

基础化学实验技术

罗志刚 主编



华南理工大学出版社

2122

06-33

L98

基础化学实验技术

罗志刚 主编



A1028276

华南理工大学出版社

·广州·

内 容 简 介

本书将普通化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学实验统一起来。内容包括：化学实验的基础知识；常用仪器简介；化学实验的基本操作技能；物质的制备、分离与纯化实验技术；物质的合成实验技术；验证性实验技术；化学常数测定实验技术；滴定分析和质量分析实验技术；仪器分析实验技术；综合性、设计性和研究性实验技术等 10 部分共 80 个实验。着重介绍化学实验的基础知识和基本操作技能，并运用到各部分实验中去。为了减少对环境的污染和增强环境保护意识，有些实验为微型实验或增加微型操作步骤。

本书可作为高等农业院校和其他院校非化学专业本科学生的化学实验教材，也可供从事化工生产和管理，化工产品研制、检测和开发的科技人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

基础化学实验技术/罗志刚主编. —广州：华南理工大学出版社，2002.8
ISBN 7-5623-1815-8

I. 基… II. 罗… III. 化学实验-高校教材 IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 023258 号

总 发 行：华南理工大学出版社（广州五山华南理工大学 17 号楼，邮编 510640）

发行部电话：020-87113487 87111048（传真）

E-mail: scut202@scut.edu.cn

<http://www2.scut.edu.cn/press>

责任编辑：詹志青

印 刷 者：广东农垦总局印刷厂

开 本：787×1092 1/16 印张：22.875 字数：571 千

版 次：2002 年 8 月第 1 版第 1 次印刷

印 数：1~5000 册

定 价：34.00 元

版权所有 盗版必究

序

《基础化学实验技术》这一新版教材是我校基础化学实验课程体系和教学内容改革的重要成果之一，是化学教研室老师们多年辛勤耕耘的收获。我相信本书的出版，不仅对基础化学实验，而且对相关学科的科研和教学都将产生积极的促进作用。在此谨向本书的编者表示祝贺和感谢！

本书把普通化学实验、分析化学实验、有机化学实验和物理化学实验综合起来以建立基础化学实验课程的新体系。实践证明，这一探索是成功的，并已获得多项奖励和有关部门的肯定。我想从植物营养专业的角度就本书在科研和教学中的作用谈一点个人意见。

本书一个突出的优点是其基础性。我校自然科学范畴的农科与非农科专业的基础化学实验技术都浓缩到或基本浓缩到本书中了。它突破了长期以来按化学学科门类划分相应的实验技术的传统模式，整合为一门基础化学实验技术，明显地体现了为各有关专业提供必需的化学实验技术这一基础性，这是该书编者长期以来注意了解各有关专业的需求以及主动参与各有关专业科研的结果，表明编者对现代科学互相渗透这一大趋势，尤其是基础学科——化学与我校各相关专业的渗透、结合有较深的理解，也是我校校训中“求实创新”精神在教材建设和学科建设中的生动体现。

本书不仅在体系框架方面，而且在内容选择和安排方面，也体现出与各有关专业相结合这一特点。比如，废定影液中金属银的回收、人发中锌的测定、含铬废水的处理、从茶叶中提取咖啡因、从槐花米中提取芦丁等内容与环境保护、食物链、资源综合利用都有密切关系，与我校大多数专业也都有密切关系。

本书是一本关于实验技术的书，但它对理论研究的作用尤其值得有关专业教师的重视。现代科学发展的一个特点是：研究与应用、理论与实验的关系越来越密切，在进行一些理论研究时，常常需要实验数据的支持。比如，在控释肥课题中进行木素衍生物的活化机理研究时，就需要进行络合常数等多项测定。像我这类非化学专业出身的人，将从本书中获得不少的帮助和便利。

作为一本教学改革探索的新教材，本书存在这样或那样的缺点、不足是难以避免的，我希望在今后的教学实践中本书不断改进，为教学和科研作出更大贡献。

华南农业大学

廖宗文

2001.10

前 言

本书是根据最新的高等农业院校普通化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学实验教学大纲和教学基本要求编写的,它将四门化学实验课程统一起來,旨在建立基础化学实验课程的新体系。内容包括化学实验的基础知识;常用仪器简介;化学实验的基本操作技能;物质的制备、分离与纯化实验技术;物质的合成实验技术;验证性实验技术;化学常数测定实验技术;滴定分析和质量分析实验技术;仪器分析实验技术;综合性、设计性和研究性实验技术等 10 部分共 80 个实验。对各个实验内容,力求做到原理叙述简明准确,操作步骤切实可行。为了减少对环境的污染和增强环境保护意识,有些实验为微型实验或增加微型操作步骤。微型实验是近年来国内外迅速发展的一种实验方法和技术,它具有节省经费和时间、现象明显、效果良好、减少污染、安全、轻便等优点,因此越来越受到关注和被采用。在内容的安排上,着重介绍化学实验的基础知识和基本操作技能,并运用到各部分实验中去,力求把化学物质的“结构—性质—应用—制备—提纯—测定”的关系完整地传授给学生。本书适用于高等农业院校和其他院校非化学专业的本科学生,书中所有单位均采用法定计量单位。

基础化学实验是高等农业院校的一门重要基础实验课程,是实践性环节的重要一环,它对培养高级农业科技人才起着重要的作用。基础化学实验课程体系和教学内容的改革经过 7 年的研究与实践,获得了 2000 年华南农业大学优秀教学成果一等奖和 2001 年广东省优秀教学成果二等奖,本书是研究成果之一。在本书编写过程中,既注意本课程的系统性、科学性和先进性,又考虑与化学理论课程相适应、与农科各专业相关联及有利于学生的素质教育、能力培养和个性发展,使学生通过该课程的学习和实践,对化学实验的基础知识和基本操作技能有一个全面的认识和整体的训练,提高科学素质和创新能力。

本书由华南农业大学罗志刚主编,参加编写的教师有(以章节先后为序):罗志刚(编写前言、绪论、第三部分及第二部分的第三节、第十二节)、周晓华(编写第一部分、第九部分及第二部分的第一节、第四节、第十节、第十一节、第十二节)、赵颖(编写第四部分和第五部分)、黄鹤(编写第六部分)、王瑞芳(编写第七部分及第二部分的第二节、第五节、第六节、第七节、第八节、第九节)、林祖兴(编写第八部分)、何庭玉(编写第十部分),全书由罗志刚统一整理定稿。

本书是华南农业大学“九五”规划教材,在编写和出版中得到了学校的大力支持。教务处处长陈羽白同志和教材科科长姜庭红同志付出了辛勤的劳动;理学院应用化学系的教师提出了许多宝贵的意见;农业化学家、中国土壤学会土壤肥料科技推广普及委员会副主任、土壤学报编委、科技部高技术研究中心“科技经济专家委员会”专家、华南农业大学博士生导师廖宗文教授对本书的编写给予了热情的支持,提出了许多建设性的意见,并在百忙之中为本书作序;在此一并向他们致以衷心的感谢。

由于编者水平有限,不妥之处在所难免。敬请读者批评指正。

编 者

2001 年 11 月于广州

目 录

绪论	1
一、基础化学实验的课程体系和教学内容	1
二、基础化学实验的性质、任务和作用	1
三、基础化学实验的学习要求和教学方法	2
第一部分 化学实验的基础知识	3
概述	3
第一节 实验室规则及安全知识	3
第二节 化学试剂简介	6
第三节 纯水的制备、检验及选用	8
第四节 试样的采集和处理	10
第五节 误差分析和数据处理	14
第二部分 常用仪器简介	24
第一节 玻璃仪器及器皿用具	24
第二节 恒温槽和贝克曼温度计	35
第三节 酸度计	41
第四节 分光光度计	43
第五节 旋光仪	46
第六节 折光仪	49
第七节 电导率仪	53
第八节 电位差计	56
第九节 古埃磁天平	60
第十节 气相色谱仪	63
第十一节 高效液相色谱仪	66
第十二节 原子吸收分光光度计	67
第十三节 气压计	69
第三部分 化学实验的基本操作技能	71
概述	71
第一节 玻璃仪器的洗涤和干燥	71
第二节 加热和制冷	73
第三节 玻璃工操作	78
实验1 玻璃管、棒的加工	79
第四节 试剂的取用	80
第五节 气体的发生、净化、干燥和收集	81

第六节 称量	84
实验 2 分析天平称量练习	89
第七节 液体体积的度量	90
实验 3 量器的校正	94
第八节 溶解、结晶与固液分离	96
第九节 蒸馏与分馏	101
第十节 萃取	108
第十一节 升华	111
第十二节 色谱	112
第十三节 化合物物理常数的测定	117
实验 4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备、提纯和结晶水测定 (综合实验)	125
第四部分 物质的制备、分离与纯化实验技术	128
概述	128
实验 5 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备与纯化	128
实验 6 NaCl 的提纯	129
实验 7 SnI_4 的制备	132
实验 8 硫代硫酸钠的制备	134
实验 9 从软锰矿中制备高锰酸钾	136
实验 10 从果皮中提取果胶	137
实验 11 从茶叶中提取咖啡因	138
实验 12 从槐花米中提取芦丁	140
实验 13 铁屑—硫酸亚铁铵—三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备及配离子电荷 的测定 (综合实验)	142
第五部分 物质的合成实验技术	146
概述	146
实验 14 乙酸乙酯的合成	146
实验 15 苯甲酸的合成	149
实验 16 乙醚的合成	151
实验 17 乙酰水杨酸的合成 (半微量)	153
实验 18 正溴丁烷的合成	155
实验 19 正丁醛的合成	158
实验 20 邻、对硝基苯酚的合成	159
实验 21 苯甲醛歧化制备苯甲酸和苯甲醇及产物的分离纯化 (设计实验)	162
第六部分 验证性实验技术	164
概述	164
实验 22 常见无机离子的鉴定	164
实验 23 有机化合物的主要性质	179
实验 24 化学反应速率和化学平衡	188
实验 25 电解质溶液	192

实验 26	氧化还原反应	194
实验 27	配位化合物	197
实验 28	胶体	201
实验 29	物质的分离、鉴定和性质比较 (设计实验)	204
第七部分	化学常数测定实验技术	205
概述		205
实验 30	排水集气法测定金属的摩尔质量	205
实验 31	凝固点降低法测定化合物的摩尔质量	207
实验 32	量热法测定化合物的燃烧热	210
实验 33	挥发性双液系 $T-x$ 图的绘制	216
实验 34	动态法测定液体的饱和蒸气压	219
实验 35	目视比色法测定弱电解质的离解常数	223
实验 36	电导法测定弱电解质的离解常数	225
实验 37	分光光度法测定配合物的稳定常数	227
实验 38	离子交换法测定难溶电解质的溶度积常数	231
实验 39	气相色谱法测定二组分液体混合物的活度系数	233
实验 40	反应级数与活化能的测定	235
实验 41	旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	238
实验 42	过氧化氢催化分解反应速率常数的测定	241
实验 43	电池电动势的测定和应用	245
实验 44	电动势法测定化学反应的热力学函数	250
实验 45	最大泡压法测定溶液的表面张力	253
实验 46	电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度	257
实验 47	界面电泳法测定溶胶的电动电势	259
实验 48	古埃法测定配合物的磁化率	263
实验 49	电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数 (设计实验)	269
第八部分	滴定分析和质量分析实验技术	272
概述		272
实验 50	滴定分析基本操作练习	273
实验 51	甲醛法测定铵盐的含氮量	276
实验 52	莫尔法测定氯化物中的氯	277
实验 53	EDTA 法测定天然水中的钙、镁	279
实验 54	重铬酸钾法测定亚铁盐中的铁	281
实验 55	高锰酸钾法测定过氧化氢	282
实验 56	高锰酸钾法测定水质化学耗氧量	284
实验 57	碘量法测定胆矾中的铜	286
实验 58	碘量法测定葡萄糖	288
实验 59	质量法测定钾肥的含钾量	290
实验 60	质量法测定氯化钡中的钡	291

实验 61 乙酰水杨酸的测定 (设计实验)	293
第九部分 仪器分析实验技术	294
概述	294
实验 62 电位滴定法连续测定混合液中的氯和碘	295
实验 63 氟离子选择性电极测定饮用水中的氟	300
实验 64 电导法测定水的纯度	302
实验 65 分光光度法测定水中的亚硝酸盐氮	304
实验 66 紫外分光光度法测定氯霉素	307
实验 67 原子吸收光谱法测定人发中的锌	308
实验 68 气相色谱法测定食品中的山梨酸和苯甲酸	310
实验 69 高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因	313
实验 70 邻二氮菲分光光度法测定铁的实验条件研究和植物组织总铁量的测定 (综合实验)	315
第十部分 综合性、设计性和研究性实验技术	319
概述	319
实验 71 二草酸合铜(II)酸钾的制备和组成测定 (综合性实验)	319
实验 72 含铬废水的处理 (综合性实验)	321
实验 73 废定影液中金属银的回收 (综合性实验)	324
实验 74 肉桂皮中香精油的提取和鉴定 (综合性实验)	325
实验 75 氯化镍氨的制备、组成分析及物性测定 (综合性实验)	327
实验 76 磷酸二氢钠和磷酸氢钠混合物中各组分的测定 (设计性实验)	330
实验 77 萘在环己烷和甲苯中溶解度的测定 (设计性实验)	332
实验 78 乙酸丁酯的合成及纯化 (设计性实验)	334
实验 79 废锌锰干电池的综合利用研究 (研究性实验)	335
实验 80 聚合物胶粘剂的制备及性质测定 (研究性实验)	336
附录	338
附录 1 基本物理常数	338
附录 2 不同温度下水的饱和蒸气压	339
附录 3 不同温度下水的密度	339
附录 4 不同温度下水的粘度	341
附录 5 不同温度下水和空气界面上的表面张力	341
附录 6 不同温度下水和乙醇的折光率	342
附录 7 一些有机化合物的折光率及温度系数	342
附录 8 不同温度下一些液体的密度	343
附录 9 理论纯水的电导率及换算因数	343
附录 10 KCl 溶液的电导率	344
附录 11 不同温度下 HAc 的极限摩尔电导率	344
附录 12 强电解质的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$	345
附录 13 标准电极电位及其温度系数	345

附录 14	饱和标准电池在 0~40℃ 内的温度校正值·····	347
附录 15	一些离子在水溶液中的极限摩尔电导率 ·····	347
附录 16	气相色谱中常用固定液 ·····	348
附录 17	气相色谱中常用载体 ·····	350
附录 18	我国有毒化学品优先控制名单及排序 ·····	350
附录 19	致癌的化学物质 ·····	351
附录 20	元素的相对原子质量 (以 ¹² C-12 为基准) ·····	352
参考文献	·····	354

绪 论

综观自然科学的发展，几乎每一理论的突破、每一定律的创立、每一成果的获得，都离不开实践，尤其是化学，更是一门实践性很强的科学。通过化学实验发展了化学理论，而化学理论的发展，又促使化学实验技术向更高的要求、更强的手段迈进。

一、基础化学实验的课程体系和教学内容

基础化学实验包含普通化学实验、分析化学实验、有机化学实验和物理化学实验，是农科专业必修的一门重要基础实验课程，是实践性环节的重要一环。它以介绍化学实验的原理和方法为主要内容，以实际操作为主要手段，以培养操作技能和创新精神为主要目标。通过基本操作技能的训练，使学生学会和掌握化学实验的各种基本操作技能，提高动手能力，为将来从事科学研究奠定基础；通过物质的制备、分离、纯化和物质的合成实验，学会从农林产品或天然产物中分离和提纯各种有效成分，学会制备和合成自然界难以获得或不存在的物质；通过验证性实验，验证化学的理论和物质的化学性质，总结出化学的原理和规律；通过化学常数测定实验，学会和掌握各种数据的测定原理和方法及仪器的使用，并对数据进行分析处理，进而得出相关的原理、定律或结论；通过滴定分析和质量分析实验，学会和掌握定量分析的原理和方法及分析结果的表达，并培养正确、规范的操作；通过仪器分析实验，了解分析仪器的发展和应用，学会和掌握有关仪器的工作原理和使用方法，并进行测定，从而对物质作出定性或定量分析；而综合性、设计性和研究性实验，更注重与实际应用的结合，使实验赋予综合性、思考性和启发性，有助于培养学生发现问题、分析问题、解决问题的综合能力和创新精神，也适应学生的个性发展。总之，通过本课程的教学，使学生获得化学实验的基础知识、基本理论和基本技能，对化学物质的“结构—性质—应用—制备—提纯—测定”的关系有一个整体和全面的认识，并培养学生的科学精神、思维方法和创新能力，为学习专业课程和将来从事科学研究打下坚实的基础。

二、基础化学实验的性质、任务和作用

基础化学实验是一门实践性课程，实践告诉我们，通过实验发现和发展了理论，又通过实验检验和评价理论，因此化学实验和化学理论是相辅相成的。当今的大学教育，是要在坚持知识、素质、能力辩证统一的同时，更加注重素质教育，注重学生创新能力的培养，注重学生个性的发展，培养基础扎实、知识广、素质高、能力强的适应 21 世纪发展需要的专门人才。因此，该课程的主要任务是开拓学生的智能，培养学生严肃、严谨、严格、严密的科学精神和态度，良好的实验素养和动手能力。通过该课程的教学，使学生的思维方法和操作技能得到训练，学会对实验现象、数据、结果进行观察分析、归纳总结和联想演绎，提高发现问题、分析问题、解决问题的综合能力和独立工作能力，培养创造性

思维和创新能力。

基础化学实验内容丰富广泛，有不少内容直接与工农业生产实践相联系。有常温下操作，也有高温或低温下操作；有常量实验，也有半微量或微量实验；有常规实验，也有微型实验；有传统实验，也有近代实验。通过实际操作，学生能全面学习和掌握各种技能并从中受到启迪，为将来从事科学研究奠定基础。

三、基础化学实验的学习要求和教学方法

要学好做好基础化学实验，首先要明确学习目的和意义，其次要掌握学习方法。实验前做好预习，了解实验原理、方法和有关实验技术在操作步骤中的具体运用，了解实验的重点和难点并知道要做好该实验需要注意的具体问题。实验预习不是看一遍就可以的，因为学生以往未接触过这些内容，因此要将以上问题写成预习报告，带着这些问题来做好实验，这样才能在规定时间内顺利完成全部实验内容，收到更好的效果。实验中要有操作的积极性和主动性，并正确、规范地进行操作和使用仪器，想办法解决操作中的具体问题，认真、细致地进行观察并及时、准确地将实验现象、数据、结果记录下来。实验后根据实验记录实事求是地写出实验报告，归纳总结实验现象和数据，分析讨论实验结果和问题，并作出相应的结论，还可以提出实验意见或建议。在教学上，则应使学生明确实验原理和方法及实验技术在操作步骤中的具体运用，注意基本操作技能的培养，启发学生的思维，发挥学生的主观能动性。使学生通过该课程的学习和实践，具备一定的化学实验素质和创新能力，了解化学与其他学科，尤其是农林科学、生物科学、食品科学、环境科学、材料科学、能源科学、医药科学的关系，以便在一定程度上从分子水平去观察分析和研究解决本学科的各种现象和问题。

第一部分 化学实验的基础知识

概 述

化学是一门实验科学，学习化学必须要做化学实验。通过实验，可以直接获取大量化学事实，加深对相关原理知识的理解和掌握，并能系统规范地掌握进行化学实验所必需的基本操作技能。因此，化学实验室是重要的实验学习场所。

化学实验室里存有各种实验必需的药品和仪器，所以常常潜藏着诸如着火、爆炸、中毒、灼伤和割伤等安全隐患。这就要求实验者必须具备必要的安全知识，尽可能避免事故的发生，万一发生事故也能及时妥善处理。

化学实验离不开试剂和水，不同实验所需试剂和水的规格也不尽相同，科学合理地选用适当的规格，不仅不会影响实验结果，反而可以节约成本，避免不必要的浪费。

在诸多仪器分析方法中，要求试样必须具有代表性且呈一定的状态，所以采集后的待测试样(尤其是天然试样)必须进行预处理方能测试。预处理的好坏直接关系到分析结果的准确度。这就要求实验者必须掌握有关试样预处理的原则和方法。

通过实验测试获得大量的实验数据，如何进行数据分析和处理，从而得出合理的结论，也是实验者必须学习和掌握的。

综上所述，在进入实验室开始实验之前，首先必须具备一定的化学实验基础知识，这样才能保证化学实验过程安全、使用合理、处理得当和结论正确。

第一节 实验室规则及安全知识

一、实验室规则

(1) 实验前要认真预习有关实验的全部内容，并写好预习报告。通过预习，明确实验目的和要求及实验的基本原理、步骤和有关操作技术，熟悉实验所需的药品、仪器和装置，了解实验中的注意事项。

(2) 实验时要遵守操作规则，遵守一切安全措施，保证实验安全进行。

(3) 遵守纪律，不迟到，不早退，保持室内安静，不大声谈笑，不擅离实验岗位，不许在实验室内嬉闹及恶作剧。实验室内禁止吸烟，禁止饮食。损坏物品要如实登记，出了问题或发生意外事故，必须报告指导教师及时解决处理。

(4) 公用药品、仪器和工具，应在指定地点使用，用后立即复位并保持其整洁。使用

水、电、酒精、煤气和试剂药品应本着节约的原则。

(5) 实验时要集中注意力,认真操作,仔细观察,积极思考,实验中的现象和数据要及时、如实详细地记录在记录本上,不得编造和涂改。

(6) 未经教师允许不得乱动精密仪器,使用时要爱护。使用后要在登记本上登记,并经教师检查。如发现仪器损坏,要及时报告教师。

(7) 随时注意工作区的整洁,做到台面、地面、水槽和仪器干净,火柴梗、废物等应随手放入废物缸中,不得丢入水槽,以免堵塞。实验完毕应将玻璃仪器洗净收好,抹净实验台面,整理好试剂药品,将实验记录交指导教师审阅,签字后方可离开。

(8) 实验后值日生负责打扫和整理实验室,检查水、电、煤气和门窗是否关好,以保证安全。

二、化学实验室安全知识

化学实验室是学习、研究化学的重要活动场所。在实验中会经常接触各种化学药品、各种电子仪器及玻璃仪器。因此,化学实验室常常潜藏着诸如爆炸、着火、中毒、灼伤和割伤等危险,因此,实验者必须像重视实验内容一样认真阅读教材中有关的安全指导。事实证明,只要实验者思想上高度重视,并且具备必要的安全知识,听从教师的指导,遵守操作规程,事故是可以避免的。即使万一发生事故,只要事先掌握一般救护措施,就能及时妥善处理而不至造成严重后果。反之则随时都有可能发生事故。下面仅对基础化学实验中常见事故的预防和处理作简要介绍。

1. 着火的预防及处理

着火是化学实验室里容易发生的事故。大多数着火是由于加热或处理低沸点有机溶剂(如乙醚、石油醚、乙醇、二硫化碳、苯、丙酮等)时操作不当引起的。为预防火灾,应遵守以下几点:

(1) 实验室不能保存大量易燃溶剂,少量的也必须密封,不能用敞口容器盛装易燃物。易燃物必须置于阴凉处,并注意远离火源、热源及电源。

(2) 使用或倾倒易燃或易挥发溶剂时必须熄灭火源,不能用明火直接加热易燃性溶剂,应根据实验要求及易燃溶剂的特点选择合适的热源(如水浴、油浴、电热套等),远离明火。

(3) 在蒸馏或回流易燃液体时,为防止暴沸及局部过热,瓶内液体不能超过瓶容量的 $\frac{2}{3}$,加热中途不能加入沸石或活性炭,以免液体暴沸冲出着火。

(4) 使用氧气瓶时,不得让氧气大量溢入室内。在含氧量约25%的大气中,物质的燃点比在空气中低得多,且燃烧剧烈,不易扑灭。

实验室如果着火,应沉着镇静及时地采取措施,防止火势蔓延。首先立即切断电源,移开未燃着的有机物和易燃易爆物,然后,根据火势大小采取不同的扑灭办法。

化学实验室一般不用水灭火!因为水能和一些药品发生剧烈反应,用水灭火时会引起更大的火灾甚至爆炸,并且大多数有机溶剂不溶于水且比水轻,用水灭火时有机溶剂会浮在水面上,反而扩大火场。化学实验室常用的灭火器材主要有沙箱、灭火毯、二氧化碳灭

火器和泡沫灭火器等。

二氧化碳灭火器是化学实验室最常见最安全的一种灭火器。灭火器内贮有压缩的二氧化碳气体。使用时，一手提灭火器，一手握在喷二氧化碳的喇叭筒把手上（不能手握喇叭筒！以免严重冻伤），打开开关，二氧化碳即可喷出。这种灭火器灭火后危害小，特别适用于油脂、电器及其他较贵重仪器着火时灭火，但不能扑灭金属着火。

泡沫灭火器是由 NaHCO_3 与 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液作用产生 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 CO_2 泡沫，灭火时泡沫把燃着物包住，与空气隔绝而灭火。因泡沫能导电，不能用之扑灭电器着火，且灭火后污染严重，火场清理麻烦，因此，除非不得已最好不用。

使用灭火器灭火都是从火的周围开始向中心扑灭。

地面或台面着火，如火势不大，可用淋湿的抹布或细砂灭火；对容器中发生的局部小火，可用石棉网、表面皿或湿抹布等盖灭；身上着火，切勿在实验室内乱跑，化纤织物最好立即脱除，一般小火可用湿抹布、石棉布等包裹使火熄灭。若火势大，可就近打开水龙头用水浇灭，必要时就近卧倒打滚以灭火。

2. 爆炸的预防

实验时，仪器堵塞或装配不当；减压蒸馏使用不耐压的仪器；违章使用易爆物（如硝酸盐、重氮盐、叠氮化物、芳香族多硝基化合物、硝酸酯等）；反应过于猛烈，难以控制；易燃易爆气体大量逸入空气中，以上情况，都有可能引起爆炸。为防止爆炸事故，应注意以下几点：

（1）取出的易燃易爆试剂药品不得随便倒入储备瓶中，更不能随手倾入下水道，否则有爆炸危险。应征求教师意见后加以处理。

（2）常压操作时，切勿在封闭系统中进行加热或反应。反应进行中，必须经常检查装置各部分有无堵塞现象。

（3）做减压实验时，应使用防护屏或戴防护面罩

（4）使用和制备易燃易爆气体（如 H_2 、乙炔等）时，必须在通风橱内进行，并不得在附近点火。 H_2 在点燃前必须检验纯度；银氨溶液不能久存，因久置后也易爆炸；使用乙醚时，不能有过氧化物存在，如发现有过氧化物应立即用硫酸亚铁除去；对易爆固体，如苦味酸金属盐、三硝基甲苯、某些强氧化剂及其混合物等，不能重压、撞击或研磨。

3. 中毒的预防和处理

化学药品大多具有不同程度的毒性，产生中毒的原因主要是皮肤、呼吸道或伤口接触有毒药品。为防止中毒，应注意以下几点：

（1）产生有毒有刺激性气体的反应必须在通风橱内进行。

（2）有毒药品不能接触皮肤、五官或伤口。不允许用手直接取固体药品。

（3）实验后残液应倒入废液杯中，不能随意倒入下水道，以免污染环境。未用完的有毒药品应交给教师处理，不得带出实验室。

（4）严禁在酸性介质中使用氰化物。

（5）金属汞易挥发，它通过人的呼吸进入体内，逐渐积累而引起慢性中毒，故不能将汞洒落在台面或地上。一旦洒落，必须尽可能收集起来，并用硫磺粉盖在洒落的地方，使

之转化成不挥发的硫化汞。

(6) 禁止用口吸吸管移取有毒或有腐蚀性的液体, 禁止冒险品尝药品试剂, 不能用鼻子直接闻气体, 应用手向鼻孔扇入少量气体。

(7) 实验室内禁止吸烟进食, 禁止赤膊、穿拖鞋。

实验中一般药品溅到手上, 通常用大量水冲洗, 如果毒物进入口内, 可把 5~10 mL 稀硫酸铜溶液加入一杯温水中, 内服后, 用手指伸入咽喉部促使呕吐; 如果吸入有毒气体中毒, 则将中毒者移到室外通风处, 解开衣领及钮扣。对吸入少量氯气或溴气者, 可用碳酸氢钠溶液漱口。中毒严重者, 应立即送医院处理。

4. 化学灼伤和割伤的预防及处理

皮肤接触了高温(如热的物体、火焰、蒸气)、低温(如固体 CO_2 、液氮)和腐蚀性物质(如强酸、强碱、溴)等都会造成灼伤。因此实验时要避免皮肤与上述能引起灼伤的物质接触。取用腐蚀性化学药品时, 应戴橡胶手套和防护眼镜。

实验中, 如被酸或碱灼伤, 应立即用大量水冲洗。酸灼伤用质量分数为 1% 的碳酸氢钠溶液冲洗; 碱灼伤则用质量分数为 2% 的醋酸或质量分数为 1% 的硼酸溶液冲洗, 最后用水冲净。严重者还要消毒灼伤处, 涂上软膏送医院处理。

如被溴灼伤, 应立即用质量分数为 2% 的硫代硫酸钠溶液洗至伤处呈白色, 然后用甘油加以按摩。

如被灼热物烫伤, 应立即将伤处用水冲淋, 在伤处涂以正红花油, 然后擦一些烫伤软膏。若烫伤严重, 应马上送医院处理。

在切割玻璃管或向塞子中插温度计、玻璃管等物品时很容易发生割伤。切割玻璃管后, 玻璃管的锋利切口必须在火中烧圆, 管壁上用水或甘油润湿后, 用布包住用力部位轻轻旋入, 不能大力强行连接。一旦发生割伤, 若伤势不重, 应先取出伤口上的碎片, 用蒸馏水冲洗伤口并挤出一点血, 涂上红汞水或贴创可贴。如割伤严重出血多, 应先止血, 抬高出血部位, 马上送医院处理。

5. 实验室医药箱

实验室常用的急救药品和器具有: 医用酒精、碘酒、红药水、紫药水、止血粉、创可贴、烧烫伤药膏、万花油、质量分数为 2% 的醋酸、质量分数为 1% 的硼酸、质量分数为 1% 的 NaHCO_3 溶液、质量分数为 2% 的硫代硫酸钠溶液, 医用镊子、剪刀、纱布、药棉、棉签和绷带等。

第二节 化学试剂简介

化学试剂的种类很多, 世界各国对化学试剂的分类和分级的标准不尽相同, 国际纯应用化学联合会(IUPAC)对化学标准物质的分级也有规定, 见表 I-1。表中 C 级和 D 级为滴定分析标准试剂, E 级为一般试剂。我国化学试剂的产品标准有国家标准(GB)、化工部标准(HG)及企业标准(QB)三级。目前部级标准已归纳为专业(行业)标准(ZB)。近年来, 陆续有一些试剂的国家标准在建立或修订中, 与国际标准开始接轨。

表 I-1 IUPAC 对化学标准物质的分级

A 级	相对原子质量标准
B 级	和 A 级最接近的基准物质
C 级	含量为 $100 \pm 0.02\%$ 的标准试剂
D 级	含量为 $100 \pm 0.05\%$ 的标准试剂
E 级	以 C 级或 D 级的标准进行的对比测定所得纯度或相当于这种纯度的试剂, 比 D 级的纯度低

一、化学试剂的种类

我国化学试剂按用途分为标准试剂、一般试剂、专用试剂、指示剂、高纯试剂、有机合成基础试剂、生化试剂和临床试剂等很多种, 这里简要介绍其中几种。

1. 一般试剂

一般试剂是实验室最普遍使用的试剂, 包括通用的一、二和三级 (四级试剂已很少见) 试剂及生化试剂等。一般试剂的分级、标志、标签颜色及主要用途列于表 I-2。

表 I-2 一般试剂的级别及应用范围

级 别	中 文 名 称	英文符号	标签颜色	应 用 范 围
一级	优级纯	G.R.	深绿色	精密分析实验
二级	分析纯	A.R.	金光红色	一般分析实验
三级	化学纯	C.P.	中蓝色	一般化学实验
生化试剂	生化试剂 生物染色剂	B.R.	咖啡色 玫红色	生物化学实验

表中所列标签颜色为国家标准《化学试剂包装及标志》(GB15346—1994) 中所规定, 另外还规定基准试剂标签颜色使用浅绿色, 其他类别的试剂均不能使用上述六种颜色。

2. 标准试剂

标准试剂是衡量其他物质化学量的标准物质。标准试剂的特点是主体含量高而且准确可靠, 其产品一般由大型试剂厂生产, 并按国家标准进行检验。

3. 高纯试剂

高纯试剂其主体含量与优级纯试剂相当, 杂质含量比优级纯和标准试剂低, 而且规定检测的杂质项目比同种优级纯或基准试剂多一至两倍。高纯试剂也属于通用试剂, 例如 HCl 、 HClO_4 、 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 Na_2CO_3 、 H_3BO_3 等。高纯试剂主要用于微量或痕量分析中。

4. 专用试剂

专用试剂是指具有专门用途的试剂。与高纯试剂相似, 专用试剂不仅主体含量较高, 而且杂质含量很低, 与高纯试剂不同的是, 在特定的用途中有干扰的杂质成分只须控制在不致产生明显干扰的限度以下。各类仪器分析法所用试剂如色谱分析标准试剂、核磁共振波谱分析专用试剂以及紫外红外光谱纯试剂等均是专用试剂。

二、试剂的选用

化学试剂的纯度对化学实验结果影响很大。不同的实验对试剂纯度的要求也不相同。例如在一般的分析工作中,二、三级试剂已能很好地满足需要。由于不同规格的同一种试剂价格相差很大,因此不要盲目追求高纯度试剂,以免造成浪费。在能满足实验要求的前提下,选用试剂的级别应就低而不就高,试剂的选用应注意以下几方面:

(1) 滴定分析中常用的标准溶液,一般先用分析纯试剂粗略配制,再用工作基准试剂标定。在对分析结果要求不很高的实验中也可用优级纯或分析纯试剂替代基准试剂。滴定分析中所用的其他试剂一般为分析纯。

(2) 仪器分析实验中一般使用优级纯、分析纯或专用试剂,测定痕量成分时则选用高纯试剂。

(3) 很多试剂就主体含量而言,优级纯和分析纯相同或相近,只是杂质含量不同。如果实验对所用试剂的主体含量要求高,则应选用分析纯试剂;如果对试剂杂质含量要求严格,则应选用优级纯试剂。

(4) 如果现有试剂纯度不能达到某种实验要求时,常常进行一次至多次提纯后再使用。常用的提纯方法有蒸馏法(液体试剂)和重结晶法(固体试剂)。

第三节 纯水的制备、检验及选用

一、纯水的规格

化学实验中所用的水必须是经过纯化的水。实验要求不同,对水质的要求也不相同。所以应根据所做实验对水质的要求合理选用适当规格的纯水。我国国标 GB6682—1992《实验室用水规格》中规定了实验室用水的规格、等级、制备方法、技术指标及检验方法。表 I-3 所示为实验室用水级别及主要技术指标。

表 I-3 实验室用水级别及主要技术指标

指标名称	一级	二级	三级
pH 范围 (25℃)	—	—	5.0~7.5
电导率 (25℃)/(mS·m ⁻¹)	≤0.01	≤0.10	≤0.50
可氧化物质 (以 O ₂ 计)/(mg·L ⁻¹)	—	<0.08	<0.4
蒸发残渣 (105±2℃)/(mg·L ⁻¹)	—	≤1.0	≤2.0
吸光度 (254nm, 1cm 光程)	≤0.001	≤0.01	—
可溶性硅 (以 SiO ₂ 计)/(mg·L ⁻¹)	<0.01	<0.02	—

二、纯水的制备方法

一级水:基本不含有溶解或胶态离子及有机物。可用二级水进一步处理而制得。例如

可用二级水经蒸馏、离子交换混合床和 $0.2\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤方法来制取。一级水主要用于有严格要求的分析实验, 包括对微粒有要求的实验, 如高效液相色谱分析用水。

二级水: 可含有微量的无机、有机或胶态杂质。可用多次蒸馏或离子交换等方法制备。二级水主要用于无机痕量分析实验, 如原子吸收光谱分析、电化学分析实验等。

三级水: 可用蒸馏、去离子(离子交换及电渗析法)或反渗透等方法制取。三级水是实验室最普遍使用的水, 用于一般化学实验。由于过去多采用蒸馏法制备, 所以通常把三级水称为蒸馏水。蒸馏法设备简单、成本低、易于操作, 但能耗高、产率低, 只能去除水中非挥发性杂质, 目前多使用离子交换法和电渗析法(或反渗透法)来制备三级水。

离子交换法制取的纯水去离子效果好, 也叫去离子水。目前多采用阴阳离子交换树脂的混合床装置来制备。此法制备的纯水纯度高、产量大、成本低, 但不能去除非离子态杂质, 而且有微量树脂溶于水。

电渗析法制备纯水是在离子交换技术的基础上发展起来的一种方法, 它是在外电场作用下, 利用阴阳离子交换膜对原水中杂质离子的选择性透过而去除离子态杂质。电渗析器的使用周期比离子交换柱长, 再生处理比离子交换柱简单, 但此法去除杂质效率低, 水质质量较差, 只适用于一些要求不高的实验。

三、纯水的检验

纯水的质量可以通过水质鉴定, 检测水中杂质离子含量的多少来确定。检验的方法有物理方法和化学方法两类。纯水检验一般有如下主要项目:

1. 电导率

电导率是纯水质量的综合指标, 电导率越低, 表示水中的离子越少, 水的纯度越高。25℃时, 一级、二级和三级水的电导率应分别等于或小于 $0.01\ \text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ 、 $0.10\ \text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $0.50\ \text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ 。一、二级水在贮存和与空气接触过程中会吸收 CO_2 以及溶解容器材料而引入杂质, 故应在线测量。

测量一、二级水时, 电池常数为 $0.01\sim 0.1$; 测量三级水时, 电池常数为 $0.1\sim 1$ 。如果电导率仪无温度补偿功能, 则应在测定电导率的同时测量水温, 再根据下式换算成 25℃时的电导率。

$$\kappa_{25} = \alpha_t (\kappa_t - \kappa_{p,t}) + 0.00548 \quad (1-1)$$

式中, κ_{25} 为 25℃ 时被测纯水的电导率, $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$; κ_t 为 t ℃ 时被测纯水的电导率, $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$; $\kappa_{p,t}$ 为 t ℃ 时理论纯水的电导率, $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$; α_t 为 t ℃ 时的换算系数; 0.00548 为 25℃ 时理论纯水的电导率, $\text{mS}\cdot\text{m}^{-1}$ 。 $\kappa_{p,t}$ 和 α_t 可从附录 9 中查得。

如果制备纯水所用原水质量好, 则生产出的纯水可以其电导率作为主要质量指标。

2. pH 值

用酸度计测定与大气相平衡的纯水的 pH 值, 一般为 6 左右。采用简易化学法测定时, 取两支试管, 在其中各加 10 mL 待测水, 于甲试管中滴加 2 滴质量分数为 0.2% 的甲基红, 不得显红色, 于乙试管中滴加 5 滴质量分数为 0.2% 的溴百里酚蓝, 不得显蓝色。

3. 硅酸盐

取 10 mL 待测水于一小烧杯中, 加入 5 mL $4\ \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 5 mL 质量分数为 5% 的钼酸铵, 室温下放置 5 min 后, 加入 5 mL 质量分数为 10% 的 Na_2SO_3 , 观察是否出现蓝

色,如出现蓝色则不合格。

4. Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等金属离子

取 25 mL 待检验水,加一滴质量分数为 0.2% 的铬黑 T 指示剂,加入 10 mL $\text{pH}=10$ 的氨缓冲溶液,如呈现蓝色,说明 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子含量甚微,水质合格;如呈紫红色,说明水质不合格。

5. Cl^- 离子

取 10 mL 水样,加 1 滴 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 HNO_3 和 1 滴 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 AgNO_3 ,不应出现混浊现象。

以上是化学实验常用水水质检验的一般方法。随着分析仪器的的发展,现代分析实验室很容易获得各级水的水质分析结果(如 ICP-MS),便于控制用水质量。

四、纯水的合理选用

化学实验室中所用纯水来之不易,要根据不同的实验要求选用适当级别的纯水。在保证实验要求的前提下,注意节约用水。

在一般化学实验和分析工作中,一般使用三级水,有时需将三级水加热煮沸后使用,特殊情况下也使用二级水。在仪器分析实验和精密物理化学实验中主要使用二级水,有的实验还需使用一级水。

第四节 试样的采集和处理

在实际分析工作中,待分析试样的种类繁多,组成复杂,分析的目的要求也各不相同,因此需全面了解物质分析的一步程序。物质分析的一般程序是:试样的采集、制备、分解、干扰杂质的分离、测定和计算分析等。由于试样的采集、制备及分解处理等过程较为复杂,下面仅就此三方面作简单介绍。

一、试样的采集和制备

分析工作中,常需测定大量物料中某些组分的平均含量。从大量物料中抽取一小部分作为分析材料的过程称为采样。所取的分析材料称为试样或样品。要使分析结果准确可靠,必须要求分析试样具有高度的均匀性和代表性;否则测定结果再准确,也是毫无意义的。因此分析之前必须做好试样的采集、制备和分解工作,即首先按规定和要求从大量物料中采取原始试样,再将其制备和分解成供分析用的分析试样。

(一) 气体和液体试样的采集

一般情况下,气体和液体组成均匀,即使存在浓度差异,也易混匀,故采样方法简单。应注意之处是,采集前必须将采样容器清洗干净,并用被采气体或液体冲洗 3~5 次,然后再取样。采集的气体试样体积不少于 1000 mL,液体试样不少于 500 mL。

对于水样的采集,应根据具体情况采取不同的方法。如采集水管中的水样时,需先放水 10~15 min,然后用洁净试剂瓶盛接水样至满;采集江、河、湖、池中的水样时,首先要根据分析目的及水系具体情况选好采集地点,然后在不同深度取水后混匀,封好,贴上

标签。

(二) 固体试样的采集和制备

固体试样的种类, 根据其特征粗略分为矿石、土壤、粉状松散物料和生物试样等。

1. 矿石试样的采集和制备

矿石(包括钙镁磷肥和钢渣磷肥等)往往是颗粒状且组成不均匀的, 必须按照适当距离从各个不同部位采取多份小样混合后制得矿石试样。试样的多少可由经验公式求出。

$$Q \geq \kappa d^2 \quad (1-2)$$

式中, Q 为应保留试样的最小质量, kg; κ 为缩分常数, 通常在 0.05~1 之间; d 为试样的最大粒度(直径为 d), mm。

取得平均试样后, 需经过多次破碎、过筛、混匀和缩分把矿石试样制备成 100~300 g 的分析试样。

(1) 破碎和过筛。用机械或人工方法把试样逐步破碎, 由于粗细颗粒的化学成分常常不同, 故应将每次过筛后未通过的粗颗粒进一步破碎, 直至全部过筛。不能将粗颗粒弃掉, 否则会影响分析试样的代表性。筛子一般用细铜合金丝制成, 其孔径用筛号表示, 见表 I-4。

表 I-4 标准筛的筛号

筛 号	3	6	10	20	40	60	80	100	120	140	200
筛孔直径/mm	6.72	3.36	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.125	0.105	0.074

(2) 混匀和缩分。试样每经过一次破碎及充分混匀后, 便取出一部分, 继续加以破碎。这种把试样量逐步缩小的过程叫缩分。常用缩分方法为“四分法”, 如图 I-1 所示。将粉碎、混匀后的试样堆成锥形, 略压平, 过锥台中心分成四等份, 弃去任意相对的两份, 这样试样便缩减了一次, 称为缩分一次。每次缩分时试样的粒度与保留的试样量间都应符合式 I-2。

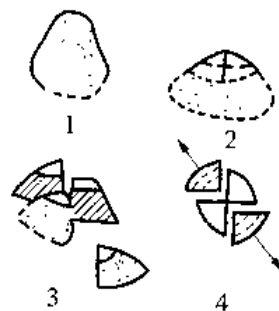


图 I-1 四分法示意图

2. 土壤试样的采集和制备

土壤采样方法主要有以下几种:

(1) 对角线采样法。此法适用于污水灌溉或受污染的水灌溉的田块, 由进水口向对角引一斜线, 将此线三等分, 每等份的中央点作为采样点。

(2) 梅花形采样法。此法适用于面积较小、地势平坦、土壤均匀的田块, 一般采样点在 5~10 个以内。

(3) 棋盘式采样法。此法适用于中等面积、地势平坦而且开阔, 但土壤较不均匀的田块, 一般采样点在 10 个以上。

(4) 蛇形采样法。此法适用于面积较大、地势不平坦、土壤不均匀的田块, 采样点较多。

土壤试样的采样量一般要求为 1 kg。如果土量太多, 可用四分法弃去多余部分。土壤采样方法如图 I-2 所示。

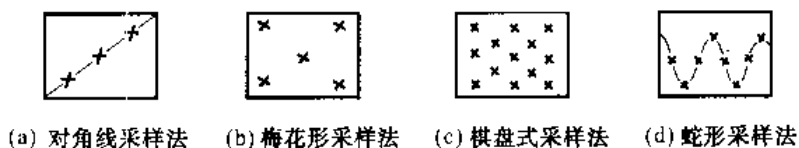


图 I-2 土壤采样方法

土壤试样的制备过程如下:

(1) 风干。除测定游离挥发酚等在土壤中不稳定的组分需用新鲜土样外,多数测定项目可用风干土样。风干的方法是将采回的土壤全部倒在干净的塑料膜或纸上,趁半干状态把土块压碎,除去残根等杂物,铺成薄层,经常翻动,在阴凉处慢慢风干,切忌阳光直接曝晒。

(2) 磨碎与过筛。土样风干后碾碎,过 10 号筛,反复按四分法弃取,最后磨细,全部通过 100 号筛,充分混匀后,装瓶备分析用。

3. 植物试样的采集和制备

植物试样采集时应注意以下几点:

(1) 代表性。选择一定数量的符合多数情况的植株为试样。注意不要选择田埂地边及离田埂地边 2 m 以内的试样。

(2) 典型性。采样部位应能反映所要了解的情况,不能将植株上下部位任意混合。

(3) 适时性。根据需要在植物不同生长发育阶段定期采样。

采样量一般要求有 1 kg 干重。新鲜试样含水量为 80%~90%,应比干试样多 5~10 倍,含水量更高的水果、蔬菜及水生植物还需适量增加。

植株试样采集后如需分不同器官(如叶片、叶柄或茎、果实等)测定,须立即将其剪开,以免养分转运。

植物试样可能由于泥土、施肥、喷药等带来污染,故应在植物组织尚未萎蔫时刷洗,否则易溶养分会从已死的组织中洗出。洗涤方法一般是用湿布仔细擦净表面沾污物。

测定易起变化的成分(如硝态氮、氨基态氮、无机磷、维生素等)须用新鲜试样。鲜样如需短期保存,必须置于冰箱中,测定不易变化的成分常用干燥试样。鲜样洗净后分两步干燥,先放在 80~90℃ 烘箱中烘 15~30 min(松软组织 15 min,致密坚实组织 30 min),然后降温至 60~70℃,逐尽水分,时间视鲜样水分含量而定,一般为 12~24 h。

干燥后试样粉碎全部过筛,通常用筛孔直径为 1 mm 的筛;如称样仅 1~2 g,宜用 0.5 mm 的筛;称样小于 1 g,须用 0.25 mm 的筛。过筛后混匀试样,盛于磨口广口瓶中并贴上试样标签。

4. 动物试样的采集和制备

动物的尿液、血液、脑脊液、唾液、胃液、胆汁、乳液、粪便、毛发、指甲、骨、脏器及呼出的气体等均可作为分析的对象。

采集尿液及血液所用器具事先皆要用稀硝酸浸泡洗净,用蒸馏水洗净烘干。

毛发和指甲采样后用中性洗涤剂处理,经蒸馏水冲洗后,再用丙酮、乙醚、酒精或 EDTA 洗涤。动物的组织和脏器的不同部位成分差别很大,一般先剥去被膜,取纤维组织丰富的部分为试样,应避免在皮质与髓质接合处取样。

二、试样的分解处理

在化学分析中,一般都采用湿法分析,所以试样往往要经过分解处理,使被测组分定量地进入溶液,然后才能进行分析。分解试样要求,一是试样要完全分解,不能损失被测组分;二是试样分解过程中不能带进被测组分和干扰物质。

试样通常分为无机试样和有机试样两大类。对于无机试样的分解处理常用溶解法、熔融法和半熔法;而对有机试样的分解处理常用湿式消煮法和干式灰化法。

(一) 无机试样的分解处理

1. 溶解法

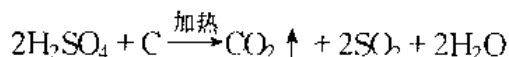
溶解法即用溶剂将试样溶解的方法。对一些水溶性盐类(如醋酸盐、硝酸盐、大部分的氯化物等)可用水作溶剂,而对难溶于水的试样,常用酸碱作溶剂来溶解。常用的酸碱溶剂有:

(1) 盐酸。盐酸是分解试样的重要强酸之一:可溶解置换序中氢以前的金属、多数金属氧化物、碳酸盐和磷酸盐。

(2) 硝酸。硝酸是强氧化剂,除铂、金和少数稀有金属外,浓硝酸几乎可以溶解所有金属及其合金,大多数氧化物、氢氧化物和绝大多数硫化物(HgS 除外)。铁、铬和铝在氧化后会在表面形成一层氧化物膜而钝化,必须加入非氧化性酸如 HCl ,以消除钝化。3 体积 HCl 和 1 体积 HNO_3 的混合酸称为王水,可溶解金、铂等贵金属和 HgS 等硫化物。3 体积 HNO_3 和 1 体积 HCl 的混合酸称为逆王水,也是溶解金属及其矿样常用的混合溶剂。

用 HNO_3 分解试样,溶液中常含有 HNO_3 和氮的低价氧化物,它们常能破坏有机指示剂或显色剂,所以必须煮沸除去。硝酸加过氧化氢是溶解毛发、肉类等有机物的良好溶剂,在生物解剖和制取标本方面常有应用。

(3) 硫酸。硫酸也是重要溶剂之一。它的特点是沸点高(338°C),热浓硫酸具有强脱水氧化能力,故浓硫酸分解试样速度快。并可加热除去对测定有干扰的易挥发性酸(HCl 、 HNO_3 、 HF)和水分,破坏试样中的有机物:



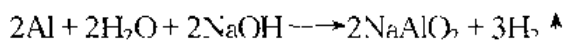
在加热除挥发性酸时,当冒出 SO_2 白烟时就停止加热,以免生成难溶于水的硫酸盐。

(4) 高氯酸。除 K^+ 、 NH_4^+ 等少数离子外,一般金属的高氯酸盐都易溶于水。质量分数为 72% 的高氯酸沸点为 203°C ,热浓高氯酸有强脱水和氧化能力。加热至冒出高氯酸白烟时可除去低沸点酸并破坏有机物。用它分解试样能把 V 、 S 、 Cr 分别氧化成 VO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。

用 HClO_4 分解土壤试样,有助于胶状硅的脱水,并能与 Fe^{3+} 配位,在比色测定 P 中抑制硅和铁的干扰。在 HClO_4 的作用下,用 H_2SO_4 消化土壤试样,有机氮转化生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,加碱蒸馏并以硼酸吸收,再用标准酸滴定,这就是土壤农化中的定氮法。

蒸发 HClO_4 逸出的浓烟会在通风厨中凝聚,要定期用水冲洗,防止凝聚的 HClO_4 受热后与有机物灰尘反应引起燃烧和爆炸。 HClO_4 的价格高和遇有机物易爆现象是它作为溶剂的严重缺陷。

(5) 氢氧化钠和氢氧化钾。体积分数为 20% - 30% 的 NaOH 能分解两性金属铝、锌及两者的有色合金以及它们的氧化物和氢氧化物:



上述反应在银、铂或聚四氟乙烯容器中进行为宜。

此外, 常用的溶剂还有磷酸和氢氟酸。

2. 熔融法

此法是将试样与熔剂在高温下进行复分解反应, 使被测组分转变为可溶于酸或水的形式, 用酸或水浸取时定量进入溶液。熔融法一般用于难以分解的试样的分解。常用熔剂有: 碳酸钠(钾)、氢氧化钠(钾)、过氧化钠和焦硫酸钾($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$)。

3. 半熔法

半熔法又叫烧结法。将混合熔剂同试样在尚未熔融的高温下小心进行烧结(半熔物收缩成整块), 经过一定时间试样分解完全。同熔融法相比, 烧结时温度较低, 不易损坏坩埚, 常用瓷坩埚熔样。

(二) 有机试样的分解处理

动植物的细胞组织及有机物等有机试样, 常用干式灰化法和用沸腾的氧化性或混合酸湿式消煮法进行分解处理。

1. 干式灰化法

干式灰化法是以大气中的氧作氧化剂, 在高温下将有机物燃烧掉, 留下无机残留物, 以供分析。

干式灰化法所用温度和时间, 随分解对象和需测定的项目不同而不同。一般是 500℃ 左右, 2~8 h。近年来, 在改进的方法中还需添加稀 HCl 或热的浓 HNO_3 从器皿中浸提残余物。如测定植物全钙镁, 可采用干式灰化法进行分解处理, 即称取烘干磨细的试样, 放入马福炉在 525℃ 下进行灰化, 约需 1 h, 冷却后, 用 HCl 加热溶解残渣。

若试样为液态或细胞组织, 则需在放入马福炉之前, 轻度加热干燥。马福炉应逐渐升温, 以防试样迅速着火或起泡沫。

2. 湿式消煮法

在湿式消煮法中, 试样用沸腾的氧化性酸或混合酸处理, 将其中的有机物氧化成 CO_2 、 H_2O 及其他挥发性产物, 这些物质被清除后, 留下的便是无机盐或酸。此法常用的是 HNO_3 、 H_2SO_4 和 HClO_4 的不同比例的混合酸, 消煮温度不高于混合酸的沸点。灰分元素不会形成难溶的复杂的硅酸盐。消煮时必须在通风厨中进行, 时间是以溶液透明为止。

此法在动植物的元素分析中应用较广。如动植物全氮的测定通常采用凯氏法, 即用 H_2SO_4 和混合加速剂(如 K_2SO_4 、 CuSO_4 的混合物)消煮试样中有机物和有机含氮化合物, 使之转变成铵盐, 测定含氮量。

在消煮时, 若使用 HClO_4 应特别小心, 不能使 HClO_4 蒸至近干, 否则有猛烈爆炸的可能。全部消煮过程应在通风厨中进行。

第五节 误差分析和数据处理

在实验过程中, 由于测量所用仪器、实验方法乃至实验者本人都不可避免地存在一定

局限性,因此测量值与真实值之间总存在一个差值,这个差值叫做误差。为了得到合理的结果,要求实验者根据误差分析选择合适的实验方法及合适精度的仪器,同时运用误差概念在实验中使误差减至最小,并能对测量的结果进行适当的处理

一、误差的分类

按照误差产生的原因及其性质,可分为系统误差和偶然误差

1. 系统误差

系统误差又称可测误差,其特点是:单向性,即误差的符号和大小恒定或按一定规律变化和重现性,即在相同条件下误差会重复出现。常见的系统误差大致有以下几种:

(1) 仪器误差。由于仪器结构本身的缺点或校正调节不当引起的,如天平零点未调准,温度计、滴定管等刻度不准确,天平砝码磨损或腐蚀等。

(2) 方法误差。这是由于测量方法本身不完善造成的。

(3) 试剂误差。此误差源于试剂不纯,如蒸馏水和试剂中含有被测物或干扰物等

(4) 个人误差。许多测量需要操作者做出判断,如滴定管读数时要估计凹液面的位置,观察滴定终点时溶液颜色的变化等,不同操作者视读习惯及感官不同,由此产生了个人误差。

2. 偶然误差

偶然误差又称随机误差,它是由于某些不固定的、难以控制的偶然因素造成的。其特点是非单向性,即它的大小和正负都不固定。例如测量时温度、湿度、灰尘等影响会引起测量数据的波动,用酸度计等仪器时,电源电压的偶然波动。同一个人对同一仪器作几次读数,也会有不同的读数。偶然误差难以预料和控制,无法校正。但在消除系统误差之后,在同样条件下进行多次测量,测量结果符合正态分布规律。图 1-3 的横轴代表误差大小,以标准偏差 σ 为单位,纵轴代表误差发生的频率。如果用多次测量的数值作图,以横轴表示偶然误差、纵轴表示各偶然误差出现的次数,则可得到图 1-3。

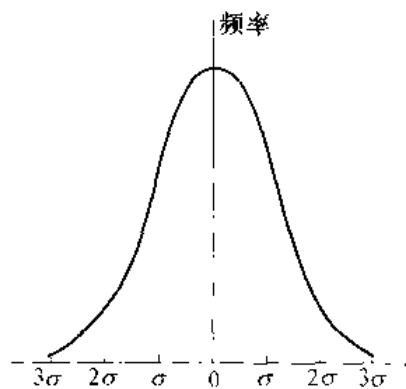


图 1-3 偶然误差的正态分布曲线

由于分析人员粗心或违章操作引起的差错叫过失,不属于误差讨论范畴。如加错试剂,读错体积,溶液溅出,笔误等等。如发现有过失,则该测量值应舍弃。

二、误差的检验和减免方法

1. 系统误差的减免方法

(1) 对照试验

用标准试样或标准方法来检验所选用的分析方法是否可靠,分析结果是否正确。

①用标准试样作对照试验。为消除方法误差,用所选方法对已知组分的标准试样做多次测定,若测定结果符合要求,说明所选方法是可行的。

②用标准方法作对照试验。此法是国标、部标或经典方法与所选用的分析方法对同一

试样进行测定, 比较两和分析方法所得结果, 如果结果符合允许误差范围, 表明所选用的方法可靠。

(2) 空白试验

在没有待测试样的情况下, 按测定条件和分析步骤所进行的测定叫空白试验。它可以检验和消除由试剂和蒸馏水不纯或由仪器引入杂质所产生的系统误差。

(3) 校准仪器

由仪器不准所产生的系统误差可用仪器校正来减免。作精密测量时, 则必须校准仪器。

2. 偶然误差的减免方法

在消除系统误差的前提下, 平行测定次数越多, 平均值越接近真实值, 所以采用多次测定取平均值的方法减少偶然误差。一般平行测定 3~4 次即可, 对结果准确度要求较高的, 可作 5~6 次平行测定, 最多不超过 10 次, 见图 I-4。

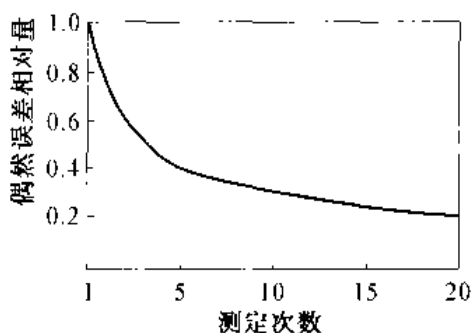


图 I-4 随机误差与测定次数的关系

三、测量的准确度和精密度

1. 准确度

准确度是指测量结果的准确性, 即测量值(x)与真实值(T)之间符合程度, 用误差(E)来衡量。 E 越小表示分析结果准确度越高; 反之, E 越大, 准确度越低。误差有绝对误差(E)和相对误差(E_r)两种, 表示方法如下:

$$E = x - T \quad (\text{I-3})$$

$$E_r = \frac{x - T}{T} \times 100\% \quad (\text{I-4})$$

E 和 E_r 都有正负之分, 正号表示偏高, 负号表示偏低。

2. 精密度

在实际工作中真实值常常是不知道的, 因此无法计算误差, 无法确定分析结果的准确度。在这种情况下分析结果的好坏可用精密度来判断。精密度是指一试样的多次平行测定值之间彼此相符合的程度, 精密度的高低用偏差(d_i)来衡量。偏差越小, 精密度越高, 反之则越低。

$$d_i = x_i - \bar{X} \quad (\text{I-5})$$

式中, x_i 是测量值; $\bar{X}$ 是各测量值的算术平均值。

一组测定值总的精密度, 常用平均偏差、相对平均偏差或标准偏差来表示。

(1) 平均偏差

$$\bar{d} = \frac{\sum |d_i|}{n} \quad (\text{I-6})$$

相对平均偏差

$$\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (\text{I-7})$$

(2) 标准偏差

用数理统计方法处理数据时,常用标准偏差来衡量测量结果的精密度。对有限次 ($n < 20$) 的测量,标准偏差以 S 表示。

$$S = \sqrt{\frac{\sum d_i^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \quad (1-8)$$

标准偏差与平均偏差相比,由于标准偏差是把单次测量值与平均值的偏差先平方再求和,所以它比平均偏差更能灵敏地反映出较大偏差的存在,更能反映出一组测定值的精密度。

相对标准偏差也叫变异系数,用 CV 表示:

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\% \quad (1-9)$$

3. 准确度和精密度的关系

对一组实验数据的评价,既要考虑准确度,又要考虑精密度。准确度和精密度是两个完全不同的概念,既有区别,又有联系。图 1-5 表示两者的关系。没有精密度的准确度是难以想象的,而精密度好并不意味着准确度高。一系列测量值的算术平均值通常并不就是所要测量的真实值,两者之间可能有很大的差别。总之,准确度表示测量的正确性,而精密度表示测量的再现性。图 1-5 中甲的准确度和精密度都很好,测量的系统误差和偶然误差都较小,是一组好的测量数据;乙虽有较好的精密度,只能说明偶然误差小,但存在较大的系统误差;丙的精密度和准确度都很差,可见存在很大的偶然误差和系统误差。

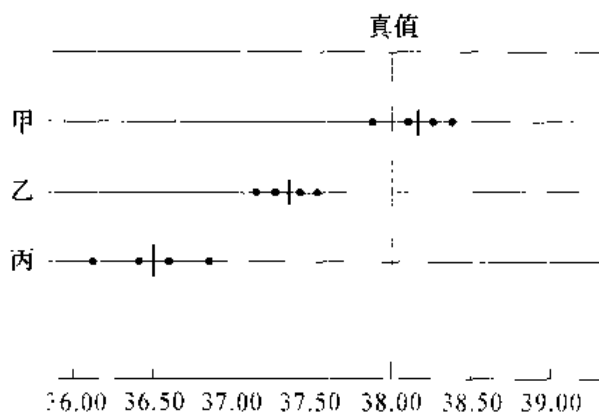


图 1-5 精密度和准确度的关系

四、有效数字及测量结果的正确记录

实验中测量结果应表示为 $\bar{N} \pm \Delta N$ 的形式。例如,用分析天平称量 0.5865 g 样品,差减法称量,得结果为 0.5865 ± 0.0002 g,该结果说明 0.586 是完全准确的,尾数 5 是估计值,是不确定的,它表示了一个范围(3~7)。我们把所有准确数字(即实际测量到的数字)和最后一位估计数字一起叫做有效数字。在记录时,只须记下有效数字,而在计算时,必须先合理保留有效数字位数弃去多余的尾数即进行修约,再进行有效数字的运算取得最后的结果。下面简单介绍一些有关规则。

1. 有效数字的表示方法

(1) 误差或偏差一般保留 1 位有效数字，最多不超过 2 位。

(2) 任何一个物理量的数据，其有效数字的最后一位应和误差的最后一位一致。如 1.35 ± 0.01 是正确的，而 1.3 ± 0.01 或 1.350 ± 0.01 的意义就不清了。

(3) 为明确表明有效数字，一般用指数形式表示数据。如数据 2 560, 0.000 256 0 和 2 560 000 都是 4 位有效数字，则应表示成 2.560×10^3 , 2.560×10^{-4} 和 2.560×10^6 ，这就明确地表示出它们的有效数字了。

(4) 对于分析天平称量试样时，其质量应记录到 0.1 mg，对于滴定体积一般记录到 0.01 mL。

2. 有效数字的运算规则

(1) 在修约时，应遵循“四舍六入五成双”原则。

(2) 加减法运算时，保留有效数字的位数，以小数点后位数最少即以绝对误差最大的那个数为标准。例如：

$$0.0121 + 1.0356 + 25.64 = 0.01 + 1.04 + 25.64 = 26.69$$

$$\begin{array}{r} 0.0121 \\ 1.0356 \\ +) 25.64 \\ \hline \end{array} \xrightarrow{\text{修约后}} \begin{array}{r} 0.01 \\ 1.04 \\ +) 25.64 \\ \hline 26.69 \end{array}$$

(3) 当数值的首位 ≥ 8 ，可算多一位有效数字，例如，9.26 可在运算时看成是 4 位有效数字。

(4) 在乘除法运算中，保留的有效数字位数以有效数字位数最少的即以相对误差最大的那个数为标准。例如， $1.578 \times 0.0182 / 81$ ，其中 81 有效数字位数最少，但因首位是 8，故可看成是 3 位有效数字，则上式最后结果保留 3 位有效数字。

(5) 在整理最后结果时，应使被测值的末位数与误差的末位数对应。例如：

实验结果	化整结果
$N_1 = 1001.77 \pm 0.033$	$N_1 = 1001.77 \pm 0.03$
$N_2 = 178\,953 \pm 700$	$N_2 = (1.790 \pm 0.007) \times 10^5$

(6) 计算式中的常数，如 π 、 e 等及查自手册上的常数，可按需取有效数字。

(7) 在对数运算中所取对数的位数(不含首数)应与真数的有效数字相同。

五、间接测量结果的误差——误差的传递

在大多数化学实验中，实验的最终结果往往是通过测量两个或两个以上的物理量，然后经过必要的数学运算求得的。这种测量称为间接测量。间接测量的误差和每一步直接测量误差有关。

(一) 间接测量结果的平均误差计算

设某量 N 是从 $x, y, z, \dots$ 各直接测量值求得的，即

$$N = f(x, y, z, \dots) \quad (1-10)$$

将上式全微分，得

$$dN = \left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)dx + \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)dy + \left(\frac{\partial N}{\partial z}\right)dz + \cdots \quad (\text{I}-11)$$

若已知测定的 $x, y, z, \cdots$ 的绝对误差分别为 $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \cdots$, 且 $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \cdots$ 足够小, 则可将它们替代 $dx, dy, dz, \cdots$ 。为了直接测量的正负误差不能互相抵消而引起误差积累, 取其绝对值, 则

$$\Delta N = \left|\frac{\partial N}{\partial x}\right| |\Delta x| + \left|\frac{\partial N}{\partial y}\right| |\Delta y| + \left|\frac{\partial N}{\partial z}\right| |\Delta z| + \cdots \quad (\text{I}-12)$$

式(I-12)即为间接测量中计算最终结果的平均误差的普遍公式。

如将式(I-10)两边取对数后再微分, 则

$$\frac{dN}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \cdots)} \left[\frac{\partial N}{\partial x} dx + \frac{\partial N}{\partial y} dy + \frac{\partial N}{\partial z} dz + \cdots \right] \quad (\text{I}-13)$$

同上处理, 则得到间接测量中计算最终结果的相对平均误差的普遍公式:

$$\frac{\Delta N}{N} = \frac{1}{f(x, y, z, \cdots)} \left[\left|\frac{\partial N}{\partial x}\right| |\Delta x| + \left|\frac{\partial N}{\partial y}\right| |\Delta y| + \left|\frac{\partial N}{\partial z}\right| |\Delta z| + \cdots \right] \quad (\text{I}-14)$$

部分函数的平均误差与相对平均误差计算公式列于表 I-5 中。

表 I-5 部分函数的平均误差与相对平均误差的计算公式

函数关系	平均误差(ΔN)	相对平均误差($\frac{\Delta N}{N}$)
$N = x + y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x + y} \right)$
$N = x - y$	$\pm (dx + dy)$	$\pm \left(\frac{ dx + dy }{x - y} \right)$
$N = xy$	$\pm (x dy + y dx)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$N = x/y$	$\pm \left(\frac{y dx + x dy }{y^2} \right)$	$\pm \left(\frac{ dx }{x} + \frac{ dy }{y} \right)$
$N = x^n$	$\pm (nx^{n-1}dx)$	$\pm \left(n \frac{dx}{x} \right)$
$N = \ln x$	$\pm \left(\frac{dx}{x} \right)$	$\pm \left(\frac{dx}{x \ln x} \right)$

例 以苯为溶剂, 用凝固点下降法测萘的摩尔质量时, 按下式计算:

$$M_B = \frac{1000K_f W_B}{W_A (T_f^\ominus - T_f)} = \frac{1000K_f W_B}{W_A \Delta T_f}$$

式中, M_B 为溶质的摩尔质量; W_B 和 W_A 分别为溶质和溶剂的质量; $T_f^\ominus$ 是纯溶剂的凝固点; T_f 为溶液的凝固点; K_f 为溶剂的凝固点下降常数。求 M_B 的误差。

这里直接测量的量为 W_A 、 W_B 、 $T_f^\ominus$ 和 T_f , 所以 M_B 的相对误差为:

$$\frac{\Delta M_B}{M_B} = \frac{\Delta W_B}{W_B} + \frac{\Delta W_A}{W_A} + \frac{\Delta T_f^\ominus + \Delta T_f}{\Delta T_f}$$

用分析天平称溶质质量 $W_B = 0.1472 \text{ g}$, 其绝对误差 $\Delta W_B = 0.0002 \text{ g}$; 溶剂用粗天平称 $W_A = 20.00 \text{ g}$, 其误差 $\Delta W_A = 0.05 \text{ g}$ 。凝固点用贝克曼温度计测, 误差为 0.002°C 。溶剂的凝固点测 3 次, 分别为 $2.282, 2.272, 2.280$, 3 次的平均值为 $\overline{T_f^\ominus} = 2.278^\circ \text{C}$ 。3 次

测量平均偏差 $\overline{\Delta T_f} = \pm 0.004^\circ\text{C}$ 。溶液凝固点也测 3 次, 分别为 1.984, 1.982, 1.978 $^\circ\text{C}$, 同上算出: $\overline{T_f} = 1.981$, $\Delta T_f = \pm 0.002^\circ\text{C}$ 。将各数据代入上式得:

$$\frac{\Delta M_B}{M_B} = \pm \left(\frac{0.0002}{0.1472} + \frac{0.05}{20.00} + \frac{0.004 + 0.002}{2.278 - 1.981} \right) = \pm 2.4 \times 10^{-2}$$

$$M_B = \frac{1000 \times 5.12 \times 0.1472}{20.00 \times (2.278 - 1.981)} = 127$$

$$\Delta M_B = \pm (127 \times 2.4 \times 10^{-2}) = \pm 3$$

所以, $M_B = (127 \pm 3)\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

从直接测量值的误差来看, 最大的误差来源于温度差的测量。而温度差测量的相对误差取决于测温的准确度和温差大小。因本实验的关键是测温的准确度, 故采用贝克曼温度计。

(二) 间接测量结果的标准偏差计算

设函数 $N = f(x, y, z, \dots)$, 且 $x, y, z, \dots$ 的标准偏差分别为 $S_x, S_y, S_z, \dots$, 则 N 的标准偏差为

$$S_N = \sqrt{\left(\frac{\partial N}{\partial x}\right)^2 S_x^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial y}\right)^2 S_y^2 + \left(\frac{\partial N}{\partial z}\right)^2 S_z^2 + \dots} \quad (1-15)$$

还是以上面例题来计算, M_B 的标准偏差为

$$S_{M_B} = \sqrt{\left(\frac{\partial M_B}{\partial W_B}\right)^2 S_{W_B}^2 + \left(\frac{\partial M_B}{\partial W_A}\right)^2 S_{W_A}^2 + \left(\frac{\partial M_B}{\partial \Delta T_f}\right)^2 S_{\Delta T_f}^2}$$

六、实验数据的表达方法

在化学实验中往往得到大量的实验数据, 处理这些实验数据就可得到实验结果。实验数据处理一般有 3 种方法, 即列表法、图解法和数学方程式法。

(一) 列表法

列表法是表达实验数据最常用的方法, 其特点是将数据按照每一项列出, 简洁清晰, 便于从数据中找出规律, 也便于运算, 另外还可以及时检查和减少错误。

列表时需注意:

(1) 正确确定自变量和因变量。先列自变量, 后列因变量, 数据一一对应, 毫不相干的数据不应列在同一张表格里。

(2) 每一表格都应有简明完备的名称。

(3) 在表的每一行或列应正确写出表头。由于在表中列出的通常是一些纯数, 因此表头也应是一纯数, 即是量的符号/单位符号。例如 V/mL 、 p/Pa 等。

(4) 若表中数据有公共的乘方因子, 可将其写在对应的栏头内。

(5) 同一列数据的小数点对齐。

(6) 直接测得的数据可与处理结果并列在同一表中, 必要时在表的下面注明数据的处理方法或来源。

(7) 表中数据的填写须遵守有效数字规则。

(二) 图解法

1. 图解法在化学实验中的应用

用图解法表达实验数据能直观清晰地看出变量间的变化趋势和一些重要特征, 如极大

值、极小值、转折点、周期性及变化速率等。如果曲线足够光滑,则可用于图解微分和积分。有时还可用作图外推法求出实验中难以获得的量。因此图解法是一种十分有用的方法,其中重要的有:

(1) 表达变量间的定量依赖关系

这是图解法最基本的应用。以自变量为横坐标、因变量为纵坐标,在坐标纸上标绘出实验数据 (x_i, y_i) ,然后按作图规则画出曲线,此曲线便可表示出两变量间的定量关系。在曲线所示的范围内,可求对应于任意自变量数值的因变量数值。

(2) 求极值或转折点

函数的极值或转折点在图形上表现得很直观。如分光光度法的条件实验中,从吸光度一波长曲线上的最大值确定最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 。

(3) 外推值

有的数据不易或不能直接测量,在适当条件下常可以用作图外推的方法获得。使用外推法必须满足:①在外推的那段范围及邻近区域,被测量的变量间函数呈线性关系或认为呈线性关系。②外推的那段范围离实测的范围不能太远。③外推结果与已有的正确经验不能抵触。

(4) 图解微分法

图解微分法不必先求出函数关系的解析式,就可直接从图上求出各点的函数的微商。具体地,在所得曲线上选定若干点,作出切线,计算各切点斜率,即得各点的函数微商值。

(5) 图解积分法

设图形中的因变量为自变量的导数函数时,在不知道导数函数的解析式的情况下,利用图形也能求出定积分值,称为图解积分。通常在求曲线下所包围的面积用此法。

(6) 求测量数据间函数关系的解析式

凡因变量 y 和自变量 x 呈线性关系,或经过处理后为线性关系者,均可采用求测量数据间函数关系的解析式法。具体做法是对实验数据作图,从图形的线性关系上可得线性函数 $y = a + bx$ 中的 a (图形上的截距)和 b (图形中的斜率),便得函数解析式。

2. 作图方法

若要使图解法获得良好的效果,关键是要获得质量优良的图形。以下介绍作图的要点。

(1) 坐标纸和分度的选择

坐标纸可分为直角坐标纸、半对数坐标纸、对数坐标纸和三角坐标纸。选择坐标纸的类型应视实验而定。一般常用直角坐标纸。

一般以横轴表示自变量、纵轴表示因变量。按以下原则选择坐标分度:①能表示出全部有效数字,使图上读出的各物理量的精密度与测量时的精密度一致。②方便易读。如通常应使单位坐标格所代表的变量为简单的整数。一般选1、2和5的倍数,不宜选3、7和9的倍数。③在满足前两个条件的前提下,还应考虑充分利用图纸。除外推法求截距外,不必把坐标原点作为变量的零点,可从略小于最小测量值的整数开始。若曲线为直线,应尽可能使其斜率接近1。

(2) 标记坐标轴

坐标轴旁应注明它代表的变量名称和单位。坐标轴旁每隔一定距离标出变量应有的数值。变量数值的大小，横轴自左向右递增，纵轴自下向上递增。但实验值的坐标不用标出来。

(3) 作图

作图时，曲线应尽可能通过多数坐标点，使处于光滑曲线两边的坐标点数约各占一半。这样曲线就能近似地代表测量的平均值。绘制曲线可用曲线板或曲线尺，尽可能使之光滑。坐标点可用 Δ 、 $\times$ 、 $\circ$ 、 $\bullet$ 等不同符号标记，且在图上明显标出。坐标点应有足够大小，它可粗略表示测量的误差范围。

(4) 每幅图应有简明的标题，且注明每条曲线的实验条件。

(三) 数学方程式法

用方程式表示实验数据，不但表达方式简单，记录方便，也便于求其微分、积分或内插值。因此将所得实验数据归纳总结成方程式也是科学能力的重要训练。下面主要介绍直线方程常数的确定。至于将曲线回归成方程式，随计算机的普及应用，方法多种多样，在此不作介绍。

确定直线方程常数的方法有 3 种，即图解法、平均法和最小二乘法。前面已讨论过图解法，这里只介绍后面两种。

1. 平均法

假设从实验得到 n 组数据： (x_1, y_1) ， (x_2, y_2) ， $\dots$ ， (x_n, y_n) ，若都符合直线方程，则有以下方程组成立：

$$\begin{aligned} y_1 &= mx_1 + b \\ y_2 &= mx_2 + b \\ &\vdots \\ y_n &= mx_n + b \end{aligned}$$

由于测定值都有偏差，若定义

$$\delta_i = mx_i + b - y_i, \quad i = 1, 2, 3, \dots, n \quad (\text{I-16})$$

式中， δ_i 称为第 i 组数据的残差。

根据平均法，正确的 m 、 b 值应该能使残差之和为零，即

$$\sum_{i=1}^n \delta_i = 0$$

将上列方程组分成数目相等或相近的两组，并将每组的方程叠加起来，得

$$\sum_{i=1}^k \delta_i = m \sum_{i=1}^k x_i + kb - \sum_{i=1}^k y_i = 0 \quad (\text{I-17})$$

$$\sum_{i=k+1}^n \delta_i = m \sum_{i=k+1}^n x_i + (n-k)b - \sum_{i=k+1}^n y_i = 0 \quad (\text{I-18})$$

联立式(I-17)和式(I-18)，可求得 m 和 b 的值。

2. 最小二乘法

上述平均法原理是正负残差大致相等，因此残差和为零。而在有限次的测量中，这个假定通常并非严格成立。另一种准确的处理方法就是最小二乘法。

最小二乘法的基本要点是：自变量各值均无误差，因变量各值带有测量误差，最佳结果能使残差的平方和为最小

设残差的平方和为 S ，则

$$S = \sum_{i=1}^n \delta_i^2 = \sum_{i=1}^n (mx_i + b - y_i)^2 \quad (\text{I-19})$$

使 S 取得极小值的必要条件是：

$$\frac{\partial S}{\partial m} = 0, \quad \frac{\partial S}{\partial b} = 0$$

即

$$\frac{\partial S}{\partial m} = 2m \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2b \sum_{i=1}^n x_i - 2 \sum_{i=1}^n x_i y_i = 0 \quad (\text{I-20})$$

$$\frac{\partial S}{\partial b} = 2m \sum_{i=1}^n x_i + 2nb - 2 \sum_{i=1}^n y_i = 0 \quad (\text{I-21})$$

联立解上述两式，可求出 m 和 b 的值。

$$m = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (\text{I-22})$$

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 \sum_{i=1}^n y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n x_i y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2} \quad (\text{I-23})$$

此法结果较准确，但计算过程繁杂。随着计算机在化学领域的广泛应用，目前用计算机程序进行最小二乘法处理则较简便快捷。

第二部分 常用仪器简介

第一节 玻璃仪器及器皿用具

一、常用玻璃仪器及器皿用具

玻璃具有良好的化学稳定性，所以在化学实验中大量使用玻璃仪器。玻璃分软质和硬质两种。从断面处看颜色偏绿色的为软质玻璃，颜色偏黄色的为硬质玻璃。软质玻璃透明度高，但硬度、抗腐蚀性和耐热性差，所以一般用于制造非加热仪器，如量筒、试剂瓶等。硬质玻璃的耐热性、抗腐蚀性和耐冲击性都较好，常用的烧杯、试管、烧瓶等都是硬质的。

在化学实验中，还常用带有标准磨口的玻璃仪器。磨口分内磨口和外磨口两种，均按标准尺寸磨制，常见规格有 10、14、19、24、29、34 等，这些数字是指磨口最大端的直径，mm。相同规格的内外磨口均可紧密相连接，不同规格的磨口间可借助相应的标准接头套接。使用标准磨口仪器，操作方便，便于清洗，既可免去塞塞子及钻孔等手续，又能避免反应物或产物被塞子玷污，只是其价格较高。

使用标准磨口玻璃仪器时须注意：

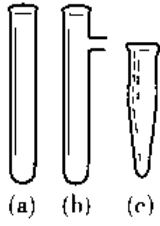
(1) 磨口处必须洁净，若粘有固体杂质，则会使磨口对接不严，导致漏气。若固体杂质较硬，还会损坏磨口。

(2) 用后立即拆开清洗，否则长期放置，内外磨口会粘牢，难于拆开。

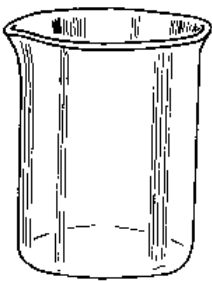
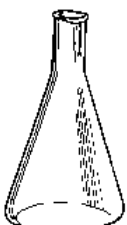
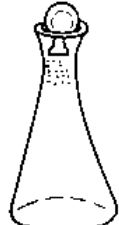
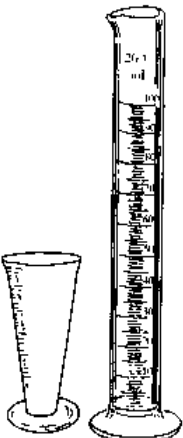
(3) 除非反应中有强碱，一般使用时不涂润滑剂，以免玷污产物或反应物。

常用玻璃仪器及器皿或用具的图例和用法列于表 II-1 和表 II-2 中。常用标准磨口玻璃仪器如图 II-1 所示。

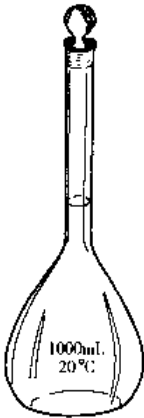
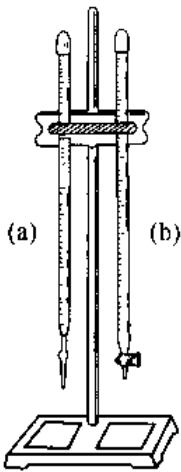
表 II-1 常用玻璃仪器

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
 a. 试管 b. 具支试管 c. 离心管	有刻度的按容积 (mL) 表示；无刻度的用管口直径 (mm) × 管长 (mm) 表示 试管分硬质试管、软质试管，有刻度、无刻度，具支、无支试管等	①反应容器，便于操作、观察，用药量少 ②离心管用于沉淀分离 ③具支试管可用于装配气体发生器、洗气装置和检验气体产物	①可直接加热，加热时应注意使试管下半部受热均匀，加热固体时，管口略向下倾斜 ②硬质试管可以加热至高温，但不宜骤冷，软质试管在温度急剧变化时极易破裂 ③离心管不能加热

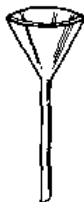
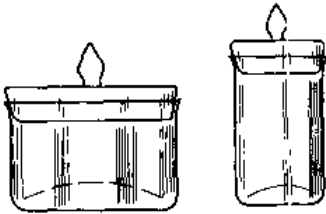
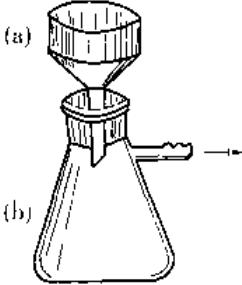
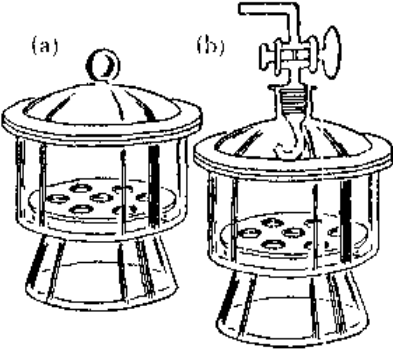
(续表 II 1)

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
 烧杯	以容积 (mL) 表示	反应容器, 尤其在反应物较多时用, 易混合均匀	①可以加热至高温, 加热时放于石棉网上, 一般不能直接加热 ②不能用来盛装有机溶剂
 锥形瓶	以容积 (mL) 表示	反应容器, 震荡方便, 并且加热时可避免液体大量蒸发	可以加热至高温 加热时放于石棉网上, 一般不能直接加热
 碘量瓶	以容积 (mL) 表示	用于碘量法	①塞子和瓶口磨砂部分注意勿擦伤, 以免漏气 ②滴定时打开塞子, 用蒸馏水将瓶口及塞子上的碘液洗入瓶中
 量筒	以所能度量的最大容积 (mL) 表示, 上口大的叫量杯	量取一定体积的液体	①不能作为反应容器, 不能加热, 不可量热的液体 ②读数时视线应与液面水平, 读取与凹液面相切的刻度

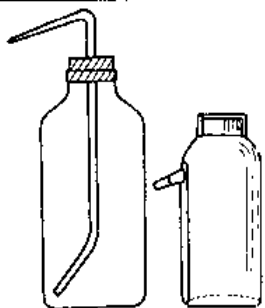
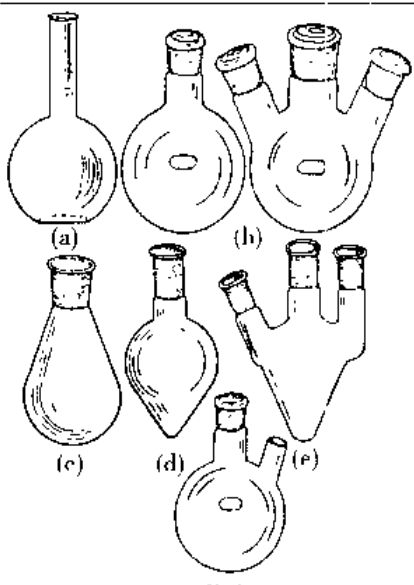
(续表 II-1)

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
 容量瓶	以容积 (mL) 表示	配制标准溶液时用	①不能加热, 不能代替试剂瓶用来存放溶液, 不能在其中溶解固体 ②读取刻度的方法同上 ③瓶塞与瓶配套, 不能互换
 吸量管 移液管	以所能度量的最大容积 (mL) 表示	精确量取一定量液体体积	不能加热, 用后应洗净
 表面皿	以直径 (cm) 表示	盖在烧杯或蒸发皿上, 以免液体溅出或灰尘落入	①不能用火直接加热 ②作盖用时, 其直径应比被盖容器略大
 滴定管和滴定管架	滴定管分为碱式 a 和酸式 b 两种, 以容积 (mL) 表示	①用于滴定或量取准确体积的液体 ②滴定管夹用来夹持滴定管	①酸式滴定管盛放酸性及氧化性液体, 碱性滴定管盛放碱性液体, 两者不能混用 ②见光易分解的滴定液应用棕色滴定管 ③滴定管用后要洗净

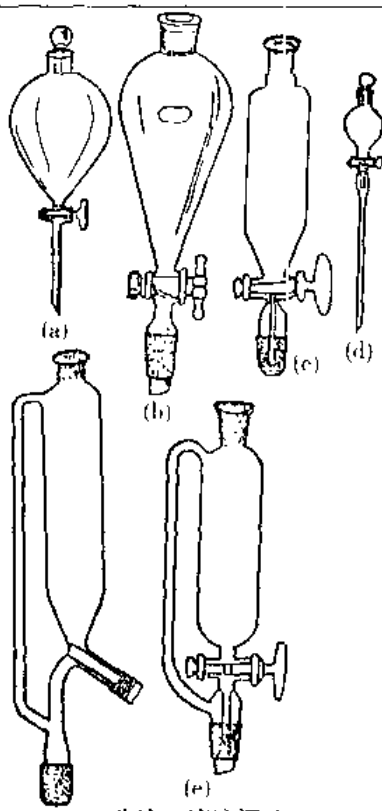
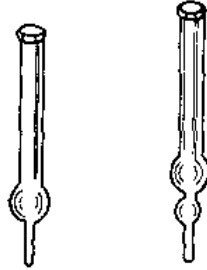
(续表 II-1)

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
 漏斗	以口径(cm)和漏斗颈长短表示	用于过滤	
 称量瓶	以外径(cm) × 高(cm)表示, 分扁形(a)、筒形(b)	用于准确称量一定量的固体	①用前应洗净烘干, 不用时应洗净, 在磨口处垫一小纸条 ②不能直接加热
 (a)布氏漏斗; (b)吸滤瓶	布氏漏斗为磁质, 以直径(cm)大小表示 吸滤瓶以容积(mL)表示	两者配套使用于晶体或沉淀的减压过滤 用水泵或真空泵降低吸滤瓶中的压力以加速过滤	①不能加热 ②注意漏斗大小与过滤的晶体或沉淀量相适合
 干燥器	以直径(cm)表示, 分普通干燥器(a)和真空干燥器(b)两种	①存放物品, 以免物品吸潮。内放干燥剂, 可保持样品干燥 ②定量分析时, 将灼烧过的坩埚放在其中冷却	①防止盖子滑落打破 ②灼热过的样品放入干燥器时, 温度不能过高 ③干燥器内的干燥剂要按时更换

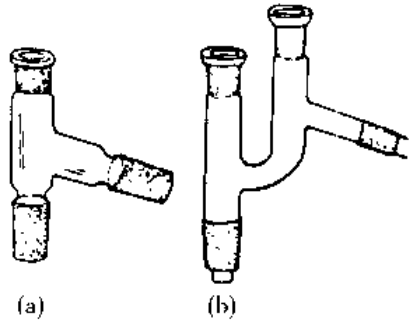
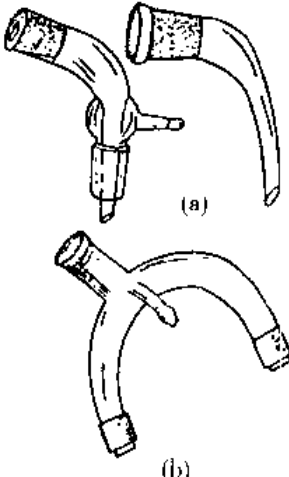
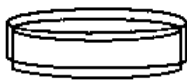
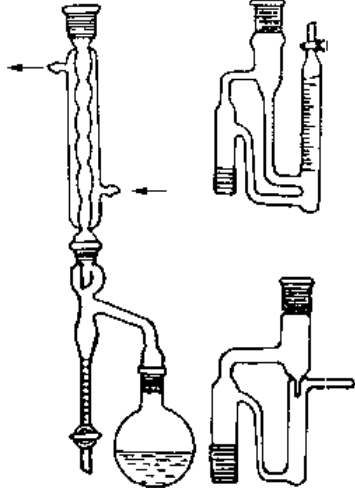
(续表 II-1)

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
 洗瓶	以容积 (mL) 表示, 有玻璃和塑料两种	①盛装蒸馏水用 ②装适当的洗涤液洗涤沉淀	①不能装自来水 ②不能加热
 (a) (b) 试剂瓶	以容积 (mL) 表示, 有广口瓶 (a) 和细口瓶 (b) 两种, 又分磨口、不磨口, 无色、棕色等	①广口瓶盛放固体试剂 ②细口瓶盛放液体试剂和溶液	①不能加热 ②取用试剂时, 瓶盖应倒放在桌上, 不能弄脏、弄乱 ③碱性物质要用橡皮塞或塑料瓶 ④见光易分解的物质用棕色瓶
 比色管	以最大容积表示, 有无塞和有塞两种	在目视比色法中, 用于比较溶液颜色的深浅	①一套比色管应由同一种玻璃制成, 且大小、形状、高度应相同 ②比色管应放在特制的、下面垫有白瓷板或配有镜子的比色管架上 ③不能用试管刷刷洗, 以免划伤内壁
 烧瓶	以容积 (mL) 表示 从形状分, 有圆形 (b)、茄形 (c)、梨形 (d); 有磨口、无磨口; 有平底 (a)、圆底 (b); 有长颈 (a)、短颈 (b); 有二口瓶、三口瓶 (e) 等	圆底烧瓶: 在常温或加热条件下作反应容器, 因圆形受热面积大, 耐压大 平底烧瓶: 配制溶液或代替圆底烧瓶, 还可做洗瓶, 不耐压, 不能用于减压蒸馏 梨形烧瓶: 用于少量实验 三口烧瓶: 用于需要搅拌的实验, 中间插搅拌器, 两边插温度计、加料管或滴液漏斗、冷凝管等	①盛放液体的量不能超过烧瓶容积的 $\frac{2}{3}$, 也不能太少 ②固定在铁架台上, 下垫石棉网加热, 不能直接加热

(续表 II-1)

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
 (a) (b) (c) (d) (e) 分液、滴液漏斗	以容积 (mL) 和漏斗形状表示, 有球形 (a)、梨形 (b)、筒形 (c) 等几种	①用于液体的分离、洗涤和萃取 ②滴液漏斗 (d) 用于在反应中滴加液体 ③恒压漏斗 (e) 可在上口塞紧的情况下滴加液体, 主要用于滴加挥发性强、刺激性大的液体	①漏斗口塞子与活塞是配套的, 应系好, 防止滑出打碎 ②使用前, 将活塞涂一薄层凡士林, 插入转动直至透明。如果凡士林少了, 会造成漏液, 太多会溢出玷污仪器和试液 ③萃取时, 振荡初期应多次放气, 以免漏斗内气压过大 ④不能加热
 (a) (b) 干燥管	以大小表示, 有直形、弯形和 U 形几种	盛装干燥剂干燥气体	①干燥剂置于球形部分, 不宜过多, 小管与球形交界处放少许棉花填充 ②大头进气小头出气
(a) (b) (c) (d) 冷凝管	以外套管长 (cm) 表示, 分为空气冷凝管 (a)、直形冷凝管 (b)、球形冷凝管 (c) 和蛇形冷凝管 (d) 几种	①球形冷凝管面积大, 用于加热回流 ②直形、空气冷凝管用于蒸馏。沸点低于 140°C 时用直形冷凝管; 高于 140°C 时用空气冷凝管	①安装冷凝管时, 应将夹子夹紧在冷凝管重心位置, 以免翻倒 ②装配仪器时, 先装冷却水橡皮管, 再装仪器

(续表 II-1)

仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
 (a) (b) 蒸馏头	磨口仪器	蒸馏头(a) 用于简单的蒸馏, 上口装温度计, 支管装冷凝管 克氏蒸馏头(b) 用于减压蒸馏, 特别是易发生泡沫或暴沸的蒸馏, 正口装毛细管, 带支管的瓶口插温度计	注意磨口处保持洁净, 用后应立即洗净
 (a) (b) 接液管	有普通和磨口两种, 分单尾(a)、双尾(b)	蒸馏时连接冷凝管与接收瓶, 承接液体用 单尾接液管可用于简单蒸馏, 支管出尾气, 也可用于减压蒸馏, 支管接减压系统 双尾接液管用于减压蒸馏, 便于接收不同馏分	注意磨口处保持洁净, 用后应立即洗净
 培养皿	以玻璃底盖外径(cm)表示	放置固体样品	①不能加热 ②固体样品放在培养皿中, 可放在干燥器中干燥
 水分离器		分离不相混溶的液体, 在酯化反应中分离微量水	

(续表 II 1)

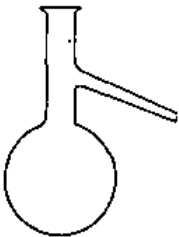
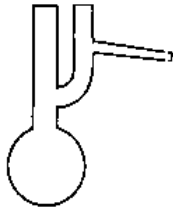
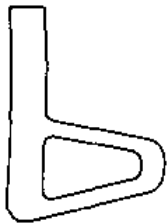
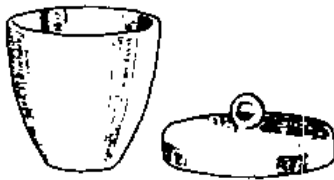
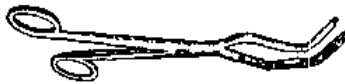
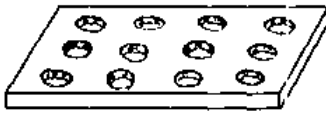
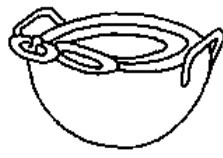
仪 器	规 格	用 途	注 意 事 项
 蒸馏瓶	以瓶的容积 (mL)表示	用于蒸馏, 瓶中 盛放被蒸馏液体	注意支管不被折断
 克氏蒸馏瓶	以瓶的容积 (mL)表示	用于减压蒸馏, 瓶中盛放被蒸馏液 体	注意支管不被折断
 熔点测定管 (提勒管)		用于测定晶体物 质的熔点	加热时, 火焰须与熔 点测定管的倾斜部分接 触

表 II-2 常用器皿或用具

器 皿 或 用 具	规 格	用 途	注 意 事 项
 蒸发皿	磁质, 以上口径 (cm)表示。也有 石英、铂制品, 有 平底和圆底两种	①反应容器 ②灼烧固体 ③因口大底浅, 蒸发速度快, 作蒸 发、浓缩溶液用	①可耐高温, 能直接 用火烧 ②注意高温时不要用 冷水去洗

(续表 II-2)

器皿或用具	规格	用途	注意事项
 坩埚	磁质, 以容积 (mL) 表示。也有石墨、石英、铁、镍和铂制品	耐高温, 用于灼烧固体。根据固体的性质选用不同的坩埚	①放在泥三角上, 直接用火烧, 先小火预热, 再大火灼烧 ②热的坩埚不可直接放在桌上, 应垫上石棉网。稍冷后, 移入干燥器中存放
 坩埚钳	铁或铜合金, 分白、黑两种	加热坩埚时, 用于夹取坩埚或坩埚盖	夹取灼热的坩埚时, 必须预热坩埚钳, 以免坩埚局部过热而破裂
 研钵	磁质, 以钵口直径 (cm) 表示。也有铁、玻璃、玛瑙制的	①研磨固体 ②混合固体物质 ③根据固体的性质和硬度选用研钵	①不能代替反应容器用 ②放入量不能超过容积的 1/3 ③易爆物质只能轻轻压碎, 不能研磨
 点滴板	上釉磁板, 分白、黑两种, 六凹穴、九凹穴、十二凹穴等	进行点滴反应, 观察沉淀生成和颜色变化	白色反应产物用黑色板, 有色反应产物用白色板
 水浴锅	铜或铝制品	用于间接加热 (水浴), 也可用于控温实验	

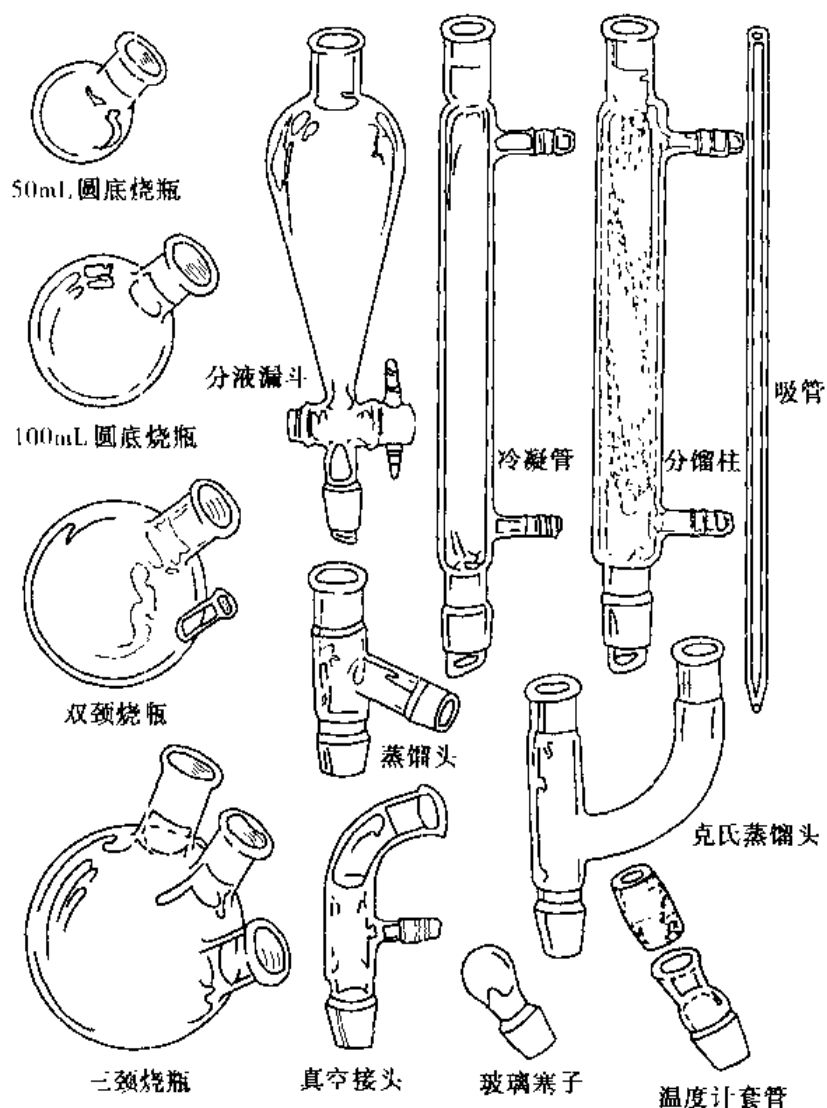


图 II-1 标准磨口玻璃仪器

二、微型化学实验仪器

微型化学实验是 20 世纪 80 年代国际上新崛起的一种实验方法。由于它大大减少了化学试剂用量，降低了实验成本和对环境的污染，且其实验仪器体积小，贮存携带方便，因此备受化学工作者青睐。

微型化学实验在我国起步虽晚，但近几年发展很快，目前，生产微型实验仪器的厂家已有数家，但其产品规格和形状还未取得统一标准。下面以南京市第十四中学玻璃仪器厂的微型仪器为例作简单介绍。

这套仪器中，有些只是常规仪器的微型化，如圆底烧瓶、空气冷凝管、直形冷凝管、锥形瓶、抽滤瓶、具支试管、真空接收管等，其形状与常规仪器完全一样。有些与常规仪器形状有所差别，有些与常规仪器相比则是一个创造，如图 II-2 所示。

这套仪器的核心部件是多功能微型蒸馏头（简称微型蒸馏头）和真空指型冷凝器（简称真空冷指），它们和圆底烧瓶、离心管、冷凝管组合，可进行常（减）压蒸馏、回流、分馏、

升华等基本操作，如图 II-3 和图 II-4 所示。

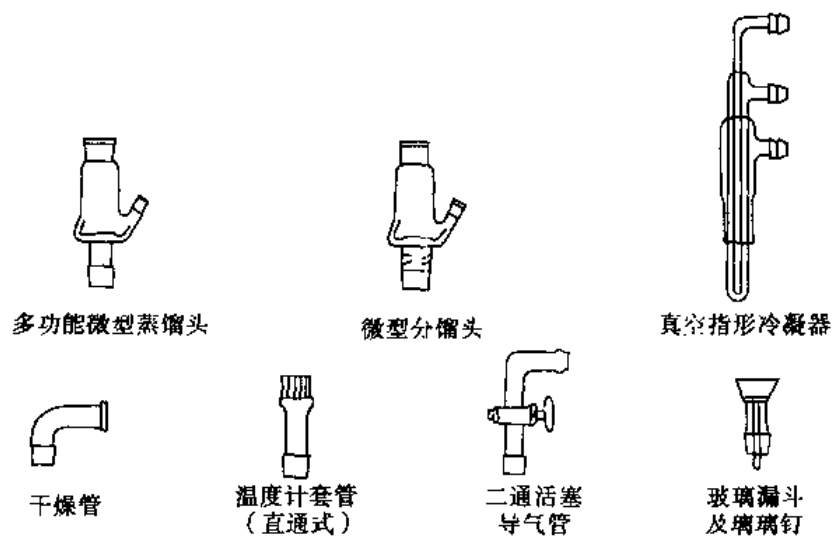


图 II-2 微型仪器

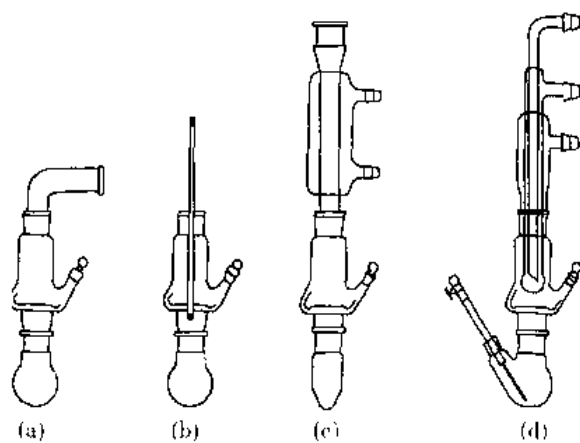


图 II-3 微型蒸馏装置

(a)、(b)、(c) 蒸馏；(d) 减压蒸馏

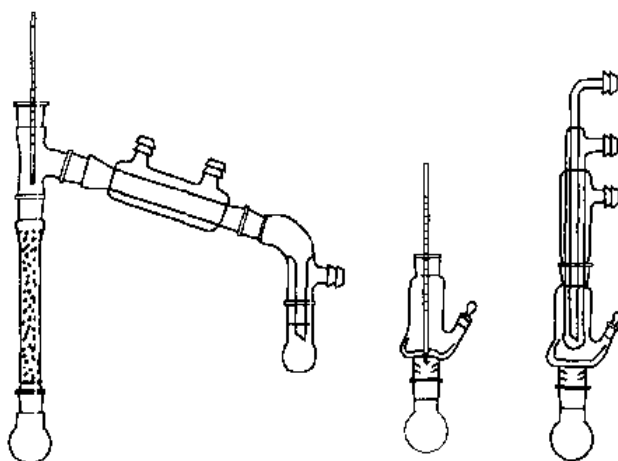


图 II-4 微型分馏装置

从这些微型实验的仪器装置中，可以看出微型实验及其仪器有如下特点：

- (1) 发挥一种仪器的多种功能。如离心管既可做反应容器，又是升华装置的晶体冷凝柱，还是萃取用的容器。
- (2) 用注射器、滴管等进行液体加料、转移操作
- (3) 采用电磁搅拌。

第二节 恒温槽和贝克曼温度计

物质的物理性质和化学性质，如折光率、粘度、密度、表面张力、蒸气压、平衡常数、速率常数等，都与温度有关，对这些性质的测定，必须在恒温条件下进行。欲控制被研究体系的温度，通常采用两种方法：一是利用物质的相变温度的恒定性来控制温度，例如水和冰的混合物(0°C)、沸点水(100°C)、液氮(-195.9°C)等。此方法虽然简单，但对温度的选择却有一定限制；二是利用电子调节系统，对加热器或制冷器的工作状态进行自动调节，使被控对象处于设定的温度之下。本节介绍的以液体为介质的恒温槽，就是该类型的控温装置，它通过电子继电器对加热器进行自动调节来实现恒温的目的。当恒温浴因热量向外扩散等原因使体系温度低于设定值时，继电器迫使加热器工作，到体系再次达到设定温度时，又自动停止加热。这样周而复始，就可以使体系温度在一定范围内保持恒定

根据温度的控制范围可用下列液体介质：

- $60 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 用乙醇或乙醇水溶液；
- 0 $\sim 90^{\circ}\text{C}$ 用水；
- 80 $\sim 160^{\circ}\text{C}$ 用甘油或甘油水溶液；
- 70 $\sim 300^{\circ}\text{C}$ 用液体石蜡、硅油、汽缸润滑油

一、恒温槽的构造及工作原理

常温(室温 $\sim 250^{\circ}\text{C}$)恒温槽的装置示意图如图 II-5 所示

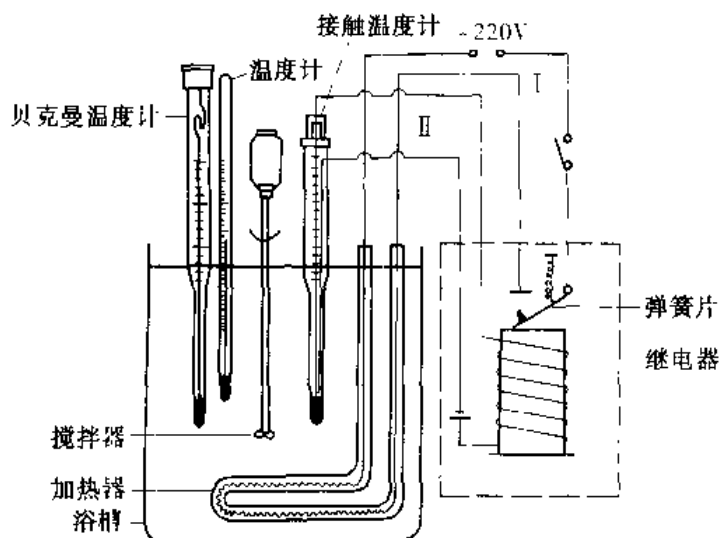


图 II-5 常温恒温槽装置示意图

1. 浴槽

浴槽包括容器和液体介质。如果要求设定的温度与室温相差不太大,通常可用 20 L 的圆形玻璃缸作容器。若设定的温度较高或较低,则应使整个槽体保温,以减少热量传递的速度,提高恒温精度。

恒温水浴以恒温水做工作介质。如对装置稍作改动并选用其他合适的液体为工作介质,则上述恒温浴可在较大的温度范围内使用。

2. 温度计

观察恒温浴的温度可选用分度值为 0.1°C 的水银温度计,而测量恒温浴的灵敏度时则应采用贝克曼温度计。温度计的安装位置应尽量靠近被测体系。

3. 搅拌器

搅拌器由小型电动机带动,其功率可选择 40 W,用变速器或变压器来调节搅拌速度。搅拌器一般安装在加热器附近,使热量迅速传递,以使槽内各部位温度均匀。

4. 加热器

在要求设定温度比室温高的情况下,必须不断供给热量以补偿水浴向环境散失的热量。电加热器的选择原则是热容量小、导热性能好、功率适当。如果容量为 20 L 的浴槽,要求恒温在 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 之间,可选用 200~300 W 的电加热器;室温过低时,则应选用较大功率的加热器或采用两组加热器。

5. 接触温度计

接触温度计又称水银导电表,其结构如图 II-6 所示。它的毛细管中悬有一根可上下移动的金属丝,从水银槽也引出一根金属丝。两根金属丝通过引出线接到继电器的信号反馈端上。在接触温度计的上部装有一根可随顶部的磁性螺旋调节帽旋转的螺杆,用来调节金属丝触点的高低(逆时针转动磁性螺旋调节帽,触点降低,顺时针转动磁性螺旋调节帽,触点上升)。螺杆上有温度调节指示螺母,螺母的上沿在温度标尺上所指示的温度就是大致的控温设定温度值(例如要控制温度在 30°C 时,可旋转顶部的磁性螺旋调节帽,

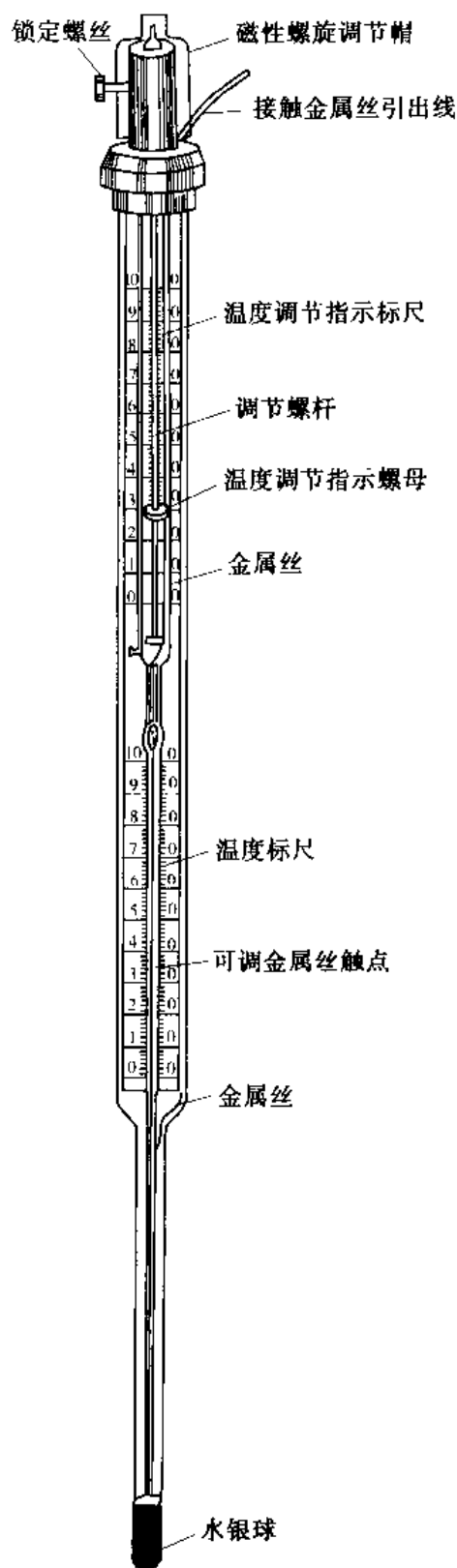


图 II-6 水银接触温度计示意图

使螺母上沿指到标尺 30℃ 处。这时金属丝触点位于下半段标尺 30℃ 处。

当浴槽温度低于设定值时，加热器开始加热，浴槽温度升高，水银膨胀使水银柱上升至触点与金属丝相接，接触温度计线路接通，此时线路Ⅱ为通路(参看图Ⅱ-5)，继电器内线圈通电产生磁场，将弹簧片吸下，线路Ⅰ断开，加热器即停止加热。随后浴槽热量向外扩散，使浴槽温度下降，当浴槽温度低于设定值时，水银收缩并与触点脱离，线路Ⅱ不通，继电器的电磁效应消失，弹簧片回到原来位置，使线路Ⅰ又成为通路，加热器又开始加热，浴槽温度又开始回升。这样，接触温度计反复工作，而使体系温度得到控制。可以说接触温度计是恒温浴的中枢，对恒温起着关键的作用。

由于接触温度计上的温度刻度很粗糙，恒温槽的精确温度应由另一支精密温度计指示。当所需的控温温度稳定时，将调节帽上的锁定螺丝旋紧，使之不发生转动。

6. 继电器

继电器必须与加热器和接触温度计相连，才能起到控温作用。实验室常用的继电器有电子管继电器和晶体管继电器，继电器的工作原理请参阅有关说明书。

二、恒温槽的组装

以恒温水浴为例说明恒温槽的组装方法

取一定体积的容器，将蒸馏水灌入容器至容积的 4/5 处。先安装加热器，再安装搅拌器、接触温度计、温度计、继电器，按图Ⅱ-5 接线。安装时应注意各个设备的布局，因为恒温槽恒温的精确度除与接触温度计的灵敏度、搅拌器的性能、加热器的加热情况、继电器的优劣、浴槽散热的快慢有关以外，还与恒温槽中各设备的布局妥善与否有关。即使各零件都很灵敏，但没有很好的布局，仍不能达到很好的恒温目的。

