水的总硬度}/(^{\circ}) = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V_1(\text{EDTA}) \cdot M(\text{CaO}) \cdot (10^3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1})}{V(\text{H}_2\text{O}) \cdot (10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})}$$

$$\text{钙硬度}/(^{\circ}) = \frac{c(\text{EDTA}) \cdot V_2(\text{EDTA}) \cdot M(\text{CaO}) \cdot (10^3 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1})}{V(\text{H}_2\text{O}) \cdot (10 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1})}$$

$$\text{镁硬度} = \text{总硬度} - \text{钙硬度}$$

式中： $c(\text{EDTA})$ 为EDTA标准溶液的浓度($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)； $V_1(\text{EDTA})$ 为测总硬度时所耗EDTA标准溶液的体积； $V_2(\text{EDTA})$ 为测钙硬度时所耗EDTA标准溶液的体积； $M(\text{CaO})$ 为CaO的摩尔质量($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)； $V(\text{H}_2\text{O})$ 为测定时所取水样的体积。各量以上述单位时的量值(数值及单位)代入计算式，运算结果就是以 $(10 \text{ mg CaO})/(1 \text{ L H}_2\text{O})$ 即度($^{\circ}$)为单位时硬度的数值。

IV. 实验步骤

1. $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液的配制与标定

① $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液的配制

称取已烘干(在 80°C 下烘干 $2 \text{ d} \sim 3 \text{ d}$)的 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 4 g ，置于 500 mL 烧杯中，加去离子水溶解，再加约 0.1 g 的 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (增加终点敏锐度)，待溶解后用去离子水稀释到 500 mL ，然后转移至 500 mL 细口试剂瓶中，摇匀。

② $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA 标准溶液的标定

准确称取 $0.35 \text{ g} \sim 0.4 \text{ g}$ 已烘干(在 120°C 下烘干约 2 h ，然后置于干燥器中冷却备用)的 CaCO_3 固体 1 份，置于 250 mL 烧杯中，用少量去离子水润湿，盖上表面皿。再从烧杯嘴边缘逐滴加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液(约 $10 \text{ mL} \sim 20 \text{ mL}$)，加热溶解后定量地转移到 250 mL 容量瓶中，用去离子水稀释至刻度，摇匀，即为 Ca^{2+} 标准溶液。

用移液管移取 3 份 25.00 mL 配好的 Ca^{2+} 标准溶液，分别置于 3 个 250 mL 锥形瓶中，加入 20 mL 氨性缓冲溶液，加少许(约 0.1 g)铬黑 T 指示剂，用待标定的 EDTA 溶液滴定到溶液由酒红色变为蓝色，即为终点。记录所耗用的 EDTA 的体积 V 。

根据 CaCO_3 的质量和滴定用去的 EDTA 溶液的体积，按下式计算 EDTA 溶液的准确浓度：

$$c(\text{EDTA}) = \frac{\frac{m(\text{CaCO}_3)}{M(\text{CaCO}_3)} \cdot \frac{25.00 \text{ mL}}{250.0 \text{ mL}}}{V(\text{EDTA})}$$

要求相对平均偏差小于 0.2% 。

2. 水的总硬度的测定

准确量取 50 mL 水样，放入 250 mL 锥形瓶中，加入 5 mL 氨性缓冲溶

液及少许(约 0.1 g)铬黑 T 指示剂, 摇匀后用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为纯蓝色, 即为终点。记录所耗用的 EDTA 标准溶液的体积 V_1 。平行测定 3 次。

3. 水中钙硬度的测定

准确量取 50 mL 水样, 放入 250 mL 锥形瓶中, 加入 10% NaOH 溶液 5 mL 及少许钙指示剂, 混匀后用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由酒红色变为蓝色, 即为终点。记录所耗 EDTA 标准溶液的体积 V_2 。平行测定 3 次。

V. 结果计算与评价

(1) 水样的总硬度(°)。

(2) 钙硬度(°)和镁硬度(°)。

(3) 根据测定结果, 按德国硬度评价水样是硬水还是软水, 并比较自来水和矿泉水的硬度。

问题与讨论

42.1 如果对硬度测定中的数据只要求保留 2 位有效数字, 应如何量 50 mL 水样?

42.2 测定水的总硬度, 在什么情况下可以省去下列步骤? ①加入三乙醇胺; ②加入 Na_2S ; ③加入 Mg^{2+} -EDTA 溶液。

实验 43 可溶性氯化物中氯含量的测定——Mohr 法

I. 实验目的

(1) 掌握用 Mohr(莫尔)法进行沉淀滴定的原理和方法。

(2) 学习 AgNO_3 标准溶液的配制和标定。

II. 实验用品

仪器: 酸式滴定管、移液管、容量瓶、锥形瓶、烧杯。

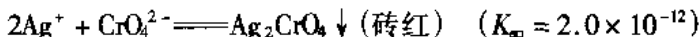
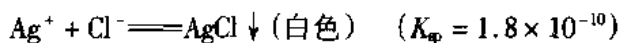
药品: NaCl (A.R.), AgNO_3 , K_2CrO_4 。

材料: 氯化物试样。

III. 实验原理

可溶性氯化物中氯含量的测定常采用莫尔法。此法是在中性或弱碱性溶液中, 以 5% K_2CrO_4 为指示剂, 用 AgNO_3 标准溶液滴定。由于 Ag_2CrO_4 比 AgCl 的溶解度大, 根据分步沉淀的原理, 用 AgNO_3 溶液滴定时, 溶液中首

先析出 AgCl 沉淀。当 AgCl 定量沉淀后, 微过量的 AgNO_3 溶液即与 CrO_4^{2-} 生成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀, 指示终点到达。反应式为:



滴定必须在中性或弱碱性溶液中进行, 最适宜的 pH 值范围为 6.5 ~ 10.5。如果有 NH_4^+ 离子存在, 溶液的 pH 值应保持在 6.5 ~ 7.2 之间。 CrO_4^{2-} 在溶液中有下列平衡式:



若酸度过高, 平衡向右移动, CrO_4^{2-} 浓度降低, 不易产生 Ag_2CrO_4 沉淀; 若碱性太强, 则会形成 Ag_2O 沉淀。

指示剂 K_2CrO_4 的用量对滴定终点有影响, 浓度过高, 将使终点提前到达; 浓度过低, 则终点延迟。一般 K_2CrO_4 的浓度以 $5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 为宜。

凡能与 CrO_4^{2-} 生成沉淀的阳离子(如 Ba^{2+} , Pb^{2+} 等)和凡能与 Ag^+ 生成难溶化合物的阴离子(如 PO_4^{3-} , AsO_4^{3-} , SO_3^{2-} , S^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 等), 对测定都有干扰。大量 Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} 等有色离子将影响终点的观察。 Al^{3+} , Fe^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{4+} 等高价金属离子, 在中性或弱碱性溶液中易水解产生沉淀, 也会干扰测定。

莫尔法可用于海水中氯含量、工业用水、饮用水中氯化物的测定。

IV. 实验步骤

1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液的配制和标定

① $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液的配制

在台天平上称取 8.5 g AgNO_3 (A.R.), 溶于 50 mL 去离子水中, 摇匀, 贮存于带玻塞的棕色试剂瓶中。

② $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液的标定

准确称取 1.5 g ~ 1.8 g 固体 NaCl , 置于 100 mL 烧杯中, 用去离子水溶解后转入 250 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。

用移液管移取 25.00 mL 上述溶液于锥形瓶中, 加 25 mL 去离子水, 并用 1 mL 移液管加入 1 mL 5% K_2CrO_4 溶液, 在不断摇动下用 AgNO_3 溶液滴定至浅砖红色即达终点。记录滴定所耗 AgNO_3 溶液的体积 V 。

用同法标定 3 次, 要求 3 次标定的相对平均偏差不超过 0.2%。根据下式计算 AgNO_3 标准溶液的物质的量浓度:

$$c(\text{AgNO}_3) = \frac{\frac{m(\text{NaCl})}{M(\text{NaCl})} \cdot \frac{25.00 \text{ mL}}{250.00 \text{ mL}}}{V(\text{AgNO}_3)}$$

2. 氯化物试样中氯的测定

准确移取 25 mL 氯化物试液于锥形瓶中, 加入 25 mL 水和 1 mL 5%

K_2CrO_4 溶液；在不断摇动下用 $AgNO_3$ 标准溶液滴定至溶液呈浅砖红色，即为终点。计算试样中氯(Cl^-)含量($g \cdot L^{-1}$)：

$$\text{氯含量} = \frac{c(AgNO_3) \cdot V(AgNO_3) \cdot M(Cl^-)}{0.02500 L}$$

问题与讨论

43.1 本法滴定中，试液的酸度应控制在什么范围？为什么？有 NH_4^+ 离子存在时，在酸度控制上应有何不同？

43.2 滴定过程中为什么要剧烈振摇？

实验 44 维生素 C 含量的测定——直接碘量法

I. 实验目的

(1) 掌握 I_2 标准溶液的配制和标定。

(2) 学习维生素 C 含量的测定方法，了解直接碘量法测定的原理和方法。

II. 实验用品

仪器：酸式滴定管、碱式滴定管、锥形瓶、量筒、移液管。

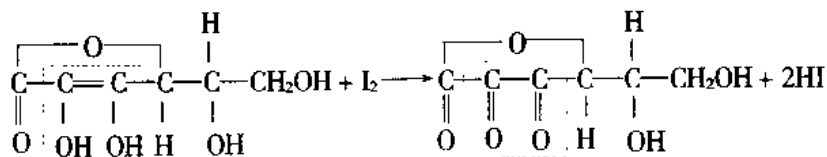
药品： $I_2(s)$ ， $KI(s)$ ， $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O(s)$ ， $KBrO_3(A.R.)$ ， $Na_2CO_3(s)$ ， HAc ， H_2SO_4 及淀粉。