在恒温槽中，加热器和搅拌器应放得较近，接触温度计要放在它们附近，不能放远。测量体系不宜放在边缘，温度计应尽量靠近被测体系。

除上述组装的一般恒温槽外，实验室中常用一种超级恒温槽，其结构如图Ⅱ-7 所示。其恒温的原理与上述相同，在结构上不同的是它附有循环水泵，能将浴槽中恒温的水循环地流过体系，使体系恒温，而不必将体系浸入浴槽。

三、恒温槽的性能测试

衡量恒温槽的品质好坏，可以用恒温槽的灵敏度来度量。恒温槽灵敏度的测定是在指定温度下(如 30℃)用较灵敏的温度计(如贝克曼温度计)记录温度随时间的变化，每隔 1 min 记录一次温度计读数，测定 30 min。然后以温度为纵坐标。时间为横坐标绘制成温度—时间曲线，如图Ⅱ-8 所示。图中(a)表示恒温槽灵敏度较高；(b)表示灵敏度较差；(c)表示加热器功率太大；(d)表示加热器功率太小或散热太快。

恒温槽的灵敏度可用下式计算：

$$S = \pm \frac{T_1 - T_2}{2} \quad (\text{II-1})$$

式中， T_1 为停止加热时读取的最高温度； T_2 为开始加热时读取的最低温度。显然， S 愈小，恒温槽的性能愈好。

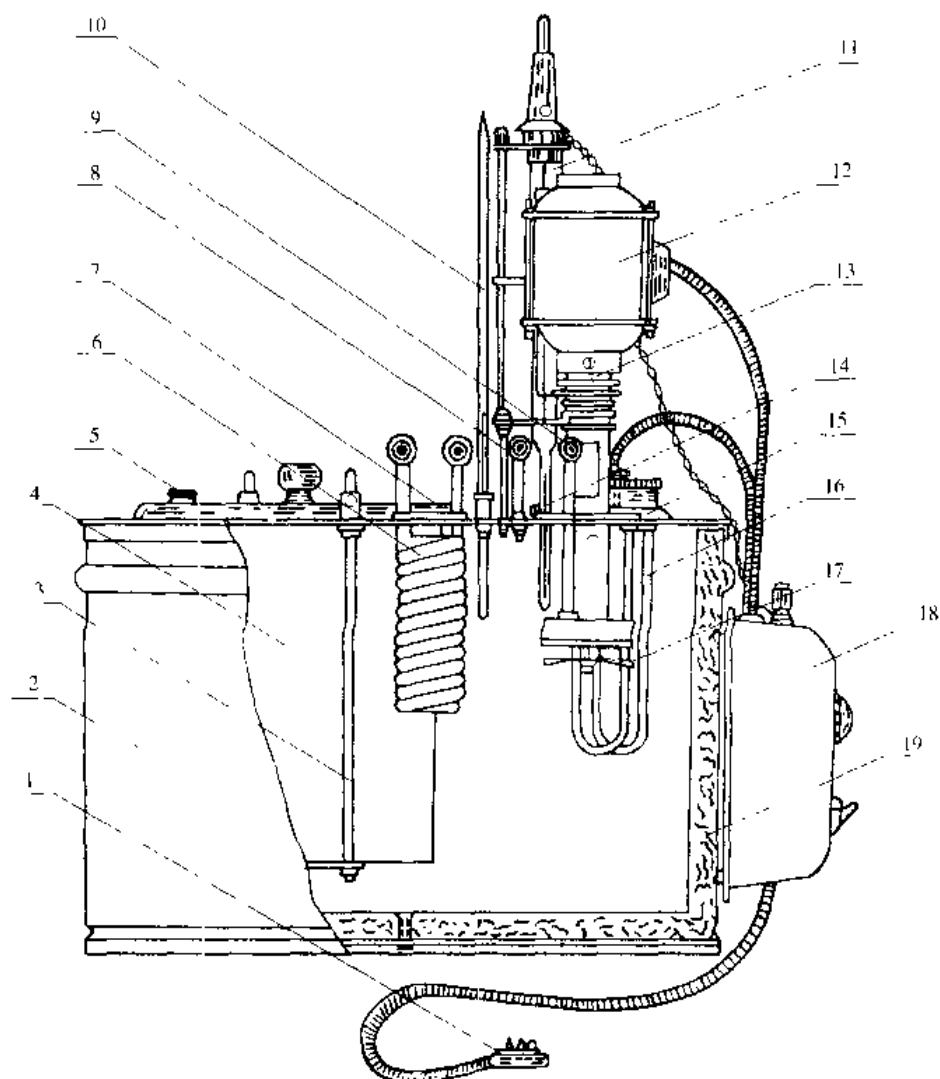


图 II-7 超级恒温槽结构示意图

1—总进线电源插头；2—筒体外壳；3—恒温筒上下活动支架；4—恒温筒；5—恒温筒加水口；6—冷凝管；7—恒温筒盖子；8—水泵进水口；9—水泵出水口；10—温度计；11—水银接触温度计；12—电动机；13—水泵；14—试验筒加水口；15—加热元件接线盒；16—加热元件；17—搅拌叶；18—控制器箱；19—保温层

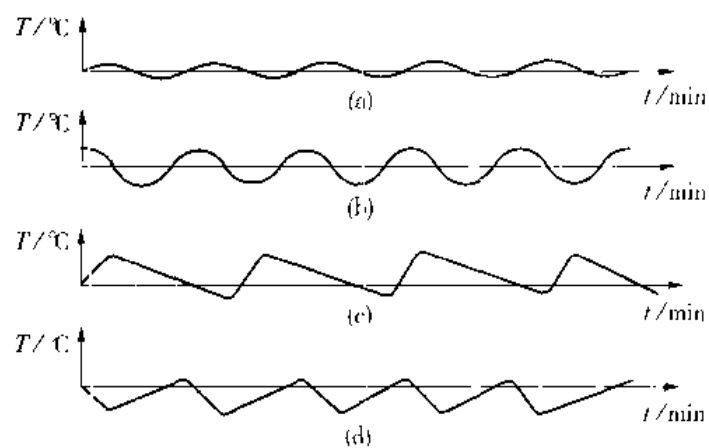


图 II-8 几种形式的灵敏度曲线

四、恒温槽的使用方法

先组装好恒温槽，然后调节恒温水浴至设定温度。如假定室温为 20°C ，欲设定实验温度为 30°C ，其调节方法如下：先旋松接触温度计上端磁性螺旋调节帽的锁定螺丝，再旋动磁性螺旋调节帽，使温度指示螺母的上沿位于大约 29°C 处。接通电源，开启加热器和搅拌器令其工作，观察 $1/10$ 刻度温度计的读数，当加热器停止加热而温度计读数没有达到 30°C 时，再往顺时针方向旋动磁性螺旋调节帽，使触点与水银柱处于刚刚接触与断开的状态（触点与水银柱是断开还是已接触，可通过继电器的红绿灯的转换加以判断）。如此缓慢地继续加热，直至温度升至 30°C 为止，此时加热器刚好停止加热，然后旋紧锁定螺丝。

五、贝克曼温度计

（一）结构特点

贝克曼温度计是一种用来精密测量温度差值的温度计，其结构如图 II-9 所示。

其主要特点如下：

（1）刻度精细，刻线间隔为 0.01°C ，用放大镜可估读至 0.002°C ，因此测量精度较高。

（2）由于水银球中的水银量是可变的，因此，不能用于测量体系温度的绝对值，只能在 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$ 量程范围内测出体系的温度差 ΔT 。

（3）可在 $-20\sim 150^{\circ}\text{C}$ 范围内使用。这是因为在它的毛细管上端装有一个辅助水银贮槽，可用来调节水银球中的水银量，因此，可以在不同的温度范围内使用。

（二）使用方法

根据实验的需要，贝克曼温度计测量范围不同，必须把毛细管中的水银面调至标尺的合适范围内。下面介绍两种调节方法。

1. 恒温浴调节法

（1）确定所使用的温度范围。例如，测量水溶液凝固点下降需要能读出 1°C 以下的温度读数；测量水溶液沸点上升则希望能读出 $99\sim 105^{\circ}\text{C}$ 之间的温度读数；而对于燃烧热的测定，室温时水银柱示值在 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 之间最适

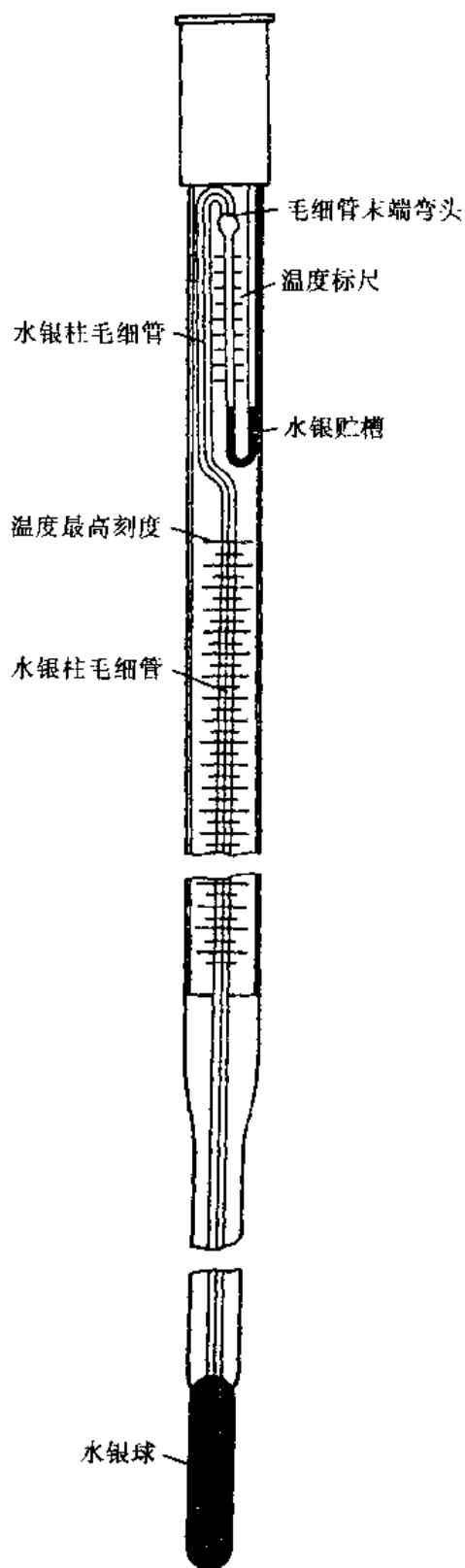


图 II-9 贝克曼温度计结构示意图

宜。

(2) 根据使用范围, 估计当水银柱升至毛细管末端弯头处的温度值。一般的贝克曼温度计, 水银柱由刻度最高处上升至毛细管末端, 还需要升高 2°C 左右, 根据这个估计值来调节水银球中的水银量。例如, 测定水溶液的凝固点下降值时, 拟将贝克曼温度计在 1°C 的水中水银柱在标尺上的示值调节至最高温度读数(即示值在 5°C 左右), 那么毛细管末端弯头处的温度相当于 3°C 。

(3) 连接水银。将贝克曼温度计浸在温度较高的恒温浴中, 使毛细管内的水银柱升至弯头, 并在球形出口处形成滴状, 然后从水浴中取出温度计, 将其倒置, 即可使它与水银槽中水银相连接。如图 II-10 所示。

(4) 调节水银球中的水银量。另用一恒温浴, 将其温度调至毛细管末端弯头所应达到的温度, 把连接好的贝克曼温度计置于该恒温浴中, 恒温 5 min 以上。

(5) 取出温度计, 用右手紧握它的中部, 使其垂直于地面, 用左手轻击右手小臂, 这时水银柱即可在弯头处断开(此动作要轻快迅速)。

(6) 检验。将调节好的温度计置于欲测温度的恒温浴中, 观察其读数, 并估计量程是否符合要求。例如, 在测凝固点下降的实验中, 可用 0°C 的冰-水浴予以检验, 如果温度示值落在 $3\sim 5^{\circ}\text{C}$ 之间, 意味着量程合适。若偏差过大, 则需按上述步骤重新调节。

2. 标尺读数调节法

对操作比较熟练的人可采用标尺读数调节法。该法是直接利用贝克曼温度计上部的温度标尺, 而不必另外用恒温浴来调节。具体操作步骤如下:

(1) 确定所使用的温度范围。

(2) 估计最高使用温度值。

(3) 连接水银。用手心握住水银球(或将温度计倒置), 使毛细管中的水银柱升至弯头(此方法若不行, 则采用上法使用的水浴加热法), 再把温度计倾斜, 使贮槽内的水银与之相连接。

(4) 调节水银球中的水银量。若估计值高于室温, 可用温水或倒置温度计利用重力作用, 让水银流入水银贮槽, 当温度标尺处的水银面达到所需温度时, 如上述方法 1 中的(5)操作过程将水银柱在弯头处断开; 若估计值低于室温, 可将贝克曼温度计浸入温度较

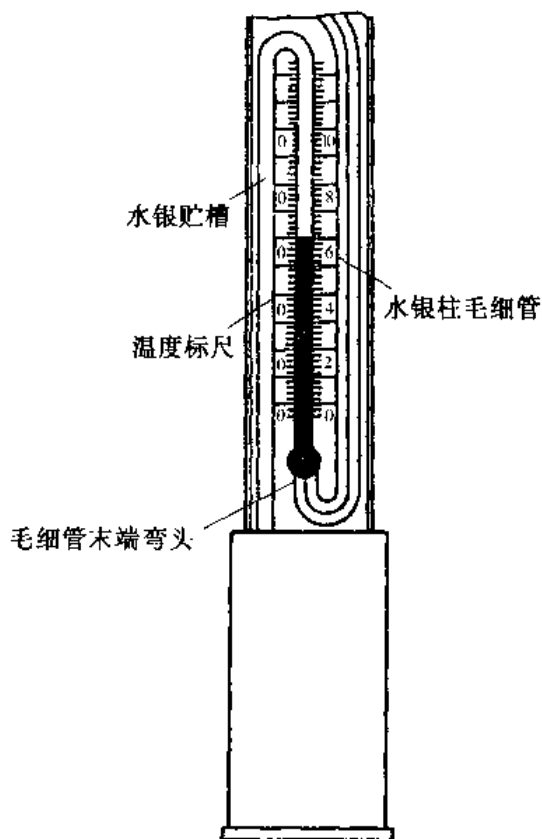


图 II-10 倒转温度计, 使水银贮槽与毛细管中两部分水银相连接

低的恒温浴中,让贮槽内水银面下降至标尺上估计的温度位置时,将贝克曼温度计从恒温浴中取出,立即切断水银柱。

(5) 检验。与上述方法 1 中(6)操作过程相同,检验调节的水银量是否合适

3. 注意事项

(1) 贝克曼温度计属于贵重仪器,由薄玻璃制成,尺寸也较大,易于损坏,使用时应十分注意,不要随便放置。一般应放在温度计盒内,或安装在仪器架上

(2) 调节时,注意勿使其骤冷骤热。

(3) 调好的贝克曼温度计放置时要注意勿使毛细管中的水银与贮槽中的水银再连接

第三节 酸 度 计

酸度计也叫 pH 计,它是利用测量电池电动势的原理来测量水溶液的 pH 值,因此它也可以测量电极电位。下面以 pH S-2 型酸度计(见图 II-11)为例作一介绍。

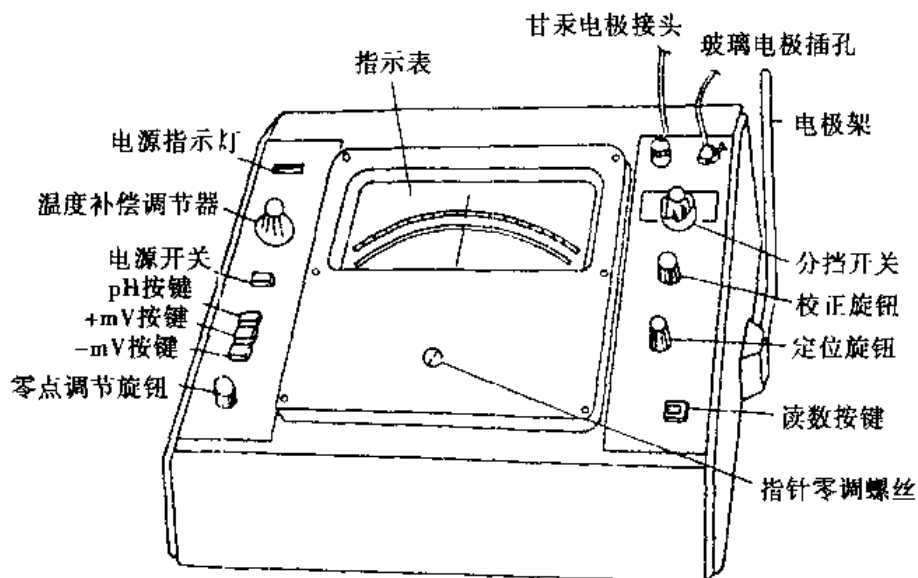


图 II-11 pH S-2 型酸度计外观图

一、原理

用酸度计测量 pH 值,是在待测溶液中插入一对工作电极,一支为电极电位已知并且恒定的参比电极(通常用甘汞电极),另一支为电极电位随溶液离子浓度变化而变化的指示电极(通常用玻璃电极),组成原电池并接上精密电位差计,测出电池电动势。由于待测溶液的 pH 值不同,所以产生的电动势也不同,因此,测定溶液的电动势,即可测得溶液的 pH 值。

为了省去将电动势换算为 pH 值的手续,酸度计将测得的电池电动势直接在电表盘上用 pH 刻度表示出来。同时仪器还安装了定位调节器,测量时,先用 pH 标准缓冲溶液,通过定位调节器使指针恰好指在其 pH 值处。这样,在测定待测溶液时,指针就直接指示

待测溶液的 pH 值。通常将前一步骤称为定位、后一步骤称为测量。

二、使用方法

(一) 测量 pH 值

1. 仪器校正

- (1) 检查指示表指针是否指在 1.0 处, 否则用指针零调螺丝调节。
- (2) 接通电源, 按下电源开关, 再按下 pH 按键, 使仪器预热 30 min。
- (3) 调节温度补偿调节器至待测溶液温度处, 连接电极。
- (4) 将分挡开关拨至“6”位置(这时指示表测量范围在 pH6~8), 调节零点调节旋钮使指针指在 1.0 处(即 pH=7.0)。
- (5) 将分挡开关拨至“校正”位置, 调节校正旋钮使指针指在满刻度 2.0 处。
- (6) 重复(4)、(5)两步骤, 检查指针在 1.0 与 2.0 两处的再现性, 当仪器稳定后, 校正即结束, 此后零点调节旋钮和校正旋钮都不能再动。

2. 定位

将连接好的电极插入 pH 标准缓冲溶液, 按下读数按键, 调节定位旋钮使指针指在该标准缓冲溶液的 pH 刻度上(分挡开关所指数值与指示表指针所指数值之和), 搅拌溶液, 重复调节定位旋钮直至指针稳定为止。然后松开读数按键, 定位即完成, 此后定位旋钮不能再动。

3. 测量

取出电极, 用蒸馏水冲洗干净并用滤纸轻轻吸干电极表面的水分, 再插入待测溶液中, 将分挡开关拨至所测的量程, 按下读数按键, 分挡开关所指数值与指示表指针所指数值之和即为待测溶液的 pH 值。

4. 注意事项

- (1) 玻璃电极易破碎, 使用时要特别小心, 不得碰撞。
- (2) 玻璃电极使用前要用蒸馏水浸泡 24 h 以上。
- (3) 甘汞电极应及时补充饱和 KCl 溶液, 以保持足够的液压差。
- (4) 不要将甘汞电极长时间浸泡。

(二) 测量电池电动势

(1) 将待测电池的两极分别接到仪器相应的电极接头上, 按下 + mV 按键, 使仪器预热 30 min。

(2) 调节温度补偿调节器至待测溶液温度处。

(3) 将分挡开关拨至“0”位置, 调节零点调节旋钮使指针指在 1.0 处, 再将分挡开关拨至“校正”位置, 调节校正旋钮使指针满刻度(看指示表的 0~2.0 标尺)。

(4) 再将分挡开关拨至“0”位置, 松开负极插孔的螺丝, 拔出负极插头, 然后按下读数按键, 调节定位旋钮使指针指在 0 处。调好后, 松开读数按键, 指针回到 1.0 处。再将负极插头插入, 旋紧插孔上的小螺丝。

(5) 将电极插入待测溶液中, 调节分挡开关至适当位置, 按下读数按键, 分挡开关所指数值与指示表指针所指数值之和即为电池电动势 + mV 数值。

若测 -mV, 则首先按下 -mV 按键, 使用 -2.0~0 标尺。其余同上。

第四节 分光光度计

一、721 型分光光度计

(一) 内部结构及用途

721 型分光光度计是一种固定狭缝的单光束型光度计。其内部结构是由光源、单色器、光亮调节器、比色皿架、光电管暗盒(电子放大器)、微安表、稳压器等部件组装成一体。其结构示意图见图 II-12。

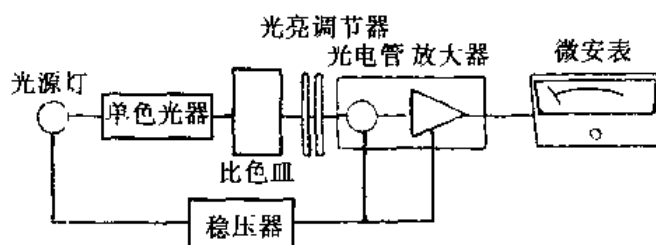


图 II-12 721 型分光光度计结构示意图

光源采用 12 V 25W 的钨丝灯。它安装在可调节的灯架上, 光线能正确地射入单色器内。仪器使用多圈电位器调节灯电流, 以改变光源强度达到光亮调节的目的。

仪器的单色器包括狭缝、棱镜、准直镜、凸轮及波长盘等几部分, 采用立特罗光路结构。整个单色器密封于暗盒内, 并用硅胶干燥。

仪器使用 GD-7 型光电管, 并与微电流放大器电路板一起安装在液槽架后的暗盒内。光电管受光后所产生的光电流, 流过一组高值电阻, 形成电压降, 使仪器具有较高的灵敏度。

仪器内部安装了一组具有辅助稳压装置的晶体管稳压电源, 使用市电供电, 输出的稳定电压为 11.5 V, 其稳定度在 0.1% 以内, 供给光源灯和直流放大器工作。

721 型分光光度计主要用于波长范围为 360~800 nm 的光吸收测量, 且适宜于高吸光度的示差分析。

(二) 外形结构及使用方法

721 型分光光度计的外形结构见图 II-13。

操作步骤如下:

(1) 检查电表 2 的指针是否指“0”, 若不指在“0”位, 可调节电表上的校正螺丝。

(2) 接通电源开关 9, 指示灯即亮, 打开液槽暗盒盖 3, 调节调零旋钮 5, 使电表指针处于透光率为 0 的位置。预热 20 min 后, 用波长调节旋钮 4 选择需用的单色光波长, 其波长可由显示窗 1 显示。用旋钮 8 选择合适的灵敏度挡, 再用调零旋钮复校电表透光率为 0 的位置。

(3) 将参比溶液和待测溶液分别倒入选定的比色皿中, 然后将它们依次置于暗盒中的液槽架上, 一般把盛放参比溶液的比色皿放在第 1 格内。

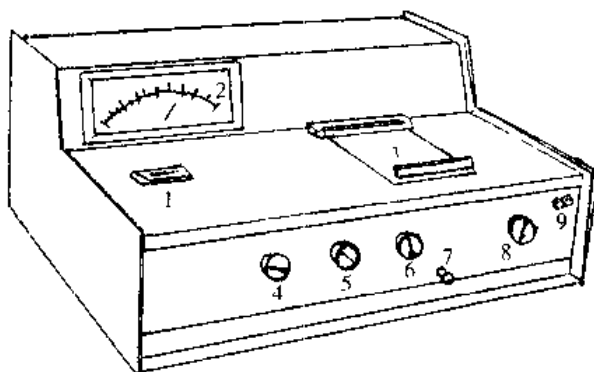


图 II-13 721 型分光光度计

1—波长显示窗；2—电表；3—液槽暗盒盖；4—波长调节旋钮；5—调零旋钮；
6—光亮调节旋钮（100%）；7—液槽架拉杆；8—灵敏度选择旋钮；9—电源开关

(4) 合上暗盒盖（注意轻放！），此时与盖子联动的光闸被推开，位于第 1 格的参比溶液恰好对准光路，光线通过参比溶液后射于光电管上，调节光亮调节旋钮 6，使电表指针处于透光率为“100”处。

(5) 按上述方法连续几次调整“0”和“100”，直至不变，即可进行测量工作。

(6) 移动液槽架拉杆 7，使欲测溶液对准光路，该溶液的吸光度即由电表指针指示出来，用同样方法再依次测定其他待测溶液的吸光度。

(7) 实验完毕，取出比色皿，关闭电源开关，盖好暗盒盖。比色皿应冲洗干净，用吸水纸吸干后放入比色皿盒内。

(三) 注意事项

(1) 使用参比溶液调节透光率为 100% 时，应先将光亮调节旋钮调至最小，然后合上液槽暗盒盖（即开启光闸），再慢慢开大光亮。

(2) 连续测定时间太长，光电管会疲劳，造成吸光度读数漂移，此时应切断电源，待仪器稍歇后再开机使用。

(3) 不测量时，液槽暗盒盖一定要打开，以保护和延长光电管寿命。

(4) 仪器灵敏度挡的选择原则。当参比溶液进入光路时，应能用光亮调节旋钮 6 调至 100% 透光率；否则就需换挡。各挡的灵敏度范围是：第 1 挡 $\times 1$ 倍；第 2 挡 $\times 10$ 倍；第 3 挡 $\times 100$ 倍；第 4 挡 $\times 200$ 倍；第 5 挡 $\times 400$ 倍。一般选择在 $\times 1$ 挡。

(5) 用比色皿时只能用手指捏住两侧的磨砂面，切勿触摸透光面，以免玷污而影响透光率。往比色皿内倒入溶液之前，要先用该溶液清洗比色皿内壁 2~3 次。比色皿内液面的高度不得超过比色皿高度的 $2/3$ 。沾在比色皿外的液体先用吸水纸轻轻吸干，再用擦镜纸轻擦透光面，才能放入液槽架上。

二、756MC 型紫外-可见分光光度计

756MC 型紫外-可见分光光度计是一种集自动波长扫描、自动切换光源、自动记录吸收曲线、屏幕显示、数据处理及打印输出等功能为一体的智能型仪器。其外形和键盘如图 II-14 和图 II-15 所示。

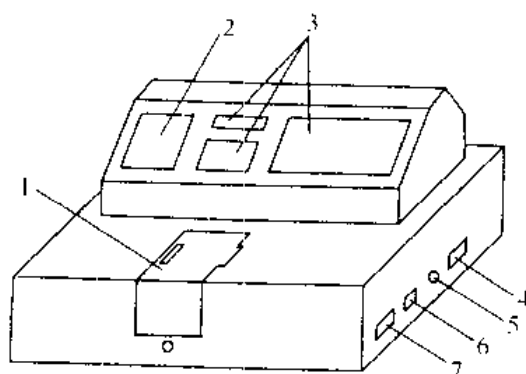


图 II-14 756MC 型紫外-可见分光光度计

1 样品室；2—打印纸；3—键盘；4—电源插座；5—熔丝管；6—电源开关；7—断电保护直流电源

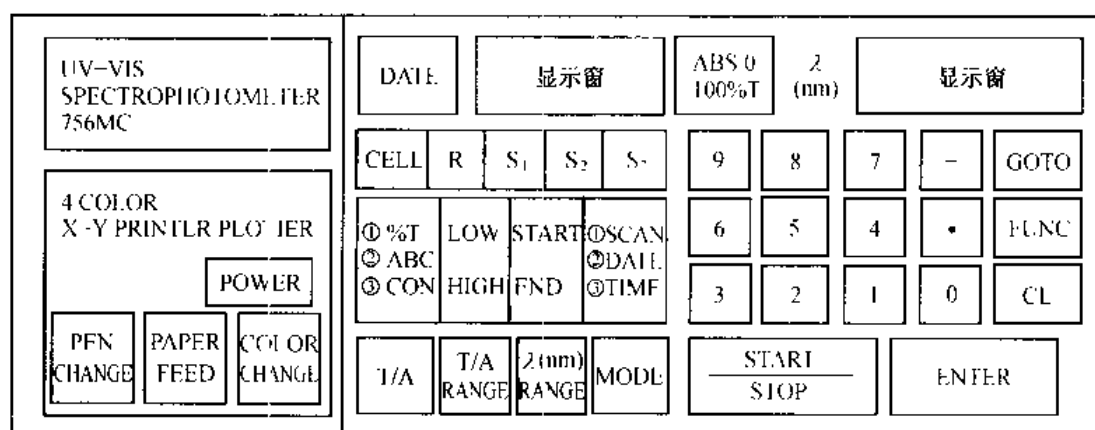


图 II-15 键盘

操作方法：

(1) 打开电源开关（氙灯和钨灯已同时被打开），仪器自动进入初始化，约需 10 min。初始化的内容包括：

①寻找零级光。

②建立基线。当 RAM 中的波长位置与基线被完好地保存，则初始化过程可被以下操作终止：开机后按 START/STOP 键一次，仪器终止寻找零级光，直接建立基线后显示器显示 220 nm；开机后按 START/STOP 键两次，仪器终止寻找零级光和建立基线后显示器显示 220 nm。测量将在使用 RAM 存储的基线情况下进行。

③显示器显示 220 nm，此时表 II-3 所列的内部参数将自动设置。

表 II-3 参数初始值

参 数	初 始 值	初始值含义
T/A	2	ABS
T/A RANGE	0~100 %T	设置扫描图谱纵轴范围
	0~2ABS	
λ RANGE	190~850nm	设置波长工作范围

(续表 II-3)

参 数	初 始 值	初始值含义
MODE	2	DATA
波长	220	220nm
样品号	1	从 1 号开始
ABS0 (100%T) 线		在 190 ~ 850 nm 波长范围内校正 或以 RAM 中保存的数据为准

(2) 仪器完成初始化, 显示器显示 220 nm, 绘图仪打印出“UV—VIS SPECTROPHOTOMETER MODEL 756 MC”。

(3) 选择光源。如波长范围为 190 ~ 290 nm, 需用氘灯, 关闭钨灯。按 FUNC→91→ENTER→0→ENTER; 如波长范围为 360 ~ 850 nm, 需使用钨灯, 关闭氘灯, 按 FUNC→92→ENTER→0→ENTER。

(4) 检查记录纸和记录笔(四色)是否安装好。

(5) 按 A/T 键, 可选择测定方式: 透射比、吸光度及浓度。

(6) 按 T/A RANGE 键, 设置扫描图谱纵轴范围。

(7) 按 λ (nm) RANGE 键, 设置扫描波长范围。

(8) 按 MODE 键, 可选择 3 种方式: 波长扫描(SCAN)、数据(DATA)打印及定时(TIME)打印。

(9) 分别将装有参比溶液及样品溶液的吸收池插入样品架内。按 ABS.0/100%T 键进行参比调零, 然后按 START 键测定样品。如欲中断测定, 可按 STOP 键。

第五节 旋 光 仪

物质的旋光性是指某一物质在一束平面偏振光通过时能使其偏振方向转过一个角度的性质, 这个角度被称为旋光度。用来测物质旋光度的仪器称为旋光仪, 旋光仪的主要用途有两个方面: ①研究有机物的结构; ②定量测定旋光物质的浓度, 特别是可以精确测定溶液中有非旋光性杂质存在时旋光物质的含量。

一、旋光度与物质浓度间的关系

旋光物质的旋光度, 除了取决于物质的本性外, 还与测定温度、光经过物质的厚度(即样品管长度)、光源的波长、物质的浓度等因素有关。若被测物质是溶液, 当光源波长、温度、厚度、溶剂的性质恒定时, 其旋光度与溶液的浓度成正比, 即

$$\alpha = Kc \quad (\text{II } 2)$$

式中, K 是与物质的旋光能力、溶剂性质、温度、光源波长、厚度有关的常数。

1. 测定旋光度求物质的浓度

先将已知浓度的样品按一定比例稀释成若干不同浓度的试样, 分别测出其旋光度, 然后以横轴为浓度、纵轴为旋光度, 绘成 $\alpha-c$ 曲线。再取未知浓度的样品测其旋光度, 根

据旋光度值在 $\alpha-c$ 曲线上查出对应的浓度值, 此浓度值即为被测样品的浓度

2. 根据物质的比旋光度测出物质的浓度

物质的旋光度由于测量条件的不同有很大的差异, 所以提出了物质的比旋光度的概念。规定以钠光 D 线作为光源, 温度为 20°C 时, 一根 10 cm 长的样品管中, 每立方厘米溶液中含有 1 g 旋光物质所产生的旋光度, 即为该物质的比旋光度, 通常用符号 $[\alpha]_D^{20}$ 表示, D 表示光源, t 表示温度。 $[\alpha]_D^{20}$ 与上述各实验因素的关系为

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{10\alpha}{lc} \quad (\text{II-3})$$

式中, α 为测量所得的旋光度值; l 为样品管长度; c 为溶液中旋光物质的质量浓度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

比旋光度可用来度量物质的旋光能力, 并有“左旋”和“右旋”的差别。使偏振光的振动面向左旋的物质称为“左旋物质”, 其 $[\alpha]_D^{20}$ 为负值, 如果糖的 $[\alpha]_D^{20} = -91.9^{\circ}$, 是左旋物质。使偏振光的振动面向右旋的物质称为“右旋物质”, 其比旋光度为正值, 如蔗糖的 $[\alpha]_D^{20} = 66.65^{\circ}$, 葡萄糖的 $[\alpha]_D^{20} = 52.5^{\circ}$, 因此, 蔗糖和葡萄糖是右旋物质。

根据被测物质的比旋光度, 可以测出该物质的浓度, 其方法如下:

- (1) 从手册上查出被测物质的比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 。
- (2) 选择一定长度的样品管 (最好 10 cm)
- (3) 在 20°C 时测出未知浓度样品的旋光度, 代入式 (II-3) 即可求出浓度 c 。

二、旋光仪的构造和测量原理

旋光仪主要由起偏镜和检偏镜两部分组成 (如图 II-16 所示), 起偏镜是由聂柯尔 (Nicol) 棱镜构成, 使具有各向振动的可见光起偏振, 它固定在仪器的前端。检偏镜用来测定光的偏振面的转动角度, 它是由人造偏振片粘在两个防护玻璃中间, 随刻度盘一起转动。

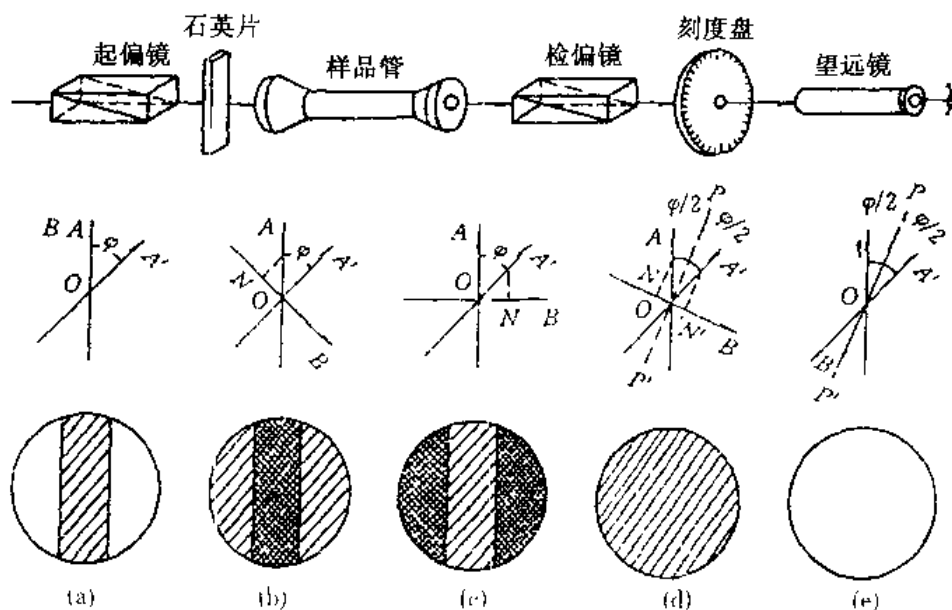


图 II-16 旋光仪的构造及其测量原理

当一束光经过起偏镜(它是固定不动的)时,平面偏振光沿 OA 方向振动,设 OB 为检偏镜允许偏振光透过的振动方向。参阅图 II-17,如果调节检偏镜使其透光的轴向角度与起偏镜的透光轴向角度互相垂直,即 OB 与 OA 垂直,则在检偏镜前观察到的视野呈黑暗。若在起偏镜和检偏镜之间放入一个装满旋光性物质的样品管,由于物质的旋光作用,使原来在 OA 方向振动的偏振光转过一个角度 α ,这样,在 OB 方向上有一个分量,所以视野不呈黑暗,必须将检偏镜也相应地转动一个 α 角(使 OB' 与 OA' 垂直),这样视野才能重新恢复黑暗。因此,检偏镜由第一次黑暗到第二次黑暗的角度差即为被测物质的旋光度。

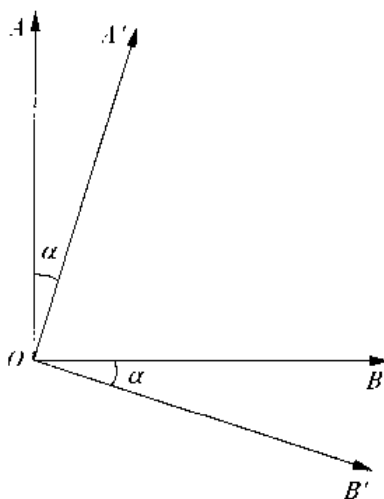


图 II-17 物质的旋光作用

为了更准确地判断旋光角的大小和光的强弱,通常在视野中分出三分视界。三分视界的装置和原理如图 II-16 所示:在起偏镜后的中部装一块狭长的石英片,其宽度约为视野的 $1/3$,由于石英片具有旋光性,从石英片中透过的那一部分偏振光旋转了一个角度 φ ,如图 II-16a 所示, OA' 是透过石英片后的偏振光轴向角度, OA 与 OA' 的夹角 φ 称为半暗角。当 OB 与 OA 平行(即检偏镜的轴向角度在 A 方向)时,观察到的三分视野中间较暗而两边亮。若 OB 与 OA' 垂直,则沿 OA' 方向振动的偏振光不能通过检偏镜,如图 II-16b 所示,视野中间是黑暗的,而石英片两边的偏振光 OA 由于在 OB 方向上有一个分量 ON ,因而视野两边较亮。同理调节检偏镜使 OB 与 OA 垂直,则视野两边黑暗而中间较亮,如图 II-16c 所示。如果 OB 与半暗角的等分角线 PP' 垂直时,则 OA 和 OA' 在 OB 方向上的分量 ON 和 ON' 相等,如图 II-16d 所示,视野中三个区内的明暗相等,此时三分视野消失,把这一位置作为零度。从图 II-16e 可以看出,如果将 OB 再沿顺时针方向转过 90° ,使 OB 与 PP' 重合,则 OA 与 OA' 在 OB 方向上的分量仍然相等,但该分量太强,视野特别亮,不利于观察三分视界是否消失,因此,测量时不以这样的角度作为零度来测量旋光度。

三、旋光度的测定

1. 旋光仪零点校正

把样品管(样品管的构造如图 II-18 所示)一端的管盖旋开(注意盖内玻片,以防破碎),洗净样品管,用蒸馏水充满,使液体在管口形成一凸液面,然后沿管口将玻片轻轻

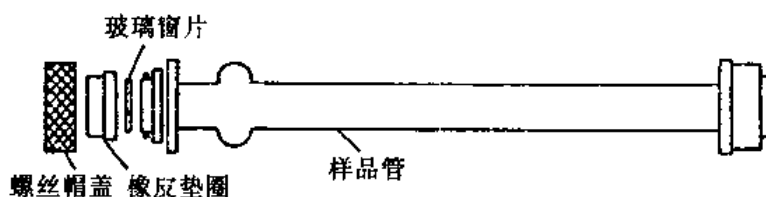


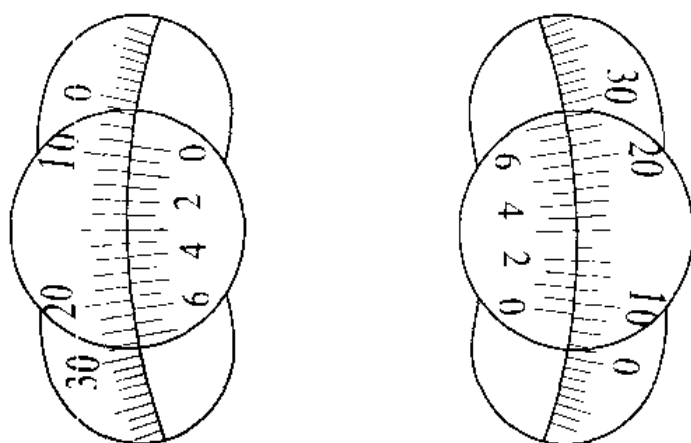
图 II-18 样品管的构造

推入盖好，旋紧管盖，样品管内不能有气泡，以免观察时视野模糊。用干净吸水纸擦干样品管外面的水渍，玻片外面的水渍用镜头纸擦干。把样品管放入旋光仪中，打开电源，预热数分钟。旋转刻度盘直至三分视野明暗度相等为止，以此为零点。

2. 旋光度的测定

把具有旋光性的待测溶液装入样品管，按上法进行测定，将测量的角度减去零点即为被测溶液的旋光度。

仪器采用双游标读数，以消除刻度盘偏心差。刻度盘分 360 格，每格 1° ，游标分 20 格，等于刻度盘 19 格，用游标直接读到 0.05° （如图 II-19 所示，刻度盘上的读数是 9.30° ）。游标窗前方装有两块 4 倍的放大镜，供读数时用。



刻度盘上读数 = 9.30°

图 II-19 刻度盘读数示意图

四、仪器的保养

(1) 仪器应放在空气流通和温度适宜的地方，并不宜低放，以免光学零部件、偏振片受潮发霉及性能衰退。

(2) 钠光灯管使用时间不宜超过 4 h，长时间使用应用电风扇吹风或关熄 10~15 min，待冷却后再使用。灯管如遇有只发红光而不能发黄光时，往往是因输入电压过低（不到 220 V）所致，这时应设法升高电压至 220 V 左右。

(3) 样品管使用后，应及时用水或蒸馏水冲洗干净，揩干藏好。

(4) 玻片不能用不洁或硬质布、纸去揩，以免其表面被擦花。

(5) 仪器不用时，应将仪器放入箱内或用塑料罩罩上，以防灰尘侵入。

第六节 折 光 仪

折光仪是一种能测定透明、半透明液体或固体折光率和平均色散的仪器（其中以测定透明液体为主）。折光率是物质的重要物理常数之一，测定物质的折光率可以定量地求出

该物质的浓度或纯度。同时,折光率也是物质结构研究工作的重要工具。

下面介绍实验室常用的阿贝(Abbe)折光仪的工作原理和使用方法。该仪器除能测液体、固体物质的折光率外,还可直接测定蔗糖溶液的浓度。

一、结构原理

当一束单色光从介质 A 进入介质 B (两种介质的密度不同) 时,光线在通过界面时改变了方向,这一现象称为光的折射,如图 II-20 所示。在温度、压力和光的波长一定的条件下,根据折射定律有

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_B}{n_A} = n_{A,B} \quad (\text{II}-4)$$

式中, n_A 、 n_B 分别为介质 A 和介质 B 的折光率; $n_{A,B}$ 为介质 B 对介质 A 的相对折光率

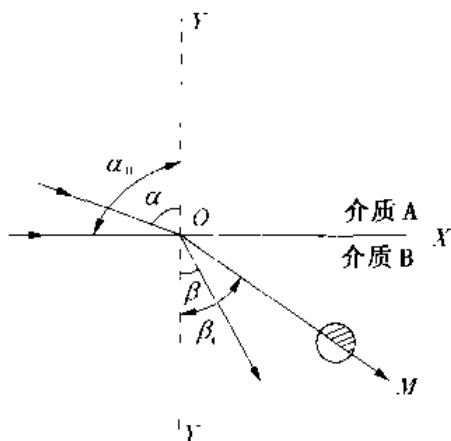


图 II-20 光在不同介质中的折射

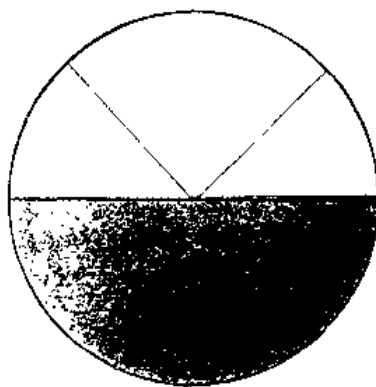


图 II-21 半明半暗图像

当 $n_{A,B} > 1$ 时,从式(II-4)可知,入射角 α 必定大于折射角 β ,这时光线由介质 A 进入介质 B 时折向法线 OY 。在一定温度下,相对折光率 $n_{A,B}$ 对于给定的两种介质而言为一常数,因此当入射角 α 增大时,折射角 β 也随之增大。当 α 达到极大值 α_0 时($\alpha_0 = 90^\circ$),所得的最大折射角 β_0 称为临界折射角。此时介质 B 中从 OY 到 OM 之间有光线通过为明亮区,而 OM 到 OX 之间无光线通过为暗区。此时若在 M 处放置一目镜,则目镜内会出现半明半暗的图像(如图 II-21 所示),明暗分界处即为临界折射角位置。

从式(II-4)不难看出,当固定一种介质时,临界折射角 β_0 的大小和第二种介质的折光率有简单的函数关系。阿贝折光仪就是根据这个原理而设计的。

阿贝折光仪的构造及外形如图 II-22 所示。图 a 是阿贝折光仪的结构示意图,图 b 是它的外形图(辅助棱镜呈开启状态)。其中心部件是由两块直角棱镜组成的棱镜组,其中下面一块是可以启闭的辅助棱镜,其斜面是磨砂的,上面一块是测量棱镜,液体试样夹在辅助棱镜和测量棱镜之间,展开成一薄层。光由光源经反射至辅助棱镜,在磨砂的斜面上发生漫射,因而从液体试样层进入测量棱镜的光各个方向都有,从各个方向进入测量棱镜,经消色散棱镜消除色散,再经聚焦后射于目镜上,此时转动“棱镜转动手轮”,调整棱镜组的角度,使临界线正好落在目镜视野十字线的交叉点上。由于刻度盘与棱镜组的转轴是

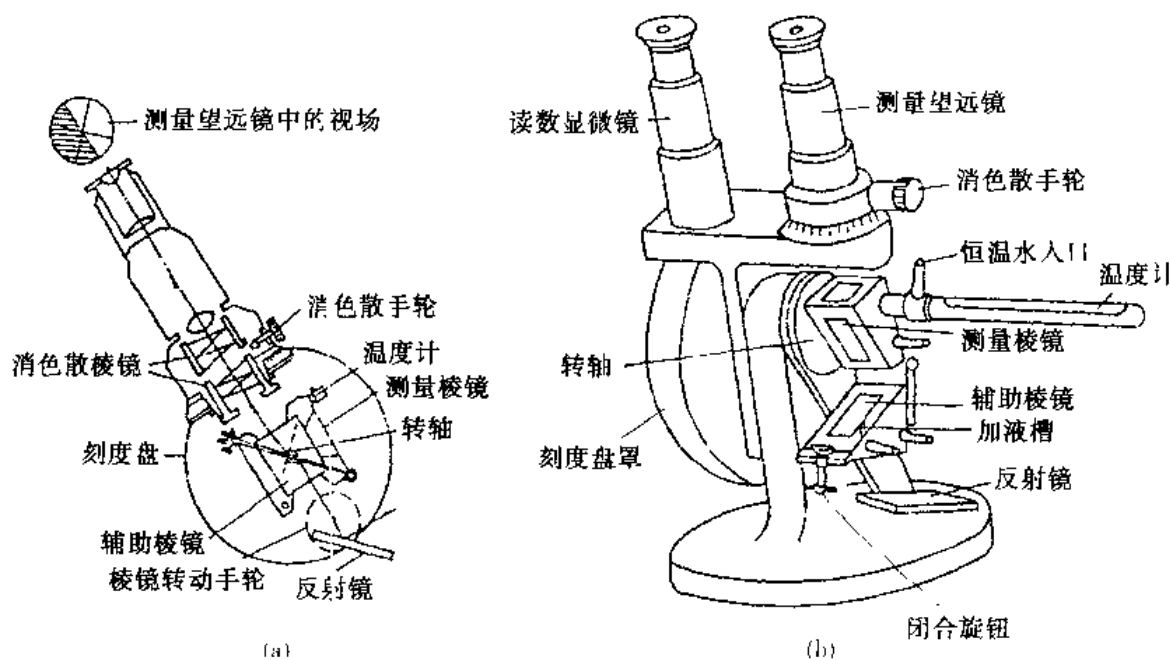


图 II-22 阿贝折光仪的构造及外形

同轴的，因此与试样折光率相对应的临界角位置能通过刻度盘反映出来。刻度盘上的示值分为两行：一行直接读出试样的折光率(从 1.300~1.700)；另一行为 0~95%，如图 II-23 所示。当测定糖溶液时，用此刻度可直接得到糖溶液的质量分数。

为了方便，阿贝折光仪使用日光为光源。日光通过棱镜时因其不同波长的光的折光率不同会产生色散，使临界线模糊，因而在目镜镜筒下面安装了一套消色散棱镜，旋转“消色散手轮”，就可以消除色散现象。

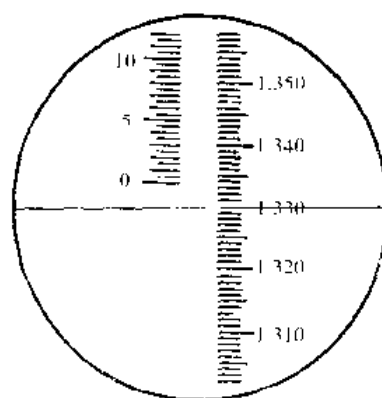


图 II-23 刻度盘上的示值

二、使用方法

1. 仪器的校正

折光仪的标尺零点有时会发生移动，因而在使用阿贝折光仪之前需对其零点进行校正。校正时可用已知折光率的标准液体(如蒸馏水)或已知折光率的标准玻璃块。

用纯水作标准液体时，先按下列介绍的仪器操作步骤测其折光率，将测量所得平均值与标准值比较，其差值即为校正值。纯水的 $n_D^{20} = 1.3325$ ，在 15~30℃ 之间的温度系数为 -0.0001。在精密的测定工作中，须在所测范围内用几种不同折光率的标准液体进行校正，并画成校正曲线，以供测定时对照校核。附录 7 列出了几种常用标准液体折光率的有关数据。

用标准玻璃块校正时，在标准玻璃块的抛光面上加一滴溴代萘，贴在测量棱镜的抛光面上，掀开测量棱镜前面的保护罩，调节刻度盘的读数等于玻璃块上注明的折光率，观察

望远镜内明暗分界线是否在十字线中间,若有偏差则用附件“方孔调节扳手”转动测量望远镜上的示值调节螺钉,使明暗分界线正好在十字线的交叉点上。

2. 仪器的使用方法

(1) 将折光仪置于光亮处,但避免阳光直接曝晒。用超级恒温槽将恒温水通入棱镜夹套内,其温度以折光仪上温度计读数为准。

(2) 扭开测量棱镜和辅助棱镜的闭合旋钮,并转动镜筒,使辅助棱镜斜面向上,若测量棱镜和辅助棱镜表面不清洁,可滴几滴丙酮清洗镜面(注意滴管管尖不要触碰镜面)。必要时可用擦镜纸吸干镜面或用擦镜纸按单一方向轻擦镜面(不能来回擦,切勿用滤纸)。

(3) 待镜面干燥后,用滴管滴加 2~3 滴试样于辅助棱镜的毛镜面上,合上棱镜,扭紧闭合旋钮。若液体样品易挥发,则动作要迅速,或在两棱镜接近闭合时从加液小槽中注入样品,然后再闭合两棱镜,锁紧闭合旋钮。

(4) 转动镜筒使之垂直,调节反射镜使入射光进入棱镜,同时从测量望远镜中观察,使视场最亮。调节目镜的焦距,使目镜中十字线清晰明亮。

(5) 转动位于“刻度盘罩”下方的“棱镜转动手轮”,使刻度盘标尺上的示值逐渐增大,直到观察到视场中央出现彩色光带或黑白临界线为止。

(6) 转动“消色散手轮”,使视场内呈现一个清晰的黑白两色的明暗临界线。

(7) 转动“棱镜转动手轮”,使临界线正好处在十字线中心,若此时又呈现微色散,必须重调“消色散手轮”,使临界线明暗清晰。

(8) 当明暗清晰的临界线正好处于十字线中心时,即可读数。读数时先打开罩壳上方的小窗,使光线射入,然后从读数望远镜中读出标尺上相应的示值。为减少读数误差,应转动“棱镜转动手轮”,重复测定 3 次,3 个读数相差不能大于 0.000 2,然后取平均值。此平均值即为待测试样的折光率。

试样的成分对折光率的影响是很灵敏的。由于玷污或试样中易挥发组分的蒸发都会导致读数不准确,因此,测一个试样的折光率最好是重复取 3 次样,测定 3 个样品的数据,再取其平均值。

(9) 测量固体的折光率时,固体上需有两个互相垂直的抛光面,测定时不用反光镜和辅助棱镜,而将固体一抛光面用溴代萘粘在测量棱镜的抛光面上,另一抛光面向上,随后操作按上述步骤(4)~(7)进行。若被测固体的折光率大于 1.66,则粘固体应该用二碘甲烷而不用溴代萘。

(10) 当测量半透明固体时,固体上需有一个抛光平面,将该平面用溴代萘粘在测量棱镜上,取下保护罩作为进光面,利用反射光来测量,其余操作按上述步骤(4)~(7)完成即可。

(11) 测量糖溶液中糖的质量分数时,操作过程与测量液体折光率相同,此时应读取刻度盘上左边的指示值,即为糖溶液含糖的质量分数。

三、仪器的保养

(1) 对有腐蚀性的液体如强酸、强碱以及氟化物,不能用阿贝折光仪进行测量。

(2) 仪器应置于干燥、空气流通的室内,防止受潮后光学零件发霉。

(3) 仪器使用完后必须做好清洁工作,并放入箱内,箱内放有干燥剂硅胶。

(4) 经常保持仪器清洁, 严禁油手或汗手触及光学零件。如光学零件表面有灰尘, 可用高级鹿皮或脱脂棉轻擦后, 再用吸球吹去。如光学零件表面有油垢, 可用脱脂棉蘸少许汽油轻擦, 后用二甲苯或乙醚擦干净。

(5) 仪器应避免强烈振动或撞击, 以防止光学零件损伤及影响精度。

第七节 电 导 率 仪

实验室测量电解质溶液电导率常用的方法有平衡电桥法与非平衡电桥法。前者常用的仪器有惠斯登电桥, 后者多用国产 DDS-11A 型电导率仪或 DDS-11 型电导仪。

DDS-11 型电导仪或 DDS-11A 型电导率仪是测定液体电导率的仪器。这两种仪器是直读式的, 测量范围广, 操作简便。若配上自动平衡记录仪, 可以自动记录电导值或电导率值的变化状况。

下面简单介绍 DDS-11A 型电导率仪。

一、仪器的外貌

仪器的外貌见图 II-24。

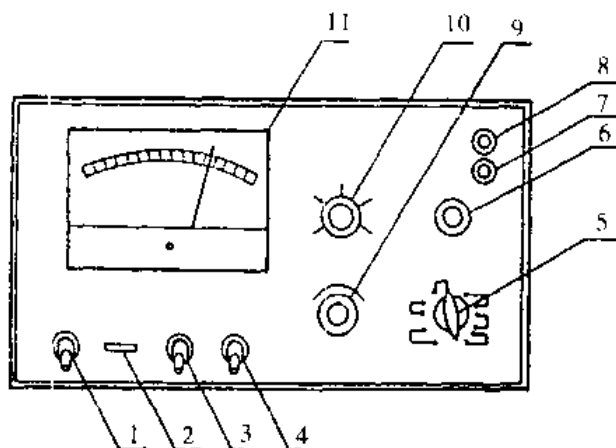


图 II-24 DDS-11A 型电导率仪的面板图

- 1—电源开关; 2—指示灯; 3—高周、低周开关; 4—校正、测量开关;
5—量程选择开关; 6—电容补偿调节器; 7—电极插口; 8—10mV 输出插口;
9—校正调节器; 10—电极常数调节器; 11—表头

二、测量原理

测量示意图如图 II-25 所示。

由图 II-25 可知

$$E_m = \frac{ER_m}{R_m + R_x} = \frac{ER_m}{R_m + K/\kappa}$$

式中, R_m 为分压电阻; R_x 为液体电阻; K 为电极常数; κ 为液体电导率。

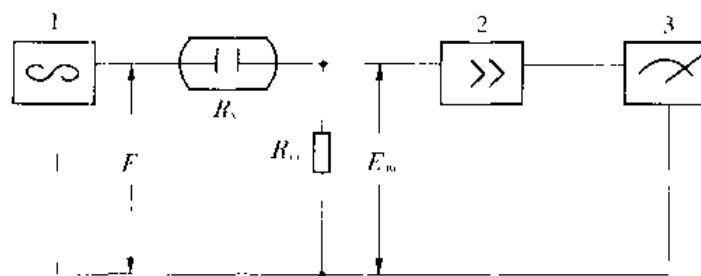


图 II-25 测量示意图

1—振荡器；2—放大器；3—指示器

由上式可知，当 E 、 R_m 、 K 均为常数时，电导率 κ 的变化必将引起 E_m 作相应的变化，所以，通过测量 E_m 的大小，也就测得溶液电导率的数值。

三、测量范围

1. 测量范围

测量范围为 $0 \sim 10^5 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，分 12 个量程。表 II-4 列出了各量程的范围、使用频率及配套的电极。

表 II-4 量程范围及配套电极

量程	电导率/ $(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	测量频率	配套电极
1	$0 \sim 0.1$	低周	DJS-1 型光亮电极
2	$0 \sim 0.3$	低周	DJS-1 型光亮电极
3	$0 \sim 1$	低周	DJS-1 型光亮电极
4	$0 \sim 3$	低周	DJS-1 型光亮电极
5	$0 \sim 10$	低周	DJS-1 型光亮电极
6	$0 \sim 30$	低周	DJS-1 型铂黑电极
7	$0 \sim 10^2$	低周	DJS-1 型铂黑电极
8	$0 \sim 3 \times 10^2$	低周	DJS-1 型铂黑电极
9	$0 \sim 10^3$	高周	DJS-1 型铂黑电极
10	$0 \sim 3 \times 10^3$	高周	DJS-1 型铂黑电极
11	$0 \sim 10^4$	高周	DJS-1 型铂黑电极
12	$0 \sim 10^5$	高周	DJS-10 型铂黑电极

2. 基本误差

第一量程($0 \sim 0.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) $\leq 2\%$ ；

其余量程均 $\leq 1.5\%$ 。

3. 信号输出

$10 \text{ mV} \pm 0.5\%$ 。

4. 工作条件

- (1) 空气温度： $5\sim 40^{\circ}\text{C}$ ；
- (2) 空气相对湿度： $50\%\sim 85\%$ ；
- (3) 供电电压： $(220\pm 10\%) \text{V}$ ； $(50\pm 2\%) \text{Hz}$ 。

四、使用方法

(1) 未开电源开关前，观察表针是否指零，如不指零，可调整表头上的螺丝，使表针指零。

(2) 将校正测量开关4扳在“校正”位置。

(3) 插接电源线，打开电源开关，预热数分钟，待指针完全稳定下来为止。调节校正调节器9，使电表满刻度指示。

(4) 当使用1~8量程来测量电导率低于 $300\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的液体时，开关3扳到“低周”；当使用9~12量程测量电导率为 $300\sim 10^5\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 的液体时，将开关3扳向“高周”。

(5) 将量程开关5扳到所需要的测量范围，如预先不知道被测液体电导率的大小，应先将量程开关扳在最大电导率测量挡，然后逐挡下降，以防表针打弯。

(6) 电极的使用 用电极杆上的电极夹夹紧电极的胶木帽，将电极插头插入电极插口7内，旋紧插口上的紧固螺丝，再将电极浸入待测溶液中。把电极常数调节器10旋在该电极的电极常数位置(若无准确值，需对电极常数进行校正，校正方法参阅第七部分实验36的有关内容)。电极常数的数值贴在胶木帽上。当被测液的电导率低于 $10\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时，使用DJS-1型光亮电极。当被测液的电导率为 $10\sim 10^4\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 时，使用DJS-1型铂黑电极。当被测液的电导率大于 $10^4\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ，以至用DJS-1型电极测不出时，选用DJS-10型铂黑电极，此时应将调节器10旋在所用电极1/10电极常数位置上。例如，若电极常数为9.8，则应使调节器10指在0.98位置上，再将测得的读数乘以10，即为被测溶液的电导率。

(7) 校正。根据被测液体电导率的大小，将开关3扳至“低周”或“高周”。将校正测量开关4扳在“校正”，调节校正调节器9，使电表指针满刻度指示。注意，为了提高测量精度，当使用“ $\times 10^3\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ”和“ $\times 10^4\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ ”这两挡时，校正必须在电导池接妥(电极插头插入插孔，电极浸入待测液中)的情况下进行。

(8) 测量。将开关4扳到“测量”，这时指针指示数乘以量程开关5的倍率即为被测液的实际电导率(当量程选择器指黑线时，读表头上的黑色数字；当量程选择器指红线时，读表头上的红色数字)。例如，量程选择器开关5扳在 $0\sim 0.1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 一挡时，指针指示为0.6，则被测溶液的电导率为 $0.06\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ (即 $0.6\times 0.1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}=0.06\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

(9) 当用 $0\sim 0.1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 或用 $0\sim 0.3\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 这两挡测量高纯水时，先把电极引线插入电极插孔，在电极未进入溶液之前，调节电容补偿调节器6使电表指示为最小值(此最小值即为电极铂片间的漏电阻，由于此漏电阻的存在，使调节电容补偿器时电表指针不能达到零)，然后开始测量。

(10) 如果要了解在测量过程中电导率的变化情况，把10mV输出接至自动平衡记录仪即可。

五、注意事项

- (1) 电极的引线不能潮湿, 否则测不准。
- (2) 高纯水被盛入容器后要迅速测量, 否则空气中 CO_2 溶入水中, 会引起电导率很快增大。
- (3) 盛待测溶液的容器需排除离子的玷污。
- (4) 每测一份样品后, 不要用蒸馏水直接冲洗电极上的铂黑; 用吸水纸吸干电极上的液体时, 也不能擦及铂黑, 以免铂黑脱落, 引起电极常数的改变。可用待测液淋洗 3 次后再进行测定。

第八节 电 位 差 计

电位差计在化学实验中应用非常广泛, 主要用于测定电动势和校正各种电表。国产的电位差计常见的有学生型、701 型、UJ-1 型、UJ-21 型、UJ-25 型、UJ-34 型、UJ-9 型等。其中有些属于低电阻电位差计, 而 UJ-21 型、UJ-25 型、UJ-34 型、UJ-9 型属于高电阻直流电位差计。可根据待测体系不同选用不同类型的电位差计。一般地, 高电阻体系选用高电阻电位差计, 低电阻体系选用低电阻电位差计。

一、工作原理

电位差计是根据补偿法(也称对消法)测量原理设计的一种平衡式电压测量仪器。

电池电动势不能直接用伏特计来测量。因为电池与伏特计联接后有电流通过, 就会在电极上发生电极极化, 结果使电极偏离平衡状态。另外, 电池本身有内阻, 所以伏特计所测得的仅是不可逆电池的端电压。测量电池电动势只能在无电流通过的情况下进行, 因此, 需用补偿法(或称对消法)来测定电池电动势。

对消法的测量原理是在待测电池上并联一个大小相等、方向相反的外加电势差, 这样待测电池中没有电流通过, 外加电动势的大小即等于待测电池的电动势。

对消法测电池电动势的常用仪器是电位差计, 其简单原理如图 II-26a 所示。图中 E 为大容量的工作电池, 常用甲电池或蓄电池; AB 为一均匀电阻; R 为可调电阻, 使回路中有合适的工作电流 I ; 标准电池的电动势为 E_S ; 待测电池的电动势为 E_X ; C 是可在 AB 上移动的接触点; G 是灵敏度很高的检流计; S 是双向开关。

为了求得 AB 线段的电位差, 在测定待测电池之前, 先用标准电池来标定。例如, 标准电池 S 的电动势 $E_S = 1.018\ 65\ \text{V}$, 则先将 C 点移到 AB 上标记 $1.018\ 65\ \text{V}$ 的 C_1 处, 迅速调节 R 直至使检流计 G 中无电流通过, 此时 AC_1 间的电位降与 E_S 大小相等方向相反而对消。

当双向开关 S 换向 E_X 一方时, 用 AC_2GE_X 回路根据校正好的 AB 上的电位降来测量未知电池的电动势。在保持校正好的工作电流不变(即固定 R)的条件下, 在 AB 上迅速移动 C 到 C_2 点, 使 G 中无电流通过, 此时 C_2 点所标记的电位降即为电动势 E_X 。由于工作中工作电池的电压会有所变化, 要求每次测量前均需要重新校正标准回路的电流。

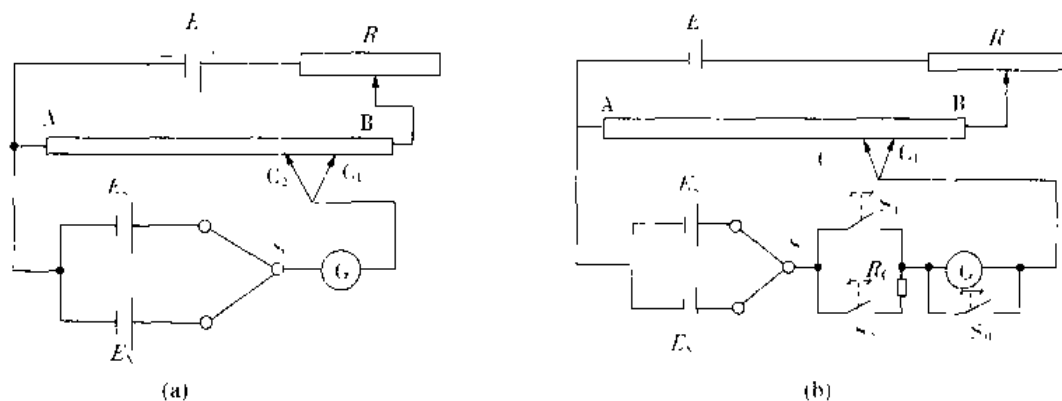


图 11-26 对消法测电动势原理图

在调节平衡时，为防止过大的电流通过回路而损坏标准电池和检流计，故在 CGA 间串联一保护电阻 R_c ，并在检流计上并联一开关 S_0 ，如图 11-26b 所示。测量时，无论 S 拨到 E_s 还是 E_X ，都要先按 S_2 （即电位差计板面上的粗调按钮），调节至 G 显示基本无电流时，再按 S_1 （即细调按钮），直至 G 显示无电流通过。如果按 S_2 或 S_1 后，G 的光点摆动不易停下，可按下按钮 S_0 （即短路按钮）使它迅速停下。

二、电位差计的使用方法

UJ-21 型高阻直流电位差计的板面示意图如图 11-27 所示。

1. 准备工作

使用电位差计前先将换向开关⑯放在“断”位置，将左下方的 3 个粗、细、短按钮⑭、⑮、⑯全部松开。按图 11-27 的相应位置连接检流计、工作电池、标准电池及待测电池。连接时除检流计不分正负极外，其他电池都有正、负极，连接时注意正、负极位置不要接错。

2. 调整工作电流

首先将标准电池温度补偿旋钮①、②调到标准电池在实验温度下的电动势值；然后将换向开关⑯旋在“标准”位置上，按下“粗调”按钮，此时检流计光点发生偏转，立即松开按钮。根据光点偏转方向由大至小地调节可变电阻 R （即从旋钮③至旋钮⑦），反复多次按“粗调”按钮及调 R ，直至检流计光点偏转不明显，再按“细调”按钮，调可变电阻 R ，直至检流计光点不发生偏转为止。此时工作电流为一确定值。

3. 测量待测电池电动势

将换向开关⑯转至“未知”位置上，首先按“粗调”按钮，依次调节⑧～⑬测量旋钮，使检流计光点偏转不明显，再按“细调”按钮，调节测量旋钮，使检流计光点不偏转为止。从⑧～⑬测量旋钮相对应的读数窗孔内读出待测电池电动势的各位数字。

若在测定过程中，检流计的光点一直往一个方向偏转，找不到平衡点，这可能是由于下列原因引起：①电池的正负极接错；②线路接触不良；③导线有断路；④工作电池电压不够。应该进行检查，排除故障后重新进行测定。

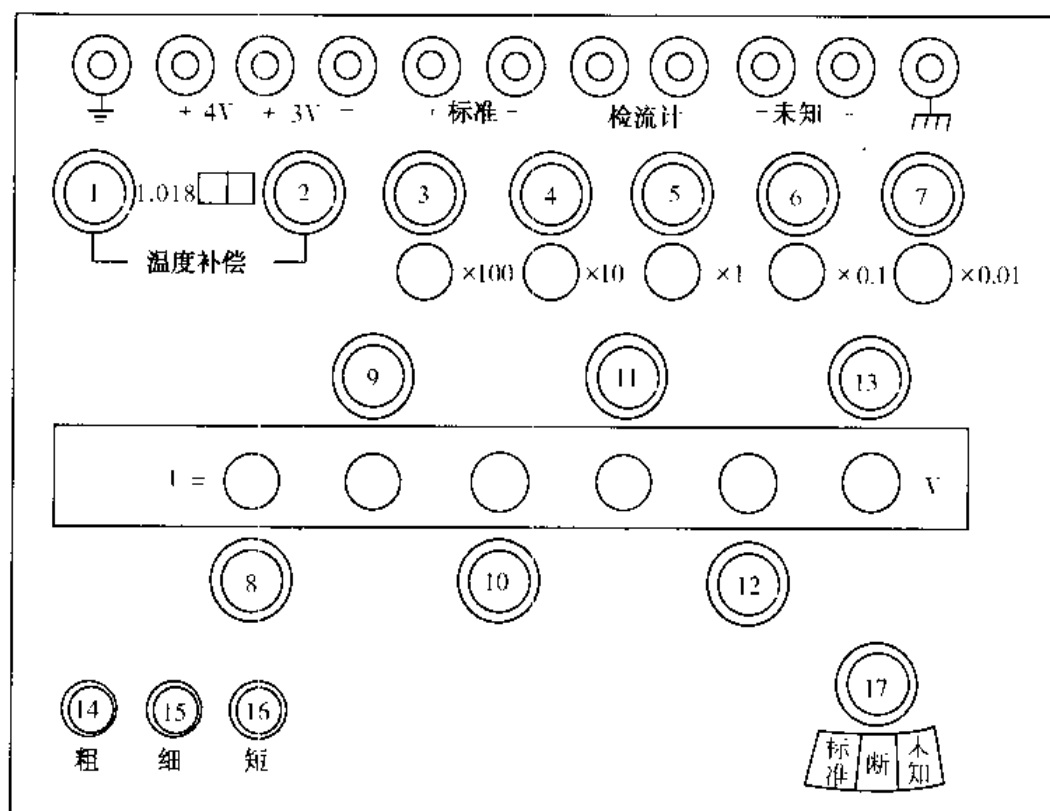


图 II-27 UJ-21 型高阻直流电位差计板面示意图

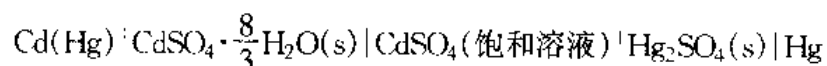
- 1, 2 标准电池温度补偿旋钮; 3, 4, 5, 6, 7—工作电流调节旋钮;
8, 9, 10, 11, 12, 13—测量旋钮; 14—粗调按钮; 15—细调按钮; 16—短路按钮; 17—换向开关

三、标准电池

标准电池是电位差测量中的标准量具, 在直流电位差计中提供标准的参考电位差。

实验室中常用的标准电池为威斯登 (Weston) 标准电池, 它分为饱和式和不饱和式两种。前者可逆性好, 因而电动势的重现性和稳定性均好, 但电动势的温度系数较大, 要做温度校正, 一般用于精密测量中; 后者的可逆性差, 但温度系数小, 在精度要求不高的测量中, 可免除繁琐的温度校正。

饱和式标准电池的一般结构如图 II-28 所示, 其电池符号为



电池电动势与温度之间的关系为

$$E = E_{20} - 3.994 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.29 \times 10^{-7}(t - 20)^2$$

式中, E_{20} 为标准电池在 20℃ 时的电动势, 此值在出厂检定书上给出, V; E 为标准电池

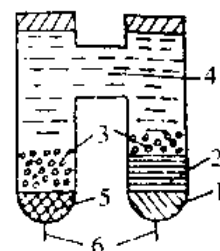


图 II-28 标准电池结构示意图

- 1—汞; 2—硫酸亚汞; 3—硫酸镉晶体; 4—硫酸镉饱和溶液; 5—镉汞齐; 6—铂丝

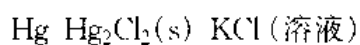
在实验温度 $t^{\circ}\text{C}$ 时的电动势, V 。

使用标准电池时应注意:

- (1) 避免振动和倒置。
- (2) 通过电池的电流不能大于 0.0001 A , 绝对避免短路和长期与外电路接通。
- (3) 使用温度不超过 40°C 或低于 4°C 。
- (4) 每隔 1~2 年检验一次电池电动势。
- (5) 不得用万用电表等直接测量标准电池。

四、甘汞电极

甘汞电极是常用的参比电极之一, 其结构见图 II-29。电极符号为



它的电极电位随 Cl^- 浓度不同而改变。KCl 溶液的浓度通常为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和饱和溶液。三种电极的电极电位与温度的关系见表 II-5。

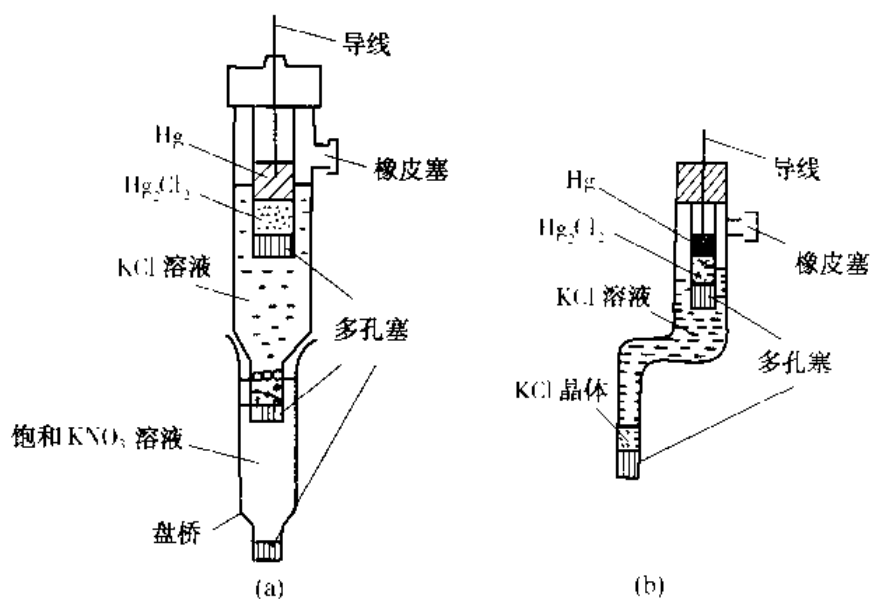


图 II-29 甘汞电极示意图

(a) 217 型甘汞电极; (b) pH 计用甘汞电极

表 II-5 甘汞电极的电极电位与温度的关系

	φ/V	
饱和甘汞电极	$0.2412 - 6.61 \times 10^{-4}(t - 25)$	$- 1.75 \times 10^{-6}(t - 25)^2$
$1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极	$0.2801 - 2.75 \times 10^{-4}(t - 25)$	$- 2.50 \times 10^{-6}(t - 25)^2$
$0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 甘汞电极	$0.3337 - 8.75 \times 10^{-5}(t - 25)$	$- 3.00 \times 10^{-6}(t - 25)^2$

注: 表中 t 为摄氏温度。

第九节 古埃磁天平

古埃(Gouy)磁天平的特点是结构简单,灵敏度高。用古埃磁天平测量物质的磁化率,进而求得永久磁矩和未成对电子数,这对研究物质结构具有重要意义。

一、工作原理

古埃磁天平的工作原理参阅第七部分实验 48 中的有关内容。

二、仪器的结构及使用

1. 仪器的结构

FD-MT-A 型古埃磁天平的整机结构如图 II-30 所示。它是由电磁铁、稳流电源、分析天平、CT₅ 型特斯拉计、仪表开关、照明系统、水冷系统及整体机架等构成。本型号的磁天平电源稳定可靠,在比较小的励磁电流下工作可以不通冷却水,但在连续 6A 以上使用时须接通冷却水。

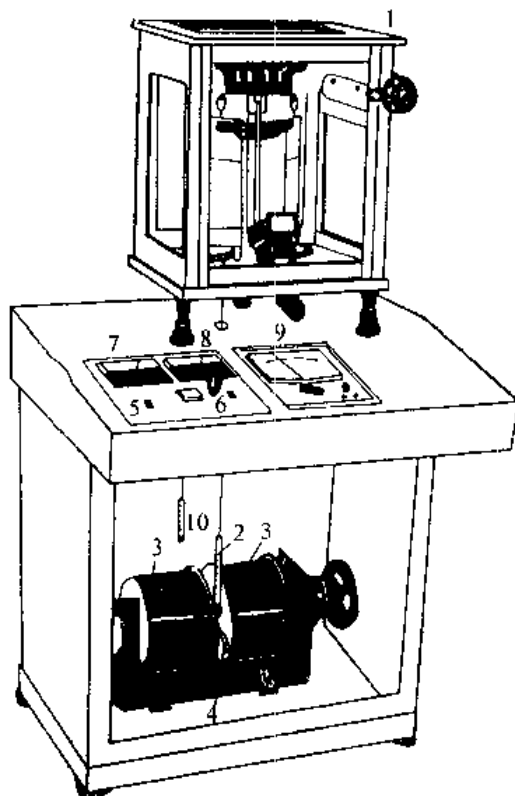


图 II-30 FD-MT-A 型古埃磁天平结构示意图

1—分析天平; 2—样品管; 3—电磁铁; 4—霍尔探头; 5—电源开关;
6—调节电位器; 7—电流表; 8—电压表; 9—特斯拉计; 10—温度计

该仪器的主要技术指标如下:

电磁铁类型: 单轭水冷却型

磁铁直径：40 mm

气隙宽度：6~40 mm

磁场强度：0~0.85 T 连续可调

磁场稳定度：优于 0.01 h^{-1}

励磁电源类型：整流+滤波+PID 反馈调节型

励磁电流工作范围：0~10 A（可调）

励磁线圈温升： $< 30^\circ\text{C}$

磁场强度测量系统：CT₅ 特斯拉计（霍尔变换探头）

照明光源：日光灯（8W，220V）

功率总消耗：约 400W

2. 磁场

仪器的磁场由单轭水冷却型电磁铁构成，磁极材料用软铁，使励磁线圈中无电流时剩磁为最小。磁极极端为截锥的圆锥体，极端面平滑均匀，使磁极中心的磁场强度尽可能相同。磁极间的距离可调，便于实验操作。为了使磁铁在工作中升温不大，故在励磁线圈内加冷却装置。

3. 分析天平

FD-MT-A 型磁天平需自配分析天平，在磁化率测量中，常配以半自动电光天平。在安装时，将天平左边盘底托盘拆除，改装一根细铁丝，在铁丝中点系一根细的尼龙线，线从天平左边托盘处孔口穿出，线下端连接一只和样品管口径相同的橡皮塞，以连接样品管用。

4. 样品管

样品管由硬质玻璃管制成，直径为 0.6~1.2 cm，高度大于 16 cm。一般样品管露在磁场外的长度应为磁极间隙的 10 倍或更大。要求样品管圆而均匀，底部为平底，测量时底部应处于磁场中部。

5. 样品

金属或合金物质可做成圆柱体直接挂在磁天平上测量。液体样品需装入样品管中测量。固体粉末状物质要研磨后再均匀紧密地装入样品管中测量。古埃磁天平不进行气体样品的测量。

微量的铁磁性杂质对测量结果影响很大，故制备和处理样品时要特别注意防止杂质的沾染。

6. CT₅ A 型特斯拉计使用说明

CT₅ A 型特斯拉计面板结构如图 II-31 所示。仪器的特点、结构、测量原理请参阅仪器使用说明书。仪器的使用方法如下：

(1) 机械零位调节

将面板上的范围旋钮指示在“关”，用螺丝刀旋动表盖中央调零器凹槽，使指针准指 0 位线。

(2) 接通电源

①先插上电源插座和霍尔传感器。

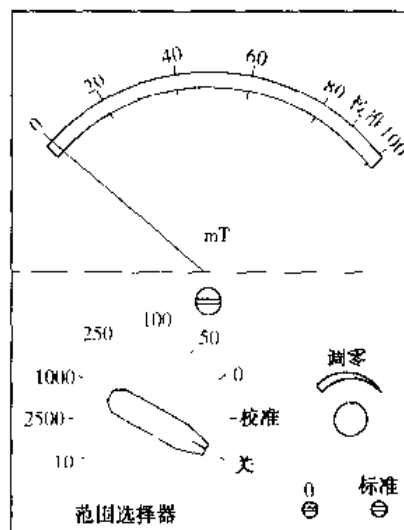


图 II-31 CT₅ A 型特斯拉计面板示意图

②再把左边的电源开关指示的“•”边按下。

③才可接上电源(220V±10%, 50Hz)。

(3) 校准线调节

范围旋钮指示“校准”，指针应指示在“校准”刻度附近。预热 30 min 后，调节右下角“标准”螺丝凹槽，使指针准确指示在“校准”刻度线上。

“校准”挡是保证精确度的关键，在要求较高的测量中，应反复检视校准线。

(4) 放大器零位调节

范围旋钮调至“0”挡，调节右下“0”孔中凹槽，使指针准确指示在“0”刻度线上。

(5) “零调”调节

此步骤是补偿元件的不等位电势装置，使用时各挡测量范围的精确度不同。

①使用 50~2500 T 各挡时，先将范围旋钮指示“50”，旋转“调零”旋钮，使指针准确指于 0 刻度线上，再将范围旋钮指示到需要测量的量限上，重新做“调零”步骤，就可直接测量。

②使用 10 mT 挡时，应将范围旋钮指示“10”，重新调节“调零”旋钮使指针准确指于 0 刻度线上。

(6) 测量

①将范围旋钮指示在所需测量的范围量限上。

②除去霍尔传感器上的保护金属套和塑料保护短套。

③将传感器 1~2 mm 处放入需要测量的磁场中。

④轻轻缓慢地转动传感器，取指示的最大值(使被测磁场方向与霍尔片平面成 90°)，这就是被测磁场读数。

⑤使用完毕后，应先将范围旋钮指向“关”，再切断电源，之后方可取下传感器，以免表头过载损坏。

(7) 磁场极性判别

在测试过程中，当仪表自 0 到满刻度指示时，检视霍尔传感器铜管上标有 N 的同一侧面磁场方向为“N”，反之为“S”。

三、注意事项

(1) 磁天平的总机架必须水平放置。

(2) 磁天平在实验过程中如出现电流调节器失灵时，应先将电流调节器调至零再关闭总电源开关，然后再开总电源开关，仪器就能正常工作。

(3) 霍尔传感器是易损元件，必须防止传感器受压、挤、扭、弯和碰撞等，以免损坏。

(4) 使用前应检查霍尔传感器铜管是否松动，如有松动应紧固后使用。

(5) 传感器不宜在局部强光照射下或大于 60℃ 的高温和腐蚀性气体场合中使用。

(6) 测量过程中转动霍尔传感器时，不能用力太大，以免损坏。

(7) 实验结束后，应将霍尔传感器套上保护金属套。

第十节 气相色谱仪(SQ-203 型)

一、结构

SQ-203 型气相色谱仪是用于常量和痕量分析的微机化的多用途仪器。对于气体以及沸点低于 400℃ 的液体和固体样品,原则上均能分析。其组成部分主要有:

1. 气路控制系统

SQ-203 型气相色谱仪为双气路系统,如图 II-32 所示。在接通电源前一定要检查气路的密封性是否良好、管道是否洁净、净化管效能以及气流是否稳定。

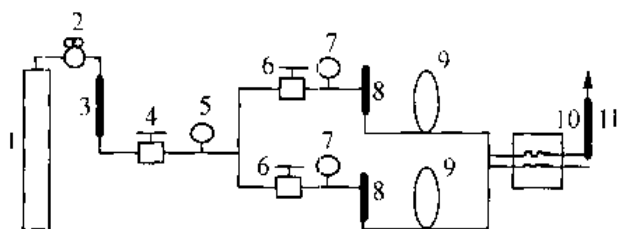


图 II-32 SQ-203 型气相色谱仪气路系统示意图

1—载气钢瓶; 2—减压阀; 3—载气净化干燥管; 4—稳压阀; 5—压力表; 6—针形阀;
7—压力表; 8—气化室和进样器; 9—色谱柱; 10—热导检测器; 11—皂膜流量计

2. 进样系统

SQ-203 型气相色谱仪有两种进样方式。当气体样品来源充足时可用六通阀进样,对于可挥发性液体或固体或少量气体样品则采用微量进样器进样。

3. 色谱柱

SQ-203 型色谱仪的基本型只配有填充柱接头,可使用玻璃和不锈钢柱。若配备毛细管柱选件,则可使用各种毛细管柱。

4. 检测器

SQ-203 型色谱仪的基本型配备有热导和氢火焰离子化两种检测器,此外还可配备电子捕获和火焰光度等检测器。

5. 控制器

用于控制仪器各部分的温度、检测器电压及信号的放大、衰减等。

SQ-203 型气相色谱仪的结构示意图见图 II-33。

二、操作步骤 (用热导检测器)

1. 开机

- (1) 检查仪器各部分的连接正确与否。
- (2) 检查各稳压阀、针形阀及减压表旋杆是否在关断位置。
- (3) 开启载气钢瓶,调节减压表、稳压阀及针形阀,使柱前压和载气流速达到预定

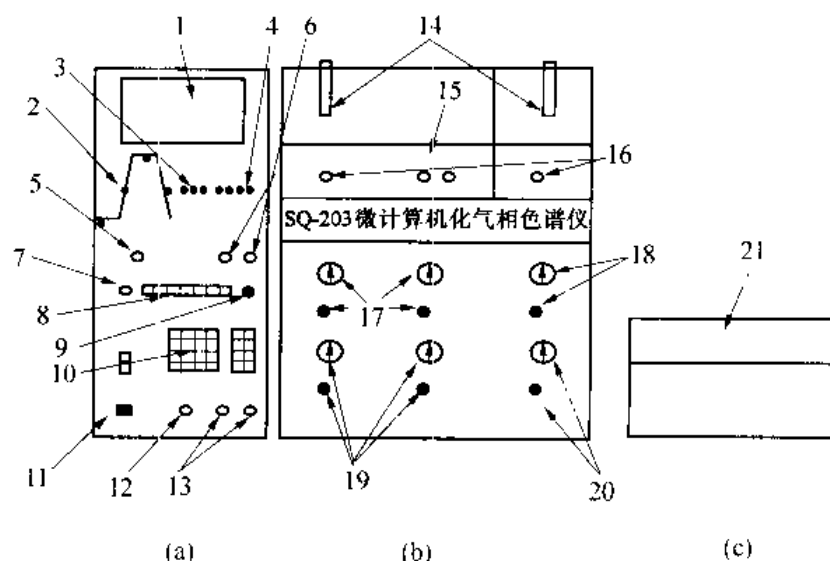


图 II-33 SQ-203 型气相色谱仪结构示意图

- 1—显示屏；2—柱箱温度指示灯；3—报警指示灯；4—检测器指示灯；5—热导平衡调节；
6—基流调节；7—检测器高压接口；8—输出衰减；9—检测器选择开关；10—键盘；11—电源开关；
12—高压接口；13—极化电压接口；14—火焰离子化检测器；15—热导检测器；16—进样口；
17—氢气压力调节阀及压力表；18—空气压力调节阀及压力表；19—载气压力调节阀及压力表；
20—载气总压力调节及压力表；21—记录仪或积分仪

值。

- (4) 检漏，保证气路系统的气密性。
- (5) 按下电源开关，使仪器通电。
- (6) 按“总清”键，仪器自检，显示屏上所有提示灯及数码管各显示一次，最后显示“请编程”。
- (7) 按“编程”键，屏幕显示“热导？”“热导桥温”。
- (8) 按“输入”键，显示“热导桥温”“0”。
- (9) 按“清除”键，“0”消失。
- (10) 按数字键给出热导桥温值，如 15，显示“15”，即表示热导桥温为 150℃（桥温越高，灵敏度越高）。
- (11) 按“输入”键，显示“放大系数”“1”。
- (12) 按“输入”键，显示“选检测器”“高阻量级”“0”。
- (13) 按“清除”键，显示“选检测器”。
- (14) 按“TCD”键，表示选择热导检测器。
- (15) 按“输入”键，显示“升温段数”“0”（表示仪器将进行恒温操作，若进行程序升温，则需设定升温段数。接着再设定初始时间、升温速率、升温时间和保持时间）。
- (16) 按“输入”键，显示“柱箱初温”“50”（表示仪器预设初始温度为 50℃，若符合要求，接着进行(19)的操作）。
- (17) 按“清除”键，“50”消失。
- (18) 按数字键给定所需温度值。

(19) 按“输入”键,显示“热导温度”“25”(表示仪器预设热导检测器温度为25℃)

(20) 按“清除”键,“25”消失。

(21) 按数字键给出所需热导温度值。

(22) 按“输入”键,显示“气Ⅰ温度”“100”(表示仪器预设气化室温度为100℃)。

(23) 按“清除”键,“100”消失。

(24) 按数字键给定所需气化温度值。

(25) 按“输入”键,显示“气Ⅱ温度”“100”(表示仪器预设第Ⅱ气化室温度为100℃)。

(26) 按“清除”键,“100”消失。

(27) 按数字键给定所需气化温度值。

(28) 按“输入”键,显示“保护温度”“150”(此温为保护色谱柱而设定,若柱温超过此值,则自动断电)。

(29) 按“输入”键5次,分别显示“定时Ⅰ”“0”、“定时Ⅱ”“0”、“定时Ⅲ”“0”、“初始时间”“999.9”和“准备就绪”。

(30) 按“检查”键,显示“热导?”“热导桥温”。

(31) 逐一按“输入”键,逐一检查所设参数是否正确,若有误设,可在此修改,直到显示“准备就绪”,检查完毕。

(32) 按“运行”键,仪器按所设参数执行,屏幕显示“柱箱温度”及数码管所指示的实测柱温;温度平衡过程中面板上的“超温”及“TCD”指示灯亮。当柱箱温度达到预设值后,初温灯亮;当柱箱、检测器及两个气化室的温度都达到设定值后,“超温”灯灭,这时面板上只有“初温”和“TCD”灯亮。

(33) 测量各项温度:

按 T_c 键,显示“柱箱温度”及实测柱温值;

按 T_d 键,显示“热导温度”及实测检测器温度值;

按 T_1 键,显示“气Ⅰ温度”及其实测值;

按 T_2 键,显示“气Ⅱ温度”及其实测值;

按“给定”键,数码管上显示值为给定柱温。

(34) 仪器运行1h后,接通记录仪(打开其电源开关和测量开关),调好零点,然后将色谱仪控制板上的检测器选择开关拨向“热导”方向。选择适当的衰减,用“热导平衡”电位器调节放大器输出零点与记录仪零点重合。此时,若基线平直,便可进行分析。注意在进样的同时打开记录仪走纸开关或启动秒表以记录保留时间。

2. 关机

同时按下“FID”和“复位”键,显示“准备就绪”,待柱温降到50℃以下,按一次电源开关,使仪器断电,拔下电源插头,最后关闭仪器上的载气阀,关闭减压阀及钢瓶的开关。

第十一节 高效液相色谱仪(Waters 510 型)

一、结构

高效液相色谱(简称 HPLC)是色谱法中重要的一个分支,它不仅能分离高沸点、强极性和热不稳定的化合物,而且适合于离子性、大分子及具有生物活性的化合物。经 HPLC 分离后的样品组分很容易收集,故能用于制备分离。

HPLC 有多种分离模式,但仪器结构都基本相同。样品的引入通常采用阀进样方式,检测器则主要有 UV-Vis、示差折光、荧光光谱、电化学及质谱等。这里仅以 Waters 510 HPLC 仪器为例,介绍其结构与操作。

Waters 510 HPLC 仪器的结构示意图见图 II-34。仪器流程如下:流动相置于储液瓶,由高压泵输入系统,样品用注射器从进样阀引入,经色谱柱分离后进入检测器件流动池,吸光度信号经放大后由记录仪记录。

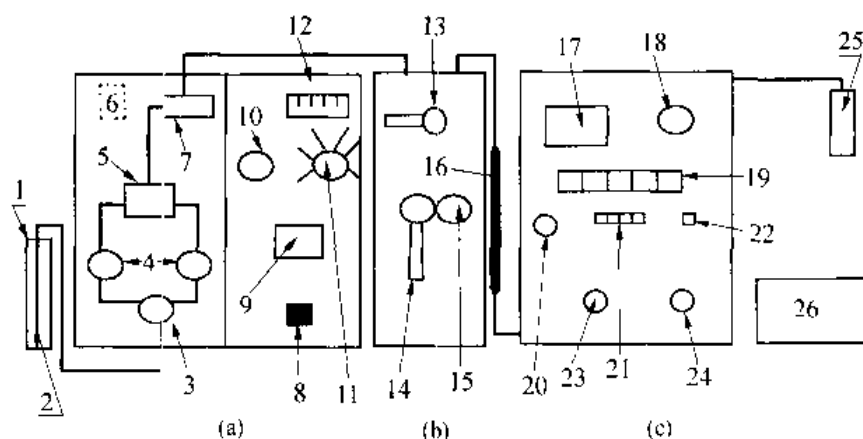


图 II-34 Waters 510 HPLC 仪器结构示意图

(a) Waters 510 HPLC 泵; (b) U6K 通用进样器; (c) 440UV Vis 检测器

- 1—储液瓶; 2—过滤头; 3—排液阀; 4—左右泵头; 5—T 型接头; 6—高压过滤器(在面板后面);
7—压力传感器; 8—电源开关; 9—流量调节数码拨轮; 10—复位按钮; 11—压力上限调节旋钮;
12—压力表; 13—进样阀手柄; 14—进样塞保持手柄; 15—进样塞; 16—色谱柱; 17—显示屏;
18—显示选择旋钮; 19—灵敏度选择; 20—零点调节; 21—波长选择; 22—输出信号控制;
23—电源开关; 24—记录标记; 25—废液瓶; 26—记录仪或积分仪

二、操作方法

1. 准备流动相

液相色谱要求流动相必须纯度高,所有溶剂(包括水)须是 HPLC 级的。Waters 510 泵为单元泵,故流动相若为混合溶剂,则必须在使用前混合好,然后进行过滤和脱气。

2. 泵的操作

Waters 510 泵用数码轮设定流量,旋钮设定压力上限。操作简单直观。操作过程中应

注意的主要问题是：

(1) 通电之前，流量设为 $0.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。先用 10 mL 专用注射器从排液阀抽去泵前管路中可能有的气泡，然后通电，再设定流量。

(2) 分析样品前应设定上限压力，以保护色谱柱。一般 15 cm 长的色谱柱其压力上限可设为 $2 \times 10^4 \text{ kPa}$ ，当压力超过时，泵会自动停止工作。待排除故障后，按“Reset”钮，泵重新工作。

3. 进样器的操作

(1) 将进样阀手柄和样品保持手柄分别置于“load”位置和开启位置。

(2) 将样品保持塞插入进样阀门手柄上的孔中，再将已吸取样品的注射器插入进样口（插到底），把所需体积的样品注入进样阀的样品环中，拔出注射器，把样品保持塞放回原位。

(3) 将样品保持旋回关闭位置，再将进样阀手柄置于“Inject”位置，同时按一下检测器上的标记按钮，记录色谱图。

4. 检测器的操作

接通电源开关，将显示选择置于“ABS”位置，屏上显示输出信号值、进样前先将背景信号（基线）调为零，并设好灵敏度范围，进样的同时按一下“CHART MARKER（标记）”按钮，记录纸上就会标出一开始记号。如果记录仪的参数设置合适，就可记录所需色谱图。

第十二节 原子吸收分光光度计(310 型)

一、结构

310 型原子吸收分光光度计是双光束型仪器，可用于 190 ~ 860 nm 波长范围的测定。310 型原子吸收分光光度计的外部结构见图 II-35。共分为五部分：第一部分是气路系统（1~4），第二部分是灯源（5~8），第三部分是燃烧室（9~15），第四部分是控制板（16~22），第五部分是显示系统（23~29）。

二、操作方法

1. 仪器的调节

(1) 开启电源总开关 22、记录仪开关 27 和灯电源开关 6，约 15 min 后灯发光稳定，用旋钮 7 调节灯电流至使用范围。

(2) 将量程 20 和时间常数 18 均置于“1”，狭缝调节 17 置于“2”，负高压调节 19 置于“5”。开启光路滑板 15，使光源进入单色器。

(3) 按下波长调节系统 16 的波长快速扫描按钮与波长变换钮，从记录器上观察，在该灯灵敏波长附近时停止扫描。然后用手慢慢向上调节波长调节系统上的波长转动轮，直至能量表 21 上观察到最大值，此时单色器辐射出该灯的灵敏波长，如能量表指示超过了蓝区，则应降低负高压，使指针回到蓝区。

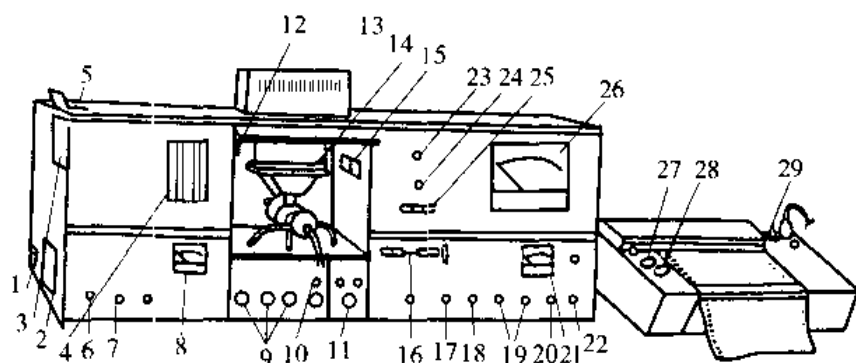


图 II-35 310 型原子吸收分光光度计

1—气源接口；2—稳压阀；3—压力表；4—流量计；5—空心阴极灯及灯架；6—灯电源开关；7—灯电流调节；8—毫安表；9—止通阀；10—燃烧灯位置调节；11—气流调节；12—点火钮；13—排气口；14—雾化燃烧器；15—光路滑板；16—波长调节系统；17—狭缝调节；18—时间常数；19—负高压调节；20—量程；21—能量表；22—电源总开关；23—零调；24—满度；25—选择开关；26—读数表；27—记录仪开关；28—记录仪纸速；29—记录仪零调

(4) 调节空心阴极灯架 5，使能量表指针落在蓝区内的最大处。

(5) 按下记录按钮，使记录仪正常工作，调整仪器上的零调 23，使记录仪指示在零点。把光路滑板推入光路，调节满度 24，使记录仪指在 100 处，反复调节数次。

(6) 调节雾化燃烧器位置，可将对光板跨骑在燃烧器狭缝中间处，调节燃烧器上下左右旋钮和转动手柄，使光斑在燃烧器缝隙正上方约 6 mm 处，并使缝与光轴平行。

2. 点燃空气-乙炔火焰

(1) 向预混合室内注水，将水封管注满(在仪器背面，工作过程中一直要保持水封管内有水，以免漏气)。

(2) 开启压缩空气，按逆时针方向转动稳压阀 2，使空气压力指示在 $2 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ ；开启乙炔钢瓶，调节减压阀，使乙炔压力为 $0.6 \text{ kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

(3) 把助燃气选择阀转到空气位置，止通阀 9 转到“通”，按逆时针方向转动雾化针形阀，使空气流量为 $4.4 \sim 4.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。把乙炔止通阀转到“通”，按同样方法调节使乙炔流量为 $1.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

(4) 气体通过约 5 s 后，再按下点火钮 12，点着火后松开。火焰点燃后，改变乙炔和空气流量比例，并用去离子水喷雾。(注意：点火时关上燃烧室玻璃门！)

3. 测量条件的选择

(1) 喷入同一标准试样，改变乙炔和空气流量及燃烧器高度，找出最合适的测量条件。

(2) 在仪器稳定的前提下，改变灯电流和负高压，以获得最大的吸光度。

4. 吸光度的测量

用去离子水喷雾调节零点，再推上光路滑板调节满度(100)。拉开滑板，试液由毛细管吸入，记录试液吸光度。

5. 实验结束

(1) 关闭灯电流开关、记录仪开关及总电源开关。推上光路滑板，换上去离子水继续

喷雾，清洁燃烧系统。

(2) 在未熄灭火焰之前把乙炔钢瓶关闭，使管道中残余的乙炔气体燃尽。然后将乙炔止通阀转到“止”，稳压阀顺时针旋松(关)。把空气源关闭，助燃气止通阀转到“止”，稳压阀顺时针旋松(关)。

如实验过程中需熄灭火焰，可先将乙炔止通阀转到“止”，使管道中残余的乙炔气体烧尽，再将助燃气止通阀转到“止”，待下次用。

第十三节 气 压 计

测定大气压力的仪器称为气压计，气压计的种类很多，化学实验室常用的是动槽式气压计。

一、结构

动槽式气压计的结构如图 II-36 所示，它是用一支长 90 cm 的玻璃管封闭一端，管中装满水银，开口端倒插入下部水银槽中，管中的水银由于重力作用而下降，因而在封闭的玻璃管上部出现一段真空，水银槽与大气相通。盛水银的玻璃管装在黄铜管中，黄铜管上部刻有主标尺并在相对两边开有长方形小窗，在窗内装有可上下滑动的游标尺，通过转动游标螺旋可使游标尺上下移动。水银槽底部为一羊皮袋，可以借助下端的水银面螺旋调节其水银面的高度，水银面的高度应正好与固定在水银槽顶端的象牙针尖接触，这个水银面就是测定水银柱高度的“零点”，也就是黄铜管上主标尺的“零点”。

气压计必须垂直安装，如果偏离垂直位置 1° ，对于 101325 Pa 来说，就会造成 13.33 Pa 的误差。

二、使用方法

- (1) 读取温度。首先从气压计所附的温度计上读取温度。
- (2) 调节水银面高度。慢慢转动底部的水银面螺旋，使水银槽中水银面与象牙针尖恰好接触，调节时动作要轻而慢，可利用水银槽后面白瓷板的反光来观察水银面的高度，水银面调节好后，等 30 s 再次观察水银面与象牙针尖的接触情况，如没有变化则继续下一步操作。
- (3) 调节游标尺。转动游标螺旋使游标尺的下沿高于水银柱面，然后缓慢下降直至游

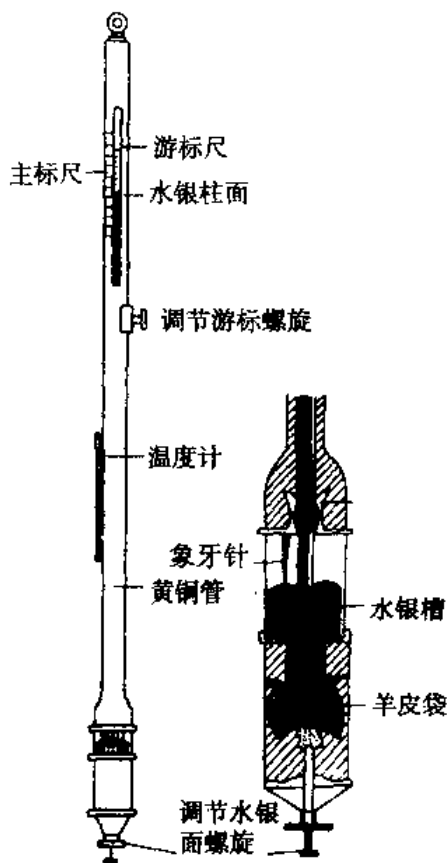


图 II-36 动槽式气压计

标尺下沿与水银柱的凸面相切,观察时,眼睛应与游标尺的下沿和水银柱的凸面在同一水平面上。

(4) 读取大气压力。先从主标尺上读出靠近游标尺下端的刻度,此即为大气压的整数部分,再从游标尺上找出与主标尺某一刻度相吻合的刻度线,此刻度值即为大气压的小数部分,单位是 kPa。

三、气压计读数的校正

由于气压计的刻度是以 0℃、纬度 45° 的海平面高度为标准的,另外仪器本身也存在误差,因此气压计的读数必须经过温度、纬度、海拔高度和仪器误差的校正才能使用。

(1) 仪器校正。由于仪器本身不够精确而造成的读数误差称为仪器误差。仪器在出厂时均附有校正表,从气压计上读出的数值,应先经此表校正,若表中是正值,应在读数上加上此值;若表中是负值,则应从读数中减去此值。

(2) 温度校正。温度会影响水银密度及黄铜标尺的长度,考虑了这两个因素之后可采用如下公式校正:

$$p_0 = p - p \left(\frac{0.0001818 - 0.0000184}{1 + 0.0001818t} \right)t$$

式中, p 为气压计的读数, Pa; t 为气压计的温度, ℃; 0.0001818 为水银在 0~35℃ 之间的平均体膨胀系数; 0.0000184 为黄铜的线膨胀系数; p_0 为将大气压读数校正到 0℃ 后的数值, Pa。

(3) 重力校正。重力加速度受海拔高度 h 和纬度 λ 影响,因此需将上述数值再用如下公式校正:

$$p_{\text{校}} = p_0(1 - 2.65 \times 10^{-3} \cos 2\lambda - 1.96 \times 10^{-7} h)$$

定槽式气压计与动槽式气压计的不同之处仅在于前者的水银槽中水银面无需调节,因为它的水银是装在体积固定的槽内,当大气压力发生变化时,玻璃管内水银柱的水银面和水银槽内水银面的高度差也相应发生变化,在计算气压计的标尺时已经补偿了水银槽内水银面的变化量。因此定槽式气压计的使用方法除水银槽中水银面无需调节外,其他均与动槽式气压计相同。两者的读数校正方法也完全相同。

第三部分 化学实验的基本操作技能

概 述

化学是一门中心科学，也是一门基础科学。学习并掌握化学实验的基本操作技能，是正确进行一切科学试验的基础。没有严格、规范的基本操作技能训练和良好、科学的实验素养，就无法进行一切科学试验。因此必须系统、全面地学习和掌握化学实验的基本操作技能。本部分首先将化学实验的基本操作技能作一介绍，并系统化、规范化、标准化，以便在教师的指导下，结合各部分实验内容，对学生进行严格的训练，以提高学生的实验素养，培养学生的动手能力、实践能力和独立工作能力。

第一节 玻璃仪器的洗涤和干燥

一、玻璃仪器的洗涤

化学实验中经常使用各种玻璃仪器，如果玻璃仪器不洁净，往往由于污物或杂质的影响而得不到正确的结果，因此玻璃仪器的洗涤是化学实验中的一项重要内容。玻璃仪器的洗涤方法很多，应根据实验要求、污物的性质和玷污的程度选择合适的洗涤方法。

1. 用水刷洗

对于水溶性的污物，一般直接用水冲洗，冲洗不掉时，可用合适的毛刷刷洗，再用水冲洗干净。

2. 用肥皂液或合成洗涤剂刷洗

对于油污和有机污物，可用毛刷蘸取肥皂液或合成洗涤剂刷洗，再用水冲洗干净，如污物仍不能除去，可用热碱液浸泡。

3. 用合成洗涤剂荡洗

对因口小、管细而不便用毛刷刷洗或因刻度精确、形状特殊而不能用毛刷刷洗的玻璃仪器，可往仪器内倒入少量稀的合成洗涤剂，摇荡几分钟后，把洗涤剂倒出，再用水冲洗干净。

4. 用特殊洗液洗涤

根据污物的化学性质，用特殊洗液洗涤。对氧化性污物，用还原性洗液洗涤；而对还原性污物，则用氧化性洗液洗涤，如二氧化锰可用草酸溶液洗去，银镜可用浓硝酸洗去。

对有机污物,也可用合适的有机溶剂洗去,例如,松香可用乙酸乙酯洗去,油漆可用松节油洗去。洗液用后,应倒回原瓶,可反复使用,直至失效,再回收处理,千万不能倒入水槽,以免腐蚀下水道。

洗净的玻璃仪器,应清洁透明,水沿内壁自然流下,均匀湿润而不挂水珠。已洗净的玻璃仪器,内壁不能用布或纸擦拭,否则布或纸上的纤维及污物会留在壁上反而玷污了仪器。在定性和定量分析实验中,准确性要求较高,玻璃仪器用上述方法洗涤后,还要用蒸馏水或去离子水荡洗2~3次。

二、玻璃仪器的干燥

有些实验要求玻璃仪器必须是干燥的,可根据不同情况进行干燥。

1. 晾干

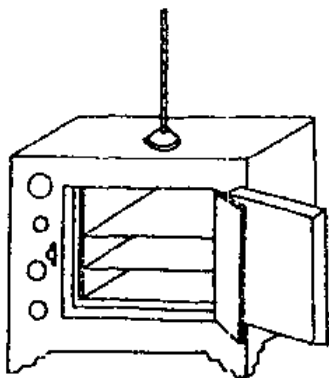
对不急用的仪器,可将其倒置在干净的格栅板或干燥架上晾干。

2. 吹干

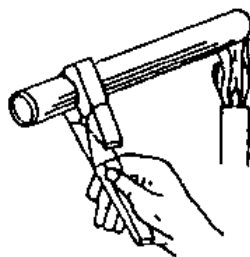
将仪器内的水倒出并擦干外壁,然后用电吹风筒的热风将仪器内残留水分赶出。

3. 烘干

将仪器内的水倒出后,放进电烘箱(见图Ⅲ-1)里(口朝上,以免水珠滴入箱底损坏电热丝),控制温度在 105°C 左右将其烘干。烧杯、锥形瓶等可置于石棉网上用小火烤干,试管则可以在酒精灯上直接用小火烤干,烤干试管时必须使管口斜向下,如图Ⅲ-2所示,以免冷凝水倒流,使试管破裂。火焰不能集中在一个部位,应先从底部开始加热,慢慢移至管口,反复数次,直至不见水珠后,将管口向上,以赶尽水气。



图Ⅲ-1 电烘箱



图Ⅲ-2 烤干试管

4. 用有机溶剂干燥

将仪器内的水倒干后,加入少量有机溶剂(如乙醇、丙酮等),慢慢转动仪器,使残留水分与其混合,然后倒出有机溶剂(回收),仪器即迅速干燥。

必须注意,带有刻度的计量容器不能用加热法干燥,否则会影响其精度。如需要干燥时,可采用晾干或用有机溶剂干燥的方法,吹干则应用冷风。

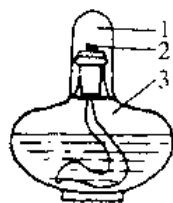
第二节 加热和制冷

一、加热的器具及其使用

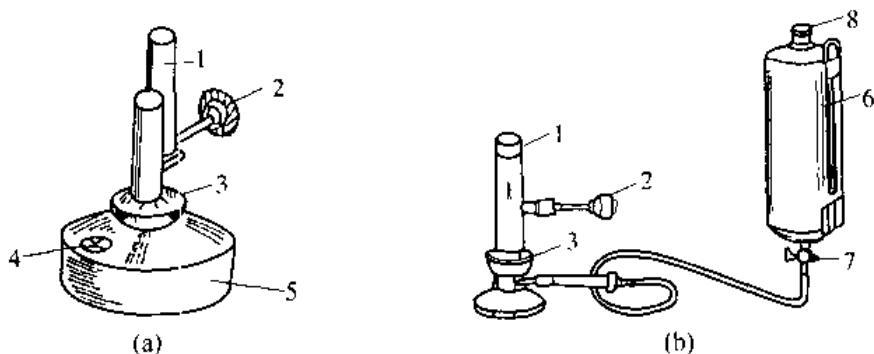
1. 酒精灯和酒精喷灯

酒精灯是实验室最常用的加热器具，用于温度不太高(400~500℃)的加热。酒精灯(见图Ⅲ-3)是玻璃制品，有一个磨口的玻璃帽(也有用塑料帽的)，使用酒精灯的方法是，打开灯帽，轻轻提起灯芯瓷套管，用手扇去聚集的酒精蒸气，再将套管放下，拨正灯芯，然后用火柴点燃，决不允许用一个燃着的酒精灯去点燃另一个酒精灯。用完后，将灯帽盖上即可，但应将灯帽晃动几下，以驱除酒精蒸气，如果使用时间较长，灯口很热，熄灭灯焰后，应将灯帽取下，让灯口冷却后再盖上，以免灯口因受灯帽骤冷而破裂，决不允许用嘴吹灭灯焰。

酒精喷灯有座式和挂式两种(见图Ⅲ-4)，其使用方法大致相同，只是挂式酒精喷灯使用时要先将酒精储罐挂在高处。首先在预热盘上放满酒精并点燃，待盘内酒精近干时，灯管已烧至灼热，开启空气调节器和储罐开关，从储罐流进灼热灯管的酒精立即气化，并与由气孔进来的空气混合，即可点燃。调节空气调节器，可以控制火焰的大小。用完后，关闭储罐开关和空气调节器即可。



图Ⅲ-3 酒精灯
1—灯帽；2—灯芯；
3—灯芯



图Ⅲ-4 酒精喷灯

(a) 座式；(b) 挂式

1—灯管；2—空气调节器；3—预热盘；4—铜帽；5—酒精壶；6—酒精储罐；7—开关；8—盖子

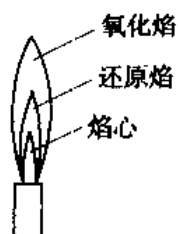
必须注意，若灯管未烧至灼热，则酒精在管内不能完全气化，会有酒精液滴从管口喷出，形成“火雨”，甚至引起火灾。遇到这种情况，必须立即关闭储罐开关和空气调节器，然后重新加热灯管。

酒精喷灯能加热到更高的温度，可用于玻璃管等加工的加热。

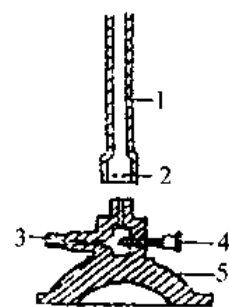
2. 煤气灯

在有煤气供应的实验室，煤气灯是最常用的加热器具，煤气灯具有加热快、温度高、使用方便等特点，其构造如图Ⅲ-5所示。使用煤气灯的方法是，先旋转灯管，把空气人

口关小，再划着火柴，打开煤气开关点燃，然后慢慢旋转灯管，调节空气进入量，直至成为正常火焰。煤气灯的正常火焰分为焰心、还原焰、氧化焰三层，如图Ⅲ-6所示。焰心(内层)——煤气未燃烧，温度低(约 300°C)，火焰呈黑色。还原焰(中层)——煤气燃烧不完全，分解出含碳的物质，使此火焰具有还原性，故称为还原焰，火焰呈淡蓝色，温度比焰心高。氧化焰(外层)——煤气燃烧完全，过剩的空气使此火焰具有氧化性，故称为氧化焰，火焰呈淡紫色，温度比还原焰高，实验时一般都用氧化焰来加热。在还原焰顶端的氧化焰中，温度最高，可达 900°C 左右。

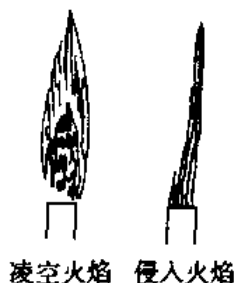


图Ⅲ-6 煤气灯的正常火焰



图Ⅲ-5 煤气灯的构造

1—灯管；2—空气入口；
3—煤气入口；4—针阀；5—灯座



图Ⅲ-7 煤气灯的不正常火焰

当煤气和空气的进入量调节得不合适时，会产生不正常火焰，如图Ⅲ-7所示。若煤气和空气的进入量都很大时，火焰凌空燃烧，称为“凌空火焰”，待引燃的火柴熄灭时，它也自行熄灭。若煤气进入量很小而空气进入量很大时，煤气在灯管内燃烧，这时能听到特殊的嘶嘶声和看到一条细长的火焰，称为“侵入火焰”，它会将灯管烧得很热，切勿用手触摸，以免烫伤。遇到凌空火焰或侵入火焰时，都应立即关闭煤气开关，然后重新点燃和调节。

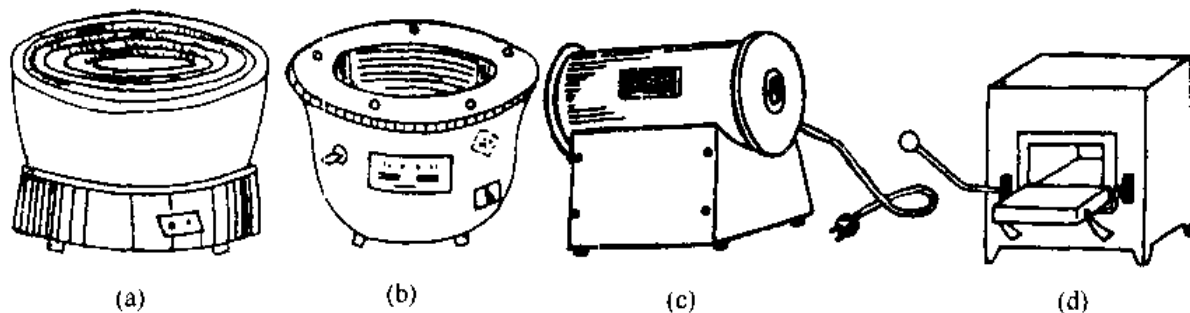
必须注意，煤气中含一氧化碳气体，用完煤气灯后，必须立即关闭煤气开关，离开实验室前，要关闭煤气总开关，以免引起中毒和火灾。

煤气灯也可用于玻璃管等加工的加热。

3. 电加热器

根据需要，实验室还常用电炉、电热套、管式炉和马福炉等(见图Ⅲ-8)进行加热，使用电炉时，要垫上一块石棉网，以保证容器受热均匀。电热套能扩大容器的受热面积，并且电热丝已用绝缘的玻璃纤维包裹，能保证容器受热均匀。由于电热套不是明火，因此可用于加热易燃的有机物。用管式炉加热时，被加热物应放在瓷管或石英管中，管式炉能加热到 1000°C 左右。马福炉是用电热丝或硅碳棒加热的密封炉子，炉膛用耐高温材料制成，呈长方体，一般电热丝马福炉使用的最高温度为 950°C ，硅碳棒马福炉使用的最高温度为 1300°C 。炉内温度用热电偶和毫伏表组成的高温计测量，并用温度控制器控制加热温度。当炉温升到所需温度时，控制器就切断电源停止加热；而当炉温降到低于控制温度时，控制器又将电源接通重新加热。用马福炉加热时，被加热物必须放在能耐高温的容器

(如坩埚)中,不能直接放在炉膛上,同时不能超过最高允许温度。马福炉可用于样品的灰化、测定样品灰分。



图Ⅲ-8 常用的电加热器

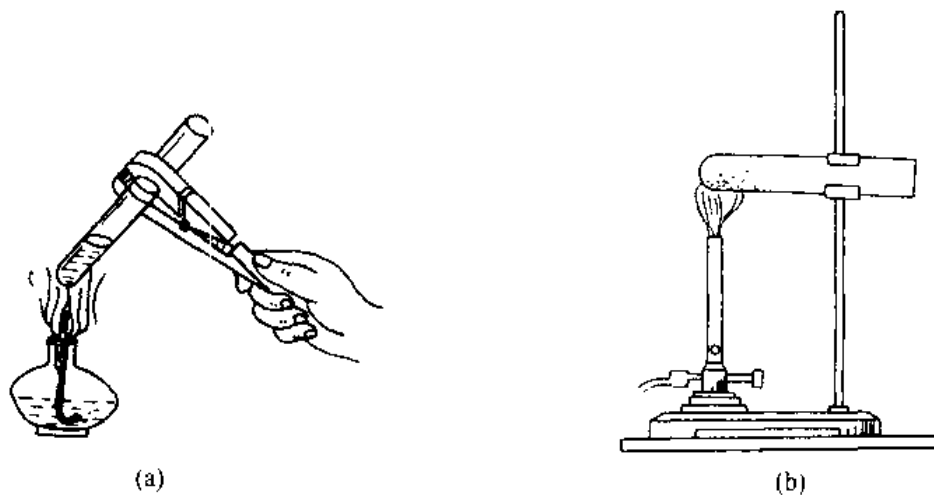
(a) 电炉; (b) 电热套; (c) 管式炉; (d) 马福炉

二、加热的方法

实验室中常用于加热的容器有试管、烧杯、烧瓶、蒸发皿和坩埚等。这些容器都能承受一定的温度,但不能骤热骤冷,因此加热前必须将容器外面的水擦干,加热后不能立即与潮湿的物体接触。

1. 加热试管中的液体或固体

加热试管中的液体时,液体的量不应超过试管的 $1/2$, 试管夹夹在试管的中上部,斜持试管,使管口向上(见图Ⅲ-9a), 注意管口不能对着人, 以免管中液体溅出时把人烫伤。先加热液体的中上部, 再慢慢往下移动, 随后不停地上下移动试管, 使液体各部分受热均匀。不能集中加热某一部位, 否则会使液体局部骤热沸腾而冲出管外。



图Ⅲ-9 试管加热

(a) 加热试管中的液体; (b) 加热试管中的固体

加热试管中的固体时,固体的量不应超过试管的 $1/3$; 块状或粒状固体,一般应先研细。常用铁夹固定,使管口稍微向下倾斜(见图Ⅲ 9b), 以免凝结在试管内的水珠流到灼热的管底,使试管骤冷面破裂。先来回将试管预热,然后用氧化焰集中将固体加热。

2. 加热烧杯、烧瓶中的液体

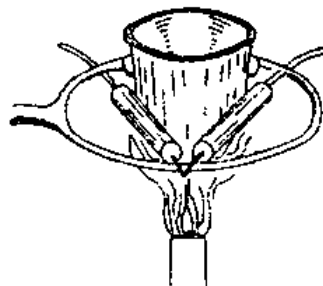
加热烧杯、烧瓶中的液体时,液体的量不应超过容器的 $1/2$,容器应放在石棉网上,以免受热不均匀而破裂,还应不断搅拌或放入几粒沸石以防止暴沸。

3. 蒸发浓缩

用蒸发皿放在泥三角上加热,并不断搅拌防止暴沸或近干时晶体溅出。

4. 灼烧

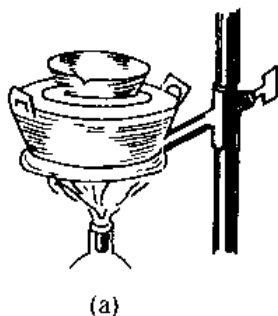
当需高温加热固体时,可把固体放在坩埚内用酒精喷灯或煤气灯灼烧。坩埚应用泥三角固定。如图Ⅲ-10所示。开始时火焰不要太大,使坩埚均匀受热后再逐渐加大火焰。灼烧完后,稍冷,用坩埚钳将坩埚放入干燥器内。



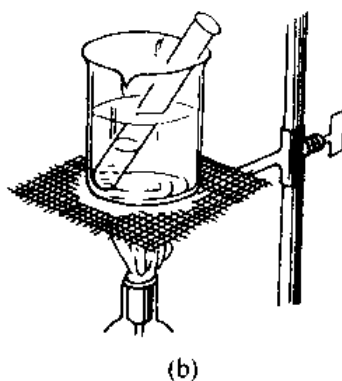
图Ⅲ-10 灼烧

5. 水浴加热

当被加热物要求受热均匀且又低于 100°C 时,可用水浴加热。水浴加热常在水浴锅中进行(见图Ⅲ-11a),水浴锅为铜制外壳,内壁涂锡,盖于由一套不同口径的铜圈组成,可按受热器皿的大小任意选用,受热器皿悬置于水中(不可触及锅底或锅壁)。有时为了方便,也用规格较大的烧杯代替水浴锅(见图Ⅲ-11b)。



(a)



(b)

图Ⅲ-11 水浴加热

(a) 水浴锅; (b) 烧杯代替水浴锅

6. 油浴加热

当被加热物要求受热均匀且高于 100°C 时,可用油浴加热。油浴加热常在油浴锅中进行。油浴锅由生铁铸成(有时为了方便也用规格较大的烧杯代替),油浴适用于 $100 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 的加热,常用的油浴有:

(1) 甘油。可加热到 $140 \sim 150^{\circ}\text{C}$, 温度过高会分解。

(2) 植物油。如菜油、蓖麻油、花生油等。可加热到 220°C 左右, 温度过高会分解, 常加入质量分数为 1% 的对苯二酚等抗氧化剂, 便于久用。

(3) 石蜡。可加热到 200°C 左右, 冷却到室温后又成为固体, 便于保存。

(4) 液体石蜡。可加热到 200°C 左右, 温度稍高并不分解。

(5) 硅油。可加热到 250°C 左右, 透明度高, 但较昂贵。

使用油浴要特别注意防止着火, 因为油达到闪点时可能燃烧, 所以当油加热到冒烟时, 要立即停止加热; 万一油浴着火, 要立即拆除热源, 并用石棉布等将火盖灭, 切勿用水浇。

7. 砂浴加热

砂浴盘通常用生铁铸成, 盘中盛均匀细砂, 受热器皿下部埋入砂中, 但不能触及盘底或盘壁, 如图 III-12 所示。如要测量温度, 可将温度计插入靠近受热器皿的砂中, 其末端与器皿底部大致相平。砂浴特别适用于 220°C 以上的加热, 但砂浴传热慢, 温度上升慢, 且不易控制。

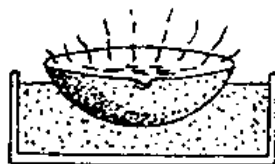


图 III-12 砂浴加热

8. 空气浴加热

沸点在 80°C 以上的液体, 原则上都可以采用空气浴加热。简单的空气浴制作如下: 取圆铁罐一只, 将罐口边缘剪平, 在罐的底部打数行小孔, 将圆形石棉网(直径略小于罐的直径)放入罐中, 使其盖在小孔上, 罐的四周用石棉布包裹。另取厚 $2\sim 4\text{ mm}$ 、直径略大于罐口的石棉板一块, 在中间挖一个洞(洞的直径略大于受热容器的颈部直径), 然后将石棉板对切为二, 加热时用以盖住罐口, 注意受热容器不能触及罐底或罐壁。如要测量温度, 可在石棉板上打一个小孔, 将温度计插入即可, 其正确位置如图 III-13 所示。

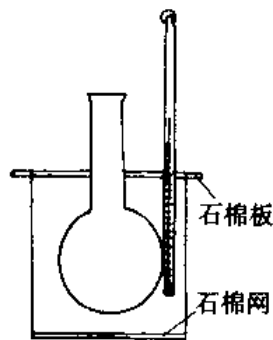


图 III-13 空气浴加热

三、制冷技术

在化学实验中, 有些反应或某种分离、提纯需要在较低温度下进行, 可根据不同要求选用合适的制冷技术。

1. 自然冷却

热的溶液可以在空气中放置, 让其自然冷却到室温。

2. 流水冷却和吹风冷却

当需要快速冷却时, 可将盛有热溶液的容器放在冷水流中冲淋或用电吹风筒吹冷风冷却。

3. 回流冷凝

许多有机反应需要使反应物在较长时间内保持沸腾才能完成, 为了防止反应物以蒸气逸出, 常用回流冷凝装置(用球形冷凝管, 以增大冷却面积)使蒸气不断在冷凝管内冷凝成液体返回反应器中。为了防止空气的湿气进入反应器或为了吸收反应中放出的有害气体, 可在冷凝管上口连接 CaCl_2 干燥管或气体吸收装置, 如图 III-14

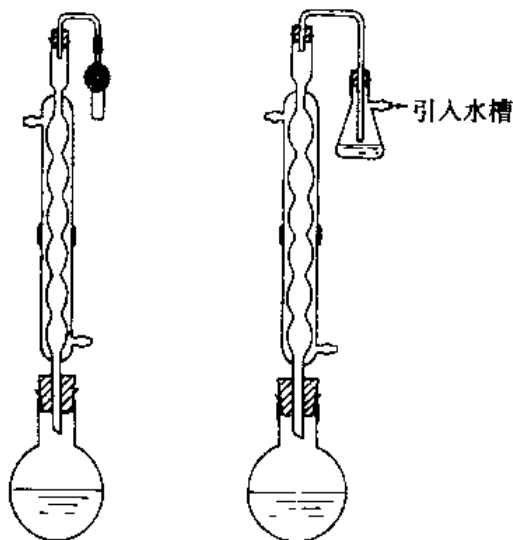


图 III-14 回流冷凝装置

所示。为了使冷凝管的外管充满水,应让冷却水从下口进入,从上口流出,水流速度以能保持蒸气充分冷凝即可,同时也要控制加热火力,使蒸气上升的高度在冷凝管的 $1/3$ 左右为宜。

4. 冷冻剂冷却

要使溶液的温度低于室温,可用冷冻剂冷却。最简单的冷冻剂是冰盐混合物,如 100 g 碎冰和 35 g NH_4Cl 混合,温度可降至 -15°C ; 100 g 碎冰和 50 g NaNO_3 混合,温度可降至 -18°C ; 100 g 碎冰和 33 g NaCl 混合,温度可降至 -21°C ; 100 g 碎冰和 100 g $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合,温度可降至 -29°C 。更冷的冷冻剂是干冰(固体 CO_2)与乙醇或丙酮混合,温度可降至 -77°C ,液氮甚至能使温度降至 -190°C 。

必须指出,温度低于 -38°C 时,不能用水银温度计,而要用内装有机液体(如烃类化合物)的低温温度计。另外,使用冷冻剂,尤其是低温冷冻剂时,切勿触及皮肤,以防冻伤。

第三节 玻璃工操作

在化学实验中,经常需要对玻璃管等进行加工,以达到某种要求或做成某种仪器。因此,简单的玻璃工操作是化学实验必备的基本操作技能。

一、玻璃管(棒)的截断和熔光

选择干净、粗细合适的玻璃管,平放在台面上,一手捏紧玻璃管,一手用小锉刀的梭或小砂轮片的边,沿着与玻璃管垂直的方向用力向内或向外划出一道凹痕(只能按单一方向划,切勿来回划),如图 III-15 所示。然后两手握住玻璃管,使凹痕向外,两拇指压在凹痕背面,轻轻用力向前推压,同时两手向外拉,玻璃管即折断,如图 III-16 所示。玻璃棒的截断与玻璃管相同,但凹痕要划得深一些。如果玻璃管较粗,用上述方法截断较困难,可根据玻璃管骤热、骤冷易裂的性质,将一根末端拉细的玻璃管在火焰上加热至白炽并成熔球,立即触到用水滴湿的玻璃管划痕处,玻璃管即骤热而断裂。

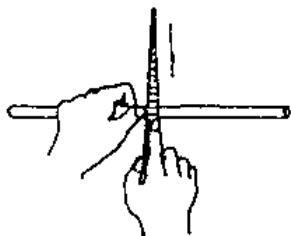


图 III-15 在玻璃管上划痕

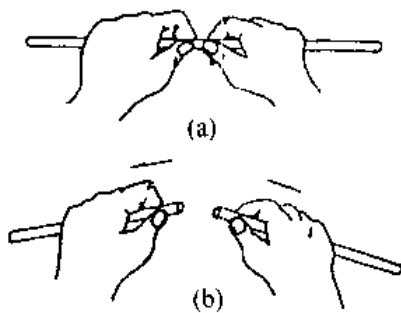


图 III-16 截断玻璃管

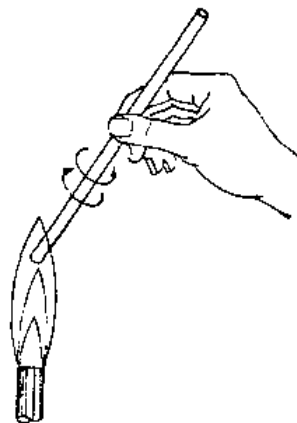


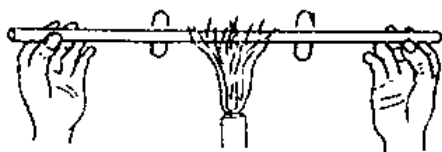
图 III-17 玻璃管的熔光

截断后的玻璃管,其截面的边缘很锋利,必须熔光使之平滑。将截面斜插入氧化焰边缘并不断转动,使之受热均匀,如图 III-17 所示,直至管口呈暗红色即变得平滑(不可烧

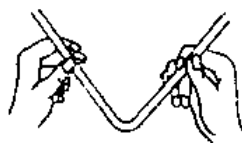
得太久,以免管口变形、缩小甚至封闭),然后将玻璃管放在石棉网上冷却。也可用锉刀轻轻将玻璃管的截面锉平。

二、玻璃管的弯曲

两手轻握玻璃管两端,在弱火焰中左右移动预热并除去管中的水汽,然后将欲弯曲的部位放在氧化焰中并缓慢而均匀地转动玻璃管使之受热均匀,如图Ⅲ-18所示(为增大受热面积,也可将玻璃管斜放在氧化焰中或在灯上罩上鱼尾罩扩展火焰)。当玻璃管加热到适当软化但又不会自动变形时,迅速离开火焰,轻轻地顺势弯成所需角度。弯曲时,两手在上方,玻璃管的弯曲部位在两手中间的下方呈“V”字形,如图Ⅲ-19所示。 120° 左右的角度可以一次弯成,较小的角度则应分步弯成,即先弯成 120° 左右,再加热弯成较小的角度,但加热的位置应较第一次稍偏左或偏右一些。弯好后,把玻璃管放在石棉网上冷却,检查角度是否准确、弯曲处是否平整、粗细是否均匀、整个玻璃管是否在同一平面上。如果不在同一平面上,可再对弯曲处进行加热修正。若弯管内侧凹陷,可将凹进去的部位在火焰中烧软,迅速用手或塞子封住弯管的一端,用嘴从另一端向管内吹气,直到凹进去的部位变得光滑为止。



图Ⅲ-18 加热玻璃管

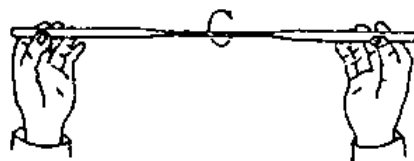


图Ⅲ-19 弯曲玻璃管

弯曲后的玻璃管,应及时进行退火处理,方法是將玻璃管放在弱火焰中加热或烘烤片刻,不经退火处理的玻璃管容易破裂。

三、玻璃管的拉细

拉细玻璃管的加热方法与弯曲玻璃管的基本相同,但加热时间要长一些,使玻璃管烧至发黄变软时,迅速离开火焰,两手以同样速度沿着水平方向边转动边拉玻璃管,如图Ⅲ-20所示。拉到所需粗细时,一手持玻璃管使之垂直向下,定型后放在石棉网上冷却。冷却后可按需要截断并使断口熔光。拉细后的玻璃管应与原来的玻璃管在同一轴上。玻璃管拉细后,可按需要做成滴管、毛细滴管或毛细管。



图Ⅲ-20 拉细玻璃管

实验1 玻璃管、棒的加工

一、目的要求

- (1) 掌握煤气灯和酒精喷灯的使用方法。

(2) 掌握玻璃管的截断、熔光、弯曲、拉细等基本操作。

二、实验用品

1. 仪器

煤气灯(或酒精喷灯)、小三角锉(或小砂轮片)。

2. 材料

玻璃管、玻璃棒。

三、操作步骤

(1) 截断数根长约 20 cm 的玻璃棒并熔光, 留待以后实验作搅拌用。

(2) 截断数根长为 12~24 cm 的玻璃管并熔光。

(3) 将一些较短的玻璃管弯成 150° 、 120° 、 90° 、 60° 、 30° 等角度。弯好后整个玻璃管要在同一平面上, 留待以后实验作导管用。

(4) 将一些较长的玻璃管拉细, 拉细后的玻璃管要与原来的玻璃管在同一轴上。然后做成滴管、毛细滴管或毛细管, 留待以后实验用。

熔光滴管小口时要特别小心, 不能烧得太久, 以免管口收缩, 甚至封死。大口一端应烧软, 然后在石棉网上轻轻压一下, 使管口变厚并略向外翻, 便于套紧橡皮头。

四、思考题

(1) 煤气灯的正常火焰由哪三部分组成? 应用哪一部分加热? 如何增大玻璃管的受热面积?

(2) 进行玻璃管的截断、熔光、弯曲、拉细等操作时, 各应注意哪些问题?

第四节 试剂的取用

分装试剂时, 一般是固体试剂装在广口瓶中, 液体试剂装在细口瓶或滴瓶中, 见光易分解的试剂(如 AgNO_3 、 KMnO_4 等)则应盛在棕色瓶中; 每一试剂瓶上都应贴上标签, 标明试剂的名称、规格(或浓度)以及日期。实验时, 可根据需要取用各种试剂。

一、固体试剂的取用

固体试剂要用于净的药匙取用, 药匙的两端分别为大小两个匙, 取较多试剂时用大匙, 取少量试剂时用小匙。用过的药匙必须立即洗净擦干, 多取的试剂不能倒回原瓶, 可放在指定容器中供他人使用。取出试剂后, 应立即将瓶塞盖紧, 并将试剂瓶放回原处。

往试管(特别是湿试管)中加入固体试剂时, 可用小匙小心将试剂送入试管底部, 避免试剂沾在管壁, 如图 III-21 所示。

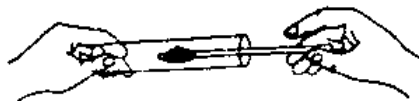
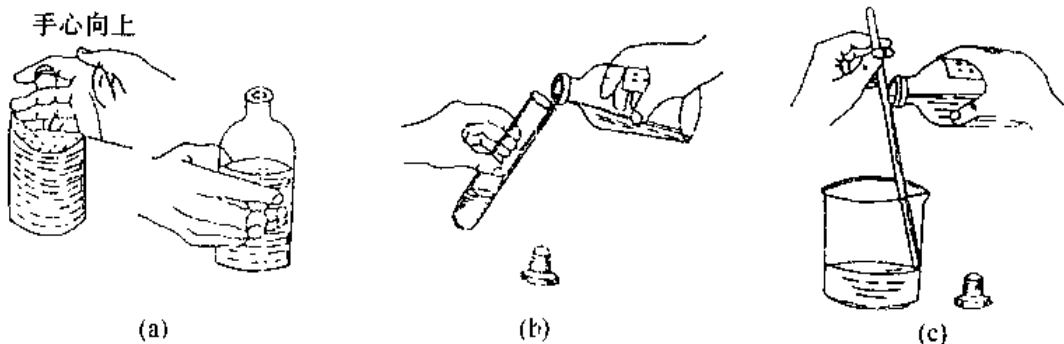


图 III-21 用药匙往试管里送入固体试剂

二、液体试剂的取用

1. 从细口瓶中取用液体试剂

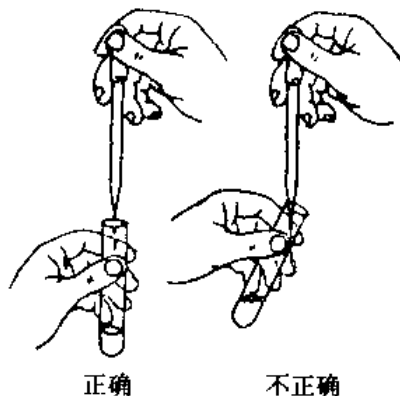
把瓶塞倒放在台面上(如果瓶塞倒放不稳,可用食指和中指将瓶塞夹住),将试剂瓶贴有标签的一面向手心,拿起瓶子,逐渐倾斜,使瓶口靠住容器壁或玻璃棒,将试剂缓慢倒入容器中,如图Ⅲ-22所示。然后慢慢将瓶子竖起并把瓶口剩余的一滴试剂靠到容器内,避免其流到瓶的外壁。多取的试剂绝对不能倒回原瓶。



图Ⅲ-22 从细口瓶中取用液体试剂

2. 从滴瓶中取用液体试剂

从滴瓶中取用液体试剂时,只能用滴瓶上的滴管,不能用别的滴管。先用拇指和食指将滴管提起,使管口离开液面,然后捏紧橡皮头,赶出滴管中的空气,再把滴管插回试剂瓶中,放松橡皮头,吸入试剂,然后再取出滴管,滴加试剂(如果最初提起滴管时,滴管中已有试剂,则可直接取出滴管,滴加试剂)。滴加试剂时,不能把滴管插入试管等容器内,而要离开该容器 1 cm 左右,如图Ⅲ-23所示,以免因接触容器玷污滴管而污染试剂。滴加完后,要立即将滴管放回原滴瓶中,不能放在台面上。另外,滴管的管口不能向上,以免试剂倒流到橡皮头中,腐蚀橡皮头,并污染试剂。一旦试剂被污染,就不能继续使用,应将试剂全部倒出;彻底洗净滴瓶和滴管后,再装进新的试剂。



图Ⅲ-23 用滴管将试剂加入试管中

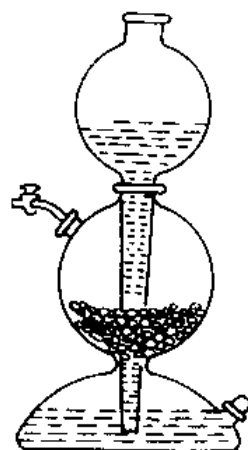
滴瓶按一定次序放在试剂架上。使用时,一般不应将滴瓶取下,以免放乱。

第五节 气体的发生、净化、干燥和收集

一、气体的发生

实验室中需要气体时,常用启普发生器或气体发生装置来制取。

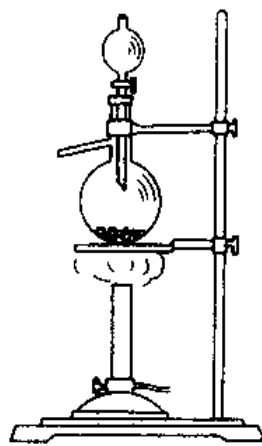
启普发生器是由一个球形漏斗插到一个葫芦状的玻璃容器中组成的(见图Ⅲ-24)。上下连通并放入酸液,固体试剂则放在中间的球体中,为防止固体落入下部半球体,应在中间球体下面垫一些玻璃毛。向启普发生器内加入试剂的方法是:先将中间球体上部带导气管的塞子拔下,由开口处加入固体试剂,再将塞子塞上,并打开导气管上的活塞,将酸液由球形漏斗加到下部半球体内,加到将要与固体试剂接触时,即关闭活塞。球形漏斗中还应留一些酸液,但不能太多,以免反应产生的气体量太多而把酸液从球形漏斗上口压出来。需要气体时,打开导气管上的活塞,酸液便从下部半球体进入中间球体,并与固体试剂反应,放出气体。不需要气体时,关闭活塞,中间球体内继续产生的气体则把部分酸液压回球形漏斗,使其不再与固体试剂接触而终止反应。所以启普发生器在加入足够量的试剂后,能反复使用多次,而且也易于控制。启普发生器适用于制取 H_2 、 CO_2 、 H_2S 等气体,但启普发生器不能加热。



图Ⅲ-24 启普发生器

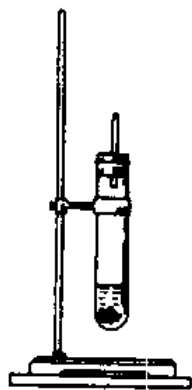
启普发生器使用一定时间后,由于试剂的消耗,需要更换酸液和添加固体。更换酸液时,打开下部半球体侧口上的塞子,倒掉废酸液。然后塞好塞子,再从球形漏斗中加入新的酸液。添加固体则可在酸液与固体不接触的情况下,用一胶塞将球形漏斗塞住。按前述方法由中间球体开口处加入。加入的固体试剂必须呈块状。

气体发生装置由一个滴液漏斗插到一个蒸馏瓶中组成(见图Ⅲ-25)。固体试剂(可以是小颗粒或粉末)置于蒸馏瓶中,酸液放在滴液漏斗。需要气体时,打开滴液漏斗上的活塞,使酸液滴下与固体试剂反应便产生气体。不需要气体时,关闭活塞即可。气体发生装置适用于制取 Cl_2 、 HCl 、 SO_2 等气体。若反应缓慢可加热。

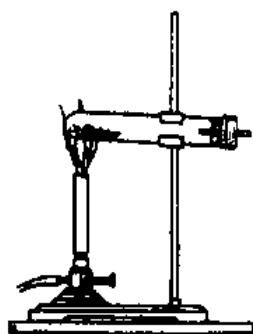


图Ⅲ-25 气体发生装置

如只需制取少量气体,可用试管反应(见图Ⅲ-26),此装置也可加热,但不能控制反应。



图Ⅲ-26 用试管制取气体



图Ⅲ-27 加热分解固体制取气体

此外,还可以用加热分解固体的方法来制取气体。如加热分解 KClO_3 制取 O_2 , 如图 III-27 所示。

二、气体的净化和干燥

上述方法制备的气体,常常混有酸雾、水气和其他杂质,需要对气体进行净化和干燥。所用的吸收剂、干燥剂应根据气体的性质及气体中所含杂质的种类进行选择。通常酸雾可用 H_2O 除去;水气可用浓 H_2SO_4 或无水 CaCl_2 除去;其他杂质亦应根据具体情况分别处理,例如,由 Zn 和 H_2SO_4 发生的 H_2 , 常含有少量 H_2S 和 H_3As 气体,可用 KMnO_4 溶液和 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液除去。

气体的净化和干燥通常在洗气瓶(见图 III-28)和干燥塔(见图 III-29)中进行。液体处理剂(如 H_2O 、浓 H_2SO_4 等)盛于洗气瓶中,固体处理剂(如无水 CaCl_2 、碱石灰等)置于干燥塔内。

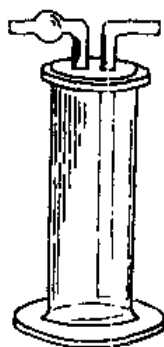


图 III-28 洗气瓶

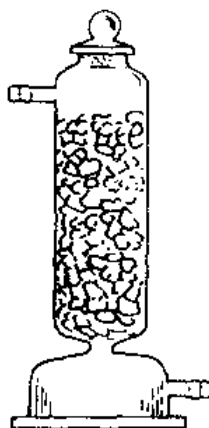


图 III-29 干燥塔

三、气体的收集

气体的收集方法主要取决于气体的密度及在水中的溶解度,有以下几种:

(1) 在水中溶解度很小的气体:可用排水集气法收集,如 H_2 、 O_2 等(见图 III-30a)。

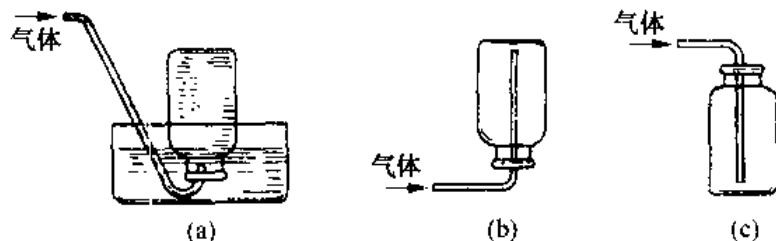


图 III-30 气体的收集方法

(a) 排水集气法; (b) 瓶口向下的排气集气法; (c) 瓶口向上的排气集气法

(2) 易溶于水但比空气轻的气体:可用瓶口向下的排气集气法收集,如 NH_3 等(见图 III-30b)。

(3) 易溶于水但比空气重的气体：可用瓶口向上的排气集气法收集，如 Cl_2 、 CO_2 等（见图Ⅲ-30c）。

收集气体时，可借助真空系统先将容器抽空，再装入所需的气体。

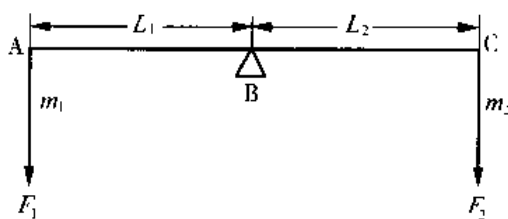
第六节 称 量

化学实验中常常需要进行称量，配制溶液、投料反应、分析样品、测定数据等都离不开称量，因此掌握正确的称量方法是化学实验最基本的要求。

一、天平的种类和称量原理

称量所用的仪器就是天平。常用的天平有托盘天平和分析天平。托盘天平用于精确度不高的称量，一般能称准至 0.1 g （也有能称准至 0.01 g 的）。分析天平用于精确度高的称量，一般能称准至 0.0001 g （也有能称准至 0.00001 g 的）。称量时，应根据实验对称量准确度的不同要求，选用不同的天平。

各种天平都是根据杠杆原理设计的，如图Ⅲ-31所示。



图Ⅲ-31 天平工作原理示意图

杠杆 ABC 代表等臂的天平架。B 为支点，A、B 两端所受的力分别为 F_1 （称量物质量 m_1 ）和 F_2 （砝码质量 m_2 ），当达到平衡时，支点两边的力矩相等，即

$$F_1 L_1 = F_2 L_2$$

因为

$$F = mg \quad (g \text{ 为重力加速度})$$

所以

$$m_1 g L_1 = m_2 g L_2$$

天平是等臂的

$$L_1 = L_2$$

故

$$m_1 = m_2$$

即天平达到平衡时，称量物的质量等于砝码的质量。

二、托盘天平

托盘天平又叫台平，如图Ⅲ-32所示。它主要由台平座和横梁两部分组成。横梁以一个支点架在台平座上，左右各有一个盘子，中间有指针与刻度盘相对。根据指针在刻度盘前的摆动情况，可以看出台平的平衡状态。

使用台平的步骤如下:

(1) 调零。将游码移到标尺的零处,如指针不在刻度盘的中间位置,调节平衡螺丝使指针恰好停在刻度盘的中间位置,这个位置称为零点。

(2) 称量。将称量物放在左盘,砝码放在右盘。先加大砝码,再加小砝码。标尺以内的质量(10 g 或 5 g)移动游码来添加,直至指针停在零点位置(允许偏差 1 小格),此时砝码加游码的质量就是称量物的质量。

(3) 称量完毕。把砝码放回砝码盒内,游码退回标尺的零处,并把台平清扫干净。如较长时间不用,应将两个盘子放在一侧,以免台平摆动。

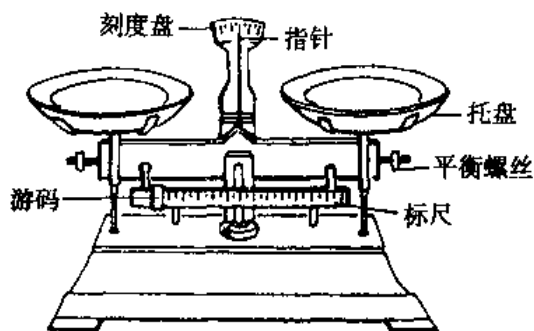


图 III-32 托盘天平

三、分析天平

分析天平的类型很多,主要有双盘电光天平(等臂)、单盘电光天平(不等臂)及电子天平等。

1. 双盘电光天平

双盘电光天平的结构如图 III-33 所示,它的主要部件是横梁(天平梁),横梁上有三把三棱柱形的玛瑙刀,其中一把装在横梁中间,刀口向下,称为支点刀(中刀)。工作时,支点刀与玛瑙平板接触,相当于杠杆的 B 点。另外两把分别等距离地装在横梁两端,刀口向上,称为承重刀(边刀),相当于杠杆的 A、C 两点。三把玛瑙刀的刀口完全平行且处于同一水平上。刀口的锋利程度直接影响天平的灵敏度和稳定性,故应特别注意保护。防止碰撞或振动而受到损伤。天平关闭时,托叶上升托起横梁,使所有刀口悬空。横梁两端的承重刀上各挂有吊耳(又称铰)。吊耳上钩挂称盘,下钩挂空气阻尼器。空气阻尼器由两个铝制的圆筒形盒组成。外盒固定在天平柱上。盒口向上,直径稍小的内盒

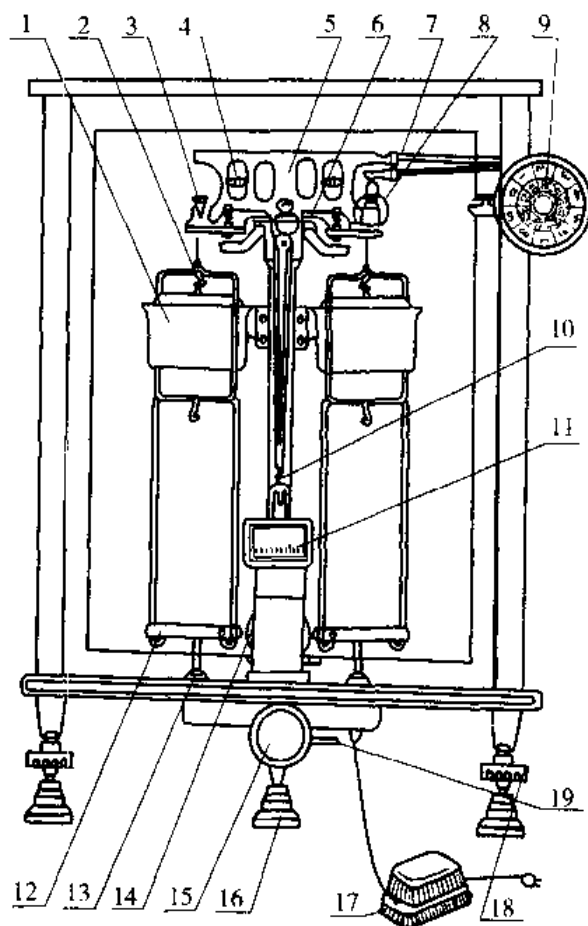


图 III-33 双盘电光天平

1—空气阻尼器; 2—挂钩; 3—吊耳; 4—平衡调节螺丝;
5—横梁; 6—天平柱; 7—圈码钩; 8—圈码; 9—加圈码
旋钮; 10—指针; 11—投影屏; 12—称盘; 13—盘托;
14—光源; 15—升降枢; 16—垫脚; 17—变压器; 18—调
水平螺旋; 19—调零杆

挂在吊耳上，盒口向下，内外盒不能接触，以免互相摩擦。天平开启摆动时，内盒随着横梁而外盒里上下移动，这样由于盒内空气的阻力，天平很快就会停止摆动，从而提高称重速度。横梁顶部左右两端各装有平衡调节螺丝，用以调节天平的零点。横梁后面装有感量调节圈(重心调节螺丝)，以调整天平活动部分的重心。往下移，则重心下移，天平稳定性增大，但灵敏度降低。在横梁正中装有一支下垂的指针，指针下端为透明的微分标尺，经光学系统放大后成像于投影屏上，可以读出标尺的刻度(即指针的位置)。

为了保护天平，减少周围环境温度、湿度、尘埃、气流等对称量的影响，分析天平必须装在玻璃框罩内，框罩前面和左右两边都有门。取放称量物开左门，加减砝码开右门，前门一般在清扫天平时才打开。天平柱上还装有水平仪，用来指示天平底盘的水平。可以用前面两只垫脚上面的水平螺旋调节。天平只有处于水平位置才能正确称量。两个秤盘底下还装有盘托，当托叶上升托起横梁时，盘托也同时上升顶住秤盘，防止其摆动。

每台天平都有一套砝码。通常最大质量为 100 g，最小质量为 1 g，1 g 以下、10 mg 以上的为金属丝做成的圈码。圈码悬挂在天平右上角的自动加码杆上并由机械加码装置控制。用时转动加圈码旋钮，使加码杆按指数盘的读数把圈码加到横梁的承码架上。10 mg 以下的质量则根据指针的偏斜程度，通过光学读数装置在投影屏上读出，每一大格为 1 mg，一小格为 0.1 mg。这种天平称为半自动电光天平。如 1 g 以上的砝码也由机械加码装置控制，则称为全自动电光天平。

使用双盘电光天平的步骤如下：

(1) 检查天平。使用前应先检查天平是否处于水平位置；横梁、吊耳是否恰好套在各支力销上；指数盘是否全部在零位；圈码有否脱落，并将秤盘清扫干净。

(2) 调零。慢慢转动升降枢开启天平。此时在投影屏上可以看到标尺的投影在移动。投影稳定后，刻线和标尺上的零恰好重合，这就是零点。如不重合，可拨动调零杆调节。若调零杆仍调不到零点，则用平衡调节螺丝调节(调节时必须关闭天平)。

(3) 称量。调好零点后，关闭天平。将称量物(可先在台平上粗称一下，以便估计需加放的砝码)放在左盘中心，然后按从大到小的次序加放砝码和圈码，直至指针不偏转。必须注意：取放称量物和增减砝码或圈码时，都必须将天平关闭。开启天平时，动作要轻且慢。只要看出指针向哪一边偏转(指针偏向哪一边，哪一边就轻)，就应随即关闭天平，以保护玛瑙刀口不受损伤。只有当指针基本不偏转时，才能将天平升降枢完全放开。

(4) 读数。天平平衡后，记下标尺上的刻度，关闭天平，再记下砝码和圈码质量。如砝码有 1 个 10 g、1 个 5 g、1 个 1 g，共 16 g，圈码指数盘和标尺投影屏如图 III-34 所示，则称量物质量为 16.2316 g。

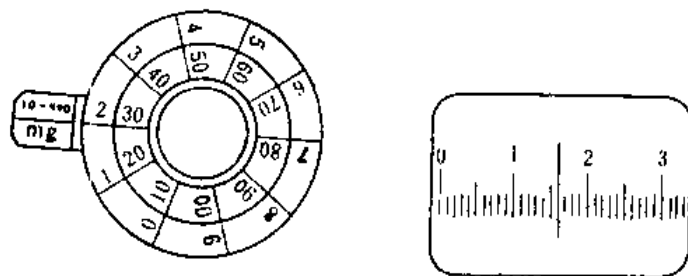


图 III-34 指数盘和投影屏

(5) 称量完毕。把砝码放回砝码盒内，指数盘全部恢复零位，并把天平清扫干净，然后关好天平门，盖好天平罩衣并切断电源。

2. 单盘电光天平

单盘电光天平的结构如图Ⅲ-35所示，它只有一个秤盘，挂在天平梁的一臂上，所有砝码也都挂在秤盘的上部，另一臂上安装固定质量的平衡锤和阻尼器。使天平保持平衡状态。称量时采用减码式，把称量物放在秤盘上，然后减去与称量物质量相等的砝码，使天平恢复平衡状态。显然，减去的砝码质量即等于称量物的质量。由于单盘天平臂上的载重不变，故灵敏度不随称量物质量而变化。另外，称量物和砝码都在同一臂上，消除了由于两臂不等长引起的误差，精度较高。

使用单盘电光天平的步骤如下：

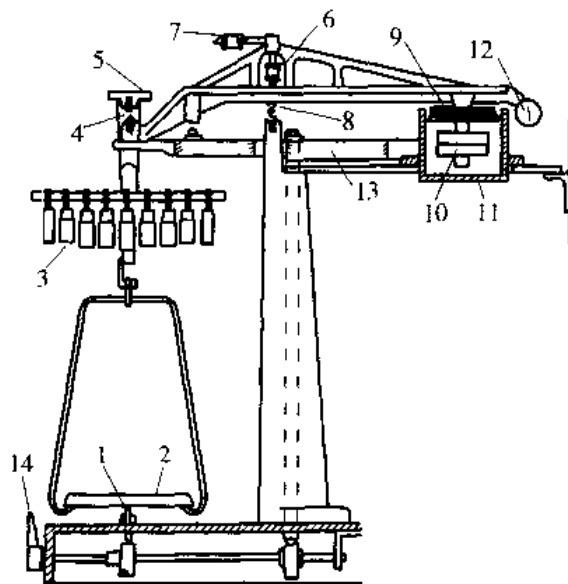
(1) 检查天平。检查天平是否处于水平位置，各数字窗和微读手轮是否都为零。

(2) 调零。慢慢开启天平，投影屏上微分标尺零刻线位于夹缝中，这就是天平的零点。如不位于夹缝中，用零点调节旋钮调节。如仍不能调到零点，则应打开天平顶罩，用平衡调节圈调节（调节时必须关闭天平）。

(3) 称量。调好零点后，关闭天平，将称量物放在秤盘上，然后按从大到小的次序减去相应的砝码（减码时必须关闭天平，如天平有半开机构，可在半开状态下减码，而不必反复开、关天平），直至天平恢复平衡状态。例如转动大手轮（10~90 g）由 10 g 至 30 g 时，投影屏上都是标尺正数落入夹缝。

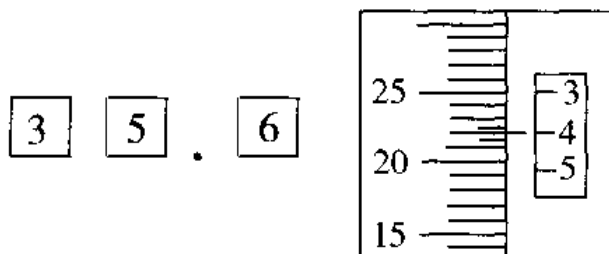
而当转到 40 g 时，则负数落入夹缝。由此可知，称量物在 30~40 g 之间，将大手轮转回 30 g 位置。然后转动中手轮（1~9 g）。按上述方法，当转到 6 g 时，负数落入夹缝，将中手轮转回 5 g 位置。再转动小手轮（0.1~0.9 g），当转到 0.6 g 位置时，标尺移至 22~23

刻线间停止下来。最后转动微读手轮，使 22 刻线位于夹缝中，这时，微读手轮 4 刻线与固定基线重合，如图Ⅲ-36 所示，则称量物质量为 35.6224 g。微读器是单盘电光天平的重要部件之一。当微读手轮从 0 转到 10 刻度时，投影屏标尺刻线移动 1 格，相当于 1 mg，



图Ⅲ-35 单盘电光天平结构示意图

1—盘托；2—秤盘；3—砝码；4—承重刀和刀承；5—吊耳；6—感量调节圈；7—平衡调节圈；8—支点刀和刀承；9—空气阻尼片；10—平衡锤；11—空气阻尼筒；12—微分刻度板；13—横梁支架；14—升降枢



图Ⅲ-36 数字窗和投影屏

所以微读手轮转动 1 刻度, 相当于 0.1 mg 。为了提高读数能力, 微读手轮上每个刻度之间又再等分为 5 小格或 2 小格, 每小格相当于 0.02 mg 或 0.05 mg 。

(4) 称量完毕。将各数字窗和微读手轮全部恢复零位。清扫天平, 盖好罩衣并切断电源。

3. 电子天平

电子天平是更为先进的分析天平, 外观如图 III-37 所示。电子天平只有一个秤盘。称量简便快捷。其使用方法是: 将天平开启, 调零(按一下零按钮), 然后把称量物放在秤盘中间, 其质量即从天平面板的屏幕上直接显示出来。电子天平还可与打印机相连, 将数据打印出来, 也可与计算机相连进行数据处理。

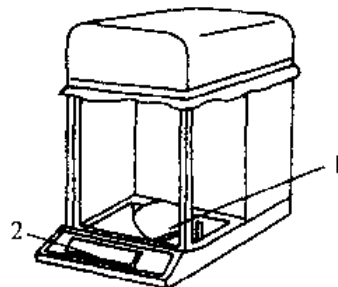


图 III-37 电子分析天平

1—秤盘; 2—质量显示屏

四、天平的性能及其测试

1. 灵敏度

灵敏度是 1 mg 砝码使指针在标尺上偏移的格数, 通常为 $10 \text{ 格} \cdot \text{mg}^{-1}$ 。测试方法是在天平左盘上放一 10 mg 的标准砝码, 开启天平, 投影屏上标尺读数应在 $9.8 \sim 10.2 \text{ mg}$ 范围内; 否则, 应上下调节感量调节圈, 以增大或减小灵敏度。

2. 变动性

变动性是连续测定零点 3~5 次, 其最大值与最小值之差, 通常要求在 $0.1 \sim 0.2 \text{ mg}$ 以内。

3. 准确性

天平的准确性即天平的等臂性。测试方法是: 调好零点后, 在两盘上放置质量相等的砝码(20 g); 开启天平, 此时投影屏上读数为 m_1 , 再将左右两盘上的砝码对调, 读数为 m_2 , 则天平的不等臂误差为 $\frac{|m_1 + m_2|}{2}$, 此值应小于 0.4 mg 。

五、称量方法

1. 直接称量法

有些固体试样没有吸湿性, 在空气中性质稳定, 可用直接称量法称量。称量时, 将试样放在已称量过的容器(如表面皿或小烧杯)中, 然后再称量。两次质量之差即为试样的质量。如要求称取某一指定质量的试样, 则在已称量过容器质量的基础上, 再增加指定质量的砝码, 然后用角匙慢慢加入试样, 直至天平平衡为止。

2. 差减称量法

有些试样易吸潮或在空气中性质不稳定, 并且只要求称取一定的质量范围, 则可用差减称量法称量。先在一个洁净干燥的称量瓶中装入适量试样, 在天平上称得质量为 m_1 , 取出称量瓶(拿称量瓶和瓶盖都要用干净的纸条套住, 不可用手直接拿, 以免改变其质量)。用瓶盖轻敲瓶口上部, 使试样慢慢落入接受容器中, 如图 III-38 所示。当倾出的试样接近所需质量时, 慢慢将瓶



图 III-38 将试样从称量瓶倾入容器中

竖起,用瓶盖轻敲几下瓶口,使粘在瓶口的试样落回瓶中,盖好瓶盖,再把称量瓶放回天平上,称得质量为 m_2 ,两次质量之差($m_1 - m_2$)即为倾出的试样质量。如果未达到所需的质量范围,可再重复上述操作直至符合要求。但若超出,则应重称。绝对不允许将已倾入容器的试样倒回称量瓶。

差减称量法节省时间,而且可以很方便地连续称取数份同一试样。

称量时必须注意:称量物不得超过天平的最大载重量(一般双盘电光天平为 200 g,单盘电光天平为 100 g,电子分析天平为 160 g);样品不能直接放在秤盘上而应放在洁净干燥的容器(如表面皿、小烧杯)中,易吸潮或有挥发性、腐蚀性的样品要放在密闭容器中,以免腐蚀天平;不能称量热的物品。

实验2 分析天平称量练习

一、目的要求

- (1) 了解分析天平的基本构造,熟悉分析天平的使用方法。
- (2) 掌握用差减称量法称取一定质量范围的样品。

二、实验用品

1. 仪器

分析天平、称量瓶、小烧杯。

2. 练习样品

细砂。

三、操作步骤

- (1) 在称量瓶中装入适量细砂,准备好纸条和小烧杯,将称量瓶放在天平上粗称一次。
- (2) 按分析天平的使用步骤用差减称量法连续称取 3 份 0.4~0.6 g 的细砂。

四、数据记录和处理

$m_1 =$

样品 I ($m_1 - m_2$) =

$m_2 =$

样品 II ($m_2 - m_3$) =

$m_3 =$

样品 III ($m_3 - m_4$) =

$m_4 =$

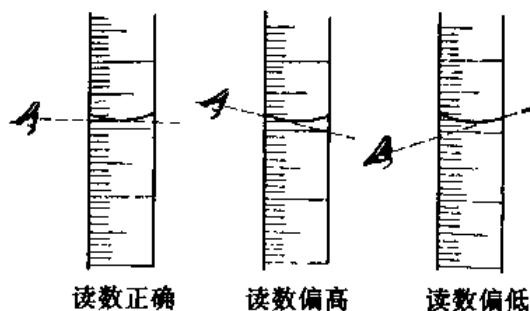
五、思考题

- (1) 玛瑙刀是分析天平最重要的部件,称量时如何保护玛瑙刀口不受损伤?
- (2) 分析天平的零点不为零是否可以称量?如可以称量,如何计算称量物质量?

第七节 液体体积的度量

一、量筒

量筒是量取液体的最常用的量器，有 10 mL、50 mL、100 mL、500 mL、1000 mL 等数种，应根据实际需要选用。读数时，用拇指和食指拿住量筒上部(大量筒可放于台面)使量筒垂直，视线与量筒内液面的弯月形最低点处于水平，读出量筒上的刻度，偏高或偏低都会造成误差，如图Ⅲ-39 所示。



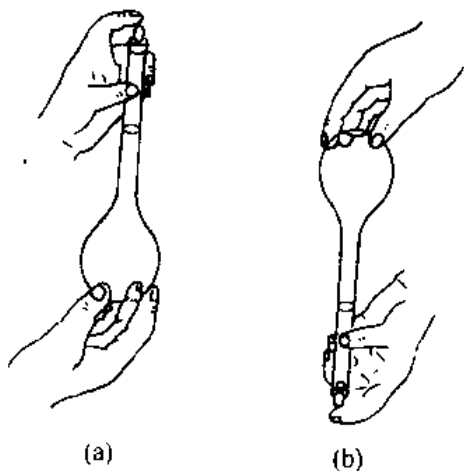
图Ⅲ-39 量筒的读数

二、容量瓶

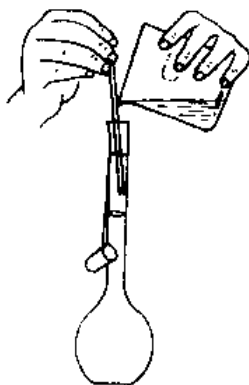
容量瓶是配制标准溶液或将溶液稀释到一定浓度时常用的仪器，瓶颈上有一刻度，一般表示 20℃ 时溶液的体积，常见的有 10 mL、25 mL、50 mL、100 mL、250 mL、500 mL、1000 mL 等数种。

容量瓶的使用步骤如下：

(1) 检查。使用容量瓶前应检查瓶塞是否漏水，方法是加入自来水至刻度附近，盖好瓶塞。左手拿住瓶颈刻度以上部分，并用食指按住瓶塞，右手指尖托住瓶底边缘，将瓶倒立 2 min，如图Ⅲ-40 所示。如不漏水，把塞子转 180°，再倒立 2 min，若仍不漏水，即可使用。(为避免打碎或调错塞子，使用前应用线将塞子系在瓶颈上。)



图Ⅲ-40 容量瓶的拿法



图Ⅲ-41 将溶液从烧杯转移到容量瓶

(2) 洗涤。按常规方法将容量瓶洗涤干净(注意不能用毛刷刷洗)，最后用蒸馏水或去离子水荡洗 2~3 次。

(3) 配制溶液或稀释溶液。将准确称量好的药品放入小烧杯中并用少量水溶解, 然后将溶液沿玻璃棒倒入容量瓶中, 如图 III-41 所示。倒完后, 再用少量水洗涤烧杯 3~4 次, 同样倒入容量瓶中。最后往容量瓶中慢慢加水, 当加至约 $3/4$ 体积时, 可将容量瓶轻轻摇动, 作初步混匀(注意不能倒立容量瓶), 然后继续加水至接近刻度, 再改用滴管逐滴加水至弯月面最低点与刻度线相切。盖上塞子, 按上述方法将容量瓶倒立, 使气泡全部上升至底部, 再直立过来, 使气泡全部上升至顶部, 如此反复约 10 次, 使溶液混匀。如稀释溶液, 则可用移液管移取一定体积的浓溶液于容量瓶中, 然后按上述方法加水至刻度, 最后混匀。

必须注意: 热溶液应冷至室温后再转入容量瓶; 容量瓶不宜长期保存溶液。如溶液需长期保存, 则应转入试剂瓶中(转入前, 必须用该溶液将洗净的试剂瓶再荡洗 3 次以保证溶液浓度不变); 容量瓶用完后应立即洗净, 并在瓶口与瓶塞间垫一小纸片, 以防下次使用时塞子打不开。

三、移液管

移液管是准确移取一定体积溶液时常用的仪器。移液管有两种, 一种是只有一个刻度, 中间为玻璃球。在玻璃球上面标有指定温度下的体积, 通常有 5 mL、10 mL、20 mL、25 mL、50 mL、100 mL 等数种, 可移取整数体积的溶液, 这种移液管叫单标移液管。另一种是标有分刻度的移液管, 在管的上部标有指定温度下的总体积, 通常有 1 mL、2 mL、5 mL、10 mL 等数种, 可移取非整数体积的溶液, 精确到小数点后 2 位, 这种移液管叫刻度移液管, 通常称为吸量管。吸量管有完全流出式和不完全流出式两种。完全流出式吸量管的刻度刻到管尖, 上端最大, 吸取溶液时吸到所需体积的刻度, 然后全部放出。不完全流出式吸量管的刻度不刻到管尖, 上端为零。吸取溶液时, 从 0.00 开始, 放到所需体积的刻度。

移液管的使用步骤如下:

(1) 洗涤。用洗耳球将洗涤剂吸入管内, 至总体积的 $1/3$ 时, 两手平持移液管并不断转动, 使洗涤剂布满全管内壁, 然后将洗涤剂放回原瓶, 再依次用自来水、蒸馏水冲洗干净, 用滤纸片将管尖内外的水吸干。

(2) 用待取液润洗。移取溶液前, 移液管还必须用待取液润洗 3 次, 以防改变溶液浓度。润洗方法同上。但必须注意, 溶液吸入后要立即封口, 切勿使溶液回流; 吸出的溶液要弃去, 不能放回原瓶。

(3) 移液。将润洗好的移液管插入溶液中(不能插得太浅, 以免吸空使溶液进入洗耳球, 也不能插得太深, 以免吸起底部的沉渣), 右手拇指与中指拿住移液管刻度线以上部位, 左手拿洗耳球, 先将球内空气挤出, 然后将洗耳球尖端插入移液

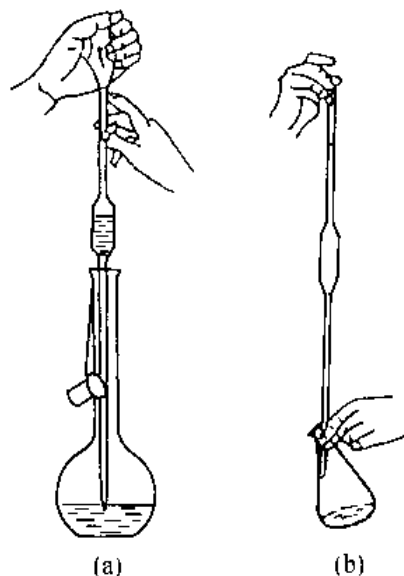


图 III-42 移液操作

(a) 吸取溶液; (b) 放出溶液

管上口，慢慢放松，溶液便被吸入移液管，如图Ⅲ-42a所示。当液面上升至刻度线以上时，拿开洗耳球并迅速用右手食指按住管口，将移液管提离液面，左手拿起容器并倾斜，使管尖紧贴在容器内壁上，然后微微松动食指，使液面平稳下降，直至溶液弯月面最低点与刻度线相切。此时，立即按紧管口，使溶液不再流出，然后提起移液管，插入承接溶液的容器中，将容器倾斜，使管尖紧贴在容器内壁上，松开食指让溶液自然流下，如图Ⅲ-42b所示。流完后，等15s并将移液管左右转动一下，再取出移液管。残留在管尖的溶液不可吹出，因为校准移液管体积时，不包括这部分溶液的体积。

吸量管的使用步骤同上，但有些吸量管上标有“吹”字，则在溶液全部流完后，还要将残留在管尖的溶液吹出。

四、滴定管

滴定管是滴定时准确度量溶液体积的仪器。常用的有25mL和50mL等规格，它们的最小刻度值为0.1mL，可估读到0.01mL。根据控制溶液流速的装置不同，滴定管可分为酸式和碱式两种。下端为玻璃活塞的是酸式滴定管，用于盛装酸性溶液或氧化性溶液；碱式滴定管下端为软胶管再连接一个尖嘴玻璃管，胶管内放一玻璃珠，用以控制溶液流速。碱式滴定管用于盛装碱性溶液或非氧化性溶液。必须注意：碱性溶液不能装入酸式滴定管中，否则玻璃活塞会被腐蚀而粘住转不动，而酸性溶液或氧化性溶液不能装入碱式滴定管中，否则胶管会被腐蚀或氧化而霉烂。

滴定管的使用步骤如下：

(1) 活塞涂油与检漏。为使酸式滴定管的活塞转动灵活并防止漏水，需在活塞上涂上一层凡士林。方法是：将滴定管平放于台面上，取下活塞，用滤纸将活塞和活塞套擦干；在活塞两头周围涂一薄层凡士林，如图Ⅲ-43a所示。（不能涂得太多，更不能将凡士林涂到孔上，以免转动时堵塞活塞孔。）然后，将活塞插回活塞套内，向同一方向转动，如图Ⅲ-43b所示，直到从外面观察呈均匀透明状并且转动灵活为止。最后，用橡皮圈套在活塞末端的凹槽上，以防活塞滑落打碎。若凡士林堵塞了活塞孔或滴定管尖端，可将滴定管装满水，打开活塞并用手顶住；然后用洗耳球在上管口用力鼓气加压，便可将堵塞的凡士林从管尖排出；如仍不能排出，可将管尖浸入热水中使其融化，再用洗耳球吹出。涂好油的滴定管应检查是否漏水。方法是：用水充满滴定管，置于滴定管夹上2min，观察有无水滴下，然后将活塞转180°，再检查，如漏水应重新涂油。碱式滴定管漏水多是由于胶管太大或玻璃珠太小，更换胶管或玻璃珠即可。



图Ⅲ-43 活塞涂油

(a) 活塞涂油；(b) 转动活塞

(2) 洗涤。滴定管的洗涤方法与移液管相同。依次用洗涤剂、自来水、蒸馏水洗涤，

最后用待装溶液润洗内壁 3 次(每次约 10 mL)。

(3) 装液与赶气泡。将溶液直接倒入滴定管至零刻度以上(不得借助漏斗、烧杯、滴管等其他仪器,以防溶液浓度改变或引入杂质)。装入溶液后,要检查下端是否有气泡,如有应及时排除。方法是:将滴定管倾斜 30° ,对于酸式滴定管可急速打开活塞,使溶液冲出并带走气泡。对于碱式滴定管,则把胶管向上弯曲,挤捏玻璃珠使溶液从管尖喷出,即可排除气泡,如图 III-44 所示。排除气泡后,需补加溶液至零刻度以上,然后再调整液面至零刻度或略低于零的某一刻度。

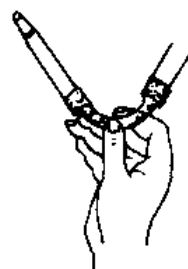


图 III-44 碱式滴定管排除气泡

(4) 读数。读数前,滴定管应垂直静置 1 min,使附在管壁上的溶液全部流下。读数时,下端应无气泡,嘴尖外不挂液滴,否则读数将不准。读数方法是取下滴定管用拇指和食指捏住滴定管上部无刻度处,使滴定管保持垂直,视线与弯月面最低点处于同一水平,如图 III-45a 所示。也可用读数卡使弯月面显得更清晰,方法是:将黑色的读数卡紧贴在滴定管背后弯月面下约 1 mm 处,使弯月面的反射层全部成为黑色。读取黑色弯月面的最低点,如图 III-45b 所示。有些滴定管背后衬一白板蓝线,溶液似乎形成两个弯月面并相交于蓝线上,读数时,应读取此交点对应的刻度,如图 III-45c 所示。如溶液颜色较深(如 KMnO_4 溶液),弯月面不清晰,则读取液面两侧最高点对应的刻度。读数应准确至 0.01 mL。

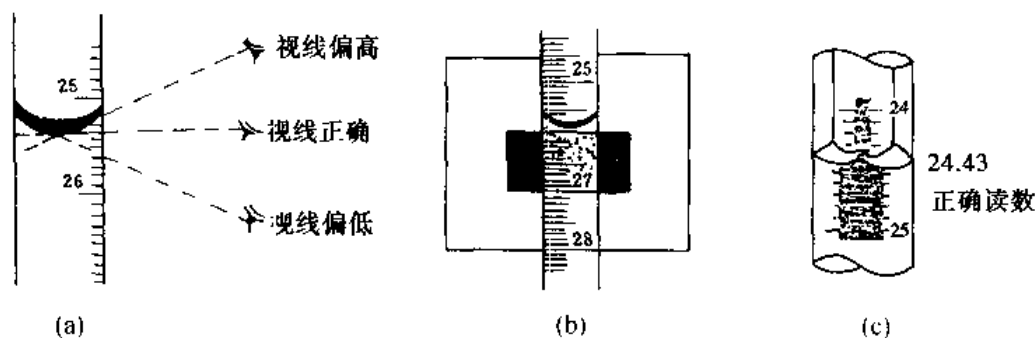


图 III-45 滴定管的读数

(5) 滴定。读取初读数后,将滴定管尖嘴插入锥形瓶(或烧杯)口内约 1 cm。左手控制滴定管流速,右手拿起锥形瓶摇动(或持玻璃棒搅拌),如图 III-46 所示。必须注意,摇动或搅拌时,都必须使溶液单方向旋转,以免溶液溅出。对酸式滴定管,左手拇指在前,食指和中指在后,轻轻向内扣住活塞,并控制活塞的转动。手心不能碰到活塞以防将活塞顶出造成漏液,如图 III-47a 所示。对碱式滴定管,左手拇指与食指捏住玻璃珠外侧的橡皮管并向外挤压,使橡皮管与玻璃珠之间形成一条缝隙,溶液即可流出,如图 III-47b 所示。控制缝隙的大小即可控制流速。但要注意,不能使玻璃珠上下移动,更不能捏玻璃珠下部的橡皮管,以免产生气泡。为防止橡皮管来回摆动,可用中指和无名指夹住尖嘴的上部。滴定时,双手要协调,不能只滴不摇或只摇不滴,同时眼睛要注视锥形瓶中溶液颜色的变化。滴定速度一般为开始时每秒 3~4 滴,切不可使溶液呈柱状流下,接近终点时,每加

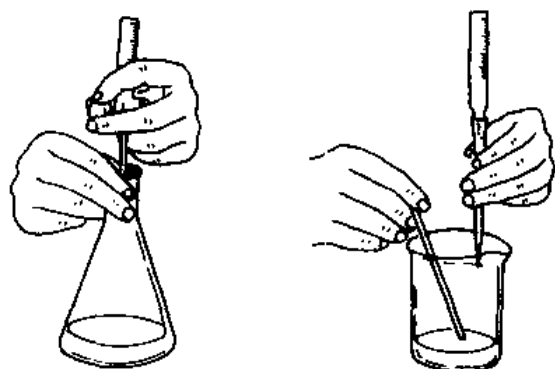
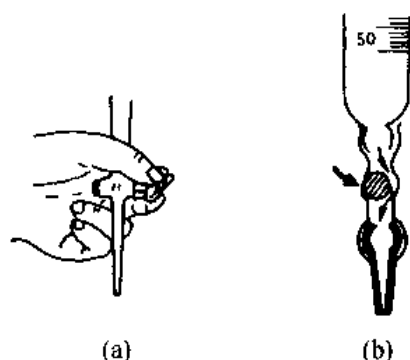


图 III-46 滴定操作

图 III-47 溶液的流出
(a) 酸管; (b) 碱管

一滴或每加半滴摇匀一次(半滴的加法是使溶液在嘴尖悬而不滴,用锥形瓶内壁与嘴尖相碰,再用少量蒸馏水将其冲下),直到终点,读取终读数。做平行滴定时,每次都应从零或零附近刻度开始,这样可以减少滴定管刻度的系统误差。

滴定完毕后,要将滴定管中的剩余溶液倒掉并及时洗净滴定管。

实验3 量器的校正

一、目的要求

- (1) 掌握容量瓶、移液管和滴定管的使用方法。
- (2) 掌握容量瓶、移液管和滴定管的称量校正。
- (3) 掌握容量瓶与移液管的相对校正。

二、仪器

分析天平、100 mL 容量瓶、20 mL 移液管、50 mL 滴定管、50 mL 带磨口塞锥形瓶。

三、实验原理

度量仪器的实际容积与它所标示的往往不完全相符。此外,通常的量器校准以 20°C 为标准,但使用时的温度不一定是 20°C ,温度改变时,量器的容积会发生改变。因此,在准确度要求较高的分析工作中,必须对量器进行校正。量器的校正有称量校正和相对校正两种方法。

1. 称量校正

量器的实际容积,一般采用称量校正。其原理是称量量器中所容纳或所放出的水的质量,并根据该温度下水的密度计算出该量器在 20°C (玻璃量器的标准温度)时的容积。但由质量换算成容积时必须考虑温度对水的密度的影响、温度对玻璃量器胀缩的影响及空气浮力对称量的影响等3个因素。综合考虑上述3个因素,可得到换算系数 f (见表 III-1),

用下式即可算出某一温度下一定质量(m)的纯水在 20℃ 时所占的实际体积(V)。

$$V = fm \quad (\text{III-1})$$

例如,校正 100 mL 容量瓶,在 15℃ 时称得所容纳的水质量为 99.78 g,查表得 15℃ 时的综合换算系数为 1.00207,由此算得该容量瓶在 20℃ 时的实际容积为

$$V = 1.00207 \times 99.78 = 99.99 \text{ (mL)}$$

表 II-1 不同温度下纯水体积的综合换算系数

$t/^\circ\text{C}$	$f/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	$t/^\circ\text{C}$	$f/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$
0	1.00176	21	1.00301
1	1.00168	22	1.00321
2	1.00161	23	1.00341
3	1.00156	24	1.00363
4	1.00152	25	1.00385
5	1.00150	26	1.00409
6	1.00149	27	1.00433
7	1.00150	28	1.00458
8	1.00152	29	1.00484
9	1.00156	30	1.00512
10	1.00161	31	1.00535
11	1.00168	32	1.00569
12	1.00177	33	1.00599
13	1.00186	34	1.00629
14	1.00196	35	1.00660
15	1.00207	36	1.00693
16	1.00221	37	1.00725
17	1.00234	38	1.00760
18	1.00249	39	1.00794
19	1.00265	40	1.00830
20	1.00283		

注: f 为不同温度下用纯水充满 1 L (20℃) 玻璃容器时水质量的 0.1% 的倒数。

2. 相对校正

在实际工作中,容量瓶与移液管常常是配合使用的,因此重要的是它们的相对关系是否符合,这时可采用相对校正,具体见操作步骤。

四、操作步骤

1. 容量瓶的校正

准确称量洁净干燥的 100 mL 容量瓶的质量,加入蒸馏水至刻度,用滤纸将瓶外及瓶颈内壁刻度以上的水吸干,然后再称量,两次质量之差即为蒸馏水的质量,算出该容量瓶在 20℃ 时的实际容积。

2. 移液管的校正

先称量带磨口塞锥形瓶的质量。用 20 mL 移液管吸取蒸馏水放入锥形瓶中,再称量。

两次质量之差即为蒸馏水的质量, 算出该移液管在 20℃ 时的实际容积。

3. 容量瓶与移液管的相对校正

往洁净干燥的 100 mL 容量瓶中, 用 20 mL 移液管移入蒸馏水 5 次。观察瓶颈处水的弯月面最低点是否与刻度线相切。否则应另作一标记。经相对校正后的容量瓶与移液管便可配合使用(应贴上标签)。

4. 滴定管的校正

在洁净的 50 mL 滴定管中装入蒸馏水至零刻度, 然后放出一段(10 mL)于已称量的带磨口塞锥形瓶中; 再放一段, 再称量, 直至放出 50 mL。由每段水的质量算出滴定管每段的实际容积, 并算出校正值和总校正值。某一滴定管的校正结果如表 III-2 所示。以滴定管读数为横坐标、总校正值为纵坐标, 绘制该滴定管的校正曲线。使用时, 滴定管读数加上从曲线上查得的总校正值即为所用溶液的实际体积。

表 III-2 某一滴定管的校正
(温度 25℃, 综合换算系数 1.00385)

滴定管读数	读数体积/mL	瓶加水重/g	水重/g	实际体积/mL	校正值/mL	总校正值/mL
0.00	0.00	27.35	0.00	0.00	0.00	0.00
10.00	10.00	37.32	9.97	10.01	+0.01	+0.01
20.00	10.00	47.28	9.96	10.00	0.00	+0.01
30.00	10.00	57.23	9.95	9.99	-0.01	0.00
40.00	10.00	67.21	9.98	10.02	+0.02	+0.02
50.00	10.00	77.16	9.95	9.99	-0.01	+0.01

五、思考题

- (1) 称量时, 为什么只要称准至 0.01 g?
- (2) 校正滴定管时, 每次放出的水是否一定要整数?

第八节 溶解、结晶与固液分离

一、固体的溶解

当固体物质在溶剂中溶解时(如固体颗粒较大, 应先在研钵中研细), 常用搅拌、加热等方法加速溶解。搅拌时, 用玻璃棒在溶液中向同一方向轻轻旋转, 速度不能太快, 以免溶液溅出, 玻璃棒不能触及器壁和底部, 更不能用玻璃棒捣碎容器底部的固体, 以防容器破裂。如需加热, 应根据物质的热稳定性选用直接加热或热浴加热。

二、溶液的蒸发和结晶

为了使溶质从溶液中结晶出来, 可加热溶液, 使溶剂蒸发, 溶液浓缩。当蒸发浓缩到

一定程度后冷却就可析出晶体。晶体颗粒的大小与结晶的条件有关。一般溶液浓度大,冷却速度快,加以搅拌或摩擦器壁,则析出的晶体颗粒就较小。反之,颗粒就较大,尤其是通过加入一小颗粒晶种(晶种可通过滴数滴溶液于表面皿上,然后放在冰上冷却而获得)而析出的晶体颗粒更大。形成大颗粒晶体时,往往由于裹入母液或其他杂质而使其纯度不高,而快速生成的小颗粒晶体,由于不易裹入母液或其他杂质而纯度较高。

若溶液过饱和而不析出晶体,可用搅拌、摩擦器壁或投入晶种等办法形成结晶中心,使晶体析出。

三、重结晶

重结晶是提纯固体物质的常用方法,它适用于溶解度随温度变化较大的物质。其原理为:固体物质在溶剂中的溶解度随温度升高而增大,如果把固体物质溶解在热的溶剂中制成饱和或接近饱和的溶液,然后冷却至室温或室温以下,则溶解度下降,溶液成为过饱和,这时就会有晶体析出。利用溶剂对被提纯物质和杂质的溶解性不同使杂质在热过滤时被滤去(杂质在热溶剂中也不溶或溶解度很小)或冷却后仍留在母液中(杂质的量很少或在冷溶剂中溶解度也很大)而与晶体分离,从而达到提纯的目的。

重结晶的一般步骤为:

(1) 热溶液的制备。根据固体物质的溶解度加入一定量的选定溶剂,加热使其全部溶解,这需要加热到较高的温度并需要较长的时间,不可随意添加溶剂。

(2) 热溶液的过滤。趁热将溶液过滤以除去不溶性杂质,若趁热过滤也会造成晶体在漏斗中析出,则应用热过滤装置(见后)。如果没有不溶物,这一步可省去。

(3) 冷却结晶。将滤液冷却,慢慢析出晶体。

(4) 晶体与母液分离。结晶到一定程度后,进行减压过滤(见后),将晶体与母液分离。为了提高晶体的纯度,可再用少量溶剂洗涤晶体以除去析出的杂质。

(5) 晶体的干燥。减压过滤后的晶体表面还会有少量溶剂,必须进行干燥,可根据晶体的性质采用不同的干燥方法。一般是把晶体置于表面皿上,用红外灯烘干或放入红外干燥箱、电热恒温干燥箱内烘干,也可以把晶体置于蒸发皿上加热烤干。但含有结晶水的晶体不能用烘烤的方法干燥,以防失去结晶水,可把晶体铺在两层滤纸上,再盖上一张滤纸,用手轻轻按压,让晶体表面的溶剂被滤纸吸干,也可用有机溶剂洗涤后晾干。对受热易分解的晶体,可放入装有干燥剂的干燥器或真空干燥器中干燥。对干燥后易吸潮或需长时间保持干燥的晶体,也应放入干燥器中存放。

干燥后的晶体,可称重、计算回收率、测熔点。如果纯度不符合要求,应再次进行重结晶。

重结晶的关键是选择好溶剂,作为重结晶溶剂,应具备以下条件:

(1) 不与被提纯物质起反应。

(2) 对被提纯物质,温度低时溶解度小,温度高时溶解度大。

(3) 对杂质的溶解度非常小(热过滤时滤去)或非常大(减压过滤时留在母液中)。

(4) 溶剂的沸点不宜过低,也不宜过高。过低则溶解度改变不大,不易操作;过高则晶体表面的溶剂较多,不易除净。

(5) 溶剂价格低,毒性小,易回收,操作安全。

此外,要得到较高的回收率,必须十分注意溶剂的用量,溶剂用量太多,会造成溶液冷却后晶体不能大部分析出;溶剂用量太少,则会造成热过滤时,由于温度下降,使溶液成为过饱和而在滤纸上析出晶体,这样都会影响回收率。为避免热过滤时析出晶体并考虑到加热时溶剂的挥发,一般溶剂的用量比需要量多10%~15%。若加热时安装回流装置,则可避免溶剂的挥发,这样溶剂的用量多3%~5%即可。常用的溶剂见表Ⅲ-3。如果单一溶剂不符合要求,可以采用混合溶剂。混合溶剂通常由两种可互溶的溶剂组成,其中一种对被提纯物质溶解度较大,另一种则较小。常用的混合溶剂有乙醇-水、乙醇-乙醚、乙醇-丙酮、乙醚-石油醚、苯-石油醚等。

表Ⅲ-3 常用的重结晶溶剂

溶 剂	沸点/℃	凝固点/℃	密 度	与水的混溶性	易 燃 性
水	100	0	1.00	+	0
甲醇	65.0	<0	0.791	+	+
95%乙醇	78.1	<0	0.804	+	++
冰醋酸	117.9	16.7	1.05	+	+
丙酮	56.2	<0	0.79	+	+++
乙醚	34.5	<0	0.71	-	++++
石油醚	30~60	<0	0.64	-	++++
乙酸乙酯	77.1	<0	0.90	-	++
苯	80.1	5.0	0.88	-	++++
氯仿	61.7	<0	1.48	-	0
四氯化碳	76.5	<0	1.59	-	0

四、固液分离和沉淀的洗涤

固液分离一般有倾泻法、离心法和过滤法,可根据需要选用。

(一) 倾泻法

当沉淀密度或晶体颗粒较大、静置后容易沉降到容器底部聚集时,可用倾泻法分离,即小心把沉淀上部的清液倾入另一容器中,而沉淀留在底部,如需洗涤沉淀,再加入少量洗涤剂(常用蒸馏水)充分搅拌后静置,再倾去洗涤剂,如此重复3次,即可把沉淀洗涤干净。

(二) 离心法

当沉淀的量很少或沉淀不易沉降聚集时,可用离心法分离。生成少量沉淀的反应,常在离心管中进行。离心管的下端呈锥形,便于沉淀的聚集和观察或进行离心沉降。离心管不能直接加热,只能在水浴中加热。为了使沉淀与溶液迅速有效地分离,可用离心机对沉淀进行离心沉降。操作时将离心管放入离心机的管套中,并在它的对称位置上放入另一支装有相同质量水的离心管,使离心机保持平衡(否则离心机开动后会振动甚至跳动,遇到这种情况应立即关闭离心机)。盖上盖子,接通电源,慢慢转动速度旋钮,逐步增大转速(绝不可猛力快速转动旋钮)。待达到适当转速后,保持一定时间再逐步减慢转速直至自动

停止转动(绝不可用手强制停转)。

一般晶形沉淀转速为 1000 r/min, 保持 1~2 min。非晶形沉淀转速为 2000 r/min, 保持 2~3 min。

(三) 过滤法

过滤是固液分离中最常用的方法。过滤时, 沉淀留在过滤器上, 溶液则通过过滤器漏入接收容器中。溶液的粘度、温度、过滤时的压力、过滤器孔隙的大小及沉淀的状态等都会影响过滤的速度。溶液的粘度越大, 过滤越慢; 热溶液比冷溶液容易过滤; 减压过滤比常压过滤快; 过滤器孔隙的大小要合适, 太大会透过沉淀, 太小时又容易被沉淀堵塞, 使过滤难以进行; 沉淀呈胶态时, 需加热破坏后才能过滤, 否则会透过滤纸。总之, 要综合考虑各种因素来选用不同的过滤方法。常用的过滤方法有常压过滤、减压过滤和热过滤 3 种。

1. 常压过滤

常压过滤最为简便和常用, 用玻璃漏斗和滤纸就可以进行。先选择好滤纸, 滤纸有定性滤纸和定量滤纸 2 种。它们又分为快速、中速和慢速 3 类。一般过滤可用定性滤纸, 在质量分析中, 需将沉淀连同滤纸一起灼烧后称重, 就必须用定量滤纸。每张定量滤纸灼烧后的灰份不超过 0.1 mg, 所以定量滤纸又称为无灰滤纸。另外, 还要根据沉淀的性质选用不同类型的滤纸。如 BaSO_4 等细晶形沉淀应选用慢速滤纸, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 等胶态沉淀要选用快速滤纸, ZnCO_3 等沉淀则可选用中速滤纸。

把滤纸对折再对折(暂不要折死), 展开成圆锥体放入漏斗中, 检查圆锥体与漏斗是否吻合。若不吻合, 改变滤纸折叠角度使其吻合, 然后把滤纸折死。把滤纸三层处的外面两层撕去一角, 使其能更紧贴漏斗。将滤纸放入漏斗中, 滤纸上沿应低于漏斗上沿 0.5~1 cm, 如图 III-48 所示。按住滤纸的三层处, 用少量水将滤纸湿润, 轻压滤纸赶走气泡, 向漏斗中加水至滤纸上沿, 使漏斗颈内形成水柱(可使

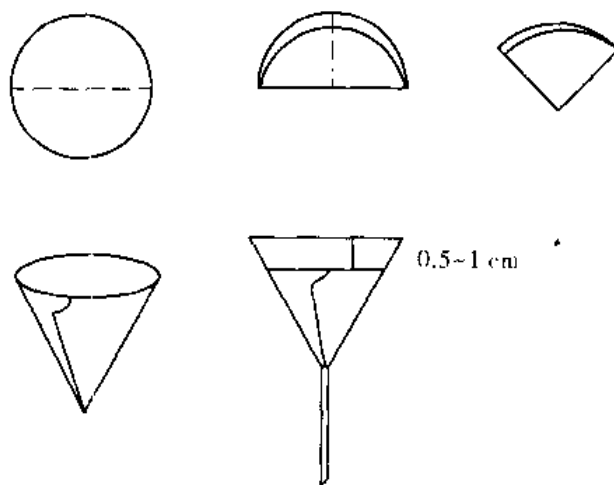


图 III-48 滤纸的折叠和安放

过滤速度加快。若不能形成水柱, 可能是滤纸未贴紧漏斗或漏斗颈不干净, 应重新处理)。将漏斗置于漏斗架上, 下放一接收容器, 并使容器内壁与漏斗出口尖处接触(过滤时使滤液沿容器内壁流下), 然后开始过滤。

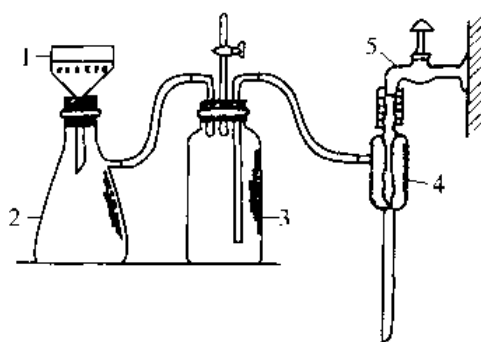
过滤前, 先将溶液静置, 使沉淀全部下沉, 上层为清液。过滤时, 先转移清液, 后转移沉淀。溶液应沿玻璃棒流入漏斗, 玻璃棒下端靠近三层滤纸处, 但不要碰到滤纸, 液面应低于滤纸上沿 0.5 cm 以上, 以防部分沉淀因毛细管作用而越过滤纸上沿。清液转移完毕后, 应对沉淀作初步洗涤, 方法是往沉淀中加入少量洗涤剂, 充分搅拌后静置, 待沉淀全部下沉后, 再按上述方法转移清液。如此重复 2~3 次, 最后把沉淀全部转移到滤纸上。

再对沉淀进行洗涤，直至洗涤干净(可检验滤液中的杂质，以判断沉淀是否洗涤干净)。沉淀的洗涤应遵循“少量多次”的原则，而所用洗涤剂应根据沉淀的性质而定，一般对晶形沉淀可用冷的稀沉淀剂洗涤，因为这时存在同离子效应，可有效减少沉淀的溶解。但如果沉淀剂难挥发，则不应选用，这时可改用水或其他溶剂来洗涤；对非晶形沉淀，需用热的电解质溶液洗涤，以防产生胶溶现象，多数采用易挥发的铵盐作洗涤剂；对溶解度较大的沉淀，可用沉淀剂加有机溶剂来洗涤，这样可以降低沉淀的溶解度。

2. 减压过滤

减压过滤也叫抽滤或吸滤，可大大缩短过滤时间，并能把沉淀抽得比较干爽。但它不适用于胶状沉淀和颗粒太细的沉淀。

减压过滤装置如图Ⅲ-49所示。可用水泵或油泵进行减压(油泵效率更高)，其原理是利用泵把吸滤瓶中的空气抽出，使瓶内压力减小，在布氏漏斗的液面与吸滤瓶内造成一个压力差，而大大加快过滤速度。安全瓶的作用是防止抽气管中的水(或油)倒吸入吸滤瓶。



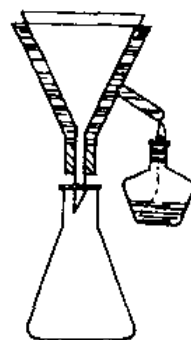
图Ⅲ-49 减压过滤装置

1—布氏漏斗；2—吸滤瓶；3—安全瓶；
4—水泵；5—自来水龙头

过滤前，先将滤纸剪成直径略小于布氏漏斗内径的圆形(滤纸不能太大，否则边缘会贴到漏斗壁上，使部分溶液不经过滤，沿壁直接漏入吸滤瓶中)，但必须全部覆盖漏斗的小孔。将滤纸放入布氏漏斗中并润湿，按图Ⅲ-49连接好装置(注意布氏漏斗上的橡皮塞与吸滤瓶口必须紧密不漏气，漏斗下端斜口应正对吸滤瓶的抽气口)。慢慢打开水龙头，微微抽气使滤纸贴紧，再往漏斗内转移溶液。开大水龙头，待溶液流完后，再转移沉淀。待沉淀抽干后，拨开橡皮管或打开安全瓶上的活塞，加入少量洗涤剂，均匀润湿沉淀后再把沉淀抽干。沉淀抽干后，先拨开橡皮管，再关水龙头(否则水会倒吸入吸滤瓶)。用玻璃棒轻轻揭起滤纸边缘，取出滤纸和沉淀，并将沉淀轻轻敲落，滤液从吸滤瓶上口倾出。

3. 热过滤

为了滤去不溶性杂质，又避免热溶液在过滤时因温度下降溶质在滤纸上析出，可采用热过滤，热过滤装置如图Ⅲ-50所示。将玻璃漏斗放在保温漏斗内，保温漏斗是铜质的夹套式漏斗。使用时将热水倒入夹套中并加热侧管以维持温度(如溶剂易燃，过滤时要将火熄灭)。在玻璃漏斗中放入折叠滤纸以加快过滤速度。折叠滤纸的制作方法如图Ⅲ-51所示，将圆形滤纸对折成半圆形，再对折成圆形的1/4，以1对4折出5，3对4折出6(见图a)；再以1对6折出7，3对5折出8(见图b)；再以3对6折出9，1对5折出10(见图c)；然后在1和10、10和5、5和7、7和4、4和8、8和6、6和9、9和3间各反向折叠，并稍稍压紧如同折扇(见图d，在折纹集中的圆心处



图Ⅲ-50 热过滤装置

不可重压, 否则该处容易破裂); 在 1 和 3 处各向内折叠一个小折面(见图 c); 最后将滤纸打开并翻转(见图 f), 放入漏斗中, 其向外的棱边应紧贴于漏斗壁上。安装好热过滤装置后, 急速向漏斗内倒入热溶液(切勿对准滤纸底尖, 因为该处易被冲破)。为避免热溶液过多被冷却, 倒液时一般不用玻璃棒引流, 接受滤液的容器内壁也不要接触漏斗颈, 漏斗则宜用短颈的。

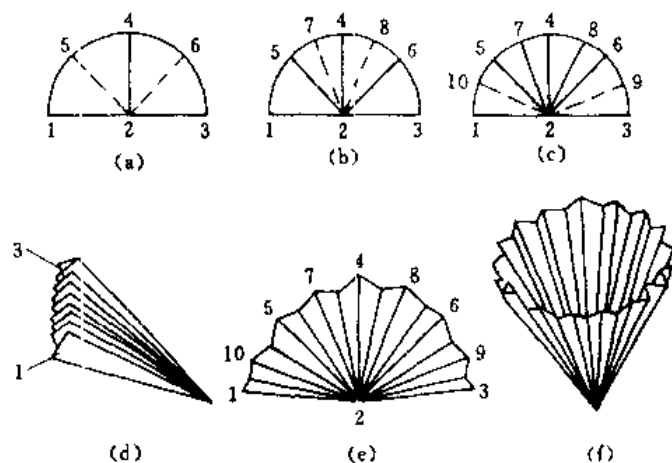


图 III-51 折叠滤纸的制作方法

第九节 蒸馏与分馏

一、普通蒸馏

(一) 基本原理

由于分子运动, 液体的分子有从液体表面逸出的倾向, 这种倾向随温度升高而增大。如果把液体置于密闭的真空容器中, 逸出的分子在液面上形成蒸气, 同时, 蒸气的分子也有回到液体表面的倾向。最后, 分子由液面逸出的速度与由蒸气回到液面的速度相等, 液面上的分子数便保持恒定。蒸气达到饱和, 它对液面所产生的压力称为饱和蒸气压。饱和蒸气压只与温度有关, 与液体和蒸气的绝对量无关。温度越高, 饱和蒸气压越大。当加热液体时, 其蒸气压随温度升高而增大, 当蒸气压增大到与外界施于液面的总压力(通常是大气压)相等时, 就有大量气泡从液体内部逸出, 即液体沸腾, 这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, 然后再将蒸气冷凝为液体, 这个过程称为蒸馏。当液体混合物中各组分的沸点不同时, 用蒸馏技术就可以将混合物中各组分分离。因此, 蒸馏是提纯液体化合物的重要方法。

由于纯的液体化合物在一定压力下都具有固定的沸点, 因此蒸馏法还可用于测定液体化合物的沸点, 并检验其纯度。必须指出, 具有固定沸点的物质不一定是纯物质, 这是因为某些有机化合物常常与其他组分形成二元或三元共沸混合物。这些混合物也具有固定的沸点(见表 III-4), 由于共沸混合物在气相中的组分含量与在液相中的一样, 故蒸馏不能将它们分离。

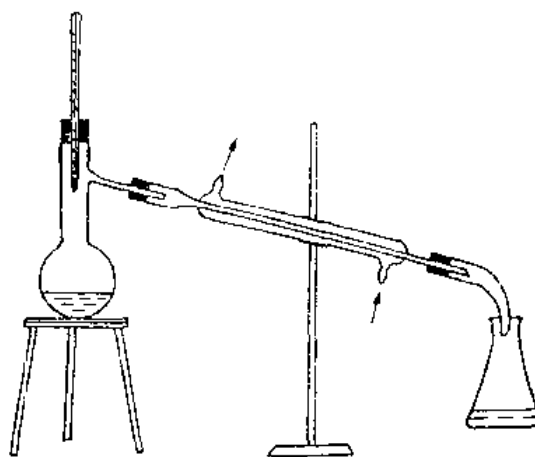
表Ⅲ-4 几种常见的共沸混合物

组成 (沸点/℃)			共沸混合物	
			沸点/℃	各组分质量分数/%
二元 共沸 混合 物	水	(100)	78.2	4.4
	乙醇	(78.5)		95.6
	乙醇	(78.5)	67.8	32.4
	苯	(80.1)		67.6
	丙酮	(56.2)	64.7	20.0
	氯仿	(61.7)		80.0
三元 共沸 混合 物	水	(100)	64.6	7.4
	乙醇	(78.5)		18.5
	苯	(80.1)		74.1
	水	(100)	90.1	29.0
	正丁醇	(117.7)		8.0
	乙酸丁酯	(126.5)		63.0

(二) 蒸馏装置

蒸馏装置如图Ⅲ-52所示, 主要包括蒸馏瓶、冷凝管 and 接受器 3 部分。

蒸馏瓶的大小应由所蒸馏的液体体积来决定, 通常液体的体积应占蒸馏瓶容量的 $1/3 \sim 2/3$, 液体在瓶内受热气化, 蒸气经支管进入冷凝管, 冷凝管应用直形的, 水从下端进入, 从上端流出, 上端的出水口应向上, 以保证套管中充满水。蒸气被冷凝为液体后经接管进入接受瓶, 接管下端应伸入接受瓶中, 并应与大气相通。



图Ⅲ-52 蒸馏装置

仪器的安装顺序一般是从热源开始, 热源上垫一块石棉网, 蒸馏瓶用铁夹垂直固定在石棉网上, 温度计插入瓶颈中央, 其水银球的上缘应与蒸馏瓶支管的下缘在同一水平线上。调整冷凝管角度和位置使之与蒸馏瓶支管同轴并紧密。将冷凝管用铁夹固定好, 各铁夹不应夹得太松或太紧, 以夹住后稍用力尚能转动为宜。铁夹内要套上橡皮管, 以免夹破仪器。整套装置要端正, 无论从正面或侧面观察, 装置中各仪器的轴线都是直线且在同一平面上, 所有铁夹和铁架都应在仪器的后面。

(三) 蒸馏操作

蒸馏装置安装好后, 把要蒸馏的液体经长颈漏斗倒入蒸馏瓶内(漏斗的下端要低于蒸馏瓶支管, 以免液体流入支管), 如液体里有固体干燥剂或其他固体物质, 应在漏斗上放滤纸或一小撮松软的棉花以滤去固体, 然后投入 2~3 粒沸石(把无上釉的瓷片敲碎即可作沸石), 沸石的作用是防止液体暴沸, 使沸腾保持平稳。当液体加热至沸点时, 沸石能产

生细小的气泡,成为沸腾中心。在持续沸腾中,沸石可以一直有效,但一旦停止沸腾,沸石即失效。所以若中途因故停止蒸馏,在再次蒸馏前,应补加新的沸石。如果加热前忘记加入沸石,应使液体冷却后补加,决不能在液体沸腾或接近沸腾时补加,否则会引起剧烈的暴沸,使液体冲出瓶外,甚至造成着火事故。安装好温度计后,通入冷却水,然后加热。开始时,加热速度可以快些,加热至沸腾时,大量蒸气上升,温度计读数也快速上升,这时应调节加热速度,使从冷凝管流出液滴的速度为每秒1~2滴为宜。记录第一滴馏出液滴入接受瓶时的温度,当温度升至所需范围并稳定时,更换另一接受瓶收集馏分并记录温度范围,即馏分的沸点范围。沸点范围越窄,馏分的纯度就越高。在蒸馏过程中,速度应保持平稳,温度计的水银球上应始终附有冷凝的液滴,以保持气液两相平衡。当温度上升至超过所需范围或瓶中仅残留少量液体时,即可停止蒸馏。

必须注意:蒸馏低沸点的易燃液体(例如乙醚)时,附近禁止有明火,决不能用灯火直接加热,也不能用正在灯火上加热的水浴加热,而应用预先热好的水浴,为了保持必须的温度,可以适时地添加热水。

二、分馏

(一) 基本原理

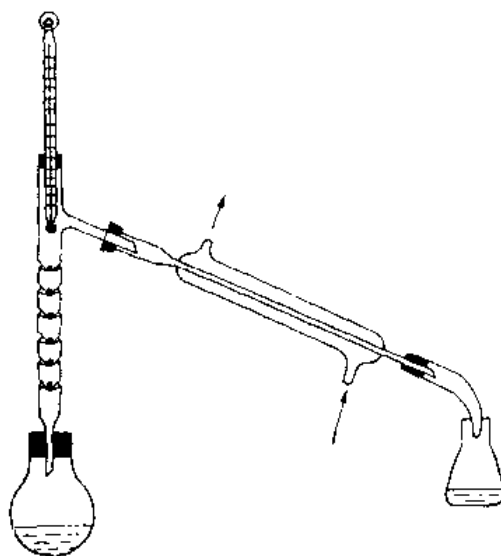
普通蒸馏适用于液体混合物中沸点相差较大的组分的分离。若沸点相差不大,则普通蒸馏就难以有效分离。这时,可采用分馏。分馏是利用分馏柱将多次气化—冷凝过程在一次操作中完成,当液体混合物受热沸腾后,混合蒸气沿分馏柱上升。由于柱外空气的冷却作用,使蒸气被冷凝,冷凝液在下降途中又与上升的蒸气接触,二者进行热交换,结果冷凝液中低沸点的组分又被气化,高沸点的组分则继续显液态下降,而蒸气中高沸点的组分被冷凝,低沸点的组分则继续呈气态上升。这样,上升的蒸气中,低沸点组分含量增多,而下降的冷凝液中,高沸点组分含量增多。如此经过多次气—液两相间的热交换,就相当于进行了多次普通蒸馏,以致低沸点组分蒸气不断上升而被蒸馏出来,高沸点组分则被冷凝不断下降流回烧瓶中,从而达到分离的目的。分馏柱越高,分离效果越好,当分馏柱足够高时,得到的几乎是纯净的低沸点组分,而留下的则几乎是纯净的高沸点组分。与蒸馏一样,分馏也不能分离共沸混合物。

(二) 分馏装置

分馏装置如图Ⅲ-53所示,主要包括烧瓶、分馏柱、冷凝管和接受器4部分。仪器的安装与蒸馏相似,为了减少柱内热量的散发,保持蒸气不断上升,可用石棉布或石棉绳将分馏柱包住。

(三) 分馏操作

分馏操作也与蒸馏相似,将待分馏的液体加入烧瓶中,放入2~3粒沸石,安装好仪器,通冷却水,然后加热。液体沸



图Ⅲ-53 分馏装置

腾后, 蒸气慢慢上升。当蒸气到达柱顶后(可用手触摸柱顶, 若烫手, 表示蒸气已到达该处), 调节加热温度, 使蒸出液体的速度控制在每秒 2~3 滴为宜。记录收集馏分的温度范围。待第一组分蒸完后, 再渐渐升高温度并更换新的锥形瓶收集第二组分。

要达到较好的分馏效果, 必须注意以下几点:

- (1) 分馏要缓慢进行, 要控制好恒定的蒸馏速度。
- (2) 要有一定量的冷凝液从分馏柱流回烧瓶中。
- (3) 保持稳定的热源, 尽量减少分馏柱的波动和热量散发。

三、水蒸气蒸馏

(一) 基本原理

水蒸气蒸馏是将水蒸气通入不溶或难溶于水但有一定蒸气压的有机物中, 使有机物在低于 100℃ 的温度下随水蒸气一起蒸馏出来的过程。因此, 水蒸气蒸馏是分离和提纯有机物的重要方法, 常用于以下几种情况:

- (1) 混合物中含有大量树脂状杂质或不挥发性杂质。
- (2) 从固体较多的反应混合物中分离出被吸附的液体产物。
- (3) 某些高沸点有机物在达到沸点温度时容易被破坏, 采用水蒸气蒸馏可在 100℃ 以下将其蒸出而免遭破坏。
- (4) 从某些天然产物中提取有效成分。

在不溶或难溶于水的物质中通入水蒸气, 则组成该混合物的各组分都有一定的蒸气压, 根据道尔顿(Dalton)分压定律, 整个体系的总蒸气压等于各组分蒸气压之和, 即

$$p_{\text{总}} = p_A + p_B \quad (\text{III-2})$$

式中, $p_{\text{总}}$ 为总蒸气压; p_A 为水的蒸气压; p_B 为不溶于水的物质的蒸气压。

当总蒸气压等于外界大气压时, 混合物开始沸腾, 这时的温度即为混合物的沸点。显然, 混合物的沸点比其中任一组分的沸点都要低。因此, 常压下应用水蒸气蒸馏, 能在低于 100℃ 的温度下将高沸点的组分与水一起蒸馏出来。馏出液中两组分的质量之比等于它们的分压与摩尔质量乘积之比, 即

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{p_A M_A}{p_B M_B} \quad (\text{III-3})$$

虽然沸腾时水的蒸气压较高, 但它的摩尔质量较小, 因而可以分离蒸气压较低、但摩尔质量较大的有机物。例如溴苯, 它的沸点是 135℃, 与水不互溶, 若进行水蒸气蒸馏, 加热到 95.5℃ 时, 总蒸气压达到 101325 Pa, 混合物开始沸腾, 这时水的蒸气压为 86126 Pa, 溴苯的蒸气压为 15199 Pa, 水和溴苯的摩尔质量分别为 18 和 157, 代入上式有

$$\frac{m_A}{m_B} = \frac{86126 \times 18}{15199 \times 157} = 0.65$$

即每蒸出 0.65 g 水就能带出 1 g 溴苯。溴苯在馏出液中占 60.6%。由于溴苯略溶于水, 所以这种计算只是近似的, 实际上蒸出的水要多一些。

由上述原理可见, 采用水蒸气蒸馏提纯的有机物应具备下列条件:

- (1) 不溶或难溶于水。
- (2) 在沸腾下不与水发生化学反应。

(3) 在 100°C 左右时, 具有一定的蒸气压(一般不小于 1333 Pa)。

(二) 水蒸气蒸馏装置

水蒸气蒸馏装置如图 III-54 所示。主要包括水蒸气发生器、蒸馏部分、冷凝部分和接受器 4 部分。水蒸气发生器一般用金属制成, 通常也用短颈圆底烧瓶代替, 瓶口配一双孔橡皮塞: 一孔插入长约 1 m 、内径约 5 mm 的玻璃管(插到距瓶底 1 cm 处)作安全管以调节瓶内压力。另一孔插入内径约 8 mm 的水蒸气导出管, 导出管与一个 T 形管相连。T 形管的另一端与蒸馏部分的水蒸气导入管相连, 这段水蒸气导管应尽可能短些, 以减少水蒸气的冷凝。T 形管的支管上套一橡皮管, 橡皮管上用螺旋夹夹住, 用来除去水蒸气中冷凝下来的水, 在装置发生不正常情况时, 可使水蒸气发生器与大气相通。蒸馏部分通常是采用长颈圆底烧瓶, 被蒸馏的液体量不能超过其容积的 $1/3$, 将烧瓶斜放与台面成 45° , 以防沸腾时液体溅起冲进冷凝管。瓶口也配一双孔橡皮塞, 一孔插入内径约 8 mm 的水蒸气导入管, 使它正对瓶底中央, 距瓶底 $8\sim 10\text{ mm}$, 另一孔插入内径约 8 mm 的馏出液导出管, 导出管连接冷凝管, 冷凝管再连接接液管。

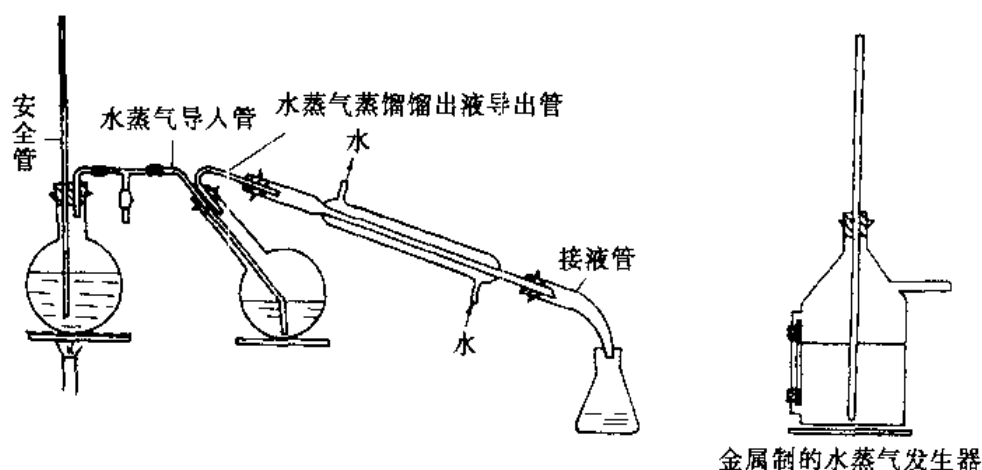


图 III-54 水蒸气蒸馏装置

(三) 水蒸气蒸馏操作

在水蒸气发生器中加入约 $3/4$ 容积的水, 并放入几粒沸石, 检查整个装置不漏气后, 旋松 T 形管下的螺旋夹。开始加热, 沸腾后有大量水蒸气产生并从 T 形管的支管冲出, 这时, 旋紧螺旋夹, 水蒸气便进入蒸馏部分, 开始蒸馏。在蒸馏过程中, 如果水蒸气冷凝较快而使烧瓶内液体量增加以至超过其容积的 $2/3$ 或者蒸馏速度太慢时, 可隔石棉网, 小火加热圆底烧瓶, 使馏出速度控制在 $2\sim 3$ 滴/s 为宜。同时, 还应随时从 T 形管的橡皮管处放出冷凝下来的水, 以防堵塞或过多的水进入蒸馏部分。

从水蒸气发生器安全管中水位的高低, 可以观察到整个水蒸气蒸馏装置是否畅通。若水位上升很高, 则说明有某一部分堵塞了, 这时应立即旋松螺旋夹, 然后移去热源, 拆下装置进行检查(一般多是水蒸气导入管被树脂状或焦油状物质堵塞)并处理。因此, 在水蒸气蒸馏过程中, 必须经常注意安全管中水位是否正常, 导管有无倒吸现象, 蒸馏部分液体溅起是否厉害。一旦发生不正常现象, 都应立即旋松螺旋夹, 移去热源, 排除故障后才能继续蒸馏, 以免发生危险。

当馏出液无明显油珠且澄清透明时，便可停止蒸馏。先旋松螺旋夹，然后再移去热源，以免发生倒吸现象。

四、减压蒸馏

(一) 基本原理

在低于大气压下的蒸馏称为减压蒸馏。减压蒸馏是分离和提纯液态有机物的一种重要方法，特别适用于那些在常压蒸馏时未达到沸点温度就已分解、氧化或聚合的物质。

液态物质的沸点是指它的蒸气压等于外界大气压时的温度，因此液体的沸点随外界压力的降低而降低。若将容器内液体表面上的压力降低，即可使液体在较低的温度下沸腾而被蒸馏出来。减压蒸馏时物质的沸点与压力有关，一般高沸点的有机物，当压力降低到 2666 Pa 时，其沸点将下降 100%~120%，例如苯甲醛的沸点为 179℃，当压力降低到 2666 Pa，其沸点下降到 75℃。当减压蒸馏在 1333~3333 Pa 下进行，大体上压力每相差 133 Pa，沸点约相差 1℃。当要进行减压蒸馏时，应预先粗略地估计出相应的沸点，以便选择合适的温度计。

(二) 减压蒸馏装置

减压蒸馏装置如图 III-55 所示，由蒸馏、抽气、测压 3 部分组成。

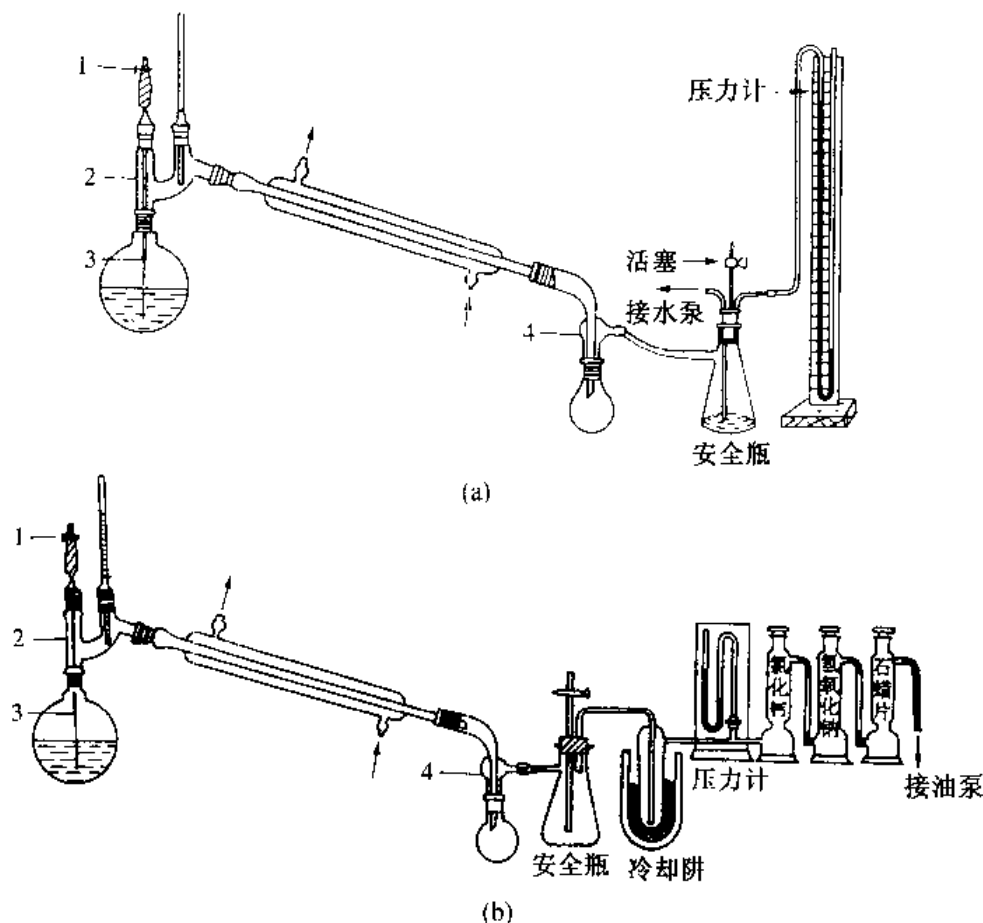


图 III-55 减压蒸馏装置

(a) 水泵减压；(b) 油泵减压

1—螺旋夹；2—克氏蒸馏头；3—毛细管；4—真空接液管

1. 蒸馏部分

蒸馏部分由圆底烧瓶、克氏蒸馏头、冷凝管和接受器组成。克氏蒸馏头与圆底烧瓶相连，带支管一侧的上口插温度计，另一上口插一根末端拉成毛细管的厚壁玻璃管，毛细管的下端要伸到离瓶底 $1 \sim 2 \text{ mm}$ 处。玻璃管上端套一带螺旋夹的橡皮管，在减压蒸馏时，调节螺旋夹，使极少量空气由毛细管进入烧瓶的液体中，冒出小气泡，成为沸腾中心，同时又起到一定的搅拌作用，这样可以防止液体暴沸，使沸腾保持平稳。这对减压蒸馏是非常重要的。接受器包括接液管和接受瓶，接液管带有支管，与抽气系统相连。若要收集不同的馏分而又不中断蒸馏，可用多头接液管(见图 III-56)。蒸馏时，根据沸程范围适时转动多头接液管，使不同的馏分流入指定的接受瓶中。接受瓶可用圆底烧瓶或厚壁试管等耐外压的容器，但不能用锥形瓶。

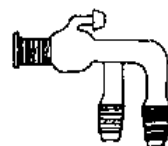


图 III-56 多头接液管

2. 抽气部分

抽气系统包括减压泵及其保护装置。减压泵可用水泵或油泵。在水压很大时，水泵可以把压力减至 $2000 \sim 2666 \text{ Pa}$ 。这对一般的减压蒸馏已经够了，油泵则可以把压力减至 $267 \sim 533 \text{ Pa}$ 。对水泵，只需连接作安全瓶用的吸滤瓶，吸滤瓶的瓶口配三孔橡皮塞，一孔插入三通活塞，一孔连接水泵，一孔连接水银压力计。对油泵，则需要注意防护保养，不使有机物、水及酸等的蒸气进入泵内。易挥发有机物的蒸气可以被泵内的油吸收，把油污染并增加油的蒸气压，降低泵的真空效率；水蒸气凝结在泵内，使油乳化，也会降低泵的真空效率；酸气则会腐蚀泵的机件，使泵受到损害。为了保护油泵，必须在接受器和油泵之间依次安装安全瓶、冷却阱和几个吸收塔。安全瓶的作用是通过三通活塞调节体系压力及放气，并防止油泵中的油倒吸，吸收塔(又称干燥塔)通常设三个，一个装无水 CaCl_2 (或硅胶)以吸收水气，一个装粒状 NaOH (或钠石灰)以吸收酸气，一个装石蜡片以吸收烃类气体。

3. 测压部分

减压蒸馏体系内的压力，一般用水银压力计来测量。水银压力计有开口式和封闭式两种，如图 III-57 所示。开口式水银压力计两臂水银柱高度之差即为大气压力与体系压力之差，因此体系内的实际压力(真空度)应为大气压力减去这一水银柱高度差。封闭式水银压力计，两臂水银柱高度之差即为体系内的实际压力。测量时，可将管后木座上的滑动标尺的零点调整到右臂的水银柱顶端线上，这时左臂的水银柱顶端线所指示的刻度即为体系的真空度。开口式压力计较笨重，读数方式也较麻烦，但准确。封闭式压力计则比较轻巧，读数也方便，但常常因为有残留空气而不够准确，需用开口式压力计来校正。故使用时应注意避免水或其他污物进入压力计中，否则将影