材料：维生素 C 药片。

III. 实验原理

维生素 C(V_C) 是人体最重要的维生素之一，又称抗坏血酸，属水溶性维生素，分子式为 $C_6H_8O_6$ 。

维生素 C 可用 I_2 标准溶液直接测定。维生素 C 分子中的烯二醇基可被 I_2 氧化成二酮基：



反应是等物质的量反应的。用直接碘量法可测定药片、注射液、饮料、蔬菜、水果等的维生素 C 含量。

上述反应不必加碱即可进行完全。但由于维生素 C 的还原性很强，在空气中极易被氧化，特别是碱性溶液中更易被氧化，所以，在测定中必须

加入稀 HAc, 使溶液保持足够的酸度, 以减少副反应的发生。

IV. 实验步骤

1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制和标定

(1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制。称取 $12.5 \text{ g Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 用 500 mL 新煮沸并冷却的蒸馏水溶解, 加入 $0.1 \text{ g Na}_2\text{CO}_3$, 搅匀, 贮存于棕色试剂瓶中, 于暗处放置 7 d 后标定。

(2) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的标定。准确称取已烘干的 KBrO_3 $0.1 \text{ g} \sim 0.12 \text{ g}$, 放入 250 mL 锥形瓶内, 加 50 mL 去离子水溶解, 再加入 1.5 g KI 和 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液 5 mL , 在暗处放置 5 min 。用去离子水稀释至 150 mL , 然后用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定到溶液呈浅黄色时, 加入 $5 \text{ mL} 0.5\%$ 淀粉溶液 (称取 0.5 g 可溶性淀粉, 用少量水调成浆状, 在搅拌下注入 100 mL 沸水中, 煮沸 2 min , 冷却后加 0.1 g HgK 防腐剂), 继续滴定至蓝色褪去为止。重复平行标定 3 次, 取其平均值。

根据 KBrO_3 的质量和滴定所耗用的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积 V , 按下式计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{m(\text{KBrO}_3)}{M(\frac{1}{6}\text{KBrO}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}$$

2. $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$ 标准溶液的配制和标定

(1) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$ 标准溶液的配制。将 3.3 g I_2 与 5 g KI 置于研钵中, 在通风橱内, 加少量水研磨, 待 I_2 全部溶解后, 将溶液转入棕色试剂瓶中, 加水稀释至 250 mL , 摇匀备用。

(2) $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{I}_2$ 标准溶液的标定。用移液管移取 $25.00 \text{ mL Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液于 250 mL 锥形瓶中, 加 50 mL 蒸馏水、 $5 \text{ mL} 0.5\%$ 淀粉溶液, 用 I_2 标准溶液滴定至蓝色, 且 30 s 不褪色, 即为终点。平行标定 3 次, 按下式计算 I_2 标准溶液的物质的量浓度:

$$c(\text{I}_2) = \frac{\frac{1}{2} c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)}{V(\text{I}_2)}$$

3. 维生素 C 含量的测定

准确称取 0.2 g 维生素 C, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 100 mL 新煮沸过的蒸馏水、 $10 \text{ mL} 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 和 $5 \text{ mL} 0.5\%$ 淀粉溶液, 立即用 I_2 标准溶液滴定至稳定蓝色, 即为终点。重复测定 3 次, 按下式计算维生素 C 的质量分数:

$$w(\text{V}_C) = \frac{c(\text{I}_2) \times V(\text{I}_2) \times M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{m(\text{V}_C)} \times 100\%$$

问题与讨论

- 44.1 碘量法的误差来源有哪些?应采取哪些措施减少误差?
 44.2 在配制碘标准溶液时,加入过量 KI 的目的是什么?

实验 45 胆矾中铜的测定——间接碘量法

I. 实验目的

- (1)掌握碘量法测定胆矾中铜含量的原理和方法。
 (2)熟悉 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制和标定。

II. 实验用品

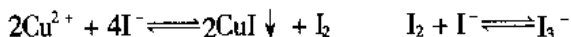
仪器:酸式滴定管、锥形瓶、烧杯、量筒。

药品: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KBrO_3 (A.R.), KI, KSCN, NaF, H_2SO_4 以及淀粉。

材料: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (s)。

III. 实验原理

胆矾($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)是农药波尔多液的主要原料。胆矾中铜的含量常用间接碘量法测定。在微酸性介质中, Cu^{2+} 与 I^- 作用,生成 CuI 沉淀,并析出 I_2 , 其反应式为:



Cu^{2+} 与 I^- 间的反应是可逆的,为使 Cu^{2+} 的还原趋于完全,需加入过量的 KI,但由于生成的 CuI 沉淀强烈地吸附 I_3^- ,又会使结果偏低。欲减少 CuI 沉淀对 I_3^- 的吸附,当用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 I_2 接近终点时,可加入 KSCN,使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN 沉淀,其反应式为:



CuSCN 对 I_3^- 的吸附较困难,使 Cu^{2+} 与 I^- 之间的反应趋于完全。

Cu^{2+} 与 I^- 作用生成的 I_2 ,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,以淀粉为指示剂,滴定至溶液的蓝色刚好消失,即为终点。根据 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度、滴定时所耗用的体积及试样的质量,可计算出试样中铜的含量。

Cu^{2+} 与 I^- 作用时,溶液的 pH 值一般控制在 3~4 之间。酸度过低, Cu^{2+} 易水解,使反应不完全,结果偏低;酸度过高, I^- 易被空气中的氧氧化成 I_2 ,使结果偏高。控制溶液酸度常采用稀 H_2SO_4 或 HAc ,而不用 HCl ,因为 Cu^{2+} 易与 Cl^- 生成配离子。

若 Fe^{3+} 存在时,可发生下列反应:



而使测定结果偏高。为消除 Fe^{3+} 的干扰, 可加入 NaF 或 NH_4F , 使 Fe^{3+} 形成稳定的 FeF_6^{3-} 。

IV. 实验步骤

1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制与标定

参见实验 44。

2. 胆矾中铜含量的测定

准确称取胆矾试样 $0.5 \text{ g} \sim 0.6 \text{ g}$ 于 250 mL 锥形瓶中, 加 $3 \text{ mL } 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液及 100 mL 去离子水。样品溶解后, 加入 10 mL 饱和 NaF 溶液和 $10 \text{ mL } 10\%$ KI 溶液, 摇匀后立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色。加入 $5 \text{ mL } 0.5\%$ 淀粉溶液, 继续滴定至溶液呈浅蓝色时, 再加入 $10 \text{ mL } 10\%$ KSCN 溶液, 混匀后溶液的蓝色加深, 然后再继续滴定到蓝色刚好消失为止。此时溶液为米色悬浊液, 记录滴定所耗用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的体积 V 。

平行测定 3 次, 按下式计算铜的质量分数:

$$w(\text{Cu}) = \frac{c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times M(\text{Cu})}{m(\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O})} \times 100\%$$

问题与讨论

- 45.1 测定铜含量时, 所加 KI 的量是否要求很准确? 加入 KSCN 的作用何在? 为什么 KSCN 要在临近终点前加入?
- 45.2 用碘量法滴定时, 酸度和温度对滴定反应有何影响?

实验 46 H_2O_2 含量的测定—— KMnO_4 法

I. 实验目的

- (1) 掌握 KMnO_4 标准溶液的配制和标定。
- (2) 掌握 KMnO_4 法测定 H_2O_2 含量的原理和方法。

II. 实验用品

仪器: 酸式滴定管、容量瓶、锥形瓶、移液管、烧杯、棕色试剂瓶、量筒、3 号(或 4 号)微孔玻璃漏斗。

药品: $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (A.R.), KMnO_4 (A.R.), H_2SO_4 。

材料: H_2O_2 样品。

III. 实验原理

在稀溶液和室温条件下, H_2O_2 被 KMnO_4 定量地氧化, 其反应式为:



反应完全后, 稍微过量的 KMnO_4 使溶液呈紫红色, 指示终点到达。

滴定开始时, 反应速度较慢, 因而刚滴入的 KMnO_4 溶液不易褪色。随着反应的进行, 因生成的 Mn^{2+} 具有催化作用, 使反应速度逐渐加快, 可顺利滴定到终点。

IV. 实验步骤

1. 标准溶液的配制和标定

(1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ 标准溶液的配制。称取约 0.8 g KMnO_4 , 置于 500 mL 烧杯中, 加 250 mL 去离子水, 用玻璃棒搅拌, 使之溶解。然后将配好的溶液加热至微沸并保持 1 h , 冷却后倒入棕色试剂瓶中, 于暗处静置 $2 \text{ d} \sim 3 \text{ d}$ 。用 3 号微孔玻璃漏斗过滤, 滤液贮存于棕色试剂瓶中。

(2) $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)$ 标准溶液的标定。准确称取已烘干的 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (在 110°C 下烘干 2 h , 置于干燥器中冷却备用) 3 份, 每份 $0.16 \text{ g} \sim 0.20 \text{ g}$, 分别置于 250 mL 锥形瓶中, 加新煮沸过的去离子水 50 mL 和 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 20 mL , 使之溶解。待 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶解后, 加热至 $75^\circ\text{C} \sim 85^\circ\text{C}$, 趁热用待标定的 KMnO_4 溶液滴定。滴定时, 先加入 1 滴 KMnO_4 溶液, 摇动锥形瓶, 使 KMnO_4 颜色褪去后, 再继续滴定。由于产物 Mn^{2+} 的催化作用, 反应速度加快, 滴定速度可逐渐加快, 但临近终点时滴定速度要减慢, 直至溶液呈现微红色, 并持续 30 s 不褪色即为终点。按下式计算 KMnO_4 标准溶液的物质的量浓度:

$$c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) = \frac{m(\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)}{M(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4) \cdot V(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4)}$$

2. H_2O_2 含量的测定

用移液管移取 $30\% \text{ H}_2\text{O}_2$ 溶液 1.00 mL , 置于 250 mL 容量瓶中, 加去离子水稀释到刻度, 充分摇匀。然后用移液管移取 $25.00 \text{ mL H}_2\text{O}_2$ 溶液, 置于 250 mL 锥形瓶中, 加入 50 mL 去离子水和 $10 \text{ mL } 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 用 KMnO_4 标准溶液滴定至微红色, 在 30 s 内不褪色即为终点。平行测定 3 次, 按下式计算样品中 H_2O_2 的质量分数:

$$w(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{c(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \times V(\frac{1}{5}\text{KMnO}_4) \times M(\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}_2)}{1.00 \times \frac{25.00 \text{ mL}}{250.00 \text{ mL}} \times \rho(\text{H}_2\text{O}_2)} \times 100\%$$

问题与讨论

- 46.1 用 KMnO_4 法测定 H_2O_2 的含量时,能否用 HNO_3 或 HCl 来控制酸度?为什么?
- 46.2 衣服或手帕被 KMnO_4 溶液沾染后,常有不易洗去(洗衣粉或肥皂)的棕色物质,这是什么?怎样除去?