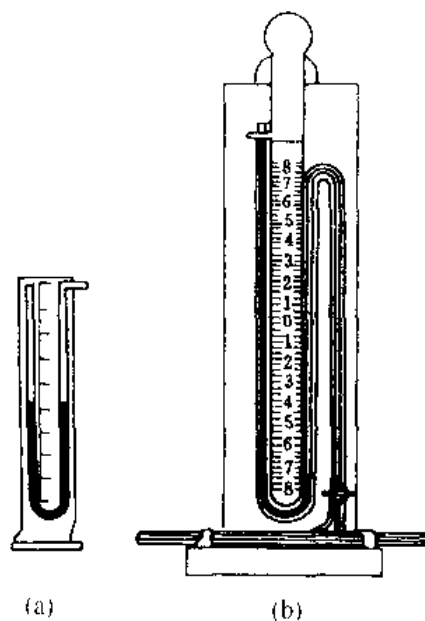


图 III-57 水银压力计
(a) 开口式；(b) 封闭式

响其准确度。

(三) 减压蒸馏操作

当蒸馏物中含有低沸点的物质时, 应先用普通蒸馏将其除去, 然后再进行减压蒸馏。在圆底烧瓶中加入待蒸馏的液体(不超过容积的 $1/2$), 安装好仪器后, 旋紧毛细管上的螺旋夹, 打开安全瓶上的二通活塞, 然后开泵抽气。逐渐关闭二通活塞, 从压力计上观察体系的真空度, 如果是因为漏气而不能达到所要求, 应检查各接口是否紧密, 必要时可用熔融的固体石蜡密封(密封要在解除真空后进行)。如果超过所需真空度, 可小心旋转活塞, 慢慢引入少量空气以调节真空度。调节毛细管上的螺旋夹使液体中有连续平稳的小气泡通过, 开启冷却水, 选择合适的热浴加热蒸馏, 控制好浴温, 使馏出速度控制在 $1 \sim 2$ 滴/s。在整个蒸馏过程中, 都要密切注意温度计和压力计的读数变化并及时记录沸点、压力等有关数据。

蒸馏完毕, 先撤去热源, 待冷却后再缓慢解除真空(防止水银冲破压力计的玻璃管), 使体系内外压力平衡后方可关闭油泵。否则, 由于体系内的压力较低, 油泵中的油就会倒吸入吸收塔内。

第十节 萃 取

一、基本原理

萃取是提取或提纯物质的常用方法。其原理是利用物质在两种互不相溶的溶剂中的溶解度不同, 使其从一种溶剂转移到另一种溶剂, 从而与杂质分离。应用萃取可以从固体或液体中提取所需的物质, 也可以从所需物质中洗去杂质, 通常前者称为“抽提”, 后者称为“洗涤”。

萃取效率的高低取决于分配定律, 在一定温度和压力下, 一种溶质分配在两种互不相溶的溶剂中的浓度之比为一常数。

$$\frac{c_{A, \text{质}}}{c_{B, \text{质}}} = K \quad (\text{III-4})$$

$c_{A, \text{质}}$ 是溶质在溶剂 A 中的质量浓度; $c_{B, \text{质}}$ 是溶质在溶剂 B 中的质量浓度; K 称为分配系数。利用分配定律可以计算萃取效率。

设 m_0 为溶质(待萃取物质)的总质量, V_A 为原溶剂的体积, m_1 为第一次萃取后溶质在原溶剂中的剩余量, V_B 为每次萃取所用的萃取剂(另一种溶剂)的体积, 则

$$\frac{c_{A, \text{质}}}{c_{B, \text{质}}} = \frac{\frac{m_1}{V_A}}{\frac{m_0 - m_1}{V_B}} = K$$

即

$$m_1 = m_0 \frac{KV_A}{KV_A + V_B}$$

同理,第二次萃取后

$$\frac{\frac{m_2}{V_A}}{\frac{m_1 - m_2}{V_B}} = K$$

即

$$m_2 = m_1 \frac{KV_A}{KV_A + V_B} = m_0 \left(\frac{KV_A}{KV_A + V_B} \right)^2$$

因此,经 n 次萃取后

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV_A}{KV_A + V_B} \right)^n \quad (\text{III-5})$$

由式(III-5)可知,用一定量的溶剂进行萃取时,分多次萃取比一次萃取的效率。例如 15°C 时,辛二酸在水和乙醚中的分配系数为 $1/4$,若 4 g 辛二酸溶于 50 mL 水中,用 50 mL 乙醚一次萃取,则萃取后,辛二酸在水中的剩余量为

$$m_1 = 4 \times \frac{0.25 \times 50}{0.25 \times 50 + 50} = 0.80 \text{ (g)}$$

萃取效率为 $\frac{4 - 0.80}{4} \times 100\% = 80\%$ 。

若 50 mL 乙醚分 2 次萃取,每次用 25 mL ,则剩余量为

$$m_2 = 4 \times \left(\frac{0.25 \times 50}{0.25 \times 50 + 25} \right)^2 = 0.44 \text{ (g)}$$

萃取效率为 $\frac{4 - 0.44}{4} \times 100\% = 89\%$ 。

若 50 mL 乙醚分 5 次萃取,每次用 10 mL ,则剩余量为

$$m_5 = 4 \times \left(\frac{0.25 \times 50}{0.25 \times 50 + 10} \right)^5 = 0.21 \text{ (g)}$$

萃取效率为 $\frac{4 - 0.21}{4} \times 100\% = 95\%$ 。可见,对一定量的溶剂,萃取次数越多,萃取效率越高。

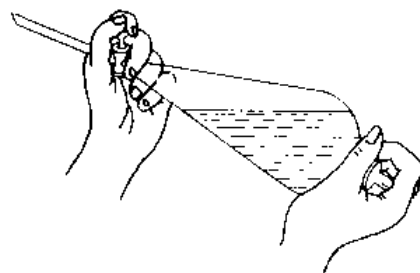
此外,萃取效率还与萃取剂的性质有关,对萃取剂的要求是纯度高,沸点低,毒性小,对萃取物溶解度大,并且与原溶剂不互溶。一般来说,难溶于水的物质用石油醚萃取,较易溶于水的物质用乙醚或苯萃取,易溶于水的物质用乙酸乙酯萃取。例如,用乙醚萃取水中的草酸效果较差,而用乙酸乙酯萃取效果较好。

萃取次数取决于分配系数,一般为 3~5 次,萃取后将各次萃取液合并并加入适当的干燥剂干燥,然后蒸去溶剂,所得物质可根据其性质再用蒸馏或重结晶等方法进一步提纯。

二、液-液萃取

上述的例子均是液-液萃取,液-液萃取用于从溶液中提取物质,常在分液漏斗中进行。选择容积较溶液体积大 1~2 倍的分液漏斗(用前先检查是否漏液,如漏液应作涂油处理),将分液漏斗放在固定的铁环中,关闭活塞。从上口依次加入待萃取溶液和萃取溶剂,盖好塞子。取下分液漏斗,向上倾斜,振荡以使液层充分接触,振荡时用右手手掌顶住塞

子并握紧漏斗；左手握住活塞部分并用拇指顶紧活塞，以防活塞转动或脱落，如图Ⅲ-58所示。开始时，每振荡几下就要打开活塞(朝无人处)使过量的蒸气逸出(称为放气)。因为振荡时产生的蒸气压加上原来的蒸气压及空气，漏斗内的压力可能大大超过大气压，如果不及时放气，塞子就会被顶出，甚至造成事故。如此重复放气至压力很小后，再剧烈振荡2~3 min，然后将分液漏斗放回铁环中静置。待两层液体完全分开后，打开



图Ⅲ-58 分液漏斗的振荡方法

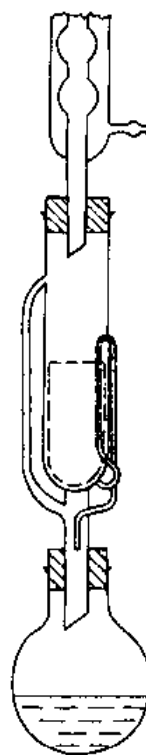
上面的塞子，再缓慢旋开活塞，放出下层液体(尽可能分离干净，有时在两相间出现的一些絮状物也应同时放去)，上层液体则从上口倒出，切不可从活塞放出，以免被残留在漏斗颈上的第一种液体污染。

在液-液萃取中，有时会发生乳化现象，使两液相不能很清晰地分开，因而很难将它们完全分离。这时应根据乳化的原因，采取相应的措施来破坏乳化：若因溶液呈碱性而乳化，可加入少量稀 H_2SO_4 中和；若因两种溶剂(水和有机溶剂)能部分互溶而乳化，可加入少量电解质(如 NaCl)，利用盐析作用破坏乳化；若因两液相的密度相差很小而乳化，可加入 NaCl ，增大水相的密度；若因存在少量轻质沉淀而乳化，可较长时间静置或采用过滤等方法除去。此外，根据不同情况，还可以加入乙醇、磺化蓖麻油等破坏乳化的物质。

三、液-固萃取

液-固萃取用于从固体混合物中提取物质。它利用溶剂对样品中提取物和杂质的溶解度不同来达到分离提纯的目的。

从固体混合物中提取所需物质，最简单的方法是把固体混合物研细，放在容器中加入适当溶剂，用力振荡，然后用倾泻法或过滤法将提取液与残留的固体分开。若被提取的物质特别容易溶解，可把研细的固体混合物放在有滤纸的漏斗中，用溶剂洗涤。这样，所要提取的物质就溶解在溶剂里而被过滤出来。如果被提取的物质不易溶解，用洗涤过滤的方法要消耗大量的溶剂和很长的时间，这时常用索氏提取器来提取。索氏提取器由圆底烧瓶、抽提筒和球形冷凝管3部分组成，其主要部分是抽提筒，它下接烧瓶、上接冷凝管，装置如图Ⅲ-59所示。利用溶剂的回流及虹吸原理，使固体混合物连续被纯的热溶剂萃取，因而大大减少了溶剂用量，缩短了提取时间。萃取前，应先将固体研细，以增加溶剂的浸泡面积。用滤纸做一个直径略小于抽提筒内径的套袋(套袋高度要超过虹吸管)，将研细的固体装入套袋内(装入样品的高度要低于虹吸管)，再将套袋置于抽提筒中，烧瓶内盛溶剂，溶剂受热沸腾后，其蒸气沿抽提筒侧管上升至冷凝管。被冷凝后滴入滤纸套袋中将样品浸泡。当液面超过虹吸管时，即沿虹吸管



图Ⅲ-59 索氏提取器

流回烧瓶中，从而萃取出溶于溶剂的物质。溶剂如此循环，就能把要提取的物质富集于烧瓶内。最后将提取液蒸发浓缩除去溶剂，即得产物。

四、固相萃取

固相萃取的原理与液相色谱相同，是色谱技术在样品净化、富集方面的应用。它用多孔性固体介质作固定相。当样品溶液流过时，某些组分被固定相萃取，另一些组分则随溶剂流出。被固定相萃取的组分经清洗后再用洗脱剂洗脱，从而达到分离提纯的目的。固相萃取因其速度快、溶剂用量少、回收率高、重现性好等优点，在样品的净化、富集方面的应用越来越广泛。

第十一节 升 华

一、基本原理

升华是纯化固体物质的一种方法，适用于熔点温度以下，仍然具有相当高（高于 2660 Pa）蒸气压的固体物质。固体物质有较高蒸气压时，往往可以加热而直接气化，蒸气遇冷又直接冷凝成固体，这个过程叫做升华。利用升华可以除去不挥发性的杂质；也可以分离不同挥发性的固体混合物。升华常可以得到比较纯的产物，但操作时间长，损失也较大。

二、常压升华

常压升华的装置如图 III-60 所示。将研细的待升华物质均匀地放在蒸发皿中，蒸发皿上盖一张穿有许多小孔的滤纸。将漏斗倒扣在滤纸上，漏斗颈部塞一团疏松的脱脂棉或玻璃棉，以减少蒸气外逸（见图 a），隔石棉网或用砂浴、油浴等缓慢加热，控制温度低于物质的熔点，使其慢慢升华。蒸气通过滤纸孔上升，到达漏斗内壁，冷凝为晶体并附在漏斗内壁上或落在滤纸上。

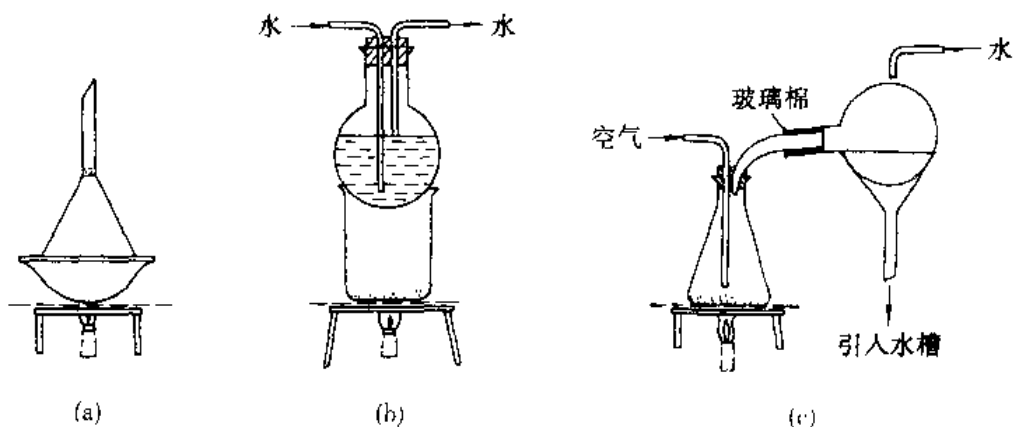


图 III-60 常压升华装置

较大量物质的升华,可在烧杯中进行。烧杯上放一个通冷却水的圆底烧瓶,使蒸气在烧瓶底部冷凝为晶体并附在烧瓶底部(见图 b)。

在空气或惰性气体气流中进行升华的装置见图 c,当物质开始升华时,通入空气或惰性气体,带出升华物并在烧瓶内壁上冷凝为晶体。

三、减压升华

有些物质在熔点温度以下蒸气压较低。例如,萘在熔点 80°C 时的蒸气压只有 933 Pa ,用常压升华不能得到满意的结果,这时可采用减压升华。

减压升华装置如图 III-61 所示。将研细的固体物质放在吸滤管中,然后用套有冷凝指的橡皮塞严密地塞住吸滤管口,用水泵或油泵抽气减压,接通冷却水,将吸滤管浸在水浴或油浴中加热,使物质升华。升华结束后,慢慢使体系与大气相通,以免空气突然冲入把附在冷凝指上的晶体吹落。小心取出冷凝指,收集产物。

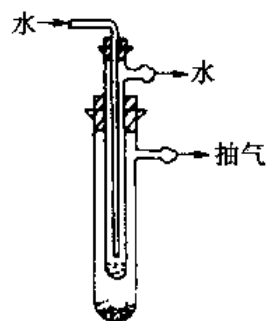


图 III-61 减压升华装置

第十二节 色 谱

色谱又称层析,是分离、提纯和鉴定化合物的重要方法。开始时仅用于有色化合物,后来引入了显色方法,现在已广泛应用于无色化合物。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(分配)性能的不同或其亲和性能的差异,使混合物随着流动的液体或气体(称为流动相)流过该种固定不动的固体或液体(称为固定相),进行反复的吸附或分配,从而使各组分分离。根据操作条件的不同,色谱法可分为柱色谱、纸色谱、薄层色谱、气相色谱和高效液相色谱。本节只介绍前 3 种,后 2 种在第九部分介绍。

一、柱色谱

(一) 基本原理

柱色谱是吸附色谱。将混合物溶液流过装有吸附剂的长玻璃管(色谱柱),由于吸附剂对各组分的吸附能力不同,使其按一定的顺序吸附,从而将各组分分开。

柱色谱装置如图 III-62 所示,在色谱柱中装入经活化的多孔或粉状固体吸附剂(如 Al_2O_3 、硅胶等),从柱顶加入样品溶液,当溶液流过时,各组分即被吸附在柱的上端,再从柱顶加入洗脱溶剂,由于各组分的吸附能力不同,因而随溶剂向下移动的速度也不同,吸附能力弱的下移快,吸附能力强的下移慢,于是形成了不同的色带。若组分是有色物质,可以直接看到色带的颜色;若组分是无色物质,则可用紫外光照射使其呈现荧光。继续用溶剂洗脱,就可以

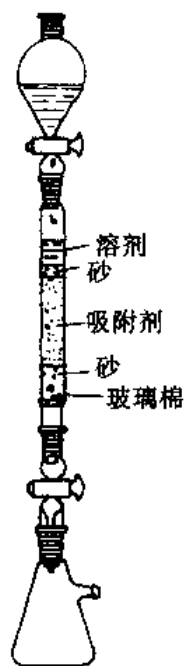


图 III-62 柱色谱装置

把已经分开的各组分分别洗出收集。

(二) 吸附剂

常用的吸附剂有 Al_2O_3 、硅胶、 MgO 、 CaCO_3 和活性炭等,选择的吸附剂绝不能与待分离的物质发生化学作用。吸附能力与颗粒大小有关,颗粒太大,流速快,分离效果不好;颗粒太小,则分离效果好,但流速慢。柱色谱中应用最广泛的是 Al_2O_3 ,其颗粒大小以通过 100~150 目筛孔为宜。 Al_2O_3 分酸性、中性和碱性 3 种,酸性 Al_2O_3 是用质量分数为 1% 的 HCl 浸泡后,再用蒸馏水洗至悬浮液 pH 值为 4.0~4.5,用于分离酸性物质;中性 Al_2O_3 pH 值为 7.5,用于分离中性物质;碱性 Al_2O_3 pH 值为 9.0~10.0,用于分离碱性物质(如生物碱、碳水化合物等)。

吸附剂的活性与其含水量有关,含水量越低,活性越高, Al_2O_3 的活性分五级,一般常用二级或三级。吸附剂活性与含水量的关系见表 III-5。将 Al_2O_3 放在高温炉(350~400℃)内烘 3 h,即得一级 Al_2O_3 ;硅胶也可同样处理。

表 III-5 吸附剂活性与含水量的关系

活 性	一级	二级	三级	四级	五级
Al_2O_3 含水量/%	0	3	6	10	15
硅胶含水量/%	0	5	15	25	38

化合物的吸附能力与其分子极性有关,分子极性越大,吸附能力越强,分子含极性较大的基团,其吸附能力也较强。 Al_2O_3 对各类化合物的吸附能力按下列次序递增:

饱和烃<不饱和烃<醚、卤代物<芳香族化合物<醛、酮、酯<醇、硫醇、胺<酸、碱

(三) 溶剂

溶剂选择得合适与否将直接影响分离效果,选择溶剂时应考虑被分离物质的极性和溶解度以及吸附剂的活性等因素。先将样品溶解在非极性或极性很小的溶剂中,从柱顶加入,然后用极性稍大的溶剂使各组分在柱中形成色带,再用极性更大的溶剂或混合溶剂洗脱被吸附的物质。常用溶剂的洗脱能力按下列次序递增:

己烷<环己烷<四氯化碳<三氯乙烯<二硫化碳<甲苯<苯<二氯甲烷<氯仿<乙醚<乙酸乙酯<丙酮<丙醇<乙醇<甲醇<水<乙酸

(四) 操作步骤

色谱柱的大小要根据处理量和吸附剂性质而定,柱的长度与直径之比一般为 7.5:1,吸附剂用量一般为待分离样品的 30~40 倍。

先将色谱柱洗净干燥,在柱底铺一层玻璃棉或脱脂棉,再铺一层 0.5~1 cm 厚的砂子,然后将吸附剂装入柱内。装柱方法有湿法和干法两种:湿法是先将溶剂倒入柱内至柱高的 3/4 处,再用适量溶剂将吸附剂调成糊状,慢慢倒入柱内,同时,将下面的活塞打开,使溶剂流出(控制流速为每秒 1 滴),吸附剂慢慢下沉。加完吸附剂后,继续让溶剂流出直至吸附剂不再下沉为止;干法是先将吸附剂装入柱内至柱高的 3/4 处,轻敲柱身使之紧密均匀,再加入溶剂使吸附剂全部润湿。无论用哪种方法装柱,都必须紧密均匀并排除空气,吸附剂不能有裂缝,否则将影响分离效果。一般来说,湿法比干法装得紧密均匀。

装好柱后,在吸附剂上面再盖一层 0.5~1 cm 厚的砂子,轻敲柱身使砂子水平。先用溶剂洗柱,再加入样品溶液,最后再用溶剂洗脱,分别收集各组分洗脱液,流速控制在每秒 1~2 滴。整个过程都要有溶剂覆盖吸附剂。

二、纸色谱

(一) 基本原理

纸色谱是分配色谱,以特制的滤纸为载体,让样品溶液在滤纸上展开而达到分离的目的。纸色谱的溶剂由有机溶剂和水按一定比例组成,当有机溶剂与水部分互溶时,一相是以水饱和的有机溶剂相,一相是以有机溶剂饱和的水相。因为滤纸纤维对水的亲和力较大,而对有机溶剂则较小,所以水相为固定相,有机溶剂相为流动相,通常称为展开剂。将样品溶液点在滤纸的某一位置上,当溶剂沿滤纸流动经过该点时,即在固定相与流动相间发生分配作用,结果在固定相中溶解度较大的物质随溶剂移动的速度较慢,而在流动相中溶解度较大的物质随溶剂移动的速度较快,这样便能把混合物的各组分分开。

(二) 展开剂

混合物的分离效果取决于展开剂。展开剂应对被分离物质有适当的溶解度,溶解度太大,被分离物质会随展开剂跑到前沿,使斑点不规则;溶解度太小,被分离物质则会留在原点附近,使分离效果不好。选择展开剂的原则是:

(1) 一般溶于水的化合物,以水作固定相,以与水能混合的有机溶剂(如醇类)作展开剂。

(2) 对难溶于水的极性化合物,以非水极性溶剂(如甲酰胺、N,N-二甲基甲酰胺等)作固定相,以不能与固定相结合的非极性溶剂(如环己烷、苯、四氯化碳等)作展开剂。

(3) 对能溶于水的非极性化合物,以非极性溶剂(如液体石蜡)作固定相,以极性溶剂(如水、含水的醇、含水的酸等)作展开剂。

(三) 操作步骤

纸色谱在展开缸中进行,装置如图 III-63 所示,先选择厚薄均匀、平整无折痕的滤纸,将其切成长方形纸条(大小视展开缸而定),在溶剂蒸气中放置过夜。在滤纸一端 2~3 cm 处用铅笔(不能用钢笔或圆珠笔)画一条起点线并标明点样位置,然后用毛细管将样品溶液点在该位置上(点的直径为 2~3 mm)。待溶剂挥发后(可用红外灯烘以加速挥发),把滤纸的另一端悬挂在橡皮塞的玻璃勾上,置于装有展开剂的展开缸中,使滤纸下端浸入展开剂中约 1 cm (样品斑点必须在展开剂液面之上),展开剂由于毛细管作用沿滤纸条上升,样品中各组分随之展开。当展开剂前沿接近滤纸上端时,将滤纸取出并迅速画出前沿线,晾干。若样品中各组分是有色的,在滤线上就可以直接看到各种颜色

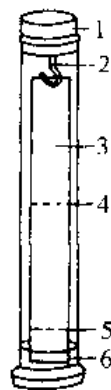


图 III-63 纸色谱装置

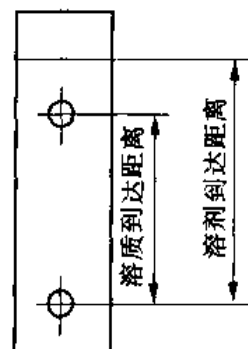
1—橡皮塞; 2—玻璃勾; 3—滤纸条;
4—溶剂前沿; 5—起点线; 6—溶剂

的斑点,若本身无色,则可用显色剂喷雾使其显色。不同的物质所用的显色剂是不同的,如氨基酸用茚三酮,有机酸用溴酚蓝,生物碱用碘蒸气等。此外,还可用物理方法,如在

紫外灯下观察荧光斑点等, 直接在滤纸上画出斑点的位置和形状, 如图Ⅲ-64所示。最后计算各组分的比移值 R_f 。

$$R_f = \frac{\text{原点中心至溶质最高浓度中心的距离}}{\text{原点中心至溶剂前沿的距离}} \quad (\text{Ⅲ-6})$$

R_f 值与被分离物质的结构、固定相与流动相的性质、温度及滤纸质量等因素有关, 当温度、滤纸质量、固定相与流动相都相同时, 对一个指定的化合物, R_f 就是一个常数, 因而可作为定性分析的依据。但由于影响 R_f 值的因素很多, 实验值往往与文献值不完全相同, 因此在未知物的鉴定时, 常采用标准样品在同一张滤纸上点样对照。



图Ⅲ-64 纸色谱展开图

纸色谱主要用于多官能团(如碳水化合物)或高极性(如氨基酸)有机化合物的微量($5 \sim 500 \mu\text{g}$)定性分析。分离出来的颜色斑点还可以用比色法定量。

三、薄层色谱

(一) 基本原理

薄层色谱是近年来发展起来的一种微量、快速的色谱法, 它兼有柱色谱和纸色谱的优点。将吸附剂均匀地涂在玻璃板上作固定相, 经干燥、活化后点样, 在展开剂(流动相)中展开。当展开剂沿薄层板上升时, 混合物中易被固定相吸附的组分移动较慢, 而难被固定相吸附的组分移动较快, 利用各组分吸附能力和溶解能力的不同, 从而将各组分分开。薄层色谱不仅适用于微量样品($1 \sim 100 \mu\text{g}$)的分离, 也适用于较大量样品(可达 $500 \mu\text{g}$)的精制, 特别适用于挥发性较小或在较高温度下容易发生变化而不能用气相色谱分离的化合物。

(二) 吸附剂

薄层色谱常用的吸附剂有 Al_2O_3 和硅胶等。

硅胶是无定形多孔性物质, 略具酸性, 适用于酸性和中性化合物的分离或分析。薄层色谱用的硅胶分为:

硅胶 H——不含粘合剂和其他添加剂。

硅胶 G——含煅石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)作粘合剂。

硅胶 HF_{254} ——含荧光物质, 可在波长 254 nm 的紫外光下观察荧光。

硅胶 GF_{254} ——含煅石膏和荧光物质。

薄层色谱用的 Al_2O_3 也分为氧化铝 H、氧化铝 G、氧化铝 HF_{254} 及氧化铝 GF_{254} 。

粘合剂除煅石膏外, 还可使用淀粉、羧甲基纤维素钠等。加粘合剂的薄层板称为硬板, 不加粘合剂的称为软板。

(三) 操作步骤

1. 薄层板的制备

薄层板一般用 $10 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$ 的玻璃板, 薄层板制备得好坏直接影响分离效果。薄层应均匀而且厚度(一般为 0.25 mm)要一致, 否则展开时溶剂前沿不齐, 色谱结果也不易重复。

薄层板分干板和湿板两种，干板一般用 Al_2O_3 作吸附剂，涂布时不加水；湿板则先将吸附剂与水一起调成糊状物（硅胶可加 2 倍水， Al_2O_3 则加 1 倍水），然后按下列方法涂布，制成薄层板：

(1) 平铺法。将洗净的几块玻璃板在涂布器中摆好，两边各夹一块比前者厚 0.25 mm 的玻璃板，将调好的糊状物倒入涂布器槽中，将涂布器自左向右推，即可将糊状物均匀地涂在玻璃板上，如图 III-65 所示。若无涂布器，也可用边缘光滑的不锈钢尺自左向右将糊状物刮开。

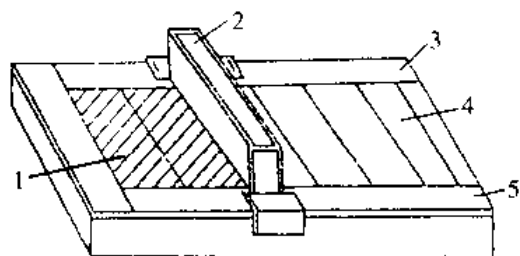


图 III-65 薄层涂布器

1—吸附剂薄层；2—涂布器；
3、5—夹板；4—玻璃板 10cm × 3cm

(2) 倾注法。将调好的糊状物倾在玻璃板上并用玻璃棒拨开，轻轻振荡，使其表面均匀光滑，然后放在水平的台面上晾干。

(3) 浸渍法。将两块干净的玻璃板对齐紧贴在一起，浸入糊状物中，使玻璃板上布满一层均匀的吸附剂。然后取出分开，水平放置晾干。

2. 薄层板的活化

将涂好的薄层板晾干后，放入烘箱内加热活化。硅胶板一般要慢慢升温，最后维持在 105~110℃ 活化 30 min。 Al_2O_3 板在 150~160℃ 烘 4 h 可得活性三级板，在 200~220℃ 烘 4 h 可得活性二级板。薄层板的活性与含水量有关，含水量越高，活性越低。薄层板活化后，要放在干燥器中保存备用。

3. 点样

在距薄层板一端约 1 cm 处作为起点线，用内径为 1 mm 的毛细管吸取质量分数为 1% 的样品溶液，垂直地点在起点线上，点的直径一般不要超过 2 mm。样品用量太多、斑点过大，易造成交叉和拖尾现象；但样品用量太少，有的组分又可能不易显出。一块薄层板可以点多个样，但点之间要相距 1~1.5 cm。

4. 展开

薄层板的展开在展开缸中进行。展开缸中装入适量展开剂，为使展开剂蒸气充满全缸并很快达到平衡，可在展开缸内衬一张滤纸。将点好样的薄层板斜靠在展开缸内，展开剂浸至薄层板下端约 0.5 cm 高度，切勿使样品点浸入展开剂中，如图 III-66 所示。当展开剂上升到距薄层板顶端 1~1.5 cm 处，混合物各组分已明显分开时，取出薄层板，立即用铅笔画出展开剂前沿线。

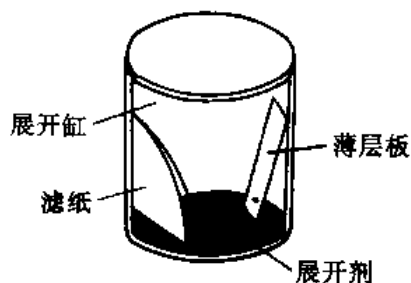


图 III-66 薄层色谱展开

5. 显色

展开剂挥发后，若样品中各组分是有颜色的，则可以直接看到各种颜色的斑点，若本身无色，则可用显色剂显色。对于含有荧光物质的薄层板，可在紫外灯下观察。斑点显色后，应立即用铅笔标出各斑点的位置和形状。

6. 计算比移值 R_f

按式(Ⅲ-6)计算各组分的 R_f 值。化合物的吸附能力与它的极性成正比, 具有较大极性的化合物吸附能力较强, 因而其 R_f 值较小。

薄层色谱在灵敏、快速、准确等方面均比纸色谱优越。在显色方面, 纸色谱所用的显色剂都可用于薄层色谱。此外, 薄层色谱还可使用一些腐蚀性的显色剂如浓 H_2SO_4 、浓 HCl 、浓 H_3PO_4 等, 而纸色谱却不能。但薄层色谱在操作上不如纸色谱简便, 薄层板也不易保存。

第十三节 化合物物理常数的测定

一、熔点的测定

(一) 原理

熔点是晶体物质的固相与液相在 101 325 Pa 下成平衡时的温度。熔点测定对有机化合物的研究有很大的实用价值。纯净的固态有机化合物都有固定的熔点, 并且一般都不高 ($350^\circ C$ 以下), 用简单的仪器就能测定。有机化合物的熔点通常用毛细管法测定, 实际上由此法测定的不是一个温度点, 而是熔点范围(熔程), 即固态试样从开始熔化到完全熔化为液态的温度范围。纯净的有机化合物固液两相之间的变化非常敏锐, 熔点范围很小, 一般不超过 $1.0^\circ C$, 但当含有杂质时, 会使熔点降低, 并且熔点范围增大, 因此, 熔点的测定常用以鉴定固态有机化合物并作为该化合物纯度的一个指标。若两种试样具有相同或相近的熔点, 要判别它们是否为同一化合物, 可将它们混合后再测定, 若熔点不变, 则为同一化合物; 若熔点降低, 熔点范围增大, 则为不同的化合物。

熔点测定常在圆底烧瓶或提勒(Thiele)管中进行。浴液(加热液体)有浓 H_2SO_4 、液体石蜡、甘油和硅油等。选哪一种应视加热温度而定。若温度低于 $140^\circ C$, 最好用液体石蜡或甘油, 药用液体石蜡加热到 $220^\circ C$ 仍不变色。若温度高于 $140^\circ C$, 可用浓 H_2SO_4 , 但有机物掉入浓 H_2SO_4 内能使之变黑, 妨碍对样品的观察, 这时可加入少许 KNO_3 晶体, 加热除去有机物使之脱色。温度超过 $250^\circ C$ 时, 浓 H_2SO_4 会分解出 SO_3 而冒白烟, 妨碍温度的读数, 这时, 可加入少许 K_2SO_4 晶体, 使之成为饱和溶液。必须注意, 热的浓 H_2SO_4 有极强的腐蚀性, 因此, 用浓 H_2SO_4 作浴液时, 一定要小心加热, 防止溅出伤人。同时, 一定要戴护目镜。硅油加热到 $250^\circ C$ 时仍稳定透明, 且无腐蚀性, 但硅油价格较高。

(二) 操作步骤

1. 熔点管的制作及试样的装入

取一直径为 1~2 mm、长度为 7~8 cm 的毛细管, 将其一端放在火焰上烧熔, 使之封闭, 即成熔点管。把少许干燥的试样放在洁净干燥的表面皿上, 用玻璃棒研成粉末并聚成一堆。然后将熔点管的开口端插入试样中, 装取试样后, 将开口端向上, 把熔点管竖起来, 在台面上轻轻顿几下, 再取一根长 30~40 cm 的干燥玻璃管, 垂直于台面上, 让熔点管自由下落, 重复几次, 使试样落到管的底部并且结实均匀(装入的试样不应有空隙, 否则不易传热, 影响测定结果)。如试样装得不够, 可重复装取, 高度以 2~3 mm 为宜。沾

在熔点管外面的粉末须轻轻拭去, 以免污染溶液

2. 仪器的安装

取一支已校正的温度计, 用小橡皮圈将熔点管套在温度计上(橡皮圈应高出溶液液面, 如用浓 H_2SO_4 作浴液, 可用温度计下端蘸取少许浓 H_2SO_4 滴在熔点管上端外壁上, 即可使熔点管粘于温度计而免去橡皮圈), 使熔点管紧贴温度计, 试样中部与水银球中部处于同一水平位置, 如图 III-67 所示。



图 III-67 毛细管附在温度计上的位置

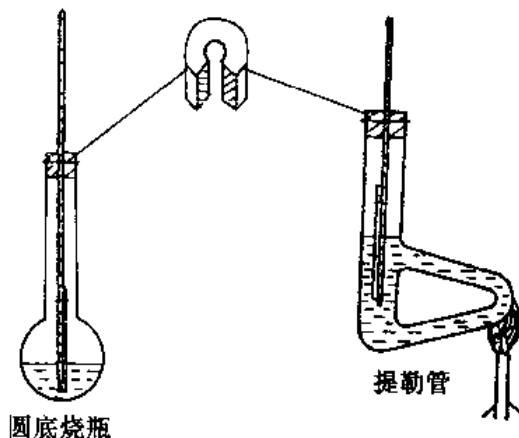


图 III-68 测熔点装置

将温度计套入有缺口的单孔软木塞或橡皮塞中, 缺口应对准温度计的刻度以便于观察和读数(同时通过缺口使体系与大气相通)。然后将此贴有熔点管的温度计插入装有溶液的圆底烧瓶或提勒管中, 调节位置使温度计的水银球高出圆底烧瓶底部 1 cm 或处于提勒管的两倾管中间(溶液装到圆底烧瓶球部中间或提勒管刚高出上侧管处即可), 如图 III-68 所示。

3. 测定熔点

仪器安装无误后, 即可开始加热。加热时, 控制升温速度是测定熔点准确与否的关键, 一般是开始时每分钟升温 $5\sim 6^\circ\text{C}$, 熔点前 20°C 时减为每分钟 $1\sim 2^\circ\text{C}$, 接近熔点时再减为每分钟 $0.3\sim 0.5^\circ\text{C}$, 此时应特别注意熔点管中试样的变化。当试样开始塌落、湿润、出现小液滴时, 表示开始熔化, 立即记录温度。至试样全部熔化成为透明液体时, 表示完全熔化, 立即记录温度。开始熔化至完全熔化的温度范围即为试样的熔点范围。报告熔点时, 一定要写出这两个温度。另外, 在加热过程中还应注意试样是否有萎缩、变色、发泡、升华、炭化等现象。

(三) 附注

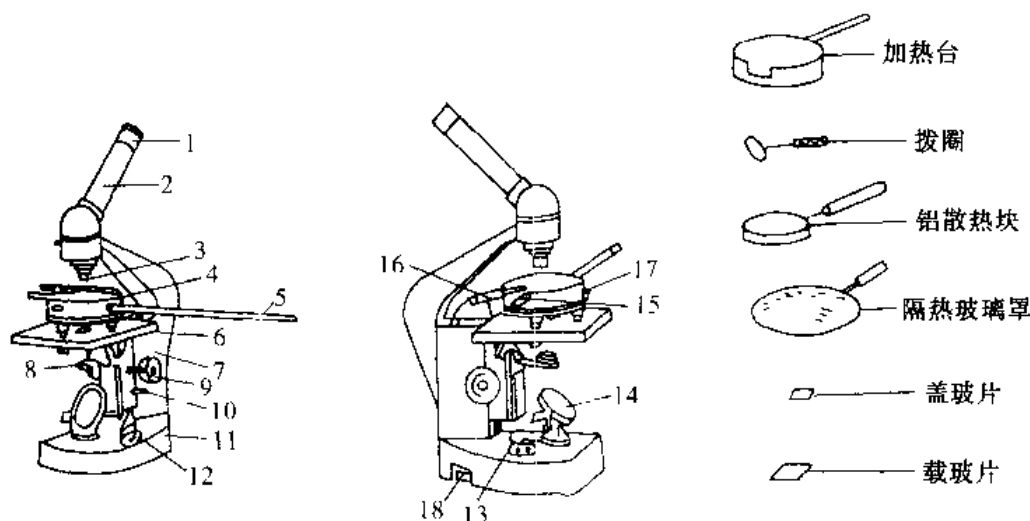
(1) 当试样熔点未知时, 应先做一次粗测, 加热升温速度可稍快。知道其大致熔点后, 再另取熔点管装取试样, 作精确测定。

(2) 测定完后, 不能立即从溶液中取出温度计, 而要等浴液自然冷却到 100°C 以下再取出, 以防汞柱断裂。

(四) 显微熔点测定仪测定熔点

毛细管法测定熔点, 仪器简单, 操作方便, 但不能清晰地观察试样在加热过程中的变化情况。而用显微熔点测定仪就能克服这些缺点。它通过显微镜对试样进行观察, 能清晰

地看到试样在加热过程中的细微变化,如升华、失水、分解及晶形的转变等现象。用显微熔点测定仪还可对微量的试样和熔点较高的有机化合物进行测定。图Ⅲ-69是X-4型显微熔点测定仪的结构示意图。



图Ⅲ-69 X-4型显微熔点测定仪结构示意图

1—目镜；2—棱镜检偏部件；3—物镜；4—加热台；5—温度计；6—载热台；7—镜身；
8—起偏部件；9—手轮；10—止紧螺钉；11—底座；12—波段开关；13—电位器旋钮；
14—反光镜；15—拨圈；16—隔热玻璃罩；17—地线柱；18—电压表

测定步骤如下：

取一块干净的载玻片放在加热台上，然后小心把微量的试样粉末平铺在载玻片上(不可堆积)，盖上盖玻片，稍稍按压使其紧贴载玻片。调节拨圈，使试样位于加热台中央的小孔上，再将隔热玻璃罩盖在加热台上，插入温度计，移动反光镜并旋转手轮，使镜头聚焦，以获得清晰的图像并使棱角分明的晶体外形处于视场内。接通电源开始加热，先把电位器旋钮旋至快速升温位置“△”，当温度升至距试样熔点约 30°C 时，再把电位器旋钮旋至缓慢升温位置“△”。同时旋转升温控制器至适当位置，利用改变输入加热台的电压(由电压表读出)来控制升温速度，使升温速度为每分钟 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 。在距熔点约 10°C 时，再使升温速度控制在每分钟 1°C 以下。仔细观察试样的变化，当晶体棱角开始变圆时，表示试样开始熔化，立即记录此时的温度，即为试样开始熔化的温度。直至晶体全部消失时，表示试样完全熔化，立即记录此时的温度，即为试样完全熔化的温度。测定完后，将电位器旋钮旋至停止加热的位置。拿去隔热玻璃罩，用镊子取出载玻片和盖玻片，将铝散热块置于加热台上加速冷却。然后另换载玻片和盖玻片，按上述步骤进行第二次测定。每种试样至少要测定两次。测定完毕后，将加热台降到最低位置

如果试样的熔点不知道，应先进行一次粗测，方法同上，但加热速度可快些。

(五) 数字熔点仪测定熔点

图Ⅲ-70所示是WRS-1型数字熔点仪。该熔点仪采用光电检测、数字温度显示、集成电子线路等技术，可快速达到设定的起始温度，并具有6挡可供选择的线性升、降温速

度自动控制。能自动显示并贮存开始熔化、完全熔化的温度，还可与记录仪配合使用，自动记录熔化曲线。

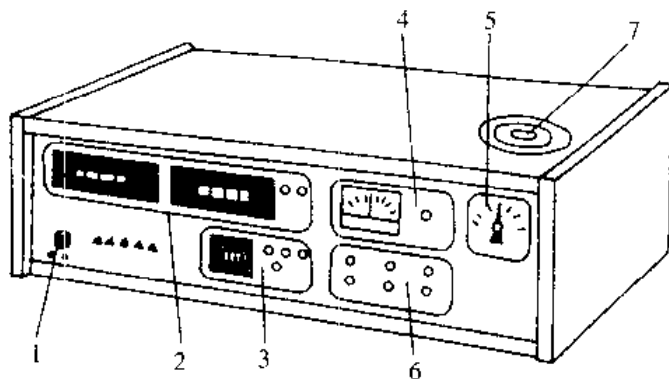


图 III-70 WRS-1 型数字熔点仪

1—电源开关；2—温度显示单元；3—起始温度设定单元；4—调零单元；
5—速度选择单元；6—线性升、降温速度自动控制单元；7—毛细管插口

测定步骤如下：

开启电源开关，稳定 20 min 后，设定并输入起始温度，此时预置灯亮。选择升温速度，预置灯熄灭后，插入装好试样的毛细熔点管。把电表调至零，按升温钮，几分钟后，始熔灯先亮，继而显示全熔温度。再按始熔钮显示始熔温度，做好记录。测定完后，按降温钮，使温度降至室温后，再另换毛细熔点管进行第二次测定。

（六）温度计的校正

用以上方法测得的熔点，常有一定的误差。这可能是由于温度计的误差所引起的。例如，温度计的毛细孔径不完全均匀，刻度不十分准确，并且温度计经长期使用后玻璃毛细管也会发生变形而导致刻度不准。另外，温度计有全浸式和半浸式两种，全浸式温度计的刻度是在温度计的水银柱全部均匀受热的情况下刻出来的，但在测量时，往往是仅有部分水银柱受热，因而露出的水银柱温度就较全部受热时低，这些在准确测量中都应予以校正。

1. 温度计外露校正

全浸式温度计常采用水银柱露出部分的校正。方法如图 III-71 所示。将一支辅助温度计靠在测量温度计的露出部分，其水银球位于露出水银柱的中间，测量露出部分的平均温度，校正值 Δt 按下式计算：

$$\Delta t = 0.00016h(t_{\text{体}} - t_{\text{环}}) \quad (\text{III-7})$$

式中，0.00016 为水银对玻璃的相对膨胀系数； h 为露出水银柱的高度（以温度差值表示）； $t_{\text{体}}$ 为体系的温度（由测量温度计测出）； $t_{\text{环}}$ 为环境即水银柱露出部分的平均温度（由辅助温度计测出）。

校正后的真实温度为

$$t_{\text{真}} = t_{\text{体}} + \Delta t \quad (\text{III-8})$$

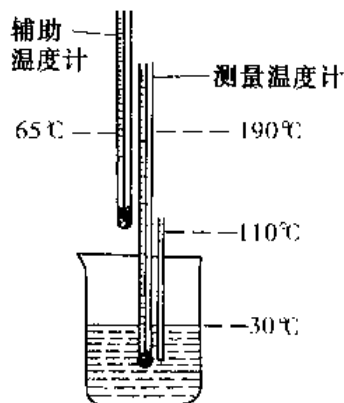


图 III-71 温度计外露校正

例如,测得熔点即 $t_{\text{体}} = 190^{\circ}\text{C}$, 溶液液面在温度计的 30°C 上, 则 $h = 190 - 30 = 160$, 而 $t_{\text{环}} = 65^{\circ}\text{C}$, 则

$$\Delta t = 0.00016 \times 160 \times (190 - 65) = 3.2 (^{\circ}\text{C})$$

故熔点的真实温度为

$$t_{\text{真}} = 190 + 3.2 = 193.2 (^{\circ}\text{C})$$

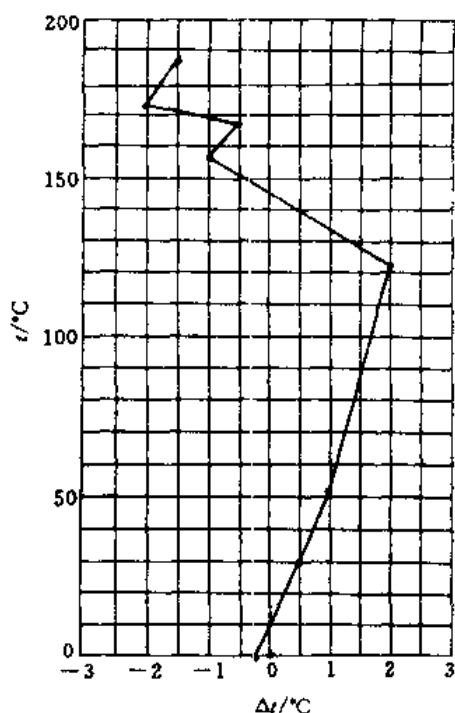
由此可见,体系的温度越高,校正值越大,在 300°C 时,其校正值可达 10°C 左右。

半浸式温度计在水银球上端不远处有一标志线,测量时只要将线下部分放入被测体系中,便无需进行露出部分的校正。

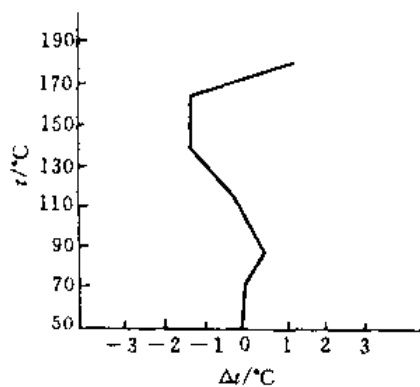
2. 温度计刻度校正

温度计刻度的校正,可选一支标准温度计与之比较,也可选数种纯净的有机化合物作为标准,作出校正曲线进行校正,这样校正的温度计,水银柱外露部分的误差可一并消除。

如采用标准温度计校正,可将标准温度计与待校正的温度计平行放在浴液中加热,使浴液缓慢均匀地升温,每隔 5°C 分别记下两支温度计的读数并求出待校正温度计与标准温度计的温度差值 Δt 。以待校正温度计的温度为纵坐标、 Δt 为横坐标,画出校正曲线(见图 III-72a),这样凡是由这支温度计测得的温度再加上该温度下的校正值 Δt ,即为它的真实温度。



(a)



(b)

图 III-72 温度计刻度校正曲线

(a) 以标准温度计校正; (b) 以标准有机化合物校正

如采用纯净的有机化合物作为标准校正,可选数种已知熔点的纯净有机化合物,测定它们的熔点并算出测得熔点与已知熔点的差值 Δt ,以测得的熔点为纵坐标、 Δt 为横坐

标,画出校正曲线(见图Ⅲ-72b)。这样凡是由这支温度计测得的温度再加上该温度下的校正值 Δt ,即为它的真实温度。经刻度校正的温度计均应贴上标签与其校正曲线配合使用。

一些标准有机化合物及其熔点见表Ⅲ-6。

表Ⅲ-6 一些标准有机化合物及其熔点

化 合 物	熔点/℃	化 合 物	熔点/℃
水-冰	0	β -萘酚	123
α -萘胺	50	脲	132
二苯胺	53	苯脲	148
对二氯苯	53	二苯基羟基乙酸	150
对硝基苯甲酸乙酯	56	水杨酸	159
苯甲酸苯酯	70	氢醌	170
苯乙酸	76	对苯二酚	173
8-羟基喹啉	76	对甲苯脲	181
萘	80	琥珀酸	185
香草醛	82	3,5-二硝基苯甲酸	205
间二硝基苯	90	葱	216
二苯乙二酮	95	对硝基苯甲酸	239
α -萘酚	96	对氯苯甲酸	239
邻苯二酚	104	酚酞	262
间苯二酚	112	葱醌	286
乙酰苯胺	114	荧光素	315
苯甲酸	122	N,N-二乙酰联苯胺	317

零点的测定最好用蒸馏水和纯冰的混合物。在一支 $15\text{cm} \times 2.5\text{cm}$ 的试管中加入 20 mL 蒸馏水,将试管浸入冰盐浴中冷至蒸馏水部分结冰,用玻璃棒搅动使之成为水-冰混合物。取出试管,将温度计插入水-冰混合物中,轻轻搅动,温度恒定后(2~3min)读数。

二、沸点的测定

(一) 原理

由于分子运动,液体的分子有从表面逸出的倾向,这种倾向随温度升高而增大。如果把液体置于密闭容器中,液体的分子连续不断地从表面逸出形成蒸气,同时蒸气分子也不断地回到液相中。当两种过程的速度相等时,液面上的蒸气达到饱和,它对液面所产生的压力称为饱和蒸气压,简称蒸气压。液体的蒸气压随温度升高而增大,当蒸气压增大到与外界大气压力相等时,分子就从液体内部大量逸出,即液体沸腾,这时的温度称为液体的

沸点。显然,沸点与外界压力有关,通常所说的沸点是 101 325 Pa 下液体沸腾时的温度。纯的液态化合物在一定的压力下都有一定的沸点,并且沸点范围(沸程)很小,通常不超过 2°C ;但当含有杂质时,会使沸点降低,并且沸点范围增大。因此,沸点的测定常用以鉴定液态化合物并作为该化合物纯度的一个指标。但具有固定沸点的液态有机化合物不一定是纯的,因为某些有机化合物常常可以与其他组分形成二元或三元共沸混合物,它们也有一定的沸点(见表 III-4)。

(二) 操作步骤

沸点的测定常用蒸馏法或沸点管法。

1. 蒸馏法

蒸馏法测定沸点的操作步骤与普通蒸馏相同,在蒸馏过程中,应始终保持温度计水银球上挂有被冷凝的液滴,这是气液两相达到平衡的标志,此时的温度才能代表馏出液的沸点。记录第一滴馏出液滴入接受瓶时的温度 t_1 ,并注意温度有无变化,当温度稳定不变时,即为样品的沸点。样品大部分蒸出时(剩 0.5~1 mL),记录温度 t_2 。 $t_1 \sim t_2$ 就是样品的沸点范围。

2. 沸点管法

沸点管由内外两管组成,内管是长 4 cm、孔径 1 mm、一端封闭的毛细管,外管是长 8 cm、孔径 4~5 mm、一端封闭的小玻璃管。在外管中加入 4~5 滴待测样品(待测样品不宜太少,以防加热时液体全部气化),将内管开口向下插入外管中,然后用橡皮圈将其固定在温度计上,使样品部分位于温度计水银球中间,如图 III-73 所示。温度计通过有缺口的软木塞或橡皮塞插入提勒管中,使温度计的水银球位于两侧管中间(溶液装到刚高出上侧管),如图 III-74 所示。仪器安装好后开始加热,由于毛细管内的空气受热膨胀,因而有小气泡缓慢逸出。当温度升到比样品沸点稍高时,逸出的气泡变得快速而连续,表明毛细管内样品的蒸气压超过了大气压,此时立即停止加热。随着温度的下降,蒸气压降低,气泡逸出的速度逐渐减慢,直到气泡不再逸出而液体要进入毛细管(即最后一个气泡要缩回毛细管内)这一瞬间,毛细管内蒸气压与外界压力正好相等,立即记下此时的温度,该温度即为样品的沸点。重新缓慢加热,注意液体离开毛细管、开始快速鼓泡时的温度并立即记录,这两个温度就是样品的沸点范围。



图 III-73 沸点管附在温度计上的位置

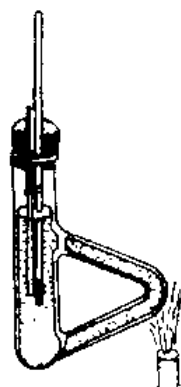


图 III-74 测定沸点的装置

为了得到准确的数据,加热速度不能过快,并且每种样品至少要测定两次。

三、密度的测定

(一) 原理

在生产和科研工作中,常常要测定物质的密度,作为其纯度鉴定的重要依据。密度是单位体积物质的质量,用 ρ 表示,即

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (\text{III-9})$$

密度单位为 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 或 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。在实际工作中,用得更多的是相对密度,它表示在给定条件下,被测物质密度 ρ_1 与参比物质密度 ρ_2 之比,即

$$d = \frac{\rho_1}{\rho_2} \quad (\text{III-10})$$

相对密度 d 是无量纲的物理量,通常参比物质为 H_2O ,用符号 d_4^t 表示,含意是 $t^\circ\text{C}$ 时物质的质量与同体积的 4°C 时 H_2O 的质量之比(H_2O 在 4°C 时的密度为 $0.999973\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),手册中的数据大多是 d_4^{20} ,有的也有 d_{20}^{20} 。密度与温度、压力有关,液体和固体物质的密度受压力影响很小,可忽略不计。

(二) 测定方法

测量密度的方法有密度计法和密度瓶法。

1. 密度计法

密度计是基于浮力原理设计做成的,其上部细管内有标签刻度表示相对密度,下部球体内装有水银或铅粒。测量时,先将密度计洗净擦干,慢慢放入液体样品中,再轻轻按下少许,使密度计上部也被湿润,然后任其自然上升,直到静止。从水平位置观察,与液面相交处的刻度即为该液体的相对密度。同时测量液体的温度。

密度计法操作简便快速,适用于样品量大且准确度要求不高的测量。

2. 密度瓶法

密度瓶由磨口小锥形瓶和与之配套的带毛细管的瓶塞组成,规格有 5cm^3 、 10cm^3 、 25cm^3 、 50cm^3 等数种。测量时,取洁净干燥的密度瓶准确称其质量 m_0 (精确到 0.001g),然后装满待测液体,将毛细管瓶塞稍压至适当位置(注意瓶内不能有气泡),用滤纸将由毛细管溢出的液体擦干,放入恒温槽中,在测量温度下恒温 30min (温度精确到 $\pm 0.03^\circ\text{C}$),将瓶中液面调至密度瓶刻度处,擦干外壁,然后准确称其质量 m_1 。将样品倒出,洗净密度瓶并干燥后再放入 20°C 的蒸馏水,恒温 30min ;用同样的方法称其质量 m_2 。按下式计算样品的相对密度:

$$d_{20}^t = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} \quad (\text{III-11})$$

20°C 时 H_2O 的密度为 $0.998203\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

密度瓶法操作较繁,但准确度高,特别适用于样品量较少的测量。

实验4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备、提纯和结晶水测定(综合实验)

一、目的要求

- (1) 了解不活泼金属与酸作用制备盐的方法。
- (2) 掌握结晶和重结晶提纯物质的原理和方法。
- (3) 了解加热脱水测定化合物结晶水的原理和方法。
- (4) 综合训练称量、加热、砂浴加热、溶解、沉淀、过滤、减压过滤、结晶、重结晶、洗涤、干燥等基本操作。

二、实验用品

1. 仪器

天平、酒精灯、蒸发皿、表面皿、量筒、烧杯、漏斗、漏斗架、减压过滤装置、砂浴装置、研钵、坩埚、坩埚钳、干燥器、温度计(300°C)。

2. 药品

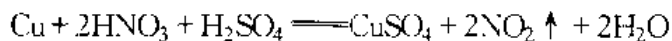
铜片(剪碎)、 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 、浓 HNO_3 、 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 、质量分数为 3% 的 H_2O_2 ，质量分数为 95% 的乙醇。

3. 其他

精密 pH 试纸、滤纸。

三、实验原理和技术

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 俗称胆矾或蓝矾，是最常用的铜盐，广泛用于制备其他铜化合物。铜是不活泼金属，不能溶于稀 H_2SO_4 中，但有氧化剂存在时，铜可以与热的稀 H_2SO_4 反应生成 CuSO_4 。本实验用浓 HNO_3 作氧化剂，直接将铜与 H_2SO_4 作用制备 CuSO_4 ，反应式为



溶液中除生成 CuSO_4 外，还有一定量的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 和少量的 FeSO_4 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等可溶性杂质及一些不溶性杂质。不溶性杂质可过滤除去， FeSO_4 可用 H_2O_2 氧化为 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ，然后调节 $\text{pH}=4.0$ ，使 Fe^{3+} 水解为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而过滤除去， $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 则根据它在水中的溶解度比 CuSO_4 大得多(见表Ⅲ-7)，利用重结晶的方法，使它留在母液中而与 CuSO_4 分离，最后将产品干燥即得纯的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

表Ⅲ-7 CuSO_4 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 在水中的溶解度 (g/100g 水)

	0°C	20°C	40°C	60°C	80°C
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	23.3	32.3	46.2	61.1	83.8
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	81.8	125.1	—	—	—
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—	160.0	178.5	208.0

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 是一种蓝色晶体, 在不同温度下逐步脱水, $260 \sim 280^\circ\text{C}$ 时完全脱水成为白色粉末状的无水 CuSO_4 。通过称量脱水前后样品的质量, 便可计算出结晶水数目。

四、操作步骤

1. 铜片的净化

称取 4 g 剪碎的铜片放在蒸发皿中, 加入 10 mL $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 , 小火加热片刻, 洗去铜片上的污物(不要加热太久, 以免铜片过多地溶在 HNO_3 中影响产率), 用倾泻法除去酸液, 再用水把铜片洗净。

2. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备

将已净化的铜片置于蒸发皿中, 放入通风橱内, 加入 25 mL $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 再慢慢加入 10 mL 浓 HNO_3 , 待反应缓和后, 盖上表面皿并用小火加热。在加热过程中, 需适时补加 H_2SO_4 和 HNO_3 (补加量视反应情况而定), 直至反应完全(铜片几乎全部溶解)。趁热用倾泻法将溶液转入小烧杯中, 弃去不溶物, 洗净蒸发皿, 再将溶液倒回蒸发皿内。缓慢加热, 蒸发浓缩至表面出现一层结晶膜, 停止加热, 使溶液逐渐冷却, 析出结晶, 减压过滤得粗产品, 称其质量并计算产率。

3. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的提纯

将制得的粗 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 放在小烧杯中, 加入 4 倍质量的蒸馏水并加热, 搅拌至全部溶解, 加入 2 mL 质量分数为 3% 的 H_2O_2 , 继续加热, 同时逐滴加入 $2\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (或 $0.5\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH), 直到溶液 pH 值为 4.0 (用精密 pH 试纸检验)。继续加热片刻, 除去过量的 H_2O_2 , 静置, 使生成的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉降, 趁热将溶液过滤入蒸发皿中, 滴加 $1\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 。调节 pH 值至 1~2, 然后在石棉网上加热, 蒸发浓缩至液面出现一层结晶膜, 即停止加热, 冷却至室温, 减压过滤(尽量抽干)得初步提纯的产品, 称重。

将上述产品置于小烧杯中, 按质量比为 1:1.1 的比例加入蒸馏水, 加热使产品全部溶解(要加热到将近沸腾), 然后让其慢慢冷却至室温后, 继续用冰水冷却, 使 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 大部分析出, 再次减压过滤, 并用少量质量分数为 95% 的乙醇洗涤晶体, 抽干即得重结晶产品, 干燥后称重并计算回收率。

4. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 结晶水的测定

将一干净并灼烧过的坩埚称重(准确至 0.001 g), 加入 1.0~1.2 g 研细的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 再称重。然后将坩埚放在砂浴中(使其 3/4 埋入砂中, 但不能触及砂浴盘底部), 在靠近坩埚的砂中插入一支温度计, 其水银球下端与坩埚底部处于同一水平位置。慢慢加热, 观察样品颜色的变化, 把温度控制在 $260 \sim 280^\circ\text{C}$ 范围内(温度过高时 CuSO_4 会分解), 直到样品全部变为白色, 即 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 完全脱水。用坩埚钳将坩埚移入干燥器内, 冷却至室温, 用滤纸片将坩埚外面拭干净, 称重。再将坩埚按上面的方法加热 10~15 min, 冷却、称重。如果两次结果相差不大于 0.005 g, 按本实验的要求即可认为已为恒重; 否则要重复以上操作, 直到符合要求。

五、数据记录和处理

铜片重 _____ g 理论产量 _____ g

粗产品重_____g 产率_____%

提纯后产品重_____g 回收率_____%

坩埚重_____g

坩埚加 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 重_____g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 重_____g

坩埚加无水 CuSO_4 重_____g 无水 CuSO_4 重_____g

结晶水重_____g

n_{CuSO_4} _____mol

$n_{\text{H}_2\text{O}}$ _____mol

$$1 \text{ mol } \text{CuSO}_4 \text{ 所含的结晶水数目} = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{CuSO}_4}}$$

$$\text{相对误差} = \frac{\text{实验值} - \text{理论值}}{\text{理论值}} \times 100\%$$

六、思考题

- (1) 除 Fe^{3+} 时, 为什么要把溶液的 pH 值调为 4.0? 太大或太小有什么影响?
- (2) 加热蒸发浓缩前, 为什么要把溶液的 pH 值调为 1~2? 太大会有什么影响?
- (3) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体加热后, 为什么要放入干燥器中冷却? 否则会有什么结果?
- (4) 什么叫重结晶? NaCl 可用重结晶的方法提纯吗? 为什么?

第四部分 物质的制备、分离与纯化实验技术

概 述

物质的制备、分离与纯化是一个非常广泛的领域，而且分离与纯化技术和制备方法也在不断发展。本部分的实验主要包括无机物的制备、分离与纯化及天然有机物的提取与纯化。其目的是通过实验使学生学到无机制备产物的一般分离和纯化方法及天然有机物的提取与纯化方法，使学生更系统、规范和熟练地掌握基本实验操作，提高实验技能。

实验 5 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备与纯化

一、目的要求

- (1) 了解胶体分散体系的特点与特性。
- (2) 掌握溶胶的制备和纯化方法。

二、实验用品

1. 仪器

100 mL 烧杯、10 mL 量筒、100 mL 量筒、250 mL 锥形瓶、玻棒、1000 mL 烧杯、试管。

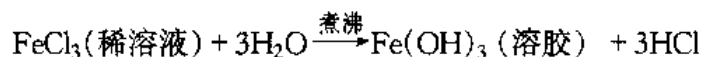
2. 药品

$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 、质量分数为 5% 的火棉胶液、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 。

三、实验原理和技术

胶体分散体系是分散质粒子直径为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的分散体系，包括溶胶和高分子化合物溶液。

溶胶的制备方法有分散法和凝聚法两种。本实验用凝聚法，通过化学反应制备 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。



这样制备的溶胶往往含有过多的电解质或其他杂质而影响它的稳定性，因此需要对溶胶进

行纯化。纯化的方法是渗析,即将欲纯化的溶胶装于半透膜袋内,然后浸入水中。因为半透膜(如火棉胶)只允许离子、分子透过而溶胶粒子不能透过,所以随着渗析的进行,溶胶里的电解质及其他杂质的浓度就迅速降低,不断更换膜外的水,最终就能使溶胶纯化。

四、操作步骤

1. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备

将 50 mL 蒸馏水盛于 100 mL 小烧杯中煮沸,然后边搅拌边慢慢加入 4 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ FeCl_3 ,继续煮沸和搅拌 1 min,即生成红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。

2. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的纯化

(1) 火棉胶半透膜的制作

取一个 250 mL 锥形瓶,洗净烘干后,倒入 10 mL 质量分数为 5% 的火棉胶液(火棉胶是硝化纤维素的乙醇乙醚溶液,极易燃,使用时必须远离明火,并保持室内通风良好),然后小心转动瓶子,使其在瓶壁上形成一均匀薄层。倒出多余的火棉胶液,将瓶子倒置于铁环上,让剩余的火棉胶液流尽,同时让乙醚蒸发掉,直至嗅不到乙醚的气味为止。当用手轻轻接触火棉胶而不粘手时,在瓶内加满蒸馏水,溶去膜内剩余的乙醇。10 min 后,倒出蒸馏水,在瓶口处剥离一部分火棉胶膜,然后在膜与瓶壁之间注入蒸馏水,使火棉胶膜脱离瓶壁。轻轻取出火棉胶膜,检查是否有漏洞。若有漏洞,用玻棒蘸少许火棉胶液轻轻接触漏洞,即可将漏洞补好。最后做成火棉胶膜袋并保存在蒸馏水中。

(2) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的纯化

将制得的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶装入火棉胶半透膜袋中,用线栓住袋口,置于 1000 mL 烧杯中。在烧杯中加入 750 mL 蒸馏水,稍微加热使水温保持在 $60 \sim 70^\circ\text{C}$ 之间,进行热渗析。每半小时换一次水,并取出 1 mL 渗析水,检验其中的 Cl^- 离子和 Fe^{3+} 离子(分别用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN 进行检验),直到检不出 Cl^- 离子和 Fe^{3+} 离子为止。

五、思考题

- (1) 把 FeCl_3 溶液加到冷水中,能否得到 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶?为什么?
- (2) 使溶胶聚沉的因素有哪些?溶胶纯化的目的是什么?

实验 6 NaCl 的提纯

一、目的要求

(1) 通过粗食盐提纯,了解盐类溶解度知识和沉淀溶解平衡原理的应用,学习中间控制检验方法。

(2) 练习和掌握离心、减压过滤、蒸发浓缩、pH 试纸的使用、无机盐的干燥和滴定等基本操作。

(3) 练习与掌握天平的使用和目视比浊法进行限量分析。

二、实验用品

1. 仪器

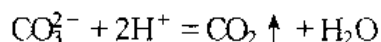
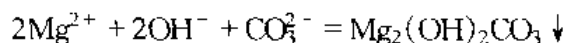
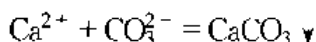
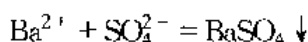
托盘天平、200 mL 烧杯、滴管、玻棒、玻璃漏斗、离心管、离心机、蒸发皿、分析天平、滴定管、抽滤瓶、布氏漏斗、25 mL 比色管、锥形瓶。

2. 药品

食盐、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ 溶液、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{CO}_3$ 溶液、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸、质量分数为 1% 的淀粉、 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 标准溶液、质量分数为 0.5% 的荧光黄指示剂、质量分数为 1% 的酚酞指示剂、 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH}$ 、pH 试纸。

三、实验原理和技术

氯化钠试剂或氯碱工业用的食盐水，都是以粗盐为原料进行提纯的。一般食盐中含有泥沙等不溶性杂质及 SO_4^{2-} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和 K^+ 等可溶性杂质。 NaCl 的溶解度随温度的变化很小，不能用重结晶方法来提纯，而需用化学方法处理，使可溶性杂质都转化成难溶物，过滤除去。此法的具体原理是，利用稍过量的 BaCl_2 与食盐中的 SO_4^{2-} 反应转化为难溶的 BaSO_4 ；再加 Na_2CO_3 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 及过量的 Ba^{2+} 生成碳酸盐沉淀，过量的 Na_2CO_3 会使产品呈碱性，将沉淀过滤后加盐酸除去过量的 CO_3^{2-} ，有关化学反应式如下：



至于用沉淀剂不能除去的其他可溶性杂质(如 K^+)，在最后的浓缩结晶过程中，绝大部分仍留在母液内，而与氯化钠晶体分开；少量多余的盐酸，在干燥氯化钠时，以氯化氢形式逸出。

四、操作步骤

(一) 溶盐

用烧杯称取 20 g 食盐，加水 80 mL，加热搅拌使盐溶解，溶液中的少量不溶性杂质留待下一步过滤时一并滤去。

(二) 化学处理

1. 除去 SO_4^{2-}

将食盐溶液加热至沸，用小火维持微沸。边搅拌边逐滴加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ BaCl}_2$ 溶液，要求将溶液中全部的 SO_4^{2-} 都变成 BaSO_4 沉淀。记录所用 BaCl_2 溶液的量。因 BaCl_2 的用量随食盐来源不同而异，应通过实验确定最少用量。为此，需进行中间控制检验，其方法为：

取离心管两支，各加入约 2 mL 溶液。离心沉降后，沿其中一支离心管的管壁滴入 3 滴 BaCl_2 溶液，另一支留作比较。如无混浊产生，说明 SO_4^{2-} 已沉淀完全，若溶液变浑，需要再往烧杯中加入适量的 BaCl_2 溶液，并将溶液煮沸。如此操作，反复检验、处理，直至

SO_4^{2-} 沉淀完全为止。检验液未加其他药品, 观察后可倒回原溶液中。

常压过滤。过滤时, 不溶性杂质及 BaSO_4 沉淀尽量不要倒到漏斗中去。

2. 除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+}

将滤液加热至沸, 用小火维持微沸。边搅拌边逐滴加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 溶液(如上法, 通过实验确定用量), Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 便转变为难溶的碳酸盐或碱式碳酸盐沉淀。

确证 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 已沉淀完全后, 进行第二次常压过滤(用蒸发皿收集滤液)。记录 Na_2CO_3 溶液的用量, 在整个过程中应随时补充蒸馏水, 维持原体积, 以免 NaCl 析出。

3. 除去多余的 CO_3^{2-}

往滤液中滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸, 搅匀, 使溶液的 $\text{pH} = 3 \sim 4$, 记录所用盐酸的体积。溶液经蒸发后, CO_3^{2-} 转化为 CO_2 逸出。

(三) 蒸发、干燥

1. 蒸发浓缩, 析出纯 NaCl

将用盐酸处理后的溶液蒸发, 当液面出现晶体时, 改用小火并不断搅拌, 以免溶液溅出。蒸发后期, 再检查溶液的 pH 值, 必要时, 可加 $1 \sim 2$ 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液, 保持溶液微酸性(pH 值约为 6)。当溶液蒸发至稀糊状时(切勿蒸干)停止加热。冷却后, 减压过滤, 尽量将 NaCl 晶体抽干。

2. 干燥

将 NaCl 晶体放入有柄蒸发皿中, 在石棉网上用小火烘炒, 应不断用玻璃棒翻动, 以防结块。待无水蒸气逸出后, 再大火烘炒数分钟。得到的 NaCl 晶体应是洁白和松散的。放冷, 在台秤上称重, 计算收率。

(四) 产品检验

根据中华人民共和国国家标准(简称国标)GB1266—86, 试剂级 NaCl 的技术条件为:

- (1) NaCl 含量不少于 99.5%;
- (2) 水溶液反应合格;
- (3) 杂质最高含量中 SO_4^{2-} 的标准为(以质量分数%计):

规格	优级纯(一级)	分析纯(二级)	化学纯(三级)
含 SO_4^{2-}	0.001	0.002	0.005

产品检验按 GB619—77 之规定进行取样验收, 测定中所需要的标准溶液、杂质标准液、制剂和制品按 GB601—77、GB602—77、GB603—77 之规定制备。

1. 氯化钠含量的测定

用减量法称取 0.15 g 干燥恒重的样品, 称准至 0.0002 g , 溶于 70 mL 水中, 加 10 mL 质量分数为 1% 的淀粉溶液, 在摇动下用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 标准溶液避光滴定, 接近终点时, 加 3 滴质量分数为 0.5% 的荧光素指示剂, 继续滴定至乳液呈粉红色。 NaCl 含量(w)按下计算:

$$\omega' = \frac{\frac{V}{1000} \times c \times 58.44}{m} \times 100$$

式中, V 为硝酸银标准溶液的用量, mL; c 为硝酸银标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; m 为样品质量, g; 58.44 为 NaCl 的摩尔质量。

2. 水溶液反应

称取 5 g 样品, 称准至 0.01 g, 溶于 100 mL 不含 CO_2 的水中, 用酸度计测定, pH 值应在 5.0~8.0 之间。

3. 用比浊法检验 SO_4^{2-} 的含量

称取 1 g 产品于 25 mL 比色管中, 加 10 mL 蒸馏水使其溶解, 再加 0.5 mL 质量分数为 25% 的盐酸酸化试液。将 0.25 mL 硫酸钾乙醇溶液 ($0.2 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 与 1 mL 氯化钡溶液 ($250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) 混合(晶种液), 放置 1 min 后, 加入上述已酸化的试液中, 加蒸馏水稀释至刻度, 摇匀, 放置 5 min, 与标准溶液进行比浊。根据溶液产生混浊的程度, 确定产品中 SO_4^{2-} 杂质含量所达到的等级。

标准溶液实验室已配好, 比浊时搅匀。

规 格	一级	二级	三级
含 SO_4^{2-} /mg	0.01	0.02	0.05

比浊后, 计算产品中 SO_4^{2-} 的质量分数。

五、思考题

- (1) 溶盐的水量过多或过少有何影响?
- (2) 为什么选用 BeCl_2 、 Na_2CO_3 作沉淀剂? 除去 CO_3^{2-} 用盐酸而不用其他强酸?
- (3) 为什么先加 BeCl_2 后加 Na_2CO_3 ? 为什么要将 BaSO_4 过滤掉才加 Na_2CO_3 ? 什么情况下 BaSO_4 可能转化为 BaCO_3 ?
- (4) 为什么往粗盐液加 BaCl_2 和 Na_2CO_3 后, 均要加热至沸?
- (5) 如果产品的溶液呈碱性, 加入 BaCl_2 后有白色浑浊。此 NaCl 可能有哪些杂质? 如何证明那些杂质确实存在?
- (6) 烘炒 NaCl 前尽量将 NaCl 抽干, 有何好处?
- (7) 什么情况下会造成产品收率过高?
- (8) 固液分离有哪些方法? 根据什么情况选择固液分离的方法?

实验 7 SnI_4 的制备

一、目的要求

- (1) 了解无水金属卤化物制备的一般方法。
- (2) 具体掌握无水 SnI_4 的制备原理和操作方法。
- (3) 学习和掌握重结晶、测熔点的操作方法。

二、实验用品

1. 仪器

托盘天平、100 mL 圆底烧瓶、球形冷凝管、抽滤瓶、布氏漏斗、100 mL 烧杯、量筒、试管、干燥管、提勒管、温度计、毛细管、滤纸。

2. 药品

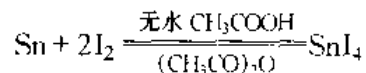
锡片、碘、冰醋酸、醋酸酐、氯仿、液体石蜡、无水氯化钙。

三、实验原理和技术

某些高纯度的无水金属卤化物可以用来制备配合物，或作为有机合成的催化剂。

由于某些金属卤化物极易发生水解，因此必须采用干法(无水)制备。无水金属卤化物的制备方法一般有4种：直接合成法、水合卤化物的脱水、用氧化物卤化、热分解高卤化物。

本实验制备无水 SnI_4 所采用的是直接合成法，是将金属锡和碘在非水溶剂冰醋酸和醋酸酐体系中、无水条件下直接加热合成：



为了防止产物的水解，得到较纯的晶状产品，常用冰醋酸和醋酸酐、二硫化碳、四氯化碳、氯仿、苯等非水溶剂，本实验用冰醋酸和醋酸酐是因它们的毒性比其他溶剂小些。

四、操作步骤

(一) 无水 SnI_4 的制备

(1) 称取 0.5 g 碎锡片和 2.2 g 碘于 100 mL 圆底烧瓶中，并加入 25 mL 冰醋酸和 25 mL 醋酸酐，注意防止冰醋酸和醋酸酐刺激性气味逸出刺激眼睛和皮肤，如图 IV-1 装置所示，随即装上球形冷凝管，固定在铁架台上，调整好位置，通入冷却水，在石棉网上加热回流 1~1.5 h，观察反应进行的情况，待紫红色碘蒸气消失，溶液颜色由紫红色变为深橙红色时停止加热。

(2) 将上述反应后的溶液冷至室温，可见到橙红色针状 SnI_4 晶体析出，迅速抽滤。

(3) 将抽滤所得晶体置于小烧杯中，加 20~30 mL 氯仿，用水浴温热溶解后迅速抽滤，除去杂质。滤液倒入蒸发皿中，在通风橱内不断搅拌滤液，使溶剂挥发，待氯仿全部挥发后便可得到橙红色晶体。必要时可重复操作。最后称重，计算产率。

(二) 产品鉴定

1. SnI_4 的水解

取少量产品于试管中，加入少量蒸馏水，观察现象。

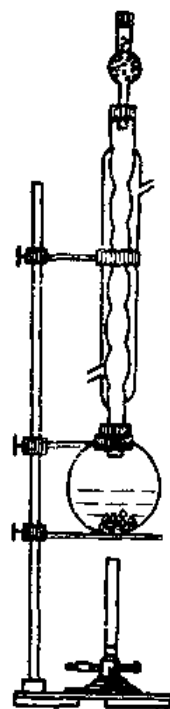


图 IV-1 四碘化锡制备装置图

2. 测定 SnI_4 的熔点

用毛细管法按图 IV-2 装置测定 SnI_4 熔点、记录熔程数据

无水 SnI_4 为橙红色针状晶体，熔点文献值为 416.5 K。

五、思考题

(1) 在制备无水 SrI_4 的过程中，所用仪器都必须干燥，为什么？

(2) 本实验中使用冰醋酸和醋酸酐有什么作用？使用过程中应注意什么问题？

(3) 如果制备反应完毕，锡已经反应完全，但体系中还含有少量碘，可用什么方法除去？

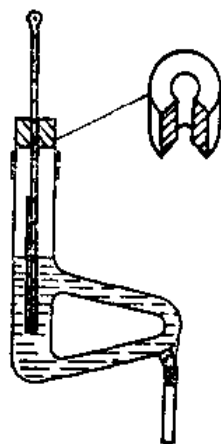


图 IV-2 熔点测定装置图

实验 8 硫代硫酸钠的制备

一、目的要求

- (1) 了解实验室制备二氧化硫的方法及气体吸收装置的配置。
- (2) 训练无机化合物制备过程的基本操作。
- (3) 学习制备硫代硫酸钠的原理和方法。

二、实验用品

1. 仪器

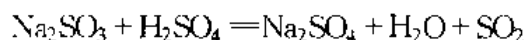
滴液漏斗、250 mL 蒸馏瓶、250 mL 锥形瓶、电磁搅拌器、蒸发皿、抽滤瓶、布氏漏斗。

2. 药品

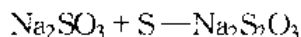
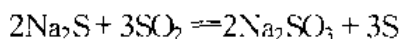
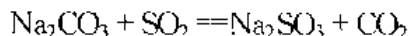
浓 H_2SO_4 、固体 Na_2SO_3 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 、固体 Na_2S 、固体 Na_2CO_3 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 、溴水、碘水、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 。

三、实验原理和技术

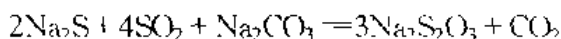
用浓 H_2SO_4 与 Na_2SO_3 反应制取 SO_2 ，反应方程式为



制备硫代硫酸钠的方法有多种，本实验是将硫化钠与碳酸钠按一定比例配成溶液再用二氧化硫饱和之，制备原理如下：



总反应为：



$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 于 $40 \sim 45^\circ\text{C}$ 熔化, 48°C 分解, 100°C 失去 5 个结晶水。

四、操作步骤

(一) 硫代硫酸钠的制备

按图 IV-3 安装制备硫代硫酸钠的装置。

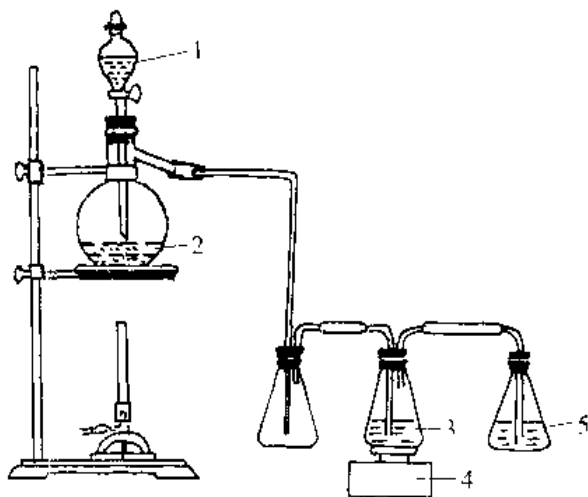


图 IV-3 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 制备装置

1—浓 H_2SO_4 ；2— Na_2SO_3 ；3— Na_2CO_3 - $\text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ；4—电磁搅拌器；5—稀碱

(1) 往滴液漏斗、蒸馏瓶中分别加入比理论量稍多些的浓 H_2SO_4 、 Na_2SO_3 固体，以反应产生 SO_2 气体。在吸收瓶中加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液，以吸收多余的 SO_2 。

(2) 称取 15 g 提纯后的 Na_2S 和计算量的 Na_2CO_3 于反应器 3 中，加入 150 mL 蒸馏水，开动电磁搅拌器，搅拌使其溶解。

(3) 待反应器中原料完全溶解后，慢慢打开滴液漏斗的活塞，以每 13 秒 1 滴的速度将浓硫酸滴入烧瓶中，观察所产生的 SO_2 气体与 Na_2S 、 Na_2CO_3 作用情况。大约 40 min 溶液透明 (pH 值不得小于 7)，停止反应。过滤所得硫代硫酸钠溶液，并转移到蒸发皿中，蒸发浓缩到溶液体积约为 $1/4$ (不能蒸发得太浓)。冷却，结晶，抽滤，晶体在 40°C 上下干燥 40~60 min，称重，按 Na_2S 投料量计算产率。

(二) 硫代硫酸钠的定性检验

1. 遇酸分解

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 遇酸分解析出硫的性质可用来检定 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。

取 2~3 粒 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体，将它溶于少量水中，再加几滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl ，观察现象，写出反应式。

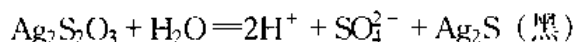
2. 还原性

分别往溴水和碘水中滴入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液至颜色消失，写出反应式。

3. $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 的特征反应

在试管中加入 0.5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液，再加几滴 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶

液, 先产生白色 $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 沉淀, 沉淀由白很快变黄变棕最后变黑。



五、思考题

- (1) 用 Na_2S 制备硫代硫酸钠时, 加入 Na_2CO_3 的作用是什么?
- (2) Na_2CO_3 用量为什么不能太少? 应控制在什么比例时产率最高?
- (3) 蒸发浓缩硫代硫酸钠溶液时, 为什么不能蒸发得太浓? 干燥硫代硫酸钠晶体的温度为什么要控制在 40°C ?

实验 9 从软锰矿中制备高锰酸钾

一、目的要求

- (1) 了解碱熔法分解矿石及电解法制备高锰酸钾的基本原理和操作方法。
- (2) 掌握锰的各主要价态之间的转化关系。

二、实验用品

1. 仪器

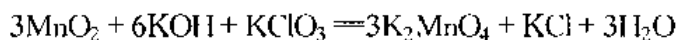
托盘天平、铁坩埚(60 cm^3)、铁夹、铁搅拌棒、防护眼镜、温度计、镍片、粗铁丝、的确凉布、抽滤瓶、布氏漏斗、表面皿、二氧化碳发生装置、蒸发皿、直流稳压电源(2.5 V)。

2. 药品

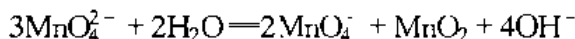
软锰矿(200 目)、 $\text{KOH}(\text{s})$ 、 $\text{KClO}_3(\text{s})$ 。

三、实验原理和技术

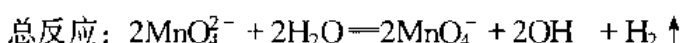
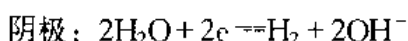
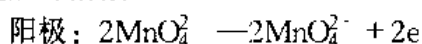
软锰矿(主要成分为二氧化锰)与碱和氧化剂混合后共熔, 即可得到墨绿色的锰酸钾熔体:



锰酸钾溶于水并发生歧化反应, 生成高锰酸钾:



为使反应顺利进行, 必须随时中和所生成的氢氧根, 常用的方法是通入二氧化碳, 但用此法锰酸钾的最高转化率也仅达 66.7%, 为了提高锰酸钾的转化率, 较好的办法是电解锰酸钾溶液:



本实验采用电解法。

四、操作步骤

(一) 锰酸钾溶液的制备

将 8g 固体 KClO_3 、15g 固体 KOH 与 15g 软锰矿先混合均匀, 再放入 60mL 的铁坩埚

内,用铁夹将坩埚夹紧并固定在铁架上,戴上防护眼镜,然后小心加热并用铁棒搅拌,当熔融物的粘度逐渐增大时,要大力搅拌以防结块。待反应物干涸后,再加强热 5 min 并适当翻动。

铁坩埚冷却后,取出熔块并置于烧杯中,用 80 mL 水浸取,微热、搅拌至熔块全部分散,用铺有厚的的确凉布的布氏漏斗减压过滤,便可得到墨绿色的 K_2MnO_4 滤液。

(二) 电解法将锰酸钾转化为高锰酸钾

把制得的 K_2MnO_4 溶液倒入 150 mL 的烧杯中,加热至 333 K,按图 IV-4 装上电极,阳极为两块光滑的 $4\text{ cm} \times 4\text{ cm}$ 镍片,浸入溶液的面积约为 32 cm^2 ,阴极则由 3 条粗铁丝弯曲而成。浸入溶液的面积为阳极的 $1/10$,电极间距离为 $0.5 \sim 1.0\text{ cm}$,通电后阳极的电流密度为 $30 \sim 60\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,阴极的电流密度为 $300 \sim 600\text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$,槽电压为 2.5 V,这时可看到阴极上有气体放出,溶液也由墨绿色逐渐转变为紫红色。0.5~1 h 后即可看到烧杯底部沉积出的 KMnO_4 晶体。停止通电,取出电极,用铺有厚的的确凉布的布氏漏斗将晶体抽干、称重、母液回收。

根据不同温度下 KMnO_4 的溶解度数据,用重结晶法将粗产品提纯。将晶体放在表面皿上,置于烘箱内,在 333~353 K 烘 1 h,称重,产品回收。

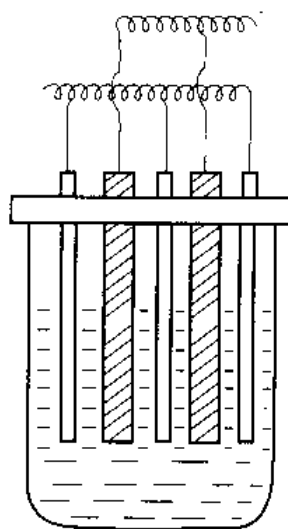


图 IV-4 锰酸钾的电解装置

五、思考题

- (1) 在用氢氧化钾熔解软锰矿的过程中,应注意哪些安全问题?
- (2) 烘干高锰酸钾晶体时,应注意什么问题?为什么?

实验 10 从果皮中提取果胶

一、目的要求

了解用酸提法从植物中提取果胶的原理和操作方法。

二、实验用品

1. 仪器

200 mL 烧杯、100 mL 烧杯、玻璃漏斗、纱布。

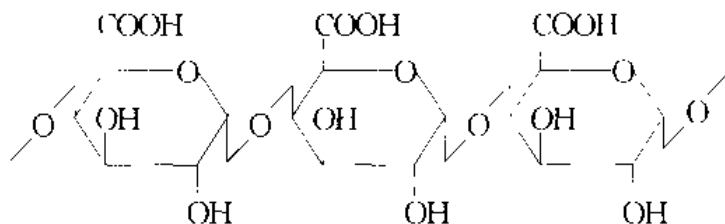
2. 药品

果皮、浓 HCl、活性炭、质量分数为 95% 的乙醇。

三、实验原理和技术

果胶主要以不溶于水的原果胶存在于植物中。当用酸从植物中提取果胶时,原果胶被酸水解形成果胶。果胶又叫果胶酯酸,其主要成分是半乳糖尾酸甲酯及半乳糖尾酸通过

1,4-苷键连成的高分子化合物, 结构片断示意如下:



果胶不溶于乙醇, 在提取液中加入乙醇至体积分数为 50% 时, 可使果胶沉淀下来而与其他杂质分离。

四、操作步骤

取 10g 果皮碎粒(柑橘或苹果、梨皮)放入烧杯中, 加 60mL 水, 再加 1.5~2.0mL 浓 HCl。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 10~20 min, 用滤纸过滤, 得到黄色滤液。

滤液放入一小烧杯, 在不断搅拌下慢慢加入等体积的质量分数为 95% 的乙醇, 会看到出现絮状的果胶沉淀。稍待片刻过滤, 并用 5 mL 质量分数为 95% 的乙醇分 2~3 次洗涤沉淀, 然后将沉淀烘干, 即得到果胶固体。

五、思考题

为什么要用乙醇洗涤果胶沉淀?

实验 11 从茶叶中提取咖啡因

一、目的要求

- (1) 了解从天然植物中提取生物碱的原理和方法。
- (2) 练习用索氏提取器进行液-固萃取的操作以及用蒸馏、升华方法分离提纯有机化合物的操作。

二、实验用品

1. 仪器

索氏提取器一套、蒸馏装置一套、蒸发皿、漏斗、滤纸、大头针、棉花、棉线、研钵。

2. 药品

茶叶、质量分数为 95% 的乙醇、生石灰。

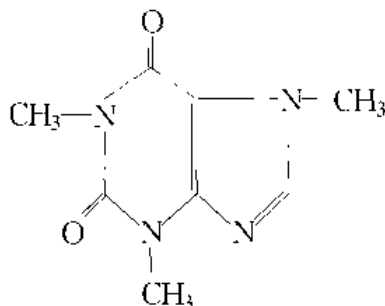
三、实验原理和技术

茶叶中含有多种生物碱, 包括咖啡因、茶碱和可可豆碱等, 其中咖啡因含量为 1%~5%。此外, 还含有非生物碱的成分, 如丹宁酸(又称鞣酸)、色素、纤维素、蛋白质等。

咖啡因具有刺激心脏、兴奋大脑神经和利尿等作用, 主要用作中枢神经兴奋药。它

也是复方阿司匹林(A.P.C)等药物的组分之一。现代制药工业多用合成方法来制得咖啡因。

咖啡因是杂环化合物嘌呤的衍生物,其结构式为



1,3,7-三甲基-2,6-二氧嘌呤

含结晶水的咖啡因为白色针状结晶,味苦。咖啡因是弱碱性物质,能溶于水、乙醇、丙酮、氯仿等,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。无水咖啡因的熔点为 238℃。

本实验是从茶叶中提取咖啡因,其方法是利用适当的溶剂在索氏提取器中进行连续抽提,浓缩后得粗咖啡因,其中还含有一些其他生物碱及杂质,可利用升华进一步提纯。

四、操作步骤

称取茶叶末 10 g,装入索氏提取器的滤纸套筒内。在烧瓶中加入约 120 mL 质量分数为 95% 的乙醇^①,投入 1~2 粒沸石,按图 IV-5 所示安装好抽提装置,用水浴加热,连续抽提 1~2 h^②,待冷凝液刚刚虹吸下去时,立即停止加热。改装成蒸馏装置,补加 1~2 粒沸石,回收大部分乙醇。将残液倒入蒸发皿中,加入 4 g 生石灰粉^③,用蒸汽浴蒸干。最后将蒸发皿移至酒精灯上,隔着石棉网焙烧片刻^④,经常翻动^⑤,务必使水分完全除去^⑥,冷却后,擦去沾在边上的粉末,以免升华时污染产物。

在蒸发皿上盖一张扎有许多小孔的滤纸,再取一个合适的玻璃漏斗,颈上塞少许棉花,罩在蒸发皿上,如图 IV-6 所示安装好升华装置,在石棉网上小心加热升华^⑦。当纸上出现白色针状结晶时,要适当控制火焰,尽可能使升华速度放慢,提高结晶纯度。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因结晶,残渣经搅和捣碎后,用较大的火焰再加热升华一次,合并两次升华收集的咖啡因、称重。

产量: 45~65 mg。

产品为白色针状晶体。无水咖啡因熔点: 238℃。

【附注】

①滤纸套大小要合适,既要紧贴器壁又要能方便取放,其高度不能超过虹吸管。要防止茶叶末漏出

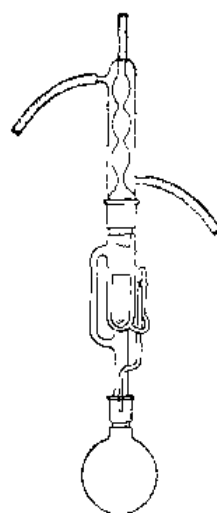


图 IV-5 索氏提取器

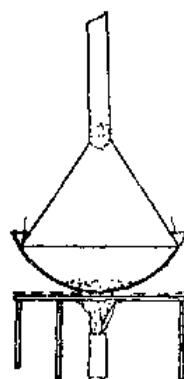


图 IV-6 升华装置

而堵塞虹吸管和保证回流液均匀浸透被萃取物。

②加入试剂量不能少于提取器底至虹吸管顶部这段内容的容积

③若提取液颜色很淡时，即可停止提取。

④生石灰起中和作用，以除去丹宁酸等酸性的杂质。

⑤此时应注意防止着火！若不慎着火，则应立即移去灯火，再用石棉网盖于蒸发皿上隔绝空气，使火自灭。

⑥翻动时，不断将附于皿上的固体拨下，并轻轻研碎之。

⑦若有水分存在，将会在下一步升华开始时出现水珠而带来不便。若遇此情况，则用滤纸迅速擦干漏斗内的水珠并继续焙烧片刻后再升华。

⑧在萃取回流充分的情况下，升华操作是实验成败的关键，在升华过程中，始终要严格控制加热温度，温度太高，会使被烘物碳化，并带出一些有色物质，污染产品。进行再升华时，加热温度也应严格控制，否则会使被烘物大量冒烟，导致产物不纯和损失。

五、思考题

- (1) 可否利用回流装置直接回流提取？利用索氏提取器进行液固萃取有何优点？
- (2) 升华操作的原理是什么？操作中应主要注意什么问题？
- (3) 用于升华的混合物为什么要预先烘干并研碎？
- (4) 蒸发皿上为什么要盖一张带小孔的滤纸？漏斗颈部为什么要塞一团疏松的棉花？

实验 12 从槐花米中提取芦丁

一、目的要求

- (1) 学习从天然产物中提取黄酮苷的原理和方法。
- (2) 学习色谱分析的原理与方法及黄酮苷的纸色谱检验的具体操作。
- (3) 学习抽滤、热抽滤及重结晶操作。

二、实验用品

1. 仪器

250 mL 烧杯、玻棒、抽滤瓶、布氏漏斗、滤纸、表面皿、毛细管、铅笔、直尺、色谱用滤纸(中速、20 cm×7 cm)、色谱缸、紫外灯、烘箱、500 mL 烧杯。

2. 药品

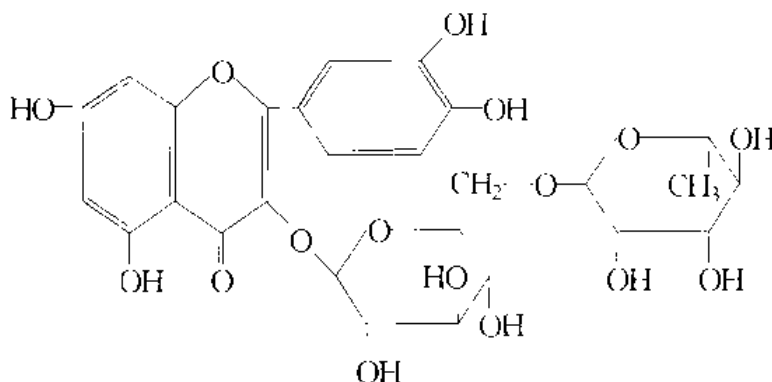
槐花米 10 g、石灰乳、浓盐酸、质量分数为 95% 的乙醇、展开剂(正丁醇:冰醋酸:水=4:1:5, 质量分数为 15% 的醋酸水溶液)、显色剂(质量分数为 2% 的三氯化铝)、质量分数为 1% 的芦丁标准品及质量分数为 1% 的槲皮素标准品。

三、实验原理和技术

芦丁又称云香苷，广泛存在于植物中，其中槐花米中的含量高达 12%~16%。

芦丁有调节毛细血管壁的渗透性作用，临床上用作毛细血管止血药，作为高血压症的辅助治疗药物。

芦丁是黄酮苷类物质, 其结构如下:



槲皮素-3-O-葡萄糖-O-鼠李糖 (芦丁)

它是淡黄色细小针状结晶, 常含三分子结晶水, 熔点为 $174 \sim 178^{\circ}\text{C}$, 无水物的熔点为 188°C $214 \sim 215^{\circ}\text{C}$ 发泡分解。芦丁在热水中的溶解度为 1:200, 冷水中为 1:800; 冷乙醇中为 1:650, 沸乙醇中为 1:60; 易溶于碱性水溶液, 难溶于酸性水溶液, 几乎不溶于苯、乙醚、氯仿等溶剂。

本实验是利用芦丁易溶于碱性水溶液呈黄色、酸化后又析出的性质进行提取, 并利用它在冷水中和热水中溶解度相差较大的特性进行重结晶纯化。

芦丁的分离鉴定可用纸色谱进行。芦丁是糖苷类化合物, 其糖苷键在酸性条件下可水解产生对应的甙元——槲皮素, 它属于黄酮类。天然黄酮类化合物及其甙类的混合物的鉴定常采用双向色谱。第一向展开采用醇性溶剂, 如正丁醇:冰醋酸:水(4:1:5), 这主要是根据分配作用进行分离, 第二向展开则用水或一些水溶液如质量分数为 15% 的醋酸, 这主要是根据吸附作用进行分离。

四、操作步骤

1. 芦丁的提取

取 10 g 槐花米, 在研钵中研成粗粉状, 置于 250 mL 烧杯中, 加入约 6 倍水, 煮沸, 在搅拌下缓缓加入石灰乳^①至 $\text{pH} = 8 \sim 9^{\text{②}}$, 在此 pH 条件下煮沸 20 ~ 30 min, 趁热抽滤, 残渣再加 4 倍水上同法同法煎一次, 趁热抽滤。合并滤液在 $60 \sim 70^{\circ}\text{C}$ 下用浓 HCl 调至 $\text{pH} = 4 \sim 5^{\text{③}}$, 使沉淀完全, 抽滤, 沉淀用少量蒸馏水洗 3 ~ 4 次, 抽干, 60°C 干燥得粗芦丁。

2. 芦丁的精制

用水重结晶: 将粗芦丁置 500 mL 烧杯中, 加入适量蒸馏水, 加热煮沸, 趁热抽滤。滤液静置, 充分冷却, 析出芦丁结晶, 抽滤, 产品用水洗涤 1 ~ 2 次, $70 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 烘干, 称重, 得芦丁精品。

3. 芦丁和槲皮素的纸色谱检验

支持剂: 色谱滤纸(中速, $20\text{ cm} \times 7\text{ cm}$)。

样品: 自制质量分数为 1% 的芦丁乙醇溶液;

自制质量分数为 1% 的槲皮素乙醇溶液

对照品: 质量分数为 1% 的槲皮素标准品与 1% 芦丁标准品乙醇溶液。

展开剂: (1) 正丁醇:冰醋酸:水(4:1:5);

(2) 质量分数为 15% 的醋酸水溶液。

显色剂：(1) 在可见光下观察斑点颜色，再在紫外灯下观察斑点颜色；

(2) 喷三氯化铝试剂呈黄色斑点。

【附注】

①槐花米中含有大量果胶、粘液等水溶性杂质，用石灰乳或石灰水而不用其他碱性水溶液提取，可使上述含羧基杂质生成钙盐沉淀，不致溶出，有利于产品的纯化处理。

②在用酸碱法进行提取纯化时，应注意所用碱浓度不宜过高，以免在强碱性下，尤其加热时破坏黄酮母核

③加酸酸化时，酸性也不宜过强，以免生成铯盐，致使析出的芦丁又重新溶解，降低产品的回收率。

实验 13 铁屑—硫酸亚铁铵—三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备及配离子电荷的测定(综合实验)

一、目的要求

- (1) 了解复盐、硫酸亚铁、硫酸亚铁铵的性质及其制备方法。
- (2) 了解三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的性质及其制备条件。
- (3) 了解酸度、浓度等对配位平衡的影响，比较配离子的相对稳定性。
- (4) 了解用离子交换法测定配合物电荷的方法。
- (5) 综合训练无机制备中有关投料、产率的计算及溶解、蒸发、浓缩、结晶、过滤、离子交换技术的应用及滴定等基本操作。

二、实验用品

1. 仪器

- (1) 小烧杯、50 mL 锥形瓶、滤纸、表面皿、托盘天平、200 mL 烧杯。
- (2) 200 mL 烧杯、白色点滴板、抽滤装置一套、表面皿。
- (3) 色谱柱(40 cm×2 cm)、分析天平、酸式滴定管、称量瓶、100 mL 容量瓶、温度计(373 K)。

2. 药品

(1) 铁屑、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (s)、质量分数为 10% 的 Na_2CO_3 、 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 、质量分数为 95% 的乙醇。

(2) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (自制)、 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 、饱和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液、质量分数为 3% 的 H_2O_2 、 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液、饱和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液、质量分数为 95% 的乙醇。

(3) 国产 717 型苯乙烯强碱性阴离子交换树脂、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 、自制草酸合铁(Ⅲ)酸钾配合物、质量分数为 5% 的 K_2CrO_4 溶液、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ AgNO_3 标准溶液、 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 高氯酸溶液、 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 盐酸溶液。

三、实验原理和技术

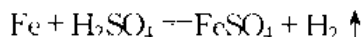
(一) 硫酸亚铁铵的制备原理

硫酸亚铁铵又称摩尔盐，是浅绿色单斜晶体。它在空气中比一般亚铁盐稳定，不易被

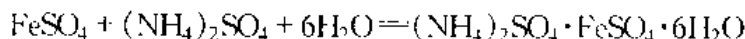
氧化, 溶于水但不溶于乙醇。

由硫酸铵、硫酸亚铁和硫酸亚铁铵在水中的溶解度数据可知, 在 $0 \sim 60^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内, 硫酸亚铁铵在水中的溶解度比组成它的每一组分的溶解度都小, 因此很容易从浓的 FeSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合溶液中制得结晶的摩尔盐。

本实验是先将金属铁屑溶于稀硫酸制得硫酸亚铁溶液:

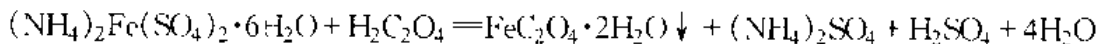


然后加入等摩尔的硫酸铵制得混合溶液, 加热浓缩, 冷至室温, 便析出硫酸亚铁铵复盐:

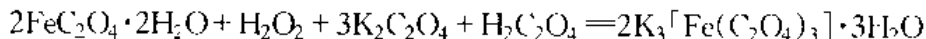


(二) 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备原理

三草酸合铁(Ⅲ)酸钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是一种绿色的单斜晶体, 溶于水而不溶于乙醇, 受光照易分解。本实验制备纯的三草酸合铁(Ⅲ)酸钾晶体, 首先用硫酸亚铁铵与草酸反应制备出草酸亚铁:



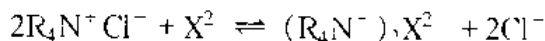
草酸亚铁在草酸钾和草酸的存在下, 被过氧化氢氧化为草酸高铁的配合物:



加入乙醇后, 便析出三草酸合铁(Ⅲ)酸钾晶体。

(三) 离子交换法测定三草酸合铁(Ⅲ)配阴离子电荷的原理

本实验用阴离子交换法测定三草酸合铁(Ⅲ)酸根离子的电荷数。将准确称量的三草酸合铁(Ⅲ)酸钾晶体溶解于水, 使其通过装有国产 717 型苯乙烯强碱性阴离子交换树脂 $\text{R}_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ 的交换柱, 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾溶液中的配阴离子 X^{2-} 与阴离子树脂上的 Cl^- 进行交换:



只要收集交换出来的含 Cl^- 的溶液, 用标准硝酸银溶液滴定(莫尔法), 测定氯离子的含量, 就可以测定配阴离子的电荷数 Z :

$$Z = \frac{\text{Cl}^- \text{ 的物质的量}}{\text{配合物的物质的量}} = \frac{Z_{\text{Cl}}}{Z_{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}}}$$

四、操作步骤

(一) 硫酸亚铁铵的制备

1. 硫酸亚铁的制备

称取 4.2 g 铁屑, 放于锥形瓶内, 加入 20 mL 质量分数为 10% 的 Na_2CO_3 溶液, 缓缓加热约 10 min, 以除去铁屑上的油污, 用倾泻法倒掉碱液, 并用水把铁屑洗净, 把水倒掉^①。

往盛有铁屑的锥形瓶中加入约 25 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液, 80°C 水浴中加热(在通风橱中进行), 并经常取出锥形瓶摇荡和适当补充水分, 以保持溶液原有体积, 避免硫酸亚铁析出, 直至反应体系中气泡冒出速度很慢为止。再加入 1 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 ^②。趁热过滤, 滤液转移入 200 mL 烧杯中。将未反应的残渣洗净, 收集在一起用滤纸吸干后称量, 算出已反应的铁量。

2. 硫酸亚铁铵的制备

按作用 1 g 铁需 2.3 g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的比例, 称取化学纯 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 参照它的溶解度数据, 量取适量水配成饱和溶液, 加到 FeSO_4 溶液中(即前步的滤液), 混合均匀后, 浓缩至表面刚刚出现晶膜为止。冷至室温后, 抽滤, 用少量乙醇洗涤晶体两次。取出晶体放在表面皿上, 晾干, 称重, 得硫酸亚铁铵晶体。观察和描述产品的颜色和形状。

(二) 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备

1. 草酸亚铁的制备

称取自制的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 5.0 g, 加数滴 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 再加入 15 mL 蒸馏水, 加热溶解后徐徐加入 25 mL 饱和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 加热至沸, 同时不断搅拌, 以免暴沸, 维持微沸约 4 min 后停止加热, 取少量清液于试管中, 煮沸, 根据是否还有沉淀产生判断是否还需加热。证实反应基本完全后, 将溶液静置, 待黄色晶体 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 充分沉降后, 用倾泻法弃去上层清液, 用总量 30 mL 的热蒸馏水分 3 次用倾泻法洗涤, 弃去上层清液。

2. 进行氧化与配位反应制备 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

在上述沉淀中加入 10 mL 饱和 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 水浴加热至 40°C 左右, 并恒温, 用滴管慢慢加入 20 mL 质量分数为 3% 的 H_2O_2 , 边加边搅拌^③。加完 H_2O_2 并证实 $\text{Fe}(\text{II})$ 已氧化完全^④后, 将溶液加热至沸, 加热过程要充分搅拌, 并分两次加入 8 mL 饱和 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液——第一次加 5 mL, 第二次慢慢加入 3 mL, 趁热过滤^⑤。滤液中加入 10 mL 质量分数为 95% 的乙醇, 温热溶液使析出的晶体再溶解后用表面皿盖好烧杯, 避光静置过夜, 自然冷却, 晶体完全析出后抽滤, 称重, 计算产率。

(三) 用离子交换法测定三草酸合铁(Ⅲ)配离子的电荷

1. 树脂的处理与装柱

将市售的国产 717 型苯乙烯强碱性阴离子交换树脂用水多洗几次, 除去可溶性杂质, 再用蒸馏水浸泡 24 h, 使其充分膨胀, 然后用 5 倍于树脂体积的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液交替处理, 最后再用蒸馏水洗涤数次。

将上述处理过的树脂和蒸馏水一起慢慢地装入一支 $40 \text{ cm} \times 2 \text{ cm}$ 的色谱柱中, 要求树脂高度约为 20 cm, 在树脂中间不要有气泡和空隙, 以免影响交换效率。水面一定要高出树脂面, 放入一小团玻璃丝, 以防止注入溶液时将树脂冲起。

2. 交换

用蒸馏水淋洗树脂柱, 直至用硝酸银溶液检验时, 只出现很轻微混浊时(留作后边淋洗终点的对照物), 再使水面下降至树脂面以上 0.5 cm 左右处, 旋紧活塞。

准确称取 1 g (准至 1 mg) 左右三草酸合铁(Ⅲ)酸钾, 用 10~15 mL 蒸馏水溶解, 全部转移入交换柱, 打开活塞, 控制以 $3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度流出, 用 100 mL 容量瓶收集流出液, 当柱中液面下降到离树脂 0.5 cm 左右时, 用少量蒸馏水(约 5 mL)洗涤小烧杯并转入交换柱, 重复 2~3 次后再用滴管吸取蒸馏水洗涤交换柱上部管壁上残留的溶液, 使样品溶液尽量全部流过树脂柱。待容量瓶收集的流出液达 60~70 mL 时, 可检查流出液, 直至仅出现很轻微的浑浊(与最初的蒸馏水淋洗液相比较相差无几)时即可停止淋洗, 关闭活塞。用蒸馏水稀释容量瓶内溶液至刻度, 摇匀, 作滴定用。

准确吸取 25.00 mL 淋洗液于锥形瓶内, 加入 1 mL 质量分数为 5% 的 K_2CrO_4 溶液,

以 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 标准溶液滴定至终点, 记录数据。重复 1~2 次。计算出收集的氯离子的总的物质的量, 即可算出配阴离子的电荷数(取最接近的整数)。

3. 树脂的再生

每次测完, 可用 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液淋洗树脂柱, 直到流出液酸化后检不出 Fe^{3+} 为止。然后再用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 高氯酸溶液淋洗, 将树脂吸附的阴离子洗脱下来, 最后再用 $30 \text{ mL } 3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液淋洗, 使树脂转为 Cl^- 型, 以便树脂继续使用。

【附注】

①用水洗起码应洗 3 次, 直至无碱性, 即近中性, 否则残留碱要耗去加入的硫酸, 致使反应过程中酸度不够。若用干净的铁屑可省去这一步。

②目的是要保持必要的酸度。如果酸度不够, 则会引起 Fe^{2+} 离子的水解和被空气氧化, 使产品不纯。

③此时, 在生成 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 的同时, 还有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀生成。

④可取一滴所得悬浊液于白色点滴板凹穴中, 加一滴 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶液, 若出现蓝色, 说明还有 $\text{Fe}(\text{II})$, 需再加入 H_2O_2 , 直至检验不到 $\text{Fe}(\text{II})$ 。

⑤若 $\text{Fe}(\text{II})$ 未氧化完全, 则后一步加入再多的 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液都不能使溶液完全变透明, 即不能完全转化为 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ 溶液, 而仍会产生难溶的 FeC_2O_4 , 此时应采取趁热过滤, 或往沉淀上再加 H_2O_2 等补救措施。

五、思考题

硫酸亚铁铵的制备中:

- (1) 实验中采取了什么措施防止 Fe^{2+} 被氧化?
- (2) 在铁与硫酸反应、蒸发浓缩溶液时, 为什么采用水浴加热?
- (3) 为什么在此制备中要采取“快速结晶”的方法(即蒸发浓缩至表面有晶膜和强制冷却)? 怎样才能得到较大的晶体? 可用实验验证你的想法。若蒸发浓缩过头会有什么后果?
- (4) 在实验中, 硫酸亚铁铵的理论产量应如何计算?

三草酸合铁(III)酸钾的制备中:

- (5) 加入过氧化氢溶液的速度过慢或过快各有何缺点? 用过氧化氢做氧化剂有何优越之处?
- (6) 最后一步能否用蒸干溶液的方法来提高产率?
- (7) 能否直接用 Fe^{3+} 制备 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$? 有无更佳制法?
- (8) 影响配合物稳定性的因素有哪些? 如何进行实验操作?
- (9) 三草酸合铁(III)酸钾见光易分解, 应如何保存?
- (10) 应根据哪种试剂的用量计算产率?

三草酸合铁(III)酸钾配阴离子电荷的测定中:

- (11) 如果交换后的流出速度过快, 对实验结果有何影响?
- (12) 滴定操作中, 影响 n 值的因素有哪些?