实验 47 亚铁盐中铁含量的测定—— $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法

I. 实验目的

- (1)掌握用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定亚铁盐中铁含量的原理和方法。
- (2)学会 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的直接配制方法。

II. 实验用品

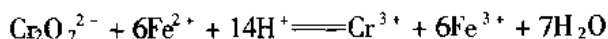
仪器:酸式滴定管、容量瓶、锥形瓶、烧杯、量筒。

药品:二苯胺磺酸钠、 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸(将 15 mL 浓 H_2SO_4 缓慢注入 70 mL 去离子水中,冷却后再加 15 mL 浓 H_3PO_4 即成)及 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (A.R.)。

材料: FeSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (s)。

III. 实验原理

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 在酸性介质中可将 Fe^{2+} 离子定量地氧化,其本身被还原为 Cr^{3+} 离子,反应如下:



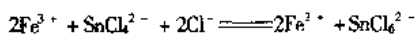
因此,用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定溶液中的 Fe^{2+} 离子,可以测定试样中的铁含量^①。滴定在 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸介质中进行,以二苯胺磺酸钠为指示剂,滴定至溶液呈紫红色即为终点。

IV. 实验步骤

1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\frac{1}{6} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)$ 标准溶液的配制

准确称取已烘干的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 约 1.25 g (在 $150^\circ\text{C} \sim 200^\circ\text{C}$ 烘干约 1 h 后放

①若样品中含有 Fe^{3+} 离子,则需将 Fe^{3+} 离子还原为 Fe^{2+} 离子。常用的方法是将含 Fe^{3+} 离子的试样经 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸溶解后,先用 SnCl_2 还原大部分的 Fe^{3+} ,然后用 TiCl_3 定量还原剩余部分的 Fe^{3+} ;当 Fe^{3+} 定量还原成 Fe^{2+} 后,过量 1 滴 TiCl_3 溶液,可使溶液中作为指示剂的 6 价钨(无色磷钨酸)还原成 5 价钨化合物,俗称“钨蓝”,此时溶液呈蓝色。滴入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液,使钨蓝刚好褪色。反应如下:



入干燥器中冷却备用), 置于 250 mL 烧杯中, 加水溶解, 定量地转入到 250 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。按下式计算准确浓度:

$$c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) = \frac{m\left(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)}{M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \times V\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)}$$

2. 亚铁盐中铁含量的测定

准确称取 0.8 g ~ 1.2 g $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 试样 3 份, 分别置于 3 个不同编号的 250 mL 的锥形瓶内。先将其中 1 份用 100 mL 去离子水溶解, 然后加 15 mL $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸及 5 滴 ~ 6 滴二苯胺磺酸钠指示剂, 再用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)$ 标准溶液滴定至溶液呈紫红色即为终点。记录滴定所耗 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的体积。

按上述步骤, 再逐一处理, 滴定另 2 份 $\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 试样, 根据下式计算亚铁盐中铁的质量分数:

$$w(\text{Fe}) = \frac{c\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \times V\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right) \times M(\text{Fe})}{m(\text{试样})} \times 100\%$$

并计算结果的相对平均偏差, 要求相对平均偏差低于 0.2%。

问题与讨论

- 47.1 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 法测定 Fe^{2+} 时, 滴定前为什么要加 $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4$ 混合酸?
- 47.2 如果滴定速度过快, 造成局部 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 过浓, 则观察不到终点时溶液的紫色, 而溶液呈墨绿色, 为什么?

实验 48 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 混合碱的测定——双指示剂法

I. 实验目的

- (1) 掌握用双指示剂法测定 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 混合物的原理和方法。
- (2) 学会用参比溶液确定终点的方法。

II. 实验用品

仪器: 酸式滴定管、锥形瓶、容量瓶、移液管、烧杯、磨口锥形瓶。

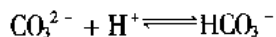
药品: 酚酞、乙醇、甲基橙、 $\text{pH} = 8.3$ 的参比溶液 ($0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液 30 mL 加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液 20 mL, 加 5 滴酚酞指示剂, 盖

好瓶盖, 摇匀即可)及 HCl。

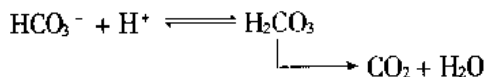
材料: Na_2CO_3 和 NaHCO_3 混合碱样品。

III. 实验原理

在 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的混合溶液中滴加 HCl 溶液时, 首先发生下列反应:



达到第一等量点时, Na_2CO_3 被滴至 NaHCO_3 , 此时溶液 pH 值为 8.32, 滴定以酚酞为指示剂。由于终点由红色变为无色, H 突跃小, 比较难于观察, 滴定误差较大。因此, 常用参比溶液^①作对照, 以提高分析的准确度。继续用 HCl 溶液滴定, 发生如下反应:



到达第二等量点时, NaHCO_3 被滴至 H_2CO_3 , 由于 H_2CO_3 易分解为 CO_2 和 H_2O , 溶液相当于 H_2CO_3 的饱和溶液, 其浓度约为 $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (H_2CO_3), 此时溶液的 pH 值为 3.89, 以甲基橙为指示剂, 滴定至由黄色变为橙色时为终点。

IV. 实验步骤

1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液的配制和标定

参见实验 38。

2. 混合碱的测定

准确称取约 2 g 试样于 150 mL 烧杯中, 加少量去离子水并加热使其溶解。待溶液冷却后, 定量转移至 250 mL 容量瓶中定容, 充分摇匀。

移取 25.00 mL 上述溶液于锥形瓶中, 加入 5 滴酚酞指示剂, 用 HCl 标准溶液滴定至溶液呈粉红色(以参比溶液为对照)。记录所耗的 HCl 标准溶液的体积 V_1 。

在上述溶液中加入 2 滴甲基橙指示剂, 继续用 HCl 标准溶液滴定到溶液由黄色变为橙色。接近等量点时应剧烈振摇溶液, 以免形成 CO_2 过饱和溶液而使终点提前。记录消耗 HCl 标准溶液的体积 V_2 。

平行测定 3 次, 按下式计算混合碱液中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 的质量分数及试样的总碱量(总碱量以 Na_2CO_3 的质量分数表示):

^①所谓参比溶液, 就是根据滴定至理论终点时溶液的组成、体积、浓度和指示剂用量, 配制一份相类似的溶液, 或者与理论终点的体积、pH 值和指示剂用量相等的缓冲溶液。

$$w(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times 2 V_1(\text{HCl}) \times M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)}{m(\text{试样}) \times \frac{25.00 \text{ mL}}{250.00 \text{ mL}}} \times 100\%$$

$$w(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times [V_2(\text{HCl}) - V_1(\text{HCl})] \times M(\text{NaHCO}_3)}{m(\text{试样}) \times \frac{25.00 \text{ mL}}{250.00 \text{ mL}}} \times 100\%$$

$$w(\text{总碱量}) = \frac{c(\text{HCl}) \times [V_2(\text{HCl}) + V_1(\text{HCl})] \times M\left(\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3\right)}{m(\text{试样}) \times \frac{25.00 \text{ mL}}{250.00 \text{ mL}}} \times 100\%$$

问题与讨论

- 48.1 如果样品是 NaOH 和 Na₂CO₃ 的混合物, 应如何测定其量?
- 48.2 根据本实验, 若有 $V_1 \neq 0, V_2 = 0$; $V_1 = 0, V_2 \neq 0$; $V_1 = V_2 \neq 0$; $V_1 > V_2 > 0$; $V_2 > V_1 > 0$ 等 5 种实验结果, 试分别判断混合碱液的组成 (是由 NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ 中的哪一种或哪几种混合而成)。

实验 49 稻米中蛋白质含量的测定

——凯氏 (Micro - Kjeldahl) 定氮法

I. 实验目的

- (1) 掌握凯氏法^①测蛋白质含量的原理和方法。
- (2) 掌握样品消化的原理和方法。
- (3) 掌握改良式微量凯氏定氮装置的蒸馏操作。

II. 实验用品

仪器: 凯氏烧瓶、改良式微量凯氏定氮装置、锥形瓶、酸式滴定管。

药品: 甲基红 - 溴甲酚绿混合指示剂 (5 份 0.2% 溴甲酚绿酒精溶液与 1 份 0.2% 甲基红酒精溶液混合); H₂SO₄, CuSO₄ (A.R.), K₂SO₄ 或无水 Na₂SO₄ (A.R.), NaOH, H₃BO₃, HCl。

材料: 大米粉 (过 60 目筛)。

III. 实验原理

将含有蛋白质的样品在催化剂存在下用浓 H₂SO₄ 消化, 使其中的有机

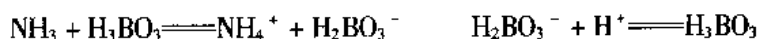
^①值得提及的是, 尽管凯氏法 (1883 年由丹麦化学家凯达尔创立) 一直被作为蛋白质定量的标准方法, 但通过宋光泉的研究发现, 对于同样的样品, 凯氏法定氮的结果与水解氨基酸总量的差异很大, 而且水解氨基酸的总量大于测定的蛋白质总量。由此推定凯氏定氮法也会引起氮素损失。

氮转化成氨态氮后,加碱蒸馏,滴定所释放的氨,计算氮的含量,再换算成粗蛋白质含量。其消化测定的原理如下:

样品中含氮有机化合物经 H_2SO_4 加热消煮,有机物脱水炭化;碳将 H_2SO_4 还原成 SO_2 ,本身则变成 CO_2 ; SO_2 使氮还原为 NH_3 ,本身则氧化为 SO_3 ;而消化过程中生成的氢,又加速了 NH_3 的形成。在反应过程中,生成的水和 SO_3 逸去, NH_3 与 H_2SO_4 结合成难挥发的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 留在溶液中。

在消化过程中,为了加速分解过程,缩短消化时间,常加入 K_2SO_4 (或 Na_2SO_4) 提高溶液沸点,加入 CuSO_4 (或硒粉) 作催化剂。用硒粉作催化剂,可大大缩短消化时间,但硒粉用量不宜过多,消化时间不可过久,同时,要小心控制消化温度,否则将引起氮素损失。

吸收与测定。将消化液在碱性条件下蒸馏,放出的 NH_3 ,可用 H_3BO_3 溶液吸收,再用 HCl 标准溶液直接滴定。反应如下:



H_3BO_3 溶液呈极弱的酸性,其 $K_{a,1}(\text{H}_3\text{BO}_3) = 7.39 \times 10^{-10}$,在酸碱滴定中并不影响所加指示剂的变色反应,但具有吸收氨的作用,所以用作吸收液。当 H_3BO_3 与 NH_3 反应后, H_3BO_3 共轭碱的 $K_b(\text{H}_2\text{BO}_3^-) = \frac{K_w}{7.3 \times 10^{-10}} > 10^{-7}$,故可用标准 HCl 溶液直接滴定。终点时,溶液由蓝绿色变为灰紫色。

IV. 实验步骤

1. 消化

准确称取样品 $1\text{g} \sim 2\text{g}$,置于 500mL 凯氏烧瓶中,加入 10g 无水 K_2SO_4 , 0.5g CuSO_4 和 25mL 浓 H_2SO_4 。在通风橱中,消化至透明无黑粒后,需继续加热 $0.5\text{h} \sim 1\text{h}$ 。

【注意】 务必先以小火加热,待泡沫停止后再升高温度。

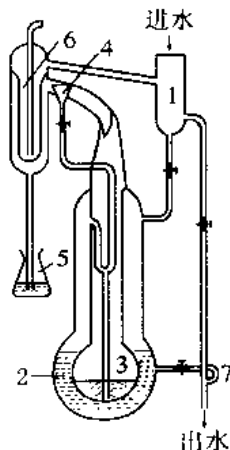
冷却后,将溶液定量转入 100mL 容量瓶中,用去离子水稀释至刻度,备用。

同时做空白样品的消化和定容。

2. 蒸馏

装置如图 2.4.16 所示。

(1) 装置洗涤。将自来水经进水管(1)注入到蒸馏瓶夹层(2)中,使水面稍低于蒸馏瓶颈部的转弯处。取 60mL 去离子水于锥形瓶中,置于冷凝器(6)的下方,冷凝器尖端插入水的液面以下。将蒸馏瓶夹层(2)中的水加热至沸,然后移去火源,锥



2.4.16 改良式微量凯氏定氮装置

1. 进水管; 2. 蒸馏瓶夹层; 3. 蒸馏瓶; 4. 漏斗; 5. 锥形瓶; 6. 冷凝器; 7. 排水管

形瓶中的水流到蒸馏瓶(3)内,再倒流入蒸馏瓶夹层(2)内,由排水管(7)排出(此过程中装置各处的螺旋夹应关闭)。按照上述方法将仪器洗涤2次~3次。

(2)蒸馏。将自来水经进水管(1)注入到蒸馏瓶夹层(2)中,使水面稍低于蒸馏瓶颈部的转弯处。取2%的 H_3BO_3 溶液10 mL,置于100 mL锥形瓶内,加混合指示剂5滴,将此锥形瓶置于冷凝器(6)的下方,冷凝器尖端插入酸液面以下,用以吸收蒸馏出的 NH_3 。再用移液管准确吸取样品消化液10.00 mL,由漏斗(4)注入到蒸馏瓶(3)中,以少量去离子水冲洗漏斗。再量取10 mL 40%的 NaOH 溶液由漏斗(4)注入蒸馏瓶(3)中,再以少量去离子水冲洗漏斗,并用少量去离子水将漏斗封闭。开启冷凝水,水流经冷凝器(6)再到进水管(1),由排水管(7)排出。最后加热,将蒸馏瓶(2)内的水煮沸。以 H_3BO_3 溶液由酒红色变蓝绿色算起,继续蒸馏10 min,将冷凝器尖端提离液面,并用广泛pH试纸检验馏出液是否呈碱性,若为中性则可用去离子水淋洗尖端后停止蒸馏。注意移开锥形瓶后,才可移开火源,以防倒吸。

3. 滴定

馏出液用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液滴定至溶液由蓝绿色变灰紫色,并将滴定结果用空白试验(空白试样和样品所得馏出液的体积应基本相同,约70 mL~75 mL)校正。

平行测定3份(从消化、蒸馏到滴定)。按下式计算稻米样品中蛋白质的质量分数:

$$w(\text{蛋白质}) = \frac{(V_1 - V_2) \times c(\text{HCl}) \times M(\text{N}) \times 5.95}{m \times \frac{10.00 \text{ mL}}{100.00 \text{ mL}}} \times 100\%$$

式中: V_1 ——样品消耗 HCl 的体积;

V_2 ——空白试样消耗 HCl 的体积;

m ——样品的质量;

5.95——氮的蛋白质(稻米)换算系数。

问题与讨论

49.1 蒸馏完后,没有移开锥形瓶,却先移开火源,可以吗?

49.2 如果用 HCl 标准溶液来吸收 NH_3 ,应如何进行滴定和计算?

五、重(质)量分析技术

质量分析俗称重量的分析,是将被测组分从试样中分离出来后,转化为一定的称量形式,然后用称量的方法测定该组分含量的一种定量分析方法。这种分析方法可以直接采用分析天平称量而获得分析结果,故不需要与标准物质或基准物质比较。质量分析法根据将被测组分分离的方法不同,可分为沉淀质量法、气化质量法、萃取质量法和电解质量法等。质量分析法具有准确度高的优点,因而被许多仲裁分析采用。

实验 50 土壤中硫酸根的测定

I. 实验目的

(1)练习并掌握沉淀质量法的沉淀、陈化、过滤、洗涤、沉淀转移、烘干、灰化、灼烧、恒重等基本操作。

(2)了解晶形沉淀的条件。

II. 实验用品

仪器:分析天平、大口塑料瓶、烧杯、量筒、移液管、坩埚、坩埚钳、石棉网、干燥器、水浴锅、振荡器。

药品: BaCl_2 , HCl , AgNO_3 , HNO_3 。

材料:风干土壤样品。

III. 实验原理

测定土壤中 SO_4^{2-} 的含量,对土壤的改良有着重要意义。沉淀质量法测定 SO_4^{2-} 的含量是以 BaCl_2 作沉淀剂,使 SO_4^{2-} 变为 BaSO_4 沉淀:



经过滤、洗涤、灼烧、称量后,计算 SO_4^{2-} 的含量。

IV. 实验步骤

1. 试液的制备

(1)浸出。称取通过 1 mm 筛孔的风干土壤样品 50.0 g,放入 500 mL 大口塑料瓶中,准确加入 250 mL 无 CO_2 的蒸馏水,将塑料瓶用橡皮塞塞紧,用力振荡(最好在振荡器上振荡)3 min,立即减压过滤,滤液存于 500 mL 锥形瓶中,用橡皮塞塞紧备用。

(2)除硅。用移液管吸取 50 mL ~ 100 mL 滤液(视 SO_4^{2-} 含量的多少确

定准确体积), 放入 150 mL 烧杯中, 在水浴上蒸干, 加入 5 mL $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 处理残渣, 再蒸干, 并继续加热 1 h ~ 2 h, 使可溶性的硅化合物转变成不溶的 SiO_2 , 然后加入适量热水, 用紧密滤纸过滤, 再用热水洗涤残渣, 弃去 SiO_2 , 留取滤液。

2. 沉淀^①

将烧杯中的滤液蒸发至 30 mL ~ 40 mL, 在不断搅拌下趁热滴加^①10% BaCl_2 溶液至沉淀完全^②, 再多加 2 mL ~ 4 mL BaCl_2 溶液, 以保证有过量的沉淀剂。

3. 陈化

沉淀在水浴上加热 15 min ~ 20 min^③, 取下烧杯静置 2 h, 冷却至室温。

4. 过滤

用紧密无灰滤纸^④和常压过滤装置, 用倾析法过滤。烧杯中的沉淀用适量蒸馏水洗涤 2 次 ~ 3 次^⑤, 然后转移到滤纸中, 再用蒸馏水洗涤至无氯离子为止^⑥。

①不同类型的沉淀, 控制的条件不同, 见表 2.5.1。

表 2.5.1 不同类型沉淀的控制条件

沉淀条件	晶形沉淀(如 BaSO_4)	非晶形沉淀[如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$]
浓度	在适当稀溶液中	在适当浓溶液中
温度	在热溶液中	在热溶液中
加沉淀剂速度	慢慢加入, 搅拌	较快加入, 搅拌
陈化、过滤	陈化, 冷却后过滤	不陈化, 趁热过滤

②沉淀完全与否的检查方法: 待沉淀下沉后, 在上部清液中滴加 1 滴 BaCl_2 溶液, 观察滴落处是否出现浑浊现象, 如果不浑浊, 表示沉淀完全; 如果浑浊表示未完全沉淀, 应补加沉淀剂 BaCl_2 , 直至完全沉淀为止。

③陈化方法: 可以用放置过夜的方法, 也可以用较长时间加热的方法。

④定量分析中, 过滤需要高温灼烧的沉淀, 常用无灰滤纸(灰重小于 0.1 mg)。无灰滤纸的选用方法是: 非晶形沉淀[如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等]用疏松快速滤纸(盒上色带为白色); 粗晶形沉淀(如 $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等)用紧密中速滤纸(盒上色带为蓝色); 细晶形沉淀(如 BaSO_4 等)用最紧密的慢速滤纸(盒上色带为红色)。不用高温灼烧的沉淀, 常用砂芯坩埚或砂芯漏斗过滤, 过滤前应将其洗净, 烘干至恒重。砂芯漏斗的选用方法是: 非晶形或粗晶形沉淀用 3 号; 细晶形沉淀用 4 号或 5 号。