第五部分 物质的合成实验技术

概 述

物质的合成实验主要包括有机化合物的合成、分离、纯化与鉴定实验。其目的是使学生在化合物合成、分离、纯化、鉴定的过程中,通过实验操作、现象观察,再经思考、总结、归纳,形成对有机反应、有机化合物性质、结构等变化规律的认识,使这些认识在实验中反复检验,并得以升华。同时掌握实验技巧与方法,以此训练学生由实验提供的素材总结出系统的理论,为将来探索新的分子世界打下基础。

实验 14 乙酸乙酯的合成

一、目的要求

- (1) 了解酯的制备方法与操作。
- (2) 学会根据反应原理装备反应装置。
- (3) 掌握液体有机化合物的分离、提纯方法及蒸馏的原理与操作、萃取操作等。
- (4) 了解气相色谱的分析原理与应用

二、实验用品

1. 仪器

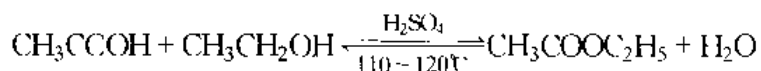
三口烧瓶(150 mL)、温度计(200℃)、滴液漏斗、蒸馏头、玻璃塞、直形冷凝管、接管、锥形瓶(200 mL)、分液漏斗、L 型玻璃管。

2. 药品

冰醋酸、质量分数为 95% 的乙醇、浓 H_2SO_4 、饱和 Na_2CO_3 溶液、饱和 CaCl_2 溶液、无水 K_2CO_3 、饱和食盐水。

三、实验原理和技术

在少量浓硫酸催化下,乙酸和乙醇反应生成乙酸乙酯:



酯化反应是一可逆反应。为了提高酯的产率,本实验采用加过量乙醇以及不断把反应中产生的水和酯蒸走的方法。在工业生产中,一般采用过量的乙酸,以使乙醇转化完全,

避免由于乙醇与水与乙酸乙酯形成二元或三元共沸物给分离带来麻烦

乙酸乙酯与水或乙醇形成的二元和三元共沸物的组成及沸点如下:

沸点/℃	组 成 /%		
	乙酸乙酯	乙醇	水
70.2	82.6	8.4	9.0
70.4	91.9		8.1
71.8	69.0	31.0	

由此可见,若洗涤不净或干燥不够,都使沸点降低,影响产率。因此,本实验把蒸馏得到的粗酯先经饱和 CaCl_2 溶液洗脱乙醇,再经干燥剂除水等程序。尽管如此,蒸馏得到的乙酸乙酯中仍含有一定量的乙醇和水。为鉴别产品的纯度,将产品进行气相色谱分析,根据色谱图分析各组分及其含量

四、操作步骤

在 150 mL 三口烧瓶中,加入 3 mL 乙醇,摇动下,慢慢加入 3 mL 浓 H_2SO_4 ,混合均匀后,加入几粒沸石,一侧口插入温度计到液面下,另一侧口连接蒸馏装置,中间口安装滴液漏斗(或分液漏斗),漏斗下端用橡皮管接一玻璃管,玻璃管下端是“L”型,并插入液面下(见图 V-1)。

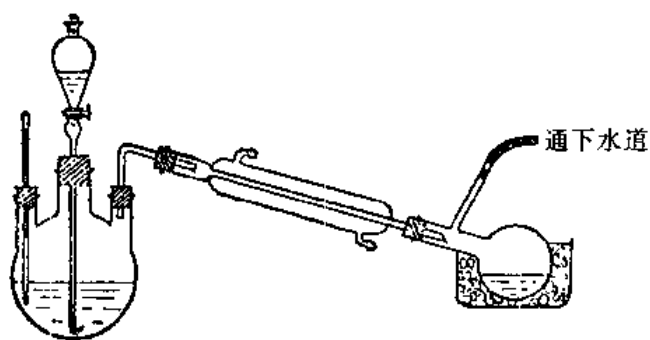


图 V-1 乙酸乙酯的合成装置

仪器装好后,在滴液漏斗(或分液漏斗)中装入 20 mL 乙醇和 14.3 mL 冰醋酸的混合液。再将三口烧瓶在电热套上或石棉网上加热到 $115 \sim 125^\circ\text{C}$ 时,慢慢将漏斗中的混合液滴加入烧瓶中,控制滴加速度,使之与生成的乙酸乙酯的馏出速度大致相等,以维持反应温度在 $115 \sim 125^\circ\text{C}$ 之间。滴加完毕后,保持同样温度,继续加热蒸馏直至无液体馏出为止,得粗乙酸乙酯。

反应完毕,在搅拌下,往粗乙酸乙酯中慢慢滴加饱和碳酸钠水溶液至无 CO_2 气体逸出为止,移入分液漏斗中,分出水层,用石蕊试纸检验酯层,若酯层仍呈酸性,再用饱和 Na_2CO_3 溶液洗涤,直到酯层不再呈酸性为止。分去水层,有机层用等体积饱和食盐水洗涤一次,再用等体积饱和 CaCl_2 溶液洗涤两次^①。每次均分去下层水层。从分液漏斗上口将乙酸乙酯倒入干燥的小锥形瓶内,加入无水 K_2CO_3 干燥^②,放置约 30 min,其间要间歇

振荡锥形瓶。

将干燥好的乙酸乙酯滤入干燥的 50 mL 蒸馏烧瓶中，装配蒸馏装置，水浴加热进行蒸馏，收集 73~80℃ 的馏分^[3]，并做气相色谱分析。

产量：14.5~16.5 g。

纯乙酸乙酯是只有果香的无色液体，沸点 77.2℃， d_4^{20} 0.901，折光率 n_D^{20} 1.3723

【附注】

①用饱和 CaCl_2 溶液洗涤时，振荡要充分，时间要长些

②也可用无水 MgSO_4 作干燥剂

③若蒸馏前不把乙酸乙酯中的乙醇和水除去，就会有较多的前馏分。若在此温度范围内产品不多，可重新洗涤、干燥处理一遍，再蒸馏。

五、思考题

- (1) 在本实验中 H_2SO_4 起什么作用？
- (2) 为什么要用过量的乙醇？
- (3) 粗乙酸乙酯中主要有哪些杂质？
- (4) 能否用浓 NaOH 溶液代替饱和 Na_2CO_3 溶液来洗涤粗乙酸乙酯？
- (5) 用饱和 CaCl_2 溶液能除去什么？此前为什么先要用饱和食盐水洗涤？可否用水代替？
- (6) 本实验若控温不当，温度过高，将可能会使哪些副产物含量增加？

六、附：乙酸乙酯的合成微型操作步骤

将 2 mL 无水乙醇和 1.5 mL 冰乙酸加入到 10 mL 圆底烧瓶中，再小心地加入 15 滴浓 H_2SO_4 （每加完一种试剂最好用玻璃塞塞住烧瓶口，以免挥发）。混合均匀后放入一粒沸石，装上直形冷凝管，在石棉网上小火加热，回流 20 min。装置如图 V-2 所示。

稍冷却后，装上微型蒸馏头，补加一粒沸石，水浴蒸馏。装置如图 V-3 所示。蒸馏过程，若承接阱内馏液较满时，可将体系稍冷后用长滴管将其吸至分液漏斗中。继续蒸馏至承接阱内再无馏液回流。



图 V-2 微型回流装置



图 V-3 微型蒸馏装置

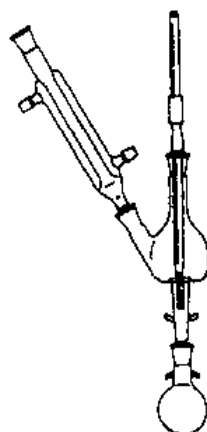


图 V-4 微型蒸馏装置

将约 2 mL 饱和 Na_2CO_3 溶液慢慢加入分液漏斗的馏出液中, 轻轻振摇, 旋转活塞放气, 静置分层后弃去下层液体, 酯层用石蕊试纸检验, 若仍呈酸性, 用饱和 Na_2CO_3 洗至中性, 弃去水层。酯层再用 2 mL 饱和食盐水洗涤一次, 2 mL 饱和 CaCl_2 溶液洗涤两次^①, 弃去下层水层。

取微型玻璃漏斗, 颈部塞上玻璃钉, 旋转玻璃钉至适当位置, 使其与玻璃漏斗之间不致有较大缝隙, 漏斗下接一干燥的 3 mL 圆底烧瓶, 并将 1 小角匙无水 MgSO_4 放在玻璃钉上^②, 然后将酯层从分液漏斗的上口倒入漏斗内, 让酯层与无水 MgSO_4 作用片刻, 再微轻开漏斗与圆底烧瓶的接口, 经干燥的乙酸乙酯即徐徐流入 3 mL 圆底烧瓶中。

在装有酯的 3 mL 圆底烧瓶中加入一粒沸石, 装上微型蒸馏头, 上口固定一支 100°C 水银温度计, 侧口装上微型直型冷凝管, 如图 V-4 所示, 水浴蒸馏, 收集 $73 \sim 78^\circ\text{C}$ 馏分(用长滴管吸至已称重的带玻璃塞干燥离心管中)。称重, 计算产率。

【附注】

①用饱和 CaCl_2 溶液洗涤时, 振荡要充分, 时间要长些。

②也可用无水 K_2CO_3 作干燥剂。

实验 15 苯甲酸的合成

一、目的要求

- (1) 了解苯甲酸合成的原理和方法。
- (2) 了解固体有机化合物的分离提纯方法。
- (3) 掌握回流、重结晶、测熔点等操作。

二、实验用品

1. 仪器

250 mL 圆底烧瓶、球形冷凝管、布氏漏斗、抽滤瓶、200 mL 烧杯、测熔点装置一套

2. 药品

甲苯、 KMnO_4 、浓 HCl 、 NaHSO_3 (固体)

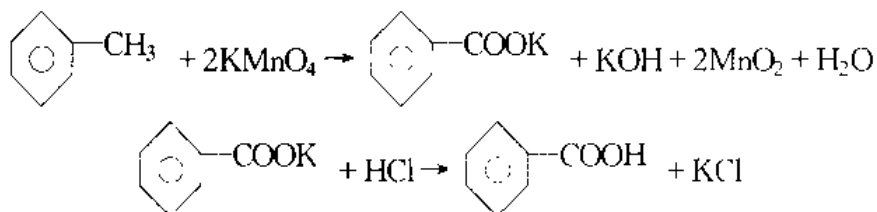
三、实验原理和技术

制备羧酸比较常用的方法有:

- (1) 将烯烃、醇、醛氧化。常用氧化剂为硝酸、重铬酸钠(钾)-硫酸、高锰酸钾、过氧化氢及过氧乙酸等。
- (2) 腈的水解。
- (3) 格氏试剂与 CO_2 作用。
- (4) 甲基酮的卤仿反应。
- (5) 利用乙酰乙酸乙酯或丙二酸二乙酯合成法。
- (6) 催化氧化法等。

而芳香族羧酸通常用芳香烃的氧化来制备。芳香烃的苯环比较稳定, 难以氧化, 而环

上的支链不论长短，在强氧化剂作用下，最后都变成羧基。本实验即用甲苯氧化制备苯甲酸：



四、操作步骤

在 250 mL 圆底烧瓶^①中加入 5.4 mL 甲苯、100 mL 水及 1~2 粒沸石，装上回流冷凝管，加热至沸。从冷凝管上口分批加入 8 g KMnO_4 ，并用 20 mL 水分次将粘附于冷凝管内壁的 KMnO_4 冲洗入瓶内。继续煮沸并间歇摇动烧瓶，回流反应 1 h^②。（见图 V-5）

将反应混合物趁热减压过滤^③，并用少量热水洗涤滤渣。合并滤液和洗涤液，用冰水浴冷却，然后用浓盐酸酸化，直到刚果红试纸变蓝，苯甲酸全部析出为止。抽滤，滤渣用少量冷水洗涤，挤压去水分，转移到表面皿上用蒸汽浴干燥，得苯甲酸粗品。

粗苯甲酸可用热水进行重结晶^④。烘干产品，得苯甲酸精品。称重，测熔点。

纯苯甲酸为无色针状晶体，熔点 122.4℃。易升华。

【附注】

①反应至甲苯层几乎消失，回流液不再出现油珠需 4~5 h。

②滤液若呈紫红色，可加入适量 NaHSO_3 使紫红色褪去，使之成为无色透明的溶液。若有沉淀则重新过滤。

③苯甲酸在某些温度下在 100 mL 水中的溶解度为：4℃，0.18 g；18℃，0.27 g；75℃，2.2 g。

五、思考题

- (1) 在氧化反应中，影响苯甲酸产量的主要因素有哪些？
- (2) 停止反应后为什么要趁热过滤？若滤液呈紫红色，为什么要加亚硫酸氢钠？
- (3) 还可以用什么方法来制备苯甲酸？
- (4) 精制苯甲酸除了用重结晶方法外，还可以用什么方法？

六、附：苯甲酸的合成微型操作步骤

(1) 用 1 mL 吸量管吸取 0.18 mL 甲苯，加入 10 mL 圆底烧瓶中，再加 6 mL 水，装上回流冷凝管，在石棉网上用酒精灯加热至微沸。从冷凝管上口分批加入 0.5 g KMnO_4 ，并时加摇荡。每加完一批都要等反应平缓后再加下一批，最后用约 1 mL 水将粘附于冷凝管内壁上的高锰酸钾冲入瓶内，继续回流，直至甲苯层消失，回流液中无明显油珠为止。

(2) 将反应混合物趁热过滤，并用少量热水洗涤滤渣。合并滤液与洗涤液，在冷水浴中冷却，用质量分数为 25% 的盐酸酸化，直至刚果红试纸变蓝，使晶体完全析出。



图 V-5 回流装置

(3) 将析出的苯甲酸用微型漏斗抽滤, 沉淀用少量冷水洗涤, 抽干、晾干, 得粗产品。称重, 计算产率。产品约 0.1 g, 产率约 50%。

实验 16 乙醚的合成

一、目的要求

- (1) 了解醚的制备方法及乙醚的制备原理与方法。
- (2) 熟练掌握液体有机化合物的分离提纯方法。
- (3) 学习低沸点化合物的蒸馏、萃取操作。

二、实验用品

1. 仪器

三口烧瓶(100 mL)、温度计(200℃)及套管、滴液漏斗(或分液漏斗)、75°弯管或蒸馏头、19°玻璃塞、直形冷凝管、真空接液管、50 mL 圆底烧瓶(或锥形瓶)、分液漏斗、玻璃漏斗。

2. 药品

质量分数为 95% 的乙醇、浓 H_2SO_4 、质量分数为 5% 的 NaOH 、饱和食盐水、饱和 CaCl_2 溶液、无水 CaCl_2 、沸石、食盐、冰。

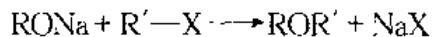
三、实验原理与技术

醚的主要用途是作溶剂。

醚的制法主要有两种, 一种是醇的脱水:

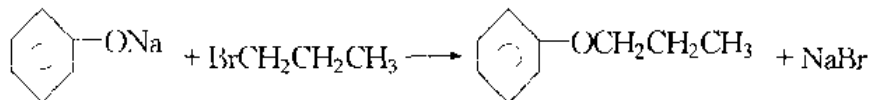


另一种是醇(酚)钠与卤代烃作用:



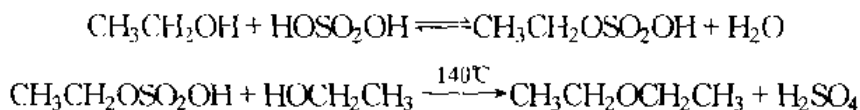
前一种方法主要用于由醇制取简单醚, 所用催化剂可以是硫酸、氧化铝、苯磺酸等。

后一种方法称为威廉森(Williamson, 英国)合成法, 主要用于合成混合醚, 特别是制芳基烷基醚时产率较高。

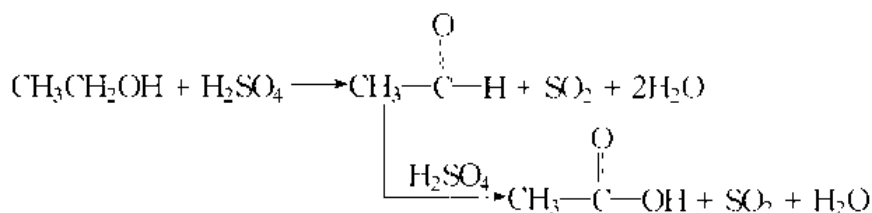
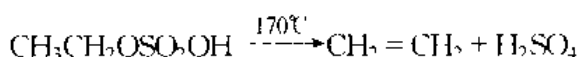


此法合成中, 由于卤代烷在与烷氧负离子这样较强的碱作用时往往伴随卤代烷的消除反应而得烯烃, 故卤代烷主要选用伯卤代烷。

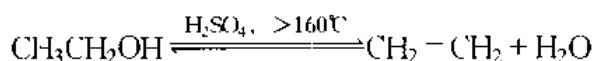
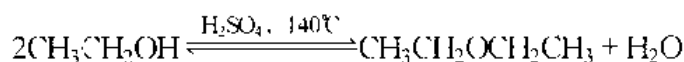
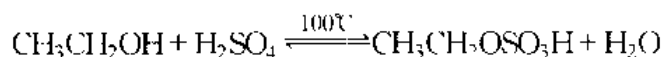
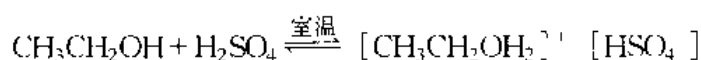
本实验采用前一种方法由乙醇脱水制乙醚。其主反应:



副反应:



此反应中, 由于醇与硫酸的作用, 随温度的不同, 生成不同的产物。如乙醇与硫酸在室温下生成铎盐; 在 100°C 时反应, 产物是硫酸氢乙酯; 在 140°C 时是乙醚; 在大于 160°C 时是乙烯:



因此, 制备时反应温度应严格控制。同时, 在此可逆反应中, 通常采用蒸出反应产物(水或醚)的方法, 使反应向有利于生成醚的方向进行。由于乙醚沸点(34.6°C)较低, 生成后即可立即从反应器中蒸出。

此外, 由于反应温度(140°C)比原料乙醇的沸点(78°C)高得多, 因此操作时可采用先将催化剂加热至所需温度, 然后再将乙醇直接加到催化剂中去的方法, 来避免乙醇未反应即被蒸出。

乙醚易挥发, 易燃, 与空气长期接触会发生自氧化反应, 生成过氧化物, 而过氧化物具有爆炸性等, 制备与使用时应注意安全。

四、操作步骤

用 100 mL 三口烧瓶装配如图 V-6 所示的实验装置^①。

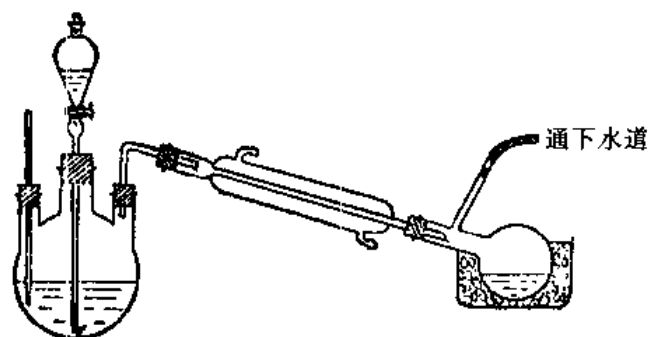


图 V-6 乙醚制备装置

取下三口烧瓶, 加入 10 mL 质量分数为 95% 的乙醇。在冷水浴冷却下, 边摇动烧瓶边慢慢地加入 10 mL 浓 H_2SO_4 , 再加入 2~3 粒沸石, 然后将烧瓶按原图装好。必须注意所有连接处必须严密不漏气^②。

在滴液漏斗中放 20 mL 质量分数为 95% 的乙醇。然后在电热套或石棉网上用小火慢慢加热烧瓶。当反应液温度升高到 140℃ 时, 开始滴加乙醇, 滴加速度为每秒钟 1~2 滴。保持反应温度在 135~140℃ 之间^[1]。控制火焰大小和滴加速度, 尽量使滴入乙醇和馏出乙醚的速度大致相等^[2]。加完乙醇后, 再继续加热数分钟, 直到没有馏分蒸出为止。

把馏出液倒入分液漏斗中, 分别用预先用冰水冷却的等体积的质量分数为 5% 的 NaOH 溶液、5 mL 饱和食盐水^[3]、等体积的饱和 CaCl_2 溶液洗涤。将洗涤后的上层醚层倒入干燥的小锥形瓶中, 加 2~3 g 块状无水 CaCl_2 干燥^[4]。通过长颈漏斗把乙醚用倾泻法倒入 30 mL 蒸馏瓶中, 加入 2~3 粒沸石, 装配好普通蒸馏装置, 用真空尾接管连接置于冰浴中的锥形瓶作接受器, 用热水浴^[5]进行蒸馏, 收集 33~35℃ 的馏分^[6]。切勿蒸干^[7]。

产量为 6~7 g。

纯乙醚为无色液体, 沸点 34.5℃、 d_4^{20} 0.7138, 折光率 n_D^{20} 1.3526。

【附注】

①为了便于观察温度, 要求在仪器装配好后, 使温度计上 135~145℃ 读数的位置处于瓶口塞之上。中间一孔插入一根末端呈钩形的玻璃导管, 导管在瓶外通过橡皮管与滴液漏斗相连。在蒸馏瓶的支口上连接一根长橡皮管, 以便将密度比空气大的乙醚蒸气排出室外。蒸馏瓶用冰水浴冷却。

②乙醚很易挥发并着火。乙醚蒸气与空气的混合物在一定比例范围遇火易爆炸, 故需特别注意安全问题。

③如果没有滴液漏斗, 也可用分液漏斗代替, 但加料时必须注意控制好加料速度。

④温度超过 145℃ 时, 容易有乙烯生成。但温度低于 130℃ 则反应甚慢。

⑤此时反应效果甚佳。若滴加乙醇过快, 则有部分乙醇来不及反应而被蒸出, 并使反应温度下降。

⑥用饱和食盐水洗去残留在粗乙醚中的碱液, 以免用饱和 CaCl_2 溶液洗涤时析出 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 沉淀。用饱和食盐水洗涤, 可以降低乙醚在水中的溶解度, 减少洗涤过程的损失。

⑦ CaCl_2 除作为干燥剂除掉水分外, 还可和乙醇形成配合物, 除去残留的乙醇。

⑧必须用热水浴蒸馏乙醚, 并且在实验室中也不得有明火。

⑨乙醚与水形成共沸物(沸点 34.15℃, 含水 1.26%)。馏分中还含有少量乙醇, 故沸程较长。

⑩目的是防止可能残留的过氧化物过热而引起爆炸。

五、思考题

(1) 在反应装置中, 为什么玻璃导管的钩形口应浸于反应液中? 但又不宜伸入液面太深?

(2) 粗制乙醚中有哪些杂质? 实验中如何把这些杂质一一除去?

(3) 为什么要用 CaCl_2 作干燥剂? 作用时间太短会有什么坏处?

实验 17 乙酰水杨酸的合成(半微量)

一、目的要求

(1) 了解羧酸衍生物醇解生成酯的一般原理和方法。

(2) 了解乙酰水杨酸的制备原理及实验技巧。

(3) 了解固体有机化合物的分离提纯方法, 熟练掌握水浴加热、重结晶、测熔点等操作。

二、实验用品

1. 仪器

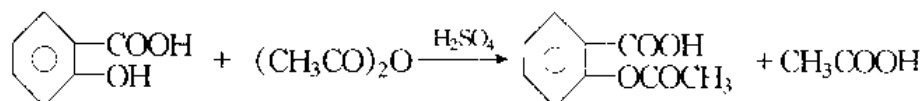
50 mL 锥形瓶、滴管、抽滤瓶、布氏漏斗、100℃ 水银温度计 2 支、150 mL 烧杯、100 mL 烧杯、表面皿。

2. 药品

水杨酸、乙酸酐、饱和碳酸氢钠、质量分数为 1% 的 FeCl_3 、浓 H_2SO_4 、浓 HCl 、质量分数为 40% 的乙醇。

三、实验原理和技术

水杨酸是一个具有双官能团的化合物，一个是酚羟基、一个是羧基。羟基和羧基都可以发生酯化反应，当与乙酸酐作用时就可以得到乙酰水杨酸即阿司匹林。



阿司匹林是一种非常普通的治疗感冒的药物，有解热止痛的作用。

在生成阿司匹林的这个反应中，因为水杨酸本身具有两个不同的官能团，它们分别都可酯化外，还可形成少量的高分子聚合物，特别在较高温时，从而造成产物的不纯，为了除去这部分杂质，可使乙酰水杨酸变成钠盐，利用高聚物及羧基被酯化的产物不溶于水的特点将它们分开，以达到分离的目的。至于反应进行得完全与否，可以用三氯化铁进行检测，因水杨酸分子中含有一个酚羟基，故未反应的水杨酸可与 FeCl_3 水溶液形成深紫色的溶液。纯净的阿司匹林不会产生紫色。

四、操作步骤

在 50 mL 干燥锥形瓶里将 2 g 干燥的水杨酸和 5 mL 的新蒸乙酸酐混合均匀。随后向混合物中逐滴加入 3 滴浓硫酸，每加一滴充分摇动锥形瓶。反应开始时会放热。若烧瓶不变热，则再向混合物中加一滴浓 H_2SO_4 。当觉察到热效应时，即将反应混合物放到 50℃ 水浴中保温，并时加振摇，使完全溶解，然后保持瓶内温度为 70℃ 左右 10 min，使反应完全。待反应混合物稍冷后，在不断搅拌下倒入 50 mL 冷水中，然后用冰水冷却约 10 min，直至结晶完全析出为止。抽滤，用少量冰水洗涤两次，得粗产品。

将粗产品放入 150 mL 烧杯中，边搅拌边加入 25 mL 饱和 NaHCO_3 溶液，加完后继续搅拌几分钟，直至无 CO_2 气泡产生为止。用布氏漏斗过滤，并用 5 mL 水冲洗漏斗，将滤液合并，倾入预先盛有 3~5 mL 浓 HCl 和 10 mL 水的烧杯中，搅拌均匀，即有乙酰水杨酸沉淀析出。冰浴中冷却，使晶体完全析出后，抽滤，将结晶移至表面皿上干燥，称重、计算产率；测定熔点。

产品中的杂质^①可用质量分数为 1% 的 FeCl_3 检验。为得到更纯的产品，可用质量分数为 40% 的乙醇进行重结晶^②。烘干，称重，再测熔点^③及检验杂质。

乙酰水杨酸为针状晶体，熔点为 135~136℃。

【附注】

①此时粗品中的杂质主要为未反应的水杨酸。取少量结晶于白色点滴板中，加入质量分数为 95% 的乙醇和蒸馏水 2 滴，再加入 1 滴质量分数为 1% 的 FeCl_3 试剂，若产品不纯净，此时溶液呈紫色。

②重结晶操作见第三部分。重结晶时，溶解过程温度不宜超过 70°C ，亦不应加热过久，以免乙酰水杨酸部分分解。

③测定熔点的操作见第一部分。乙酰水杨酸易受热分解，因此熔点不是很明显，它的分解温度为 $128 \sim 135^\circ\text{C}$ 。测定熔点时，可先将溶液加热至 120°C 左右，然后放入样品测定。

五、思考题

(1) 投料时为什么反应器及水杨酸须是干燥的，乙酸酐须是新蒸的(收集 $139 \sim 140^\circ\text{C}$ 的馏分)?

(2) 为什么反应时须保持瓶内温度为 70°C 左右而不宜过高? 否则会有何后果?

(3) 进行水杨酸的乙酰化时，加入 H_2SO_4 的目的是什么? H_2SO_4 加入过快、过多会有什么后果?

(4) 反应中产生的副产物是什么? 如何将产品与副产品分开?

(5) 对比重结晶前后测熔点及杂质检验结果说明阿司匹林做成药片之前，为什么必须将其进行几次再结晶?

(6) 你能否通过闻味鉴别一瓶阿司匹林是否变质?

实验 18 正溴丁烷的合成**一、目的要求**

- (1) 了解卤代烃的制备原理与方法。
- (2) 熟练掌握回流、萃取、蒸馏等操作。
- (3) 了解液体有机化合物的分离、提纯方法。
- (4) 了解有害尾气的吸收处理及气体吸收装置的安装与使用。

二、实验用品**1. 仪器**

- (1) 回流装置：100 mL 圆底烧瓶、回流冷凝管；
- (2) 气体吸收装置：弯管塞、玻璃漏斗、与玻璃漏斗直径匹配的烧杯；
- (3) 蒸馏装置：用 30 mL 蒸馏烧瓶；
- (4) 分液漏斗。

2. 药品

正丁醇、无水¹¹NaBr、浓 H_2SO_4 、质量分数为 10% 的 Na_2CO_3 、无水 CaCl_2 、沸石、质量分数为 5% 的 NaOH 水溶液、 NaHSO_3 水溶液

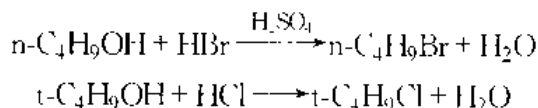
三、实验原理和技术

卤代烃是一类重要的有机合成中间体和重要的有机溶剂。在以醇为原料的有机合成

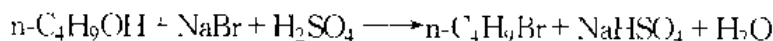
中, 卤代烃起着桥梁的作用, 因为 $-X$ 是较 $-OH$ 更易离去的基团, 所以卤代烃可以发生许多醇不能发生的反应。例如, 在无水乙醚中, 由卤代烃和镁制备的 Grignard 试剂, 可以和醛、酮等羰基化合物及 CO_2 反应, 制备各种不同结构的醇和羧酸。

卤代烃的合成通常采用以下几种方法:

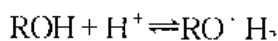
(1) 醇和氢卤酸反应



卤化反应的速度随所用氢卤酸与醇的结构不同而改变。一般是: $HI > HBr > HCl$; $R_3COH > R_2CHOH > RCH_2OH$ 。通常也采用醇与浓硫酸和氢卤酸盐反应, 本实验即是如此:

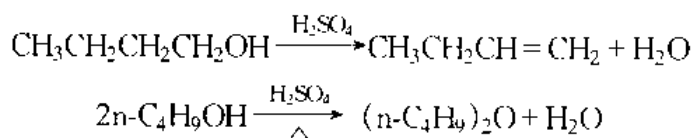


反应在酸性介质中, 开始进行时, 醇首先质子化, 使原来较难离去的基团 $-OH$ 变成较易离去的基团 $-OH_2^+$:

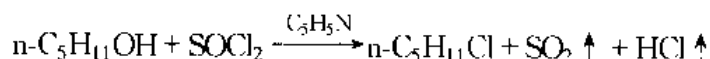


亲核试剂 X^- 对于底物 RO^+H_2 的反应是按 S_N1 或 S_N2 机理进行的, 这主要取决于醇的结构, 即一级醇主要按 S_N2 机理进行, 三级醇按 S_N1 机理进行。

必须注意, 与取代反应同时存在的是消除反应, 对于三级醇、二级醇还存在着分子重排反应。因此针对不同的反应对象, 可能存在着醚、烯烃或重排的副产物, 本实验即存在两个主要的副反应:

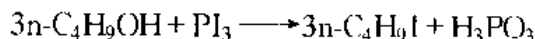


(2) 醇和氯化亚砷($SOCl_2$)反应



此方法是制备氯代烷的好方法, 具有无副反应、产率高、纯度好等优点, 产物除氯代烷外都是气体, 因而便于提纯。

(3) 醇和卤化磷反应



常用的卤化磷有 PCl_3 、 PCl_5 、 PBr_3 、 PI_3 , 后两者通常采用在红磷存在下加溴或碘而制得。

(4) 烯烃和卤素加成制备邻碳二卤代烷。

(5) 卤素对烯丙基型及苯甲型化合物 α -H 的取代, 等等。

四、操作步骤

在 100 mL 圆底烧瓶中放入 6.2 mL 正丁醇、8.3 g 研细的无水溴化钠^①和 1~2 粒沸石。烧瓶上装一回流冷凝管。在一个小锥形瓶内放入 10 mL 水, 将瓶放在冷水浴中冷却, 一边摇荡, 一边慢慢加入 10 mL 浓 H_2SO_4 。将稀释的硫酸分 4 次从冷凝管上端加入烧瓶, 每次都要充分振荡烧瓶, 使反应物混合均匀。在冷凝管上口用弯管塞连接一气体吸收装

置,用质量分数为5%的NaOH水溶液做吸收剂。如图V-7所示,在石棉网上或电热套中,小心加热,保持微沸回流30min^①。

反应完成后,将反应物冷却5min;卸下回流冷凝管和酸气吸收装置,补加1~2粒沸石,改装成蒸馏装置,蒸出正溴丁烷。仔细观察馏出液,直到蒸出液清亮后,再蒸馏至没有油滴为止^②。

粗蒸馏液中除正溴丁烷外,常含有下列化合物:水、正丁醚、正丁醇,可能还有一些溶解的丁烯,液体还可能由于混有少量溴而带颜色,溴是硫酸氧化溴化氢而产生的。

将粗蒸馏液移入小分液漏斗中,将有机相^③从下面放入一个干燥的锥形瓶中,然后用3mL浓H₂SO₄分两次加入瓶内,每次都要充分振荡锥形瓶。如果混合物发热,可用冷水冷却。将混合物慢慢倒入干燥的分液漏斗中,静置分层,放出下层的浓H₂SO₄。油层依次用10mL水^④、5mL质量分数为10%的Na₂CO₃溶液和10mL水洗涤一次。将粗的正溴丁烷倒入干燥的小锥形瓶中,加1~2g黄豆粒大小的无水氯化钙干燥,塞好塞子放置约15min,期间要间歇振荡锥形瓶,直到液体澄清为止。

将干燥好的液体过滤到干燥的30mL圆底烧瓶中,投入1~2粒沸石,在石棉网上或电热套中小火加热蒸馏,收集99~104℃的馏分。

纯正溴丁烷为无色透明液体,沸点101.6℃, d_4^{20} 1.275,折光率 n_D^{20} 1.4399。

【附注】

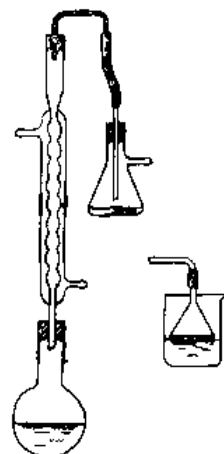
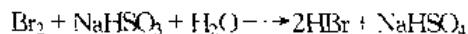
①如用多结晶水的溴化钠(NaBr·2H₂O),可按物质的量换算,并相应地减少加入的水量。

②回流时间太短,则反应物中残留正丁醇量增加,但将回流时间继续延长,产率也不能再提高多少。加热过程,体系变红是有溴游离出来的缘故。

③用装有3~5mL水的试管,接收几滴蒸馏液,仔细观察有无油珠。粗正溴丁烷约7mL。

④馏出液分为两层,通常下层为粗正溴丁烷(油层),上层为水。若未反应的正丁醇较多,或因蒸馏过久而蒸出一些氢溴酸恒沸物,则液层的密度发生变化,油层可能悬浮或变为上层。如遇此现象,可加水稀释使油层下沉。

⑤在此水洗之后,若油层仍呈红色,系含有游离溴。此时可用溶有少量NaHSO₃的水溶液洗涤以除去溴,其反应方程式为



图V-7 正溴丁烷的合成装置

五、思考题

(1) 加料时,各原料加入顺序有何讲究?可否先使NaBr和浓H₂SO₄混合,然后再加正丁醇和水?为什么?

(2) 反应时H₂SO₄的浓度太高或太低会有什么结果?

(3) 试说明各步洗涤的作用。

(4) 写出无水CaCl₂吸水后所起化学变化的反应式,为什么在蒸馏前一定要将它过滤掉?

剂溶液, 约在 20 min 内加完。注意滴加速度, 使分馏柱顶部温度不超过 78°C 。同时, 生成的正丁醇不断馏出。在加料时要注意温度变化, 控制柱顶温度不低于 71°C , 而又不高于 78°C 。

当氧化剂全部加完后, 继续用小火加热 15~20 min, 收集所有在 95°C 以下馏分, 得粗品。

将此粗品倒入分液漏斗, 分去水层。把上层的油状物倒入干燥的小锥形瓶中, 加入 1~2 g 无水硫酸镁或无水硫酸钠干燥之。

将干燥好的澄清透明粗品过滤入 30 mL 圆底烧瓶中, 投入 1~2 粒沸石, 安装好蒸馏装置。在石棉网上缓慢加热蒸馏, 收集 $70\sim 80^{\circ}\text{C}$ 的馏出液。继续蒸馏, 收集 $80\sim 120^{\circ}\text{C}$ 的馏分以回收正丁醇。

纯正丁醛为无色透明液体, 沸点 75.7°C , $d_4^{20} 0.817$, 折光率 $n_D^{20} 1.379$ 。

【附注】

①氧化反应是放热反应, 温度过高以及产物正丁醛在体系中停留时间过长都将增加其被强氧化剂进一步氧化成羧酸的副反应。

②正丁醛和水一起蒸出。接受瓶要用冰浴冷却。正丁醛和水形成二元恒沸混合物, 其沸点为 68°C , 恒沸物含正丁醛 90.3%。正丁醇和水也形成二元恒沸物, 其沸点为 93°C , 恒沸物含正丁醇 55.5%。

③绝大部分正丁醛应在 $73\sim 76^{\circ}\text{C}$ 馏出。正丁醛应保存在棕色的玻璃磨塞瓶内。

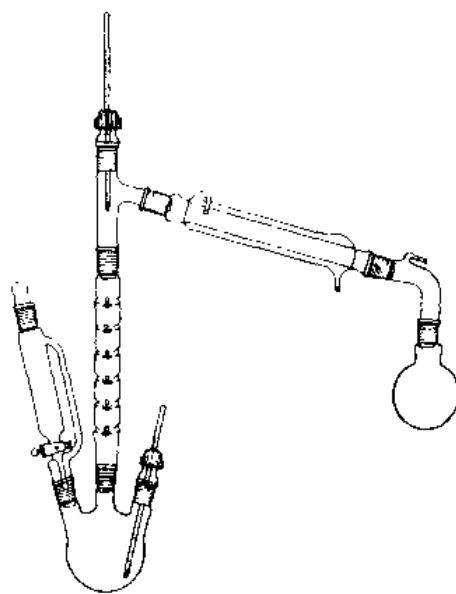


图 V-8 正丁醇的合成装置

五、思考题

- (1) 制备正丁醛有哪些方法?
- (2) 为什么本实验中正丁醛的产率低?
- (3) 反应混合物的颜色变化说明什么?
- (4) 为什么采用无水硫酸镁或无水硫酸钠作干燥剂?

实验 20 邻、对硝基苯酚的合成

一、目的要求

- (1) 了解硝化反应原理。
- (2) 了解邻、对位硝基苯酚的分离、提纯原理与操作。
- (3) 了解水蒸气蒸馏原理及操作。

二、实验用品

1. 仪器

500 mL 长颈圆底烧瓶、小烧杯、滴液漏斗、水蒸气蒸馏装置、大烧杯。

2. 药品

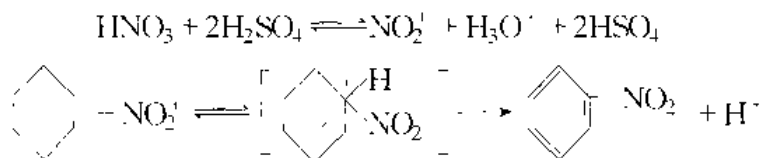
浓 H_2SO_4 、硝酸钠、苯酚、浓盐酸、活性炭、质量分数为 2% 的稀盐酸

三、实验原理和技术

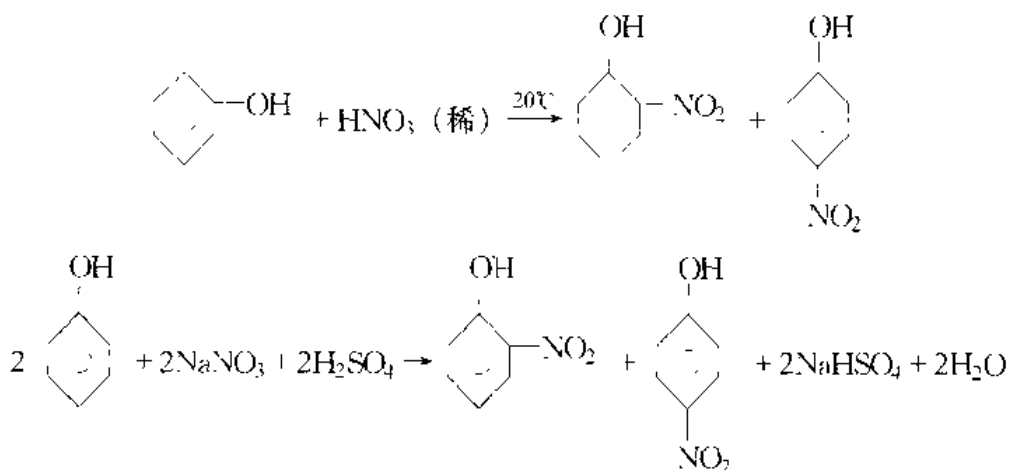
硝化反应是芳香族化合物重要而典型的亲电取代反应之一。

芳香族硝基化合物一般是由芳香族化合物直接硝化制得的。根据被硝化物的活性，可利用稀硝酸、浓硝酸或浓硝酸和浓硫酸的混合酸来进行硝化。

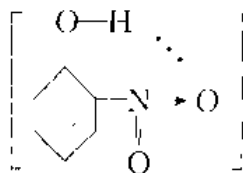
芳香族化合物的硝化反应，以苯的硝化为例，它是按下面历程进行的：



因此，硝化反应的速率和其他芳香族亲电子取代反应一样，要受芳环上已有取代基的影响，芳环上已有间位定位基，使硝化反应难于进行，因此可以控制在一元硝化阶段。如果要在苯环上引入第二个硝基，就需要更为强烈的反应条件。通常使用发烟硝酸和浓硫酸的混酸作为硝化试剂，同时反应温度也需提高。相反，芳环上如已有了第一类取代基（邻对位定位基），使硝化反应容易进行。如苯酚的硝化比苯容易得多，只需稀硝酸，在室温下就可以顺利进行。



苯酚硝化后得到的产物是一个邻硝基苯酚和对硝基苯酚的混合物。由于邻硝基苯酚通过分子内的氢键能形成螯环



沸点比对位的低，同时在沸水中的溶解度比对位的小得多，易随水蒸气挥发，因此可借水

蒸气蒸馏将两异构物分升

四、操作步骤

在 500 mL 长颈圆底烧瓶中, 放置 60 mL 水, 慢慢加入 21 mL 浓 H_2SO_4 及 23 g 硝酸钠^①, 将烧瓶置于冰水浴中冷却。在小烧杯中称取 14.1 g 苯酚^②, 并加入 4 mL 水, 温热搅拌至溶, 冷却后倒入滴液漏斗中。在振摇下自滴液漏斗往烧瓶中逐滴加入苯酚水溶液, 保持反应温度在 $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 之间^③。滴加完后, 放置半小时, 并时加振荡, 使反应完全。此时得到黑色焦油状物质, 用冰水冷却, 使油状物成固体。小心倾去酸液, 油层再用水以倾泻法洗涤数次^④, 尽量洗去剩余的酸液。将油层进行水蒸气蒸馏(装置如图 V-9 所示), 直至冷凝管无黄色油滴馏出为止^⑤。馏液冷却后粗邻硝基苯酚迅速凝成黄色固体, 抽滤收集后, 干燥、称重并测其熔点。再用乙醇-水混合溶剂^⑥重结晶, 可得亮黄色针状晶体 4 ~ 4.5 g (产率为 19% ~ 22%), 熔点为 45°C 。

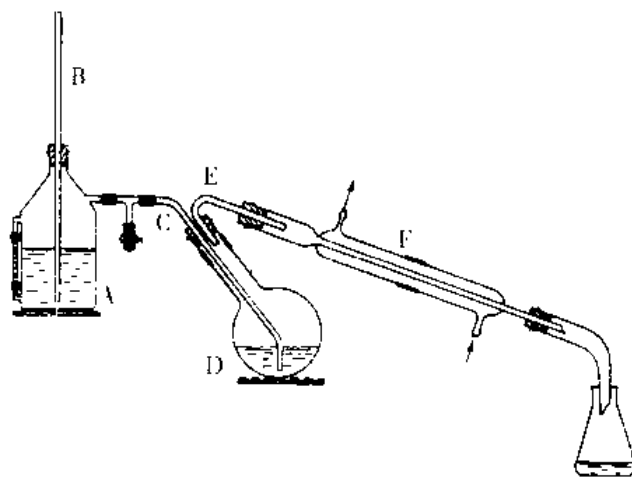


图 V-9 水蒸气蒸馏装置

A—水蒸气发生器; B—安全管; C—水蒸气导管; D—长颈圆底烧瓶; E—馏出液导管; F—冷凝管

在水蒸气蒸馏后的残液中, 加水至总体积约为 150 mL, 再加入 10 mL 浓盐酸和 1 g 活性炭, 加热煮沸 10 min, 趁热过滤。滤液再用活性炭脱色一次。将两次脱色后的滤液冷却使粗对硝基苯酚立即析出。抽滤收集, 约 5 ~ 6 g, 用质量分数为 2% 的稀盐酸重结晶, 熔点为 114°C , 产量为 3.5 ~ 4 g (产率为 17% ~ 19%)。

纯的邻硝基苯酚为亮黄色针状晶体, 其熔点为 $45.3 \sim 45.7^\circ\text{C}$, 对硝基苯酚为无色针状晶体, 其熔点为 $114.9 \sim 115.6^\circ\text{C}$ 。

【附注】

①硝化试剂除用硝酸钠(钾)与硫酸的混合物外, 也可用稀硝酸。前者可减少苯酚被氧化的可能性, 增加收率。

②苯酚室温时为固态(熔点 41°C), 可用温水浴温热熔化, 加水可降低苯酚的熔点, 使呈液态, 有利于反应。苯酚对皮肤有较大的腐蚀性, 如不慎弄到皮肤上, 应立即用肥皂和水冲洗, 最后用少许乙醇擦洗至不再有苯酚味。

③由于苯酚与酸不互溶, 故须不断振荡使其充分接触, 达到反应完全, 同时可防止局部过热现象。反应温度超过 20°C 时, 硝基苯酚可继续硝化或被氧化, 使产量降低。若温度较低, 则对硝基苯酚所占比

例有所增加

④最好将反应瓶放入冰水浴中冷却，则油状物凝成黑色固体，并有黄色针状晶体析出，这样洗涤就较方便。若有酸液残余，则在水蒸气蒸馏过程中，由于温度升高，而使硝基苯酚进一步硝化或氧化。

⑤水蒸气蒸馏时，往往由于邻硝基苯酚的晶体析出而堵塞冷凝管。此时必须调节冷凝水，让热的蒸汽通过使其熔化，然后再慢慢开大水流，以免热的蒸汽使邻硝基苯酚伴随逸出。

⑥先将粗邻硝基苯酚溶于热的乙醇(40~45℃)中，过滤后，滴入温水至出现混浊。然后在温水浴(40~45℃)温热或滴入少量乙醇至清，冷却后即析出亮黄色针状的邻硝基苯酚。

五、思考题

- (1) 本实验有哪些可能的副反应？如何减少这些副反应的产生？
- (2) 水蒸气蒸馏的基本原理是什么？被提纯的物质应具备哪些条件才能采用此法来加以纯化？为什么邻和对硝基苯酚可采用水蒸气蒸馏来加以分离？
- (3) 在重结晶邻硝基苯酚时，为什么温热后常易出现油状物？如何使它消失？后来在滴加水时，也常会析出油状物，应如何避免？
- (4) 为什么在纯化固体产物时，总是先用其他方法除去副产物、原料和杂质后，再进行重结晶来提纯？反应完成后直接用重结晶来提纯行吗？为什么？

实验 21 苯甲醛歧化制备苯甲酸和苯甲醇及产物的分离纯化(设计实验)

一、目的要求

- (1) 通过实验进行科学研究，解决实际问题，从而培养独立思考、分析问题和解决问题的能力。
- (2) 了解康尼查罗反应的原理。
- (3) 运用学过的有机混合物的分离、提纯原理与方法以及实验技术，设计出经济合理的分离、提纯歧化混合产物中两个主要产物——苯甲酸与苯甲醇的试验方案，制备出合格产品。
- (4) 综合训练有机混合物的分离提纯的基本操作。

二、实验内容

(1) 在 125 mL 锥形瓶中，放入 11 g 氢氧化钠和 11 mL 水，振荡使成溶液。冷却至室温。在振荡下，分批加入 13.2 g 新蒸馏过的苯甲醛，每次约加 3 mL；每加一次，都应塞紧瓶塞，用力振荡，使反应物充分混合。若温度过高，可适时地把锥形瓶放入冷水浴中冷却。最后成为白色糊状物，放置 24 h 以上。

(2) 反应物中加入 40~45 mL 水，微热，搅拌，使之溶解。

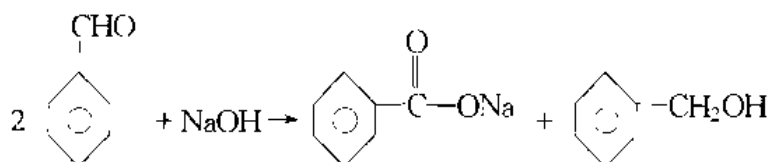
(3) 通过查阅资料，提出把这个混合物分离成固体苯甲酸与液体苯甲醇，并得到相对较纯产品的操作要点，其中包括基本流程的选定，除杂提纯和产品检验方法以及所选试剂、仪器设备等，列出详细的所需药品和仪器的清单提交指导教师。

(4) 在教师指导下，独立完成实验，要有实验步骤、实验记录和实验数据处理过程，

并对操作过程中碰到的问题及实验结果进行分析与研究,得出结论。不管是成功或失败,都要有实事求是的科学态度。

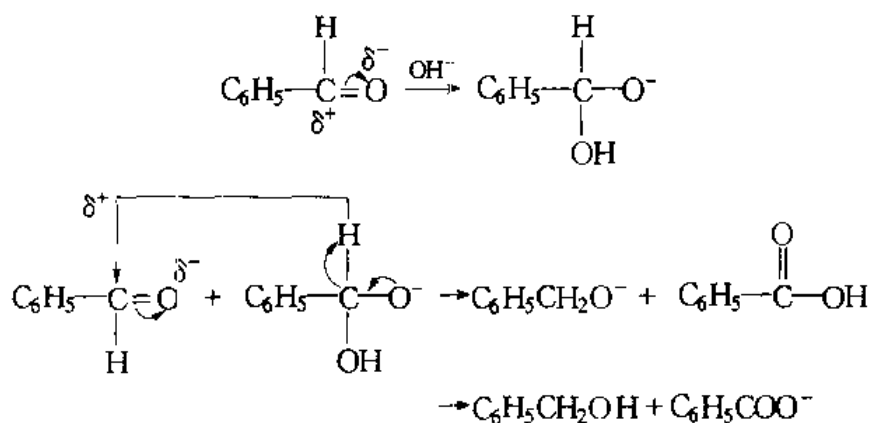
三、实验指导

(1) 康尼查罗(Cannizzaro, 意大利)反应是指无 α -H 的醛类在浓的强碱溶液作用下进行的自身的氧化还原反应,一分子醛被氧化成酸,另一分子醛被还原成醇:



故此反应也称为歧化反应。

(2) 此反应被认为是经过下列步骤进行的: OH^- 和一分子的醛上的羰基进行亲核加成,碳原子带有电荷,排斥电子的能力大大加强,使碳上的氢带有一对电子以氢负离子的形式转移到另一分子醛的羰基碳原子上:



甲醛也无 α -H, 也能进行康尼查罗反应;且由于甲醛在醛类中还原能力最强,故若它与其他不含 α -H 的醛混合发生交叉的康尼查罗反应时,总是自身被氧化成甲酸。

(3) 有机混合物的分离是有机化学工作者经常接触到的一个问题。本实验的分离可以利用待分离化合物的极性差异作基础,而这种极性的差异可以通过一些简单的转化(如生成盐)而导致。一旦这必要的极性差异确立后,分离便可通过萃取或水蒸气蒸馏来实现。

(4) 两个主要产物分离后,再分别根据各自的理化性质进行进一步的纯化。

(5) 纯化后的产品的初步检定亦可根据测定它的一些物理常数来进行。

(6) 纯苯甲酸为无色针状晶体,熔点为 122.4°C , 沸点为 205.4°C , 折光率 $n_D^{20} 1.5396$, $d_4^{20} 1.045$ 。

第六部分 验证性实验技术

概 述

验证性实验是化学实验的重要组成部分,用以验证化学的基本理论及物质的重要化学性质,使课堂上讲授的理论和概念得到验证、巩固和充实。它不仅能使理论知识形象化,并且能说明这些理论和规律在应用时的条件、范围和方法,适当地扩大知识面。

实验 22 常见无机离子的鉴定

一、目的要求

- (1) 学习和掌握常见无机离子的鉴定反应和鉴定方法。
- (2) 掌握常量和半微量定性分析的基本操作技术。

二、实验用品

1. 仪器

800 型离心机、离心管、毛细滴管、试管、附有滴管的试管塞、水浴箱、点滴板、滤纸、微坩埚、小表面皿、铂丝(或镍铬丝)。

2. 药品

Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 AsO_4^{3-} 、 AsO_3^{3-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 CN^- 、 SCN^- 等 27 种离子试液、固体 NaCl 试样(研细)、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 、 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 、浓 HCl 、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 、 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 、浓 HNO_3 、 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 、浓 H_2SO_4 、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 、 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水、 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水、浓氨水、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc 、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NH_4Ac 、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2S 、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{HAc}\cdot\text{NaAc}$ 缓冲溶液、质量分数为 2% 的 NH_4SCN 、饱和 NH_4SCN 溶液、质量分数为 10% 的 K_2CrO_4 、质量分数为 5% 的 AgNO_3 、质量分数为 17% 的 AgNO_3 、饱和 AgNO_3 、银氨溶液、饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液、质量分数为 1% 的 CuSO_4 、质量分数为 3% 的 CuSO_4 、质量分数为 0.02% 的 CoCl_2 、质量分数为 25% 的 FeSO_4 、硫酸亚铁晶粒、质量分数为 10% 的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、固体铋酸钠、重铬酸钾粉末、无砷锌粉、 $\text{KI}\cdot\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液、 $\text{I}_2\text{-KI}$ 溶液、质量分

数 10% KI-淀粉溶液、 Na_2CO_3 -酚酞试剂、钼酸铵试剂、醋酸铀酰锌试剂、奈斯勒试剂、质量分数为 1% 的铝试剂、质量分数为 0.5% 的碱性镁试剂、 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 试剂、质量分数为 10% 的 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、质量分数为 10% 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、质量分数为 8% 的 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 、质量分数为 3% 的四苯硼钠、质量分数为 0.5% 的玫瑰红酸钠、质量分数为 0.1% 的茜素磺酸钠、质量分数为 2% 的亚硝酰铁氰化钠、质量分数为 2% 的邻二氮菲、质量分数为 0.1% 的双硫脲的 CCl_4 溶液、质量分数为 0.5% 的二硫代乙二酰胺的乙醇溶液、质量分数为 1% 酚酞的乙醇溶液、质量分数为 1% 二苯胺基脲的乙醇溶液、戊醇、苯胺、联苯胺、 α -萘胺、对氨基苯磺酸。

三、实验原理

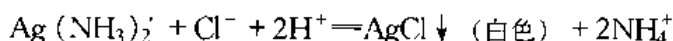
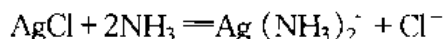
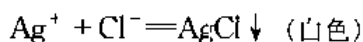
常见的无机离子有 20 多种，包括阳离子和阴离子，这些离子与指定的试剂反应并发生指定的现象，据此判断某种离子是否存在，这叫做离子的鉴定。通常，鉴定反应发生的现象有沉淀的生成或溶解、溶液颜色的改变、气体的生成等 3 种。应该提出，鉴定反应必须在一定的条件下进行。这些条件包括溶液的浓度、酸度、温度及溶剂、催化剂等。如果反应的条件不同，预期的反应就不能发生或发生其他不同的反应，因而结论就不一样。

四、操作步骤

1. Ag^+ 离子的鉴定

(1) 氨配离子酸化法

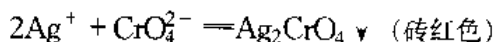
Ag^+ 与 Cl^- 反应生成白色的 AgCl 沉淀，沉淀与 NH_3 生成 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 而溶解，酸化后，又重新生成白色沉淀



取 3 滴 Ag^+ 离子试液于离心管中，逐滴加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 至沉淀完全。在水浴中加热，趁热离心沉降。用毛细滴管吸出清液，然后逐滴加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水至沉淀全部溶解。取这清液 1 滴于点滴板上，加 1 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 酸化，有白色沉淀生成，表示有 Ag^+ 离子存在。

(2) 铬酸钾法

Ag^+ 与 CrO_4^{2-} 在 HAc 溶液中反应，生成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀

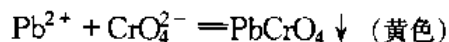


取 1 滴 Ag^+ 离子试液于滤纸上，加 1 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 1 滴质量分数为 10% 的 K_2CrO_4 ，有砖红色斑点产生，表示有 Ag^+ 离子存在。

2. Pb^{2+} 离子的鉴定

(1) 铬酸钾法

Pb^{2+} 与 CrO_4^{2-} 在 HAc 溶液中反应，生成黄色的 PbCrO_4 沉淀

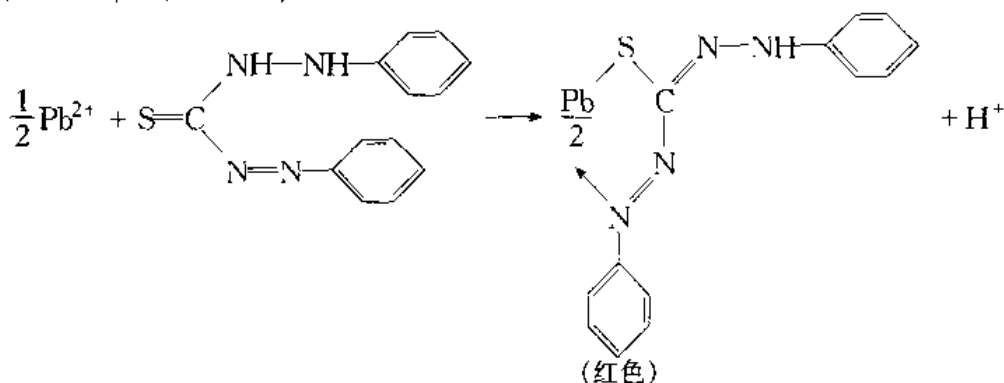


取 1 滴 Pb^{2+} 离子试液于点滴板上，加 1 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 1 滴质量分数为 10% 的

K_2CrO_4 , 有黄色沉淀生成, 表示有 Pb^{2+} 离子存在。

(2) 双硫脲法

双硫脲又叫 1,5-二苯硫代卡巴脲, 它能在中性或弱碱性溶液中与 Pb^{2+} 生成红色的螯合物, 溶于 CCl_4 中, 使 CCl_4 层呈红色。



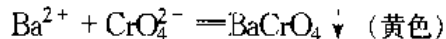
双硫脲的 CCl_4 溶液是绿色的, 它与铅盐的水溶液混合摇匀后, CCl_4 层呈红色。

取 1 滴 Pb^{2+} 离子试液于离心管中, 加 3 滴蒸馏水, 再加 2 滴质量分数为 0.1% 的双硫脲的 CCl_4 溶液, 摇动片刻, 下层呈现出红色, 表示有 Pb^{2+} 离子存在。

3. Ba^{2+} 离子的鉴定

(1) 铬酸钾法

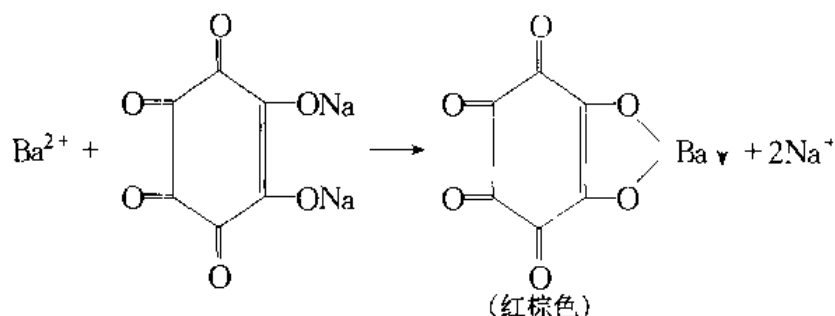
Ba^{2+} 与 CrO_4^{2-} 在 HAc - NaAc 缓冲溶液中反应, 生成黄色的 BaCrO_4 沉淀



取 2 滴 Ba^{2+} 离子试液于离心管中, 加 3 滴 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc - NaAc 缓冲溶液, 再加 2 滴质量分数为 10% 的 K_2CrO_4 , 有黄色沉淀生成, 表示有 Ba^{2+} 离子存在。 BaCrO_4 沉淀不溶于 HAc (与 SrCrO_4 区别), 不溶于 NaOH (与 PbCrO_4 区别), 不溶于 NH_3 (与 Ag_2CrO_4 区别)。

(2) 玫瑰红酸钠法

Ba^{2+} 在中性或微酸性溶液中与玫瑰红酸钠反应, 生成红棕色沉淀

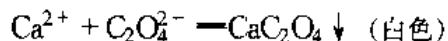


取 1 滴中性或微酸性的 Ba^{2+} 离子试液于滤纸上, 加 1 滴质量分数为 0.5% 的玫瑰红酸钠, 有红棕色斑点产生, 表示有 Ba^{2+} 离子存在。

4. Ca^{2+} 离子的鉴定

(1) 草酸铵法

Ca^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 在中性或碱性溶液中反应, 生成白色的 CaC_2O_4 沉淀

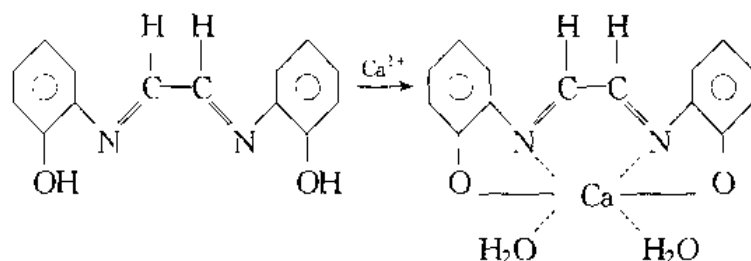


取 4 滴 Ca^{2+} 离子试液于离心管中, 加 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水呈碱性后, 再加 3 滴饱和

$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 在水浴中加热, 慢慢生成白色沉淀, 表示有 Ca^{2+} 离子存在。

(2) GBHA 法

乙二醛双缩(2-羟基苯胺)与 Ca^{2+} 在碱性溶液中生成难溶配合物



取 2 滴 Ca^{2+} 离子试液, 加 CHCl_3 数滴, 加 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ GBHA [乙二醛双缩(2-羟基苯胺)] 2~3 滴, 加 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 和 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 各 1 滴, 则氯仿层显红色, 表示有 Ca^{2+} 离子存在。

5. Fe^{3+} 离子的鉴定

(1) 亚铁氰化钾法

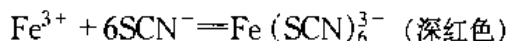
Fe^{3+} 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在酸性溶液中反应, 生成深蓝色的普鲁士蓝沉淀



取 1 滴酸性的 Fe^{3+} 离子试液于点滴板上, 加 1 滴质量分数为 10% 的 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 有深蓝色沉淀生成, 表示有 Fe^{3+} 离子存在。

(2) 硫氰酸铵法

Fe^{3+} 与 SCN^- 在酸性溶液中反应, 生成深红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 配合物

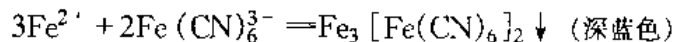


取 1 滴酸性的 Fe^{3+} 离子试液于点滴板上, 加 2 滴质量分数为 2% 的 NH_4SCN , 溶液呈深红色, 表示有 Fe^{3+} 离子存在。

6. Fe^{2+} 离子的鉴定

(1) 铁氰化钾法

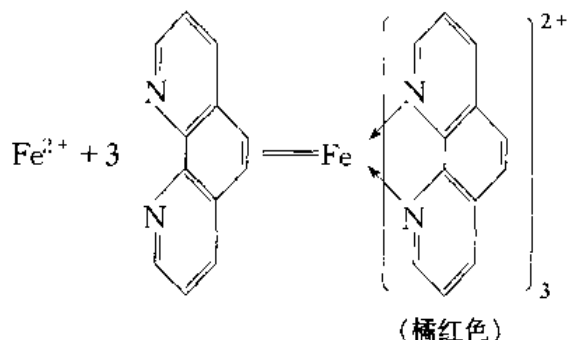
Fe^{2+} 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 在酸性溶液中反应, 生成深蓝色的滕氏蓝沉淀



取 1 滴酸性的 Fe^{2+} 离子试液于点滴板上, 加 1 滴质量分数为 10% 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 有深蓝色沉淀生成, 表示有 Fe^{2+} 离子存在。

(2) 邻二氮菲法

Fe^{2+} 与邻二氮菲在酸性溶液中反应, 生成橘红色的螯合物

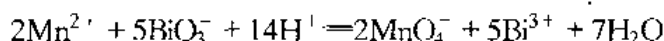


取 1 滴酸性的 Fe^{2+} 离子试液于点滴板上, 加 2 滴质量分数为 2% 的邻二氮菲, 溶液呈橘红色, 表示有 Fe^{2+} 离子存在。

7. Mn^{2+} 离子的鉴定

(1) 铋酸钠法

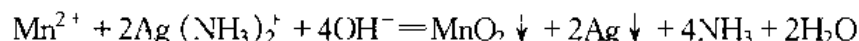
Mn^{2+} 在 HNO_3 溶液中被 BiO_3^- 氧化成 MnO_4^- , 使溶液呈紫红色



取 1 滴 Mn^{2+} 离子试液于离心管中, 加 1 滴浓 HNO_3 , 再加少许固体铋酸钠, 搅拌溶解后, 溶液呈紫红色, 表示有 Mn^{2+} 离子存在。

(2) 银氨配合物法

Mn^{2+} 与 $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 在碱性溶液中反应, 生成黑色沉淀 (其中包含 MnO_2 和分散极细的银粒)

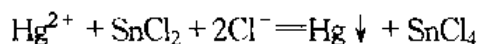


取 1 滴银氨配合物溶液 (用时配制) 于点滴板上, 加 1 滴 Mn^{2+} 离子试液, 有黑色沉淀生成, 表示有 Mn^{2+} 离子存在。

8. Hg^{2+} 离子的鉴定

(1) 氯化亚锡法

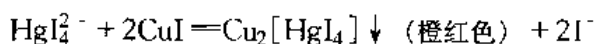
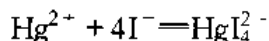
有苯胺存在时, Hg^{2+} 可被 SnCl_2 迅速还原成黑色的金属汞



取 1 滴微酸性的 Hg^{2+} 离子试液于滤纸上, 加 1 滴质量分数为 5% 的 SnCl_2 和 1 滴苯胺, 有黑色斑点产生, 表示有 Hg^{2+} 离子存在。

(2) 碘化亚铜法

Hg^{2+} 与过量 I^- 反应生成 HgI_4^{2-} , Cu^{2+} 与 I^- 反应生成 CuI 沉淀, 然后 HgI_4^{2-} 与 CuI 反应生成橙红色的 $\text{Cu}_2[\text{HgI}_4]$ 沉淀



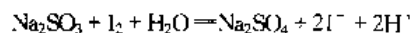
取 1 滴 $\text{KI-Na}_2\text{SO}_3$ 溶液* 于点滴板上, 加 1 滴质量分数为 3% 的 CuSO_4 , 再加 1 滴 Hg^{2+} 离子试液, 有橙红色沉淀生成, 表示有 Hg^{2+} 离子存在。

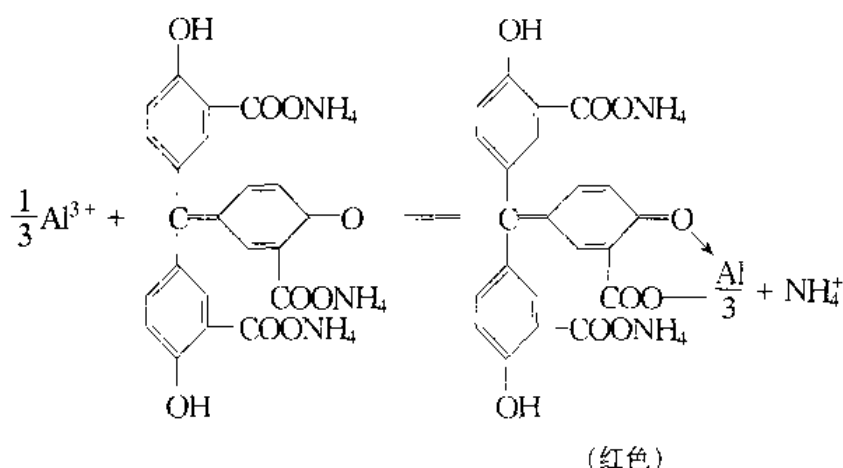
9. Al^{3+} 离子的鉴定

(1) 铝试剂法

Al^{3+} 与铝试剂 (金黄色素三羧酸铵) 在微酸性溶液中反应, 生成红色螯合物

* 由于 Cu^{2+} 与 I^- 反应生成 I_2 , 影响观察, 故须加入 Na_2SO_3 除去



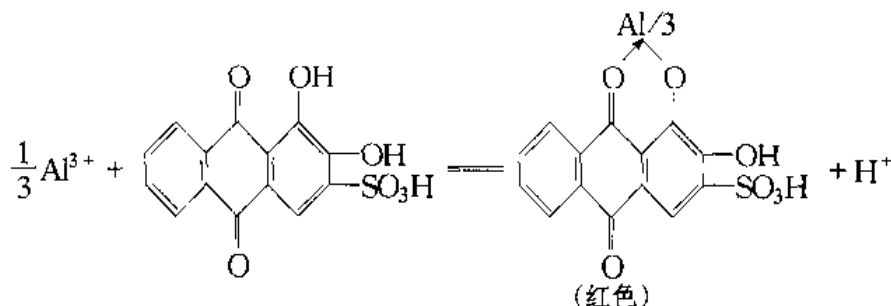


加氨水碱化后, 得到红色的絮状沉淀。

取 2 滴微酸性的 Al^{3+} 离子试液于离心管中, 加 2 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Ac}$ 和 2 滴质量分数为 0.1% 的铝试剂, 摇匀, 再滴加 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水至呈微碱性, 在水浴中加热片刻, 有红色絮状沉淀生成, 表示有 Al^{3+} 离子存在。

(2) 茜素磺酸钠法

Al^{3+} 与茜素磺酸钠在微酸性溶液中反应, 生成红色螯合物



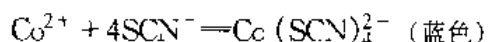
试剂本身在碱性溶液中为紫色, 在酸性溶液中为黄色。当向反应液中加入 HAc 时, 试剂紫色消失, 而产物红色不消失。

取 2 滴微酸性的 Al^{3+} 离子试液于离心管中, 加 2 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水, 生成白色沉淀。再加 2 滴 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$, 使沉淀溶解。然后加 2 滴质量分数为 0.1% 的茜素磺酸钠, 再慢慢滴加 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$, 直到溶液的紫色刚好消失。这时再加 1 滴 HAc , 有红色沉淀出现, 表示有 Al^{3+} 离子存在。

10. Co^{2+} 离子的鉴定

(1) 硫氰酸铵法

Co^{2+} 与 SCN^- 在稀酸溶液中反应, 生成蓝色的 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 配合物

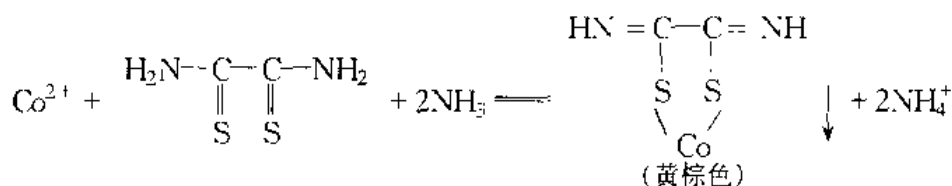


配合物在水中易离解, 可加入戊醇, 使配合物萃取到戊醇中。

取 2 滴 Co^{2+} 离子试液于离心管中, 加 2 滴饱和 NH_4SCN 溶液, 再加 3 滴戊醇, 充分摇动, 戊醇层显蓝色, 表示有 Co^{2+} 离子存在。

(2) 二硫代乙二酰胺法

Co^{2+} 与二硫代乙二酰胺在氨溶液中反应, 生成黄棕色沉淀

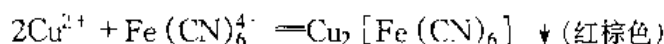


取 1 滴 Co^{2+} 离子试液于滤纸上, 用氨气熏一下, 然后加 1 滴质量分数为 0.5% 的二硫代乙二酰胺的乙醇溶液, 出现黄棕色斑点, 表示有 Co^{2+} 离子存在。

11. Cu^{2+} 离子的鉴定

(1) 亚铁氰化钾法

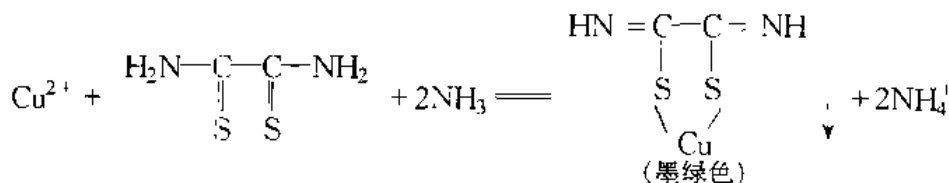
Cu^{2+} 与 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 在酸性溶液中反应, 生成红棕色沉淀



取 1 滴 Cu^{2+} 离子试液于点滴板上, 加 1 滴 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc, 再加 1 滴质量分数为 10% 的 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 有红棕色沉淀生成, 表示有 Cu^{2+} 离子存在。

(2) 二硫代乙二酰胺法

Cu^{2+} 与二硫代乙二酰胺在氨溶液中反应, 生成墨绿色沉淀

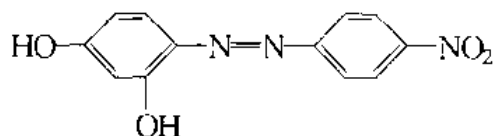


取 1 滴 Cu^{2+} 离子试液于滤纸上, 用氨气熏一下, 然后加 1 滴质量分数为 0.5% 的二硫代乙二酰胺的乙醇溶液, 出现墨绿色斑点, 表示有 Cu^{2+} 离子存在。

12. Mg^{2+} 离子的鉴定

(1) 镁试剂法

镁试剂即对硝基苯偶氮间苯二酚

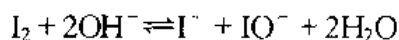


这试剂在酸性溶液中呈黄色, 在碱性溶液中呈紫红色, 被 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀吸附后显天蓝色。

取 1 滴 Mg^{2+} 离子试液于点滴板上, 加 1 滴 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH, 再加 1 滴质量分数为 0.5% 的碱性镁试剂, 有天蓝色沉淀生成, 表示有 Mg^{2+} 离子存在。

(2) 碘法

碘的碘化钾溶液为红色, 加入 KOH 后, 由于发生歧化反应使碘浓度降低而变为浅黄色



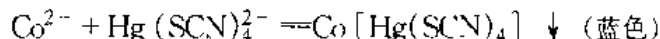
加入 Mg^{2+} 离子后, 生成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀并吸附 I_2 而变成棕色。

取 1 滴 $\text{I}_2\text{-KI}$ 溶液于点滴板上, 加 2 滴 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH, 再加 1 滴 Mg^{2+} 离子试液, 搅拌, 有棕色沉淀生成, 表示有 Mg^{2+} 离子存在。

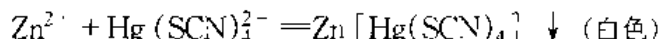
13. Zn^{2+} 离子的鉴定

(1) 汞硫氰酸铵法

在中性或弱酸性溶液中, Co^{2+} 与 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 反应生成蓝色结晶



但 Co^{2+} 离子浓度低于质量分数 0.02% 时, 反应进行得极慢, 而有 Zn^{2+} 离子存在时, 由于 Zn^{2+} 与 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 反应生成白色结晶

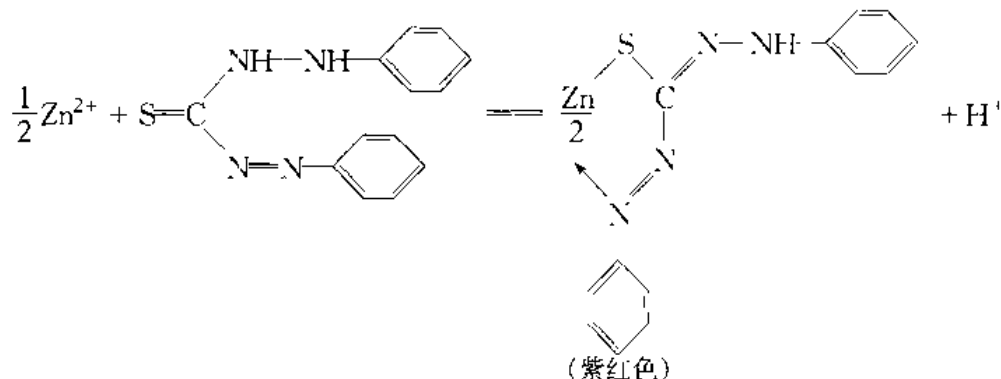


从而加速了 $\text{Co}[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 蓝色结晶的生成, 二者迅速形成浅蓝色混晶。

取 1 滴质量分数为 0.02% 的 CoCl_2 于点滴板上, 加 1 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 1 滴 $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ 试剂, 这时不出现蓝色沉淀。当加入 1 滴 Zn^{2+} 离子试液后, 立即生成浅蓝色沉淀, 表示有 Zn^{2+} 离子存在。

(2) 双硫脲法

Zn^{2+} 与双硫脲在微酸性溶液中反应, 生成紫红色螯合物并溶于 CCl_4 中, 使 CCl_4 层呈紫红色。

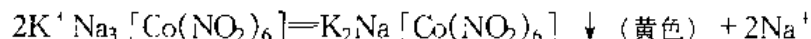


取 1 滴 Zn^{2+} 离子试液于离心管中, 加 1 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$, 再加 2 滴质量分数为 0.1% 的双硫脲的 CCl_4 溶液, 振荡后, 在 CCl_4 层中, 试剂从绿色变成紫红色, 表示有 Zn^{2+} 离子存在。

14. K^+ 离子的鉴定

(1) 钴亚硝酸钠法

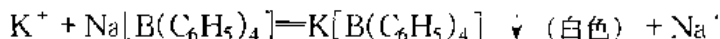
K^+ 与 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 在中性或微酸性溶液中反应, 生成黄色晶形沉淀



取 2 滴 K^+ 离子试液于离心管中, 加 1 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$, 再加 1 滴质量分数为 8% 的 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, 搅拌后, 有黄色沉淀生成, 表示有 K^+ 离子存在。

(2) 四苯硼钠法

K^+ 与 $\text{Na}[\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4]$ 在碱性、中性或微酸性溶液中反应, 生成白色沉淀

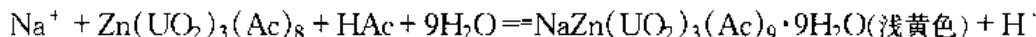


取 1 滴 K^+ 离子试液于点滴板上, 加 1 滴质量分数为 3% 的四苯硼钠, 有白色沉淀生成, 表示有 K^+ 离子存在。

15. Na^+ 离子的鉴定

(1) 醋酸铀酰锌试剂法

Na^+ 与醋酸铀酰锌试剂在中性或 HAc 溶液中反应, 生成浅黄色晶形沉淀



取 2 滴中性或微酸性的 Na^+ 离子试液于离心管中, 加 8 滴醋酸铀酰锌试剂, 用玻棒摩擦管壁, 有浅黄色沉淀生成, 表示有 Na^+ 离子存在。

(2) 焰色反应法

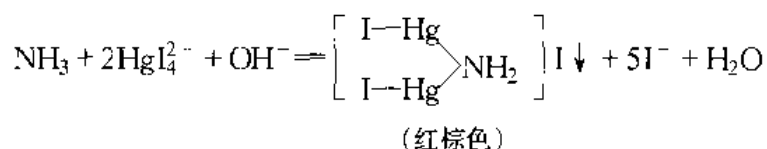
Na^+ 离子在无色火焰中, 使火焰显黄色。

将铂丝或镍铬丝用浓盐酸润湿, 在无色火焰中灼烧至无色。然后蘸取 Na^+ 离子试液, 在无色火焰中灼烧, 火焰显黄色并历时几秒钟, 表示有 Na^+ 离子存在。

16. NH_4^+ 离子的鉴定

(1) 奈斯勒(Nessler)试剂法

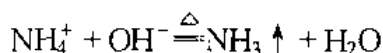
$\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ 的 NaOH 溶液称为奈斯勒试剂。它与 NH_3 反应生成红棕色沉淀



取 1 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 于滤纸上, 加 2 滴 NH_4^+ 离子试液和 1 滴奈斯勒试剂, 出现红棕色斑点, 表示有 NH_4^+ 离子存在。

(2) 酚酞试纸法

NH_4^+ 遇碱后, 放出氨气并使酚酞试纸变红



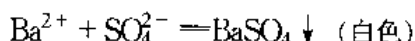
取 1 滴质量分数为 1% 的酚酞的乙醇溶液于滤纸上做成酚酞试纸, 然后将其贴在干净的小表面皿下面。

取 2 滴 NH_4^+ 离子试液于微坩埚内, 加 2 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH , 搅拌混合, 迅速盖上贴有酚酞试纸的小表面皿 (注意酚酞试纸在下面), 微热, 酚酞试纸变红, 表示有 NH_4^+ 离子存在。

17. SO_4^{2-} 离子的鉴定

(1) 氯化钡法

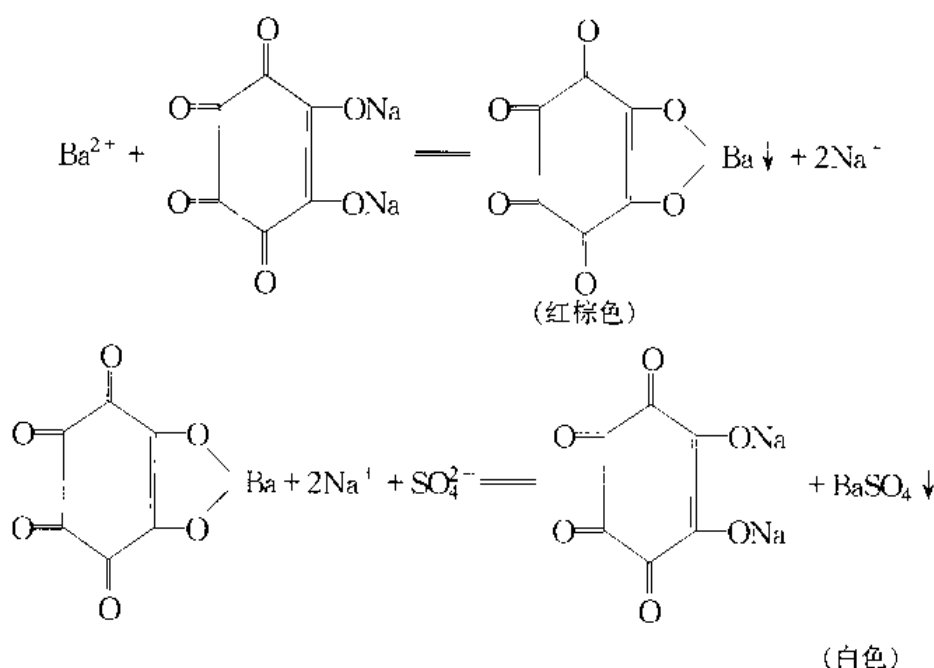
SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 反应, 生成白色的 BaSO_4 沉淀, 不溶于酸



取 2 滴 SO_4^{2-} 离子试液于离心管中, 加 2 滴质量分数为 10% 的 BaCl_2 , 生成白色沉淀, 离心沉降, 用毛细滴管吸去清液。然后加入 4 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl , 搅拌, 沉淀不溶解, 表示有 SO_4^{2-} 离子存在。

(2) 玫瑰红酸钠法

Ba^{2+} 与玫瑰红酸钠反应, 生成红棕色沉淀, 再加入 SO_4^{2-} , 由于沉淀转化为白色的 BaSO_4 而使红棕色褪去。

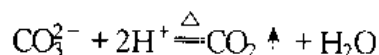


取1滴质量分数为1%的BaCl₂于滤纸上,加1滴质量分数为0.5%的玫瑰红酸钠,产生红棕色斑点,然后在斑点上加2滴SO₄²⁻离子试液,红棕色褪去,表示有SO₄²⁻离子存在。

18. CO₃²⁻ 离子的鉴定

(1) 氢氧化钡法

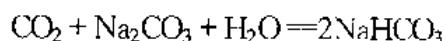
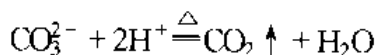
CO₃²⁻遇酸能放出CO₂并使澄清的Ba(OH)₂溶液变浑浊



取5滴CO₃²⁻离子试液于试管内,加5滴2mol·L⁻¹HCl,立即用附有滴管(滴管中吸入2滴澄清的饱和Ba(OH)₂溶液)的塞子将试管塞紧,微热,澄清的Ba(OH)₂溶液变浑浊,表示有CO₃²⁻离子存在。

(2) 碳酸钠-酚酞试剂法

Na₂CO₃溶液能使酚酞变红,而NaHCO₃溶液不能使酚酞变红。因此,CO₃²⁻与酸反应放出CO₂,CO₂与Na₂CO₃反应生成NaHCO₃而使酚酞的红色褪去

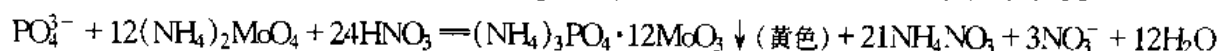


取5滴CO₃²⁻离子试液于试管内,加5滴2mol·L⁻¹HCl,立即用附有滴管(滴管中吸入1滴Na₂CO₃-酚酞试剂)的塞子将试管塞紧,微热,酚酞的红色褪去,表示有CO₃²⁻离子存在。

19. PO₄³⁻ 离子的鉴定

(1) 钼酸铵试剂法

在HNO₃存在下,PO₄³⁻与(NH₄)₂MoO₄反应生成黄色的磷钼酸铵晶形沉淀



取 3 滴 PO_4^{3-} 离子试液于试管内, 加 8 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$, 再加 10 滴钼酸铵试剂, 摇匀, 在 40°C 的水浴中加热几分钟, 用玻棒摩擦管壁, 有黄色晶形沉淀生成, 表示有 PO_4^{3-} 离子存在。

(2) 钼蓝法

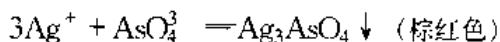
当 PO_4^{3-} 离子含量很低, 不能与钼酸铵生成明显的磷钼酸铵沉淀时, 可用联苯胺或抗坏血酸将其还原成磷钼蓝 ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{MoO}_3 \cdot \text{Mo}_2\text{O}_5$)。

取 1 滴 PO_4^{3-} 离子试液于滤纸上, 然后依次加钼酸铵试剂、联苯胺、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 各 1 滴, 出现蓝色斑点, 表示有 PO_4^{3-} 离子存在。

20. AsO_4^{3-} 离子的鉴定

(1) 硝酸银法

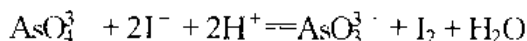
AsO_4^{3-} 与 Ag^+ 在 HAc 溶液中反应, 生成棕红色的 Ag_3AsO_4 沉淀



取 2 滴 AsO_4^{3-} 离子试液于离心管中, 加 2 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$, 再加 2 滴质量分数为 17% 的 AgNO_3 , 有棕红色沉淀生成, 表示有 AsO_4^{3-} 离子存在。

(2) 碘化钾-淀粉试剂法

在酸性溶液中, AsO_4^{3-} 能把 I^- 氧化成 I_2 , 从而使淀粉溶液变蓝



取 2 滴 AsO_4^{3-} 离子试液于离心管中, 加 5 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 再加 2 滴质量分数为 10% 的 KI -淀粉试剂, 溶液变蓝, 表示有 AsO_4^{3-} 离子存在。

21. AsO_3^{3-} 离子的鉴定

(1) 硝酸银法

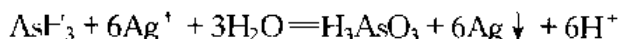
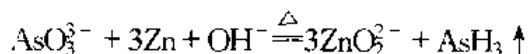
AsO_3^{3-} 与 Ag^+ 在 HAc 溶液中反应, 生成黄色的 Ag_3AsO_3 沉淀



取 2 滴 AsO_3^{3-} 离子试液于离心管中, 加 2 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$, 再加 2 滴质量分数为 17% 的 AgNO_3 , 有黄色沉淀生成, 表示有 AsO_3^{3-} 离子存在。

(2) 还原为砷化氢(胂)法

AsO_3^{3-} 在强碱性溶液中, 可被金属锌还原为 AsH_3 , AsH_3 又可把 Ag^+ 还原为灰黑色的金属银



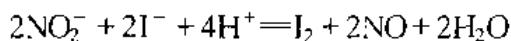
取 2 滴 AsO_3^{3-} 离子试液于离心管中, 加 5 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 和少许无砷锌粉, 立即在管口上盖上用质量分数为 17% 的 AgNO_3 湿润的滤纸, 在水浴中加热片刻, 滤纸上出现灰黑色斑点, 表示有 AsO_3^{3-} 离子存在。

注意 AsH_3 有剧毒, 试验应在通风橱或通风良好的地方进行。

22. NO_2^- 离子的鉴定

(1) 碘化钾-淀粉试剂法

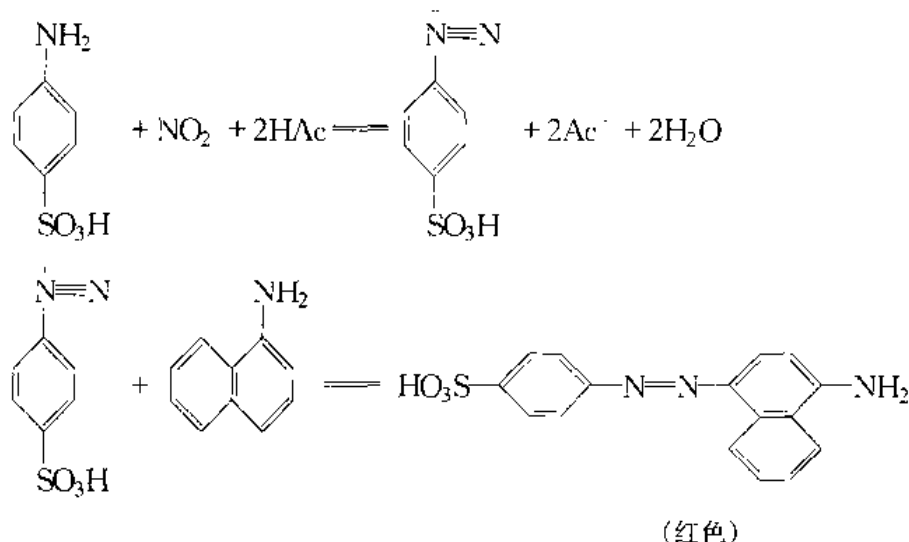
在酸性溶液中, NO_2^- 可将 I^- 氧化成 I_2 , 从而使淀粉溶液变蓝



在滤纸上先加 1 滴质量分数为 10% 的 KI-淀粉试剂, 再加 1 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 和 1 滴 NO_2^- 离子试液, 出现蓝色斑点, 表示有 NO_2^- 离子存在。

(2) 对氨基苯磺酸- α -萘胺法

在 HAc 溶液中, NO_2^- 能使对氨基苯磺酸重氮化, 然后与 α -萘胺作用, 生成红色偶氮染料

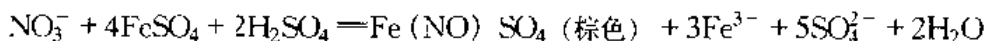


取 1 滴 NO_2^- 离子试液于点滴板上, 加 1 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc, 再加 1 滴对氨基苯磺酸和 1 滴 α -萘胺, 搅拌, 出现红色, 表示有 NO_2^- 离子存在。

23. NO_3^- 离子的鉴定

(1) 硫酸亚铁法

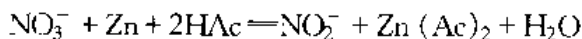
在浓 H_2SO_4 存在下, NO_3^- 与 FeSO_4 反应, 生成棕色的亚硝酰硫酸亚铁 $\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$



取 2 滴 NO_3^- 离子试液于点滴板上, 加 1 颗硫酸亚铁晶粒, 然后小心加 1 滴浓 H_2SO_4 于晶粒上, 在晶粒周围形成一个棕色环, 表示有 NO_3^- 离子存在。

(2) 还原为 NO_2^- 法

在 HAc 溶液中, NO_3^- 可被金属锌还原为 NO_2^-



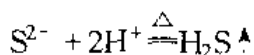
NO_2^- 再与对氨基苯磺酸和 α -萘胺反应, 生成红色偶氮染料(见 NO_2^- 离子的鉴定)。

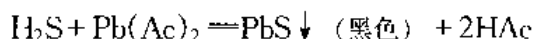
取 1 滴 NO_3^- 离子试液于点滴板上, 加 1 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc, 再加 1 滴对氨基苯磺酸和 1 滴 α -萘胺, 搅拌, 这时不出现红色。加入少许锌粉, 即出现红色, 表示有 NO_3^- 离子存在。

24. S^{2-} 离子的鉴定

(1) 醋酸铅试纸法

S^{2-} 遇酸(不能用 HNO_3)能放出 H_2S , 并使醋酸铅试纸变黑

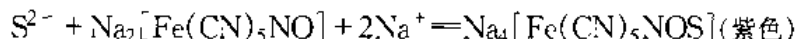




取 2 滴 S^{2-} 离子试液于试管中, 加 5 滴 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$, 立即在管口上盖上用质量分数为 10% 的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 湿润的滤纸, 微热。滤纸上出现黑色斑点, 表示有 S^{2-} 离子存在。

(2) 亚硝酰铁氰化钠法

S^{2-} 与亚硝酰铁氰化钠在碱性溶液中反应, 生成紫色的硫化亚硝酰铁氰化钠

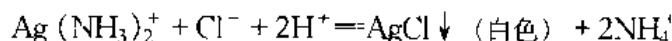
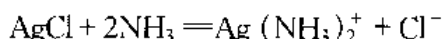
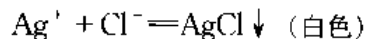


取 1 滴 S^{2-} 离子试液于点滴板上, 加 1 滴 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水, 再加 1 滴质量分数为 2% 的亚硝酰铁氰化钠, 溶液呈紫色, 表示有 S^{2-} 离子存在。

25. Cl^- 离子的鉴定

(1) 银氨试剂法

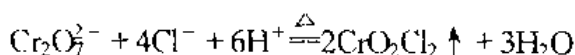
Cl^- 与 Ag^+ 在 HNO_3 溶液中反应, 生成白色的 AgCl 沉淀。 AgCl 沉淀可溶于氨水, 当溶液酸化后, 又重新析出白色沉淀



取 4 滴 Cl^- 离子试液于离心管中, 加 2 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$, 再加入质量分数为 5% 的 AgNO_3 至沉淀完全。在水浴中加热片刻, 使沉淀凝聚, 离心沉降, 用毛细滴管吸出清液, 再用几滴热蒸馏水洗涤沉淀, 吸出清液。然后逐滴加入银氨试剂至沉淀全部溶解, 吸取 2 滴清液于点滴板上, 加 2 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 酸化, 重新析出白色沉淀, 表示有 Cl^- 离子存在。

(2) 氧化成氯化铬酰法

在浓 H_2SO_4 存在下, Cl^- 可被 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 氧化成氯化铬酰蒸气, 氯化铬酰蒸气使二苯胺基脲变紫色

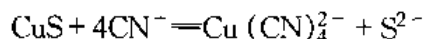
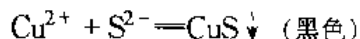


取少许研细的固体氯化物试样与 2 倍量的重铬酸钾粉末混匀, 置于干燥的试管内, 加入浓 H_2SO_4 使之成糊状, 在管口上盖上用质量分数为 1% 的二苯胺基脲的乙醇溶液湿润的滤纸, 微热。滤纸由黄色变为紫色, 表示有 Cl^- 离子存在。

26. CN^- 离子的鉴定

(1) 硫化铜法

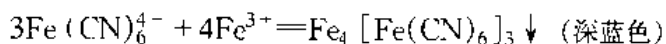
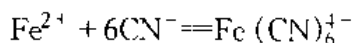
CN^- 与析出的 CuS 作用时, 由于生成更稳定的 $\text{Cu}(\text{CN})_4^{2-}$ 配离子而使 CuS 的黑色褪去



在滤纸上加 1 滴质量分数为 1% 的 CuSO_4 和 1 滴 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$, 即生成 CuS 黑斑。稍干后, 在黑斑上加 2 滴 CN^- 离子试液, 黑色褪去, 表示有 CN^- 离子存在。

(2) 生成普鲁士蓝法

CN^- 与 Fe^{2+} 在强碱性溶液中反应, 生成 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 配离子, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 与 Fe^{3+} 在酸性溶液中生成普鲁士蓝沉淀



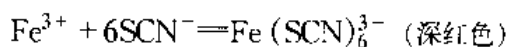
取 2 滴 CN^- 离子试液于试管中, 加 2 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 再加 1 滴质量分数为 25% 的 FeSO_4 , 摇匀并小心煮沸, 冷却后加入 2 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 1 滴质量分数为 2% 的 FeCl_3 , 有深蓝色沉淀生成, 表示有 CN^- 离子存在。

注意氰化物有剧毒, 试验时应特别小心。

27. SCN^- 离子的鉴定

(1) 三氯化铁法

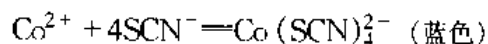
SCN^- 与 Fe^{3+} 在酸性溶液中反应, 生成深红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 配合物



取 2 滴 SCN^- 离子试液于点滴板上, 加 1 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, 再加 1 滴质量分数为 10% 的 FeCl_3 , 溶液呈深红色, 表示有 SCN^- 离子存在。

(2) 二氯化钴法

SCN^- 与 Co^{2+} 在稀酸溶液中反应, 生成蓝色的 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 配合物



配合物在水中易离解, 可加入戊醇, 使配合物萃取到戊醇中。

取 2 滴 SCN^- 离子试液于离心管中, 加 1 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 1 滴质量分数为 2% 的 CoCl_2 , 再加入 3 滴戊醇, 充分摇动后静置。戊醇层显蓝色, 表示有 SCN^- 离子存在。

五、试剂的配制

1. 银氨配合物溶液

用浓氨水处理饱和 AgNO_3 溶液, 直至所生成的沉淀重新溶解, 再加入等体积的浓氨水。

2. $\text{KI}-\text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液

将 5 g KI 和 20 g $\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 溶于 100 mL 蒸馏水中。

3. 质量分数为 0.5% 的碱性镁试剂

将 0.5 g 镁试剂溶解在 20 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中, 然后用蒸馏水稀释至 100 mL。

4. I_2 - KI 溶液

将 12 g I_2 和 20 g KI 溶于 100 mL 蒸馏水中。

5. 汞硫氰酸铵试剂

将 8 g HgCl_2 和 9 g NH_4SCN 溶于 100 mL 蒸馏水中。

6. 醋酸铀酰锌试剂

取 10 g 醋酸铀酰, 加入 6 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$, 微热使其溶解, 稀释到 50 mL, 另取 30 g 醋酸锌, 加入 6 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$, 加热搅拌, 使其溶解, 稀释到 50 mL。将上述两种溶液加热到 70℃ 后混合, 静置 24 h, 取清液使用。

注意此试剂有剧毒, 应十分小心使用, 反应容器和废液不得乱弃, 要集中起来处理。

7. 奈斯勒试剂

将 12 g HgI_2 和 8 g KI 溶于 100 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液中, 过滤后保存于棕色试剂

瓶中。

8. 碳酸钠-酚酞试剂

将 1 mL $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 2 mL 质量分数为 0.5% 的酚酞混合, 再加入 10 mL 蒸馏水。

9. 钼酸铵试剂

将 6 g 钼酸铵溶于 20 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨水中, 然后把此溶液慢慢加到 80 mL $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 中, 同时不断搅拌, 静置 24 h, 取清液使用。

10. 对氨基苯磺酸和 α -萘胺试剂

将 1 g 对氨基苯磺酸溶解在 100 mL 热的 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 中。

将 0.3 g α -萘胺溶于 70 mL 蒸馏水中并煮沸, 过滤后与 30 mL 冰醋酸混合。

11. 银氨试剂

将 0.17 g AgNO_3 溶于 30 mL 蒸馏水中, 加 1.7 mL 浓氨水, 最后用蒸馏水稀释到 100 mL, 这溶液含有 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 和 $0.25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3$ 。

12. 16 种阳离子试液 (见表 VI-1)

表 VI-1 16 种阳离子试液 (含阳离子 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

阳离子	试 剂	配 制 方 法
Ag^+	AgNO_3	16 g 溶于水, 稀释至 1 L
Pb^{2+}	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	16 g 加 1:1 HNO_3 10 mL, 用水稀释至 1 L
Ba^{2+}	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	19 g 溶于水, 稀释至 1 L
Ca^{2+}	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	60 g 溶于水, 稀释至 1 L
Fe^{3+}	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	72 g 加 1:1 HNO_3 20 mL, 用水稀释至 1 L
Fe^{2+}	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70 g 加 1:1 H_2SO_4 20 mL, 用水稀释至 1 L
Mn^{2+}	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	53 g 加 1:1 HNO_3 5 mL, 用水稀释至 1 L
Hg^{2+}	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17 g 加 1:1 HNO_3 20 mL, 用水稀释至 1 L
Al^{3+}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	139 g 加 1:1 HNO_3 10 mL, 用水稀释至 1 L
Co^{2+}	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	50 g 溶于水, 稀释至 1 L
Cu^{2+}	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	38 g 加 1:1 HNO_3 5 mL, 用水稀释至 1 L
Mg^{2+}	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	106 g 溶于水, 稀释至 1 L
Zn^{2+}	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	46 g 加 1:1 HNO_3 5 mL, 用水稀释至 1 L
K^+	KNO_3	26 g 溶于水, 稀释至 1 L
Na^+	NaNO_3	37 g 溶于水, 稀释至 1 L
NH_4^+	NH_4NO_3	44 g 溶于水, 稀释至 1 L

13. 11 种阴离子试液 (见表 VI-2)

表 VI-2 11 种阴离子试液 (含阴离子 $10 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

阴离子	试 剂	配 制 方 法
SO_4^{2-}	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	34 g 溶于水, 稀释至 1 L
CO_3^{2-}	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	48 g 溶于水, 稀释至 1 L
PO_4^{3-}	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	38 g 溶于水, 稀释至 1 L
AsO_4^{3-}	H_3AsO_4	10 g 溶于水, 加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 至溶液中性, 稀释至 1 L
AsO_3^{3-}	Na_3AsO_3	16 g 溶于水, 稀释至 1 L
NO_2^-	NaNO_2	15 g 溶于水, 稀释至 1 L
NO_3^-	NaNO_3	14 g 溶于水, 稀释至 1 L
S^{2-}	$\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	75 g 溶于水, 稀释至 1 L
Cl^-	NaCl	17 g 溶于水, 稀释至 1 L
CN^-	KCN	25 g 溶于水, 稀释至 1 L
SCN^-	KSCN	17 g 溶于水, 稀释至 1 L

六、思考题

- (1) 什么叫离子的鉴定? 鉴定反应发生的现象有哪些?
- (2) 为什么鉴定反应必须在一定的条件下进行? 鉴定反应的条件有哪些?
- (3) 什么沉淀反应用白色点滴板, 什么沉淀反应用黑色点滴板? 为什么?
- (4) 使用离心管和离心机应注意什么问题?
- (5) 取用试剂应注意什么问题? 如何保持试剂的纯洁?

实验 23 有机化合物的主要性质

一、目的要求

- (1) 掌握各类官能团的主要反应。
- (2) 验证各类有机化合物的主要性质。

二、实验用品

1. 仪器

试管、烧杯、点滴板。

2. 药品

石蜡、松节油、苯、甲苯、铁粉、浓 H_2SO_4 、浓 HCl 、浓 HNO_3 , 氯苯、1-氯丁烷、氯苯、1-溴丁烷、1-碘丁烷、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、甘油、乙二醇、液体苯酚、饱和溴水、苯甲醛、丙酮、甲醛、甲酸、乙酸、草酸、苯甲酸、乙酸乙酯、乙酰乙酸乙酯、苯

胺、乙酰胺、尿素、固体硫酸铵,质量分数为3%的溴的四氯化碳、质量分数为0.02%的 KMnO_4 、质量分数为10%的 H_2SO_4 、质量分数为2%的 AgNO_3 的乙醇溶液、质量分数为5%的 KMnO_4 、质量分数为5%的 Na_2CO_3 、卢卡斯试剂、质量分数为5%的 NaOH 、质量分数为10%的 CuSO_4 、质量分数为3%的苯酚水溶液、质量分数为1%的 FeCl_3 、饱和 NaHSO_3 溶液、2,4-二硝基苯肼、质量分数为10%的碘-碘化钾溶液、质量分数为10%的 NaOH 、品红试剂、质量分数为2%的氨水、刚果红试纸、质量分数为10%的盐酸、质量分数为0.5%的 KMnO_4 、质量分数为15%的 H_2SO_4 、质量分数为30%的 NaOH 、质量分数为95%的乙醇、质量分数为2%的 CuSO_4 、质量分数为2%的葡萄糖、质量分数为2%的果糖、质量分数为2%的蔗糖、质量分数为2%的麦芽糖、质量分数为2%的淀粉、斐林试剂、稀蛋白溶液、质量分数为2%的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 、质量分数为10%的三氯乙酸、质量分数为15%的 NaAc 、质量分数为10%的苯肼盐酸盐。

三、实验原理

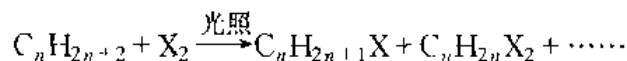
有机化合物的性质取决于它的官能团,通过各种官能团特有的反应现象,就能验证各类有机化合物的性质。

四、操作步骤

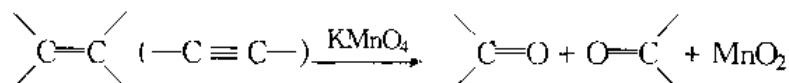
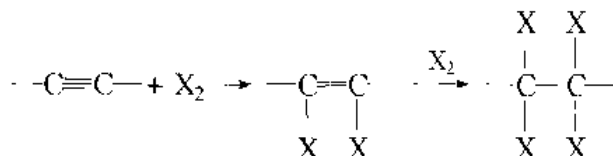
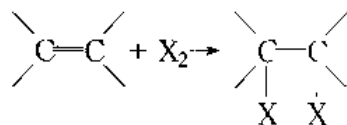
(一) 烃的性质

烃类化合物根据其结构的不同可分为:脂肪烃和芳香烃,脂肪烃可分为烷烃、烯烃、炔烃等,不同的烃具有不同的化学性质。

烷烃是饱和烃,比较稳定,在一般条件下与其他物质不起反应。但在适当条件下,也能发生一些反应,如在光照下能与卤素发生取代反应。



烯烃和炔烃是不饱和烃,它们都比较容易发生加成和氧化反应。



芳香烃具有芳香性,苯环一般较难氧化和加成,易取代;如有侧链,则侧链易被氧化成羧基。

1. 烷烃的性质

卤代反应:取2支干燥试管,各加入10滴液体石蜡*,再各加入2滴质量分数为3%

* 液体石蜡为混合烷($\text{C}_{20}\sim\text{C}_{30}$)。

的溴的四氯化碳溶液, 摇匀, 一明(阳光或灯光下), 一暗(阴暗处), 10 min 后观察二者的颜色变化, 说明哪支试管中发生了反应。

2. 烯烃的性质

(1) 加成反应

取 1 支试管, 加入 8 滴松节油*, 再加入 4 滴质量分数为 3% 的溴的四氯化碳溶液, 摇匀, 观察溶液的颜色有何变化。

(2) 氧化反应

取 1 支试管, 加入 10 滴松节油, 再加入 2 滴质量分数为 0.02% 的 KMnO_4 和 5 滴质量分数为 10% 的 H_2SO_4 , 摇匀, 观察溶液的颜色有何变化。

3. 芳香烃的性质

(1) 硝化反应

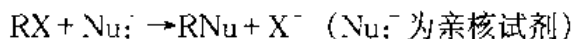
取 1 支干燥试管, 加入 10 滴浓 H_2SO_4 , 再慢慢加入 10 滴浓 HNO_3 , 同时用冷水冷却试管, 摇匀, 再边摇动试管边加入 10 滴苯, 然后在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 10 min, 然后将反应物倒入盛有 10 mL 水的烧杯中, 观察生成物是什么颜色的油状物, 并注意有无苦杏仁味。

(2) 氧化反应

取 2 支试管, 各加入 10 滴质量分数为 0.02% 的 KMnO_4 和 10 滴质量分数为 10% 的 H_2SO_4 , 摇匀。然后在 1 支试管中加入 10 滴苯。在另一支试管中加入 10 滴甲苯, 用力摇动试管, 并放在 $50\sim 60^\circ\text{C}$ 的水浴中加热 3~5 min, 比较这两种芳香烃的氧化情况, 试解释之。

(二) 卤代烃的性质

卤代烃的主要化学性质是亲核取代反应,



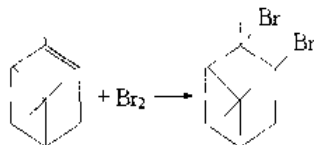
由于底物的组成和结构不同, 反应条件的差异和亲核试剂的强弱等因素的影响, 而使其反应历程有单分子亲核取代反应($\text{S}_{\text{N}}1$)和双分子亲核取代反应($\text{S}_{\text{N}}2$)之分。一般说来, 溶剂效应强的比较有利于按单分子亲核取代反应的历程进行; 而亲核试剂的亲核力强的则有利于按双分子亲核取代反应的历程进行。反应历程不同, 各类卤代烃的化学性质也有所不同。在单分子亲核取代反应中, 各种卤代烃的化学活性次序:

叔卤代烃 > 仲卤代烃 > 伯卤代烃

在双分子亲核取代反应中, 各种卤代烃的化学活性次序则是:

伯卤代烃 > 仲卤代烃 > 叔卤代烃

* 松节油的主要成分是 α -蒎烯 (), 分子结构中具有双键, 故能与溴起加成反应。



1. 不同结构烃基的卤代烃与 AgNO_3 反应

取3支干燥试管并编号,在管①中加入10滴氯苄,管②中加入10滴1-氯丁烷,管③中加入10滴氯苯。然后各加入4滴质量分数为2%的 AgNO_3 的乙醇溶液,摇动试管观察有无沉淀析出。如10min后仍无沉淀析出,可在水浴上加热煮沸后再观察。写出它们活泼性的次序。

2. 不同种类卤原子的卤代烃与 AgNO_3 反应

取3支干燥的试管并编号,在管①中加入10滴1-氯丁烷,管②中加入10滴1-溴丁烷,管③中加入10滴1-碘丁烷。然后各加入4滴质量分数为2%的 AgNO_3 的乙醇溶液,摇匀。按上述操作方法,观察出现沉淀的速度,写出它们的活泼性次序。

(三) 醇和酚的性质

醇和酚的结构中都含有羟基,但醇中的羟基与烃基相连,酚中的羟基与芳环直接相连,因此它们在化学性质上有很多不同的地方。醇可发生取代反应、氧化反应等。酚的反应除具有酚羟基的特性外,还具有一些芳烃的性质,如取代反应。两者的互相影响,使酚不仅有弱酸性(苯酚的 $K_a = 1.28 \times 10^{-10}$),而且还可以发生氧化反应。与三氯化铁发生特征性的颜色反应。

1. 醇的性质

(1) 醇的氧化

取3支试管,各加入10滴质量分数为0.5%的 KMnO_4 和10滴质量分数为5%的 Na_2CO_3 ,然后分别加入10滴正丁醇、仲丁醇、叔丁醇。摇动试管,观察溶液的颜色有何变化。若无变化可在水浴中微热后再观察,记录反应的情况。

(2) 与卢卡斯(lucas)试剂的反应

取3支干燥试管,分别加入0.5mL正丁醇、仲丁醇、叔丁醇,然后各加入1mL卢卡斯试剂,用塞子将管口塞住,充分摇动后静置,温度最好保持在26~27℃,观察变化,并记下混合液变浑浊和出现两个液层的时间。

(3) 多元醇与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的作用

在2支试管中各加入3mL质量分数为5%的 NaOH 及5滴质量分数为10%的 CuSO_4 ,配制成新鲜的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 。然后再分别加入乙二醇及甘油各5滴,振荡试管,观察现象。

2. 酚的性质

(1) 酚的溶解度和弱酸性

取1支试管,加入液体苯酚2~3滴及水5滴,摇匀后得一乳浊液,说明苯酚难溶于水。

另取1支试管,加入0.5mL质量分数为0.1%的 NaOH 和1滴质量分数为0.1%的酚酞指示剂,此时溶液呈红色。再将上述的苯酚乳浊液倒入,摇溶。溶液由红色变成无色且澄清,说明苯酚具有弱酸性。

(2) 取代反应

取1支试管,加入10滴质量分数为3%的苯酚,然后逐滴加入饱和溴水,观察溴水不断褪色并有白色沉淀生成。

(3) 与三氯化铁的颜色反应

取1支试管,加入10滴质量分数为3%的苯酚,再加入2滴质量分数为1%的 FeCl_3 ,

摇匀,溶液呈紫色。

(4) 氧化反应

取1支试管,加入1 mL质量分数为3%的苯酚水溶液及1滴质量分数为5%的 Na_2CO_3 ,充分混合后,逐滴加入质量分数为0.5%的 KMnO_4 ,摇动试管,观察颜色有何变化。

(四) 醛和酮的性质

醛和酮是含有羰基的化合物。由于羰基的影响,其化学性质相似,都能与羰基试剂、亚硫酸氢钠等发生加成反应;有 α -H的醛、酮还能发生 α -H的反应。但由于醛类羰基上至少连有1个氢原子,而酮类的羰基则与2个烃基相连,因而醛、酮的化学性质也有差异,如醛类易被氧化,酮则不易。

1. 醛、酮的加成反应

(1) 与 NaHSO_3 的加成

取2支试管,各加入1 mL新配制的饱和亚硫酸氢钠,分别加入0.5 mL苯甲醛和丙酮,边加边用力摇动试管,注意观察有无晶体产生。如无晶体产生,可将试管放置5~10 min后再观察。

(2) 与羰基试剂的加成

取2支试管,各加入1 mL 2,4-二硝基苯肼试剂,然后分别加入2滴苯甲醛和丙酮,用力摇动,观察晶形沉淀的生成。

2. 醛、酮 α -H的活泼性——碘仿试验

取2支试管,分别加入2滴甲醛和丙酮,然后各加入6滴质量分数为10%的碘的碘化钾溶液,摇匀,此时溶液呈红色。再边摇动边滴加质量分数为10%的 NaOH 至红色刚好消失而出现黄色晶形沉淀为止(NaOH 切勿过量)。

3. 区别醛和酮的化学反应

(1) 品红试验

取2支试管,各加入1~2 mL品红试剂,然后分别加入1~2滴甲醛和丙酮,摇匀,放置数分钟,观察颜色的变化。

(2) 与吐伦(Tollen)试剂的反应

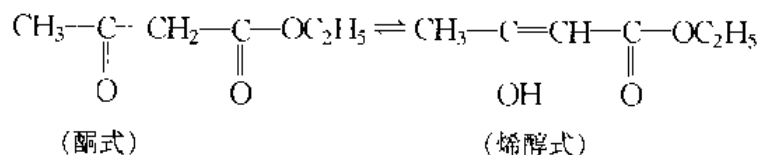
取1支干净的试管*加入1 mL质量分数为2%的 AgNO_3 和1滴质量分数为5%的 NaOH ,立即产生棕色沉淀。用力摇动试管,使反应完全。再滴加质量分数为2%的氨水,并用力摇动试管,直至沉淀刚好全部溶解为止,变成透明清亮的溶液即为吐伦试剂。将制得的吐伦试剂分成两份,分别加入2滴甲醛和丙酮,摇匀,放在40℃的水浴中加热片刻,可观察到什么现象。试验完毕后,往银镜中加入1 mL浓 HNO_3 ,加热除去银镜。

(五) 羧酸和羧酸衍生物的性质

羧酸中含有羧基,具有酸性,能与碱作用生成羧酸盐,羧酸盐又能被强酸分解为原来的羧酸。甲酸和草酸的结构特殊(甲酸含有醛基,草酸是两个羧基直接相连),容易被氧化生成二氧化碳和水,羧基中的羟基能被其他基团取代,生成羧酸衍生物,如被卤原子取

* 所用试管必须充分洗净。洗净的方法:试管经去污粉洗涤后,再用热的质量分数为10%的 NaOH 洗涤,最后用蒸馏水洗净。试管不洁净,往往生成黑色沉淀,得不到光亮的银镜。

代生成酰卤，被酰氧基取代生成酸酐，被烃氧基取代生成酯，被氨基取代生成酰胺等，它们都含有酰基，因而具有相似的化学性质，能被水、醇、氨、羧酸等分解。其活泼性次序是：酰卤>酸酐>酯>酰胺。乙酰乙酸乙酯是含有酮羰基的羧酸酯，有酮式和烯醇式两种互变异构体，它们同时存在，形成互变异物的体系：



酮式的乙酰乙酸乙酯具有甲基酮的结构，可与 2,4-二硝基苯肼反应；烯醇式的乙酰乙酸乙酯具有碳碳双键的结构，可与饱和溴水起加成反应。

1. 羧酸的酸性

取 2 支试管，分别加入 10 滴甲酸和乙酸，再取 1 支试管加入 0.5 g 草酸。然后向 3 支试管中加入 2 mL 蒸馏水，用玻棒蘸取相应的酸液在同一条刚果红试纸上画线，比较各线条的颜色和深浅程度。

2. 成盐反应

取 1 支试管，加入约 0.1 g 苯甲酸晶体，再加 1 mL 蒸馏水，摇动试管，观察苯甲酸是否溶解；然后边摇动边滴加质量分数为 10% 的 NaOH，直至晶体全部溶解；再慢慢滴加质量分数为 10% 的 HCl 至晶体又重新析出。

3. 氧化反应

取 3 支试管，分别加入 0.5 mL 甲酸、0.5 mL 乙酸、0.1 g 草酸；然后各加入 1 mL 质量分数为 10% 的 H_2SO_4 及 1 滴质量分数为 0.5% 的 KMnO_4 ，振荡；观察溶液的颜色有无变化？为什么会不同？

4. 酯的水解

取 3 支试管，各加入 1 mL 乙酸乙酯和 1 mL 水，在第 2 支试管里再加入 2 滴质量分数为 15% 的 H_2SO_4 ，在第 3 支试管里再加入 2 滴质量分数为 30% 的 NaOH，摇动，观察是否分层。将 3 支试管置于 60~70℃ 的水浴中(切勿沸腾)，同时不断摇动试管，再观察 3 支试管里酯层和气味消失的快慢有何不同？此现象说明了什么？

5. 乙酰乙酸乙酯的反应

(1) 酮式反应

取 1 支试管，加入 10 滴 2,4-二硝基苯肼试剂，再加入 2 滴乙酰乙酸乙酯，充分摇动后，观察反应液的颜色有何变化。

(2) 烯醇式反应

取 1 支试管，加入 10 滴饱和溴水，摇动试管，观察反应液的颜色有何变化。

(3) 酮式与烯醇式的互变异构

取 1 支试管，加入 5 滴乙酰乙酸乙酯，再加入 1 mL 质量分数为 95% 的乙醇，混合均匀后滴加 1 滴质量分数为 1% 的 FeCl_3 ，反应液呈何种颜色？再快速加入几滴饱和溴水，变化如何？放置后又会怎样？

(六) 胺、酰胺的性质

胺是一类典型的有机碱，能与酸作用生成铵盐，铵盐又能被强碱分解为原来的胺。

芳香胺（如苯胺）还具有一些特殊的化学性质，可以发生取代反应和氧化反应。

酰胺既可以看到是羧酸的衍生物，也可看成是胺的衍生物。酰基的引入，使其碱性变得很弱。酰胺和其他羧酸衍生物一样，可以进行水解等反应。

尿素是碳酸的二酰胺，能发生水解、缩合等反应。

1. 胺的碱性

取1支试管，加入1滴苯胺，再加入10滴水，观察有何现象；然后滴加1~2滴浓盐酸，摇动试管，再观察试管里的液体是否呈清亮的溶液；最后用水稀释，注意溶液是否还清亮。

2. 苯胺的溴代反应

取1支试管，加入4 mL水和1滴苯胺，振摇，然后滴加饱和溴水，观察现象。

3. 酰胺的碱性水解

取1支试管，加入0.1 g乙酰胺和2 mL质量分数为10%的NaOH，摇匀，并小火加热至沸，用润湿的pH试纸在试管口检验所产生的气体的性质。

4. 尿素的水解

取1支试管，加入少量尿素，再加入1 mL质量分数为10%的NaOH溶液，小心将试管内反应物加热至沸，嗅其气味，同时将润湿的pH试纸放在试管口，观察颜色的变化。

5. 缩二脲的生成和缩二脲的反应

取1支干燥试管，加入0.3 g尿素，小心加热试管内的固体，首先看到尿素熔化，继而有氨的气味放出；继续加热时试管内的物质逐渐凝固，即产生缩二脲。放冷，加入2 mL热水并小心搅拌使缩二脲溶解，再加入5滴质量分数为10%的NaOH及5滴质量分数为2%的CuSO₄，观察有何现象产生。

（七）碳水化合物的性质

碳水化合物是多羟基醛、酮或它们的缩合物，也称为糖类化合物。通常分为单糖、双糖和多糖，又可分为还原糖和非还原糖。双糖和多糖经浓的无机酸作用后，都能与 α -萘酚的乙醇溶液显色。还原糖能使斐林试剂和吐伦试剂还原，而非还原糖则不能。蔗糖为非还原性的双糖，但用酸水解后，可生成具有还原性的两种单糖——葡萄糖和果糖。淀粉与碘能生成深蓝色的复合物，淀粉还能在酸性溶液中水解，生成蓝糊精、红糊精、消色糊精、麦芽糖、葡萄糖等一系列化合物。还原糖能与苯肼作用生成脎，糖脎都是不溶于水的黄色晶体。不同的糖脎晶形不同，在反应中生成的速度也不同。因此，可根据糖脎的晶形及生成所需的时间来鉴定糖。

1. 糖的显色反应

取5支试管，分别加入10滴质量分数为2%的葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖和淀粉，然后各加入1滴 α -萘酚的乙醇溶液，摇匀。将试管倾斜，沿管壁小心加入10滴浓H₂SO₄，（注意切勿振动），使H₂SO₄与糖溶液清楚地分为两层。静置数分钟，可观察到两层的交界面有紫色环出现。

2. 还原糖与斐林(Fehling)试剂的反应

取5支试管，各加入5滴斐林试剂A、B，混合后分别加入5滴质量分数为2%的葡萄糖、果糖、蔗糖、麦芽糖和淀粉，摇匀。在沸水浴中加热片刻（加热时间不宜过长，应控制在几分钟内），取出冷却后，观察各管的结果。

3. 蔗糖的水解

取1支试管,加入10滴质量分数为2%的蔗糖和1滴浓HCl,然后在沸水浴中加热5~10 min,冷却后用质量分数为10%的NaOH中和水解时加入的HCl至呈微碱性(用pH试纸检验)*。然后加入10滴斐林试剂A、B,摇匀。按上述操作方法检查蔗糖水解后的生成物有无还原性。与未水解的蔗糖比较有何不同?作出结论。

4. 淀粉与碘的显色反应

取1支试管,加入15滴质量分数为2%的淀粉和1滴质量分数为10%的碘的碘化钾溶液,立即显出深蓝色。观察加热至沸颜色的变化,冷却过程中颜色的变化。

5. 淀粉的水解

取1个小烧杯,加入20 mL质量分数为2%的淀粉和0.5 mL浓H₂SO₄,加热保持微沸并不断搅拌,开始沸腾后,每隔2 min取出2滴淀粉水解液放在白色点滴板的一个穴中。冷却后,加入1滴质量分数为10%的碘的碘化钾溶液,观察其颜色。如此继续下去,可观察到一系列颜色的变化,直到碘与淀粉水解液不显色为止(此时呈试剂本身的黄色)。记录并比较颜色的系列变化。取最后的水解液10滴于试管中,用质量分数为10%的NaOH中和至呈碱性(用pH试纸检验),然后加入10滴斐林试剂A、B,摇匀。按上述操作方法检查淀粉水解后的生成物有无还原性。与未水解的淀粉比较有何不同?作出结论。

6. 还原糖的成脎反应

取3支试管,分别加入10滴质量分数为2%的葡萄糖、果糖和麦芽糖,然后各加入10滴质量分数为10%的苯肼盐酸盐溶液和10滴质量分数为15%的NaAc,摇匀。在沸水浴中加热并不断振荡,观察黄色结晶的生成并记录所需时间。把晶体置于载玻片上,用显微镜观察糖脎的晶体形状。

(八) 氨基酸和蛋白质的性质

氨基酸是蛋白质的基石,氨基酸分子中含有氨基和羧基,是两性物质。蛋白质的分子量很大,在酸、碱存在下,或受酶的作用,水解成分子量较小的多肽。简单蛋白质水解的最终产物为各种 α -氨基酸。蛋白质分子中含有肽键和其他侧链基团,因此,蛋白质可被多种试剂沉淀。在蛋白质溶液中加入大量无机盐,能使蛋白质粒子表面的水膜遭到破坏而凝结析出,这个过程称为盐析。用乙醇及丙酮等亲水性有机试剂、浓的无机酸、重金属盐、某些有机酸或生物碱试剂等都可以使蛋白质溶液沉淀。蛋白质分子中的某些基团还能与特殊试剂发生颜色反应,这可用于蛋白质的定性鉴定。关于氨基酸和蛋白质的性质,下面只介绍蛋白质的沉淀、蛋白质的颜色反应等性质试验,这些性质有助于我们认识或鉴定氨基酸和蛋白质的分子结构特点。

1. 蛋白质的盐析作用

取1支试管,加入2 mL蛋白质的氯化钠溶液,再分次用角匙加入固体硫酸铵,每加一角匙后,就要仔细振摇试管,使硫酸铵完全溶解。当硫酸铵达到一定浓度时,溶液中就开始有絮状沉淀析出。

另取1支试管,加入10滴上述浑浊的蛋白质溶液,再加入2~3 mL蒸馏水,摇动均

* 在加斐林试剂之前,必须加碱中和水解时加入的酸,否则酸可将斐林试剂分解。

匀,观察蛋白质沉淀是否溶解。

2. 蛋白质的沉淀反应

(1) 用乙醇沉淀蛋白质

取1支试管,加入10滴蛋白质溶液,再加入1粒细食盐,振荡使其溶解。然后加入10滴质量分数为95%的乙醇,观察现象;再加入1 mL蒸馏水,摇匀,再观察现象。

(2) 用浓无机酸沉淀蛋白质

取3支干燥的试管,分别加入10滴浓 HNO_3 、浓 HCl 和浓 H_2SO_4 ,然后使试管倾斜,沿管壁加入2滴蛋白质溶液,可观察到两液体的界面处出现白色的环状沉淀。摇动试管,又观察到什么现象?

(3) 用重金属盐沉淀蛋白质

取4支试管,各加入10滴蛋白质溶液,然后分别加入3滴质量分数为2%的 AgNO_3 ,质量分数为2%的 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$,质量分数为2%的 CuSO_4 和质量分数为2%的 HgCl_2 ,摇匀,观察沉淀的析出。

(4) 用某些有机酸或生物碱沉淀蛋白质

取1块黑色点滴板,在5个穴中各加入2滴蛋白质溶液,然后在前3个穴中再分别加入2滴质量分数为10%的三氯乙酸、质量分数为1%的苦味酸和质量分数为20%的鞣基水杨酸,观察沉淀的生成。在第4个穴中再加入1滴质量分数为10%的钨酸钠和1滴质量分数为2%的 H_2SO_4 ,搅匀,观察沉淀的生成。在第5个穴中再加入1滴质量分数为10%的鞣酸,搅匀,观察沉淀的生成。

3. 蛋白质的颜色反应

(1) 缩二脲反应

取1支试管,加入10滴蛋白质溶液和10滴质量分数为10%的 NaOH ,摇匀。再加入1滴质量分数为2%的 CuSO_4 ,生成浅红色至蓝紫色的产物,这表示蛋白质分子中存在多个肽键。肽键越多,颜色越深。

(2) 黄蛋白反应

取1支试管,加入4滴蛋白质溶液及2滴浓 HNO_3 ,由于强酸作用,出现白色沉淀。将沉淀放在水浴中加热,沉淀变成黄色;冷却后,再逐滴加入质量分数为10%的 NaOH ,当反应液呈碱性时,颜色由黄色变成橙黄色。

五、试剂的配制

1. 卢卡斯试剂

将34 g无水氯化锌在蒸发皿中强热熔融,稍冷后放在干燥器中冷至室温,取出捣碎,溶于23 mL浓盐酸中,同时冷却以防氯化氢溢出。此试剂一般在临用时配制。

2. 饱和溴水

溶解15 g溴化钾于100 mL水中,加入10 g溴,振荡即成。

3. 饱和 NaHSO_3 溶液

先配制质量分数为40%的 NaHSO_3 溶液,然后在100 mL溶液中加入25 mL不含醛的无水乙醇,搅匀,溶液应澄清透明。此溶液不稳定,不能保存过久,应在实验前配制。

4. 2,4-二硝基苯肼

取 3 g 2,4-二硝基苯肼, 溶于 15 mL 浓 H_2SO_4 中, 将此酸性溶液慢慢加入 70 mL 质量分数为 93% 的乙醇中, 再加蒸馏水稀释到 100 mL, 过滤, 取滤液保存于棕色试剂瓶中。

5. 质量分数为 10% 的碘的碘化钾溶液

将 20 g 碘化钾溶解于 100 mL 蒸馏水中, 然后加入 10 g 研细的碘粉, 搅动, 使其全部溶解, 成为呈深红色的溶液。

6. 质量分数为 2% 的淀粉

将 2 g 可溶性淀粉溶于 10 mL 冷水中, 并用力搅拌成稀浆状, 然后将其倒入 90 mL 沸水中, 搅拌后即得近于透明的淀粉胶体溶液, 放冷后使用。

7. α -萘酚的乙醇溶液

将 2 g α -萘酚溶于 100 mL 质量分数为 95% 的乙醇中, 此试剂一般临用前配制并保存于棕色试剂瓶中。

8. 斐林试剂

斐林试剂由斐林试剂 A 和斐林试剂 B 组成, 使用时将两者等体积混合即成斐林试剂。

斐林试剂 A: 将 3.5 g 五结晶水硫酸铜溶于 100 mL 水中。

斐林试剂 B: 将 17 g 四结晶水酒石酸钾钠溶于 20 mL 热水中, 然后用质量分数为 6% 的 NaOH 稀释到 100 mL。

斐林试剂不稳定, 应在临用时配制。

9. 蛋白质的氯化钠溶液

取 3 个鸡蛋的蛋清, 加入 700 mL 蒸馏水和 300 mL 饱和 NaCl 溶液, 搅拌均匀, 用纱布过滤, 即得蛋白质的氯化钠溶液。

10. 蛋白质溶液

取 25 mL 鸡蛋清于烧杯中, 加入 100 mL 蒸馏水, 搅拌均匀后, 用纱布或脱脂棉过滤, 即得蛋白质溶液。

实验 24 化学反应速率和化学平衡

一、目的要求

- (1) 掌握化学反应速率和化学平衡的基本理论。
- (2) 验证浓度、温度和催化剂对化学反应速率的影响。
- (3) 验证浓度和温度对化学平衡的影响。

二、实验用品

1. 仪器

时钟 (有秒针)、试管、烧杯、量筒、温度计、 NO_2 - N_2O_4 平衡仪。

2. 药品

$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ - H_2SO_4 混合液 ($0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 等体积混合)、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{MnSO}_4$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 、 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{SCN}$ 、

$0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KIO}_3$ 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaHSO}_3$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 、 $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBr}$ 、质量分数为 0.5% 的淀粉溶液、质量分数为 3% 的 H_2O_2 、饱和 FeCl_3 溶液、饱和 NH_4SCN 溶液、甲基橙指示剂(0.1% 水溶液)、固体 NH_4Cl 、固体 KBr 、二氧化锰。

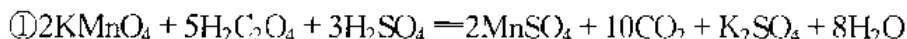
三、实验原理

化学反应速率除了与反应物本身的性质有关外，还与反应进行时所处的条件有关。这些条件最重要的是浓度、温度和催化剂。本实验将分别给予讨论。

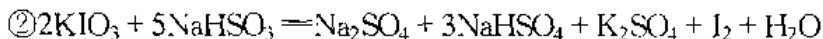
1. 浓度和温度对化学反应速率的影响

增大反应物的浓度，反应速率加快。对于一个反应体系，当温度升高时，不管吸热或放热反应，都将加快反应速率。

本实验选择以下两个反应：



反应前， KMnO_4 是紫红色的，而反应后生成的 MnSO_4 是无色的。通过测定从 KMnO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 混合到反应完成(即溶液紫红色褪去)所需的时间，可以验证浓度、温度对反应速率的影响。



反应物均为无色溶液，且在溶液中预先加入淀粉作指示剂。因生成 I_2 而遇淀粉则使溶液变蓝。通过蓝色出现的快慢，可以验证浓度、温度对反应速率的影响。

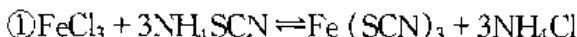
2. 催化剂对反应速率的影响

在化学反应中，催化剂能降低反应的活化能，因此能使反应速率增大。

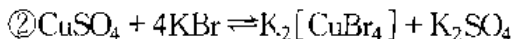
3. 浓度和温度对化学平衡的影响

当可逆反应达到平衡时，如果改变平衡的条件，平衡能被破坏而发生移动。

本实验选择以下两个反应加以验证：

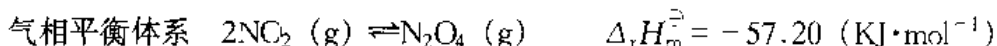


FeCl_3 与 NH_4SCN 反应后溶液呈血红色。依平衡移动原理，加 FeCl_3 或 NH_4SCN 后颜色加深，而加固体 NH_4Cl 后颜色变浅。



CuSO_4 溶液为蓝色，加入 KBr 溶液后为蓝绿色(蓝色的水合铜离子与绿色的溴合铜离子混合色)。加入 KBr 固体后，溶液变为绿色。

室温下上述平衡体系的溶液为蓝绿色，加热后溶液变绿，在冰水中放置溶液变为蓝色。



四、操作步骤

1. 浓度对反应速率的影响

(1) KMnO_4 与 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的反应

取 3 对试管，分别加入下列试剂：

	试 管 A	试 管 B	反应时间 t
第 1 对	KMnO ₄ 4 滴	H ₂ C ₂ O ₄ ~ H ₂ SO ₄ 16 滴	
第 2 对	KMnO ₄ 4 滴	H ₂ C ₂ O ₄ ~ H ₂ SO ₄ 12 滴 蒸馏水 4 滴	
第 3 对	KMnO ₄ 4 滴	H ₂ C ₂ O ₄ ~ H ₂ SO ₄ 8 滴 蒸馏水 8 滴	

先取第 1 对试管做实验, 将试管 B 的溶液快速倾入试管 A 中, 并均匀地摇动, 记录从两溶液混合到紫红色褪去所需的时间(准确至秒)。再依上法取第 2 对、第 3 对试管进行实验, 记录实验数据。

(2) KIO₃ 与 NaHSO₃ 的反应

取 3 对试管, 分别加入下列试剂:

	试 管 A	试 管 B	反应时间 t
第 1 对	NaHSO ₃ 4 滴	KIO ₃ 4 滴 蒸馏水 10 滴 淀粉 1 滴	
第 2 对	NaHSO ₃ 4 滴	KIO ₃ 2 滴 蒸馏水 12 滴 淀粉 1 滴	
第 3 对	NaHSO ₃ 4 滴	KIO ₃ 1 滴 蒸馏水 13 滴 淀粉 1 滴	

先取第 1 对试管做实验, 将试管 B 的溶液快速倾入试管 A 中, 并均匀地摇动, 记录从两溶液混合到蓝色出现所需的时间(准确至秒)。再依上法取第 2 对、第 3 对试管进行实验。

比较上述两组实验结果, 讨论反应物浓度对反应速率的影响。

2. 温度对反应速率的影响

(1) KMnO₄ 与 H₂C₂O₄ 的反应

实验方法与 1 (1) 相同。

	试 管 A	试 管 B	反应时间 t
第 1 对 (室温)	KMnO ₄ 4 滴	H ₂ C ₂ O ₄ ~ H ₂ SO ₄ 16 滴	
第 2 对 (高于室温 20℃)	KMnO ₄ 4 滴	H ₂ C ₂ O ₄ ~ H ₂ SO ₄ 16 滴	

(2) KIO₃ 与 NaHSO₃ 的反应

实验方法与 1 (2) 相同。

	试 管 A	试 管 B	反应时间 t
第 1 对 (50℃)	NaHSO ₃ 4 滴	KIO ₃ 2 滴 淀粉 2 滴 蒸馏水 10 滴	
第 2 对 (室温)	NaHSO ₃ 4 滴	KIO ₃ 2 滴 淀粉 2 滴 蒸馏水 10 滴	
第 3 对 (冰水)	NaHSO ₃ 4 滴	KIO ₃ 2 滴 淀粉 2 滴 蒸馏水 10 滴	

讨论温度对化学反应速率的影响。

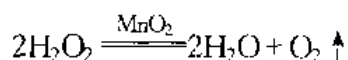
3. 催化剂对反应速率的影响

(1) KMnO₄ 与 H₂C₂O₄ 的反应

取 1 对试管, 在试管 A 中加入 4 滴 KMnO₄, B 中加入 16 滴 H₂C₂O₄-H₂SO₄ 混合液、1 滴 0.1 mol·L⁻¹ MnSO₄, 然后将试管 B 的溶液快速倾入试管 A 中, 并均匀地摇动, 记录反应所需的时间, 并与实验 1 (1) 的第 1 对试管试验比较。

(2) H₂O₂ 的分解

取 2 支试管, 各加入 10 mL 质量分数为 3% 的 H₂O₂, 再各加入甲基橙指示剂 2 滴 (便于观察)。用润湿的玻璃棒沾极少量二氧化锰粉末, 伸进一支试管中, 观察现象, 并与另一支作比较。



讨论上述实验结果, 论述催化剂对反应速率的影响。

4. 浓度对化学平衡的影响

(1) FeCl₃ 与 NH₄SCN 的反应

在小烧杯中加入 10 mL 蒸馏水, 再加入 1 mL 0.01 mol·L⁻¹ FeCl₃ 和 1 mL 0.03 mol·L⁻¹ NH₄SCN, 所得溶液平均分装在 4 支试管中, 作下列实验:

第 1 支: 加入 4 滴饱和 FeCl₃ 溶液, 摇匀。

第 2 支: 加入 4 滴饱和 NH₄SCN 溶液, 摇匀。

第 3 支: 加入少许固体 NH₄Cl, 摇溶。

第 4 支: 不加任何物质, 作比较颜色的标准。

观察并记录实验现象, 并解释原因。

(2) 水合铜(Ⅱ)离子与溴合铜(Ⅱ)离子的平衡

取 3 支试管, 分别加入 6 mL、3 mL、3 mL 1 mol·L⁻¹ CuSO₄, 然后在第 2 支和第 3 支试管中各加入 3 mL 1.5 mol·L⁻¹ KBr, 最后再往第 3 支试管中加入固体 KBr。观察并记录实验现象, 解释原因。

5. 温度对化学平衡的影响

(1) 水合铜(Ⅱ)离子与溴合铜(Ⅱ)离子的平衡

在小烧杯中加入 10 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 和 10 mL $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KBr , 摇匀, 所得溶液平均分装在 3 支试管中: 将第 1 支试管加热到近沸腾; 将第 2 支试管放入冰水浴中; 第 3 支试管保持室温。片刻后, 观察现象并解释原因。

(2) NO_2 与 N_2O_4 之间的平衡

将盛有 NO_2 及 N_2O_4 气体的平衡仪分别放入热水浴及冷水浴中 2~3 min, 如图 VI-1 所示, 观察并比较平衡仪中气体颜色的变化, 论述温度改变对化学平衡的影响。

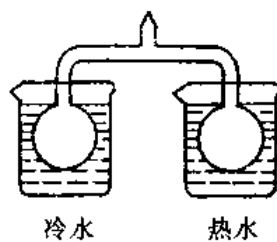


图 VI-1 平衡仪

五、思考题

- (1) 结合本次实验, 论述浓度、温度、催化剂等对化学反应速率的影响。
- (2) 结合本次实验, 论述浓度、温度等对化学平衡移动的影响。

实验 25 电解质溶液

一、实验目的

- (1) 学习缓冲溶液的配制, 并了解其缓冲作用。
- (2) 验证弱酸的电离平衡及同离子效应。
- (3) 了解盐类的水解和影响盐类水解的因素。
- (4) 掌握沉淀的生成和溶解, 分步沉淀及沉淀转化的条件。
- (5) 学习离心分离和 pH 试纸的使用等基本操作。

二、实验用品

1. 仪器

试管、玻棒、烧杯、离心管、800 型离心机。

2. 药品

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2S 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MnSO_4 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 、固体 Na_2CO_3 、固体 NH_4Cl 、固体 FeCl_3 、固体 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、固体 NaH_2PO_4 、固体 Na_2HPO_4 。

三、实验原理

弱酸在溶液中只能部分电离出 H^+ 离子, 因而 H^+ 离子浓度不等于弱酸的浓度。在弱酸中加入该弱酸盐后, 由于同离子效应而使弱酸的电离度及 H^+ 离子浓度降低。

弱酸和它的盐(或弱碱和它的盐)的混合液是缓冲溶液。缓冲溶液能在一定范围内抵抗外加的少量强酸、强碱或稀释而保持其 pH 值基本不变。

盐类水解是组成盐的阴离子或阳离子与水分子中的 H^+ 离子或 OH^- 离子结合生成弱酸或弱碱,从而打破了水的电离平衡,使溶液呈碱性或酸性,水解后溶液的酸碱性取决于盐的类型。由于水解是吸热反应并存在平衡,因此,升高温度和稀释溶液,都有利于盐水解的进行。

在难溶电解质的溶液中,若离子浓度乘积大于溶度积常数,沉淀就生成;反之,沉淀则溶解。若一种沉淀剂能沉淀溶液中同时存在的多种离子,则先达到离子浓度乘积大于溶度积常数的沉淀先从溶液中析出,这叫做分步沉淀。在含有某种沉淀的溶液中,加入另一种沉淀剂,使原来的沉淀转化为另一种沉淀,这叫做沉淀的转化。一般溶解度较大的沉淀较易转化为溶解度较小的沉淀,反之则较难。

四、操作步骤

1. 缓冲溶液的配制和性质

(1) 往 2 支试管中各加入 3 mL 蒸馏水,用 pH 试纸测定其 pH 值,再分别加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$,测定它们的 pH 值。

(2) 往 1 只小烧杯中加入 5 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$,用 pH 试纸测定它的 pH 值,然后加入 5 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$,用玻棒搅匀,配制成 HAc-NaAc 缓冲溶液。用 pH 试纸测定该溶液的 pH 值,并与计算值比较。

(3) 用 3 支试管,各加入此缓冲溶液 3 mL,然后分别加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 和去离子水,再测 pH 值,与原来缓冲溶液的 pH 值比较, pH 值是否变化?

比较 (2)、(3) 的实验情况,并总结缓冲溶液的特性及同离子效应。

2. 盐类的水解和影响水解的因素

(1) 各取约 0.2 g 固体 Na_2CO_3 、 NH_4Cl 、 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 分别置于 5 支试管中,各加入 2 mL 蒸馏水,使之溶解后,用 pH 试纸测定它们的 pH 值,比较结果并说明原因。

(2) 取约 0.1 g 固体 FeCl_3 置于试管中,加入 3 mL 蒸馏水,摇匀后溶液呈黄色。然后慢慢加热,溶液变为棕红色。稍冷后加入几滴浓 HCl ,溶液又变为黄色。解释以上现象。

3. 溶度积原理的应用

(1) 判断沉淀能否生成

在一支试管中加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,然后加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$,观察有无沉淀生成。在另一支试管中加入 10 滴 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$,然后加入 10 滴 $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$,观察有无沉淀生成。试以溶度积原理解释上述的实验现象。

(2) 分步沉淀

取一支试管,加入 3 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 和 3 滴 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$,然后边摇动边慢慢滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$,观察生成沉淀的颜色及变化,试用溶度积原理解释之。

(3) 沉淀的生成和溶解

取一支离心管,加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 和 3 滴饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液,观察生

成的沉淀，然后离心分离，弃去溶液。在沉淀中滴加 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ ，直至沉淀全部溶解，写出反应式。

另取一支离心管，加入 3 滴 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 和 3 滴 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ ，生成沉淀，离心分离，弃去溶液，在沉淀中滴加 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 氨水，直至沉淀全部溶解，写出反应式。

另取一支离心管，加入 2 滴 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 和 1 滴 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ ，生成沉淀，离心分离，弃去溶液，在沉淀中加入 $1\text{ mL } 9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ ，水浴加热，观察现象，写出反应式。

(4) 沉淀的转化

取一支离心管，加入 3 滴 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{AgNO}_3$ 和 3 滴 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ ，生成沉淀，离心分离，弃去清液，在沉淀中滴加 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ ，又有何现象？为什么？写出反应式。

五、思考题

- (1) 为什么缓冲溶液具有缓冲作用？
- (2) 水解与电离有什么区别？试解释为什么 NaHSO_4 水溶液呈酸性？而 NaHCO_3 水溶液呈碱性？
- (3) 影响盐类水解的因素有哪些？如何抑制盐的水解？
- (4) 使沉淀溶解的方法有哪些？如何应用？
- (5) 在离心分离操作中要注意什么？

实验 26 氧化还原反应

一、实验目的

- (1) 掌握电极电位与氧化还原反应方向的关系。
- (2) 验证各种因素对氧化还原反应的影响。
- (3) 掌握几种常用的氧化剂和还原剂，熟悉其反应。
- (4) 了解原电池的装置和反应。

二、实验用品

1. 仪器

试管、量筒、烧杯、盐桥、伏特表。

2. 药品

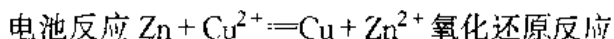
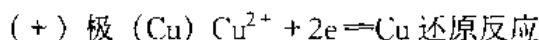
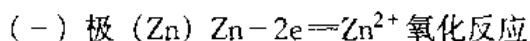
$2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 、浓 H_2SO_4 、 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 、 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{SO}_3$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、 $0.02\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KI}$ 淀粉溶液、 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_3\text{AsO}_4$ 、质量分数为 3% 的 H_2O_2 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeCl}_3$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{FeSO}_4$ 、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ZnSO}_4$ 、 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{CuSO}_4$ 、

浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 CCl_4 、溴水、碘水、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体、固体 KBr 、苯、锌片、铜片、饱和 KCl 溶液。

三、实验原理

借氧化还原反应的自由能变化可以判断氧化还原反应进行的方向, 当 $\Delta G < 0$, 反应能自发进行; 当 $\Delta G > 0$, 反应不能自发进行; 当 $\Delta G = 0$, 反应处于平衡状态, 反应自由能变化与电池电动势之间的关系: $\Delta G = -nFE$, 若 $\Delta G < 0$, 则 $E > 0$, 即 $\varphi_{(+)} > \varphi_{(-)}$ 。

利用氧化还原反应产生电流的装置叫做原电池。例如 Cu-Zn 原电池



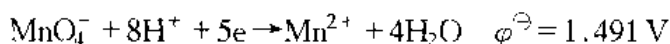
四、操作步骤

(一) 常用的氧化剂和还原剂

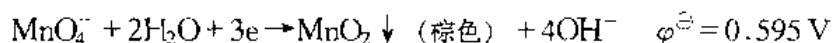
1. 高锰酸钾

高锰酸钾(KMnO_4)是紫黑色晶体, 易溶于水, 溶液呈紫红色, 是一种强氧化剂, 在不同的介质中, 其还原产物不同。

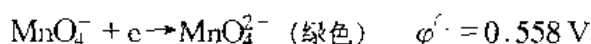
酸性介质



中性或弱碱性介质



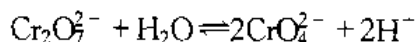
强碱性介质



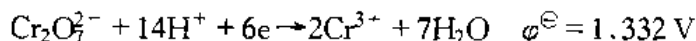
取 3 支试管, 各加入 10 滴 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$, 然后在第 1 支试管中加入 20 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 再滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 到反应完全; 在第 2 支试管中加入 1 mL 蒸馏水, 再滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 到反应完全; 在第 3 支试管中加入 10 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 再滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 到反应完全。观察并比较 3 支试管中的反应现象, 写出它们的离子反应式。

2. 重铬酸钾

重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)是橙红色晶体, 易溶于水, 其水溶液存在下列平衡:



根据平衡移动原理可知, 在酸性介质中, 主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的形式存在, 溶液呈橙红色; 在碱性介质中, 则变为黄色的 CrO_4^{2-} 。 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 是一种强氧化剂, 但只能在酸性介质中使用。

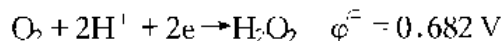
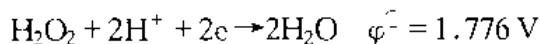


取一支试管, 加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ (注意溶液是什么颜色?), 再加入 2~3 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 即生成灰蓝色的 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 然后边摇动边滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 直至沉淀完全溶解生成绿色的 CrO_2^- 。边摇动边滴加质量分数为 3% 的 H_2O_2 , 直

至生成黄色的 CrO_4^{2-} (H_2O_2 切勿多加)。小心加热, 将溶液中过量的 H_2O_2 除去, 稍冷后慢慢滴入 $9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 直至溶液变为橙红色的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 然后加入少许 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 摇溶, 观察溶液颜色的变化 (是否为原来的颜色)。写出各步的离子反应式。

3. 过氧化氢

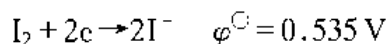
过氧化氢(H_2O_2)俗称双氧水, 既有氧化性, 又有还原性, 但氧化性强于还原性。



取 2 支试管, 分别加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 和 2 滴 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$, 然后各加入 5 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 和 5 滴质量分数为 3% 的 H_2O_2 , 观察现象, 作出过氧化氢性质的结论, 并写出反应方程式。

4. 碘化钾

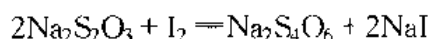
碘化钾(KI)是白色晶体, 易溶于水, 是一种中等强度的还原剂。



取 2 支试管, 各加入 2 mL 蒸馏水和 10 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 再分别加入 2 滴 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 和 2 滴 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 摇匀。用玻棒蘸取溶液, 与碘化钾淀粉试纸接触, 观察现象, 写出反应的方程式。

5. 硫代硫酸钠

硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)是无色透明晶体, 易溶于水, 是一种中等强度的还原剂, 与碘作用时, 被氧化为连四硫酸钠。



该反应在分析化学上用于氧化还原滴定, 称为碘量法。

取一支试管, 加入 2 mL 蒸馏水, 1 滴质量分数为 3% 的 H_2O_2 和 10 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 摇匀。然后加入 6 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘化钾淀粉溶液, 放置 10 min, 再边摇动边滴加 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 直至溶液的蓝色褪去。写出各步的反应方程式。

(二) 电极电位与氧化还原的关系

(1) 取 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 和 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 混匀, 加入约 10 滴 CCl_4 充分振荡后, 观察 CCl_4 层的颜色, 写出反应式。

(2) 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr}$ 代替 KI , 进行同样的实验, 观察现象, 写出反应式。

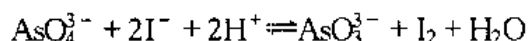
(3) 在 2 支试管中各加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeSO}_4$ 和 10 滴 CCl_4 , 然后分别加入 2 滴溴水和 2 滴碘水, 观察现象, 写出反应方程式。

根据实验结果, 比较 Br_2/Br^- 、 I_2/I^- 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 三电对的电极电位的相对大小, 并说明电极电位与氧化还原反应的关系。

(三) 影响氧化还原反应的因素

1. 介质对氧化还原反应方向的影响

酸性溶液中, AsO_4^{3-} 能将 I^- 氧化成 I_2 ; 而碱性溶液中, I_2 能将 AsO_3^{3-} 氧化成 AsO_4^{3-} 。

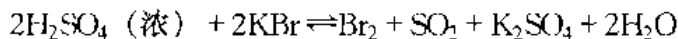


取 1 支试管, 加入 5 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{AsO}_4$ 和 5 滴 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 再加入 2 滴

$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 碘化钾淀粉溶液。然后边摇动边滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH, 直至溶液的蓝色褪去。

2. 浓度对氧化还原反应方向的影响

浓 H_2SO_4 可将 Br 氧化成 Br_2 , 本身还原成 SO_2 , 而在稀 H_2SO_4 溶液中, Br_2 可将 SO_2 氧化成 SO_4^{2-} 。



取一支试管, 加入一小粒固体 KBr 和 5 滴苯, 然后慢慢加入 $1 \sim 2 \text{ mL}$ 浓 H_2SO_4 , 摇匀, 苯层呈红色 (Br_2 溶于苯中, 若苯层红色不明显, 可把 H_2SO_4 盛于另一试管中, 小心加热后再进行反应)。再往试管中小心滴加蒸馏水并不断振荡, 直至苯层的红色褪去。

(四) 浓度对电极电位的影响

在一只小烧杯中加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ZnSO_4 溶液并插入一块锌片, 在另一只小烧杯中加入 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuSO_4 溶液并插入一块铜片。两烧杯以盐桥相连, 再用导线按图 VI-2 所示, 将电极与伏特计连接, 测量该原电池的电动势, 记录数据。然后在 CuSO_4 溶液中注入浓氨水至生成的沉淀溶解为止。形成深蓝色的溶液:

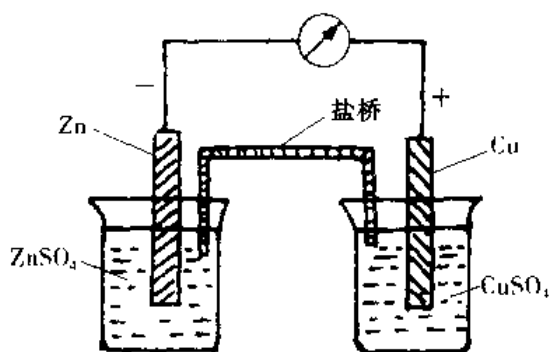
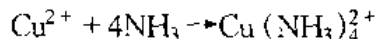
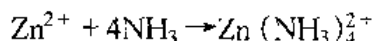


图 VI-2 原电池示意图



观察原电池的电动势有何变化。

再在 ZnSO_4 溶液中加入浓氨水至生成的沉淀完全溶解为止:



观察电动势又有何变化。利用能斯特方程来解释实验现象。

五、思考题

- (1) 影响氧化还原反应的因素有哪些? 如何影响?
- (2) 在 KI 与 FeCl_3 反应的溶液中, 为什么要加入 CCl_4 ?
- (3) 原电池中盐桥有何作用?

实验 27 配位化合物

一、实验目的

- (1) 验证配离子的生成和配合物的组成。
- (2) 验证配离子的稳定性及转化条件。
- (3) 掌握配位平衡与其他平衡之间的关系。
- (4) 了解配合物的一些应用。

二、实验用品

1. 仪器

试管、量筒、白色点滴板、离心管、800 型离心机。

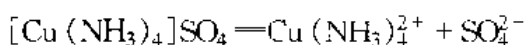
2. 药品

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_4 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ FeCl}_3$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KSCN}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KBr}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}$ 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 、饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液、饱和 NH_4SCN 溶液、碘水、锌粒、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Fe^{3+} 、质量分数为 95% 的乙醇、质量分数为 0.01% 的丁二酮肟、 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaF}$ 、戊醇、 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ EDTA}$ 。

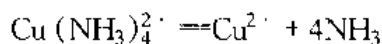
三、实验原理

(1) 凡是由一个中心离子(或原子)与一定数目的离子(或中性分子)以配位键结合而成的复杂的化学质点称为配离子或配分子, 配分子或含有配离子的化合物叫配位化合物, 简称配合物。如 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 为铜氨配离子; 而 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 为配合物。

(2) 配合物为强电解质, 在水溶液中完全电离成配离子和简单离子, 如:



而配离子在水溶液中只是部分地离解, 如:



其平衡常数表达式:

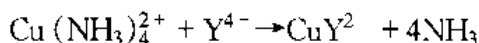
$$K_{\text{不稳}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}][\text{NH}_3]^4}{[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}$$

$K_{\text{不稳}}$ 表示该溶液中配离子离解成简单离子的趋势, 也就是表示该配离子在溶液中的不稳定程度。 $K_{\text{不稳}}$ 的倒数为 $K_{\text{稳}}$, 即

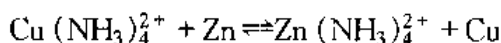
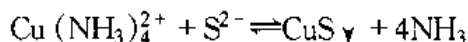
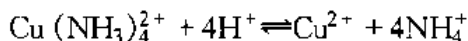
$$K_{\text{稳}} = \frac{1}{K_{\text{不稳}}}$$

$K_{\text{稳}}$ 表示该配离子的稳定程序。

根据平衡移动原理, 增大金属离子或配位体的浓度, 有利于配离子的生成; 而减少金属离子或配位体的浓度, 则能促使配离子离解。一种配离子能够转化为另一种更稳定的配离子, 例如:

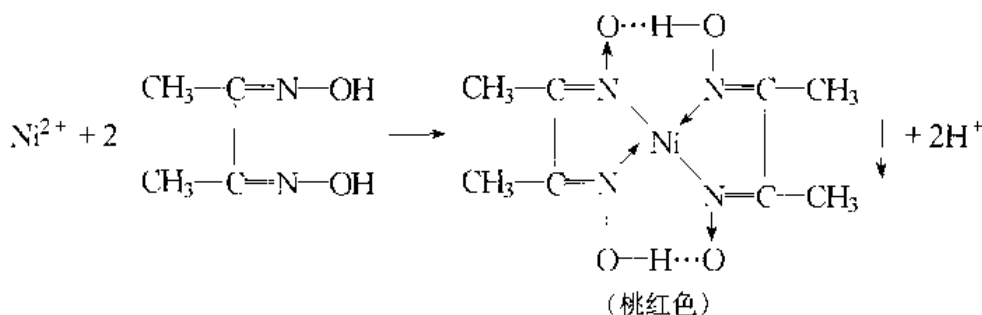


配位离解平衡与酸碱平衡、沉淀溶解平衡、氧化还原平衡之间在一定条件下能相互转化, 例如:

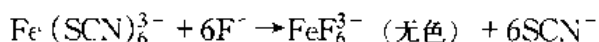
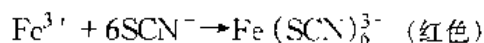
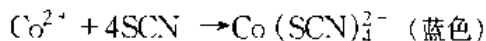


(3) 具有环状结构的配合物叫螯合物。许多金属的螯合物具有特征颜色, 难溶于水而

易溶于有机溶剂。例如丁二酮肟与 Ni^{2+} 在微碱性溶液中反应, 生成桃红色的螯合物沉淀, 这一反应可用作检验 Ni^{2+} 的特征反应。



(4) 在定性鉴定中如果遇到干扰离子, 常常利用形成配合物的方法把干扰离子掩蔽起来。如 Co^{2+} 的鉴定, 可利用它与 SCN^- 反应生成 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$, 该配离子易溶于有机溶剂呈蓝色。若 Co^{2+} 溶液中含有 Fe^{3+} , 因 Fe^{3+} 遇 SCN^- 生成红色的 $\text{Fe}(\text{SCN})_6^{3-}$ 而产生干扰, 这时可加入 F^- , 使 F^- 与 Fe^{3+} 形成更稳定的 FeF_6^{3-} (无色), 把 Fe^{3+} 掩蔽起来, 从而避免它的干扰。



四、操作步骤

1. 配离子的生成

在盛有 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$ 溶液的小烧杯中, 逐滴加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 可观察到首先生成碱式盐 $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 沉淀, 继而沉淀溶解, 最后成深蓝色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液。然后加入 6 mL 质量分数为 95% 的乙醇, 观察晶体的析出。将晶体过滤, 用少量乙醇洗涤晶体, 观察晶体的颜色。写出反应式。(所得晶体备用)

2. 配合物与简单化合物的区别

取 2 支试管, 各加入 0.5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CuSO}_4$, 然后分别滴加 1 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 和 1 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 观察反应的现象, 并写出反应方程式。

另取 2 支试管, 各加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 溶液, 然后分别滴加 1 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 和 1 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$, 观察反应的现象。解释以上的实验现象。

3. 配离子的转化

取一支试管, 加入 10 滴 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 溶液, 然后加入 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$, 观察反应的现象并解释, 写出反应式。

4. 溶液酸度对配合物的影响

取 10 滴 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液于试管中, 逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 即有 $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ 配离子生成。为了检查溶液中是否存在 Fe^{3+} , 加入 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$ 溶液, 有何现象发生? 然后在溶液中逐滴加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 又有什么现象发生? 解释现象并写出有关反应方程式。

5. 配离子稳定性的比较

(1) 在盛有 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 的试管中, 加入 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$, 倾去上层清液, 然后在试管中按下列的次序进行实验:

- ①滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (不断摇动试管) 至沉淀刚好溶解;
- ②加 10 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr}$, 有何沉淀生成?
- ③倾去上层清液, 滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 至沉淀溶解;
- ④滴加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$, 又有何沉淀生成?

写出以上各步反应的方程式, 并根据实验现象比较: $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$ 、 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 的稳定性大小; AgCl 、 AgBr 、 AgI 的 K_{sp} 的大小。

(2) 在 0.5 mL I_2 水中, 逐滴加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液, 振荡, 有何现象? 写出反应式。

结合实验结果 (Fe^{3+} 可以把 I^- 氧化成 I_2), 试比较 $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ 与 $\varphi_{\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}}$ 的大小, 并根据两者电极电位的大小, 比较 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 稳定性的大小。

6. 配位离解平衡的移动

取上面制备的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 晶体少许溶于 $4 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中, 得到含有 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子的溶液, 现要破坏该配离子的平衡, 请按下列要求, 自己设计实验步骤进行实验, 并写出有关反应式。(所选试剂为药品中提供的)

- ①利用酸碱反应来破坏 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子;
- ②利用沉淀反应来破坏 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子;
- ③利用氧化还原反应来破坏 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子;
- ④利用生成更稳定的配合物(如螯合物)的方法破坏 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 配离子。

7. 配合物的应用

(1) 利用生成有色配合物来鉴定金属离子

在白色点滴板上加 1 滴 Ni^{2+} 试液和 1 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 再加 1 滴质量分数为 1% 的丁二酮肟, 生成桃红色沉淀, 表示有 Ni^{2+} 存在。

(2) 利用生成无色配合物来掩蔽干扰离子

取一支试管, 加入 2 滴 Co^{2+} 试液和 1 滴 Fe^{3+} 试液, 再加入 6 滴饱和 NH_4SCN , 溶液即呈深红色。然后边摇动边滴加 $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaF}$ 直至红色褪去。加入 5 滴戊醇, 用力振荡后静置, 戊醇层蓝色 (这是 Co^{2+} 的鉴定方法)。

五、思考题

- (1) 说明硫酸四氨合铜(II)配合物的组成。
- (2) 配离子转化的条件是什么?
- (3) 欲从 $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ 溶液中沉淀出 Ag^+ , 可加入什么试剂? 为什么? 写出反应式。

实验 28 胶 体

一、实验目的

- (1) 掌握溶胶的制备方法。
- (2) 验证溶胶的光学性质和电学性质。
- (3) 验证溶胶的聚沉和高分子化合物溶液对溶胶的保护作用。
- (4) 验证固体在溶液中的吸附作用。

二、实验用品

1. 仪器

烧杯、量筒、试管、玻棒、滴管、暗箱、手电筒、U形管、铜电极、直流稳压电源、漏斗、滤纸、台平。

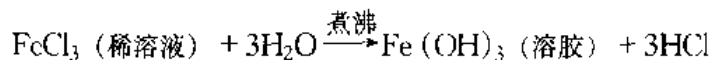
2. 药品

$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 、 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{PO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{BaCl}_2$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AlCl}_3$ 、质量分数为 1% 的白明胶、质量分数为 0.01% 的品红溶液、 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{K}_2\text{CrO}_4$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Ac}$ 、饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、活性炭、粘土。

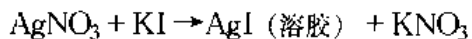
三、实验原理

胶体分散系是分散质粒子直径为 $1 \sim 100 \text{ nm}$ 的分散体系，包括溶胶和高分子化合物溶液。

溶胶的制备有分散法和凝聚法两种，本实验采用凝聚法，通过化学反应制备溶胶。如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备：



又如 AgI 溶胶的制备：



当溶液中 AgNO_3 过量时，得正电性溶胶；当溶液中 KI 过量时，得负电性溶胶。

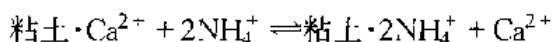
由于溶胶粒子的直径 ($1 \sim 100 \text{ nm}$) 小于可见光的波长 ($400 \sim 780 \text{ nm}$)，因此，当光束射入溶胶时，将产生散射。在与光束垂直的方向上，可以看到一个发亮的光锥，这个现象称为丁达尔 (Tyndall) 效应。在电场作用下，带电的溶胶粒子向与自己电荷相反的电极方向迁移，这种现象称为电泳。通过电泳实验，可以判断溶胶粒子所带电荷的符号。

溶胶不稳定，容易发生聚沉。聚沉是溶胶粒子聚集变大的结果。使溶胶聚沉的因素有很多，如加入电解质、溶胶的相互作用、加热溶胶以及加大溶胶的浓度等。在各种因素中，以加入电解质的作用最为重要，电解质异电性离子对溶胶起主要聚沉作用。并且一般说，异电性离子的电荷数越大，电解质的聚沉能力越强。

在溶胶中加入足量的高分子化合物溶液，能降低溶胶对电解质的敏感性而提高溶胶的

稳定性, 这种作用称为高分子化合物对溶胶的保护作用。

固体在溶液中的吸附分为分子吸附和离子吸附两类。分子吸附中, 极性吸附剂容易吸附极性的溶质或溶剂, 而非极性吸附剂容易吸附非极性的溶质或溶剂。离子吸附又分为离子选择吸附和离子交换吸附。离子选择吸附中, 固体优先吸附溶液中与它组成有关的离子, 如上面所述的溶胶的制备方法。而离子交换吸附是固体在溶液中吸附某种离子的同时, 又将等量的电荷相同的另一种离子释放到溶液中去。例如:



四、操作步骤

1. 溶胶的制备

(1) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶

将 50 mL 蒸馏水盛于小烧杯中煮沸, 然后边搅拌边慢慢加入 4 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$, 继续煮沸和搅拌 1 min, 即生成红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。

(2) AgI 溶胶

在锥形瓶中加入 30 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$, 然后从滴定管中把 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 慢慢地滴入 20 mL 于锥形瓶中, 即得负电性 AgI 溶胶 (A)。

按同样方法将 10 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 慢慢滴入 15 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 中即得正电性 AgI 溶胶 (B)。

上面溶胶留待下面实验用。

2. 溶胶的光学性质和电学性质

(1) 丁达尔效应

取 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶于试管中, 在黑暗的背景下用手电筒照射, 如图 VI-3 所示。在与光束垂直的方向上观察溶胶的光锥现象并作出解释。

用 AgI 溶胶再进行观察。

(2) 电泳

取洁净干燥的 U 型管, 注入一定量的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶, 固定好, 然后用滴管在 U 型管两端沿管壁慢慢注入 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$, 使之与溶胶形成清晰的界面。将两支石墨电极分别插入 KNO_3 液层中 (切勿搅动界面), 并与直流电源的正、负极连接, 如图 VI-4 所示。接通直流电源并把电压调至 200 V。几分钟后, 即可看到溶胶与水之间的界面向一极移动, 判断 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶带什么电荷并解释原因。

3. 溶胶的聚沉

(1) 电解质对溶胶的作用

取 3 支试管, 各加入 2 mL $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶, 然后分别加入 1 滴 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_3\text{PO}_4$, 振荡试管, 观察并比较生成沉淀的量。解释为什么相同物质的量的 NaCl 、 Na_2SO_4 、

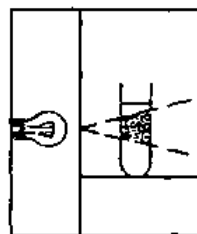


图 VI-3 试验丁达尔效应的装置

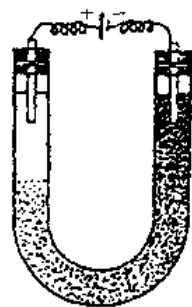


图 VI-4 简单的电泳装置

Na_3PO_4 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的聚沉能力不同。

另取 3 支试管, 各加入 2 mL AgI 溶胶 (A), 然后分别边振荡边滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AlCl_3 , 直到出现沉淀为止。准确记下每种电解质溶液的滴数, 解释为什么 NaCl 、 BaCl_2 和 AlCl_3 对 AgI 溶胶(A)的聚沉能力不同。

(2) 正负溶胶的相互作用

将上述实验制得的 AgI 溶胶(A)和(B), 按下表所列比例混合, 逐个观察混合后现象(溶胶颜色, 透过光颜色的变化等)。说明各试管中溶胶的稳定程度及其原因。

试管编号	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)
A (溶胶) /mL	1	2	3	4	5	6	0
B (溶胶) /mL	5	4	3	2	1	0	6

(3) 加热对溶胶的作用

取一支试管, 加入 3 mL $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶, 慢慢加热至沸, 可观察到什么现象? 解释原因。

4. 高分子化合物溶液对溶胶的保护作用

取 3 支试管, 各加入 2 mL $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶和 4 滴质量分数为 1% 的白明胶, 摇匀。然后分别加入 1 滴 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2SO_4 和 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_3PO_4 , 振荡试管。观察有无沉淀出现, 与前 3 (1) 的现象比较, 并解释原因。

5. 固体在溶液中的吸附作用

(1) 活性炭对分子的吸附

取一支试管, 加入 2 mL 质量分数为 0.01% 的刚果红溶液, 再加入少许活性炭, 振荡几分钟后静置, 观察现象, 解释原因。

(2) 活性炭对离子的吸附

取 2 支试管, 各加入 2 mL $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, 然后在一支试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 , 即生成黄色的 PbCrO_4 沉淀。在另一支试管中加入少许活性炭, 振荡几分钟后过滤, 再用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ K_2CrO_4 检验滤液中是否有 Pb^{2+} 离子存在。解释原因。

(3) 粘土的离子交换吸附

称取 2 g 粘土于小烧杯中, 加入 10 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NH_4Ac , 搅拌几分钟使其充分混合以便于进行离子交换。静置后过滤, 取 6 滴滤液于试管中, 加入 3 滴饱和 $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液, 微热, 生成白色沉淀, 表示交换出 Ca^{2+} 离子。

五、思考题

- (1) 把 FeCl_3 溶液加到冷水中, 能否制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶? 为什么?
- (2) 使溶胶聚沉的因素有哪些? 它们是如何作用的?
- (3) 为什么活性炭和粘土具有吸附能力?
- (4) 试从粘土胶粒的带电情况, 说明为什么硝态氮肥(NO_3^-)不宜在水田中施用?

实验 29 物质的分离、鉴定和性质比较 (设计实验)

一、实验目的

复习学过的化学原理和化学知识,熟悉有关元素的基本性质,培养化学实验能力,包括独立实验能力,分析问题以及总结书写实验报告的能力等。

二、实验要求

实验前学生根据实验室所提供的仪器、药品等条件,将本实验所列内容逐个列出实验方案,写出简明步骤。学生要在实验课内独立完成教师指定的部分实验,写出完整的实验报告。

三、实验内容

1. 混合离子的分离

设计一方案,分离并鉴定 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 的混合液。

2. 物质的鉴别

设计一方案,鉴别已失去标签的 3 种溶液: Na_2SO_3 、 Na_2CO_3 、 Na_2SO_4 。

3. 比较氧化还原能力的强弱

(1) 比较在酸性介质中 FeCl_3 、 KMnO_4 、 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的氧化性强弱顺序,并通过实验证明之。

(2) 比较 KI 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 FeSO_4 溶液的还原性强弱顺序,并通过实验证明之。

第七部分 化学常数测定实验技术

概 述

化学常数测定实验是基础化学实验的重要组成部分。它综合运用了物理和化学研究领域中的一些重要的实验方法、实验技术和基本研究工具以及数学运算方法来测定一些重要的化学常数。

化学常数测定实验的主要目的是：使学生掌握化学常数测定实验的基本方法和技能；培养学生查阅文献、独立思考、合理想象、观察记录以及动手操作的能力；培养学生正确处理实验数据和分析实验结果的能力；培养学生求实、求真的科学精神和优良品德。

化学常数测定实验和其他实验一样，对培养学生独立从事科学研究工作的能力具有重要的作用。学生应该在实验过程中勤于动手、开动脑筋、钻研问题，做好每个实验，从而提高自己的实际工作能力。

实验 30 排水集气法测定金属的摩尔质量

一、目的要求

- (1) 掌握排水集气法测定金属摩尔质量的原理和方法。
- (2) 掌握排水集气的操作技术。
- (3) 掌握理想气体状态方程式和分压定律的应用。

二、实验用品

1. 仪器

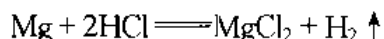
50 mL 量气筒（附有出水孔的软木塞）、铜丝、滴管、玻璃缸、分析天平。

2. 药品

镁条（擦去表面氧化膜）、 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$ 。

三、实验原理和技术

镁能从稀盐酸中置换出氢气，从反应方程式



可以看出，反应消耗的镁的质量与生成的氢气的质量之比等于它们的摩尔质量之比，即

$$\frac{m_{\text{Mg}}}{m_{\text{H}_2}} = \frac{M_{\text{Mg}}}{M_{\text{H}_2}}$$

$$M_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}} \cdot M_{\text{H}_2}}{m_{\text{H}_2}} \quad (\text{VII-1})$$

而

$$m_{\text{H}_2} = n_{\text{H}_2} M_{\text{H}_2} = \frac{p_{\text{H}_2} V_{\text{H}_2}}{RT} M_{\text{H}_2} \quad (\text{VII-2})$$

将式 (VII-2) 代入式 (VII-1) 得

$$M_{\text{Mg}} = \frac{m_{\text{Mg}} RT}{p_{\text{H}_2} V_{\text{H}_2}} \quad (\text{VII-3})$$

准确称取一定质量的金属镁, 使之与过量的稀盐酸反应, 在一定温度和压力下, 测出被置换出来的氢气体积。由于实验采用的是排水集气法, 因此收集到的氢气实际上是氢气与水蒸气的混合气体。查出该温度下水的饱和蒸气压, 用分压定律算出氢气的分压, 便可计算镁的摩尔质量。摩尔气体常数 $R = 8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

四、操作步骤

(1) 用分析天平准确称取两份擦去表面氧化膜的镁条, 每份约 0.03 g。

(2) 取一份镁条适当折叠 (不能折断) 后用铜丝缠好, 固定在量气筒的软木塞上 (软木塞应先在水中浸泡片刻以赶走所附着的空气)。

(3) 往干净的 50 mL 量气筒中加入 15 mL $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl, 再沿筒壁缓慢地注入蒸馏水至满 (注意不要使两者相混)。

(4) 将附有镁条的软木塞塞住量气筒, 并迅速将量气筒倒置于盛有水的玻璃缸中 (这时不能有空气进入筒内, 否则要重做)。反应过程中, 软木塞始终要完全浸入水中, 用铁夹固定好量气筒。仪器装置如图 VII-1 所示。

(5) 镁条反应完毕后, 轻轻敲击量气筒的下端, 使气泡全部上升, 然后移去软木塞。当筒内气温与室温一致时, 上下移动量气筒, 使筒内液面与缸内液面保持在同一水平面上, 准确读取量气筒内氢气的体积 (准确至小数点后两位)。

(6) 用另一份镁条重复以上操作。

五、数据处理

(1) 将实验数据和处理结果填入下表:

实验次数	T/K	p/Pa	$p_{\text{H}_2\text{O}}/\text{Pa}$	p_{H_2}/Pa	$V_{\text{H}_2}/\text{m}^3$	m_{Mg}/g	$M_{\text{Mg}}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
第一次							
第二次							
$\bar{M}_{\text{Mg}}/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$							

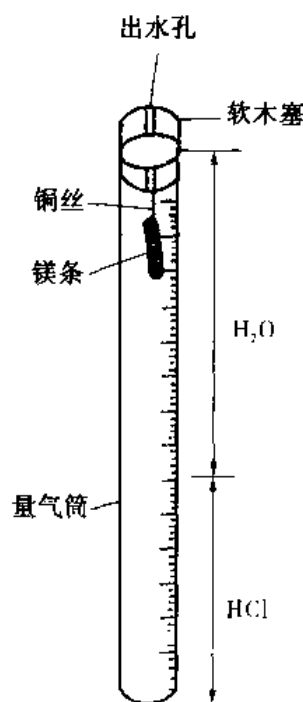


图 VII-1 排水集气的反应装置

表中, p 为大气压, 由气压计上读取; T 为实验温度 (本实验即为室温); $p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为 T K 下水的饱和蒸气压 (查附录); p_{H_2} 为氢气的分压, $p_{\text{H}_2} = p - p_{\text{H}_2\text{O}}$; V_{H_2} 为量气筒中读取的氢气的体积; $\overline{M}_{\text{Mg}}$ 为两次实验结果的平均值。

(2) 将 $\overline{M}_{\text{Mg}}$ 与理论值比较, 计算相对误差。

六、思考题

- (1) 盐酸的浓度和用量是否应严格控制 and 准确量取? 为什么?
- (2) 在镁与稀盐酸作用完毕后, 为什么要等筒内气体冷却到室温方可读数?
- (3) 反应完毕后, 在读取量气筒内氢气体积时, 为什么要使筒内液面与缸内液面保持在同一水平面上?

实验 31 凝固点降低法测定化合物的摩尔质量

一、目的要求

- (1) 了解凝固点降低法测定溶质摩尔质量的原理和方法。
- (2) 掌握凝固点的测量技术和贝克曼温度计的使用方法。

二、实验用品

1. 仪器

凝固点测定仪 1 套、贝克曼温度计 1 支、温度计 ($0 \sim 100^\circ\text{C}$) 1 支、读数放大镜 1 面、压片机 1 台、分析天平 1 台、25 mL 移液管 1 支、15 mL 移液管 1 支、1000 mL 烧杯 1 只。

2. 药品

脲 $[\text{CO}(\text{NH}_2)_2]$ (A.R.)、食盐和冰。

三、实验原理和技术

稀溶液具有依数性, 凝固点降低是依数性的一种表现。固体溶剂与溶液成平衡时的温度称为溶液的凝固点。在溶液浓度很小时, 确定了溶剂的种类和数量后, 溶剂的凝固点降低值仅取决于所含溶质分子的数量。非电解质稀溶液的凝固点降低值 ΔT_f 与溶液成分的关系式为

$$\Delta T_f = T_f^0 - T_f = \frac{R(T_f^0)^2}{\Delta_f H_m} \times \frac{n_B}{n_A + n_B} \quad (\text{VII-4})$$

式中, T_f^0 为纯溶剂的凝固点, K; T_f 为溶液的凝固点, K; $\Delta_f H_m$ 为摩尔凝固热, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; n_B 、 n_A 分别为溶质和溶剂的物质的量, mol。

当溶液很稀时, $n_B \ll n_A$, 则

$$\Delta T_f = \frac{R(T_f^0)^2}{\Delta_f H_m} \times \frac{n_B}{n_A} = \frac{R(T_f^0)^2}{\Delta_f H_m} \cdot M_A \cdot b_B \quad (\text{VII-5})$$

即

$$\Delta T_f = K_f b_B \quad (\text{VII-6})$$

式中, M_A 为溶剂的摩尔质量, $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$; b_B 为溶质的质量摩尔浓度, $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$; K_f 为溶剂的凝固点降低常数, $\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

如果已知溶剂的凝固点降低常数 K_f , 并测得该溶液的凝固点降低值 ΔT_f 以及溶剂和溶质的质量 m_A 和 m_B , 则溶质的摩尔质量可由下式求得:

$$M_B = \frac{K_f}{\Delta T_f} \times \frac{m_B}{m_A} \quad (\text{VII-7})$$

应该注意, 如果溶质在溶液中有离解、缔合、溶剂化和配合物生成等情况存在, 都会影响溶质在溶剂中的表观摩尔质量, 此时, 不能简单地应用式(VII-7)计算溶质的摩尔质量。

表 VII-1 列出了几种溶剂的 K_f 值。

表 VII-1 几种溶剂的 K_f 值

溶剂	水	苯	醋酸	樟脑
凝固点/ $^{\circ}\text{C}$	0.0	5.5	16.7	178.0
$K_f/(\text{K} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-1})$	1.86	5.12	3.90	37.7

凝固点降低的测定方法有下列几种:

1. 平衡法

平衡法是最准确的方法。先测纯溶剂的液体和固体两相平衡的温度, 再测溶液与纯溶剂固体两相平衡的温度, 同时取一定量平衡时之液相, 分析其浓度。

2. Rast 法

樟脑的 K_f 值特别大, 因此很容易得到较大的 ΔT_f , 这样便可用普通温度计测定凝固点降低值。

3. 贝克曼法(过冷法)

本实验即采用贝克曼法。

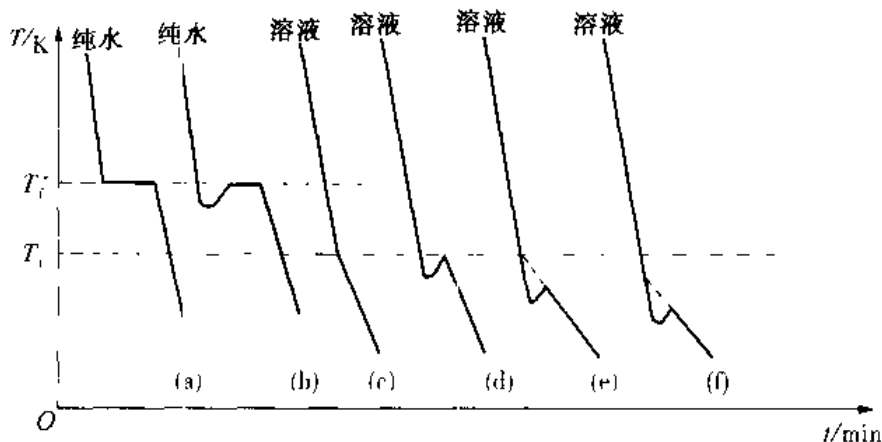


图 VII-2 冷却曲线

(a) 无过冷; (b) 过冷; (c) 无过冷; (d) 过冷很少; (e) 过冷较少; (f) 过冷严重

过冷法是将液体逐渐冷却, 当液体温度达到或稍低于其凝固点时, 由于新相形成需要一定能量, 故结晶并不析出, 这就是所谓的过冷现象。若此时加以搅拌或加入晶种, 促使

晶核产生, 则大量晶体会很快形成, 并放出凝固潜热, 使体系温度迅速回升, 温度上升的最高点即为凝固点。对纯溶剂来说, 在等压条件下凝固点是固定不变的, 见图 VII-2a、b; 待溶剂全部凝固后温度才会下降。而溶液的凝固点则不是一个恒定值, 若将溶液逐步冷却, 其冷却曲线与纯溶剂的冷却曲线不同, 见图 VII-2c、d、e、f。因此, 测量溶液凝固点时, 决不能过冷太多; 如过冷较多, 则应测出冷却曲线, 按图 VII-2c 所示的方法进行校正。

四、操作步骤

1. 调节贝克曼温度计

调节贝克曼温度计, 使其在 0°C 的冰水浴中水银面位于 30°C 附近, 其调节方法见第二部分常用仪器简介第二节。

2. 安装凝固点测定仪

按图 VII-3 所示安装凝固点测定仪。凝固点管、贝克曼温度计、玻璃搅棒均需清洁而干燥。往冰水浴槽 (用 1000 mL 烧杯代替) 中装入 $2/3$ 的冰和 $1/3$ 的水, 加适量盐使冷冻剂温度为 -3°C 左右。用温度计测量蒸馏水的温度并记录, 用移液管移取 35 mL 蒸馏水从凝固点管上口注入, 尽量不要溅到管壁上。注意: 冰水面要高于凝固点管中蒸馏水的液面。将贝克曼温度计插入凝固点管, 并使水银球全部浸没在水中而水银球的下端距管底 $1\sim 2\text{ cm}$ 。检查玻璃搅棒, 使它能上下自由运动而不摩擦温度计。

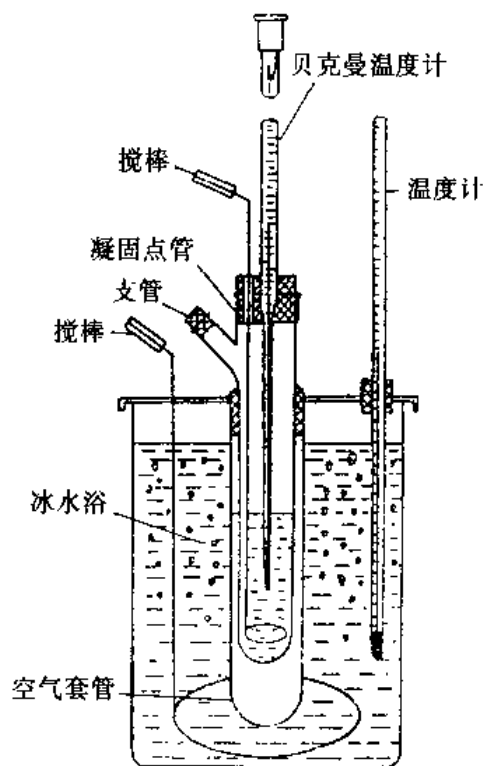


图 VII-3 凝固点测定仪

3. 测定蒸馏水的凝固点

先测近似凝固点。将凝固点管直接浸入冰水浴中, 上下移动搅棒, 使溶剂逐步冷却。当有固体析出时, 将凝固点管自冰水浴中取出, 擦干管外冰水, 插入空气套管中, 缓慢而均匀地搅拌之 (约每秒 1 次)。观察贝克曼温度计读数, 直至温度稳定, 即为水的近似凝固点。

取出凝固点管, 用手温热使管中的固体完全熔化。注意, 勿使贝克曼温度计升温过高, 否则要重调。再将凝固点管直接插入冰水浴中缓慢搅拌, 使溶剂较慢地冷却。当溶剂温度降低至高于近似凝固点 0.5°C 时, 迅速取出凝固点管, 擦干后插入空气套管中, 并缓慢搅拌, 使溶剂温度均匀地下降。当温度低于近似凝固点 $0.2\sim 0.3^{\circ}\text{C}$ 时应急速搅拌 (防止过冷超过 0.5°C), 促使固体析出。当固体析出时, 温度开始上升, 立即改为缓慢搅拌。连续用读数放大镜读出温度回升后贝克曼温度计上的读数, 直至稳定。此稳定值即为水的凝固点。重复测定 3 次, 要求溶剂凝固点的平均绝对误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

4. 测定溶液的凝固点

称取 0.35 g 豚, 用压片机压成片状, 再用分析天平准确称至 0.1 mg 。取出凝固点管,

待管中冰熔化后再插入空气套管中,把称好的脲从支管加入并不断搅拌,使脲完全溶解。同上法先测溶液的近似凝固点,再准确测定凝固点(溶液的凝固点是取过冷后温度回升所达到的最高温度)。重复测定3次,要求其平均绝对误差小于 $\pm 0.003^{\circ}\text{C}$ 。

五、数据处理

(1) 根据所测蒸馏水的温度,在附录中查出此温度时水的密度 $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$; 根据所量取的蒸馏水的体积 $V_{\text{H}_2\text{O}}$, 计算所用蒸馏水的质量 $m_{\text{H}_2\text{O}}$ 。

(2) 计算凝固点降低值 ΔT_f 。再由公式(VII-7)计算脲的摩尔质量 $M_{\text{脲}}$ 。

将实验数据及计算结果列于下表:

实验 次数	T_f^0	$\bar{T}_f^0$	T_f	$\bar{T}_f$	$\frac{\Delta T_f}{\text{K}}$	$t_{\text{H}_2\text{O}}$ $^{\circ}\text{C}$	$\frac{\rho_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}}$	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ mL	$\frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{kg}}$	$\frac{m_{\text{脲}}}{\text{g}}$	$\frac{M_{\text{脲}}}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$
1											
2											
3											

注: $t_{\text{H}_2\text{O}}$ 为所量取的蒸馏水的温度。

六、附注

(1) 本实验的关键是控制过冷程度和搅拌速度。这是因为当溶液过冷后,随着溶剂的析出,溶液的浓度会逐渐增大,而凝固点会逐渐降低。若过冷严重时,一旦溶剂大量析出,温度回升的最高值就低于原溶液的凝固点,见图 VII-2f。因此,在测定过程中,必须设法控制过冷程度。

(2) 冰浴温度以不低于溶液凝固点 3°C 为宜。在实验时,冰浴应经常搅拌并间断地补充少量碎冰,使冰浴温度基本保持不变。

(3) 溶质、溶剂的纯度都直接影响实验的结果。

七、思考题

- (1) 为什么会产生过冷现象? 如何控制过冷程度?
- (2) 根据什么原则考虑加入溶质的量? 太多或太少有何影响?
- (3) 若溶质在溶液中产生离解、缔合、溶剂化和形成配合物等情况时,对实验结果有何影响?

实验 32 量热法测定化合物的燃烧热

一、目的要求

- (1) 明确燃烧热的定义,了解等压燃烧热和等容燃烧热的差别。
- (2) 掌握氧弹量热计的实验技术。
- (3) 学会应用雷诺图解法校正温度改变值。

二、实验用品

1. 仪器

氧弹量热计 1 套、贝克曼温度计 1 支、温度计 (0~100℃) 1 支、放大镜 1 个、秒表 1 个、1000 mL 容量瓶 1 个、氧气钢瓶 (附减压阀) 1 只、压片机 1 台、万用电表 1 个、分析天平 1 台、电炉 1 个、直尺 1 把、剪刀 1 把、燃烧丝 1 卷。

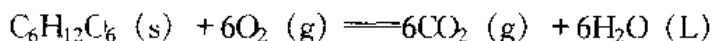
2. 药品

苯甲酸 (A.R.)、葡萄糖 (A.R.)。

三、实验原理和技术

1. 燃烧与量热

燃烧热是指 1 mol 物质完全燃烧时的热效应。所谓“完全燃烧”，是指有机物质中的 C → CO₂ (g)，H → H₂O (L)，S → SO₂ (g) 等。例如，葡萄糖完全燃烧的热化学方程式为



量热法是热力学的一个基本实验方法。葡萄糖燃烧热的测定可在等容或等压下进行，实际测量的是等容燃烧热。由热力学第一定律，若把反应前后的各气体物质视为理想气体，则等容燃烧热 Q_V 和等压燃烧热 Q_p 之间有如下关系：

$$Q_p = Q_V + \Delta nRT \quad (\text{VII-8})$$

式中， Δn 为反应前后反应物和生成物中气体的物质的量之差，mol； R 为摩尔气体常数，8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹； T 为反应时的热力学温度，K。

2. 氧弹量热计

量热计的种类很多，本实验所用的氧弹量热计是一种环境恒温式的量热计，其安装如图 VII-4 所示，图 VII-5 是氧弹的剖面图。

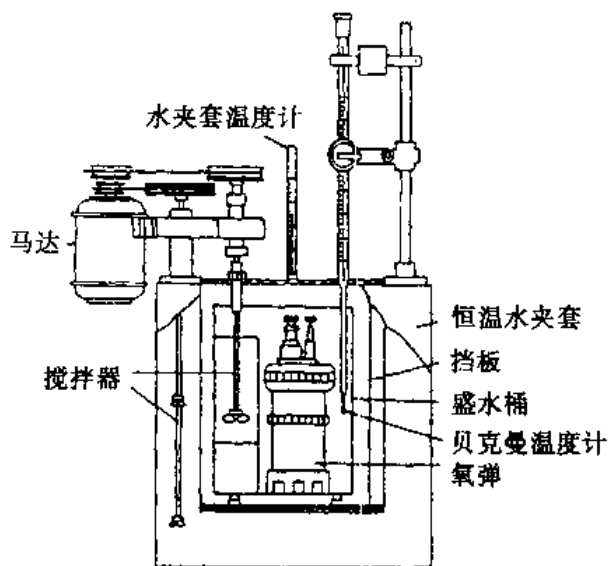


图 VII-4 氧弹量热计安装示意图

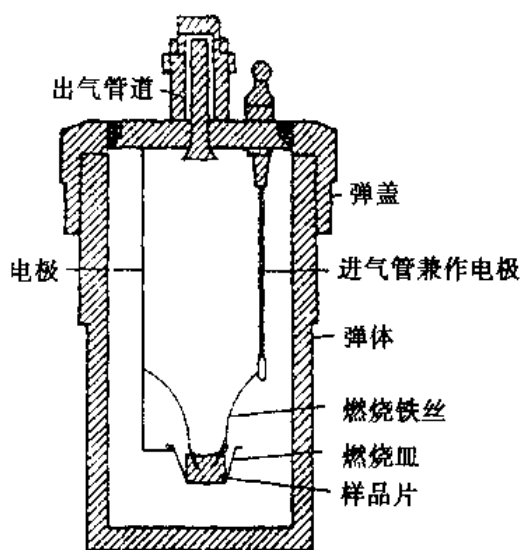


图 VII-5 氧弹剖面图

氧弹量热计的基本原理是能量守恒定律。样品在氧弹内燃烧所释放的能量，使氧弹本身及其周围的介质和量热计有关附件的温度升高。测量介质在燃烧前后温度的变化值，利用式(VII-9)可求出该样品的等容燃烧热 Q_V 。

$$-\frac{m_{\text{样}}}{M_{\text{样}}}Q_V - l \cdot Q_l = (m_{\text{水}} \cdot C_{\text{水}} + C_{\text{计}}) \Delta T \quad (\text{VII-9})$$

式中， $m_{\text{样}}$ 和 $M_{\text{样}}$ 分别为样品的质量和摩尔质量； l 和 Q_l 分别为点火丝的长度和单位长度燃烧热； $m_{\text{水}}$ 和 $C_{\text{水}}$ 分别为以水为测量介质时水的质量和比热容； $C_{\text{计}}$ 为量热计的水当量，即除水之外，量热计升高 1°C 所需的热量； ΔT 为样品燃烧前后水温的变化值。

在量热体系温度变化很小且没有相变的情况下， $(m_{\text{水}} \cdot C_{\text{水}} + C_{\text{计}})$ 项可视为常数，用 C 表示，若忽略点火丝燃烧所引进的能量，式(VII-9)可改写为

$$Q_V = -\frac{M_{\text{样}}}{m_{\text{样}}} \cdot C \cdot \Delta T \quad (\text{VII-10})$$

式中， C 称为量热计常数，它表示量热计体系温度升高 1°C 所需吸收的热量。

量热计常数 C 可通过测量已知燃烧热值的标准物质来求得。本实验用高纯苯甲酸，其 $Q_V = -3226.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3. 氧气减压阀的使用

氧气减压阀的外观及工作原理见图 VII-6 和图 VII-7。氧气减压阀的高压腔与钢瓶连接，低压腔为气体出口，通往使用体系。高压表的示值为钢瓶内贮存气体的压力，低压表的出口压力可由调节螺杆控制。

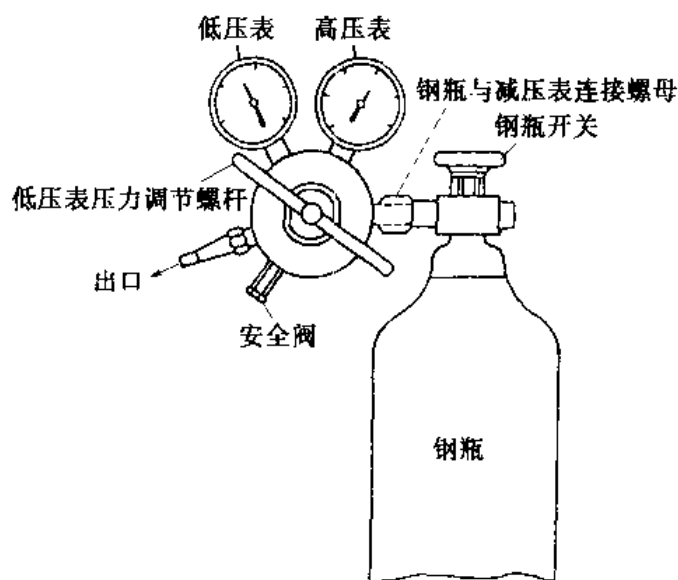


图 VII-6 安装在气体钢瓶上的氧气减压阀示意图

4. 雷诺温度校正图

实际上，量热计与周围环境的热交换无法完全避免，它对温差测量值的影响可用雷诺温度校正图校正。具体方法为：称取适量待测物质，估计其燃烧可使水温上升 $1.5 \sim 2.0^\circ\text{C}$ 。预先调节水温低于室温 1.0°C 左右，按操作步骤进行测定。将燃烧前后观察所得

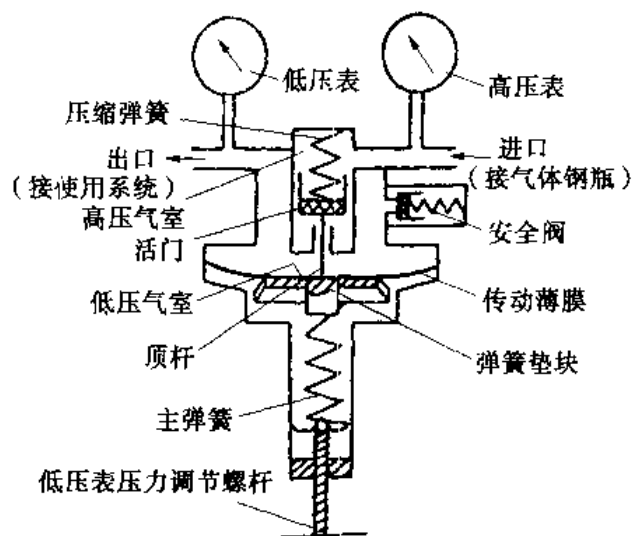


图 VII-7 氧气减压阀工作原理示意图

的一系列水温和时间关系作图，得一曲线如图 VII-8 所示。图中 H 点为燃烧开始，热传入介质，使介质温度迅速上升； D 点为观察到的最高温度；从相当于室温的 J 点作水平线交曲线于 I ，过 I 点作垂线 ab ，再将 FH 线和 GD 线延长并交 ab 线于 A 、 C 两点， A 、 C 两点的温度差即为经过校正的 ΔT 。

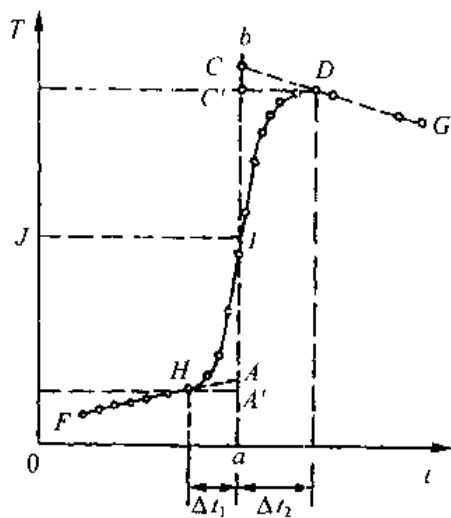


图 VII-8 雷诺温度校正图

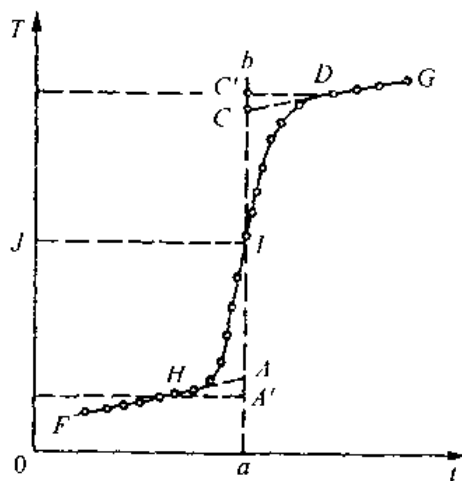


图 VII-9 绝热良好情况下的雷诺校正图

在某些情况下，量热计的绝热性能良好，漏热少，而搅拌器功率较大，不断引进的能量使曲线不出现极高温点，如图 VII-9 所示，校正方法相似。

四、操作步骤

1. 量热计常数 C 的测定

(1) 样品压片

取约 16 cm 长的燃烧丝，在直径 3 mm 的玻璃棒上将其中段绕成螺旋形 5~6 圈，然后放

在干燥的燃烧皿中准确称量。另用台天平称取约 1 g 苯甲酸，把燃烧丝放在苯甲酸中，在压片机中压成片状（不能压得太紧，太紧会压断燃烧丝或点火后不能燃烧），压好后的样品形状如图 VII-10 所示。将样品在干净的玻璃板上轻敲 2~3 次，然后放在燃烧皿中，用分析天平准确称重，从而可得到样品的质量。

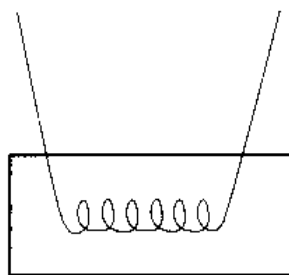


图 VII-10 压好的样品

(2) 装样

打开氧弹盖，用软布将氧弹内壁及电极下端接线柱轻轻擦干，将样品片小心放在燃烧皿中部，再将小皿置于支架上。将燃烧丝如图 VII-5 所示固定在电极上。用万用电表检查两极是否为通路（一般电阻值不应大于 20Ω ），最后旋紧氧弹盖（两电极与燃烧皿不能相碰或短路）。

(3) 充氧气（在教师指导下进行）

卸下氧弹上进气管口的螺栓，用导气管与氧气钢瓶上减压阀连接。打开钢瓶总开关，顺时针转动低压表压力调节螺杆，使低压表读数约为 2.0 MPa 时，旋紧钢瓶总开关，3~5 min 后，由低压表指针是否下降来检查氧弹是否漏气。若不漏气，旋下导气管，待减压阀中氧气放完后，逆时针转动低压表调节螺杆，使减压阀恢复原样。

将氧弹的进气螺栓旋上，再次用万用电表检查两电极间的电阻，如阻值过大或电极与弹壁短路，则应放出氧气，开盖检查。

(4) 测量

用容量瓶准确量取 3000 mL 自来水（温度比室温低 1°C 左右）注入盛水桶中，然后把氧弹小心放入盛水桶中，水应浸至弹盖上缘，装好搅拌器，把氧弹两电极用导线与点火变压器连接，将已调好的贝克曼温度计插入水中（调节方法见第二部分常用仪器简介第二节，其水银面在盛水桶中水的温度下位于 2°C 左右刻度处），盖好盖子，在外夹套层内放入适量自来水（温度比盛水桶高约 2°C ）。

开动搅拌器，待温度稳定上升后，开始记录点火前期的温度，每隔 1 min 读取一次温度（用放大镜准确读至 0.002°C ）。10~15 min 后，按下变压器上电键通电点火。若变压器上指示灯亮后即熄灭，且温度迅速上升，表示氧弹内样品已燃烧；若灯亮后不熄，表示燃烧丝没有烧断，应立即加大电流引发燃烧；若指示灯根本不亮或者虽加大电流指示灯也不熄灭，而且温度也不见迅速上升，则须打开氧弹检查原因。自按下电键后，读数改为每隔 15 s 读一次，直至温度升到最高点并开始下降时，读数间隔恢复为 1 min 一次。继续 15 min 后方可停止实验。

关闭搅拌器，小心取出贝克曼温度计，再取出氧弹，打开出气口放出余气。旋开氧弹盖，检查样品燃烧是否完全，氧弹中应没有明显的燃烧残渣，若发现黑色残渣，则应重做实验。在精确的测定中，测量燃烧后剩下的燃烧丝的长度。最后擦干氧弹和盛水桶。

2. 测定葡萄糖的燃烧热

称取 1.3 g 左右的葡萄糖，按上述步骤进行测定。

五、数据处理

(1) 数据记录

m 苯甲酸 _____; *m* 葡萄糖 _____
 夹套水温 _____; 夹套水温 _____
 盛水桶水温 _____; 盛水桶水温 _____
 室 温 _____; 室 温 _____

[illegible]

(2) 作苯甲酸和葡萄糖的雷诺温度校正图, 分别求出苯甲酸和葡萄糖燃烧引起量热体系温度的变化值 ΔT 。

(3) 计算量热计常数 C_0 。

(4) 计算葡萄糖的等容燃烧热 Q_V 和等压燃烧热 Q_p 。

六、附注

(1) 压片时压力要适中，样品压得太紧，点火后不易全部燃烧；压得太松，易炸裂散失，此步骤为本实验成功的关键之一。

(2) 在精确测量中, 要考虑点火丝等的燃烧热, 有关数据如下:

引燃铁丝的燃烧热为 $-6699 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$;

引燃镍丝的燃烧热为 $-3243 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$;

棉线的燃烧热为 $-16736 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

(3) 氧气的安全使用，必须高度重视。氧弹充气操作过程中，人应站在侧面，以免意外情况下弹盖或阀门向上冲出，发生危险。

(4) 本装置可测绝大部分可燃物质。对一般操作最好采用蔗糖、葡萄糖、淀粉、萘、蒽等。

七、思考题

- (1) 固体样品为什么要压成片状?
- (2) 实验过程中哪些是体系? 哪些是环境? 实验过程中有无热损耗? 这些热损耗对实验有何影响?
- (3) 使用氧气钢瓶及减压阀时应注意什么?

实验 33 挥发性双液系 $T-x$ 图的绘制

一、目的要求

- (1) 掌握用回流冷凝法测定双液系的沸点和气、液两相平衡组成的实验方法和技术。
- (2) 绘制双液系的 $T-x$ 图。
- (3) 掌握阿贝折光仪的使用方法。

二、实验用品

1. 仪器

沸点仪 1 只、阿贝折光仪 1 台、变压器 (12 V, 2 A) 1 台、超级恒温槽 1 台、温度计 (50~100℃, 最小分度 0.1℃) 1 支、26[#] 镍铬丝约 14 cm、14[#] 铜丝、玻璃漏斗 (直径 5 cm) 1 只、小滴瓶 11 个、10 mL 刻度移液管 2 支、大烧杯 1 个、长吸管 9 支、短吸管 9 支。

2. 药品

无水乙醇 (A.R.)、环己烷 (A.R.)、丙酮 (A.R.)、含环己烷质量分数约 10%、20%、30%、45%、60%、70%、80%、90%、95% 的环己烷-乙醇溶液。

三、实验原理和技术

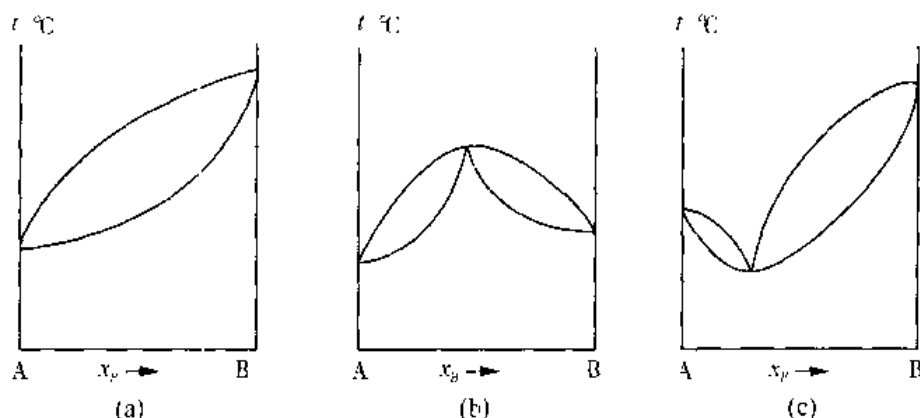
一个完全互溶双液系的沸点—组成图 ($T-x$ 图) 表明了了在等压下, 在气、液两相平衡时, 沸点和气、液两相组成间的关系。

在等压下, 完全互溶双液系的 $T-x$ 图有下列二种: 第一, 理想液体混合物或接近理想液体混合物的双液系, 其溶液沸点介于二纯组分沸点之间, 如苯与甲苯, 其沸点—组成图如图 VII-11a 所示。第二, 各组分蒸气压对拉乌尔定律产生很大的负偏差, 溶液有最高恒沸点, 如卤化物和苯、丙酮与氯仿等, 其沸点—组成图如图 VII-11b 所示。第三, 各组分蒸气压对拉乌尔定律产生很大的正偏差, 溶液有最低恒沸点, 如环己烷和乙醇、水与醇、苯和乙醇、环己烷和异丙醇等, 其沸点—组成图如图 VII-11c 所示。

第二、第三两类溶液在最高或最低恒沸点时的气、液两相组成相同, 恒沸点对应的溶液称为恒沸混合物, 恒沸混合物靠蒸馏无法改变其组成。

为了绘制完全互溶双液系的 $T-x$ 图, 需在气、液达到平衡时, 同时测定溶液的沸点及气相和液相的组成。

本实验是采用回流冷凝法测定具有最低恒沸点的环己烷-乙醇双液系的 $T-x$ 图。压力不同时, 双液系的 $T-x$ 图略有差异, 本实验要求绘制标准压力 ($p^0 = 101\,325\text{ Pa}$) 下

图 VII-11 完全互溶双液系的 $T-x$ 图

的 $T-x$ 相图，即需将实验压力下所测得的沸点校正到 101 325 Pa 条件下。

回流冷凝法的装置是如图 VII-12 所示的沸点测定仪。用沸点仪直接测定一系列不同组成之溶液的气、液平衡温度（即沸点），并收集少量的气相冷凝液及吸取少量液相溶液，分别用阿贝折光仪测定其折光率。为了求出相应的组成，必须先测定已知组成的一系列溶液的折光率，作折光率对组成的工作曲线，在此曲线上即可查得对应于样品折光率的组成。

最后，以沸点为纵坐标、组成为横坐标，在图上描出不同组成的溶液在沸点时气、液两相的组成点，将各液相组成点连成一条曲线（即液相线），将各气相组成点连成另一条曲线（即气相线），即得 $T-x$ 图。

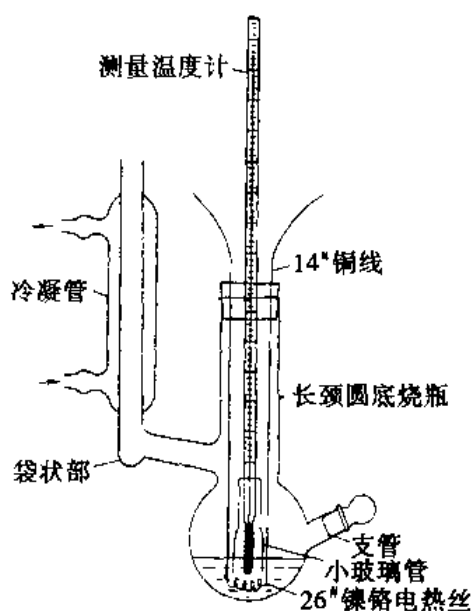


图 VII-12 沸点测定仪

四、操作步骤

1. 配制已知组成的标准样品

洗净并烘干 11 个小滴瓶，冷却后准确称量其中 9 个，然后用 10 mL 刻度移液管准确分别量入 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、6 mL、7 mL、8 mL、9 mL 乙醇，分别称其质量。再依次分别加入 9 mL、8 mL、7 mL、6 mL、5 mL、4 mL、3 mL、2 mL、1 mL 环己烷，再称重。另外两个空瓶中分别加入纯乙醇和纯环己烷。

2. 测定标准样品的折光率

参阅第二部分常用仪器简介第六节，掌握折光率仪的使用方法。调节超级恒温水浴温度，在恒温下同时测定以上样品的折光率。

3. 安装沸点仪

如图 VII-12 所示，将干燥的沸点仪安装好。检查带有温度计的软木塞是否塞紧，电热丝要靠近烧瓶底部的中心，温度计水银球的位置应处于支管之下，但至少高于电热丝

2 cm。

4. 温度计的校正

借助玻璃漏斗由支管向洁净、干燥的沸点仪中加入无水乙醇，使液面达到温度计水银球的中部（注意电热丝应完全浸没于溶液中）。打开冷却水，接通电源，用调压变压器由零开始逐渐加大电压，使溶液缓慢加热至沸腾（电流不超过 2 A）。待温度稳定后数分钟（使体系达到平衡），记下温度计读数，并记录室内大气压力。在加热过程中，应不时将袋状部中凝聚的液体倾入烧瓶中。

5. 测定系列环己烷-乙醇溶液的沸点及气液两相样品的折光率

将含有环己烷质量百分数约为 10% 的一定量的环己烷-乙醇溶液加入到沸点仪中，按上述第 4 操作步骤，测定该溶液的沸点。待记录下沸点后，停止加热。用盛有冰水的大烧杯套在沸点仪底部使体系冷却。随即在冷凝管上口插入干燥的长吸管吸取袋状部的冷凝液，迅速测其折光率。再用另一根干燥的短吸管，由支管吸取烧瓶内的溶液，迅速测其折光率（迅速测定是防止由于蒸发而改变样品的组成）。每份样品重复测 3 次，取其平均值。测量完毕，将烧瓶中的溶液倒回原瓶。

同法逐一测定含环己烷质量百分数约为 20%、30%、45%、60%、70%、80%、90%、95% 的环己烷-乙醇溶液的沸点及气液两相样品的折光率。每次测定后的溶液均倒回原瓶中，实验过程中应注意室内气压的读数。

五、数据处理

1. 作工作曲线

将环己烷-乙醇标准样品的组成（质量分数）与对应的折光率列出表格，并作组成—折光率工作曲线。

2. 求出各被测溶液的正常沸点 t_{0b}

溶液的沸点与大气压有关，在压力为 p_0 ($p_0 = 101\,325\text{ Pa}$) 下的沸点称为正常沸点。若实验测定时的大气压 p 不等于 p_0 ，则应对实验测得值作压力校正。应用特鲁顿 (Trouton) 规则及克劳修斯—克拉贝龙 (Clausius, 德国—Clapeyron, 法国) 方程可得如下校正公式：

$$\Delta t_{\text{压}} = \frac{(t_b + 273.15)}{10} \times \frac{(101\,325 - p)}{101\,325} \quad (\text{VII-11})$$

式中， t_b 为实验大气压 p 下溶液的沸点， $^{\circ}\text{C}$ 。因此，溶液的正常沸点 t_{0b} 应为

$$t_{0b} = t_b + \Delta t_{\text{压}} \quad (\text{VII-12})$$

3. 对温度计的零点和刻度作校正

乙醇的正常沸点是 78.5°C ，环己烷的正常沸点是 80.74°C 。

应用式 (VII-11)、(VII-12)，计算乙醇的正常沸点 t_{0b} ，若计算值不等于 78.5°C ，则需对温度计进行校正，求出温度计本身误差的改正值，并逐一改正各浓度溶液的正常沸点。

4. 求未知溶液的组成

根据所测气液两相样品的折光率，用内插法在工作曲线上找出各样品的组成，并将数据处理所得结果列于下表：

室温_____；大气压_____；

序号	沸 点 $t_{01}/^{\circ}\text{C}$	液 相		气 相	
		折光率 n_D	环己烷/%	折光率 n_D	环己烷/%

5. 绘制 $T-x$ 相图

用上表中的数据,以 t_{01} 为纵坐标、环己烷/% 为横坐标,绘制环己烷-乙醇体系的沸点—组成相图。从图上找出最低恒沸点组成及其温度。

六、附注

- (1) 加热电阻丝的电压不得超过 40 V。
- (2) 实验过程中若来不及及时测定样品的折光率,可将样品贮存在带磨口塞的试管中,试管应放在盛有冰水的容器内,以防样品挥发。
- (3) 本实验中,水银温度计大部分是在沸点仪内部,露出仪器外的部分较少,故对温度计的露茎校正在此忽略。但作精密的温度测量时,需对温度计读数作露茎校正。

七、思考题

- (1) 沸点仪中收集气相冷凝液的袋状部的大小对结果有何影响?
- (2) 蒸馏时因仪器保温条件欠佳,在气相到达袋状部前,沸点较高的组分会发生部分冷凝,这样它们的 $T-x$ 相图将怎样变化?
- (3) 讨论本实验的主要误差来源。

实验 34 动态法测定液体的饱和蒸气压

一、目的要求

- (1) 了解用动态法测定水在不同温度下蒸气压的测量原理,进一步理解纯液体饱和蒸气压与温度的关系。
- (2) 学会用图解法求纯水在实验温度范围内的平均摩尔气化热与正常沸点
- (3) 初步掌握真空实验技术。

二、实验用品

1. 仪器

动态法蒸气压装置 1 套、真空泵 1 台、调压变压器 1 台、1/10 温度计 (50~100℃) 1 支、电炉 1 个、大烧杯 1 只。

2. 药品

蒸馏水、沸石。

三、实验原理和技术

在一定温度下，与纯液体处于平衡状态时蒸气的压力称为液体的饱和蒸气压，简称蒸气压。它是温度的函数，温度升高，蒸气压随即增大。当蒸气压等于外压时，液体开始沸腾，沸腾时的温度称为该液体的沸点。外压不同，液体的沸点也不同。我们把外压为 101 325 Pa 时的沸腾温度定为液体的正常沸点。

蒸气压与温度的关系可用克劳修斯-克拉贝龙方程式来表示

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H_m}{RT^2} \quad (\text{VII-13})$$

式中， p 为温度为 T 时纯液体的蒸气压，Pa； ΔH_m 为液体的摩尔气化热， $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； R 为摩尔气体常数， $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ； T 为热力学温度，K。

当温度变化范围不大时， ΔH_m 可视作常数，将式(VII-13)积分后整理得

$$\lg p = - \frac{\Delta H_m}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad (\text{VII-14})$$

式中， C 为积分常数，只与压力 p 的单位有关。

由实验测得水在不同温度下的饱和蒸气压，根据式(VII-14)，以 $\lg p$ 为纵坐标、 $1/T$ 为横坐标作图，可得一直线，由直线的斜率 m 可求得 ΔH_m 。

$$m = - \frac{\Delta H_m}{2.303R} \quad (\text{VII-15})$$

测定液体饱和蒸气压常用的方法有动态法、静态法和气体饱和法等。本实验采用动态法。

动态法测定液体饱和蒸气压的测定装置如图 VII-13 所示。动态法是利用当液体的蒸气压与外压相等时液体沸腾的原理测定液体饱和蒸气压的方法。被测液体受热沸腾时，产生的大量蒸气排开空气而占据蒸馏瓶上空间，经冷凝管又被冷凝成液体，液面上方充满蒸

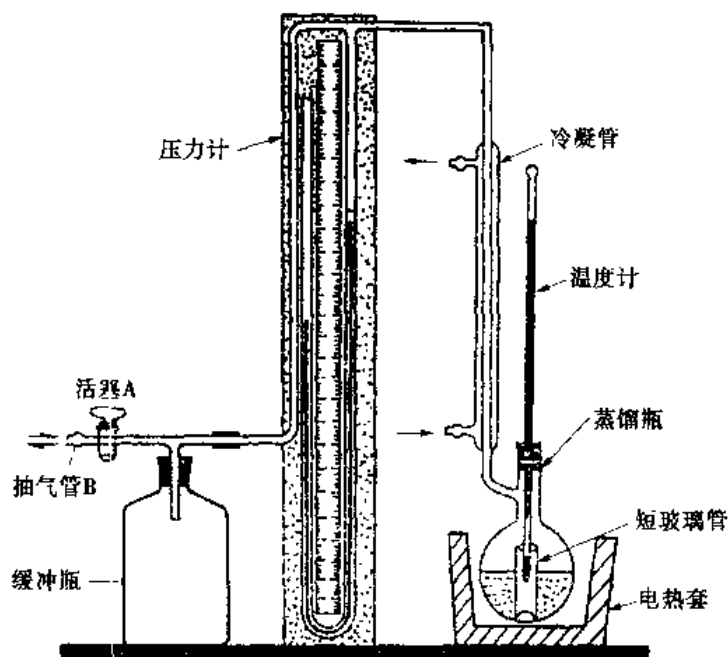


图 VII-13 动态法测蒸气压装置图

气, 因此体系的内部压力即是液体的饱和蒸气压。液体和蒸气在恒温恒压下达成两相平衡, 此时气液两相平衡的温度称为液体在此外压下的沸点。用当时的大气压减去压力计两水银柱面的高度差, 即是该温度下液体的饱和蒸气压。

$$p = p_0 - \Delta h \quad (\text{VII-16})$$

式中, p_0 为实验时的大气压力, Pa; Δh 为两水银柱面的高度差, Pa。

动态法的优点是对温度的控制要求不严。对沸点低于 100°C 的液体如四氯化碳、丙酮、氯仿、乙醇等也可以达到一定的精确度。

四、操作步骤

(1) 仪器装置如图 VII-13 所示。安装时所有接口要严密。

(2) 在特制蒸馏瓶中注入蒸馏水使液面达到温度计水银球的中部, 用一短玻璃管套在温度计之球端。往瓶中加入数粒沸石, 以防止加热时产生暴沸, 盖紧瓶塞。

(3) 将真空泵接上抽气管 B, 打开三通活塞 A, 使真空泵与体系相通, 开动真空泵, 开始抽气减压。当压力计两端水银面相差大约 66.7 kPa 后, 旋转三通活塞 A, 使体系关闭, 同时使真空泵与大气接通, 最后才关闭真空泵。观察压力计读数, 若在 2 min 左右无明显变化, 表示体系不漏气。若有变化, 则表示体系漏气, 应仔细检查各接口至不漏气为止。

(4) 接通冷却水, 接通电炉电源, 用调压变压器控制炉温慢慢加热。当液体平稳地沸腾至温度恒定时, 记录沸点值及压力计左右水银柱高度。调节调压器在零点, 停止加热。

(5) 小心打开活塞 A, 缓缓放入空气使体系压力大约增加 6.0 kPa , 继续加热至恒温沸腾, 记录沸点及压力计左右水银柱高度, 如此继续进行 $7\sim 8$ 次即可。

(6) 记录室温及大气压。

五、数据处理

(1) 数据记录和处理

被测液体 _____, 室温 _____, 大气压 p_0 _____。

将数据和计算结果填入下表:

编号	水银柱读数 h/cm		左右水银柱高度差 $\Delta h/\text{mm}$	饱和蒸气压 p/kPa	$\lg p$	沸 点		$\frac{1}{T}$
	左	右				$t/^\circ\text{C}$	T/K	
1								
2								
3								
4								
5								
6								
7								
8								

(2) 用直角坐标纸绘出 $\lg p - 1/T$ 图, 求出此直线的斜率, 计算蒸馏水在实验温度范围内的平均摩尔气化热 ΔH_m , 将直线延长到 $p = 101.325 \text{ kPa}$ 处, 求纯水的正常沸点。

六、附注

测定蒸气压的方法除本实验所介绍的动态法外, 还有静态法和气体饱和法。

1. 静态法

静态法的实验装置如图 VII-14 所示。其实验原理是: 如果平衡管 a、c 液面上纯粹是待测液体的蒸气, 则当平衡管 (或称等压计) b、c 两端的液面刚好平时, 即表示 c 端液面的蒸气压 (也即 a 管液面的蒸气压) 与加在 b 管液面上的外压相等。此时的温度即为液体的沸点, 加在 b 管上的外压等于大气压减去压力测量仪上的读数, 此差值即为该温度下液体的饱和蒸气压。此法一般适用于蒸气压较大的液体。

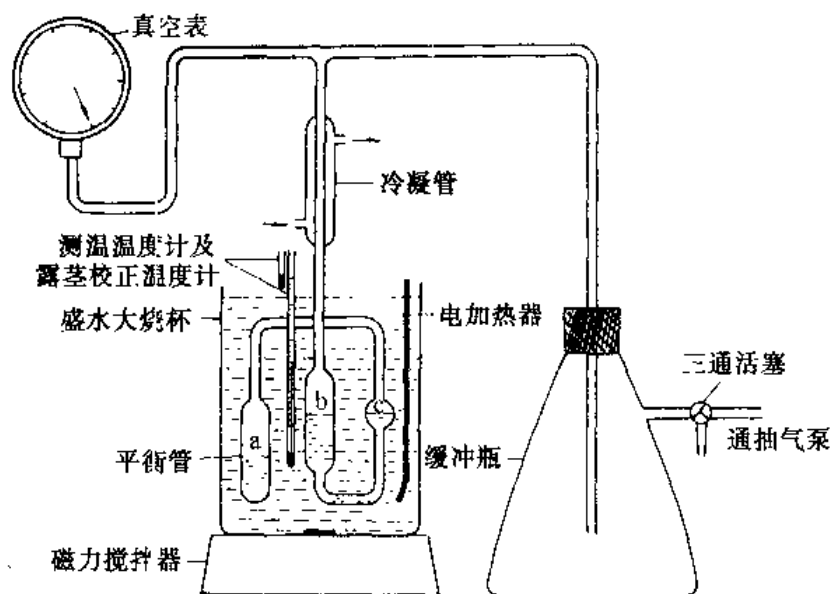


图 VII-14 静态法测蒸气压装置图

2. 气体饱和法

气体饱和法的原理是: 在一定温度和压力下, 将干燥惰性气体缓慢流经被测液体, 并使气流为该液体的蒸气所饱和, 然后测定所通过的气体中被测物质的含量, 就可根据分压定律算出该液体的饱和蒸气压。此法一般适用于蒸气压较小的液体。

在作精密的温度测量时, 需对温度计读数作露茎校正。

七、思考题

- (1) 克劳修斯-克拉贝龙方程在什么条件下才能应用?
- (2) 本实验的方法能否用于测定溶液的蒸气压?

实验 35 目视比色法测定弱电解质的离解常数

一、目的要求

- (1) 掌握目视比色法测定溶液 pH 值的原理和方法。
- (2) 掌握比色管和吸量管的使用方法。
- (3) 掌握离解平衡的有关计算, 理解稀释定律和同离子效应。

二、实验用品

1. 仪器

25 mL 比色管 10 支、10 mL 吸量管 4 支、吸球 1 个。

2. 药品

$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HAc}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaAc}$ 、二甲苯黄指示剂 (0.1 g 二甲苯黄溶于 100 mL 质量分数为 90% 的乙醇中)。

三、实验原理和技术

醋酸是一元弱酸, 在溶液中存在下列离解平衡:

	$\text{HAc} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Ac}^-$		
起始浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_0	0	0
平衡浓度 / ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	c_{HAc}	c_{H^+}	c_{Ac^-}
醋酸的离解度 α 为			

$$\alpha = \frac{c_{\text{H}^+}}{c_0} = \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c_0} \quad (\text{VII-17})$$

即

$$c_{\text{H}^+} = c_{\text{Ac}^-} = c_0 \alpha; \quad c_{\text{HAc}} = c_0 - c_0 \alpha = c_0 (1 - \alpha)$$

因此醋酸的标准离解常数 $K^\ominus$ 为

$$K^\ominus = \frac{\frac{c_{\text{H}^+}}{c^\ominus} \cdot \frac{c_{\text{Ac}^-}}{c^\ominus}}{\frac{c_{\text{HAc}}}{c^\ominus}} = \frac{c_{\text{H}^+} \cdot c_{\text{Ac}^-}}{c^\ominus c_{\text{HAc}}}$$

即

$$K^\ominus = \frac{c_0 \alpha^2}{c^\ominus (1 - \alpha)} \quad (\text{VII-18})$$

式中, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 为标准物质的量的浓度。

用眼睛观察、比较溶液颜色深度以确定被测物质含量的方法称为目视比色法。常用的目视比色法是标准系列法, 即在一套形状大小相同的比色管中, 分别加入不同量的标准溶液, 再各加入等量的其他试剂及显色剂后, 稀释到相同的体积, 便成一套标准色阶。根据光吸收定律, 在其他条件一定时, 有色溶液浓度越大, 对光的吸收程度也越大, 颜色就越

深。将一定量的被测试液放入另一比色管中,在同样条件下进行显色并稀释到相同体积,然后从管口垂直向下观察,仔细比较。若试液与标准系列中某溶液的颜色深度相同,即对光的吸收程度相等,则试液浓度就与该标准溶液的浓度相等;若试液的颜色深度介于某相邻两个标准溶液之间,则试液的浓度就介于该相邻两个标准溶液浓度之间。

本实验是配制一系列标准缓冲溶液,用指示剂的颜色变化来测定醋酸溶液的 pH 值。

四、操作步骤

1. 配制一系列标准缓冲溶液

用 10 mL 吸量管准确吸取下列溶液,分别放入 6 支干燥的 25 mL 比色管中,然后各加入 1 滴二甲基黄指示剂,摇匀,即得一套标准色阶。

标准缓冲溶液的配制方法和 pH 值见下表:

编 号	$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{HPO}_4/\text{mL}$	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸/mL	pH
1	5.14	19.86	3.0
2	6.18	18.82	3.2
3	7.13	17.87	3.4
4	8.05	16.95	3.6
5	8.88	16.12	3.8
6	9.64	15.36	4.0

2. 不同浓度醋酸溶液 pH 值的测定

取 3 支 25 mL 比色管,分别加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 12.50 mL、6.25 mL、1.25 mL,用蒸馏水稀释至 25 mL,然后各加入 1 滴二甲基黄指示剂,摇匀,与标准色阶进行比色,测出各醋酸溶液的 pH 值。

3. 同离子效应

取一支 25 mL 比色管,加入 12.50 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 和 2.00 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc,用蒸馏水稀释至 25 mL,然后加入一滴二甲基黄指示剂,摇匀,与标准色阶进行比色,测出该溶液的 pH 值。

五、数据处理

将实验数据和处理结果填入下表:

	编号	醋酸起始浓度 $c_0/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	对应于标准缓冲溶液		c_{H^+}	c_{Ac^-}	c_{HAc}	标准离解 常数 $K^{\ominus}$	离解度 $\alpha/\%$
			号数	pH	$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$		
步骤 2	7								
	8								
	9								
步骤 3	10								

六、思考题

- (1) 讨论同离子效应对醋酸离解度及 H^+ 浓度的影响。
- (2) 使用比色管应注意什么问题? 如何挑选一套合格的比色管?