⑤洗涤液的选择方法: 溶解度小的晶形沉淀可用蒸馏水, 溶解度大的用挥发性沉淀剂, 如沉淀剂无挥发性时仍用蒸馏水; 非晶形沉淀用热的挥发性电解质稀溶液作洗涤液。

⑥检验方法是用试管接 2 mL 洗涤液, 加数滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$, 再加数滴 0.1% AgNO_3 , 无浑浊出现表示已经洗净。

5. 烘干、灼烧至恒重

将滤纸包^①移入已灼烧至恒重的坩埚中,小心烘干,灰化^②。然后将盛有沉淀的坩埚放入马福炉中,在 800 ℃ ~ 850 ℃ 灼烧至恒重。以蒸馏水代替样品作空白试验。

V. 结果计算

$$w(\text{SO}_4^{2-}) = \frac{[m(\text{BaSO}_4) - m(\text{空白})] \times \frac{M(\text{SO}_4^{2-})}{M(\text{BaSO}_4)}}{m(\text{试样})} \times 100\%$$

问题与讨论

50.1 样品放入高温炉灼烧之前,为什么要事先进行预灰化处理?

50.2 洗涤沉淀时,溶解度小的晶形沉淀可用蒸馏水。若为非晶形的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀,应选用何种洗涤剂为宜?

实验 51 风干植物样品水分的测定

I. 实验目的

(1) 掌握烘干法测定水分的方法。

① 晶形沉淀的包裹方法如图 2.5.1 所示。非晶形沉淀的包裹是在漏斗上进行的,具体方法是:用扁头玻棒将滤纸边挑起,向中间折叠,将沉淀盖住(如图 2.5.2 所示)。

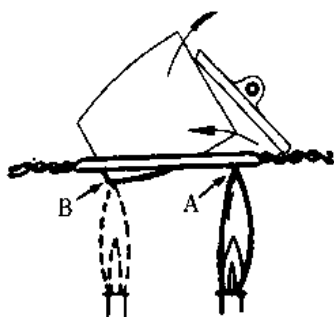


图 2.5.1 晶形沉淀的包裹

② 沉淀的烘干和灰化用煤气灯或酒精喷灯进行。先将含有沉淀



图 2.5.2 非晶形沉淀的包裹



2.5.3 沉淀的烘干和灰化

的坩埚按图 2.5.3 放置好,再将火焰放在 A 处,利用热空气把滤纸和沉淀烘干。然后将火焰移至 B 处加热,使滤纸炭化。炭化时如果着火,可用坩埚盖盖住,使火焰熄灭,切不可用嘴吹灭,以免沉淀飞溅。继续加热至全部灰化,使炭全部变为 CO_2 除去。

(2)学习恒温烘箱的使用。

II. 实验用品

仪器:分析天平、恒温烘箱、40 mm × 25 mm 铝盒或矮型称量瓶、干燥器、坩埚钳。

材料:风干植物样品(稻米或玉米粉等)。

III. 实验原理

风干植物样品中水分的测定,以烘干法最为简单和准确,国际上仍以烘干法作为标准方法。其原理是在一定温度下加热样品,使水分挥发,失重量即可认为是水含量。由于控制的温度不同,失重量也不同,所以烘干法必须严格控制温度,才能得到有意义的含水量。

IV. 实验步骤

(1)洗净铝盒或称量瓶,放在 130 ℃ 恒温烘箱中,打开盖子,放在盒旁,烘干 1 h。取出放在干燥器中,盖好盖子,冷却至室温,称量。再放入同温度下的恒温烘箱中,烘 30 min ~ 40 min,取出依前法冷却,称量。前后两次称取的质量之差不超过 1 mg,即认为恒重^①。

(2)在质量为 m_0 的恒重铝盒中,平摊稻米样品(或玉米粉)1 g 左右,在分析天平上称重为 m_1 。然后放入 130 ℃ 恒温烘箱中烘干 1 h,取出,放入干燥器中冷却至室温,称量。依恒重铝盒的方法烘至恒重,记录为 m_2 。

V. 结果计算

结果的表示方法有样品含水率和干基含水率^②两种。计算式如下:

$$\text{样品含水率} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\% \quad \text{干基含水率} = \frac{m_1 - m_2}{m_2 - m_0} \times 100\%$$

问题与讨论

- 51.1 若测定新鲜蔬菜中的水分含量时,可否采用烘干法测定?
- 51.2 为减少称量误差,在允许的称量范围内,是称样量大好,还是小好?

^①铝盒烘干的温度和时间应与后面样品测定时烘干的温度和时间相同;恒重的时间应达到烘干时间的 1/2 ~ 2/3,前后两次相差的质量由允许误差范围来决定,并不是规定为 1 mg。

^②对于某些水分含量大的样品(如食品),为计算生产投料的便利,常用干基含水率。

六、物质的合成技术

物质的合成可分为有机物的合成和无机物的合成两大类。有机物和无机物的合成,不仅使新材料不断涌现,而且使生命科学的研究进入了新的天地。因为化学家们可按照自己的意愿和需要合成自然界有的或没有的物质,使世界变得丰富多彩。1965年,我国的化学家合成了结晶牛胰岛素,为生命的合成奠定了理论基础。当代的有机合成艺术大师 Woodward 在 27 岁时就完成了喹宁的全合成,其后又合成了利血平、胆甾醇、马钱子碱、羊毛甾醇、四环素、叶绿素等。1985 年,美国的 Richard Smalley 等人用激光轰击石墨并向真空膨胀制备出了 32 面体的“足球丸” C_{60} ,当时,这种新材料的售价是黄金的 100 倍。科学技术发展到今天,不仅克隆技术方兴未艾,而且现在化学家们既可使铅笔“芯”变成“金棒”,也可在果蝇的翅膀上长出眼睛。由此说明,物质的合成技术不仅是理论的升华,而且也是技术的综合与升华。

实验 52 硫酸亚铁铵的制备

I. 实验目的

- (1) 了解复盐制备的一般方法。
- (2) 熟悉水浴加热、溶解、过滤、蒸发、结晶等实验室常用的操作技术。

II. 实验用品

仪器: 锥形瓶、烧杯、酒精灯、滤纸、石棉网、量筒、洗瓶、玻棒、水浴锅(可以用大烧杯代替)、漏斗、漏斗架、布氏漏斗、吸滤瓶、真空泵、蒸发皿、台天平、吸水纸(碎滤纸片)。

药品: H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, Na_2CO_3 及铁屑。

III. 实验技术

水浴加热: 可以用水浴锅, 也可用大烧杯代替, 如图 2.6.1 和 2.6.2

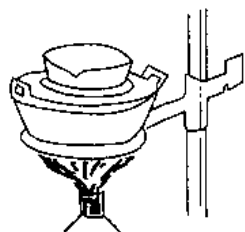


图 2.6.1 水浴锅加热

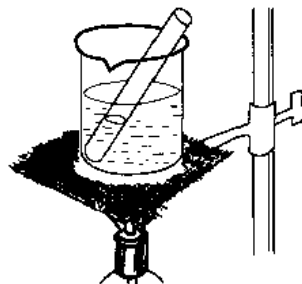


图 2.6.2 用烧杯代替水浴锅加热

所示。

IV. 实验原理

硫酸亚铁铵俗称摩尔盐，比一般亚铁盐稳定，在空气中不易被氧化，在定量分析中常用来配制亚铁盐标准溶液。它的制备原理如下：

Fe 与稀 H_2SO_4 反应生成 FeSO_4 ：



在溶液中， FeSO_4 与等物质的量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 结合生成浅蓝绿色的硫酸亚铁铵：



硫酸亚铁铵在水中的溶解度比 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 FeSO_4 都小，经蒸发浓缩后很容易从溶液中结晶析出。

V. 实验步骤

(1) 用台天平称取 2.0 克铁屑，放入锥形瓶中，加入 15 mL 10% Na_2CO_3 溶液，缓缓加热 10 min。倾去碱液，用水洗净铁屑。

(2) 往有洁净铁屑的锥形瓶中加入 15 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ，在水浴上加热，使之反应，直到不再冒气泡为止（反应过程中放出大量 H_2 和少量 H_2S 等有毒气体，应注意通风，最好在通风橱中进行）。趁热过滤，滤液承接于洁净蒸发皿中，用数毫升热水洗涤锥形瓶及漏斗上的残渣，将残渣取出，用吸水纸吸干水分，称量。计算溶解的铁的质量及生成的 FeSO_4 的质量。

(3) 根据理论计算的 FeSO_4 的质量，按 1 : 0.9 的物质的量比计算 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的用量。用台天平称取所需的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，将其制成饱和溶液[20℃时 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的溶解度约为 75 g]，然后倒入前述步骤制得的 FeSO_4 溶液中，在水浴上加热蒸发浓缩至表面刚出现薄层结晶时为止。放置，让其慢慢冷却至室温，在布氏漏斗上减压抽滤至干。将晶体倒入称量纸，称量，计算产率。

VI. 产品检验

产品检验按 GB 661 - 65 标准进行（请查文献资料）。

问题与讨论

52.1 欲提高 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的纯度，你有何办法？

52.2 计算 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的产率时，应该以 FeSO_4 的用量为准，还是以 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的用量为准？为什么？