实验 36 电导法测定弱电解质的离解常数

一、目的要求

- (1) 学习用电导率仪测溶液电导率的实验方法和技术。
- (2) 掌握用测定弱电解质电导率的方法计算弱电解质的离解度和标准离解平衡常数。

二、实验用品

1. 仪器

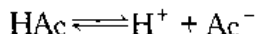
DDS-11A 型电导率仪 1 台、DJS-1 型镀铂黑电导电极 1 支、恒温水浴 1 套、小试管 1 支。

2. 药品

$0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.0300 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HAc 溶液, $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 标准溶液, 电导水 ($\kappa < 5.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$)。

三、实验原理和技术

醋酸(HAc)在水溶液中存在下列离解平衡:



平衡浓度 $c(1-\alpha)$ $c\alpha$ $c\alpha$

其标准离解平衡常数 $K^\ominus$ 与醋酸的起始浓度 $c(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 和离解度 α 有以下关系:

$$K^\ominus = \frac{c\alpha^2}{c^\ominus(1-\alpha)} \quad (\text{VII-19})$$

式中, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 为标准物质的量的浓度。

弱电解质的标准离解平衡常数可用测溶液电导率的方法测定。

对弱电解质来说, 其离解度与溶液的摩尔电导率的关系为

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\infty} \quad (\text{VII-20})$$

式中, Λ_m 为浓度为 $c(\text{mol} \cdot \text{m}^{-3})$ 时溶液的摩尔电导率, $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$; Λ_m^∞ 为溶液在无限稀释时的摩尔电导率, 称为极限摩尔电导率, $\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

且

$$\Lambda_{m(\text{HAc})}^\infty = \Lambda_{m(\text{H}^+)}^\infty + \Lambda_{m(\text{Ac}^-)}^\infty \quad (\text{VII-21})$$

式中, $\Lambda_{m(\text{H}^+)}^\infty$ 和 $\Lambda_{m(\text{Ac}^-)}^\infty$ 分别为 H^+ 和 Ac^- 的极限摩尔电导率, 醋酸在不同温度下的 Λ_m^∞ 值见附录。

式(VII-20)中的 Λ_m 与溶液的浓度 c 之间存在下列关系:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (\text{VII-22})$$

式中, κ 为浓度为 c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) 时醋酸溶液的电导率, $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$; c 为醋酸溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

四、操作步骤

(1) 参看第二部分常用仪器简介第七节电导率仪, 按 DDS-11A 型电导率仪的使用方法, 熟悉仪器各个旋钮的作用与用法。

(2) 调整恒温水浴的温度在 25°C 或其他适宜温度。

(3) 校正电极常数

电解质溶液的电导率 κ 与溶液的电导 L 、电极面积 A 和两极间的距离 l 之间存在如下关系:

$$\kappa = L \cdot \frac{l}{A}$$

式中, $\frac{l}{A}$ 称为电导池常数(或电极常数), 在实验前需对其进行校准。校准方法如下:

用电导水将小试管及电导电极冲洗干净(注意不要用水直接冲洗铂黑, 以防铂黑被冲掉), 再用 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液淌洗 3 次。在小试管中倒入适量的 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液, 插入电极, 使液面超过铂片约 1 cm, 将试管浸入恒温水浴中, 恒温 5 min 以上。与此同时, 将电导率仪预热数分钟至指针完全稳定后, 从附录中查出 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液在实验温度下的电导率值, 选择好量程开关挡(根据已知电导率值来确定)。将“校正-测量”开关扳至“测量”位置上, “低周-高周”开关扳至高周, 调节“校正”调节器, 使表盘读数至 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液在该温度下的 κ 值。然后将“校正-测量”开关扳至“校正”位置上, 再调节电极常数调节旋钮至表盘刻度为满刻度。此时, 电极常数调节旋钮指示的数字, 即为校准后的电极常数。此后在整个实验过程中, 电极常数调节旋钮不能再动。

(4) 测定 HAc 溶液的电导率

按电导率仪的使用方法, 按由稀至浓的顺序, 测定各种浓度的醋酸溶液的电导率, 重复测量 3 次, 取其平均值。

在每次更换溶液时, 均需用待测溶液淌洗试管及电导电极各 3 遍, 每个待测液均需恒温 5 min 以上, 并且每次测量时, 力求电极浸入液面的深度一致(电极铂片浸入液面下 1 cm 左右)。另外, 在测量中, 对每个溶液都应使“量程选择开关”处于最佳测量挡(即读数接近满刻度位置, 此时测量精度较高)。

(5) 测量完毕, 用蒸馏水洗净电导电极, 并将其浸泡在盛电导水的烧杯中。关闭电导率仪及恒温水浴。

(6) 若所配制溶液的电导水达不到其电导率小于 $5.5 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ 的要求, 则需在测醋酸溶液前, 先测电导水的电导率, 则醋酸的电导率为

$$\kappa_{\text{HAc}} = \kappa_{\text{测量}} - \kappa_{\text{H}_2\text{O}}$$

五、数据处理

(1) 计算醋酸在各浓度下的 Λ_{m} 值。

(2) 计算醋酸在各浓度下的离解度 α 。

(3) 计算醋酸在各浓度下的 $K^{\ominus}$, 并求其平均值。

将实验数据及计算结果列于下表:

实验温度_____; 大气压_____。

$\frac{c_{\text{HAc}}}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}$	次数	$\frac{\kappa}{\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}$	$\frac{\bar{\kappa}}{\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}$	$\frac{\Delta_m}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	α	$K^\ominus$
	1					
	2					
	3					

(4) 将式(VII-20)代入式(VII-19)得

$$K^\ominus = \frac{c\Delta_m^2}{c^\ominus \Delta_m^\infty (\Delta_m^\infty - \Delta_m)}$$

整理上式得

$$c\Delta_m = (\Delta_m^\infty)^2 \cdot c^\ominus \cdot K^\ominus \cdot \frac{1}{\Delta_m} - \Delta_m^\infty \cdot c^\ominus \cdot K^\ominus$$

以 $c\Delta_m$ 对 $1/\Delta_m$ 作图应得一直线, 由直线的斜率 $(\Delta_m^\infty)^2 \cdot c^\ominus \cdot K^\ominus$ 可计算出 $K^\ominus$, 并将它与计算所得的 $\bar{K}^\ominus$ 值进行比较。

六、思考题

- (1) 实验用的电导电极为什么要镀铂黑?
- (2) 如果被测溶液没有完全浸没过电导电极的铂片, 将会给实验结果带来什么影响?

实验 37 分光光度法测定配合物的稳定常数

一、目的要求

- (1) 掌握用分光光度法测定配合物组成和稳定常数的基本原理和实验方法。
- (2) 掌握分光光度计的使用方法。

二、实验用品

1. 仪器

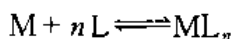
721 型分光光度计 1 台, pH 计 1 台, 100 mL 容量瓶 22 个, 10 mL 吸量管 3 支。

2. 药品

0.005 mol·L⁻¹ 硫酸铁铵溶液、0.005 mol·L⁻¹ 钛铁试剂溶液、pH=4.6 的醋酸-醋酸铵缓冲溶液。

三、实验原理和技术

溶液中金属离子 M 与配位体 L 形成 ML_n 配合物的反应式为



当配位反应达到平衡时, 该配位反应的稳定常数 K_f 为

$$K_f = \frac{c_{ML_n}}{c_M \cdot c_L^n}$$

式中, c_{ML_n} 、 c_M 、 c_L 分别为配位平衡的配合物、金属离子及配位体的物质的量浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

本实验是测定三价铁离子在一定 pH 值的溶液中与钛铁试剂形成的配合物的稳定常数和组成。 Fe^{3+} 与钛铁试剂在不同 pH 值的溶液中, 可形成不同配位数的配合物, 它们具有不同的颜色。如果溶液的 pH 值保持不变, 就只生成某一种组成的有色配合物, 配合物的浓度不同, 溶液颜色便有深浅之分。根据这一特点, 可采用分光光度法测定其组成与稳定常数。

根据朗伯-比尔定律, 入射光强度 I_0 与透射光强度 I 和有色物浓度 c 之间有如下关系:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = K c l \quad (\text{VII-23})$$

式中, A 为吸光度; l 为溶液厚度; K 为吸收系数, 对一定溶剂、溶质及一定波长, K 为常数。

本实验是用等摩尔系列法来测定配合物的组成和稳定常数。此法的要点是: 用相同浓度的金属离子水溶液和配位体水溶液, 在保持体系总摩尔数不变 (也即 $c_M + c_L$ 不变) 的条件下, 配制一系列不同 c_L/c_M 组成的溶液。在这一系列溶液中, 形成的配合物浓度是先增后减, 即开始时, 配位体 L 过量, 配合物 ML_n 的浓度就取决于金属离子 M 的浓度, 随着金属离子浓度的增大, 配合物的浓度也增大, 溶液颜色逐渐加深, 吸光度也逐渐增大。当配位体浓度与金属离子浓度的比值刚好与配合物的配位数 n 相同时, 金属离子与配位体全部形成配合物, 此时, 溶液颜色最深, 吸光度最大。再往后, 金属离子浓度继续增大, 而配位体浓度不断降低, 配合物的浓度主要取决于配位体的浓度, 因此溶液颜色越来越浅, 吸光度逐渐减小。

如果以所配溶液的吸光度 A 为纵坐标, 以金属离子的摩尔分数 x_M ($x_M = \frac{n_M}{n_M + n_L} = \frac{c_M}{c_M + c_L}$) 为横坐标作图, 所得曲线必存在极大值, 如图 VII-15 所示。而极大值所对应的溶液组成就是配合物的组成。

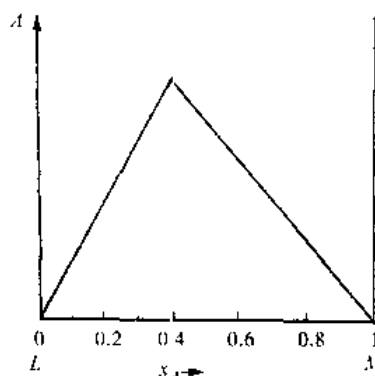


图 VII-15

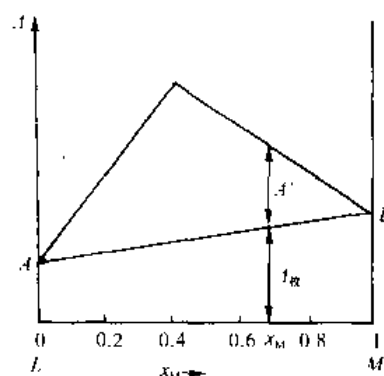


图 VII-16

对金属离子 M 及配位体 L 也存在一定程度吸收的情况, 此时所观察到的吸光度并不是完全由配合物 ML_n 的吸收所引起, 必须加以校正, 校正方法如下:

在吸光度 A 对 x_M 的曲线图上, 过 $x_M = 0 (c_M = 0)$ 及 $x_M = 1 (c_L = 0)$ 的两点作直线 AB , 如图 VII-16 所示, 则 AB 直线上所表示的不同组成的吸光度数值, 可以认为是由于金属离子 M 和配位体 L 的吸收所引起的。则组成为 x_M 的溶液中, 配合物的吸光度 $A' = A - A_{校}$ 。最后作校正后的吸光度 A' 对 x_M 的曲线, 该曲线极大值所对应的组成才是配合物的实际组成, 如图 VII-17 所示。

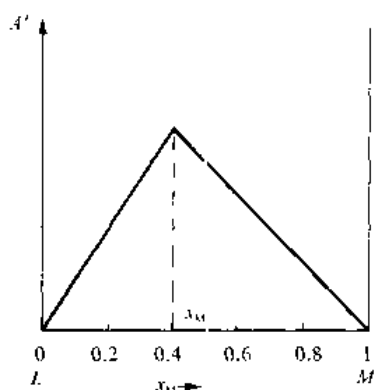


图 VII-17

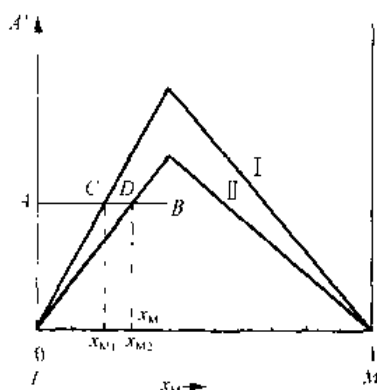


图 VII-18

设 x_M 为曲线极大值所对应的组成, 即

$$x_M = \frac{c_M}{c_M + c_L} \quad (\text{VII-24})$$

则配位数为

$$n = \frac{c_L}{c_M} = \frac{1 - x_M}{x_M} \quad (\text{VII-25})$$

当配合物组成已经确定后, 可根据下述方法确定配合物稳定常数: 设金属离子的起始浓度为 a , 配位体的起始浓度为 b , 而达到配位平衡时, 配合物的浓度为 x , 则

$$K_f = \frac{x}{(a - x)(b - nx)^n} \quad (\text{VII-26})$$

由于 A' 是校正后的吸光度, 因此, A' 正比于配合物的浓度。如果在 pH 值相同的两个不同的 $c_M + c_L$ 总浓度下, 作两条 $A' - x_M$ 曲线, 如图 VII-18 所示, 在两条曲线上找出 A' 相同的两点, 即作横轴平行线 AB 交曲线 I、II 于 C、D 两点, 此两点所对应的溶液的配合物浓度 c_{ML_n} 应相等, 设为 x 。曲线 I 和曲线 II 所对应的金属离子和配位体的起始浓度分别设为 a_1 、 b_1 和 a_2 、 b_2 , 则有

$$\begin{aligned} K_f &= \frac{x}{(a_1 - x)(b_1 - nx)^n} \\ &= \frac{x}{(a_2 - x)(b_2 - nx)^n} \end{aligned} \quad (\text{VII-27})$$

解方程 (VII-27), 可求得 x , 再代入式 (VII-26) 中, 即可计算配合物的稳定常数。

如果配合物不稳定, 容易解吸, 绘制 $A' - x_M$ 图所得的曲线极大点均不明显, 如图 VII-19 所示。此时可通过 M 与 L 点作曲线的切线, 两切线延长相交于 O 点 (O 点与曲线中极大点 N 的组成相同), O 点所

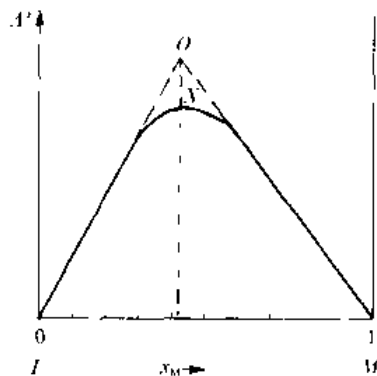


图 VII-19

对应的组成即为配合物的组成。

四、操作步骤

(1) 将 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸铁铵溶液及 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的钛铁试剂溶液按下表配成等摩尔系列溶液, 并用酸度计抽查其中一份溶液的 pH 值 (若 pH 值不等于 4.6, 可适当调节使其接近 4.6)。

溶液编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Fe^{3+} 溶液/mL	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
钛铁试剂/mL	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
缓冲溶液/mL	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
加水后总体积/mL	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
溶液组成 x_M	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0
吸光度 A											

(2) 把 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铁铵溶液及 $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 钛铁试剂溶液分别稀释至 $0.0025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 然后按上表配制第二组等摩尔系列溶液, 并抽查其 pH 值。

(3) 选择实验用的最佳波长。在所配溶液中, 选取一份颜色最深的溶液, 用 721 型分光光度计、3 cm 比色池, 在 480 ~ 700 nm 波长范围内, 以蒸馏水为空白, 每隔 20 nm 测一次吸光度 A , 作 $A-\lambda$ 曲线, 找出最大吸光度所对应的波长 λ_{max} 。在此波长下, 1 号和 11 号溶液的吸光度应接近于零。在每次改变波长时, 必须重新调零点。(721 型分光光度计的使用方法请参阅第二部分常用仪器简介第四节)。

(4) 测定第一组和第二组溶液在 λ_{max} 下的吸光度, 测定时以蒸馏水为空白。

五、数据处理

(1) 作两组溶液的吸光度 A 对溶液组成 x_M 图。

(2) 对 A 进行校正, 求出各校正后的吸光度 A' 。

(3) 作两组溶液的 $A'-x_M$ 图。

(4) 在 $A'-x_M$ 图上 $A' \approx 0.3$ 处, 作平行于 x_M 轴的直线, 找出与曲线相交的两点所各自对应的溶液组成 $x_{M,1}$ 和 $x_{M,2}$, 求出 a_1 、 b_1 和 a_2 、 b_2 。

$$a_1 = \frac{x_{M,1} \times 10 \times 0.005}{100}$$

$$b_1 = \frac{(1 - x_{M,1}) \times 10 \times 0.005}{100}$$

$$a_2 = \frac{x_{M,2} \times 10 \times 0.0025}{100}$$

$$b_2 = \frac{(1 - x_{M,2}) \times 10 \times 0.0025}{100}$$

(5) 从 $A'-x_M$ 曲线的最高点所对应的 x_M 值, 代入式(VII-25), 求 n 。

(6) 根据式(VII-27)计算 x 值, 再将 x 值代入式(VII-25), 计算 K_f 值。

六、思考题

(1) 为什么配制等摩尔系列溶液时, 可用等物质的量的浓度的 M 及 L 在维持总体积不变的条件下按不同的体积比配制?

(2) 实验中是否必须同时测定两组等摩尔系列溶液, 方可求 K_f ? 如何简化?

(3) 在两个 $(c_M + c_L)$ 总浓度下, 作出 $A' - x_M$ 的两条曲线, 在这两条曲线上, 吸光度相同的两点所对应的配合物浓度相同, 为什么?

实验 38 离子交换法测定难溶电解质的溶度积常数

一、目的要求

- (1) 了解离子交换树脂的使用方法。
- (2) 掌握用离子交换法测定难溶电解质的溶解度和溶度积常数的原理和方法。

二、实验用品

1. 仪器

50 mL 碱式滴定管 1 支, 离子交换柱 (或 50 mL 碱式滴定管) 1 支, 25 mL 移液管 1 支, 温度计 (0~100℃) 1 支, 玻璃纤维少许, 100 mL 烧杯 1 个。

2. 药品

饱和 PbCl_2 、0.0500 mol·L⁻¹ NaOH 标准溶液, 1 mol·L⁻¹ HCl、强酸型离子交换树脂 (15~50 目)、酚酞。

三、实验原理和技术

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, 并能与一些物质的离子进行选择性的离子交换反应。具有酸性交换基团 (如 $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 等)、能和阳离子进行交换的叫阳离子交换树脂; 具有碱性交换基团 (如 $-\text{NH}_3\text{Cl}$)、能和阴离子进行交换的叫阴离子交换树脂。

最常用的聚苯乙烯磺酸型树脂是一种强酸型阳离子交换树脂。这种树脂出厂时一般是 Na^+ 型, 即活性基团为 $-\text{SO}_3\text{Na}$, 如用 H^+ 把 Na^+ 交换下来, 即得 H^+ 型树脂。

一定量的饱和 PbCl_2 溶液与 H^+ 型阳离子交换树脂充分接触后, 下列反应能进行得很完全:

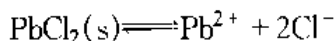


交换出来的 HCl, 可用已知浓度的 NaOH 标准溶液滴定。

设 c_{NaOH} 为 NaOH 的物质的量浓度 (mol·L⁻¹), V_{NaOH} 为滴定时所用去的 NaOH 的体积 (mL), V_{PbCl_2} 为所量取的 PbCl_2 饱和溶液的体积 (mL), 则饱和溶液中 PbCl_2 的溶解度为

$$c_{\text{PbCl}_2} = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}}}{2 V_{\text{PbCl}_2}} \quad (\text{VII-28})$$

因为



所以

$$c_{\text{Cl}^-} = 2c_{\text{PbCl}_2}, \quad c_{\text{Pb}^{2+}} = c_{\text{PbCl}_2} \quad (\text{VII-29})$$

则 PbCl_2 的标准溶度积常数 $K_{\text{sp}}^\ominus$ 为

$$K_{\text{sp}}^\ominus = \left(\frac{c_{\text{Cl}^-}}{c^\ominus} \right)^2 \cdot \left(\frac{c_{\text{Pb}^{2+}}}{c^\ominus} \right) = \frac{4c_{\text{PbCl}_2}^3}{c^\ominus^3} \quad (\text{VII-30})$$

式中, $c^\ominus = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 为标准物质的量浓度。

四、操作步骤

1. 装柱 (也可由实验室准备好)

在离子交换柱底部塞入少许玻璃纤维 (见图 VII-20, 也可用碱式滴定管代替交换柱, 取出玻璃珠, 换上螺丝夹即可), 拧紧螺丝夹, 往柱中加入数毫升去离子水。称取约 15 g 强酸型阳离子交换树脂 (最好先用去离子水浸泡 24 ~ 48 h) 于 100 mL 烧杯中。加少量去离子水调成“糊状”, 将糊状物注入交换柱内。如水太多, 可旋开螺丝夹, 让水慢慢流出, 直至液面略高于离子交换树脂后, 旋紧螺丝夹。(注意, 离子交换树脂应尽可能填得紧密, 不应留有气泡, 若有气泡, 可加入少量蒸馏水, 使液面高出树脂, 并用玻璃棒搅动树脂, 以便赶走气泡)。

2. 转型 (也可由实验室准备好)

为了保证 Pb^{2+} 完全交换 H^+ , 必须将钠型转变为氢型, 否则将使实验结果偏低。

用 20 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液分批加入交换柱中, 控制以每分钟 40 滴的流速流过离子交换树脂, 待柱中 HCl 溶液液面降低至接近树脂层上表面时, 用去离子水淋洗树脂, 直至流出液呈中性 (用 pH 试纸检验), 将流出液全部弃去。

3. 交换和洗涤

测量并记录 PbCl_2 饱和溶液的温度, 用移液管准确量取 5 mL PbCl_2 饱和溶液, 放入离子交换柱中。调节螺丝夹, 控制交流柱中流出液的速度为每分钟 20 ~ 30 滴, 不宜太快。用洗净的锥形瓶承接流出液。待 PbCl_2 饱和溶液的液面接近树脂层上表面时, 用约 50 mL 去离子水分批淋洗离子交换树脂, 以保证所有被交换出的 H^+ 被淋洗出来, 流出液一并承接在锥形瓶中 (最后流出液应是中性)。在交换和淋洗过程中, 注意勿使流出液损失。

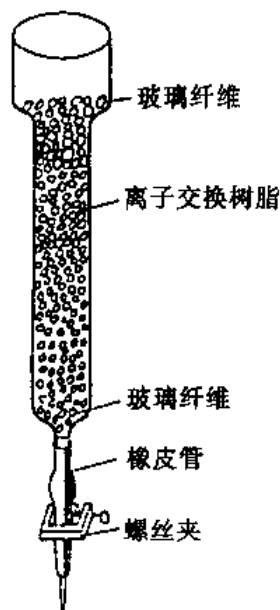


图 VII-20 离子交换柱

4. 滴定

以酚酞作指示剂, 用 $0.0500 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液滴定锥形瓶中的收集液, 准确记录 NaOH 溶液的用量。

五、数据处理

- (1) 算出 NaOH 标准溶液的用量 V_{NaOH} 。
- (2) 计算室温下 PbCl_2 的溶解度和标准溶度积常数。

六、附注

(1) 在离子交换操作过程中, 应自始至终注意液面不得低于离子交换树脂上表层, 否则气泡会浸入树脂层。这是本实验的关键操作之一。

(2) PbCl_2 饱和溶液的配制。将过量 PbCl_2 (分析纯) 溶于经煮沸除去 CO_2 的蒸馏水中, 经充分搅动和放置, 使溶液达到平衡。在使用前用定量滤纸过滤 (所用漏斗和容器必须是干燥的)。

(3) 离子交换树脂的再生。对每一份上述树脂可用 20 mL 不含 Cl^- 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液使之再生。

(4) PbCl_2 溶解度参考数据:

温度/ $^{\circ}\text{C}$	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}

七、思考题

(1) 在进行离子交换操作中, 为什么要控制一定的流出速度? 交换树脂层内为什么不允许有气泡存在? 应如何避免?

(2) 为什么要将淋洗流出液合并于 PbCl_2 交换流出液的锥形瓶中?

实验 39 气相色谱法测定二组分液体混合物的活度系数

一、目的要求

- (1) 采用色谱法测定丙酮-氯仿溶液的气相分压, 用蒸气压计算它们的活度系数。
- (2) 了解气相色谱仪的基本构造及原理, 掌握其使用方法。

二、实验用品

1. 仪器

气相色谱仪 1 套, 电磁搅拌器 1 台、50 mL 带密封橡皮塞的锥形瓶 6 个、注射器 1 个。

2. 药品

丙酮(A.R.)、氯仿(A.R.)。

三、实验原理和技术

由 A、B 物质所组成的溶液中，它们的活度分别为

$$a_A = \frac{f_A}{f_A^*}, \quad a_B = \frac{f_B}{f_B^*} \quad (\text{VII-31})$$

式中， f_A 、 f_B 分别为溶液中 A、B 的逸度； f_A^* 、 f_B^* 分别为纯 A 和纯 B 的逸度。当它们的蒸气压都比较低时，可假定其服从理想气体定律，此时逸度近似等于压力，则

$$a_A = \frac{p_A}{p_A^*}, \quad a_B = \frac{p_B}{p_B^*} \quad (\text{VII-32})$$

或

$$\gamma_A x_A = \frac{p_A}{p_A^*}, \quad \gamma_B x_B = \frac{p_B}{p_B^*} \quad (\text{VII-33})$$

式中， p_A 、 p_B 分别为与溶液平衡的蒸气中 A、B 物质的蒸气分压； p_A^* 、 p_B^* 分别为该温度下纯 A 和纯 B 的饱和蒸气压； γ_A 、 γ_B 分别为 A、B 的活度系数； x_A 、 x_B 分别为 A、B 在溶液中的摩尔分数。

因此，只要测定 A、B 在给定温度下的压力比 p_A/p_A^* 和 p_B/p_B^* ，并由已知组成 x_A 、 x_B ，便可由式(VII-33)求出活度系数 γ_A 和 γ_B 。

本实验采用气相色谱法测定它们的压力比，即在温度、总压不变的条件下，取某组分同体积的溶液上方饱和蒸气和纯组分的饱和蒸气进行色谱分析。

在色谱峰高度与浓度成正比时，由于进样体积相同，则峰高与蒸气压也应成正比，即

$$\frac{p_A}{p_A^*} = \frac{h_A}{h_A^*}, \quad \frac{p_B}{p_B^*} = \frac{h_B}{h_B^*} \quad (\text{VII-34})$$

$$\gamma_A = \frac{h_A}{h_A^* \cdot x_A}, \quad \gamma_B = \frac{h_B}{h_B^* \cdot x_B} \quad (\text{VII-35})$$

式中， h_A 、 h_B 分别是与溶液平衡的蒸气中 A、B 组分的色谱峰高； h_A^* 、 h_B^* 分别是与纯 A、纯 B 液体平衡的蒸气的色谱峰高。

四、操作步骤

1. 配制试样

用移液管配制体积分数为（以丙酮含量计）0、20%、40%、60%、80%、100%的丙酮-氯仿溶液各 25 mL，并置于 50 mL 锥形瓶中，立即塞紧密封。

2. 调试色谱仪

参阅第二部分常用仪器简介第十节，按仪器的使用方法调试气相色谱仪。操作条件为：柱温 90℃，采用热导池检测器，氢气为载气，出口流速为 40~60 mL/min，桥电流为 105 mA，衰减 1/4，纸速度为 0.5 cm/min。

3. 取样进行色谱分析

待记录仪基线稳定后（开机后 1~2 h），取样进色谱柱分析。

取样方法：将盛有试样并密封的锥形瓶放在电磁搅拌器上搅拌数分钟。用注射器取 1 mL 气体样品，迅速注入色谱仪中分析。待记录仪走出丙酮和氯仿的峰后，用同样方法

继续进行其余试样的测试, 均测 3 次, 取平均值。

五、数据处理

- (1) 由丙酮和氯仿的密度计算 $x_{\text{丙酮}}$ 、 $x_{\text{氯仿}}$ (丙酮和氯仿的密度请查有关文献)。
- (2) 由色谱峰高, 用式(VI-35)求相应组成的 $\gamma_{\text{丙酮}}$ 和 $\gamma_{\text{氯仿}}$ 。
- (3) 作 $\lg \gamma_i - x_i$ 图, 用内插法求 $x_{\text{丙酮}}$ 为 0.3、0.5、0.7、0.9 时的 $\gamma_{\text{丙酮}}$ 值。

六、附注

本实验中, 由于是使用注射器取二元液体上方的平衡气相进行色谱分析, 所以操作难度较大, 实验时应注意以下几个关键问题:

- (1) 一定要将二元溶液充分搅拌, 使气-液两相真正达到平衡后, 才能取样分析。
- (2) 取样时, 注射器要慢慢往后拉, 确保 1 mL 针筒内充满与大气压力相等的平衡蒸气。
- (3) 用针管将试样打进色谱柱时, 操作要快而准, 每次操作要重复。

七、思考题

- (1) 用本实验结果说明丙酮-氯仿溶液是否符合拉乌尔定律? 它们对拉乌尔定律是发生正偏差还是负偏差?
- (2) 分析本实验误差的主要来源是什么?

实验 40 反应级数与活化能的测定

一、目的要求

- (1) 试验浓度、温度和催化剂对化学反应速率的影响。
- (2) 测定过二硫酸铵与碘化钾反应的反应速率, 并计算反应级数、反应速率常数和活化能。

二、实验用品

1. 仪器

恒温水浴 1 个、温度计 (0~100℃) 1 支、秒表 1 块、烧杯 (150 mL) 2 个。

2. 药品

0.20 mol·L⁻¹ (NH₄)₂S₂O₈、0.20 mol·L⁻¹ KI、0.010 mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃、0.20 mol·L⁻¹ KNO₃、0.20 mol·L⁻¹ (NH₄)₂SO₄、质量分数为 0.2% 的淀粉溶液、0.020 mol·L⁻¹ Cu(NO₃)₂。

三、实验原理和技术

在水溶液中, (NH₄)₂S₂O₈ 与 KI 发生以下反应:



这个反应的平均反应速率 $\bar{v}$ 可用 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的平均消耗速率 $\bar{v}_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ 表示

$$\bar{v} = \bar{v}_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = -\frac{\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}}{\Delta t} = k c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}^m c_{\text{I}^-}^n \quad (\text{VII-37})$$

式中, $c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ 和 c_{I^-} 分别为 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 I^- 的浓度; $\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ 为 Δt 时间内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 被消耗的浓度; k 为反应速率常数; m 和 n 分别为反应物 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 和 I^- 的分级数。

根据阿累尼乌斯(Arrhenius)关系式, 反应速率常数 k 与温度 T 之间的关系如下:

$$\lg k = -\frac{E_a}{2.303RT} + \lg A \quad (\text{VII-38})$$

式中, E_a 为活化能, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; T 为热力学温度, K ; A 为指前因子。

根据式(VII-37)和式(VII-38), 只要测出在不同起始浓度下 Δt 时间内所消耗的 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的浓度 $\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$, 就可以求得反应速率、反应级数和反应速率常数, 再测出不同温度下的 k 值, 以 $\lg k$ 对 $1/T$ 作图可得一直线, 从直线的斜率可求得反应的活化能。

为了测定 $\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$, 在混合 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和 KI 溶液的同时, 加入一定体积的已知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液和淀粉溶液, 这样在反应(VII-36)进行的同时, 还发生下列反应:



反应(VII-39)进行得非常快, 几乎瞬间完成, 而反应(VII-36)却慢得多, 所以由反应(VII-36)生成的 I_3^- 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, 在反应开始阶段, 看不到碘与淀粉作用而显示出来的特有蓝色。但是一旦 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 耗尽, 反应(VII-36)生成的微量 I_3^- 立即与淀粉作用使溶液呈蓝色。蓝色的出现标志着反应(VII-39)的完成。

从反应(VII-36)和(VII-39)可以看出, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 被消耗的浓度总是等于 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 被消耗的浓度的一半, 即

$$\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = \Delta c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}} / 2 \quad (\text{VII-40})$$

记录从反应开始到溶液出现蓝色所需要的时间 Δt , 由于在 Δt 时间内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 全部耗尽, 因此由 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的起始浓度可求出 $\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$, 进而可以求出 $\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}}$ 。

四、操作步骤

1. 浓度对反应速率的影响

在室温下按表VII-2中编号1的用量分别量取 KI 、淀粉、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液于 150 mL 烧杯中, 用玻棒搅拌均匀, 再量取 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 迅速加到烧杯中, 同时按动秒表, 并不断搅拌, 当溶液刚出现蓝色时, 立即停止计时, 记录时间及室温。

用同样方法进行编号2~5的实验。为了使溶液的离子强度和总体积保持不变, 在实验编号2~5中所减少的 KI 或 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的量分别用 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 溶液和 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液补足。

表 VII-2 浓度对反应速率的影响

反应温度 /K						
实验编号		1	2	3	4	5
试剂 用量 mL	$0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$	20	20	20	10	5.0
	质量分数为 0.2% 的淀粉	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
	$0.010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
	$0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$	—	—	—	10	15
	$0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	—	10	15	—	—
	$0.20 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	20	10	5.0	20	20
反应物 起始浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$					
	KI					
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$					
$\Delta c_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$						
反应时间 $\Delta t / \text{s}$						
$\bar{v}$						
k						
m, n		$m =$		$n =$		

2. 温度对反应速率的影响

按表 VII-2 中编号 4 的用量分别加入 KI、淀粉、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KNO_3 溶液于 150 mL 烧杯中，搅拌均匀，把 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液加在另一个 50 mL 烧杯中，把它们同时放在 273 K 的冰水浴中冷却，等烧杯中的溶液都冷却到 273 K 时（可用温度计检查 150 mL 烧杯中溶液的温度），把 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 迅速加到 KI 等的混合溶液中，同时开动秒表并不断搅拌。当溶液出现蓝色时，立即停止计时，记录反应时间和温度。

在约 283 K、293 K、303 K 的条件下，重复以上实验，记录反应时间和温度，记于表 VII-3 中。

表 VII-3 温度对反应速率的影响

实验编号	6	7	8	9
反应时间 $\Delta t / \text{s}$				
反应温度 T / K				
$1/T$				
$\bar{v}$				
k				
$\lg k$				

3. 催化剂对反应速率的影响

在室温下, 按表Ⅶ-2 中编号 4 的用量分别加入 KI、淀粉、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 KNO_3 溶液于 150 mL 烧杯中, 再加入 2 滴 $0.020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液, 搅拌均匀, 迅速加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 搅拌, 记录反应时间及室温, 填于表Ⅶ-4 中。

表Ⅶ-4 催化剂对反应速率的影响

实验编号	催化剂	反应温度 T/K	反应时间 $\Delta t/\text{s}$	$\bar{v}$
10				

五、数据处理

(1) 按表Ⅶ-2 中的有关数据, 计算各条件下的反应速率和反应速率常数, 并计算反应的级数。将计算结果填入表中。

(2) 按表Ⅶ-3 中的数据, 进行有关计算, 将计算结果填入表中。并以 $\lg k$ 为纵坐标、 $1/T$ 为横坐标作图, 求活化能。

(3) 按表Ⅶ-4 的数据, 计算室温下有催化剂存在时的反应速率 $\bar{v}$ 。

(4) 根据数据处理结果, 讨论浓度、温度和催化剂对反应速率的影响。

六、思考题

(1) 溶液出现蓝色后, 反应(Ⅶ-36)是否就停止了?

(2) 下列情况对实验有何影响?

①慢慢加入 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液;

②先加 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 后加 KI 溶液;

③ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的加入量时多时少。

实验 41 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数

一、目的要求

(1) 利用旋光仪测定蔗糖转化反应的速率常数和半衰期。

(2) 了解旋光性物质的浓度与旋光度之间的关系。

(3) 了解旋光仪的基本原理, 掌握旋光仪的正确使用方法。

二、实验用品

1. 仪器

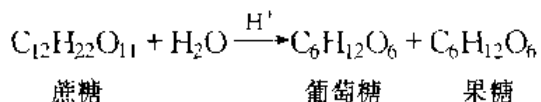
旋光仪 1 台、超级恒温槽 1 台、电炉 1 个、秒表 1 块、50 mL 移液管 1 支、50 mL 容量瓶 1 个、150 mL 锥形瓶 2 个、大烧杯 1 只、小烧杯 1 只。

2. 药品

$4.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、蔗糖(A.R.)。

三、实验原理和技术

蔗糖转化的反应方程式为



此反应的反应速率与蔗糖的浓度、水的浓度以及催化剂 H^+ 的浓度有关。在 H^+ 浓度固定的情况下，该反应是一个二级反应，但由于水是大量的，反应前后水的浓度可近似认为是恒定的，因此，蔗糖转化反应可看作为一级反应。

一级反应的速率方程式为

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (\text{VII-41})$$

将式(VII-41)积分可得

$$\ln c = -kt + \ln c_0 \quad (\text{VII-42})$$

式中， c_0 为蔗糖的起始浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； c 为时间 t 时蔗糖的浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ； k 为反应速率常数， s^{-1} ； t 为反应时间， s 。

以 $\ln c$ 对 t 作图，可得一直线，由直线的斜率 m 可求得反应速率常数 k ：

$$m = -k \quad (\text{VII-43})$$

反应的半衰期为

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (\text{VII-44})$$

由于反应是在不断进行的，要快速分析出反应物的浓度是困难的。在蔗糖转化反应体系中，蔗糖及其转化物都具有旋光性，且它们的旋光性能不同，故可利用体系在反应过程中旋光度的变化来度量反应的进程。

溶液的旋光度 α 与溶液中所含旋光性物质的旋光能力、溶剂性质、溶液的浓度、样品管长度、光源波长及温度等因素有关。当除浓度外的其他条件均固定时，旋光度 α 与浓度 c 成正比，即

$$\alpha = Kc \quad (\text{VII-45})$$

式中， K 是与物质的旋光能力、溶剂性质、样品管长度、光源波长及实验温度有关的常数。

物质的旋光能力用比旋光度 $[\alpha]_D^{20}$ 来度量。蔗糖是右旋性物质，其 $[\alpha]_D^{20} = 66.65^\circ$ ；葡萄糖也是右旋性物质，其 $[\alpha]_D^{20} = 52.5^\circ$ ；果糖是左旋性物质，其 $[\alpha]_D^{20} = -91.9^\circ$ 。因此，随着反应的进行，体系的右旋旋光度不断减小，反应至某一瞬间，体系的旋光度恰好等于零，而后就变成左旋，直至蔗糖完全转化，这时左旋旋光度达到最大值 α_∞ 。

设反应起始时的旋光度为 α_0 ，反应终了时体系的旋光度为 α_∞ ，反应至 t 时刻时体系的旋光度为 α_t ，则

$$\alpha_0 = K_{\text{反}} c_0 \quad (\text{VII-46})$$

$$\alpha_\infty = (K_{\text{果}} + K_{\text{葡}}) c_0 = K_{\text{生}} c_0 \quad (\text{VII-47})$$

$$\alpha_t = \alpha_{\text{蔗}} + \alpha_{\text{葡}} + \alpha_{\text{果}}$$

$$= K_{\text{反}} c + K_{\text{生}} (c_0 - c) \quad (\text{VII-48})$$

由式(VII-46)、式(VII-47)和式(VII-48)联立解得

$$c_0 = \frac{\alpha_0 - \alpha_{\infty}}{K_{\text{反}} - K_{\text{生}}} = K'(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) \quad (\text{VII-49})$$

$$c = \frac{\alpha_t - \alpha_{\infty}}{K_{\text{反}} - K_{\text{生}}} = K'(\alpha_t - \alpha_{\infty}) \quad (\text{VII-50})$$

将式(VII-49)、式(VII-50)代入式(VII-42)得

$$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty}) = -kt + \ln(\alpha_0 - \alpha_{\infty}) \quad (\text{VII-51})$$

显然, 以 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 对 t 作图为一一直线, 从直线的斜率可求得速率常数 k 。

四、操作步骤

1. 熟悉旋光仪的构造和使用方法

有关旋光仪的构造及使用方法请参阅第二部分常用仪器简介第五节。

2. 旋光仪的零点校正

蒸馏水是非旋光性物质, 可以用来校正旋光仪的零点。先洗净样品管, 将管的一端加上盖子, 并由另一端向管内装满蒸馏水, 在管口形成一凸面, 然后盖上玻璃片和套盖, 玻璃片紧贴于旋光管, 此时管内不应有气泡。旋紧套盖(注意不要用力过猛, 以免压碎玻璃片, 以不漏液为准), 检查样品管两端不漏液后, 用吸水滤纸将样品管外的水擦干, 再用擦镜纸将样品管两端的玻璃片擦净, 放入旋光仪的光路中。打开光源, 调节目镜焦距, 使视野清楚, 旋转偏转镜至能观察到三分视野暗度相等为止。记下偏转镜的旋光度 α , 重复测定数次, 取其平均值, 此平均值即为旋光仪的零点。

3. 配制溶液

在小烧杯内称取 10 g 蔗糖, 加入少量蒸馏水, 使蔗糖完全溶解, 再定容至 50 mL。

4. 反应过程旋光度的测定

将恒温水浴调到所需的反应温度(如 20℃、25℃、30℃或 35℃等)。将 50 mL 蔗糖溶液注入预先干燥的 150 mL 锥形瓶内并加盖。用移液管吸取 50 mL 4.00 mol·L⁻¹ HCl 溶液, 置于另一清洁干燥的 150 mL 锥形瓶内并加盖。将这两只锥形瓶一起置于恒温水浴内恒温 10 min 以上, 然后将两锥形瓶取出, 擦干外壁的水珠, 将 HCl 溶液倒入蔗糖溶液中, 同时记下反应开始的时间, 迅速摇荡溶液, 并立即再倒回盛盐酸的瓶中, 再摇荡。同时用此混合液少许, 洗样品管 2~3 次, 装满样品管, 旋上套盖, 擦干管外的液体, 放进已预先恒温的旋光仪内, 测量各时间的旋光度。第一个数据要求在反应开始 1~2 min 内进行测定。在反应开始 15 min 内, 约每分钟测量一次, 以后由于反应物浓度降低, 使反应速率变慢, 可以将每次测量时间间隔适当放宽, 一直测量到旋光度为负值为止。由于 α_t 随时间不断地改变, 因此找平衡点和读数均要熟练迅速, 找到平衡点先立即记下时间, 尔后再读旋光度 α_t 。

5. α_{∞} 的测定

在测量 α_t 的同时, 将锥形瓶内剩余的反应液置于 50~60℃的水浴内温热 40 min, 使其加速反应至完全。然后取出, 冷却至实验温度下测定旋光度, 在 10~15 min 内, 读取 5~7 个数据, 取其平均值, 即为 α_{∞} 。

测定 α_{∞} 的另一种方法是, 在反应完毕后, 将样品管内反应液与锥形瓶内剩余的反应液合并, 放置 48 h 后, 在相同温度下用同一支样品管测定溶液的旋光度, 即为 α_{∞} 。

五、数据处理

(1) 列出 α_t-t 表, 并作出相应的 α_t-t 图。

(2) 从 α_t-t 曲线上, 读出等间隔时间 t (如每隔 5 min) 时的旋光度 α_t , 并计算出 $(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 和 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 之数值, 并将各对应数值列于下表:

反应时间 t/s	α_t	$\alpha_t - \alpha_{\infty}$	$\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$

(3) 以 $\ln(\alpha_t - \alpha_{\infty})$ 对 t 作图, 由直线斜率求反应速率常数 k 并计算反应半衰期 $t_{1/2}$ 。

六、附注

(1) 在测定 α_{∞} 时, 注意水浴温度不可过高, 否则将产生副反应, 溶液颜色变黄。加热时, 锥形瓶要加瓶塞, 以避免溶液蒸发影响浓度。

(2) 实验结束时, 应将样品管洗净干燥, 防止酸对样品管的腐蚀。

七、思考题

(1) 实验中用蒸馏水来校正旋光仪的零点, 问蔗糖转化反应过程中所测的旋光度 α_t 是否需要作零点校正? 为什么?

(2) 为什么配制蔗糖溶液可用粗天平称量? 而配制盐酸溶液却要准确标定?

(3) 在混合蔗糖溶液和盐酸溶液时, 将盐酸加到蔗糖溶液中去, 可否将蔗糖溶液加到盐酸中去? 为什么?

实验 42 过氧化氢催化分解反应速率常数的测定

一、目的要求

- (1) 了解过氧化氢催化分解反应速率常数的测定方法。
- (2) 熟悉一级反应的特点, 了解催化剂对反应速率的影响。
- (3) 掌握用图解算法求反应速率常数。

二、实验用品

1. 仪器

玻璃反应容器 1 个、水准瓶 1 个、50 mL 量气管 1 只、超级恒温槽 1 套、三通活塞 1 个、秒表 1 块、10 mL 吸量管 1 支、5 mL 吸量管 2 支、胶管 3 m。

2. 药品

质量分数为 2% 的 H_2O_2 溶液 (新鲜配制)、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液。

三、实验原理和技术

过氧化氢是很不稳定的化合物, 在常温下即能发生分解, 分解反应式为



该反应在没有催化剂作用时, 反应速率很慢, 当加入催化剂时能使分解反应速率加快。能加速 H_2O_2 分解的催化剂有 Pt、Ag、 MnO_2 、 FeCl_3 、KI 等。在 KI 的作用下, H_2O_2 的分解反应机理为



反应(VII-53)比反应(VII-54)慢得多, 成为 H_2O_2 分解的速控步骤。因此, H_2O_2 分解反应的反应速率方程为

$$-\frac{d\text{c}_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k' \text{c}_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot \text{c}_{\text{KI}} \quad (\text{VII-55})$$

催化剂 KI 在反应中不断再生, 其浓度近似不变, 故式(VII-55)可简化为

$$-\frac{d\text{c}_{\text{H}_2\text{O}_2}}{dt} = k \text{c}_{\text{H}_2\text{O}_2} \quad (\text{VII-56})$$

式中, $k = k' \text{c}_{\text{KI}}$, k 与催化剂浓度成正比。

由式(VII-56)可看出, H_2O_2 的催化分解为一级反应, 对式(VII-56)积分得

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt \quad (\text{VII-57})$$

式中, c_0 为 H_2O_2 的初始浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; c 为反应至 t 时刻 H_2O_2 的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$; t 为反应时间, s; k 为 H_2O_2 催化分解反应的速率常数, s^{-1} 。

反应的半衰期为

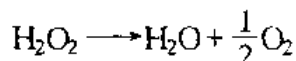
$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (\text{VII-58})$$

要求反应速率常数 k , 必须测得不同时间 t 时 H_2O_2 的浓度 c 。 H_2O_2 的浓度 c 可用化学分析法测定, 具体做法是在不同反应时间 t , 通过控制反应条件使 H_2O_2 分解反应中止, 然后用 KMnO_4 溶液滴定求得 H_2O_2 的浓度 c 。这种方法操作较繁杂。

在 H_2O_2 的分解反应中, 有 O_2 生成。在等温等压条件下, 氧气体积的增长速率反映了 H_2O_2 的分解速率。本实验通过测定不同时刻 H_2O_2 分解放出的氧气体积, 间接地求出 H_2O_2 在相应时刻的浓度。这种不直接测量参与化学反应的某物质的浓度或含量, 而是通

过测量反应体系的物理性质（如质量、压力、体积、电导、电势、旋光度、粘度和磁化率等）间接地求出该物质的浓度，从而得出化学反应速率方程的方法称为物理法。

令 V_{∞} 表示 H_2O_2 全部分解放出的 O_2 体积； V_t 表示反应进行到 t 时间时放出的 O_2 体积，则从反应式



可看出，在一定温度、一定压力下反应所产生的 O_2 的体积 V_t 与被消耗的 H_2O_2 浓度成正比，而 V_{∞} 则与 H_2O_2 的初始浓度成正比，两者的比例系数为定值，即有

$$c_0 \propto V_{\infty}, \quad c \propto (V_{\infty} - V_t)$$

代入式(VI-57)得

$$\ln \frac{V_{\infty} - V_t}{V_{\infty}} = -kt \quad (\text{VI-59})$$

即

$$\ln(V_{\infty} - V_t) = -kt + \ln V_{\infty} \quad (\text{VI-60})$$

以 $\ln(V_{\infty} - V_t)$ 对 t 作图得一直线，由直线的斜率可求出反应速率常数 k 。式中的 V_{∞} 可用下面两种方法求得：

(1) 外推法。作 $V_t - 1/t$ 图，由图外推到 $1/t = 0$ 时的 V_t 值即为 V_{∞} 。

(2) 加热法。在测定若干个 V_t 数据后，将 H_2O_2 溶液在 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的水浴中加热约 20 min，可认为 H_2O_2 已基本分解完全。待溶液温度降至实验温度时，读取量气管的读数即为 V_{∞} 。

四、操作步骤

(1) 如图 VII-21 组装仪器。

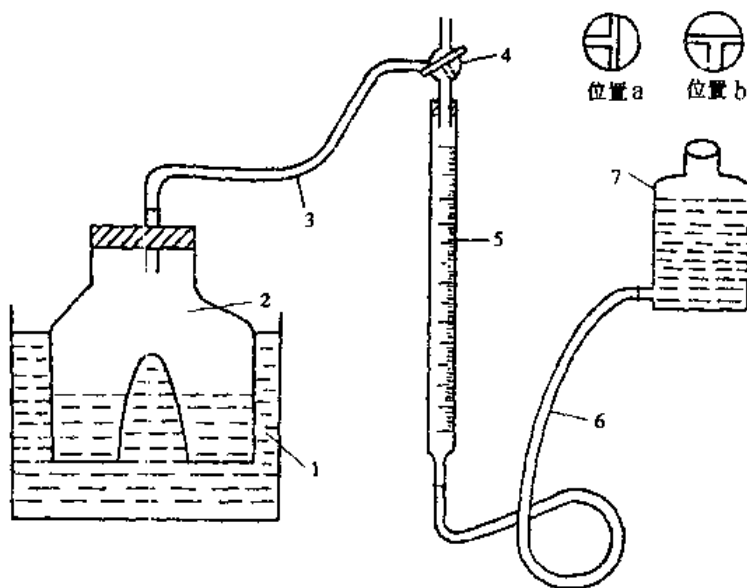


图 VII-21 过氧化氢催化分解反应速率常数的测定实验装置图

1—恒温槽；2—反应器；3、6—胶管；4—三通活塞；5—量气管；7—水准瓶

(2) 先在反应器的一个室注入 10 mL 蒸馏水和 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI 溶液 (注意不要使 KI 滴漏于另一个反应室)。用另一支干净的吸量管移取 5 mL 质量分数为 2% 的 H_2O_2 溶液于另一个反应室内 (此时 H_2O_2 溶液不能与 KI 溶液混合), 然后塞好瓶塞, 检查整个反应体系是否漏气。检查方法是: 在水准瓶中装入一定量的蒸馏水, 旋转三通活塞, 使体系与外界相通 (活塞调至图中位置 a), 高举水准瓶, 使水充满量气管至最高刻度附近。然后再旋转三通活塞, 使体系与环境隔绝 (活塞调至图中位置 b), 并把水准瓶放低到实验台面。如果量气管中的液面在 2 min 内保持不变, 即表示体系不漏气, 否则找出漏气原因, 并排除之。

(3) 调节恒温槽的温度在 30°C (或其他合适温度)。将已装好溶液的反应器小心放入恒温水浴中恒温 10 min 以上。之后手持水准瓶, 使水准瓶的液面和量气管的液面保持同一水平面上, 读取此时量气管内初始气体体积 V_0 。

(4) 倾斜反应器, 使 KI 溶液流入 H_2O_2 溶液中, 在这同时立即开启秒表, 并且把混合溶液在反应器的两个室中反复转移 3~4 次, 以使混合充分, 然后将全部溶液转移至一个反应室中, 并不断均匀摇动反应器 (摇动速度要平稳适中, 且实验过程中摇动速度尽可能保持一致), 此时产生的 O_2 进入量气管。

(5) 每隔一定时间 (产生 3 mL 左右的 O_2) 分别读取量气管的读数及对应的反应时间, 共取得至少 12 个数据 (每次读数时都要将水准瓶的液面和量气管的液面保持同一水平面上才可读数)。

(6) 将反应器置于 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 的水浴中加热, 直至没有小气泡产生时 (约需 20 min), 从热水浴中取出反应器, 将其大致冷却到原实验温度时, 将反应器重新放入恒温槽中恒温。待恒温后, 每隔 2 min 读量气管体积一次, 直至两次读数差值不超过 0.02 mL 时, 终止实验。此时的读数与初始气体体积 V_0 的差值即为 V_∞ 。

五、数据处理

(1) 将各时间 t 和完全分解时的量气管体积读数都以 V_0 校正, 从而得出 V_t 和 V_∞ 值。

(2) 列出 t 、 $1/t$ 、 V_t 、 $(V_\infty - V_t)$ 和 $\ln(V_\infty - V_t)$ 数据表:

室温 _____; 气压 _____; V_∞ _____。

t/s	$\frac{1}{t}/\text{s}^{-1}$	V_t/mL	$(V_\infty - V_t)/\text{mL}$	$\ln(V_\infty - V_t)$

(3) 以 V_t 对 $1/t$ 作图, 外推至 $1/t = 0$, 得截距即为 V_∞ 。将其与实验值 V_∞ 比较, 并简单讨论之。

(4) 以 $\ln(V_\infty - V_t)$ 对 t 作图, 由直线的斜率计算反应速率常数 k (作图求斜率时,

取氧气析出 15% ~ 85% 之间的点, 因反应开始时, O_2 逸出速率还未稳定, 反应快完时 H_2O_2 浓度很低, O_2 逸出速率变慢)。

(5) 计算 H_2O_2 分解反应的半衰期。

六、思考题

(1) 读取氧气体积时, 量气管及水准瓶中水面处于同一水平位置的作用何在?

(2) 用 V_∞ 数据可以计算 H_2O_2 溶液的初始浓度 c_0 , 如用 $KMnO_4$ 溶液滴定 H_2O_2 溶液, 求得 H_2O_2 溶液的初始浓度 c_0 , 再由 c_0 计算 V_∞ 是否可以?

(3) H_2O_2 和 KI 溶液的初始浓度对实验结果是否有影响? 应根据什么条件选择它们?

实验 43 电池电动势的测定和应用

一、目的要求

- (1) 掌握电位差计的测量原理和测定电池电动势的方法。
- (2) 了解可逆电池、可逆电极的概念及制备、处理技术。
- (3) 学习电池电动势测定的一些应用。

二、实验用品

1. 仪器

UJ-21 型电位差计 1 台、灵敏检流计 1 台、U 型玻璃管 1 只、小烧杯 6 只、1.5 V 甲电池 2 只、标准电池 1 只、饱和甘汞电极 1 支、铂电极 1 支、银电极 2 支、锌电极 1 支、细砂纸。

2. 药品

$0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 、 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 、 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KCl}$ 、饱和 KNO_3 、待测 pH 值溶液、饱和 KCl 、饱和 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 、醌氢醌(A.R.)。

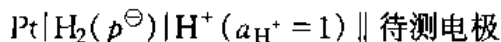
三、实验原理和技术

1. 电极电位的测定原理

电池是由两个电极(半电池)组成, 在两极间溶液的接触电位已用盐桥消除的条件下, 电池电动势 E 等于正负两电极电极电位之差

$$E = \varphi_+ - \varphi_-$$

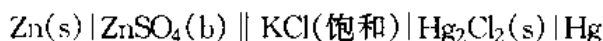
而在一定温度下, 电极电位的大小取决于电极的性质和溶液中有关离子的活度。由于电极电位的绝对值不能测量, 在电化学中, 电极电位是以某一电极的电位为标准而求出的相对值。通常以标准氢电极 ($\text{Pt} | \text{H}_2(p^\ominus) | \text{H}^+(a_{\text{H}^+} = 1)$) 为标准, 规定其电极电位为零。将待测电极与标准氢电极组成一电池, 把待测电极写在右方, 标准氢电极写在左方, 如



规定该电池的电动势为被测电极的电极电位。如果待测电极实际发生的是氧化反应, 则电极电位取负值; 如实际发生的是还原反应, 则取正值。

由于氢电极制备及使用不方便等特点,一般常用另外一些制备工艺简单、易于复制、电位稳定的可逆电极作为参比电极来代替氢电极。常用的参比电极有甘汞电极、氯化银电极等,这些电极与标准氢电极比较而得到的电极电位已精确测定。

本实验是测定锌电极的电极电位。将待测锌电极与饱和甘汞电极组成如下电池:



负极反应:

$$\begin{aligned} \text{Zn} &\longrightarrow \text{Zn}^{2+} (b_{\text{Zn}^{2+}}) + 2\text{e} \\ \varphi_- &= \varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \end{aligned} \quad (\text{VII-61})$$

其中,

$$a_{\text{Zn}^{2+}} = \gamma_{\pm} b_{\text{Zn}^{2+}} / b^\ominus$$

式中, $\gamma_{\pm}$ 为温度为 T 时, 浓度为 $b(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$ 的 ZnSO_4 的离子平均活度系数; $b^\ominus$ 为标准浓度, 值为 $1 \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

上述电池的电动势为

$$\begin{aligned} E &= \varphi_+ - \varphi_- \\ &= \varphi_{\text{饱和甘}} - \left(\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \right) \end{aligned} \quad (\text{VII-62})$$

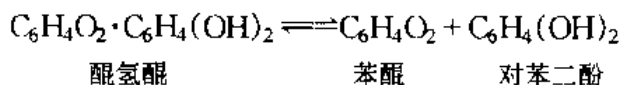
通过实验测定 E 值, 再根据 $\varphi_{\text{饱和甘}}$ 和 $a_{\text{Zn}^{2+}}$ 即可求得锌电极的标准电极电位 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus$

$$\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^\ominus = \varphi_{\text{饱和甘}} - E + \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}} \quad (\text{VII-63})$$

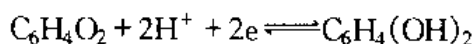
2. 溶液 pH 值的测定原理

溶液的 pH 值可用电动势法精确测定。利用各种氢离子指示电极与参比电极组成原电池, 即可由电池的电动势计算出溶液的 pH 值。常用的氢离子指示电极有氢电极、玻璃电极、醌氢醌电极等。本实验用醌氢醌电极测定酸性溶液的 pH 值。

醌氢醌是苯醌与对苯二酚(氢醌)的等摩尔混合物, 在水溶液中部分分解



其电极反应为



该电极的电极电位为

$$\varphi_{\text{Q/H}_2\text{Q}} = \varphi_{\text{Q/H}_2\text{Q}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{H}_2\text{Q}}}{a_{\text{Q}} \cdot a_{\text{H}^+}^2} \quad (\text{VII-64})$$

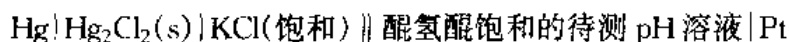
式中, H_2Q 表示对苯二酚, Q 表示苯醌。由于醌氢醌微溶于水, 溶解部分又全部分离成 Q 和 H_2Q , 因此可近似认为 $a_{\text{H}_2\text{Q}} = a_{\text{Q}}$, 故得

$$\begin{aligned} \varphi_{\text{Q/H}_2\text{Q}} &= \varphi_{\text{Q/H}_2\text{Q}}^\ominus - \frac{RT}{2F} \ln \frac{1}{a_{\text{H}^+}^2} \\ &= \varphi_{\text{Q/H}_2\text{Q}}^\ominus - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} \end{aligned} \quad (\text{VII-65})$$

式中, $\varphi_{\text{Q/H}_2\text{Q}}^\ominus$ 为醌氢醌的标准电极电位, 其值与温度间的关系式为

$$\varphi_{\text{Q/H}_2\text{Q}}^{\ominus} = 0.6994 - 7.4 \times 10^{-4}(t - 25) \quad (\text{VII-66})$$

将醌氢醌电极与饱和甘汞电极组成原电池



则电动势 E 为

$$E = \varphi_{\text{Q/H}_2\text{Q}}^{\ominus} - \frac{2.303RT}{F} \text{pH} - \varphi_{\text{饱和甘}}$$

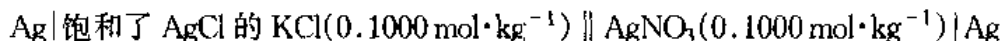
所以

$$\text{pH} = \frac{(\varphi_{\text{Q/H}_2\text{Q}}^{\ominus} - \varphi_{\text{饱和甘}} - E)F}{2.303RT} \quad (\text{VII-67})$$

应当注意, 醌氢醌电极不能用于碱性溶液中, $\text{pH} > 8.5$ 时, 对苯二酚发生分解, 影响测定结果。

3. 溶度积的测定原理

本实验测 AgCl 的溶度积。其实验原理是组装如下浓差电池:



令 $\gamma_{\pm, \text{KCl}}$ 表示 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ KCl 溶液的离子平均活度系数; $a_{\text{Ag}^+, 1}$ 表示 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ KCl 溶液中 Ag^+ 的活度; a_{Cl^-} 表示 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ KCl 溶液中 Cl^- 的活度。则

$$a_{\text{Ag}^+, 1} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{a_{\text{Cl}^-}} = \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{\gamma_{\pm, \text{KCl}} \cdot b_{\text{Cl}^-} / b^{\ominus}}$$

令 $\gamma_{\pm, \text{AgNO}_3}$ 表示 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ AgNO_3 溶液的离子平均活度系数; $a_{\text{Ag}^+, 2}$ 表示 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ AgNO_3 溶液中 Ag^+ 的活度, 则

$$a_{\text{Ag}^+, 2} = \gamma_{\pm, \text{AgNO}_3} \cdot b_{\text{Ag}^+, 2} / b^{\ominus}$$

上述浓差电池的电动势为

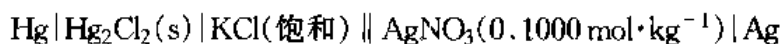
$$\begin{aligned} E &= \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Ag}^+, 2}}{a_{\text{Ag}^+, 1}} \\ &= \frac{RT}{F} \left[\ln \frac{\gamma_{\pm, \text{AgNO}_3} \cdot b_{\text{Ag}^+, 2}}{b^{\ominus}} - \ln \frac{K_{\text{sp}}^{\ominus}}{\gamma_{\pm, \text{KCl}} \cdot b_{\text{Cl}^-} / b^{\ominus}} \right] \end{aligned} \quad (\text{VII-68})$$

整理式 (VII-68) 得

$$\ln K_{\text{sp}}^{\ominus} = \ln \gamma_{\pm, \text{AgNO}_3} \cdot b_{\text{Ag}^+, 2} / b^{\ominus} + \ln \gamma_{\pm, \text{KCl}} \cdot b_{\text{Cl}^-} / b^{\ominus} - \frac{EF}{RT} \quad (\text{VII-68})$$

4. 电解质平均活度系数的测定原理

有如下可逆电池:



电池的电动势为

$$E = \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^{\ominus} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} - \varphi_{\text{饱和甘}}$$

式中, $a_{\text{Ag}^+} = \gamma_{\pm, \text{AgNO}_3} \cdot b_{\text{Ag}^+} / b^{\ominus}$ (其中 $\gamma_{\pm, \text{AgNO}_3}$ 为 AgNO_3 溶液的离子平均活度系数), 代入上式并整理得

$$\ln \gamma_{\pm, \text{AgNO}_3} = \frac{(E + \varphi_{\text{饱和甘}} - \varphi_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}}^{\ominus})F}{RT} - \ln \frac{b_{\text{Ag}^+}}{b^{\ominus}} \quad (\text{VII-70})$$

式中, $\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus$ 与温度间的关系式为

$$\varphi_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^\ominus = 0.7990 - 9.7 \times 10^{-4}(t - 25) \quad (\text{VII-71})$$

四、操作步骤

1. 电极制备

(1) 锌电极: $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4 (0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

用细砂纸将锌电极表面打磨光滑 (或在稀硫酸中浸洗), 然后用自来水冲洗, 再用蒸馏水淋洗, 最后浸入饱和硝酸亚汞溶液中 3~5 s。取出后用滤纸擦拭锌电极, 使锌表面有一层均匀的汞齐。再用蒸馏水淋洗, 用滤纸吸干水分 (汞有毒, 用过的滤纸应投入指定的有盖广口瓶中, 瓶中应有水淹没滤纸)。

取一干净小烧杯, 装入一定量 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 溶液, 把处理好的锌电极浸入小烧杯内。

(2) 醌氢醌电极: $\text{Pt}|\text{饱和了醌氢醌的 pH 待测液}$

在一小烧杯内倒入一些待测 pH 值的溶液, 加入少许固体醌氢醌, 搅拌均匀, 使其成饱和, 然后插入一根干净的铂电极 (若铂片上有油污, 应在丙酮中浸泡, 然后用蒸馏水淋洗)。

(3) 银电极: $\text{Ag}|\text{AgNO}_3 (0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1})$

将两根银电极用抛光砂纸轻轻擦亮, 再用蒸馏水洗净擦干。把处理好的两根银电极浸入 AgNO_3 溶液中, 测量其间的电动势, 两根电极间的电位差小于 2 mV 方可在浓差电池中使用; 否则, 需重新处理。

在一干净小烧杯中, 装入一定量的 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液, 把处理好的银电极浸入溶液中。

(4) 银-氯化银电极: $\text{Ag}|\text{KCl} (0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}), \text{Ag}^+ (a_{\text{Ag}^+})$

在一干净小烧杯内加入 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ KCl}$ 溶液, 然后加入一滴 $0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 溶液, 搅拌均匀, 使溶液呈白色混浊状。把处理好的银电极浸入溶液中。

(5) 饱和甘汞电极: $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{KCl}(\text{饱和})$

取一市售的甘汞电极 (如图 VII-22 所示), 往电极内加满饱和 KCl 溶液, 再浸入到装有饱和 KCl 溶液的小烧杯内。

2. 盐桥的制备

以琼脂: $\text{KNO}_3:\text{H}_2\text{O}=1.5:20:50$ 的比例加入烧杯中, 于热水浴中加热溶解, 然后用滴管将它灌入干净的 U 形管中, U 形管中以及管口不能留有气泡。冷却后待用。

3. 组装原电池

按图 VII-23 所示的方法组装下列 4 个原电池:

① $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4 (0.1000 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) || \text{饱和甘汞电极}$

② $\text{饱和甘汞电极} || \text{以醌氢醌饱和的待测 pH 溶液} | \text{Pt}$

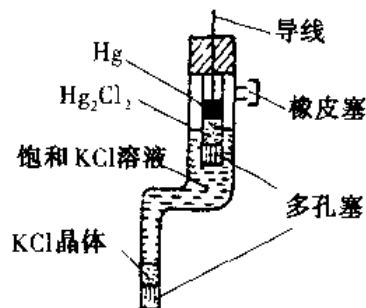


图 VII-22 甘汞电极构造图

③ $\text{Ag}|\text{KCl}(0.1000\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}), \text{Ag}^+(b_{\text{Ag}}^+)|\text{AgNO}_3(0.1000\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{Ag}$

④ 饱和甘汞电极 $\parallel \text{AgNO}_3(0.1000\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1})|\text{Ag}$

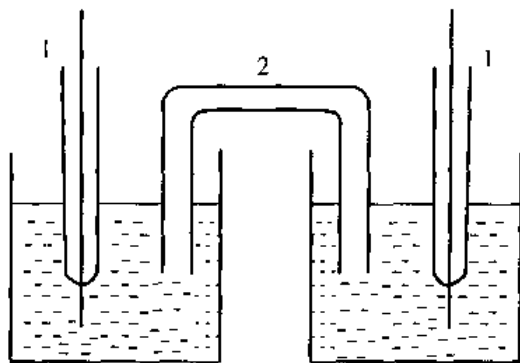


图 VII-23 电池组成图

1—电极；2—盐桥

4. 电池电动势的测定

(1) 电动势的测量必须在可逆条件下进行，人们根据对消法测电动势的原理设计了一种电位差计（参看第二部分常用仪器简介第八节），以满足测量工作的要求。掌握电位差计的工作原理和使用方法，接好测量线路。

(2) 按室温下的标准电池电动势值对电位差计的工作电流进行标定。标准电池的使用方法参阅电位差计中有关标准电池部分。

(3) 分别测量上述各电池的电动势。

五、数据处理

(1) 计算室温下饱和甘汞电极的电极电位。

$$\varphi_{\text{饱和甘}} = 0.2412 - 6.61 \times 10^{-4}(t - 25) + 1.76 \times 10^{-6}(t - 25)^2$$

(2) 根据所测电池①的电动势实验值，计算锌电极的标准电极电位（实验值） $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}$ 。

(3) 从附录中查出锌电极在 25℃ 下的标准电极电位值及其温度系数，将 25℃ 下的 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}$ 理论值根据其温度系数换算至实验温度下的理论值 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}(\text{理论})$ 。将 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}(\text{理论})$ 与 (2) 的结果 $\varphi_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}}^{\ominus}(\text{实验})$ 进行比较，求出相对误差。

(4) 由电池②的电动势计算待测溶液的 pH 值。

(5) 由电池③的电动势计算 AgCl 的 $K_{\text{sp}}^{\ominus}$ 。

(6) 由电池④的电动势计算 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}\text{ AgNO}_3$ 的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ 。

六、附注

(1) 测电动势时必须先按电位差计上的“粗”按钮，待检流计示零后，再按“细”按钮，且按钮时间要短，不超过 1 s，以防止过多电量通过标准电池和待测电池，造成电极极化，破坏电池的电化学可逆状态。

(2) 为判断所测量的电动势是否为平衡电势，一般应在 15 min 左右的时间内，等时

间间隔地测量 7~8 个数据。若这些数据是在平均值附近摆动, 偏差小于 $\pm 0.0005 \text{ V}$, 则可认为已达平衡, 可取平均值作为该电池的电动势。

七、思考题

- (1) 为什么不能用伏特计直接测量电池电动势?
- (2) 在测定电池电动势的过程中, 检流计光点总往一个方向偏转, 这可能是由于什么原因?
- (3) 对消法测定电池电动势的原理是什么?
- (4) 盐桥的作用和选择原则是什么?

实验 44 电动势法测定化学反应的热力学函数

一、目的要求

- (1) 测定化学电池在不同温度下的电动势, 计算电池反应的热力学函数改变值 ΔG 、 ΔS 和 ΔH 。
- (2) 掌握电位差计的测量原理和使用方法。
- (3) 学会银-氯化银电极的制备技术。

二、实验用品

1. 仪器

UJ-21 型电位差计 1 台、灵敏检流计 1 台、超级恒温槽 1 台、电镀装置 1 套、标准电池 1 只、饱和甘汞电极 1 支、铂电极 2 支、3 V 甲电池 1 个、温度计 ($0 \sim 100^\circ\text{C}$) 1 支、电极管 1 只。

2. 药品

KCl(A.R.)、 AgNO_3 (A.R.)、KI(A.R.)、浓氨水(A.R.)。

三、实验原理和技术

由化学热力学可知, 在等温、等压、可逆条件下, 电池反应的吉布斯 (Gibbs 美国) 函数改变值 ΔG 与电池电动势 E 有如下关系:

$$\Delta G = -nFE \quad (\text{VII-72})$$

式中, n 为电池反应中转移的电子的量, mol; F 为法拉第常数, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

根据 $\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial T}\right)_p = -\Delta S$ 得

$$\Delta S = nF \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p \quad (\text{VII-73})$$

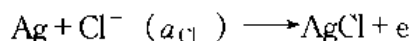
式中, $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 称为电池电动势的温度系数。

由等温下的公式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ 得

$$\Delta H = -nFE + nFT \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p \quad (\text{VII-74})$$

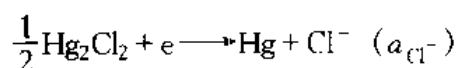
例如, 电池 $\text{Ag}|\text{AgCl(s)}|\text{KCl(a)}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s})|\text{Hg}$

负极反应:



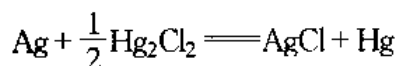
$$\varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

正极反应:



$$\varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

电池反应:



$$E = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}} - \varphi_{\text{AgCl/Ag}} = \varphi_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}}^\ominus - \varphi_{\text{AgCl/Ag}}^\ominus$$

所以

$$E = E^\ominus$$

由上讨论可知, 要计算某电池反应在某个温度下的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS , 则只要测定电池在不同温度下的电动势值, 作 $E-T$ 曲线, 由曲线上某点的切线的斜率, 即可得到电池温度系数 $\left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_p$, 再由公式 (VII-72)、(VII-73)、(VII-74) 即可求出电池反应的 ΔG 、 ΔS 、 ΔH 。

四、操作步骤

1. 镀银溶液的配制

在小烧杯中加入 50 mL 蒸馏水, 然后依次往小烧杯中加入 3 g AgNO_3 、7 mL 浓氨水, 后加入 60 g KI, 搅拌至溶解。将此溶液用蒸馏水稀释至 100 mL。

2. 银-氯化银电极的制备

将一支表面经过清洁处理的铂丝电极作阴极, 另一支铂丝电极作阳极, 置于镀银溶液中, 按图 VII-24 安装。控制电流密度为 $2 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, 电镀 60 min, 电极表面将形成一层紧密的银。取出电极洗净, 然后插入盛有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液中, 以镀银电极为阳极, 另一铂丝电极为阴极, 其装置与操作同上, 电流密度控制在 $2 \sim 4 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (观察到阴极上有小气泡出现为宜)。在此过程中要注意观察, 直到银电极表面出现一层紫褐色 (即 AgCl), 即可停止电镀。将电极取出, 用蒸馏水洗净, 浸入 KCl 溶液中, 置于

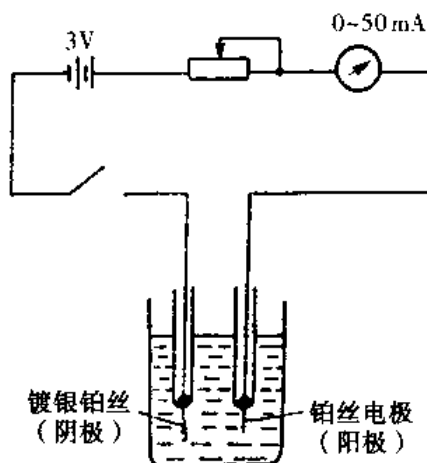
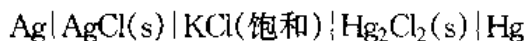


图 VII-24 电镀装置示意图

暗处备用。

3. 电池电动势的测定

将上述制得的 Ag-AgCl 电极和饱和甘汞电极组成原电池：



电池装置如图 VII-25 所示。

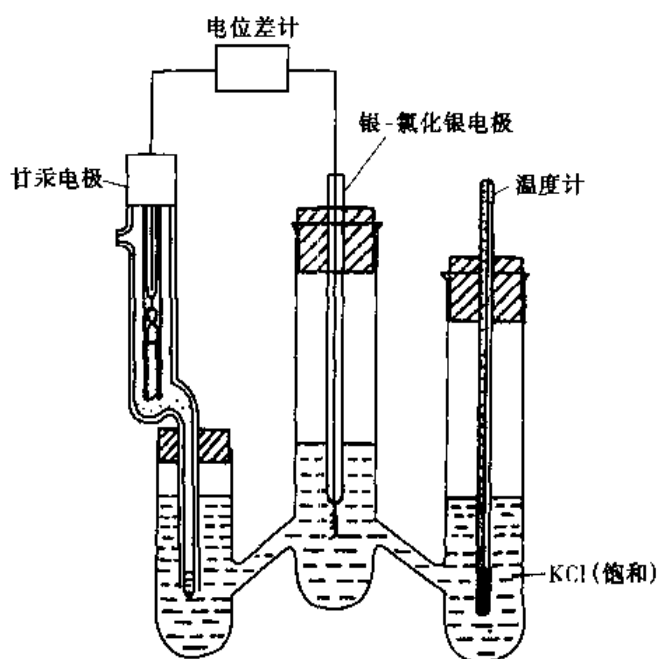


图 VII-25 组合电池示意图

将组合电池置于恒温水浴中，用 UJ-21 型电位差计测定不同温度下（如实验温度可选 15℃、20℃、25℃、30℃、35℃、40℃、45℃）电池的电动势。（电位差计的测量原理及使用方法参阅第二部分常用仪器简介第八节。）

五、数据处理

- (1) 将所得实验数据列表表示。
- (2) 绘制 $E-T$ 曲线，并通过作切线斜率求取 25℃、35℃、40℃ 三个温度下的 E 和 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_p$ 。
- (3) 求算 25℃、35℃、40℃ 时的 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 。

六、思考题

- (1) 如何用测得的电动势数据来计算电池反应的标准平衡常数 $K^\ominus$ ？
- (2) 本实验中，如果采用 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 或 $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 KCl 溶液，对电池电动势的测量是否有影响？为什么？

实验 45 最大泡压法测定溶液的表面张力

一、目的要求

- (1) 学习用最大泡压法测定液体表面张力的方法。
- (2) 掌握用吉布斯吸附公式计算溶液的吸附量。
- (3) 掌握镜像法作切线的方法。

二、实验用品

1. 仪器

表面张力测定装置 1 套、超级恒温槽 1 套、滴管 1 支、1000 mL 烧杯 1 只、500 mL 烧杯 1 只。

2. 药品

$0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 正丁醇水溶液。

三、实验原理和技术

在液-气界面上, 表面层的分子与液体内部的分子具有不同的能量。在液体内部, 任何分子受周围分子的吸引力是平衡的, 而表面层的分子则处于力不平衡状态, 它受到指向液体内部的吸引力的作用, 因此, 表面层的分子比液体内部的分子具有更大的势能。如欲使液体产生新的表面就需对其做功。在等温、等压和组成不变的条件下, 可逆地增加液体表面积 dA 所需做的功为

$$-\delta W = \sigma dA \quad (\text{VII-75})$$

式中, 比例系数 σ 表示在等温、等压和组成不变的条件下形成单位面积的新表面所需的可逆功, 称为液体的比表面自由能, $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$; σ 也是作用在界面上每单位长度边缘的力, 称为表面张力, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; σ 值与液体的成分、溶质的浓度、温度及表面气氛等因素有关。

当液体中加入某种溶质时, 液体的表面张力会发生变化。根据能量最低原理, 溶质能降低溶剂的表面张力时, 它在表面层中溶质的浓度比在溶液内部的大; 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溶液内部的浓度低。这种表面浓度与溶液内部浓度不同的现象叫做溶液的表面吸附。在指定的温度和压力下, 溶质的吸附量与溶液的表面张力和溶液的浓度之间的关系可用吉布斯吸附方程描述:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T \quad (\text{VII-76})$$

式中, Γ 为表面超量 (也称表面吸附量), $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$; σ 为表面张力, $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$; T 为热力学温度, K; c 为溶质的浓度, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

当 $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T < 0$ 时, $\Gamma > 0$, 称为正吸附; 当 $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T > 0$ 时, $\Gamma < 0$, 称为负吸附。本实验研究正吸附情况。

有一类物质, 溶入溶剂后使溶剂的表面张力显著降低, 这类物质称为表面活性物质。表面活性物质具有显著的不对称结构, 它是由亲水的极性基团和憎水的非极性基团构成。对有机化合物来说, 表面活性物质的亲水基团一般为: $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 等。对水而言, 有机酸、醇、胺类等都是表面活性物质, 它们在水溶液表面排列的情况随其浓度不同而异, 如图 VII-26 所示。浓度很小时, 分子可以平躺在表面上; 浓度增大时, 分子的极性基团取向溶液内部, 而非极性基团基本上取向空间; 当浓度增至一定程度, 溶质分子占据了所有表面, 形成了饱和吸附层, 此时的吸附量称为饱和吸附量, 用 Γ_∞ 表示。

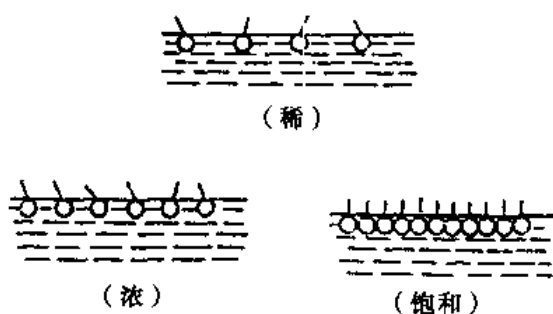


图 VII-26 表面活性物质分子在水溶液表面上的排列情况示意图

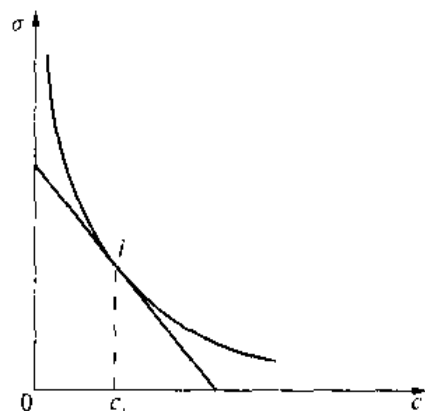


图 VII-27 表面张力与浓度的关系

以表面张力对浓度作图, 可得 $\sigma-c$ 曲线, 如图 VII-27 所示。在 $\sigma-c$ 曲线上任选一点 i 作切线, 即可求得该点所对应浓度 c_i 的斜率 $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T$, 再由式 (VII-76) 可求得不同浓度下的 Γ 值。

从图 VII-27 可以看出, 当浓度很低时, σ 随 c 的增加而迅速下降; 当浓度达到一定值时, σ 缓慢下降, 并趋于一定值。在此情况下, 吸附量与浓度的关系可用朗格缪尔 (Langmuir) 吸附等温式表示:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \frac{Kc}{1 + Kc} \quad (\text{VII-77})$$

式中, Γ_∞ 为饱和吸附量, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$; K 为常数。

将式 (VII-77) 两边取倒数, 并整理得:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{c}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{K\Gamma_\infty} \quad (\text{VII-78})$$

作 $c/\Gamma-c$ 图, 得直线, 直线斜率的倒数即为 Γ_∞ 。

如果以 N 表示 1 m^2 表面上溶质的分子数, 则有

$$N = \Gamma_\infty N_A \quad (\text{VII-79})$$

由此可得每个溶质分子在表面上所占据的横截面积

$$S_B = \frac{1}{\Gamma_\infty N_A} \quad (\text{VII-80})$$

式中, N_A 为阿佛加德罗常数; S_B 为溶质分子的横截面积, m^2 。

测定表面张力的方法很多。本实验采用最大泡压法测定正丁醇水溶液的表面张力, 装置如图 VII-28 所示。

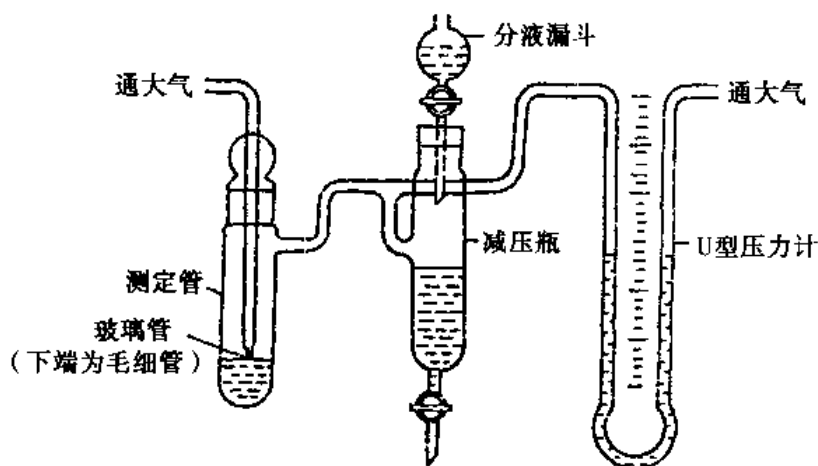


图 VII-28 测定表面张力装置图

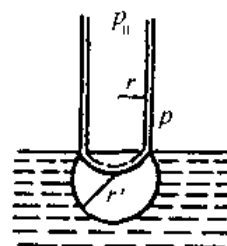


图 VII-29 气泡曲率半径与毛细管半径的关系

将被测液体装入测定管中, 使毛细管的端面与液面相切, 液面即沿毛细管上升。打开减压瓶的活塞缓缓放水排气, 则测定管中的压力 p 逐渐减少, 此时毛细管内液面上受到的压力 p_0 (大气压) 比测定管中液面上的压力 p 大, 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, 毛细管中的液面被压至管口并形成气泡, 其曲率半径由大而小, 直到恰好等于毛细管半径 r , 气泡的形成过程如图 VII-29 所示。根据拉普拉斯 (Laplace) 公式, 这时气泡所承受的压力差也最大

$$\Delta p_{\max} = \Delta p_r = \frac{2\sigma}{r} \quad (\text{VII-81})$$

随后大气压力将此气泡压出管口, 曲率半径再次增大, 因此气泡表面膜所能承受的压力差必然减小, 实际上测定管中的压力差却在进一步加大, 所以立即导致气泡破裂。

最大压力差 $\Delta p_{\max}$ 可用 U 型压力计中最大液柱差 Δh 来表示:

$$\Delta p_{\max} = \rho g \Delta h \quad (\text{VII-82})$$

式中, Δh 为 U 型压力计两边最大读数之差; g 为重力加速度; ρ 为压力计内液体的密度 (压力计内盛密度小、蒸气压和粘度都较低的液体作为工作介质, 如水、酒精、硅油、石蜡油等)。

由式 (VII-81) 和式 (VII-82) 即得

$$\sigma = \frac{r}{2} \rho g \Delta h = K' \Delta h \quad (\text{VII-83})$$

式中, K' 为仪器常数, 可以用已知表面张力的物质 (如蒸馏水) 测定。

四、操作步骤

1. 测定仪器常数 K'

充分洗净测定管及毛细管, 在测定管中注入适量蒸馏水, 使毛细管端口和液面垂直相

切。将测定管安装在恒温水浴内恒温 10 min, 给减压瓶装满水, 按图 VII-28 接好装置。打开减压瓶的活塞, 使瓶内的水缓慢滴出, 导致体系逐渐减压。待气泡形成, 速度稳定 (7~10 s 出一个气泡) 后, 分别记录 U 型压力计两边液面最低和最高读数各 3 次, 求出平均值。

2. 测定正丁醇溶液的表面张力

以同样的方法对不同浓度的正丁醇溶液进行测量, 从稀到浓依次进行。每次测量前必须用少量被测液洗涤测定管, 尤其是毛细管部分, 以确保毛细管内外溶液的浓度一致。

五、数据处理

(1) 以纯水测量结果按式(VII-83)计算仪器常数 K' 。纯水的表面张力值查书后有关附录。

(2) 列出实验数据表:

正丁醇溶液浓度 c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	压力计左边 液柱高/m	压力计右边 液柱高/m	$\Delta h/\text{m}$	$\sigma/(\text{N} \cdot \text{m}^{-1})$

(3) 求出各浓度正丁醇溶液的表面张力 σ 值, 将计算结果填入上表中。

(4) 作 $\sigma-c$ 曲线, 在曲线上取 8 个点, 用镜像法作各点的切线, 并求得对应的斜率 $\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T$ 以及 Γ 、 c/Γ 值, 将各数值填入下表中:

正丁醇溶液浓度 c ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\left(\frac{d\sigma}{dc}\right)_T$ ($\text{N} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{mol}^{-1}$)	Γ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	c/Γ (m^{-1})

(5) 作 $\frac{c}{\Gamma}-c$ 图, 由直线斜率求出 Γ_∞ , 并计算正丁醇分子的横截面积 S_B 值。

六、附注

(1) 测定用的毛细管一定要洗干净, 否则气泡可能不能连续稳定地产生, 而使压力计

读数不稳定。

- (2) 毛细管一定要保持垂直, 管口刚好和液面相切。
- (3) 毛细管端口要平整, 实验过程中注意不要碰损端口。

七、思考题

- (1) 为什么说表面张力测定仪的清洁及样品的纯度是实验的关键?
- (2) 测量中, 气泡形成速度过快对结果有何影响?
- (3) 如果毛细管末端插入溶液内部进行测量, 行吗? 为什么?
- (4) 温度变化对本实验有无影响?

实验 46 电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度

一、目的要求

- (1) 了解表面活性剂的特性及胶束形成原理。
- (2) 学会用电导法测定十二烷基硫酸钠的临界胶束浓度。

二、实验用品

1. 仪器

DDS-11A 型电导率仪 1 台、DJS-1 型铂黑电极 1 支、恒温水浴 1 套、100 mL 容量瓶 12 只、大试管 1 支、1000 mL 容量瓶 1 只。

2. 药品

$0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 标准溶液、十二烷基硫酸钠(A.R.), 电导水。

三、实验原理和技术

某些物质当它们以低浓度存在于一体系中时, 就能使体系的表面张力显著降低, 这类物质称为表面活性剂。工业和日常生活中广泛应用的去污剂、乳化剂、润滑剂以及起泡剂等都是表面活性剂。表面活性剂是具有明显“两亲”性质的分子, 它是由具有亲水性的极性基团和憎水性(或称亲油性)的非极性基团(一般是 8~18 碳的直链烃或环烃)所构成的有机化合物。

表面活性剂有很多种分类方法, 若按离子的类型分类, 可分为四大类:

- (1) 阴离子型表面活性剂, 如羧酸盐(肥皂 $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COONa}$)、烷基硫酸盐(十二烷基硫酸钠 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$)等。
- (2) 阳离子型表面活性剂, 主要是胺盐, 如十二烷基二甲基叔胺 $[\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{HCl}]$ 等。
- (3) 非离子型表面活性剂, 如聚氧乙烯型 $[\text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]$ 等。
- (4) 两性表面活性剂, 如甜菜碱型 $[\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COOH}]$ 等。

表面活性剂进入水中, 在低浓度时呈分子状态, 并且三三两两把亲油基团靠拢而分散在水中。当溶液浓度加大到一定程度时, 许多表面活性物质的分子立刻结合成很大的集

团,形成“胶束”。表面活性物质在水中形成胶束所需的最低浓度称为“临界胶束浓度”,以 CMC (Critical Micelle Concentration) 表示。在 CMC 点上,由于溶液的结构改变导致其物理及化学性质(如表面张力、电导、渗透压、浊度、光学性质等)同浓度的关系曲线出现明显的转折,如图 VII-30 所示。这个现象是测定 CMC 的实验依据,这是表面活性剂的一个重要特征。

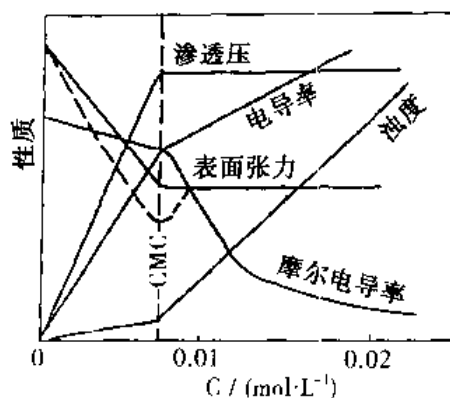


图 VII-30 25℃ 时十二烷基硫酸钠水溶液的物理性质和浓度关系图

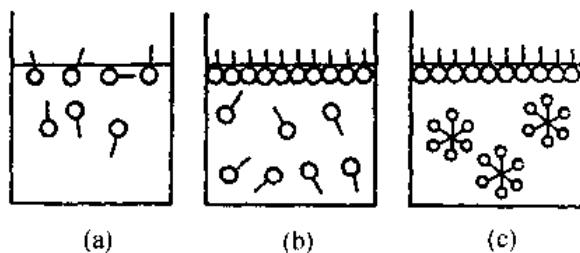


图 VII-31 胶束形成过程示意图

(a) 浓度 < CMC; (b) 浓度 = CMC; (c) 浓度 > CMC

这种特征行为可用生成分子聚集体或胶束来说明,如图 VII-31 所示,当表面活性剂溶于水后,不但定向吸附在水溶液的表面,而且达到一定浓度时还会在溶液中进行定向排列而形成胶束。表面活性剂为了使自己成为溶液中的稳定分子,有可能采取两种途径:一是把亲水基留在水中,亲油基伸向油相或空气;二是让表面活性剂的亲油基团相互靠在一起,以减少亲油基与水的接触面积。前者就是表面活性剂分子吸附在界面上,形成定向排列的单分子膜,使表面张力降低,后者就形成了胶束。由于胶束的亲水基方向朝外,与水分子相互吸引,使表面活性剂能稳定地溶于水中。

随着表面活性剂在溶液中的浓度增大,球形胶束还可能转变成棒形胶束以至层形胶束。图 VII-32 是球形胶束和层形胶束的示意图。

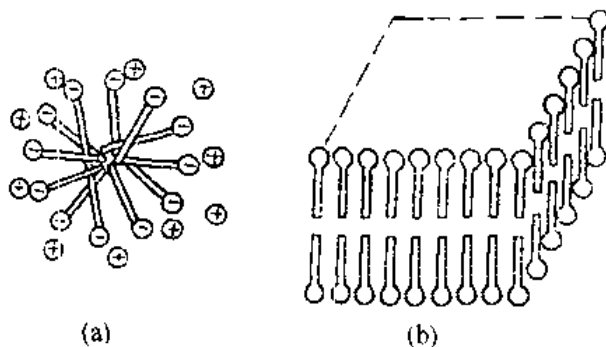


图 VII-32 胶束的球形结构和层状结构示意图

(a) 球形结构; (b) 层状结构

测定表面活性剂 CMC 的方法很多,常用的有电导法、表面张力法、染料法、增溶作用法、光散射法等。这些方法原则上也都是从溶液的物理化学性质随浓度变化关系出发而

求得。其中表面张力法和电导法比较简便准确。表面张力法无论对于高表面活性还是低表面活性的表面活性剂都具有相似的灵敏度,此法不受无机盐的干扰,也适合于非离子型表面活性剂。电导法是个经典方法,简便可靠,但只限于离子型表面活性剂。电导法对于有较高活性的表面活性剂准确度高,但过量无机盐存在会降低测定灵敏度,故配制溶液应该用电导水。

本实验利用 DDS-11A 型电导率仪测定不同浓度的十二烷基硫酸钠溶液的电导率,作电导率 κ 与浓度 c 的关系曲线,从曲线的转折点即可求得 CMC。

四、操作步骤

(1) 取在 80°C 烘干 3 h 的十二烷基硫酸钠,用电导水准确配制 $0.002\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.004\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.006\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.007\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.008\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.009\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.010\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.012\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.014\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.016\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.018\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $0.020\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的十二烷基硫酸钠溶液各 100 mL。

(2) 调节恒温水浴的温度至 25°C 或其他合适温度。

(3) 校正电极常数。用 $0.0100\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 标准溶液校正电极常数(校正方法见实验 36)。

(4) 测定溶液的电导率。用 DDS-11A 型电导率仪分别从稀至浓测定上述各溶液的电导率(电导率仪的使用方法参阅第二部分常用仪器简介第七节)。每测一种溶液之前,都必须用待测溶液荡洗大试管及淋洗铂黑电极 3 次以上,各溶液测定时必须恒温 5 min 以上,每种溶液的电导率读数 3 次,取平均值。

五、数据处理

(1) 列表记录各溶液对应的电导率 κ 。

(2) 作 $\kappa-c$ 关系图,沿低浓度及高浓度的直线部分,作两直线外延,两直线交点所对应的浓度,即为 CMC 值。

六、思考题

(1) 非离子型表面活性剂能否用本实验方法测定 CMC? 为什么? 若不能,可采用何种方法测定?

(2) 若改用电导仪测上述各溶液的电导,然后再换算成摩尔电导率 Λ_m , 对浓度作图,试问实验步骤还需增加哪些内容?

实验 47 界面电泳法测定溶胶的电动电势

一、目的要求

(1) 用电泳法测定 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的电动电势。

(2) 掌握界面电泳法测定电动电势的原理和技术。

二、实验用品

1. 仪器

电泳仪 (或 0~300 V 直流稳压电源) 1 台、秒表 1 块、电泳管 1 支、铂电极 2 支、滴管 2 支、50 mL 烧杯 1 个、大烧杯 1 个、250 mL 锥形瓶 1 个、直尺 1 把、细铜丝 100 cm。

2. 药品

FeCl_3 (A.R)、火棉胶 (C.P.)、 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液。

三、实验原理和技术

在胶体分散体系中, 由于胶粒表面的电离或胶粒在分散介质中选择性地吸附一定量的离子, 使胶粒带电。在带电胶粒周围的分散介质中, 将有电量相等而符号相反的离子存在, 这种反离子由于受静电引力和热运动的作用, 在胶粒周围形成扩散的双电层。在外电场的作用下, 带电的胶粒带着紧密层中的反离子以及其表面吸附的溶剂化层与分散介质间作相对运动, 若胶粒带正电, 则向负极移动; 若带负电, 则向正极移动, 这种现象称为电泳。由溶剂化层界面到均匀液相内部 (此处电位为 0) 的电势差称为电动电势或 ζ 电势。

测定 ζ 电势, 对解决胶体体系的稳定性具有很大的意义。原则上, 任何一种胶体的电动现象 (电泳、电渗等) 都可利用来测定 ζ 电势, 但较方便的实验方法则是通过电泳现象来测定。

电泳法又分为宏观法和微观法两类。宏观法是观测胶体溶液与另一种不含胶粒的无色导电溶液 (称为辅助液) 的界面在电场中的移动速度。微观法是直接观察单个胶粒在电场中的泳动速度。对高度分散的溶胶, 如 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶和 As_2S_3 溶胶等, 或过浓的溶胶, 不易观察个别粒子的运动, 适合用宏观法。对于颜色极浅或浓度过稀的溶胶, 可用微观法测定。

本实验采用宏观法测 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的 ζ 电势。实验方法是在 U 形电泳管下部装入一定量的被测溶胶, 然后在溶胶液面上小心加入电导率与溶胶电导率相等的辅助液, 使溶胶与辅助液之间有清晰的界面。在 U 形管的两端各插入一根电极, 通电到一定时间后, 即可看见界面发生了移动。界面移动的速度 v 与 ζ 电势有如下关系:

$$\zeta = \frac{K\eta v}{\epsilon_0 \epsilon E} \quad (\text{V}) \quad (\text{VII-84})$$

式中, K 为依胶体粒子形状而定的常数 (对圆柱形粒子, $K=1$; 对球形粒子 $K=1.5$; 对 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶, $K=1$); ϵ_0 为真空电容率, $8.854 \times 10^{-12} \text{ F} \cdot \text{m}^{-1}$; ϵ 为介质的相对电容率 (即介质相对于真空的介电常数); η 为介质的粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; E 为电位梯度, $\text{V} \cdot \text{m}^{-1}$; v 为界面移动速度, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

其中

$$E = \frac{V}{l} \quad (\text{VII-85})$$

$$u = \frac{S}{t} \quad (\text{VII-86})$$

式中, V 为两电极间的电势差, V; l 为两电极间的导电距离, m; S 为溶胶界面移动的

距离, m ; t 为界面移动 S 距离所需时间, s 。

将式(VII-85)、(VII-86)代入式(VII-84)得

$$\zeta = \frac{K\eta S l}{\epsilon_0 \epsilon V t} \quad (\text{VII-87})$$

从公式(VII-87)可以看出, 对一定溶胶而言, 若固定 V 和 l , 测定在 t 时间内界面移动的距离 S , 即可算出 ζ 电势。

四、操作步骤

1. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的制备

将 0.5 g 无水 FeCl_3 溶于 20 mL 蒸馏水中, 在搅拌的情况下, 将上述溶液滴入 200 mL 沸水中 (控制在 4~5 min 内滴完), 然后再煮 1~2 min, 即制得 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶。

2. 半透膜的制备

将 20 mL 火棉胶液倒入干净的 250 mL 锥形瓶内, 小心转动锥形瓶, 使瓶内壁均匀铺展一层液膜, 倾出多余的火棉胶, 将锥形瓶倒置于铁圈上, 待溶剂挥发完 (此时胶膜已不沾手), 用蒸馏水注入胶膜与瓶壁之间, 使胶膜与瓶壁分离, 将其从瓶中取出, 然后注入蒸馏水检查胶袋是否漏液, 如无, 则浸入蒸馏水中待用。

3. 溶胶的纯化

将冷至 50℃ 的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶转移到半透膜内, 用约 50℃ 的蒸馏水渗析, 约 10 min 换一次水, 渗析 5 次。

4. 准备辅助液

将适量纯化后的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶倒入大试管中, 测定其在室温下的电导率 (电导率仪的使用方法参阅第二部分常用仪器简介第七节)。随后在另一干净烧杯中加入 200 mL 蒸馏水, 插入电导电极, 一边搅拌一边滴加 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 溶液, 并同时测定其电导率, 直至其电导率与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的电导率相等为止。

5. 溶胶 ζ 电势的测定

U 形电泳管如图 VII-33 所示。管上有刻度可以观察溶胶界面移动的距离, 管上方用一带有活塞 4 的横管相连, 使装入溶液后两管液面能保持水平, 支管 5 是装电解液及插电极用的。

U 形管中部的活塞 2 和活塞 3 的孔径与 U 形管直径相等, 实验时较易得到清晰的界面。实验前将电泳管洗净, 并检查活塞是否润滑, 是否漏液。检查完后, 用少量 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶洗 3 次电泳管, 然后斜持电泳管, 从 U 形管口小心倒入 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶至活塞 2、3 以上, 不要使溶胶沾染横梁玻璃管及支管 5, 关闭活塞 2 和 3, 在活塞 2 和 3 下不能有气泡。将活塞 2 和 3 上部的溶胶倒掉, 分别用蒸馏水和 KCl 辅助液各洗 3 次, 然后装辅助液至横管下。将电泳管固定在铁架上, 用滴管吸取 KCl 辅助液注入两支管 5 中, 加入量以插入电极后不流出为限, 将两根铂电极插入两支管中。打开活塞 4, 再装辅助液于 U 形管内, 使 U 形管的辅助液与支管中的辅助液相连, 并使 U 形管的两液面水平。关闭活塞 4,

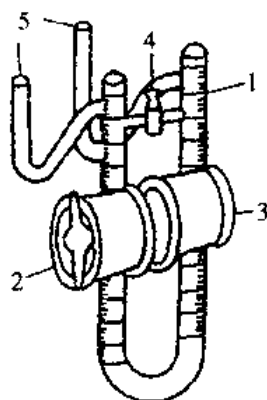


图 VII-33 电泳管

1—U 形管; 2, 3, 4—活塞; 5—支管

小心打开活塞 2 和活塞 3。

将电泳仪电源开关置于关闭状态，将输出旋钮按反时针方向旋至输出电压最小位置。将两电极引线接在电泳仪输出接线柱上，将电泳仪的电源开关打开，预热 5 min 后，调节输出旋钮到电压表指示为 150 V，再根据界面移动的方向及电极的正负确定溶胶带电符号。

上升界面清晰后，用秒表测量界面上升 0.5 cm、1.0 cm、1.5 cm、2.0 cm 时所需的时间。测完后关闭电源，用细铜丝测量两电极间的导电距离，此值需测量多次，取其平均值。实验结束后，洗净所有的玻璃仪器。

五、数据处理

(1) 将电泳实验的数据列表记录：

室温/℃	电导率/(S·m ⁻¹)	$\eta_{\text{H}_2\text{O}}^t$ /(Pa·s)	$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^t$	l/m

界面移动距离 S/m	电泳时间 t/s	两极间电势差 V/V	电泳速度 $v/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$

水的粘度 $\eta_{\text{H}_2\text{O}}^t$ 值查书后有关附录。

水的相对电容率 $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^t$ 按下式计算：

$$\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}^t = 80 - 0.4(t - 20)$$

(2) 由电泳的方向指出 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的带电符号。

(3) 计算溶胶的 ζ 电势，并取其平均值。

六、附注

(1) 制备半透膜时，加水时间要适中，如加水过早，因膜中的溶剂还未完全挥发，胶膜呈乳白色，强度差不能用；如加水过迟，则胶膜变干、脆，不易取出且易破。

(2) 溶胶的制备条件和净化效果均影响电泳速度，且会使界面不清。制备溶胶过程应

很好控制浓度、温度、搅拌和滴加速度。渗析时应控制水温，常搅动渗析液，勤换渗析液。

(3) 渗析好的溶胶必须冷却至室温才能装入 U 形管中。

七、思考题

- (1) 选择和配制辅助液有哪些要求？
- (2) 电泳速度和哪些因素有关？

实验 48 古埃法测定配合物的磁化率

一、目的要求

- (1) 掌握古埃(Gouy)磁天平测定配合物磁化率的基本原理和实验方法。
- (2) 通过测定一些配合物的磁化率，求算未成对电子数和判断这些分子的配键类型。

二、实验用品

1. 仪器

古埃磁天平 1 台、特斯拉计 1 台、玻璃样品管 1 支、直尺 1 把、装样品工具（包括研钵、角匙、小漏斗、玻棒）1 套、广口瓶 3 只。

2. 药品

莫尔盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)、 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (A.R.)。

三、实验原理和技术

1. 磁化率

物质在外磁场作用下，会被磁化而产生一附加磁场。物质内部的磁感应强度 B 为

$$B = B_0 + B' = \mu_0 H + B' \quad (\text{VII-88})$$

式中， B_0 为外磁场的磁感应强度； B' 为附加磁感应强度； H 为外磁场强度； μ_0 为真空磁导率，其值等于 $4\pi \times 10^{-7} \text{N} \cdot \text{A}^{-2}$ 。

物质的磁化可用磁化强度 M 来描述， M 也是一个矢量，它与磁场强度成正比：

$$M = \chi H \quad (\text{VII-89})$$

式中， χ 为物质的体积磁化率。

则

$$B' = \mu_0 M = \mu_0 \chi H \quad (\text{VII-90})$$

将式(VII-90)代入式(VII-88)得

$$B = (1 + \chi) \mu_0 H = \mu \mu_0 H \quad (\text{VII-91})$$

式中， μ 为物质的相对磁导率。

化学上常用质量磁化率 χ_m 或摩尔磁化率 χ_M 来表示物质的磁性质，它们的定义为

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho} \quad (\text{VII-92})$$

$$\chi_M = M\chi_m = \frac{\chi_M}{\rho} \quad (\text{VII-93})$$

式中, ρ 为物质的密度; M 为物质的摩尔质量; χ_m 的单位是 $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$; χ_M 的单位是 $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2. 分子磁矩与磁化率

物质的磁性与组成物质的原子、离子或分子的微观结构有关, 在外磁场作用下的磁化现象有 3 种情况:

第一种情况是物质本身并不呈磁性, 但由于它内部的电子轨道运动, 在外磁场的作用下会感应出一个诱导磁矩来, 表现为一个附加磁场, 磁矩的方向与外磁场相反, 其磁化强度与外磁场强度成正比, 并随着外磁场的消失而消失, 这类物质称为逆磁性物质, 其 $\chi_M = \chi_{\text{逆}}$, 且 $\mu < 1$, $\chi_M < 0$ 。

第二种情况是组成物质的原子、离子或分子具有未成对电子时, 物质就具有永久磁矩 μ_m 。由于热运动, 永久磁矩指向各个方向的机会相同, 因此该磁矩的统计值等于零。但它在在外磁场作用下, 一方面永久磁矩会顺着外磁场方向排列, 其磁化方向与外磁场相同, 其磁化强度与外磁场强度成正比, 表现为顺磁性; 另一方面由于物质内部的电子轨道运动产生感应磁矩, 其方向与外磁场相反, 表现为逆磁性。因此, 这类物质在外磁场作用下表现的附加磁场是上述两者作用的总结果, 我们称这类物质为顺磁性物质。显然, 此类物质的摩尔磁化率 χ_M 是摩尔顺磁化率 $\chi_{\text{顺}}$ 和摩尔逆磁化率 $\chi_{\text{逆}}$ 的和

$$\chi_M = \chi_{\text{顺}} + \chi_{\text{逆}} \quad (\text{VII-94})$$

但由于 $\chi_{\text{顺}} \gg |\chi_{\text{逆}}|$, 可近似得到

$$\chi_M \approx \chi_{\text{顺}} \quad (\text{VII-95})$$

故顺磁性物质 $\mu > 1$, $\chi_M > 0$ 。

第三种情况是物质被磁化的强度与外磁场强度之间不存在正比关系, 而是随着外磁场强度的增加而急剧增强; 当外磁场消失后, 它们的附加磁场并不立即随之消失, 呈现出滞后的现象。这种物质称为铁磁性物质。

磁化率是物质的宏观性质, 分子磁矩是物质的微观性质。 $\chi_{\text{顺}}$ 与分子磁矩 μ_m (单位为 $\text{A} \cdot \text{m}^2$) 服从居里定律

$$\chi_{\text{顺}} = \frac{L\mu_m^2\mu_0}{3kT}$$

或写成

$$\mu_m = \sqrt{\frac{3kT}{L\mu_0} \chi_{\text{顺}}} = 7.3982 \times 10^{-21} (\chi_{\text{顺}} T)^{1/2} \quad (\text{VII-96})$$

式中, L 为阿佛加德罗常数; k 为玻尔兹曼常数; μ_0 为真空磁导率 ($4\pi \times 10^{-7} \text{N} \cdot \text{A}^{-2}$); T 为热力学温度, K。

3. 分子磁矩与未成对电子数

分子的磁矩 μ_m 与它所含有的未成对电子数 n 的关系为

$$\mu_m = \mu_B \sqrt{n(n+2)} \quad (\text{VII-97})$$

式中, μ_B 为玻尔磁子, 其物理意义是单个自由电子自旋所产生的磁矩。

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9.274 \times 10^{-24} \text{ (A} \cdot \text{m}^2\text{)} \quad (\text{VII-98})$$

只要实验测得 χ_M ，代入式(VII-96)，即可求出 μ_m ；再根据式(VII-97)可计算出未成对电子数。这对于研究某些原子或离子的电子组态以及判断配合物分子的配键类型是很有意义的。

4. 配合物的配键类型

通常认为配合物可分为电价配合物和共价配合物。电价配合物是由中心离子与配位体之间依靠静电库仑力结合起来的，以这种方式结合起来的化学键叫做电价配键，这时中心离子的电子层结构不受配位体的影响，基本上保持自由离子的电子结构。共价配合物则是以中心离子的空的价电子轨道接受配位体的孤对电子以形成共价配键，这时中心离子为了尽可能多地成键，往往会发生电子重排，以腾出更多空的价电子轨道来容纳配位体的孤对电子。例如 Fe^{2+} 在自由离子状态下的外层电子结构如图 VII-34 所示。

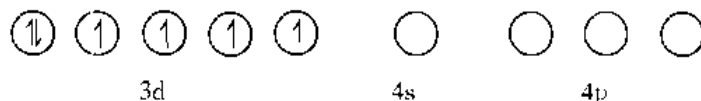


图 VII-34 Fe^{2+} 在自由离子状态下的外层电子结构

当 Fe^{2+} 与 6 个 H_2O 配位体形成配离子 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 时，中心离子仍然保持着上述自由离子状态下的电子层结构，故此配合物是电价配合物。

当 Fe^{2+} 与 6 个 CN^- 配位体形成配离子 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 时， Fe^{2+} 的外层电子结构发生电子重排，如图 VII-35 所示。

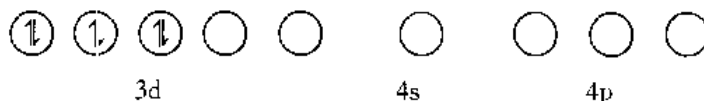


图 VII-35 Fe^{2+} 的外层电子的重排

Fe^{2+} 的 3d 轨道上原来未成对的电子重新配对，腾出两个 3d 空轨道，再与 4s 和 4p 轨道进行 d^2sp^3 杂化，构成以 Fe^{2+} 为中心的指向八面体各个顶角的 6 个空轨道，以此来容纳 6 个 CN^- 中 C 原子上的孤对电子，形成 6 个共价配键。在此情况下，由于 Fe^{2+} 未成对电子数为 0，故 $\mu_m = 0$ 。

5. 磁化率的测定

本实验用古埃磁天平法测定磁化率，其测量原理如图 VII-36 所示。将装有样品（粉末状或液体状）的圆柱形玻璃管悬挂在分析天平的一个臂上，使样品底部处于电磁铁两极的中心，也即磁场强度最强区域，样品的顶端则位于磁场强度最弱，甚至为 0 的区域，这样，样品就处于一不均匀的磁场中，但由于沿样品轴心方向，即图示 z 方向，存在一磁场强度梯度 dH/dz ，故样品沿 z 方向受到磁力的作用，它的大小为

$$f_z = \int_H^{H_0} (\chi - \chi_{\text{空}}) \mu_0 S H \frac{dH}{dz} dz \quad (\text{VII-99})$$

式中， H 为磁场中心磁场强度； H_0 为样品顶端处的磁场强度； χ 为样品的体积磁化率； $\chi_{\text{空}}$ 为空气的体积磁化率； S 为样品的截面积（位于 x 、 y 平面）。

通常 H_0 即为当地的地磁场强度，约为 $40 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}$ ，一般可忽略不计。故作用于样品

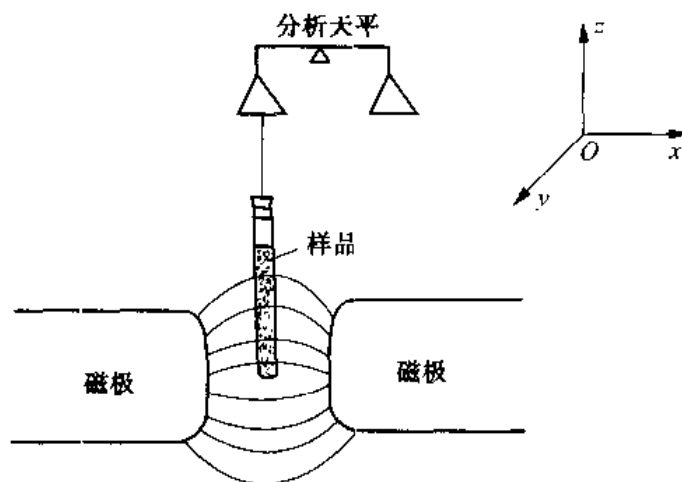


图 VII-36 古埃磁天平工作原理示意图

的力为

$$f_z = \frac{1}{2} (\chi - \chi_{\text{空}}) \mu_0 H^2 S \quad (\text{VII-100})$$

空气的体积磁化率 $\chi_{\text{空}} = 3.64 \times 10^{-7}$ (SI 单位), 但因样品管体积很小, 故可将 $\chi_{\text{空}}$ 忽略。则式 (VII-100) 可写成

$$f_z = \frac{1}{2} \chi \mu_0 H^2 S \quad (\text{VII-101})$$

由分析天平分别称得装有被测样品的样品管和不装样品的空样品管在有外加磁场和无外加磁场时的质量变化, 则有

$$\Delta m = m_{\text{磁场}} - m_{\text{无磁场}} \quad (\text{VII-102})$$

则不均匀磁场作用于样品的力可由下式计算:

$$f_z = (\Delta m_{\text{样品+空管}} - \Delta m_{\text{空管}}) g \quad (\text{VII-103})$$

因此有

$$\frac{1}{2} \chi \mu_0 H^2 S = (\Delta m_{\text{样品+空管}} - \Delta m_{\text{空管}}) g \quad (\text{VII-104})$$

整理后得

$$\chi = \frac{2(\Delta m_{\text{样品+空管}} - \Delta m_{\text{空管}}) g}{\mu_0 H^2 S} \quad (\text{VII-105})$$

由于 $\chi_M = \frac{M\chi}{\rho}$, 而 $\rho = \frac{m}{h \cdot S}$ (固体样品指装填密度), 故

$$\chi_M = \frac{2(\Delta m_{\text{样品+空管}} - \Delta m_{\text{空管}}) ghM}{\mu_0 m H^2} \quad (\text{VII-106})$$

式中, h 为样品的实际高度; m 为无外加磁场时样品的质量; M 为样品的摩尔质量; g 为重力加速度。

磁场强度 H 可用特斯拉计测量, 或用已知磁化率的标准物质进行间接测量。例如用莫尔盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 已知莫尔盐的 χ_m 与热力学温度 T 之间的关系式为

$$\chi_m = \frac{9500}{T+1} \times 4\pi \times 10^{-9} \text{ (m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}\text{)} \quad (\text{VII-107})$$

四、操作步骤

(1) 参阅第二部分常用仪器简介第九节的有关内容,熟悉仪器的构造和使用方法。检查磁天平在工作前总电源开关是否在关的位置,将电流调节器调到最小,将特斯拉计的范围旋钮调至“关”挡。

(2) 按特斯拉计的使用步骤,按顺序完成下列操作:

- ①机械零位调节;
- ②接通电源;
- ③校准线调节;
- ④放大器零位调节;
- ⑤“零调”调节。

(3) 除下霍尔传感器的保护套,把探头平面垂直置于磁场两极中心,将“范围选择器”旋钮指示在所需测量的范围量限上。调节“调压旋钮”,使励磁电流增大至特斯拉计上显示约0.3 T,调节探头上下、左右位置,观察数字显示值,把探头位置调节至显示值为最大的位置,此乃探头最佳位置。用探头沿此位置的垂直线,测定离磁铁中心多高处 $H_0=0$,这也就是样品管应装样品的高度。关闭电源前,应调节“调压旋钮”使特斯拉计数字显示为0。

(4) 将莫尔盐及其他固体样品在研钵中研细,装在小广口瓶中备用。

(5) 用莫尔盐标定磁场强度

①取一支清洁、干燥的空样品管悬挂在磁天平的挂钩上,使样品底部正好与磁极中心线齐平(样品管不可与磁极接触,并与探头有合适的距离)。准确称取空管质量($H=0$),得 $m_1(H_0)$;增大励磁电流,使特斯拉计数显示为0.300 T(H_1),迅速称量,得 $m_1(H_1)$;再逐渐增大励磁电流,使特斯拉计数显示为0.350 T(H_2),称量得 $m_1(H_2)$ 。然后略微增大励磁电流,接着退至0.350 T(H_2),称量得 $m_2(H_2)$;继续降低励磁电流使特斯拉计数显示为0.300 T(H_1),称量得 $m_2(H_1)$;再缓慢降低励磁电流至数显示为0.000 T(H_0),称量得 $m_2(H_0)$ 。这样调节励磁电流由小到大,再由大到小的测定方法是为了抵消实验时磁场剩磁现象的影响。

$$\Delta m_{\text{空管}}(H_1) = \frac{1}{2} [\Delta m_1(H_1) + \Delta m_2(H_1)] \quad (\text{VII-108})$$

$$\Delta m_{\text{空管}}(H_2) = \frac{1}{2} [\Delta m_1(H_2) + \Delta m_2(H_2)] \quad (\text{VII-109})$$

式中,

$$\Delta m_1(H_1) = m_1(H_1) - m_1(H_0)$$

$$\Delta m_2(H_1) = m_2(H_1) - m_2(H_0)$$

$$\Delta m_1(H_2) = m_1(H_2) - m_1(H_0)$$

$$\Delta m_2(H_2) = m_2(H_2) - m_2(H_0)$$

②取下样品管用小漏斗装入预先研细并干燥过的莫尔盐,并不断让样品管底部在软垫上轻轻敲击,使样品均匀填实,直至所要求的高度(用尺准确测量),按前述方法将装有莫尔盐的样品管置于磁天平上称量,按称空管时的操作方法,称得 $m_{1\text{样品}+\text{空管}}(H_0)$,

$m_{1\text{样品}+\text{空管}}(H_1)$, $m_{1\text{样品}+\text{空管}}(H_2)$, $m_{2\text{样品}+\text{空管}}(H_2)$, $m_{2\text{样品}+\text{空管}}(H_1)$, $m_{2\text{样品}+\text{空管}}(H_0)$ 。

(6) 测定 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 样品的 $\Delta m_{\text{样品}+\text{空管}}(H_1)$ 和 $\Delta m_{\text{样品}+\text{空管}}(H_2)$

将上述用过的样品管洗净, 吹干, 用同法分别装入 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 粉末, 在无磁场 H_0 和 H_1 、 H_2 磁场下测其质量。

测定后的所有样品均要倒入回收瓶中。

五、数据处理

(1) 将实验数据列于下表:

质量/g	$m_1(H_0)$	$m_1(H_1)$	$m_1(H_2)$	$m_2(H_0)$	$m_2(H_1)$	$m_2(H_2)$
空 管						
空管+莫尔盐						
空管+ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$						
空管+ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$						

(2) 由上表数据, 根据式(VII-108)、(VII-109)分别计算出不同条件下样品管及不同样品的 Δm 值, 并将计算结果列于下表:

	$\Delta m(H_1)$	$\Delta m(H_2)$
空 管		
空管+莫尔盐		
空管+ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
空管+ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$		

(3) 由式(VII-107)计算莫尔盐的质量磁化率 $\chi_m (\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$ 。

(4) 由相应的实验数据代入下式计算磁场强度 H_1 和 H_2 值:

$$H = \sqrt{\frac{2(\Delta m_{\text{空管}+\text{莫尔盐}} - \Delta m_{\text{空管}})gh}{\mu_0 m_{\text{莫尔盐}} \chi_{m\text{莫尔盐}}}} \quad (\text{VII } 110)$$

式中, $m_{\text{莫尔盐}}$ 为莫尔盐在无外加磁场时的质量。即 $m_{\text{莫尔盐}} = m_{1\text{空管}+\text{莫尔盐}}(H_0) - m_{1\text{空管}}(H_0)$ 。

(5) 根据式(VII-106), 分别计算 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 χ_M 。

(6) 根据式(VII-95)、(VII-96)、(VII-97), 分别计算 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的 μ_m 和未成对电子数 n 。

(7) 根据未成对电子数讨论 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{2+} 的外层电子结构及由此构成的配键类型。

六、附注

(1) 研细待用的样品, 最好放在装有浓硫酸的干燥器中干燥。

(2) 空样品管需洗净、干燥, 装样时应使样品均匀填实。

(3) 称量时, 样品管应正好处于两磁极之间, 其底部与中心线齐平, 悬挂样品管的悬线勿与任何物件相接触。

七、思考题

- (1) 在不同励磁电流下测得样品的摩尔磁化率是否相同? 若不同, 应作何解释?
- (2) 样品装填的高度及其在磁场中的位置有何要求? 如果样品装填高度不够, 对实验有何影响?
- (3) 用古埃磁天平测定磁化率的精密度与哪些因素有关?