实验 53 明矾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 的制备

I. 实验目的

- (1) 了解明矾的制备方法。
- (2) 巩固蒸发、结晶、沉淀的转移，溶液 pH 值的检测等基本操作。

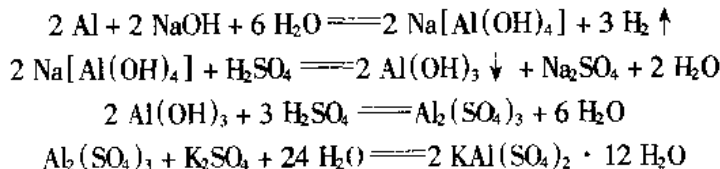
II. 实验用品

仪器：表面皿、量筒、吸滤瓶、台天平、玻棒、蒸发皿、烧杯、漏斗、酒精灯、漏斗架、铁三角、布氏漏斗、石棉网、真空泵。

药品： $\text{NaOH}(\text{s})$ ， H_2SO_4 ， K_2SO_4 及铝片。

III. 实验原理

金属铝可溶于 NaOH 溶液中，生成 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ ，再用稀 H_2SO_4 调节溶液的 pH 值，将其转化为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ ，将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 溶于 H_2SO_4 生成 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 。 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 与 K_2SO_4 在水溶液中结合生成溶解度较小的复盐—— $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 。当冷却溶液时， $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 以大块晶体结晶出来。化学反应如下：



IV. 实验步骤

1. $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 的制备

在台天平上用表面皿快速称取固体 NaOH 1 g，立即转移至 100 mL 烧杯中，加 20 mL 水使其溶解。再加入 0.5 g 金属铝片，加热（注意：此反应激烈），并不断补充冷水使其保持溶液原体积。反应完毕后，趁热常压过滤，留取滤液。

2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的生成和洗涤

在制备的 $\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$ 溶液中逐滴加入 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ，并不断搅拌，调节至 $\text{pH} = 8 \sim 9$ ，使其生成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀。然后减压抽滤，并用热水洗涤沉淀，洗至洗涤液的 $\text{pH} = 7 \sim 8$ 时，停止洗涤。留取沉淀。

3. $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 的制备

将抽滤后所得的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 沉淀转入蒸发皿中，加 10 mL $9\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

H_2SO_4 ，小火加热使其溶解。待溶解后加入 2 g K_2SO_4 ，继续加热至溶解。所得溶液在空气中自然冷却使其结晶，待结晶完全后减压抽滤。称量，计算产率。

问题与讨论

53.1 明矾在农业生产和日常生活中有何用途？

53.2 明矾为什么具有净水作用？

实验 54 乙酰苯胺的合成

I. 实验目的

- (1) 掌握苯胺乙酰化反应的原理和实验操作。
- (2) 熟悉固体有机物利用重结晶提纯的方法。

II. 实验用品

仪器：圆底烧瓶、刺形分馏柱、烧杯、温度计、布氏漏斗、试管、橡皮管、玻璃弯管、吸滤瓶、真空泵。

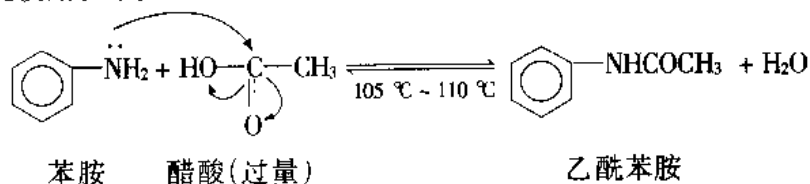
药品：锌粉、活性炭(C.P.)。

材料：苯胺、滤纸、冰 HAc 。

III. 实验原理

芳香族胺的芳环和氨基都容易起反应，在有机合成上为了保护氨基，往往先把它乙酰化变为乙酰苯胺，然后进行其他反应，最后水解除去乙酰基。

乙酰苯胺可由苯胺直接乙酰化制得。虽常用的乙酰化试剂有乙酰氯、乙酸酐等，但这些试剂昂贵，且作用时反应剧烈，并放出大量的热。若采用冰 HAc 作为乙酰化试剂，虽反应较慢，但价格便宜，操作方便，故工业上广泛使用。本实验即采用此法来制备乙酰苯胺，反应如下：



上述反应是一个可逆反应，为使反应正向进行，需要使反应过程中生成的水不断蒸馏除去，以提高乙酰苯胺的产率。所得粗产品经过重结晶纯化，可得纯乙酰苯胺。乙酰苯胺的 $m.p.$ 为 114°C 。

IV. 实验步骤

在 50 mL 圆底烧瓶中, 小心加入 10.00 mL (10.2 g) 苯胺(苯胺有毒, 若不慎触及皮肤, 应先用 水冲洗, 再用肥皂和温水洗涤)、15 mL 冰乙酸及约 0.1 g 锌粉(用于防止苯胺被氧化), 装上刺形分馏柱, 柱顶插入 1 支 150 °C 的温度计, 温度计水银球 上端恰好与分馏柱支管口下端相平。支管用一节橡皮管与玻璃弯管相连接, 弯管下端伸入试管中, 以 收集蒸出的水分和少量乙酸。装置如图 2.6.3 所 示。

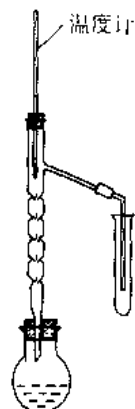


图 2.6.3 乙酰苯胺 的制备装置

将圆底烧瓶放在石棉网上用小火加热, 使反应 物保持微沸约 15 min, 然后逐渐升高温度, 维持温度计读数在 105 °C 左右 约 1.5 h。当反应生成的水及少量乙酸已被蒸出, 温度计读数下降, 表示反 应已经完成, 停止加热。在搅拌下趁热将反应物倒入盛有 100 mL 冷水的烧 杯中, 冷却, 使粗乙酰苯胺成细粒状完全析出。用布氏漏斗抽滤, 再用冷 水洗涤以除去残留的酸液。将粗产品转移至 500 mL 烧杯中, 加入 300 mL 水, 置烧杯于石棉网上加热使粗产品溶解, 稍冷即过滤。滤液冷却, 乙酰 苯胺结晶析出, 抽滤, 干燥后称量(产品约 10 g), 计算产率(乙酰苯胺理论 产量的计算, 要以加入苯胺的物质的量为基础)。

问题与讨论

- 54.1 为什么反应时分馏柱侧管口的温度要控制在 105 °C 左右? 温度过高 有什么不好? 温度低于 100 °C 是否可以? 为什么?
- 54.2 反应后生成的混合物中含有未作用的苯胺和过量的乙酸, 是如何除 去的?

实验 55 肉桂酸的合成

I. 实验目的

- (1) 了解肉桂酸(cinnamic acid)的制备原理和方法。
- (2) 掌握回流、水蒸气蒸馏等操作。

II. 实验用品

仪器: 三颈烧瓶、水蒸气发生器、直形冷凝管、锥形瓶、温度计、抽 滤瓶、接液管、T 形管、真空泵、吸滤瓶、电热套。

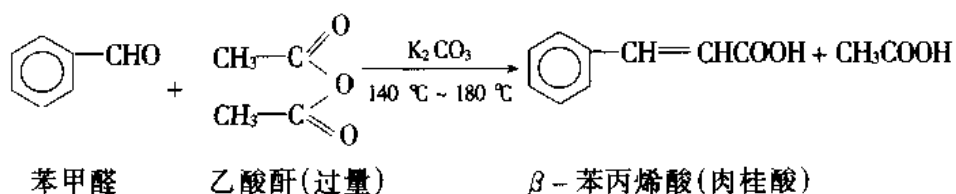
药品：活性炭、刚果红试纸；无水 K_2CO_3 ， Na_2CO_3 ，浓 HCl 。

材料：苯甲醛、乙酸酐。

III. 实验原理

肉桂酸存在于妥卢香脂、苏合香脂等中，主要用于制备脂类，供配制香精(如紫丁香型)和医药等用。

利用 Perkin 反应，将芳醛与酸酐混合后在相应的羧酸盐或无水 K_2CO_3 存在下加热，可以发生类似的羟醛缩合作用，生成 β -苯丙烯酸，即肉桂酸。通常使用的催化剂有乙酸钠、乙酸钾、 K_2CO_3 和叔胺。反应式如下：



IV. 实验步骤

在装有回流冷凝管及温度计的三颈烧瓶中，依次加入 6 g 研细的无水 K_2CO_3 粉末、新蒸馏过的乙酸酐 14 mL、苯甲醛 14 mL (11.0 g) 及几粒沸石，振荡使之混合。然后放在电热套上加热 ($165\text{ }^\circ\text{C} \sim 175\text{ }^\circ\text{C}$) 回流 1 h ~ 2 h。

反应完毕，取下冷凝管，向瓶内加入 20 mL ~ 30 mL 沸水，待稍冷后慢慢加入固体 Na_2CO_3 10 g ~ 15 g，使溶液呈碱性 ($pH = 8 \sim 9$)。然后进行水蒸气蒸馏 (参见图 2.2.12)，馏出液为带有油珠的乳浊液 (苯甲醛和 H_2O)，蒸馏至馏出液无油珠为止。

在残留液中加入 3 g ~ 5 g 活性炭，立即将烧瓶与回流冷凝管相接，煮沸数分钟进行脱色。趁热抽滤，滤液小心地用浓 HCl 酸化，至使刚果红试纸约呈酸性 ($pH \approx 4$) 为止。冷却，等结晶全部析出后再进行抽滤，并以少量冷水洗涤沉淀。抽干后的粗产品在 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱中烘干，称量，计算产率 (产率一般为 40% ~ 50%)。

肉桂酸粗品可用热水 (溶于热水中) 或 70% 乙醇进行重结晶纯化。肉桂酸为无色针状晶体，有顺反异构体，通常以反式形式存在，其 m.p. 为 $135.6\text{ }^\circ\text{C}$ ，b.p. 为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 。

问题与讨论

- 55.1 苯甲醛和丙酸酐在无水丙酸钾的催化下，相互作用后得到什么产物？
- 55.2 本实验在水蒸气蒸馏前，若用 $NaOH$ 溶液代替 Na_2CO_3 碱化，有什么不好？





IV. 实验技术

图 2.6.4 a 为带有吸收气体装置的回流装置, 适用于回流时有水溶性气体(如 HCl , HBr , SO_2 等)产生的实验。

图 2.6.4 b 中的玻璃漏斗应略微倾斜使漏斗口约 $1/2$ 在水中, $1/2$ 在水面上, 这样, 既能防止气体逸出, 也可防止水被倒吸至反应瓶中。也可使用图 2.6.4 c 的装置, 此时玻璃管口离液面约 1cm , 用来吸收反应中逸出的 HBr 。

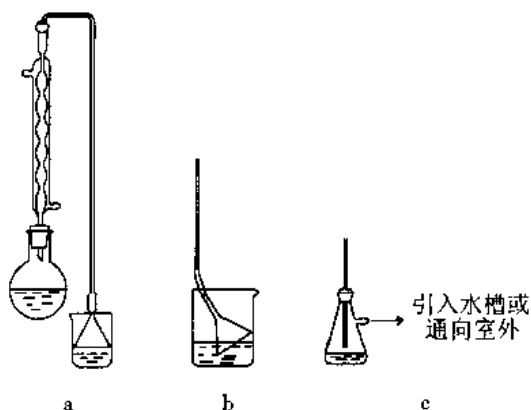


图 2.6.4 制备 1-溴丁烷的装置

V. 实验步骤

在 250 mL 短颈圆底烧瓶中, 先加入 30 mL 水, 再小心加入 23 mL 浓 H_2SO_4 , 混合均匀后冷却至室温。加入正丁醇 20 mL 混合后, 再加入 36 g 研细的 NaBr 及 1 粒~ 2 粒沸石, 充分摇动后装上球形冷凝管, 在其上端接一吸收 HBr 气体的装置, 并用 5% NaOH 水溶液作吸收剂(如图 2.6.4 所示)。

将烧瓶放在石棉网上小心加热回流 1 h 。反应完毕, 待反应物冷却后, 拆下冷凝管改作蒸馏装置, 蒸出 1-溴丁烷。蒸馏时还需在烧瓶中加入几粒沸石, 并用 1 个 50 mL 的锥形瓶作接受器, 在石棉网上加热蒸馏, 仔细观察馏出液, 直到无油滴(1-溴丁烷不溶于水)蒸出为止。

将馏出液转移到分液漏斗中, 先用 20 mL ~ 25 mL 水洗涤, 再用 5% NaHSO_3 水溶液洗一次, 除去溴。然后小心地将粗品装入另一分液漏斗中, 用 10 mL 的浓 H_2SO_4 洗涤, 尽量小心地分去 H_2SO_4 层, 然后依次用水、饱和 NaHCO_3 溶液及水各 15 mL 洗涤, 使呈中性后将下层产物放入干燥的 50 mL 锥形瓶中, 加入约 3 g 无水 CaCl_2 , 塞紧瓶塞干燥约 2 h 。

将已干燥的产物通过置有折叠滤纸的小漏斗滤入 100 mL 的蒸馏瓶中, 加入沸石, 在石棉网上加热蒸馏。收集 $99\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $104\text{ }^\circ\text{C}$ 的馏分(产品质量约 21 g), 计算产率。

1-溴丁烷为无色透明液体, 其 b.p. 为 $101.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。

问题与讨论

- 56.1 用浓 H_2SO_4 、饱和 NaHCO_3 溶液洗涤的目的是什么?
- 56.2 加料时, 先使 NaBr 与浓 H_2SO_4 混合, 然后加正丁醇及水, 可以吗? 为什么?

实验 57 乙酸异戊酯(香蕉油)的合成

I. 实验目的

- (1) 学习乙酸异戊酯的合成原理和方法。
- (2) 进一步掌握蒸馏、回流、分液漏斗的使用等基本操作。

II. 实验用品

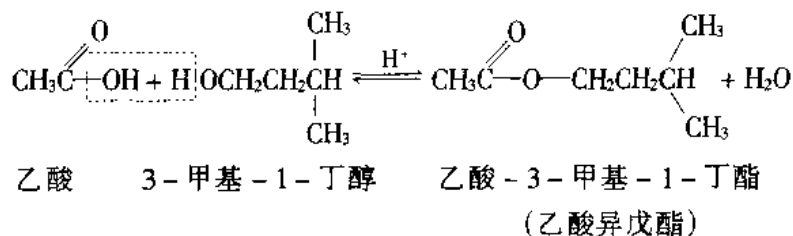
仪器：圆底烧瓶、分液漏斗、电热套、直形冷凝管、温度计。

药品：浓 H_2SO_4 ， Na_2CO_3 ， NaCl ，无水 MgSO_4 或无水 K_2CO_3 及石蕊试纸。

材料：冰 HAc ，异戊醇。

III. 实验原理

乙酸与 3-甲基-1-丁醇(异戊醇)在浓 H_2SO_4 脱水及催化作用下，生成乙酸异戊酯，也叫香蕉油。香蕉油为无色液体，有香蕉和梨的气味。用作果子香精，也用作无烟火药、喷漆、清漆、氯丁橡胶等的溶剂。香蕉油的合成反应如下：



上述反应是一个可逆反应。为使平衡向右移动，以利于产物的生成，除常使乙酸过量外，还借助蒸馏移走生成物。

IV. 实验步骤

将 18 mL (14.6 g) 异戊醇和 24 mL (24 g) 冰 HAc 放入 100 mL 圆底烧瓶中，在摇动下小心向烧瓶中慢慢加入 4 mL 浓 H_2SO_4 和 2 粒 ~ 3 粒沸石。装好回流装置，用电热套回流加热 1 h。移走热源，让混合物冷却至室温，再将混合物小心地倒入分液漏斗中，用 50 mL 冷水洗涤反应瓶，并将洗涤水并入分液漏斗中。振摇分液漏斗几分钟，静置分层，放出下面的水层，慢慢地少量分批加入 10% 的 Na_2CO_3 溶液于分液漏斗中洗去 HAc 杂质，直至有机层对湿石蕊试纸呈中性反应为止(大约需要 30 mL 10% 的 Na_2CO_3)。缓缓振摇分液漏斗放出 CO_2 气体，静置分层，放去下面水层。再用 25 mL 的水洗涤有机层，并加入 5 mL 饱和 NaCl 水溶液以助分层，再放去水层。从分液漏斗顶部将酯倾入一干燥带塞的小锥形瓶中，加入 2 g 无水 MgSO_4 (或

K_2CO_3)干燥, 让其静置 15 min ~ 20 min。通过在底部装有棉花塞的漏斗将溶液滤入 1 个 50 mL 的蒸馏烧瓶中。用简单蒸馏收集 138 °C ~ 142 °C 的馏分于一干燥的锥形瓶中, 称量, 计算产率。

样品可作气相色谱分析和红外分析。

问题与讨论

- 57.1 写出乙酸和异戊醇在酸催化下的反应机理。
57.2 制备乙酸异戊酯时为什么要用过量的乙酸?

实验 58 苯甲酸的合成

I. 实验目的

- (1) 学习合成苯甲酸的一般方法及原理。
- (2) 熟练掌握回流、减压过滤等操作技术。

II. 实验用品

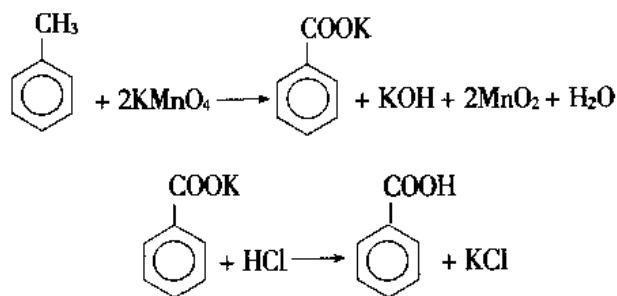
仪器: 圆底烧瓶、直形冷凝管、酒精灯、布氏漏斗、抽滤瓶、真空泵。

药品: Na_2CO_3 。

材料: KMnO_4 , HCl 及甲苯。

III. 实验原理

制备芳香族羧酸的一个简便方法是将烷基芳族化合物氧化。在本实验中, 是用碱性 KMnO_4 将甲苯氧化成苯甲酸。反应如下:



苯甲酸俗称安息香酸, 因最初是由安息香胶制得的。主要用于制备苯甲酸钠防腐剂, 并用于制杀菌剂、媒染剂、增塑剂、香料等。

IV. 实验步骤

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 8 g KMnO_4 , 1 g Na_2CO_3 和 75 mL 水, 用小火加热混合物约 5 min。稍冷, 再加入 2.5 mL 甲苯和 2 粒沸石, 然后将烧瓶

连接在回流冷凝器上, 加热回流约 1 h。冷却烧瓶内容物至室温, 用 10% 的 HCl (50 mL ~ 60 mL) 酸化, 再少量分批加入固体的 NaHSO_3 (5 g ~ 7 g), 至使溶液褪色为止。混合物完全冷却后, 减压抽滤, 并用少量水洗涤布氏漏斗中的结晶。再用少量的沸水溶解产物进行重结晶, 趁热抽滤, 并用少量热水洗涤滤渣, 合并滤液和洗液, 让滤液慢慢冷却结晶。抽滤, 干燥, 称重, 即得苯甲酸。计算产率。

苯甲酸的文献值: m.p. 为 121.7°C ; b.p. 为 249°C ; 在 100°C 时升华。

问题与讨论

58.1 除了上述介绍的方法外, 还可用什么方法来制备苯甲酸?

58.2 反应完毕, 为什么要加 NaHSO_3 ?

实验 59 阿斯匹林(aspirin)的合成

I. 实验目的

- (1) 学习合成阿斯匹林的原理和方法。
- (2) 掌握检验阿斯匹林纯度的方法。

II. 实验用品

仪器: 锥形瓶、布氏漏斗、抽滤瓶、烧杯、台天平。

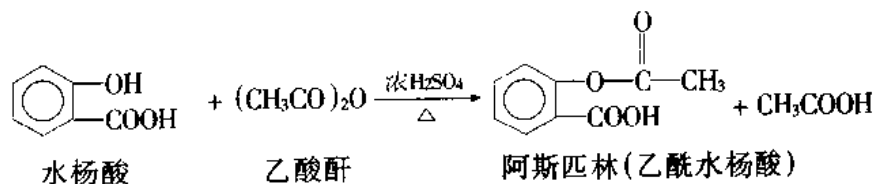
药品: 浓 H_2SO_4 , Na_2CO_3 , HCl, FeCl_3 。

材料: 水杨酸、乙酸酐、冰水。

III. 实验原理

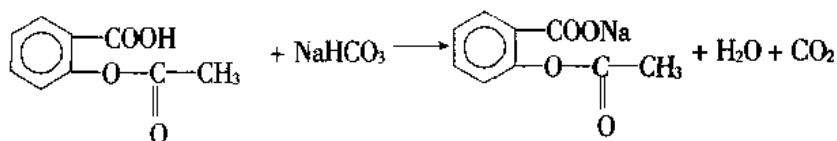
阿斯匹林是一种非常普遍使用的治疗感冒的药物, 有解热止痛的作用。

阿斯匹林的学名为乙酰水杨酸 (acetyl salicylic acid), 它是一个酚酯, 故不能用合成乙酸乙酯的方法合成。本实验是以水杨酸和乙酸酐为原料, 在浓 H_2SO_4 的催化作用下合成的。反应如下:



由于水杨酸既含有羧基又含有羟基, 故常有少量高聚物副产物在反应

中形成。乙酰水杨酸能和 NaHCO_3 反应生成水溶性的钠盐:



而高聚物副产物则不溶于 NaHCO_3 , 因而可以分离。最可能存在于最终产物中的杂质是未反应的水杨酸, 此杂质的存在与否可用 FeCl_3 溶液检验。

IV. 实验步骤

称取水杨酸结晶 3.0 g, 置于 125 mL 锥形瓶中。小心加入 6 mL 乙酸酐, 接着用滴管加 10 滴浓 H_2SO_4 , 缓缓旋摇瓶中的内容物使其充分混合至水杨酸溶解为止。于沸水浴或蒸气浴上缓和加热 15 min, 让烧瓶稍微冷却后, 小心缓慢加入 5 mL 冰水, 使过量的乙酸酐水解。在反应平息后, 用冰水冷却锥形瓶直至粗产品开始结晶为止。然后加水 50 mL, 继续在冰浴中冷却, 直至结晶全部析出为止。用布氏漏斗抽滤, 并用 25 mL 冰水分 2 次冲洗结晶, 抽干, 即得粗产品。

将粗产品移入 150 mL 烧杯中, 加入 35 mL 饱和 NaHCO_3 溶液, 搅拌到没有 CO_2 放出为止。减压抽滤, 用 5 mL ~ 10 mL 水洗涤烧杯和漏斗, 弃去滤渣并将滤液放在 150 mL 烧杯中, 慢慢地加入 15 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 于滤液中, 搅拌, 即有乙酰水杨酸沉淀开始析出。置混合物于冰浴中冷却, 直至结晶完全。减压抽滤, 收集产物, 用冰水充分洗涤漏斗中的晶体, 直至结晶抽滤至干为止。烘干产品并称重, 计算产率。

产品纯度用 1% FeCl_3 溶液检验, 若产品中含有水杨酸, 则溶液呈蓝紫色反应。

问题与讨论

- 59.1 阿斯匹林在沸水中受热时, 分解得到一种溶液, 加入 FeCl_3 溶液呈蓝紫色反应, 这是为什么? 发生了什么反应? 写出这个反应的方程式。
- 59.2 在 H_2SO_4 作用下, 水杨酸与乙醇作用会得到什么产品? 写出这个反应的方程式。

实验 60 人造纤维——尼龙(nylon)的合成

I. 实验目的

- (1) 掌握尼龙合成的原理和方法。
- (2) 了解人造纤维对农业生产的促进作用。

II. 实验用品

仪器：烧杯、镊子、玻璃棒、刮铲、电炉、表面皿、台天平。

药品：酚酞、丙三醇、邻苯二甲酸酐；NaAc, NaOH, CCl₄。

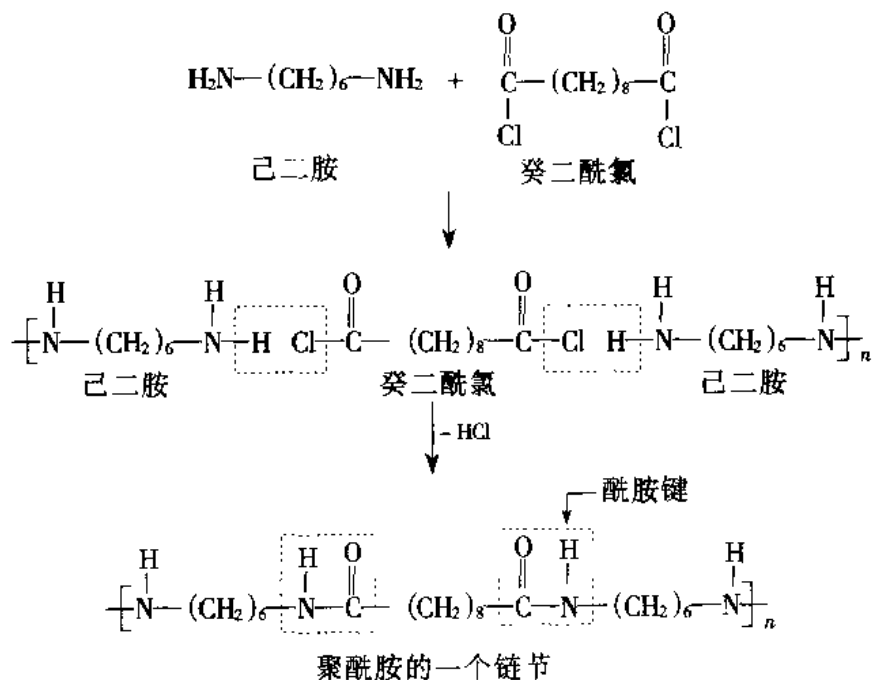
材料：癸二酰氯、己二胺。

III. 实验原理

尼龙常指聚酰胺纤维。这类纤维品种繁多。聚酰胺纤维耐磨性极高，回弹性也很好，因此，广泛用于制袜子、衬衫、内衣和地毯等。

人造纤维的问世，不仅基本解决了人类的穿衣问题，而且，空出了大量的耕地用于粮食生产，间接地缓解了人类的吃饭问题。

本实验是以己二胺和癸二酰氯为原料，通过缩聚反应而制得人造纤维。反应如下：



在聚合反应进行的过程中，两个单体之间脱去一个 HCl 分子，从而使己二胺分子中的氮原子能直接键合在癸二酰氯分子的碳原子上。这种键合形成了一个酰胺，因此聚合物被称为聚酰胺。在这种聚酰胺中，一个单体有 6 个碳原子，另一个单体有 10 个碳原子，所以这种聚合物称为尼龙 6-10。目前，工业上大量生产的是尼龙-6(由 ε-己内酰胺缩聚而成)和尼龙-66(由己二酸和己二胺缩聚而成)。

从上述聚合反应可知，在反应过程中，溶液的酸性(脱 HCl)会逐渐增加，这往往阻碍了反应的进行并使酰胺键发生水解。因此，必须使反应在 NaOH 存在下进行。

从反应物的溶解特性来看，己二胺能溶于水，癸二酰氯能溶于 CCl₄。

因 H_2O 和 CCl_4 是不能混溶的, 所以单体只能在两种溶剂的界面上结合。随着聚合物——纤维的移去, 新的一层又新的界面上不断地形成。

IV. 实验步骤

(1) 在第 1 个烧杯中, 加 50 mL 蒸馏水、0.7 g NaOH 和 1.3 g (约 25 滴) 己二胺, 摇匀。

(2) 在第 2 个烧杯中, 加入 1 mL 癸二酰氯和 50 mL CCl_4 (处理这种化学药品时要小心!), 摇匀。

(3) 将第 1 个烧杯中的溶液缓缓地倾倒在第 2 个烧杯的 CCl_4 溶液上, 尽量不要让 2 种溶液混合。再加几滴酚酞, 使液层界面更加明显, 便于观察。

(4) 用镊子夹住在液层界面上形成的“浮渣”中心 (如果“浮渣”粘在烧杯壁上, 可用刮铲刮开), 小心地从烧杯中拉出尼龙“丝” (如图 2.6.5 所示), 并用事先准备好的滚轴或玻璃棒把尼龙丝卷起来。

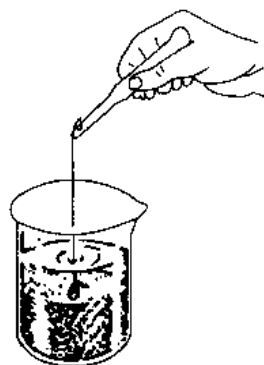


图 2.6.5 抽出尼龙丝

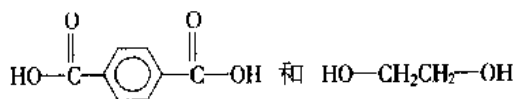
【注意】 在处理尼龙时, 必须十分小心, 使那些有时形成的含有吸留液体的小气泡爆裂, 避免喷出的液体溅入眼睛。

(5) 用水充分洗涤尼龙 (避免粘到手上) 并干燥。

(6) 对尼龙^①的某些性质进行定性观察和描述。

问题与讨论

60.1 常见的涤纶 (terylene) 是由乙二醇和 1,4-苯二甲酸通过缩聚作用所形成的聚酯。这些单体的化学式是:



按类似于尼龙的缩聚反应, 用化学反应式来表示这些单体是怎样结合而形成涤纶的。

60.2 涤纶和尼龙与棉纤维比较, 它们在结构上有何区别?

① 在这个实验中制得的尼龙是生尼龙, 因还没有聚合到供一般应用所必需的程度。当干燥后, 其强度不像我们所熟悉的工业上生产的丝大。工业上生产的尼龙纤维比等质量的钢丝还要坚牢。要达到真正有用的纤维, 生尼龙还要经过热压处理、切断、溶解、强制通过喷丝嘴小孔, 然后把细纤维绕在线轴上。