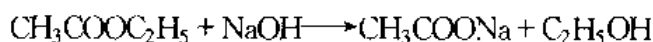
实验 49 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数 (设计实验)

一、目的要求

- (1) 独立设计一套电导测定装置, 测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数及活化能。
- (2) 了解二级反应的特点, 学会用图解法求取二级反应的速率常数。
- (3) 了解电导测定的应用, 掌握相关仪器的使用方法。

二、实验原理和技术

乙酸乙酯的皂化反应是一个典型的二级反应



$t=0$ 时	c_0	c_0	0	0
$t=t$ 时	c_0-x	c_0-x	x	x
$t=\infty$ 时	0	0	$x \rightarrow c_0$	$x \rightarrow c_0$

式中, c_0 为 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 与 NaOH 的起始浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; x 为在 t 时刻生成物的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该反应的速率方程为

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2 \quad (\text{VII-111})$$

对上式积分得

$$k = \frac{1}{t c_0 (c_0 - x)} \quad (\text{VII-112})$$

在反应过程中, 各物质的浓度随时间而改变。某一时刻溶液中 NaOH 的浓度可以用标准酸进行滴定而求得, 也可以通过测量溶液的某些物理性质而求出。以电导率仪(或电导仪)测定溶液的电导率值(或电导值)随时间的变化关系, 可以监测反应的进程, 进而可求算反应的速率常数。

当反应是在稀的水溶液中进行时, 可以假定 CH_3COONa 全部离解, 溶液中参与导电的离子有 Na^+ 、 OH^- 和 CH_3COO^- 等, 而 Na^+ 在反应前后浓度不变, OH^- 的迁移速率比 CH_3COO^- 的迁移速率大很多, 故随着反应的进行, OH^- 不断减少, CH_3COO^- 不断增加, 溶液的电导值将不断下降。

设 κ_0 、 κ_t 和 κ_∞ 分别代表时间为 0、 t 和 ∞ (反应完毕) 时溶液的电导率, 则在稀溶液

中有

$$\kappa_0 = A_1 c_0$$

$$\kappa_\infty = A_2 c_0$$

$$\kappa_t = A_1(c_0 - x) + A_2 x$$

式中, A_1 、 A_2 是与温度、溶剂和电解质的性质有关的比例常数。

由上面三式可得

$$x = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_0 - \kappa_\infty} c_0 \quad (\text{VII-113})$$

将式(VII-113)代入式(VII-112)并整理得

$$k = \frac{1}{tc_0} \cdot \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty} \quad (\text{VII-114})$$

整理上式得

$$\kappa_t = -kc_0(\kappa_t - \kappa_\infty)t + \kappa_0 \quad (\text{VII-115})$$

以 κ_t 对 $(\kappa_t - \kappa_\infty)t$ 作图可得一直线, 直线斜率为 $-kc_0$, 由斜率即可求得反应速率常数 k 。

由于溶液的电导率与电导成正比(对应同一电导池), 故以溶液的电导 G 代替电导率, 式(VII-115)同样成立。因此, 本实验既可采用电导率仪, 也可采用电导仪。

反应的速率常数与温度 T 的关系可用阿累尼乌斯(Arrhenius)公式描述, 公式的定积分形式为

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} = \frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \quad (\text{VII-116})$$

式中, k_1 、 k_2 分别为温度 T_1 、 T_2 时测得的反应速率常数; E_a 为反应的活化能; R 为摩尔气体常数。

三、设计要求

(1) 查阅有关资料, 独立设计一套电导法测乙酸乙酯皂化反应速率常数和活化能的装置, 选择好实验条件。

(2) 撰写实验预习报告, 并于实验前一周交指导教师。

实验预习报告的内容包括:

- ①实验所需的仪器、药品清单及整体测量示意图。
- ②实验原理和实验技术。
- ③实验操作步骤。
- ④实验注意事项。
- ⑤实验数据记录表格。

(3) 独立完成实验, 按论文形式撰写实验报告一份。

四、数据处理

(1) 根据实验原理, 用作直线求直线斜率的方法, 计算出两个温度下的反应速率常数 k 。

(2) 用阿累尼乌斯公式计算反应的活化能 E_a 。

五、提示

(1) 本实验是在恒温条件下进行, 因此, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 与 NaOH 溶液在混合前一定要先进行恒温。根据这一点, 选择好合适的电导池。

(2) $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 与 NaOH 溶液的浓度必须足够稀, 以保证溶液中的电解质全部离解。

(3) 配制溶液时用电导水。

第八部分 滴定分析和质量 分析实验技术

概 述

滴定分析又叫容量分析，是化学分析方法的一个重要分支。其方法是在被测溶液中，滴加可以和被测物作用的已知准确浓度的试剂溶液，直到所加试剂与被测物按化学计量关系完全反应为止，再根据所加试剂溶液的浓度和体积，求出被测物的含量。已知准确浓度的溶液叫标准溶液，又叫滴定剂。标准溶液是通过滴定管逐滴加入到被测物溶液中去，这个过程叫滴定。当滴定到所加标准溶液与被测物完全反应时，就停止滴定，这一点叫化学计量点。所以在滴定分析中，最关键的问题是确定是否到达化学计量点，以便能准确知道标准溶液的用量。但许多滴定分析所用的反应到达化学计量点时，并无外观变化，不能直接显示化学计量点，所以通常在被测溶液中加入合适的指示剂，用以指示反应的化学计量点。滴定到指示剂颜色转变的这一点称为滴定终点，简称终点。但是，化学计量点与终点的含义是不同的。化学计量点是根据化学反应的量的关系求出的理论值，而终点是滴定时确定的实验值。这两者并不一定恰好相同，由此而引起的误差叫做滴定误差。因此，为了获得准确的分析结果，选择合适的指示剂是十分重要的。

滴定分析主要用来测定成分含量在 1% 以上的物质。与质量分析比较，滴定分析具有操作简便快速、使用仪器简单等特点，因此在工农业生产和科学实验中广泛地应用。

滴定分析方法根据标准溶液和被测物反应的类型不同，可以分为 4 类：

- (1) 酸碱滴定法：利用酸碱的中和反应进行的滴定分析法。
- (2) 沉淀滴定法：利用沉淀反应进行的滴定分析法。
- (3) 配位滴定法：利用配位反应进行的滴定分析法。
- (4) 氧化还原滴定法：利用氧化还原反应进行的滴定分析法。

用于滴定分析的滴定反应，应符合以下几个条件：

(1) 反应必须定量地完成。被测物与标准溶液间的反应，必须按一定的反应方程式进行，没有副反应，而且进行完全，一般要达到 99.9% 以上，这是定量计算的基础。

(2) 反应能够迅速地完成。对反应速率较慢的反应，有时可通过加热或加催化剂等方法来加速反应。

(3) 有简单可靠的办法来确定化学计量点。

由于标准溶液与被测物之间的反应不一定都能满足以上几个条件，因此根据反应的特点，滴定分析的滴定方式有 4 种，即直接滴定法、反滴定法、置换滴定法和间接滴定法。

质量分析一般是将被测组分与试样中的其他组分分离后，转化为一定的称量形式，然

后用称重方法测定该组分的含量。根据分离方法的不同,质量分析一般分为3类:

(1) 沉淀法。沉淀法是质量分析中的主要方法。这种方法是将被测组分以微溶化合物的形式沉淀出来,可将沉淀过滤、洗涤、烘干或灼烧,最后称重,计算其含量。

(2) 气化法。气化法一般是通过加热或其他方法使试样中的被测组分挥发逸出,然后根据试样质量的减轻计算该组分的含量;或者当该组分逸出时,选择一吸收剂将其吸收,然后根据吸收剂质量的增加计算该组分的含量。

(3) 电解法。电解法是利用电解原理,使金属离子在电极上析出,然后称重,求得其含量。

质量分析直接用分析天平称量而获得分析结果,不需要标准试样或基准物质进行比较。如果分析方法可靠,操作细心,且称量误差一般都很小,所以对于常量组分的测定,通常能得到准确的分析结果,相对误差为0.1%~0.2%。但是,质量分析法操作繁琐,耗时较长,也不适用于微量和痕量组分的测定。目前,质量分析主要应用于含量不太低的硅、硫、磷、钨、钼、银、钴、铅、铈、钽等元素的精确分析。

利用沉淀反应进行质量分析时,通过加入适当的沉淀剂,使被测组分以适当的沉淀形式沉淀出来,然后过滤、洗涤,再将沉淀烘干或灼烧成适当的“称量形式”称重。沉淀形式与称量形式可以相同,也可以不同。

质量分析对沉淀形式有以下几点要求:

- (1) 沉淀的溶解度必须很小,这样才能保证被测组分沉淀完全。
- (2) 沉淀应易于过滤和洗涤。为此,尽量能获得粗大的晶形沉淀。如果是无定形沉淀,应注意掌握好沉淀条件,改善沉淀的性质。
- (3) 沉淀力求纯净,尽量避免其他杂质的玷污。
- (4) 沉淀应易于转化为称量形式。

质量分析对称量形式有以下几点要求:

- (1) 称量形式必须有确定的化学组成,否则无法计算分析结果。
- (2) 称量形式必须十分稳定,不受空气中水气、 CO_2 和 O_2 等的影响。
- (3) 称量形式的摩尔质量要大,被测组分在称量形式中的质量分数要小,这样可提高分析的准确度。

实验 50 滴定分析基本操作练习

一、目的要求

练习滴定分析的基本操作,掌握酸碱溶液的配制和正确地判断滴定终点。

二、实验用品

1. 仪器

滴定管、锥形瓶、250 mL 烧杯、量筒。

2. 药品

浓盐酸(质量分数 36%, 密度 1.18)、氢氧化钠溶液(质量分数 50%)、甲基红指示剂

(质量分数为 0.1% 的乙醇溶液)、酚酞指示剂(质量分数为 0.1% 的乙醇溶液)。

三、实验原理和技术

滴定分析是将一种已知准确浓度的标准溶液滴加到被测试样的溶液中,直到化学反应完全为止,然后根据标准溶液的浓度和消耗的体积求得被测试样中组分含量的一种方法。在进行滴定分析时,既要配制滴定剂溶液并能准确测定其浓度;又要准确测量滴定过程中所消耗滴定剂的体积。标准溶液的配制除了直接利用基准物质进行配制外,许多标准溶液只能采用间接法配制,即按需要先配制近似浓度的溶液,然后再进行标定。本实验主要是以酸碱滴定法中酸碱标准溶液的配制和测量滴定剂体积消耗为例,来练习滴定分析的基本操作。

酸碱滴定中常用盐酸和氢氧化钠溶液作为滴定剂,由于浓盐酸易挥发,氢氧化钠易吸收空气中的水分和二氧化碳,故此滴定剂无法直接准确配制,只能先配制近似浓度的溶液,然后用基准物质标定其浓度。

强酸 HCl 与强碱 NaOH 溶液的滴定反应,其突跃范围 pH 值为 4~10,在这一范围中可采用甲基橙(变色范围 pH3.1~4.4)、甲基红(变色范围 pH4.4~6.2)、酚酞(变色范围 pH8.0~10.0)等指示剂来指示终点。指示剂变色的方向应该是从浅色到深色,因此 HCl 滴定 NaOH 与 NaOH 滴定 HCl 所选用的指示剂是不同的。滴定终点的判断是否正确是影响滴定分析准确度的重要因素,必须正确掌握,因此,在滴定快到终点时要学会控制滴加半滴溶液的操作技术。

一定浓度的 HCl 和 NaOH 溶液相互滴定时所消耗的体积之比应是一定的,改变被滴定溶液的体积,终点时与所消耗的滴定剂体积之比基本上是一恒定值,借此可以检验滴定操作技术及判断终点的能力。

四、操作步骤

1. 配制 0.5 L 0.1 mol·L⁻¹ NaOH 溶液

用洁净量筒量取 2.7 mL 质量分数为 50% 的 NaOH 溶液(约 19 mol·L⁻¹)于细口瓶中,加入蒸馏水 0.5 L,盖好橡皮塞,摇匀,贴上标签,备用。

2. 配制 0.2 L 0.1 mol·L⁻¹ HCl 溶液

计算出配制该溶液所需浓盐酸的量,根据计算量取所需的浓盐酸,放入已盛有 0.2 L 蒸馏水的 250 mL 烧杯中,搅匀,备用。

3. 洗涤滴定管

首先检查滴定管是否漏水,若漏水,酸式滴定管必须重新涂抹凡士林,碱式滴定管要更换已老化的乳胶管。滴定管先用蒸馏水洗 3 次,再用待装滴定剂洗 3 次,每次用量为 5~10 mL。

4. 练习滴定终点的判断

在两滴定管中分别装满 NaOH 溶液和 HCl 溶液,并赶尽管尖内的空气泡。由酸式滴定管放出 2~3 mL 溶液至 250 mL 锥形瓶中,加 1 滴酚酞指示剂,用 NaOH 溶液滴定至溶液呈微红色,即为终点;再由酸式滴定管放入几滴 HCl 溶液,再用 NaOH 溶液滴定至终点,反复几次,直至较熟练地掌握终点的判断。用同样的方法练习 HCl 溶液滴定 NaOH

溶液的终点判断,指示剂用甲基红,滴定终点为由黄变橙。

5. 酸碱溶液的相互滴定

在酸、碱滴定管中各添加溶液至零刻度附近。由酸式滴定管中放出约 20 mL HCl 溶液至锥形瓶中(读准读数至 0.01 mL),加入 2 滴酚酞指示剂,用 NaOH 溶液滴定至溶液呈微红色,0.5 min 不褪色即为终点。记录读数。共滴定 3 次。

或由碱式滴定管中放出约 20 mL NaOH 溶液至锥形瓶中(读准读数至 0.01 mL),加入 2 滴甲基红指示剂,用 HCl 溶液滴定至溶液呈橙色,记录读数。共滴定 3 次。

以上两种滴定方式任选一种。

五、数据处理

参照表 VII-1 的格式处理实验数据

表 VII-1 HCl 溶液与 NaOH 溶液的相互滴定

项 目 \ 次 数		1	2	3
指 示 剂				
V_{HCl}/mL	终读数			
	始读数			
	用 量			
$V_{\text{NaOH}}/\text{mL}$	终读数			
	始读数			
	用 量			
$V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$				
平均值 $V_{\text{HCl}}/V_{\text{NaOH}}$				

六、附注

- (1) 每一次滴定前,都必须把滴定管中溶液添加至零刻度附近。
- (2) 在滴定过程中,开始时的滴定速度可以快些(但滴出液也不能成线状),在接近终点时一定要慢,必须滴一滴,摇几下,观察颜色后再滴入,必要时要控制滴加半滴。

七、思考题

- (1) 滴定管为什么要用待装的滴定剂洗涤 3 次?
- (2) 为什么 NaOH 滴定 HCl 要选用酚酞作指示剂、HCl 滴定 NaOH 要选用甲基红作指示剂?
- (3) 每次滴定前,为什么都要把滴定管装满溶液?
- (4) 滴定管管尖内有气泡时,将对滴定结果产生什么影响?
- (5) 能否在滴定管架上读取滴定管的读数?说明理由。

实验 51 甲醛法测定铵盐的含氮量

一、目的要求

- (1) 学习 NaOH 溶液的标定方法, 进一步提高分析天平的操作技能。
- (2) 掌握甲醛法测定铵盐中含氮量的方法。

二、实验用品

1. 仪器

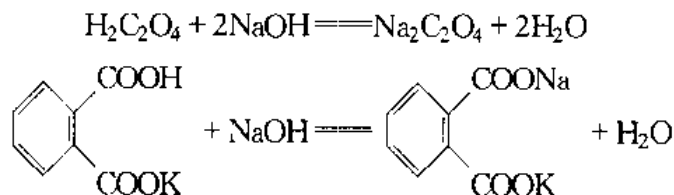
分析天平、滴定管、锥形瓶、容量瓶、移液管。

2. 药品

NaOH 溶液(实验 50 配制留下的)、邻苯二甲酸氢钾(分析纯)、酚酞指示剂(质量分数为 0.1% 的乙醇溶液)、甲基红指示剂(质量分数为 0.1% 的乙醇溶液)、甲醛溶液(体积分数为 20%)、铵盐试样。

三、实验原理和技术

(1) 实验 50 配制的 NaOH 溶液的浓度是近似的, 还必须通过标定来确定它的准确浓度。标定 NaOH 溶液的基准物质常用纯草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)或邻苯二甲酸氢钾($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)。它们与 NaOH 的反应如下:



反应产物是多元弱碱, 它的水溶液的 pH 值可按有关公式计算, 选用酚酞作指示剂。

(2) 由于铵盐中的 NH_4^+ 的酸性太弱 ($K_a = 5.6 \times 10^{-10}$), 故无法用 NaOH 标准溶液直接滴定。可将铵盐与甲醛作用, 定量生成六次甲基四胺盐和 H^+ , 反应式如下:



生成的六次甲基四胺盐 ($K_a = 7.1 \times 10^{-6}$) 和 H^+ 可用 NaOH 标准溶液直接滴定, 滴定生成的六次甲基四胺 ($(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$) 是一弱碱 ($K_b = 1.4 \times 10^{-9}$), 终点时溶液为弱碱性, 选用酚酞作指示剂。

四、操作步骤

1. $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液的标定

准确称取邻苯二甲酸氢钾 3 份, 每份重 $0.4 \sim 0.6 \text{ g}$ (称准至 0.1 mg), 分别放入 250 mL 锥形瓶中, 各加入 30 mL 无 CO_2 的蒸馏水溶解, 加 2 滴酚酞指示剂, 用待标定的 NaOH 溶液滴定至溶液呈微红色, 并且 0.5 min 不褪色即为终点。记录用去 NaOH 溶液的体积, 计算其准确浓度。3 次滴定的结果, 要求相对平均偏差不超过 0.2% 。

2. 甲醛溶液的处理

甲醛中常含有微量的酸,应预先中和。其方法为:取原瓶装甲醛上层清液于烧杯中,加蒸馏水稀释1倍,加入2滴酚酞指示剂,用NaOH标准溶液滴定至甲醛溶液呈现微红色。

3. 铵盐试样中氮含量的测定

准确称取铵盐试样0.7~1.0g放入小烧杯中(称准至0.1mg),加入30mL蒸馏水溶解,然后转入100mL容量瓶中,用少量蒸馏水洗涤烧杯2~3次,一并转入容量瓶中,再加蒸馏水至容量瓶上的刻度,摇匀。

用移液管吸取上述试液20.00mL放入250mL锥形瓶中,加1滴甲基红指示剂,如呈红色,说明试样中含有游离酸,需用NaOH溶液滴定至红色刚变为黄色为止(若不含有游离酸则不必中和),加入5mL体积分数为20%的中性甲醛溶液,充分摇匀。放置5min后,加入2滴酚酞指示剂,用NaOH标准溶液滴定至微红色,至0.5min不褪色即为终点。记录所消耗的NaOH标准溶液的体积。此实验平行测定3次,按下式计算铵盐的含氮量,并求出相对平均偏差:

$$N\% = \frac{c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} \times 14.01 \times 10^{-3}}{\frac{1}{5} \times m_{\text{试样}}} \times 100$$

五、思考题

- (1) 为什么不能用直接配制法来配制NaOH标准溶液?
- (2) 为什么称取邻苯二甲酸氢钾的范围在0.4~0.6g?
- (3) 加入30mL蒸馏水,应该使用什么量器?
- (4) 如何计算NaOH溶液的准确浓度?列出计算式。
- (5) 在酚酞终点时,为什么要求颜色至0.5min不褪色?
- (6) NH_4NO_3 、 NH_4Cl 或 NH_4HCO_3 的含氮量能否用甲醛法来测定?
- (7) 甲醛和样品中的游离酸若不预先中和,对测定结果有什么影响?
- (8) 能否用NaOH标准溶液直接滴定 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液?
- (9) 为什么铵盐溶液要用移液管吸取?

实验 52 莫尔法测定氯化物中的氯

一、目的要求

- (1) 掌握 AgNO_3 标准溶液的配制方法。
- (2) 学习和掌握莫尔法测定氯化物中氯的原理和操作。

二、实验用品

1. 仪器

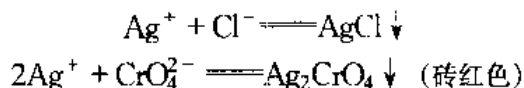
分析天平、酸式滴定管、容量瓶、移液管、锥形瓶。

2. 药品

AgNO_3 (化学纯)、 NaCl (优级纯)、 K_2CrO_4 指示剂(质量分数 5% 水溶液)、氯化物试样。

三、实验原理和技术

在中性或弱碱性溶液中,以 K_2CrO_4 为指示剂,用 AgNO_3 标准溶液直接滴定试液中的 Cl^- ,过量的 AgNO_3 与 K_2CrO_4 生成砖红色沉淀以指示终点,其反应如下:



由于 AgCl 的溶解度小于 Ag_2CrO_4 ,故在滴定过程中,首先析出 AgCl 沉淀。当 AgCl 定量沉淀后,过量的 Ag^+ 即与 CrO_4^{2-} 生成砖红色的 Ag_2CrO_4 沉淀,它与白色的 AgCl 沉淀混在一起使溶液略呈橙红色即为终点。

实验溶液的 pH 值应控制在 6.5~10.5 之间。凡是能与 Ag^+ 或 CrO_4^{2-} 发生化学反应的阴、阳离子存在于溶液中都会干扰测定结果。

莫尔法的应用较广泛,生活饮用水、工业用水、环境水质监测以及一些化工产品、药品、食品中氯的测定都使用莫尔法。

四、操作步骤

1. AgNO_3 溶液的配制和标定

称取 AgNO_3 固体 3.4 g 于小烧杯中,用少量蒸馏水溶解后,转入棕色细口瓶中,稀释至 200 mL,摇匀备用(此 AgNO_3 溶液浓度约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

准确称取 0.6~0.9 g NaCl 基准物质于小烧杯中,用蒸馏水溶解后移入 100 mL 容量瓶中定容。用 20 mL 移液管移取溶液于 250 mL 锥形瓶中,加入 25 mL 蒸馏水和 1 mL K_2CrO_4 溶液,在不断摇动下用 AgNO_3 溶液滴定至刚出现橙红色即为终点,记录所消耗的 AgNO_3 溶液体积。此实验平行滴定 3 次,按下式计算 AgNO_3 标准溶液的浓度:

$$c_{\text{AgNO}_3} = \frac{\frac{1}{5} m_{\text{NaCl}}}{58.44 \times V_{\text{AgNO}_3}} \times 10^3 \quad (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

2. 试样中 Cl^- 的测定

准确称取 0.6~0.9 g 氯化物试样于小烧杯中溶解,移入 100 mL 容量瓶中定容。移取试液 20.00 mL 三份于锥形瓶中,各加入 25 mL 蒸馏水和 1 mL K_2CrO_4 溶液,在不断摇动下用 AgNO_3 标准溶液滴定至刚出现橙红色即为终点。根据试样质量和所消耗的 AgNO_3 标准溶液的体积,计算试样中 Cl^- 的含量以及相对平均偏差。

五、附注

(1) NaCl 固体若吸有水分,可将其置于高温电炉中,在 550°C 下干燥 1 h,取出后放入干燥器中存放,1 周内有效。

(2) 银是贵金属,实验后的 AgCl 沉淀必须回收,实验后余下的 AgNO_3 溶液应倒入指

定的收集容器中。

(3) 实验结束后,盛装 AgNO_3 溶液的滴定管应先用蒸馏水冲洗 2~3 次,再用自来水冲洗,以免产生 AgCl 沉淀而难以洗净。

六、思考题

- (1) 莫尔法测定 Cl^- 时,为什么要求滴定溶液的 pH 值在 6.5~10.5 之间?
- (2) K_2CrO_4 溶液加入过多或过少对测定有何影响?
- (3) 如果试样是 BaCl_2 溶液,能否用莫尔法测定 Cl^- ? 说明原因。
- (4) 写出 Cl^- 含量的计算公式。

实验 53 EDTA 法测定天然水中的钙、镁

一、目的要求

- (1) 学习 EDTA 标准溶液的配制方法。
- (2) 学习和掌握配位滴定法测定水的硬度的原理和方法。

二、实验用品

1. 仪器

分析天平、酸式滴定管、容量瓶、移液管、锥形瓶。

2. 药品

EDTA 溶液:称取 3.7 g 乙二胺四乙酸二钠,溶于 1 L 蒸馏水(浓度约为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$);

氨性缓冲溶液 ($\text{pH}=10$):将 54 g NH_4Cl 溶于适量蒸馏水中,加入 410 mL 浓氨水,用蒸馏水稀释至 1 L;

CaCO_3 (基准试剂或优级纯试剂),在 110°C 干燥 2 h;

铬黑 T 指示剂:1 g 铬黑 T 与 100 g NaCl 混合、研细,存放于干燥器中;

钙指示剂:0.5 g 钙指示剂与 100 g NaCl 混合、研细,存放于干燥器中;

NaOH 溶液(质量分数 10%), $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$, 三乙醇胺 $[(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}]$ (质量分数为 20% 的水溶液)。

三、实验原理和技术

含有钙盐、镁盐较多的水叫做硬水。水的硬度测定可分为钙镁硬度测定和总硬度测定。水的硬度大小是以钙、镁总量折算成 CaO 或 CaCO_3 的量来衡量的。我国常用的表示方法之一是以每升水中含 10 mg CaO 为硬度 1 度,写为 1° 。水质分类是: $0\sim4^\circ$ 为很软的水, $4\sim8^\circ$ 为软水, $8\sim16^\circ$ 为中等硬水, $16\sim30^\circ$ 为硬水, 30° 以上为很硬的水。我国生活用水卫生标准中,规定总硬度(以 CaCO_3 计)不得超过 $450 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

配位滴定法测定水中钙、镁的含量,可以利用酸效应和沉淀分离的原理。首先,在溶液的 $\text{pH}=10$ 时,EDTA 与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 结合时均有较高的表观稳定常数,能定量地生成

稳定的配合物。以铬黑 T (EBT) 为指示剂, 可测定水中钙、镁的总量。然后, 在 $\text{pH}=12$ 时, Mg^{2+} 能和 OH^- 形成 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀而与 Ca^{2+} 分离, 这样, EDTA 单独与 Ca^{2+} 生成稳定配合物。以钙指示剂为指示剂, 可测得水中 Ca^{2+} 的含量, 据此, 可求出 Mg^{2+} 的含量。

滴定时, Al^{3+} 、 Fe^{3+} 等干扰离子可用三乙醇胺掩蔽。少量的 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 等可用 KCN、 Na_2S 或巯基乙酸等掩蔽。

四、操作步骤

1. EDTA 溶液的标定

准确称取 $0.08\sim 0.10\text{ g}$ CaCO_3 于 250 mL 烧杯中, 先用少量水润湿, 盖上表面皿, 缓慢加入 $3\sim 5\text{ mL}$ $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl , 小火加热至完全溶解。随后将溶液完全转入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。

准确吸取 20.00 mL Ca^{2+} 溶液 3 份于 250 mL 锥形瓶中, 各加入 10 mL 内含 1.5 mL Mg-EDTA 溶液的氨性缓冲溶液 (EBT 与 Mg^{2+} 的显色灵敏度高于与 Ca^{2+} 的显色灵敏度, 因此须在缓冲溶液中加入一定量的 Mg-EDTA 盐, 利用置换滴定法的原理来提高终点变色的敏锐性) 和少许铬黑 T 指示剂 (约 0.1 g), 立即用 EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为纯蓝色, 即为终点, 记录 EDTA 的用量, 按下式计算其准确浓度。

$$c_{\text{EDTA}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \times \frac{1}{5}}{V_{\text{EDTA}} \times 100.1} \times 10^3$$

2. 水样分析

(1) 准确吸取 100.0 mL 水样 3 份于 250 mL 锥形瓶中, 各加入 3 mL 质量分数为 20% 的三乙醇胺, 摇匀后加入 10 mL 氨性缓冲溶液与少许铬黑 T 指示剂 (约 0.1 g), 摇匀, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液颜色由酒红色变成纯蓝色, 即为终点。记录 EDTA 的用量, 计算水的总硬度, 以 $\text{CaCO}_3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 表示, 其计算式为

$$\text{水的总硬度} = \frac{c_{\text{EDTA}} V_{\text{EDTA}} \times 100.1}{100.0} \times 1000 \quad (\text{CaCO}_3\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1})$$

(2) 准确吸取 100.0 mL 水样 3 份于锥形瓶中, 各加入 5 mL 质量分数为 10% 的 NaOH 溶液与少许钙指示剂 (约 0.1 g), 摇匀, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液颜色由酒红色变成纯蓝色, 即为终点。记录 EDTA 的用量, 分别计算水中钙、镁的含量, 以 1 L 水中含有钙的质量 (mg) 和镁的质量 (mg) 来表示。

五、附注

(1) Mg-EDTA 溶液的配制: 称取 2.44 g $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 4.44 g $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 200 mL 蒸馏水中, 加入 20 mL 氨性缓冲溶液及适量铬黑 T, 此时应显紫红色 (如呈蓝色, 应加入少量 $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 至显紫红色), 再滴加 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ EDTA 溶液至溶液颜色刚刚变为蓝色, 然后用蒸馏水稀释至 1 L 。

(2) 水样中若含有干扰离子, 可加入三乙醇胺、KCN、 Na_2S 等进行掩蔽。所测水样是否要加三乙醇胺等, 应由试验决定。

(3) 用 CaCO_3 基准物标定 EDTA, 也可采用 K-B 指示剂, 此时终点颜色由紫红色变成蓝绿色。K-B 指示剂对 Ca^{2+} 的显色灵敏度高于铬黑 T, 可在 $\text{pH}=10$ 时用于测 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 总量, 也可在 $\text{pH}=12.5$ 时单独测 Ca^{2+} 量。K-B 指示剂的配制方法为: 称取 1 g 酸性铬蓝 K、2 g 萘酚绿 B 和 40 g KCl, 研细混匀, 装入小广口瓶中, 置于干燥器中备用。

六、思考题

- (1) 本实验为什么要分别采用两种缓冲溶液?
- (2) 水的硬度有几种表示方法?
- (3) 标定 EDTA 溶液时, 为什么要加入 Mg-EDTA 溶液?
- (4) 量取水样时要用什么量器?
- (5) 如何计算钙、镁含量?
- (6) 为什么配位滴定中要用缓冲溶液?

实验 54 重铬酸钾法测定亚铁盐中的铁

一、目的要求

掌握重铬酸钾法测定亚铁盐中铁含量的原理和操作方法。

二、实验用品

1. 仪器

分析天平、滴定管、容量瓶、移液管、锥形瓶。

2. 药品

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (基准试剂), 于 140°C 干燥 2 h, 置于干燥器中备用;

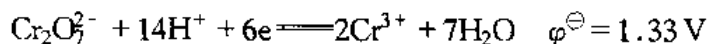
待测亚铁盐溶液 ($30.00\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$);

$9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ H}_2\text{SO}_4$;

邻二氮菲-亚铁指示剂: 准确称取 1.485 g 邻二氮菲和 0.695 g 硫酸亚铁 (均为分析纯), 溶于 100 mL 蒸馏水中, 移入试剂瓶中保存。

三、实验原理和技术

重铬酸钾是常用的氧化剂之一, 它在酸性溶液中具有较高的电极电位:



重铬酸钾较稳定, 可作为滴定的基准物质, 这给测定带来了很大方便。在酸性溶液中, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与亚铁离子的反应为:



该反应的滴定终点电位在 $0.86\sim 1.06\text{ V}$ 之间。滴定中常选用二苯胺磺酸钠或邻二氮菲-亚铁作为指示剂。当用二苯胺磺酸钠作指示剂时, 由于该指示剂的变色点电位 (0.85 V) 比滴定突跃范围低, 不在突跃范围内。为了使指示剂变色范围进入突跃范围内, 常常加入

H_3PO_4 , 使 Fe^{3+} 与 H_3PO_4 配位生成配离子, $\varphi_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ 随之降低, 滴定曲线下移, 从而使滴定突跃范围扩大。例如上述滴定在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_3\text{PO}_4$ 介质中的终点突跃范围变为 $0.78\sim 1.06\text{ V}$, 因而可以用二苯胺磺酸钠准确指示滴定终点。

本实验是在强酸性溶液中用邻二氮菲-亚铁作为指示剂, 它在 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 酸浓度时, 变色点落在滴定的突跃范围内。

在农业中, 重铬酸钾法常常应用在测定土壤中的铁含量和有机物含量。

四、操作步骤

1. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的配制

准确称取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 基准试剂约 0.5 g , 定容 100 mL , 摇匀, 备用。并计算 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 的准确浓度。

2. 亚铁盐中铁含量的测定

用移液管吸取 20.00 mL $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液放入 250 mL 锥形瓶中, 加入 20 mL 蒸馏水、 $8\text{ mL } 9\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 2 滴邻二氮菲-亚铁指示剂。在滴定管中装入待测的亚铁盐溶液, 然后滴定 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液。在滴定过程中, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的黄色逐渐褪去, 当溶液的颜色由绿色变成茶红色时, 即为终点, 记录亚铁盐的用量。

重复步骤 2 的操作两次, 并根据亚铁盐溶液的浓度与用量, 计算铁的质量分数。

五、思考题

- (1) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的浓度和铁含量的计算公式如何列出?
- (2) 如果以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液滴定亚铁盐溶液, 能否采用邻二氮菲-亚铁作为指示剂? 为什么? 应该选用何种指示剂?
- (3) Fe^{3+} 离子的含量, 可以用本实验的方法测定吗?
- (4) 为什么本实验的终点颜色是从绿色变为茶红色?
- (5) 本实验的化学反应可否用盐酸作为酸性介质? 为什么?

实验 55 高锰酸钾法测定过氧化氢

一、目的要求

- (1) 掌握 KMnO_4 标准溶液的配制方法。
- (2) 掌握高锰酸钾法测定 H_2O_2 含量的原理与操作。

二、实验用品

1. 仪器

分析天平、滴定管、容量瓶、移液管、锥形瓶、 5 mL 吸量管。

2. 药品

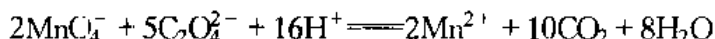
$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (基准试剂) 于 105°C 干燥 2 h 后备用、 KMnO_4 (分析纯)、 $3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶

液、体积分数约 3% H_2O_2 溶液。

三、实验原理和技术

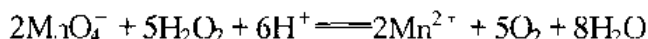
高锰酸钾一般不易获得纯品，试剂纯度为 99% ~ 99.5%，其中含有 MnO_2 等杂质，其次蒸馏水中又常有微量有机物质，这些都会加快高锰酸钾的分解，所以 KMnO_4 标准溶液不能直接配制，需用间接法配制。首先，配制近似浓度的溶液，放置一段时间，然后过滤，再用基准物质标定滤液，以确定 KMnO_4 溶液的准确浓度。

标定 KMnO_4 的基准物质中，常用草酸钠，它在强酸性溶液中与高锰酸钾的反应如下：



这个反应常常在热溶液中进行，以加快反应速度。因为 Mn^{2+} 可以作为该反应的催化剂，因此滴定开始时，滴定速度要慢些，待反应生成足够多的 Mn^{2+} 之后，才可以加快滴定速度。

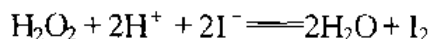
KMnO_4 在酸性溶液中可以氧化 H_2O_2 ，生成游离的氧和水，其反应为：



该反应在常温下便可较快进行，且反应得十分完全。与标定 KMnO_4 溶液一样， Mn^{2+} 能在反应中起催化作用，因此刚开始滴定时速度要慢，待生成 Mn^{2+} 后，反应速率加快，再按常速滴定。

用高锰酸钾法测定物质含量时的一个显著特点，就是不用另加指示剂，其本身的紫红色即可用来指示终点。 KMnO_4 滴定稍微过量一点，其颜色就不能褪去，即说明已经到了滴定终点。

若 H_2O_2 试样系工业产品，因产品中常加入少量具有还原性的乙酰苯胺、尿素等有机物作稳定剂，因此若用高锰酸钾法测定，则误差较大。遇此情况，可采用碘量法测定。利用 H_2O_2 和 KI 作用而析出 I_2 ，然后再用 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 溶液滴定，其反应为：



H_2O_2 在工业、生物、医药等方面应用很广泛。利用 H_2O_2 的氧化性漂白毛、丝织物；医药上常用作消毒剂和杀菌剂；纯 H_2O_2 用作火箭燃料的氧化剂；工业上常利用 H_2O_2 的还原性除去氯气。由于 H_2O_2 有着广泛的应用，故常需要测定它的含量。

四、操作步骤

1. KMnO_4 溶液的配制

称取约 1 g KMnO_4 放入大烧杯中，加入 0.3 L 蒸馏水，加热并搅拌，盖上表面皿，在近沸时保持 10 min。冷却后，用微孔玻璃漏斗过滤（如果要求不很高，可以在放置几天后，用倾泻法倒出上层清液使用），滤液移入小口棕色试剂瓶中，塞好瓶塞，贴上标签，保存于阴凉的地方备用。

2. KMnO_4 溶液的标定

准确称取 0.13 ~ 0.20 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 3 份，分别放入 250 mL 锥形瓶中，加入 30 mL 蒸馏

水溶解之,再加入 10 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 加热至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ (液面上可见到水雾), 趁热用 KMnO_4 溶液滴定。开始滴定时要慢, 待红色褪去后再滴加。随着反应速率的加快, 可以逐渐加快滴定速度, 最后小心滴定至溶液呈现微红色并保持 0.5 min 不褪色即为终点。记录 KMnO_4 的用量, 用下式计算 KMnO_4 的准确浓度:

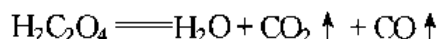
$$c_{\text{KMnO}_4} = \frac{\frac{2}{5} m_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}}{134.0 \times V_{\text{KMnO}_4}} \times 10^3$$

3. H_2O_2 含量的测定

用吸量管吸取 5.00 mL 体积分数约 3% 的 H_2O_2 放入 100 mL 容量瓶中, 定容。用移液管吸取 20.00 mL H_2O_2 溶液于锥形瓶中, 加入 30 mL 蒸馏水和 10 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$, 摇匀, 用 KMnO_4 标准溶液滴定至溶液呈微红色, 至 0.5 min 不褪色为终点, 记录 KMnO_4 的用量。重复上面的操作一次。两次平行测定中 KMnO_4 用量相差不应大于 0.1 mL。计算 100 mL 原始试液中 H_2O_2 的质量(g)。

五、附注

(1) 在室温条件下, KMnO_4 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 之间的反应速率缓慢, 故加热可以提高反应速率。但温度不能太高, 若温度超过 85°C , 则有部分 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 分解:



(2) 在滴定过程中, KMnO_4 溶液应直接滴到待测溶液中, 任何溅在内壁或加入半滴时留在内壁上的 KMnO_4 溶液应立即吹洗下来, 否则会因分解而析出 MnO_2 , 影响结果。

六、思考题

- (1) KMnO_4 溶液能否用定量滤纸过滤? 为什么?
- (2) 为什么要用 H_2SO_4 作为酸性介质? 用 HCl 或 HNO_3 可以吗?
- (3) 配制 KMnO_4 溶液应注意些什么? 用 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 标定 KMnO_4 溶液时, 应注意哪些重要的反应条件?
- (4) 在滴定过程中, 如果出现棕色沉淀, 这是什么物质? 是什么原因引起的?
- (5) H_2O_2 有些什么重要性质? 使用时应注意什么?
- (6) 如何计算 H_2O_2 含量? 写出计算公式。

实验 56 高锰酸钾法测定水质化学耗氧量

一、目的要求

学习和掌握高锰酸钾法测定水质化学耗氧量的原理和方法。

二、实验用品

1. 仪器

滴定管、锥形瓶、100 mL 移液管、10 mL 吸量管。

2. 药品

KMnO₄ 标准溶液(约 0.002 mol·L⁻¹): 将实验 55 配制的 KMnO₄ 标准溶液稀释 10 倍而得;

4.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄;

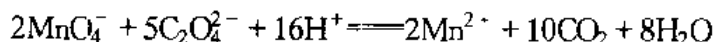
0.005 000 mol·L⁻¹ Na₂C₂O₄ 标准溶液: 准确称取 0.6700 g 基准试剂 Na₂C₂O₄ 于小烧杯中, 加少量蒸馏水溶解, 然后移入 1000 mL 容量瓶中, 定容, 备用。

三、实验原理和技术

化学耗氧量(简称 COD)的大小是水质污染程度的主要指标之一。COD 是指 1 L 水中的还原性物质(包括有机物和无机物)在一定条件下被氧化时, 所消耗的氧化剂的量, 通常以相应的氧量(O₂ mg·L⁻¹)来表示。但是, 不同的测定条件得出的结论也不同, 因此必须严格控制反应条件。

水中的还原性物质, 主要是各类有机物以及 S²⁻、Fe²⁺、NO₂⁻ 等无机还原性离子。有机物腐烂促使水中微生物繁殖, 引起疾病传染, 影响人体健康。水的 COD 量高则呈现黄色, 并有明显的酸性, 也直接影响到工业生产的用水质量, 故需测定它。但耗氧量多少不能完全表示水被有机物质污染的程度, 因此不能单纯地靠耗氧量的数值来确定水源污染的程度, 而应结合水的色度、有机氮或蛋白性氮等来判断。

COD 的测定方法有重铬酸钾法、酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法。本实验为酸性高锰酸钾法, 即在酸性溶液中, 加入过量的 KMnO₄ 溶液, 加热使水中还原性物质充分作用后, 加入过量的 Na₂C₂O₄ 溶液, 将过剩的 KMnO₄ 还原, 最后用 KMnO₄ 标准溶液滴定剩余的 Na₂C₂O₄, 由此计算出水样的耗氧量。主要的反应式如下:



必要时, 应取与水样同量的蒸馏水, 测定其空白值, 加以校正。

水样采集后应立即进行分析。如需放置可加入少量的硫酸铜以抑制微生物对有机物的分解。本方法适用于污染不严重的水。

四、操作步骤

准确量取 100 mL 水样于锥形瓶中, 加入 5 mL 4.5 mol·L⁻¹ H₂SO₄, 并准确加入 10.00 mL 约 0.002 mol·L⁻¹ KMnO₄ 标准溶液, 迅速加热煮沸, 从冒出第一个大气泡起开始计时, 准确煮沸 10 min, 取下锥形瓶, 冷却 1 min 后准确加入 10.00 mL 0.005 000 mol·L⁻¹ Na₂C₂O₄ 标准溶液, 充分摇匀。此时溶液颜色应由红色转为无色, 立即用 KMnO₄ 标准溶液滴定至淡红色即为终点。记录 KMnO₄ 的用量 V₁。

另准确量取 100 mL 蒸馏水代替水样, 同上述操作, 求空白值 V₂。

重复上述步骤平行测定两次。根据 KMnO₄ 的用量计算水样的耗氧量(O₂ mg·L⁻¹), 其计算公式为:

$$\text{COD}(\text{O}_2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{[(10.00 + V_1 - V_2)_{\text{KMnO}_4} \times 5c_{\text{KMnO}_4} - 10.00 \times 2c_{\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4}] \times \frac{32.00}{4}}{V_{\text{水样}}} \times 1000$$

五、附注

溶液加热煮沸时,此时溶液颜色应仍为高锰酸钾的紫红色。若溶液的颜色消失,说明水中还原性物质较多,应补加适量的高锰酸钾标准溶液。

六、思考题

- (1) 水中化学耗氧量的测定有何意义?
- (2) 测定水中化学耗氧量有哪些方法?
- (3) 如何将实验 55 所配的 KMnO_4 标准溶液稀释 10 倍?
- (4) 如果在滴定过程加入蒸馏水,对实验结果有影响吗?为什么?

实验 57 碘量法测定胆矾中的铜

一、目的要求

- (1) 掌握 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制和标定方法。
- (2) 加深对碘量法原理的理解,熟悉碘量法测定铜的实验操作。

二、实验用品

1. 仪器

分析天平、滴定管、容量瓶、移液管、碘瓶(或锥形瓶)。

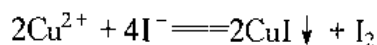
2. 药品

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 KBrO_3 (基准试剂)、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (化学纯)、 KI 溶液(质量分数 20%)、 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液、 NH_4HF_2 溶液(质量分数 20%, 贮于塑料瓶)、 NH_4SCN 溶液(质量分数 10%)。

淀粉溶液(质量分数 0.5%): 称取 0.5 g 可溶性淀粉,用少量水搅匀后,加入 100 mL 沸水,搅匀;如需久置,则加入少量的 HgI_2 或硼酸作防腐剂。

三、实验原理和技术

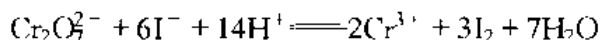
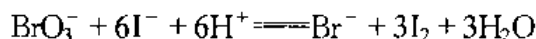
碘量法是无机物和有机物分析中应用较广的一种氧化还原滴定法,在农业生产中也有不少用途,如配制波尔多液的胆矾($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),可采用碘量法测定其铜的含量。由于 Cu^{2+} 可以被 I^- 还原为 CuI ,同时析出等量的 I_2 (在过量的 I^- 存在下以 I_3^- 形式存在),反应产生的 I_2 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定,其反应如下:



根据所消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的量,可以计算出胆矾中铜的含量。

实验中所用的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液,因其固体试剂常含有硫化物、碳酸盐、硫酸盐等少量杂质,并易潮解,故应先配制近似浓度,然后用 KBrO_3 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 等基准物质标定。

它们在酸性介质中先与过量的 KI 反应:



再用待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定反应析出的碘。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液易受微生物以及氧与二氧化碳的作用而使其分解, 因此配制时应使用新煮沸并冷却的蒸馏水, 再加入少量 Na_2CO_3 或少量 HgI_2 杀菌剂, 以抑制或防止微生物的作用。配制好的溶液贮于棕色试剂瓶中避光保存, 放置数天待其浓度稳定后再标定。

在碘量法测定铜的过程中, I^- 不仅是还原剂, 也是 Cu^+ 的沉淀剂, 它能使溶液中 Cu^+ 浓度大大降低, 而使 Cu^{2+} 被定量还原。同时 I^- 还是 I_2 的配合剂, 因生成 I_3^- 配合物而增大 I_2 的溶解度, 以避免 I_2 挥发。

为了能够准确测定铜的含量, 在实验中还应注意:

(1) 为了防止 Cu^{2+} 的水解, 溶液的 pH 值不应大于 4。通常用 NH_4HF_2 溶液控制 pH 值, 同时 NH_4HF_2 中的 F^- 又是掩蔽剂, 它能与 Fe^{3+} 形成铁氟配合物, 因此可以避免样品中存在的 Fe^{3+} 的干扰。

(2) 因为 CuI 沉淀会强烈地吸附 I_2 , 从而引起大的误差, 所以通常在近滴定终点时加入硫氰酸盐, 使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN 沉淀, 它基本上不吸附 I_2 , 使滴定终点变得敏锐。

(3) 为了避免淀粉溶液的凝聚, 减少淀粉对 I_2 的吸附, 必须在临近滴定终点时, 才加入淀粉指示剂, 使滴定终点更为敏锐。

四、操作步骤

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的配制

称取 7.5 g 硫代硫酸钠晶体于烧杯中, 加入新煮沸并冷却了的蒸馏水, 搅拌溶解, 再加入约 0.03 g Na_2CO_3 , 稀释至 300 mL (其浓度约为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 装入棕色小口瓶中, 在阴凉处保存数天后再标定。

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的标定

准确称取已烘干的 KBrO_3 0.28~0.42 g 放于小烧杯中, 用少量蒸馏水溶解后, 移入容量瓶中定容为 100 mL。准确吸取 20.00 mL KBrO_3 溶液于碘瓶中 (若无碘瓶, 可用锥形瓶代替, 但随后的操作, 要用表面皿或小烧杯盖好, 以减少 I_2 的挥发), 继续加入 5 mL 质量分数为 20% 的 KI 溶液和 10 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , 充分混合后于暗处放置 5 min。然后加入 50 mL 蒸馏水稀释, 以待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定至极淡的黄色, 再加入 5 mL 淀粉指示剂, 此时溶液呈蓝色, 继续滴定至溶液的蓝色刚好完全消失即为滴定终点, 记录用去的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积。重复滴定操作 2 次, 计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的准确浓度。

3. 样品测定

准确称取 0.5~0.7 g 胆矾 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 3 份, 分别放入锥形瓶中, 向第一份样品加入 2 mL $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 50 mL 蒸馏水。溶解后再加入 10 mL 质量分数为 20% 的 NH_4HF_2 溶液和 5 mL 质量分数为 20% 的 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 mL 淀粉指示剂, 小心慢滴到极浅的蓝色, 再加入 10 mL 质量分数为

10% 的 KSCN 溶液, 摇匀后继续小心滴定至溶液的蓝色刚好消失时即为滴定终点, 记录 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的用量。其余的样品重复第一份样品的操作。计算样品中铜的质量分数。

五、思考题

- (1) 为什么所配制的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液要放置一段时间后再标定?
- (2) 在 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中加入 Na_2CO_3 的作用是什么?
- (3) 为何不应过早加入淀粉指示剂?
- (4) 测定铜的含量时, 加入 KSCN 的作用是什么? 不加 KSCN 行吗? 为什么?

实验 58 碘量法测定葡萄糖

一、目的要求

- (1) 掌握碘量法测定葡萄糖含量的原理和操作方法。
- (2) 熟悉碘价态变化的条件及其在测定葡萄糖时的应用。

二、实验用品

1. 仪器

分析天平、滴定管、容量瓶、移液管、锥形瓶。

2. 药品

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 I_2 (分析纯)、KI (分析纯)、 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液;

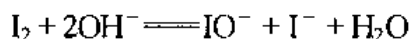
$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (基准试剂或优级纯): 在 140°C 干燥 2 h, 存于干燥器中, 1 周内有效;

质量分数为 0.5% 淀粉溶液: 配制方法见实验 57。

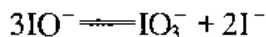
三、实验原理和技术

碘量法在有机物分析中的应用比较广泛。一些具有能直接氧化 I^- 或还原 I_2 的官能团的有机物, 以及通过取代、加成等反应后能与碘定量反应的有机物, 都可以采用直接或间接碘量法进行测定。

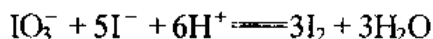
I_2 在 NaOH 溶液中能与其反应生成次碘酸钠 (NaIO), NaIO 能使葡萄糖分子中的醛基定量地被氧化成羧基。其反应如下:



未与葡萄糖作用的 NaIO 在碱性溶液中发生歧化反应:



将溶液酸化时, NaIO_3 可与 I^- 作用生成 I_2 析出:



因此,最后用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定析出的 I_2 ,便可以计算出葡萄糖的含量。



从上面各反应式中可以看出,1 mol I_2 产生 1 mol IO^- ,而 1 mol IO^- 可与 1 mol 葡萄糖作用,因此 1 mol 葡萄糖消耗了 1 mol I_2 。在实验中加入 I_2 的总量里扣除掉与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 作用的 I_2 量,即为葡萄糖所消耗的 I_2 量。

四、操作步骤

1. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液(约 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)的配制与标定

具体方法参见实验 57。

2. $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ I_2 溶液的配制

称取 7 g KI 于小烧杯中,加入 20 mL 蒸馏水和 2 g I_2 ,充分搅拌使 I_2 完全溶解,然后全部转移至棕色小口瓶中,加入蒸馏水稀释至 300 mL,混匀,备用。

3. 测定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 与 I_2 的体积比

用移液管准确移取 20.00 mL I_2 溶液于锥形瓶中,加入 50 mL 蒸馏水,用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色,加入 2 mL 淀粉指示剂,继续滴定至溶液蓝色刚好消失即为终点。平行滴定 2~3 次,记录 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的用量,计算每毫升 I_2 溶液相当于多少毫升 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。

4. 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的摩尔质量为 $198.2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$)含量的测定

准确称取 0.5~0.7 g 葡萄糖试样于小烧杯中,加少量蒸馏水溶解后,定量转入 100 mL 容量瓶中定容,摇匀。用移液管吸取 20.00 mL 试样溶液于锥形瓶中,准确加入 40.00 mL I_2 溶液,在摇动下缓慢滴加稀 NaOH 溶液,直至溶液变为浅黄色(约需 NaOH 溶液 30 mL)。盖上表面皿,放置 15 min。然后加入 2 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl,立即用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色,再加入 2 mL 淀粉指示剂,继续滴定至溶液蓝色刚好消失即为终点。平行滴定 3 份,记录 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的用量。计算试样中葡萄糖的质量分数。

五、附注

(1) 配制 I_2 溶液时,一定要待固体 I_2 完全溶解后再转入棕色小口瓶中。做完实验后,剩余的 I_2 溶液要回收。

(2) 氧化葡萄糖时,加稀 NaOH 溶液的速度要慢,否则过量的 IO^- 还来不及与葡萄糖反应就歧化成不具氧化性的 IO_3^- ,可能会导致葡萄糖氧化不完全。

六、思考题

(1) 配制 I_2 溶液时为什么要加入过量的 KI?

(2) I_2 溶液可否装在碱式滴定管中?为什么?

(3) 本次实验的数据处理,是否需要 I_2 溶液的准确浓度值?为什么?

实验 59 质量法测定钾肥的含钾量

一、目的要求

学习晶形沉淀的制备方法和掌握质量分析的基本操作。

二、实验用品

1. 仪器

分析天平、玻璃坩埚 $P_{16}(G_4)$ 、抽滤瓶、容量瓶、移液管、干燥器、坩埚钳。

2. 药品

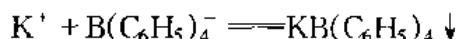
KCl、质量分数为 2% 的四苯硼钠溶液、质量分数为 0.02% 的四苯硼钠洗涤液、 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液。

三、实验原理和技术

质量分析法不需要基准物质，它通过直接沉淀和称量而测得物质的含量，其测定结果的准确度高，因此虽然沉淀质量法操作过程较长，但由于它有其不可替代的特点，目前在常量的定量分析中还时常采用。

沉淀质量法中所用到的沉淀剂必须与被测离子作用完全，即所形成的难溶电解质的 K_{sp} 要很小，且沉淀的颗粒要较大，测定结果的准确度才能高。在沉淀剂已经确定的情况下，为了获得颗粒较大、纯净的结晶沉淀，应在酸性与较稀的溶液中缓慢地加入沉淀剂，以降低过饱和度，沉淀完成后还需放置陈化；为保证沉淀完全，沉淀剂还必须过量。

农用含钾肥料常需要测定钾的含量，以保证科学地施肥。质量法测定钾肥中钾的含量，其方法是在含 K^+ 试液中用 HAc 酸化，在不断搅拌下缓缓滴加 $\text{NaB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 稀溶液，将 K^+ 沉淀为四苯硼钾：



沉淀物经过陈化、过滤、洗涤等步骤处理后，置于烘箱中，控制温度至 120°C 干燥，而后冷却至室温后称重，即可求得钾的含量。

四、操作步骤

用分析天平准确称取 KCl 样品约 1 g 于小烧杯中，加入少量蒸馏水溶解，定容于 100 mL 容量瓶中，摇匀。用移液管吸取 KCl 试液 20.00 mL 置于另一 100 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。用吸量管移取 KCl 样品稀释溶液 10.00 mL (含 K^+ 10~15 mg) 置于 250 mL 烧杯中，加入 15 mL 蒸馏水和 3 mL $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HAc 溶液。在不断搅拌下，逐滴加入质量分数为 2% 的四苯硼钠沉淀剂至沉淀完全，并过量几滴。放置 15 min 后，用已在 120°C 干燥恒重的 P_{16} 玻璃坩埚抽滤，用 10 mL 质量分数为 0.02% 的四苯硼钠洗涤液洗涤沉淀 5 次，每次用量 2 mL。抽干，再用水洗净坩埚外部，然后将坩埚置于烘箱中，在 120°C 的温度下干燥 1 h，取出后放入干燥器中冷却 30 min，最后称重至恒重。记录各实验数据，按下式计算试样中钾的质量分数。

$$K\% = \frac{(m_2 - m_1) \times \frac{39.10}{358.31}}{m_{\text{试样}} \times \frac{1}{5} \times \frac{1}{10}} \times 100$$

式中, m_1 为玻璃坩埚质量, g; m_2 为玻璃坩埚与四苯硼钾沉淀质量, g; $m_{\text{试样}}$ 为称取 KCl 试样的质量, g。

五、思考题

- (1) 质量分析法最显著的优点是什么?
- (2) 为获得高准确度的测定结果, 应采用哪些措施?
- (3) 在移动玻璃坩埚的过程中, 能否用手直接拿取? 为什么?
- (4) 本次实验的数据处理, 是否需要四苯硼钠溶液的准确浓度值? 为什么?

实验 60 质量法测定氯化钡中的钡

一、目的要求

- (1) 掌握质量法测定钡含量的原理和操作方法。
- (2) 熟悉高温灼烧沉淀物的条件和方法。

二、实验用品

1. 仪器

分析天平、25 mL 瓷坩埚、坩埚钳、250 mL 烧杯、干燥器、慢速定量滤纸、漏斗。

2. 药品

$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 。

三、实验原理和技术

含 BaCl_2 的试样溶解于水后, 用稀盐酸酸化, 加热至近沸, 在不断搅动下, 缓慢地加入热的稀 H_2SO_4 溶液, 形成的 BaSO_4 沉淀经陈化、过滤、洗净、烘干、炭化、灰化和灼烧后, 以 BaSO_4 形式称重, 即可求得 BaCl_2 中钡的含量。

Ba^{2+} 可生成一系列微溶化合物, 如 BaCO_3 、 BaC_2O_4 、 BaCrO_4 、 BaHPO_4 、 BaSO_4 等, 其中以 BaSO_4 溶解度最小, 100 mL 溶液中, 100°C 时溶解 0.4 mg, 25°C 时仅溶解 0.25 mg。当过量沉淀剂存在时, 溶解度更小, 一般可以忽略不计。

硫酸钡质量法一般在 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右盐酸介质中进行沉淀, 它是为了防止产生 BaCO_3 、 BaHPO_4 沉淀以及防止生成 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 共沉淀。

用 BaSO_4 质量法测定 Ba^{2+} 时, 一般用稀 H_2SO_4 作沉淀剂。为了使 BaSO_4 沉淀完全, H_2SO_4 必须过量。由于 H_2SO_4 在高温下可挥发除去, 故沉淀带下的 H_2SO_4 不致引起误差, 因此沉淀剂可过量 50% ~ 100%。但 NO_3^- 、 ClO_3^- 、 Cl^- 等阴离子和 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Fe^{2+} 等阳子均可以引起共沉淀现象, 故应严格掌握沉淀条件, 减少共沉淀现象, 以获得

纯净的 BaSO_4 晶形沉淀。

PbSO_4 和 SrSO_4 的溶解度均较小，对钡的测定有干扰。

BaSO_4 质量法还广泛应用于试样中 SO_4^{2-} 含量的测定，如农业上应用于土壤中 SO_4^{2-} 的含量分析等。其测定方法原理相同，但因这时是用 Ba^{2+} 做沉淀剂，它在高温下不易挥发除去，因此要控制 Ba^{2+} 沉淀剂的过量程度。

四、操作步骤

1. 瓷坩埚的准备

洗净两个瓷坩埚，晾干，然后在 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 马福炉中灼烧。第一次灼烧 30 min，取出稍冷片刻后，转入干燥器中冷至室温后称重。然后再放入同样温度的马福炉中，进行第二次灼烧 15 min，取出稍冷后转入干燥器中冷至室温后再称重，两次称得坩埚质量之差若不超过 0.3 mg，即已恒重；否则还要进行灼烧、称重，直至恒重。

2. 试样分析

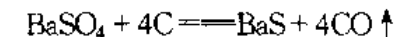
准确称取 0.4~0.6 g $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试样两份，分别置于 250 mL 烧杯中，各加入 70 mL 蒸馏水溶解，再各加 2~3 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液。盖上表面皿，加热至近沸，但勿使沸腾。另取 5 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液两份，置于小烧杯中，用水稀释至 40 mL，加热至近沸，在不断搅拌下，逐滴加到热的钡盐溶液中。加完沉淀剂，待沉淀下沉后，在上层清液中加 2 滴 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液，仔细观察沉淀是否完全。若清液变为浑浊，应补加一些沉淀剂。盖上表面皿，在微沸的水浴锅上加热陈化 0.5~1 h，并不时搅动。也可将沉淀在室温下放置过夜陈化。

溶液经自然冷却后，用慢速定量滤纸过滤，先滤去上层清液，再用稀 H_2SO_4 洗涤液（用 2 mL $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 稀释至 200 mL 配成洗涤液）洗涤沉淀 3~4 次，每次约用 10 mL，洗涤时均用倾泻法过滤。然后将沉淀转移至滤纸上，再用洗瓶冲洗烧杯和玻棒，直至转移完全。最后用水淋洗滤纸及沉淀数次，至滤液无 Cl^- 为止（用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 溶液检查：收集 2 mL 滤液，加 AgNO_3 两滴，直到不显浑浊为止）。将滤纸取出包好，置于已恒重的瓷坩埚中，经干燥、炭化、灰化后，在 $800 \sim 850^\circ\text{C}$ 下灼烧 30 min，取出后于干燥器中冷却，称重，再灼烧 15 min，冷却，称重，直至恒重。记录各实验数据，计算试样中钡的质量分数。

五、附注

（1）沉淀及滤纸的干燥、炭化和灰化过程，应在煤气灯上或电炉上进行，不能在马福炉中进行。

（2）灼烧 BaSO_4 沉淀的温度不能超过 900°C ，否则， BaSO_4 将与碳作用而被还原，反应式如下：



（3）称重时，要注意无论是坩埚及其盖放进天平中，或从天平中取出时，均应通过坩埚钳进行操作，切勿用手直接拿取。

六、思考题

- (1) 为什么沉淀 BaSO_4 时要稀释、加 HCl 、加热并在不断搅拌下逐滴加入沉淀剂?
- (2) 沉淀完全后为什么要在水浴锅上陈化? 趁热过滤行不行?
- (3) 洗涤沉淀时, 为什么用洗涤液或水都要少量多次?
- (4) 本实验根据什么称取 $0.4\sim 0.6\text{ g BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 试样? 称样过多或过少有什么影响?
- (5) 测定样品中的 SO_4^{2-} 时, 以 BaCl_2 为沉淀剂, 应选用何种洗涤剂洗涤沉淀? 为什么?

实验 61 乙酰水杨酸的测定(设计实验)

一、实验目的

培养学生灵活运用所学理论及实验知识、独立分析和解决实际问题的能力。练习查阅有关文献, 独自设计实验方案并进行实验。

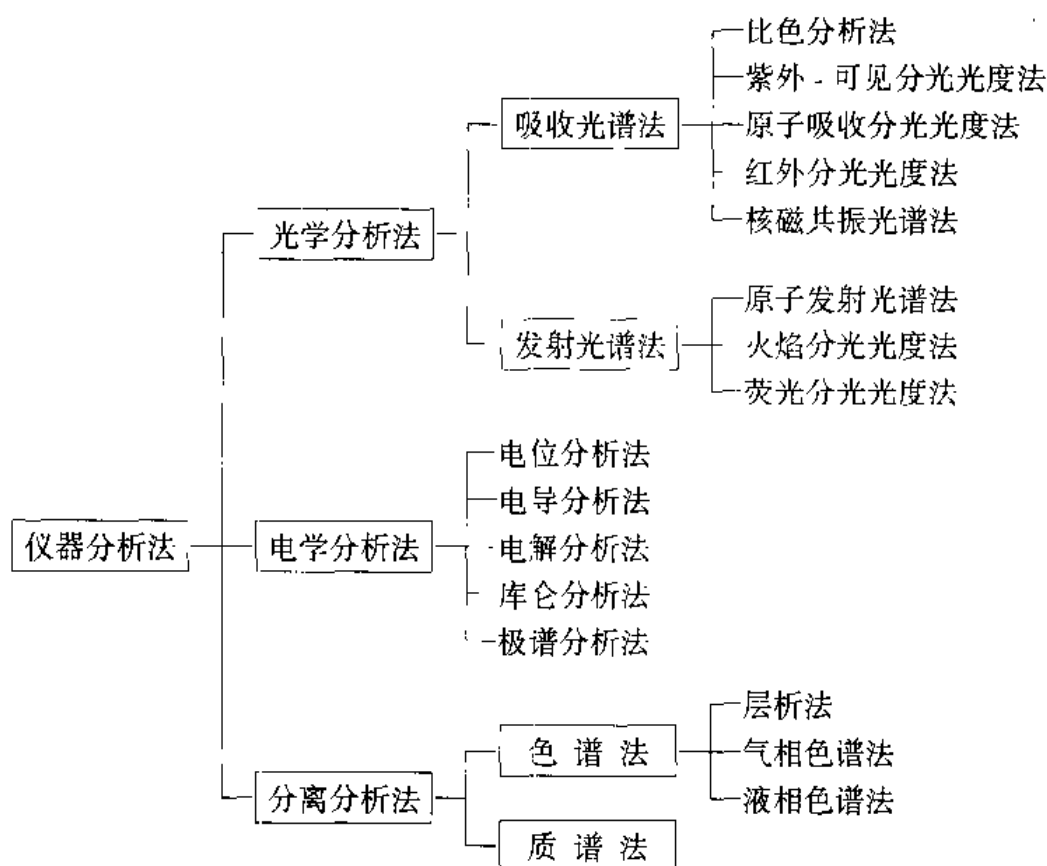
二、实验要求

- (1) 本实验采用酸碱滴定法。
- (2) 要注意标准溶液的用量范围。
- (3) 写出完整的实验方案(包括实验目的、仪器药品、实验原理、操作步骤、注意事项等)。
- (4) 实验方案写好后, 交给老师审阅。
- (5) 实验结束后, 独立写出实验报告, 并对自己设计的实验方案进行评价。

第九部分 仪器分析实验技术

概 述

仪器分析是在化学分析基础上发展起来的一种分析方法。它是根据被测物质的某些物理性质(如光学性质)或物理化学性质(通过化学反应才能显示出来的物理性质,如电化学性质)使用特殊仪器进行分析工作,故称为仪器分析。比较常用的仪器分析有:光学分析法、电学分析法和分离分析法等。光学分析法是利用物质所发射的辐射或辐射与物质的相互作用而进行分析的一类方法,电学分析法是根据溶液的电化学性质进行分析的方法;而分离分析法则是在测量各组分的某种性质前需要对样品中各组分加以分离的方法。每一种分析法还包括了许多具体方法。



和经典的化学分析法相比,仪器分析法重现性好,灵敏度高,分析速度快,进样量少(常可不破坏样品),而且可做微量分析。但仪器分析法常用已知组成的标准物质进行对照,而且在进入仪器前样品必须满足一定的形态,因此标准物质的获得和样品的预处理以

及价格昂贵等使其应用受到限制。

近二三十年来,电子技术、计算机技术、激光、生物技术、光导纤维、功能材料、等离子体、微波技术以及数学统计和信息论等新技术、新材料和新方法越来越多地应用在仪器分析中,新的仪器分析法不断涌现,老的仪器分析法不断完善更新,甚至经典的化学分析法也在不断仪器化。因此作为化学实验中不可缺少的仪器分析法正朝着痕量、超痕量分析、动态分析、现场分析、在线分析、遥测(如深海和星际分析)、非侵入分析(或无损分析)及活体分析等方向发展。

作为基础仪器分析实验,这里简单介绍几种经典的仪器分析实验技术。

实验 62 电位滴定法连续测定混合液中的氯和碘

一、目的要求

- (1) 了解电位滴定的原理和测定方法。
- (2) 掌握电位滴定法测定离子浓度的一般原理。

二、实验用品

1. 仪器

pHS-2 型酸度计、银电极、双液接饱和甘汞电极、磁力搅拌器、25 mL 滴定管、20 mL 和 25 mL 移液管、250 mL 容量瓶。

2. 药品

① $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 标准溶液。配制和标定方法:溶解 8.5 g AgNO_3 于 500 mL 不含 Cl^{-} 的蒸馏水中,将溶液转入棕色试剂瓶中放于暗处保存。准确称取 1.461 g 基准 NaCl ,置于小烧杯中,用蒸馏水溶解后转入 250 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。准确移取 25.00 mL NaCl 标准溶液于锥形瓶中,加 25 mL 水、1 mL 质量分数为 15% 的 K_2CrO_4 ,在不断摇动下,用 AgNO_3 溶液滴定至呈现砖红色即为终点。根据 NaCl 标准溶液的浓度和滴定所消耗 AgNO_3 体积,计算 AgNO_3 浓度。

② $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 固体。

③ $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ HNO}_3$ 溶液。

④ 试样溶液(其中含 Cl^{-} 和 I^{-} 分别为 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右)。

三、实验原理和技术

滴定分析法常用指示剂的颜色变化来确定滴定终点,然而,对于滴定突跃较小、溶液混浊或有色、非水滴定等情况,用指示剂确定终点比较困难。电位滴定法则不受上述情况的影响,它是根据滴定体系的电位突跃来确定滴定终点,而且可以连续滴定和自动滴定,电位滴定结果准确度较高。

电位滴定是用指示电极和参比电极浸入被测溶液中组成一个化学电池,用滴定管缓慢加入滴定剂并不断搅拌,通过电位计或 pH-mV 计测其电位值。

开始滴定时,随滴定剂的加入,由于发生化学反应,被测离子浓度相应发生变化,指

示电极的电位与被测离子浓度有相应的关系,因而指示电极的电位也相应发生变化,在化学计量点附近离子浓度发生突跃,引起指示电极电位发生突跃。达到化学计量点后,电极电位变化渐小,所以根据电极电位变化的突跃可确定滴定终点。但是,电极电位变化突跃不如指示剂颜色变化这样直观,它要求在化学计量点附近一小滴一小滴去滴加滴定剂。每加一小滴记录一次电位值,通过绘图法确定滴定终点。在电位滴定中,滴定终点的确定方法通常有三种,见图 IX-1。

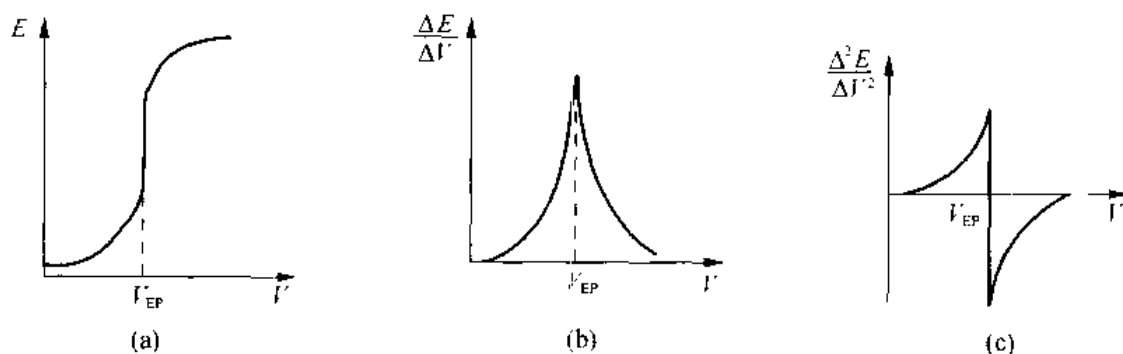


图 IX-1 电位滴定终点的确定

(a) $E-V$ 曲线; (b) $\frac{\Delta E}{\Delta V}-V$ 曲线; (c) $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}-V$ 曲线

- (1) $E-V$ 曲线法: 根据 $E-V$ 曲线的拐点确定终点。
- (2) $\frac{\Delta E}{\Delta V}-V$ 曲线法: 取 $E-V$ 曲线的一阶近似微商曲线, 根据该曲线的极大值点确定终点。

- (3) $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}-V$ 曲线法 (二阶微商法): 取 $E-V$ 曲线的二阶近似微商曲线 $\left[\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = \frac{\left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)_2 - \left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)_1}{\Delta V} \right]$, 根据曲线与横轴的交点 (即 $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} = 0$) 确定终点。

以上三种方法中,前两种方法均需仔细描点作图,较繁琐,结果也不太准确。采用第三种方法,既可作图画,也可用数学计算直接求出结果,准确可靠。其计算工作量较大,可借助计算机处理数据。

例 1 用计算方法确定滴定终点。

设某电位滴定中终点附近得到的实验数据如表 IX-1 所示。

表 IX-1

V/mL	24.10	24.20	24.30	24.40	24.50	24.60
E/mV	183	194	233	316	340	351

计算一阶微商 $\left(\frac{\Delta E}{\Delta V} \right)$ 和二阶微商 $\left(\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2} \right)$ 列于表 IX-2 中。

表 IX-2

V/mL	E/mV	ΔE	ΔV	$\frac{\Delta E}{\Delta V}$	$\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$
24.10	183				
24.20	194	11	0.10	110	
24.30	233	39	0.10	390	+2800
24.40	316	83	0.10	830	+4400
24.50	340	24	0.10	240	-5900
24.60	351	11	0.10	110	-1300

在化学计量点(等量点)前后,二阶微商与滴定剂加入的体积可用图 IX-2 所示。

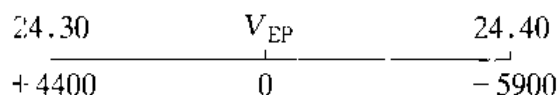


图 IX-2 二阶微商与滴定剂体积的关系

所以

$$\frac{V_{EP} - 24.30}{24.40 - 24.30} = \frac{4400}{4400 + 5900}$$

$$V_{EP} = 24.34 \text{ (mL)}$$

则被滴物质的浓度 c 为

$$c = \frac{\text{滴定剂浓度} \times V_{EP}}{\text{被滴物体积}} \quad (\text{摩尔数为 } 1:1 \text{ 的反应})$$

例 2 用计算机处理例 1 的数据。

“VEP-1”为用二阶近似微商法确定滴定终点的程序。以下为程序清单。

```

2   REM  VEP-1
5   READ  N
10  DIM  X(N), Y(N)
20  FOR  I=1  TO  N
30  READ  X(I), Y(I); NEXT
40  N1=N-1; GOSUB 170
50  N1=N-2; GOSUB 170
60  I=1
70  IF  Y(I+1)=0  THEN 90
80  IF  SGN(Y(I+1))< >SGN(Y(I))THEN 100
85  I=I+1; GOTC 70
90  V=X(I+1); PRINT "V(EP)= "; V
95  GOTO 110
100 V=X(I) + (X(I+1) - X(I)) * ABS(Y(I))/ABS(Y(I+1) - Y(I))
105 PRINT "V(EP)= "; V

```

```

110 INPUT "calculate concentration of titrant?"; A$
120 IF A$ < > "YES" THEN 160
130 INPUT "Volume of titrant?"; V1
140 INPUT "Concentration of titrant?"; CT
145 C=CT * V/V1
150 PRINT "Concentration of titrant="; C
160 END
170 FOR I=1 TO N1
180 X(I)=(X(I+1)+X(I))/2
185 Y(I)=(Y(I+1)-Y(I))/(X(I+1)-X(I))
190 NEXT
200 RETURN
250 DATA 6, 24.1, 183, 24.2, 194, 24.3, 233, 24.4, 316, 24.5, 340, 24.6,
351

```

程序使用说明:

N 为滴定点数, 至少取化学计量点前后 4 个点; $X(N)$, $Y(N)$ 分别存放滴定剂加入体积 V_i 及对应的电动势 E_i (或 pH_i); V 为滴定终点; CT 为滴定剂浓度; $V1$ 为被滴物溶液的体积; c 为被滴物溶液的浓度; $DATA$ 语句中数据排列顺序为 $n, V_1, E_1, V_2, E_2, \dots, V_n, E_n$ 。

程序运行示例:

在 250 句 $DATA$ 语句中输入上表中的滴定数据后, 按以下操作步骤进行:

run ↵

$V(EP) = 24.34272$

Calculate concentration of titrant?? Yes ↵

Volume of titrant?? 20 ↵

Concentration of titrant?? 1 ↵

Concentration of titrant = 1.217136E-01

OK

以上计算说明, $V_{EP} = 24.34 \text{ mL}$ 。用 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 滴定剂滴定 20.00 mL 溶液时, 测得被滴物的浓度为 $0.1217 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

电位滴定法能应用于各类滴定分析, 特别是沉淀滴定。当滴定剂与数种离子生成沉淀的溶度积差别相当大时, 可以连续滴定而不需预先分离。本实验中 AgI 和 AgCl 的 K_{sp} 在 298K 时分别为 8.3×10^{-17} 和 1.8×10^{-10} , 相差较大, 故可以连续滴定。将银电极和双液接饱和甘汞电极插入混合试液中, 用 AgNO_3 标准溶液滴定, 首先与 I^- 反应生成 AgI 沉淀, 再与 Cl^- 反应生成 AgCl 沉淀。每种离子反应完成时, 溶液的电位分别有一个明显的电位突跃, 故在滴定曲线中有两个电位突跃, 可以分别确定两个化学计量点。根据各个终点所用滴定剂体积可分别求出试液中碘和氯的含量。

四、操作步骤

(1) 酸度计通电预热 10 min 后, 按仪器使用说明校准仪器。

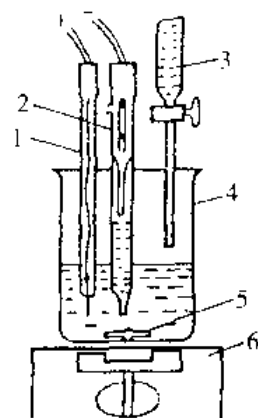
(2) 按图Ⅸ-3 安装仪器

(3) 用移液管移取 20.00 mL 含氯碘的试样溶液放于 100 mL 烧杯中, 再加约 30 mL 水, 加 12 滴 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HNO}_3$ 和约 0.5 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 固体。将此烧杯放于磁力搅拌器上, 放入搅拌子, 然后将清洗后的银电极和参比电极插入溶液。滴定管应装在烧杯上方适当位置, 便于滴定操作。

(4) 开动搅拌器, 溶液应稳定而缓慢地转动。开始时每次加入滴定剂 1.0 mL, 待电位稳定后, 读取其值和相应滴定剂体积记录在表格中。随着电位差的增大, 减少每次加入滴定剂的量。当电位差值迅速变化(即接近滴定终点)时, 每次加入 0.1 mL 滴定剂。第一终点过后, 电位读数变化变缓, 应增大每次加入滴定剂的量, 接近第二终点时, 按前述操作进行。

(5) 重复测定两次。每次的电极、烧杯和搅拌子都要洗净。两次平行滴定结果相对偏差在 1% 以内即可。

(6) 将卤化银沉淀回收, 以用于重新制备 AgNO_3 试剂。



图Ⅸ-3 滴定池结构

1—银电极; 2—双液接饱和甘汞电极; 3—滴定管; 4—滴定池 (100 mL 烧杯); 5—搅拌子; 6—磁力搅拌器

五、数据处理

(1) 按表Ⅸ-2 格式记录和处理数据, 用二阶微商法确定终点 V_{EP} 。

(2) 计算混合试样中 Cl^- 和 I^- 的含量。

六、附注

(1) 银电极使用前须用细砂纸轻轻打磨, 用水洗净, 再用滤纸擦干。

(2) 双液接甘汞电极的外套管盐桥使用饱和 KNO_3 溶液。

(3) 将未知液用 HNO_3 酸化并加入强电解质 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, 可消除沉淀被电极吸附, 提高测定的准确度。

(4) 当电位变化需调换正负 mV 挡时, 须对仪器换挡、调校。

(5) 银的回收。向被滴试液中加入少许固体 NaCl , 使溶液中过量的 Ag^+ 沉淀完全后, 过滤卤化银沉淀, 用纯 Fe(或纯 Zn)粉将卤化银还原成银, 用 HCl 洗去过量还原剂后, 再用纯水将 Ag 粉洗净。银粉用 HNO_3 溶解, 制备成 AgNO_3 。

七、思考题

(1) 若是滴定 Cl^- 、 Br^- 和 I^- 时, 能否用指示剂法确定 3 个化学计量点? 为什么?

(2) 滴定 Cl^- 时, 化学计量点的电位是多少?

(3) 说明在滴定试液中加入 HNO_3 和 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 的作用。

(4) 如果在待测试液中含氨, 将对滴定产生什么样的影响?

实验 63 氟离子选择性电极测定饮用水中的氟

一、目的要求

- (1) 了解离子选择性电极的主要特征, 掌握离子选择性电极法测定的原理、方法及操作技术。
- (2) 了解总离子强度调节缓冲液的意义和作用。

二、实验用品

1. 仪器

pHS-2 型酸度计、氟离子选择性电极、磁力搅拌器、饱和甘汞电极、500 mL 容量瓶、50 mL 容量瓶、10 mL 吸量管、5 mL 吸量管、1 L 烧杯、50 mL 烧杯。

2. 药品

① 总离子强度缓冲溶液(Total Ionic Strength Adjustment Buffer; TISAB): 取 102 g KNO_3 、83 g NaAc 和 32 g 柠檬酸钾放入 1 L 烧杯中。再加入冰醋酸 14 mL, 用 600 mL 去离子水溶解, 溶液的 pH 值应为 5.0~5.5, 如超出此范围则应加 NaOH 或 HAc 调节, 调好后加去离子水至总体积 1 L。

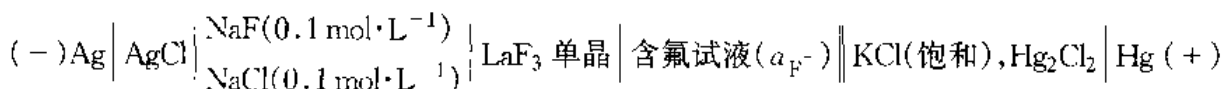
② $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 标准溶液: 称取 2.100 g NaF (已在 120°C 烘干 2 h 以上) 放入 500 mL 烧杯中, 加入 100 mL TISAB 溶液和 300 mL 去离子水溶解后转移至 500 mL 容量瓶中, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀, 保存于聚乙烯塑料瓶中备用。

三、实验原理和技术

目前, 测定氟的方法有比色法和电位法。前者的测定范围较宽, 但干扰因素多, 往往要对试样进行预处理。后者的测定范围虽不如前者宽, 但能满足水质分析的要求, 并且操作简单, 干扰少, 不需预处理。

电位法测 F^- 含量的电极是氟离子选择性电极(简称氟电极)。它是一种单晶膜电极, 基于薄膜的特性, 电极电位对溶液中 F^- 有选择性响应。氟电极的结构见图 IX-4。在 298 K 时, 氟电极的能斯特响应

区间在 $\text{pF} = 1 \sim 6$ 。测定时以饱和甘汞电极为参比电极组成如下电池:



← ———— 氟电极 ———— ———— 试液 ———— ———— 饱和甘汞电极 ———— →
电池的电动势为

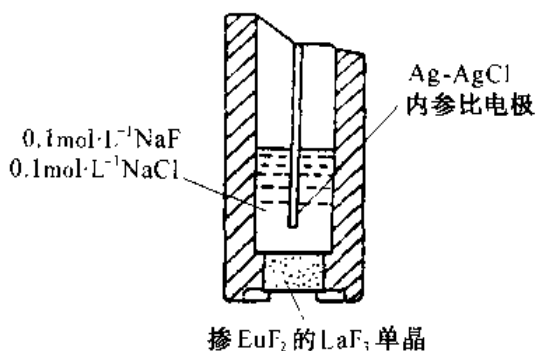


图 IX-4 氟电极示意图

$$E = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_F \quad (\text{IX-1})$$

$$\varphi_F = \varphi_F^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_{F^-} = \varphi_F^\ominus - \frac{RT}{F} \ln (r_{F^-} \cdot c_{F^-}) \quad (\text{IX-2})$$

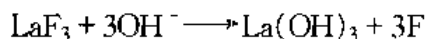
在一定的实验条件下(如溶液的离子强度、温度等),饱和甘汞电极的电极电位 $\varphi_{\text{甘汞}}$ 和活度系数 r_{F^-} 可作常数处理,对于给定的氟电极,在一定温度下 $\varphi_F^\ominus$ 是常数,故公式(IX-2)可写成

$$E = K + \frac{RT}{F} \ln c_{F^-} = K - \frac{2.303RT}{F} \text{pF} \quad (\text{IX-3})$$

式中, K 为常数; R 为摩尔气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学温度; F 为法拉第常数, $96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。从式(IX-3)中可见,电动势 E 与 $\ln c_{F^-}$ 成线性关系,标准曲线(也称工作曲线)法就是依据该线性关系来确定试液中 F^- 含量的一种方法。

在应用氟电极时需要考虑以下三个问题:

(1) 试液 pH 的影响。试液的 pH 对氟电极的电位响应有影响, $\text{pH} = 5 \sim 6$ 是氟电极使用的最佳 pH 范围。在低 pH 值溶液中,由于形成 HF 、 HF_2^- 等在氟电极上不响应的形体,降低了 a_{F^-} 。pH 高时, OH^- 浓度增大, OH^- 在氟电极上与 F^- 产生竞争响应,也由于 OH^- 能与 LaF_3 晶体膜产生如下反应:



从而干扰电位响应,因此测定需要在 $\text{pH} = 5 \sim 6$ 的缓冲溶液中进行,常用的缓冲溶液是 HAc-NaAc 。

(2) 为了使测定过程中 F^- 的活度系数、液接电位保持恒定,试液要维持一定的离子强度。常在试液中加入一定浓度的惰性电解质,如 KNO_3 、 NaCl 、 KClO_4 等,以控制试液的离子强度。

(3) 氟电极的选择性较好,但能与 F^- 形成配合物的阳离子如 $\text{Al}(\text{III})$ 、 $\text{Fe}(\text{III})$ 、 $\text{Th}(\text{IV})$ 等以及能与 $\text{La}(\text{III})$ 形成配合物的阴离子对测定有不同程度的干扰。为了消除金属离子的干扰,可加入掩蔽剂如柠檬酸钾、EDTA 等。因此用氟电极测定饮用水中的氟含量时使用 TISAB 来控制氟电极的最佳使用条件,其组分为 KNO_3 、 HAc-NaAc 和柠檬酸钾。

使用氟电极须注意:

(1) 氟电极使用前须用去离子水浸泡 $1 \sim 2 \text{ h}$,以使电极平衡。测得其在去离子水中的电极电位达到本底值(该电位值由电极生产厂标明)方可使用。如浸泡后达不到平衡,很可能是漏水或单晶片表面玷污,须重新装配或作相应洗涤。如有油污可用丙酮洗净。

(2) 测量时单晶薄膜上不可附有气泡,以免干扰读数。

(3) 氟电极的响应时间小于等于 5 min (F^- 浓度为 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),溶液越稀,响应时间越长。实际测量时,可在不断搅拌下作周期性测量,直到观察到稳定的毫伏值。搅拌速度要恒定、缓慢。

四、操作步骤

本实验采用标准曲线法测定自来水中氟离子含量。

1. 仪器的安装

按 pH S-2 型酸度计的安装及使用说明调节好酸度计。装上氟电极和饱和甘汞电极。

测量池的安装如图 IX-5 所示。

2. 标准溶液系列的配制

取 5 个 50 mL 容量瓶, 在第一个容量瓶中加入 10 mL TISAB 溶液, 其余加 9 mL TISAB 溶液。用 5 mL 吸量管吸取 5.0 mL $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaF 标准溶液放于第一个容量瓶中, 加去离子水至刻度, 摇匀即为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{F}^{-}$ 溶液。 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{F}^{-}$ 溶液逐一稀释配制。

3. 标准曲线的绘制

将步骤 2 所配好的溶液分别倒入干燥的 50 mL 烧杯中, 放入磁搅拌子, 插入氟电极和饱和甘汞电极, 磁力搅拌器搅拌 3~4 min 后按下读数开关, 读 mV 值。测量的顺序是由稀至浓, 这样在转换溶液时电极不必用水洗, 仅用滤纸吸干附着的溶液即可。

以测得的电位值(mV)为纵坐标, 以 pF (或 $\lg c_{\text{F}^{-}}$) 为横坐标, 在半对数坐标纸上绘出标准曲线。

4. 水样中氟离子含量的测定

在 50 mL 容量瓶中加入 10 mL TISAB 溶液, 再用待测水样稀释至刻度, 摇匀, 得未知试样溶液。将氟电极在去离子水中洗净, 使其在纯水中的电位值与起始的本底电位值相近时, 才能用来测定水样的含氟量。

把水样倒入 50 mL 烧杯中, 插入电极, 测其电位值。从标准曲线上查出样品溶液的 $c_{\text{F}^{-}}$ 值, 再换算成自来水中的含氟量(以 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示)。

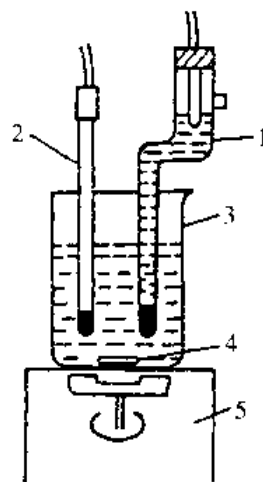


图 IX-5 测量池

1—饱和甘汞电极; 2—氟电极; 3—烧杯; 4—搅拌子; 5—磁力搅拌器

五、思考题

- (1) TISAB 溶液的组成是什么? 它们在测量中的作用是什么?
- (2) 氟电极在使用时应注意哪些问题?

实验 64 电导法测定水的纯度

一、目的要求

- (1) 掌握电导法测定水质的原理和方法。
- (2) 掌握电导率仪的结构及使用方法。

二、实验用品

1. 仪器

DDS-11A 型电导率仪、电导电极。

2. 药品

$0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KCl 标准溶液、水样(去离子水、蒸馏水、自来水和湖水)。

三、实验原理和技术

电解质溶液导电是通过溶液中离子在外电场作用下产生迁移来实现的。溶液电导 L 的大小与电极面积 $A(\text{cm}^2)$ 、两极间距离 $l(\text{cm})$ 、离子浓度 $c(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 、离子所带电荷数 n 、迁移率及溶液温度等有关:

$$L = \kappa \cdot \frac{A}{l} = \kappa / Q \quad (\text{IX-4})$$

式中, $Q = \frac{l}{A}$, 称为电导池常数, 单位为 cm^{-1} , 它的大小取决于电导池的电极面积与极间距, 对于给定电极, Q 值是固定的(一般为 1.0 左右), κ 称为电导率, 单位为 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 使用时常常用 $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ 或 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。

$$1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1} = 10^3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1} = 10^6 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

它表示 l 为 1 cm 、 A 为 1 cm^2 时溶液的电导值。 κ 仅与离子浓度 c 和离子在溶液中的摩尔电导 Λ 有关:

$$\kappa = \frac{\sum(c_i \Lambda_i)}{1000} \quad (\text{IX-5})$$

式中, c_i 为某离子的浓度, $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$; Λ_i 为某离子的摩尔电导, $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

由式(IX-5)可知, 水的电导率反映了水中电解质的总含量, 因此电导率可以作为水中电解质含量或溶解度的参考指标, 也是水质鉴定和监测中一项非常重要的指标, 但不能反映水中有机细菌和其他悬浮物对水质纯度的影响。

绝对纯水的理论电导率在 298 K 时为 $5.48 \times 10^{-3} \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$, 水溶液的电导率大于此值。普通蒸馏水的电导率为 $0.5 \text{ mS}\cdot\text{m}^{-1}$ 。应用 DDS-11A 型电导率仪能进行电导池常数校正, 可直接读出溶液的电导率。

电导池常数 Q 可通过测定已知浓度的 KCl 标准溶液的电导 L , 再由附录 10 查出 KCl 标准溶液的电导率 κ , 利用公式

$$Q = \kappa / L \quad (\text{IX-6})$$

求出。

四、操作步骤

1. 水样电导率的测定

按照 DDS-11A 型电导率仪的使用要求选好电极和测量频率, 将装好的电极插入蒸馏水中, 接通电源预热 5 min 后, 调校好电导率仪。将电极用待测水样洗涤 3 次后插入盛水样的烧杯中, 再重复调校仪器后, 将开关扳到“测量”位置, 即可读其电导率。用温度计测量水样温度。

2. 电导池常数的测定

将电极插入 $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl 标准溶液中, 用温度计测量溶液温度, 查出该温度下 KCl 溶液的电导率。将校正测量开关扳向“测量”, 旋动校正调节器使表针指向预定位置, 然后将校正测量开关扳到“校正”位置, 不动校正调节器, 调节电极常数调节器, 使指针达满刻度。此时, 电极常数调节器所指数值, 即为该电极的电导池常数。

五、数据处理

1. 水样的电导率

将测量结果换算成 25℃ 时的电导率。

水样	去离子水	蒸馏水	自来水	湖水
$\kappa_t / (\text{mS} \cdot \text{m}^{-1})$				
$\kappa_{25} / (\text{mS} \cdot \text{m}^{-1})$				

2. 电导池常数

原值:

实测值:

六、附注

(1) 测定蒸馏水、去离子水电导率时, 选用“低周”、光亮铂电极; 测定自来水和湖水及其他各种工业污水、海水时, 选用“高周”、铂黑电极。

(2) 测量高纯水电导率时应迅速进行, 严防空气中 CO_2 溶入水中, 引起电导率升高。

(3) 校准溶液的配制。优级纯 KCl 试剂需在 220~240℃ 下烘干 2 h, 然后放入干燥器中冷却至室温。用电导率不大于 $0.02 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$ 的去离子水在 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 恒温下配制 KCl 标准溶液。

七、思考题

- (1) 水及溶液的电导率在水质分析中有何意义? 用电导率评价水质有何局限性?
- (2) 电导池常数有何意义? 如何校准?

实验 65 分光光度法测定水中的亚硝酸盐氮

一、目的要求

学习用分光光度法测定水中亚硝酸态氮, 熟悉分光光度分析的基本操作和数据处理方法。

二、实验用品

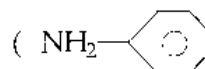
1. 仪器

721 型分光光度计、25 mL 比色管、5 mL 吸量管、20 mL 量筒。

2. 药品

① 不含亚硝酸盐氮的去离子水: 在蒸馏水中加入 NaOH, 使呈碱性, 再用硬质玻璃蒸馏器蒸馏。

② $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 对氨基苯磺酸溶液: 称取 0.60 g 分析纯对氨基苯磺酸

()，溶于 70 mL 去离子水中，冷却后，加入 2 mL 浓 HCl，用去离子水稀释至 100 mL，贮于棕色瓶中。

③ $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸- α -萘胺溶液：称取 0.60 g 分析纯盐酸- α -萘胺 $\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$



() 置于烧杯中，加少量水研细，充分润湿，再加 1 mL 浓 HCl，用去离子水稀释到 100 mL。当测定结果重现性不好时，应重配。

④ NaNO_2 标准溶液：称取 0.2460 g 分析纯 NaNO_2 ，溶于去离子水中，定容至 1 L。吸取 20 mL 此溶液，再稀释至 1 L，即为标准溶液。1.00 mL 该溶液含亚硝酸态氮 0.00100 mg。(可在此标准溶液中加入 1 mL 氯仿作保存剂)。

⑤ $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaAc：称取 16.4 g 化学纯 NaAc 溶解后定容至 100 mL。

⑥ 待测水样。

三、实验原理和技术

在紫外-可见区电磁辐射的作用下，多原子分子的价电子发生跃迁，从而产生分子的吸收光谱。各种物质的分子都有其特征的吸收光谱，以此来获得定性的信息。而在选定波长下测量吸光度 A 与物质浓度 c 的关系，可对物质进行定量测定。分光光度法测定的基本原理是依据朗伯-比尔定律，即

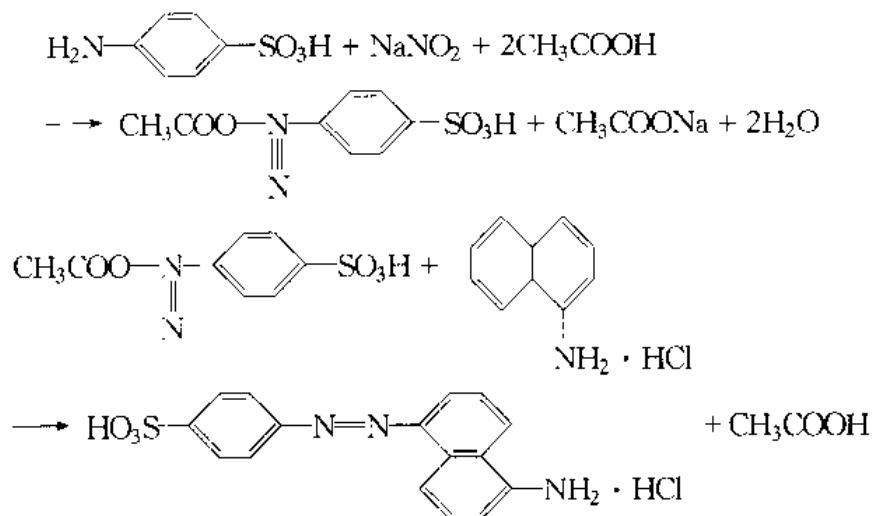
$$A = -\lg T = \lg \frac{I_0}{I} = Kcl \quad (\text{IX-7})$$

式中， T 为透光率； I_0 为入射光强度； I 为透射光强度； l 为吸收池厚度； c 为浓度； K 为吸光系数。当入射光波长 λ 及吸收池厚度 l 一定时，在一定的浓度范围内，有色物质的吸光度 A 与该物质的浓度 c 成正比。

用分光光度法测定物质的含量，一般采用标准曲线法，即配制一系列浓度由小到大的标准溶液，在规定条件下依次测量各标准溶液的吸光度，在被测物质的一定浓度范围内，溶液的吸光度与其浓度呈直线关系。以溶液的 c 为横坐标、相应的 A 为纵坐标，在坐标纸上绘制标准曲线。标准曲线一般要配制 3~5 个浓度递增的标准溶液，测出的吸光度至少有 3 个点在一条直线上。作图时，要选择合适的坐标分度，使直线斜率约为 1，坐标分度值要等距标示，并且应使测量数据的有效数字位数与坐标纸的读数精度相符合。

测定未知样时，操作条件应与标准曲线上的相同，根据测得的吸光度值从标准曲线上查出相应的浓度值，就可计算出试样中被测物的含量。通常应以试剂空白溶液为参比溶液，调校仪器的吸光度 0 点即 100% 透光率。

亚硝酸盐是自然界中氮循环的中间产物，不稳定。水中亚硝酸盐氮的测定和氨态氮、硝酸盐的测定一样是环境监测、海洋调查、水产养殖及地面水污染程度等方面的例行分析项目，目前一般都采用分光光度法。本实验用对氨基苯磺酸和盐酸- α -萘胺试剂测定亚硝酸盐氮。亚硝酸盐和对氨基苯磺酸起重氮化作用，然后用盐酸- α -萘胺偶合，生成紫红色染料，在最大吸收波长 520 nm 处进行测量。亚硝酸盐氮的浓度在 $0.2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内符合比尔定律，反应式为



四、操作步骤

1. 配制标准系列

取 7 支 25 mL 比色管, 分别加入 NaNO_2 标准溶液 ($1.00 \times 10^{-3} \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) 0 mL、0.2 mL、0.5 mL、1.0 mL、2.0 mL、3.0 mL 和 4.0 mL, 加 15 mL 去离子水摇匀。再分别加入 1 mL 对氨基苯磺酸溶液, 摇匀。经 3~5 min 后, 加 NaAc 溶液和盐酸- α -萘胺溶液各 1 mL, 用去离子水稀释至刻度, 摇匀。10 min 后即可测定。

2. 绘制标准曲线

将所配制标准系列在 520 nm 处以试剂空白液作参比, 依次测定吸光度 A , 绘制标准曲线。

3. 水样的测定

取待测水样 25 mL, 用快速滤纸过滤后量取 20 mL 放于 25 mL 比色管中, 与标准系列一样加入显色剂, 显色后与标准系列一起进行测定, 并在标准曲线上查出水样的含氮量 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 计算每升水含氮的质量 (mg)。

五、数据处理

(1) 按下表记录处理数据, 绘制出标准曲线并在标准曲线上查出水样的含氮量 ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。

编号	1 (参比)	2	3	4	5	6	7	水样
亚硝酸盐氮含量 / ($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)								
吸光度 A								

2. 计算待测水样中亚硝酸盐氮含量 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

六、附注

水样可以是临近采集的湖水、河水等地面水, 也可以是临时配制的含 NO_2^- 的人工水样。

七、思考题

- (1) 本实验哪些试剂应准确加入？哪些不必严格准确加入？为什么？
- (2) 如果天然水样中稍有混浊或稍有颜色，对测定结果有无影响？若有，应如何克服？

实验 66 紫外分光光度法测定氯霉素

一、目的要求

- (1) 了解紫外分光光度法的应用。
- (2) 进一步掌握分光光度分析的基本操作和数据处理方法。

二、实验用品

1. 仪器

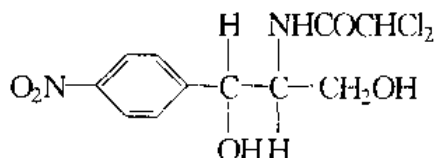
756MC 型分光光度计、石英比色皿、10 mL 吸量管、25 mL 容量瓶(或比色管)、100 mL 容量瓶。

2. 药品

氯霉素(可用儿童药用药片，每片含氯霉素 50 mg)、待测氯霉素溶液样品。

三、实验原理和技术

氯霉素的分子结构在抗菌素中是较简单的一种，其结构如下：



它有 4 个异构体，统称为氯胺苯醇。氯霉素为白色或微带黄绿色针状、长片状结晶或结晶粉末，无臭，微苦，微溶于水，易溶于乙醇、甲醇、丙酮或丙二醇，水溶液显中性，在弱酸及中性溶液中稳定，在碱性溶液中易分解。

分光光度法测定的原理是以朗伯-比尔定律为依据。当入射光波长 λ 与吸收池厚度 l 为一定时，在一定浓度范围内，溶液的吸光度 A 与该溶液的浓度 c 成正比。氯霉素的水溶液在 278 nm 的紫外光区有最大吸收，质量分数为 1% 的该溶液的摩尔吸光系数 $\epsilon_{1\text{cm}} = 298 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ，以蒸馏水作参比，采用标准曲线法，即可测出未知液中氯霉素的含量。

四、操作步骤

1. 氯霉素标准溶液的配制

称取 10 mg 标准氯霉素，用 1 mL 乙醇溶解后转移至 100 mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀。吸取此溶液 2.5 mL、5.0 mL、7.5 mL、10.0 mL 和 12.5 mL，分别置于 25

mL 容量瓶(或比色管)中,用水稀释至刻度。此系列为不同浓度的氯霉素溶液标准系列。

2. 绘制吸收曲线

取中间浓度的氯霉素标准溶液(即加入 7.5 mL 氯霉素的容量瓶中的溶液),在 260 ~ 290 nm 间,以蒸馏水作参比,作波长为 1 nm 的吸光度扫描,扫描速度为 100 点/min。根据扫描出的图谱(即吸收曲线)确定最大吸收波长 $\lambda_{\max}$ 。

3. 绘制标准曲线

以 $\lambda_{\max}$ 为测定波长,按数据打印方式测定标准系列的吸光度 A 。以吸光度 A 为纵坐标、浓度 c 为横坐标绘制标准曲线。

4. 样品的测定

在同样条件下,测定待测氯霉素样品的吸光度,从标准曲线上查得其含量。

五、数据处理

编 号	1	2	3	4	5	待测样
氯霉素含量/(mg·L ⁻¹)						
吸光度 A						

六、思考题

- (1) 试比较 756MC 分光光度计和 721 分光光度计在使用上的不同。
- (2) 本实验测定时能否用玻璃比色皿?为什么?

实验 67 原子吸收光谱法测定人发中的锌

一、目的要求

- (1) 了解原子吸收分光光度计的结构及使用方法。
- (2) 掌握火焰原子吸收光谱分析的基本操作和定量分析方法。

二、实验用品

1. 仪器

国产 310 型原子吸收分光光度计(附锌空心阴极灯)、空气钢瓶、乙炔钢瓶、电动搅拌器、电炉、25 mL 比色管、10 mL 吸量管。

2. 药品

锌标准溶液(称取 4.4 mg 优级纯 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,用去离子水溶解并定容至 100 mL,此溶液含 $\text{Zn } 10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)、优级纯浓 HNO_3 、优级纯高氯酸。

三、实验原理和技术

原子吸收分光光度法是基于基态原子对特征波长辐射的吸收作用。当具有一定强度的

某波长辐射通过原子蒸气时,由于原子蒸气对光源辐射的吸收,使光源强度减弱,减弱的强度与原子蒸气中待测元素原子浓度成正比,即遵循朗伯-比尔定律。

具体地,在使用锐线光源和低浓度的情况下,基态原子蒸气对共振谱线的吸收满足

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = Kcl \quad (\text{IX-8})$$

式中, A 为吸光度; I_0 为入射光强度; I 为经原子蒸气吸收后的透射光强度; K 为吸光系数; c 为待测元素浓度; l 为辐射光穿过原子蒸气的光程长度。

固定实验条件,有

$$A = K'c \quad (\text{IX-9})$$

式(IX-9)即为原子吸收分光光度法的定量基础。分析时通常采用标准曲线法。特殊情况下,可采用标准加入法或内标法。

原子吸收分光光度法具有灵敏度高、选择性好、操作简单和准确度好的特点,一般条件下相对误差在 1%~2% 之间,适用于 70 多种元素的痕量分析。

锌在人和其他动物体内具有重要的生物功能,对生长发育、创伤愈合、免疫预防都有重要作用。人发中的锌含量是人体中微量锌含量是否正常的标志之一,因此,分析人发中锌含量有重要意义。本实验将采集到的发样经洗涤、干燥处理后,称取一定量用 HNO_3 - HClO_4 消化处理,使发样中微量锌以 Zn^{2+} 状态转入溶液中,然后按常规原子吸收光谱分析中的标准曲线法进行测定。

四、操作步骤

1. 发样的采集与准备

用不锈钢剪刀从头枕部剪取发样,要贴近头皮剪取并弃去发梢,取发量 1 g 左右,然后剪成 1 cm 左右长。

将发样放在 100 mL 烧杯中,用质量分数为 1% 的洗发精浸泡,置于电动搅拌器上搅拌 30 min,自来水冲洗 20 次,蒸馏水洗 5 次,再用去离子水洗 5 次,于 65℃ 左右烘箱中干燥 4 h,取出后放入干燥器中保存备用。

2. 消化处理

称取 0.2000 g 上述处理过的发样放于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 浓 HNO_3 ,盖上表面皿,在电炉上低温加热消解,待完全溶解后,取下冷却。然后加入 1 mL HClO_4 ,再高温加热,冒白烟至溶液剩余 1~2 mL (不可蒸干),取下冷却后,用去离子水将其移入 25 mL 比色管中,稀释至刻度摇匀待测。在消化同时需制备 1 份空白溶液。

3. 仪器的工作条件见表 IX-3。

表 IX-3 仪器工作条件

仪器工作条件	参 数	仪器工作条件	参 数
测定波长/nm	213.9	空气流量/(L·min ⁻¹)	6.5
灯电流/mA	4	乙炔流量/(L·min ⁻¹)	1.2
狭缝宽度/mm	0.2	燃烧器高度/mm	7

4. 标准系列溶液的配制及吸光度的测定

吸取 0 mL、2.5 mL、5.0 mL、7.5 mL、10.0 mL 和 12.5 mL 锌标准溶液分别放于 6 支 25 mL 的比色管中, 用质量分数为 1% 的 HClO_4 溶液稀释至刻度, 摇匀。按上述工作条件测定各标准溶液的吸光度。

5. 试液吸光度的测定

将经消化处理的发样溶液和空白液, 用测定标准系列溶液相同的工作条件, 测定其吸光度。

五、数据处理

(1) 将标准系列和发样测定结果按下表列出:

锌标准溶液	1	2	3	4	5	6	空白	发样
含 Zn/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)								
吸光度 A								

(2) 绘制标准曲线。

(3) 发样的吸光度减去空白的吸光度所得值从标准曲线上找出相应浓度, 然后计算发样中 Zn 的含量。

六、思考题

发样的处理与消解过程对分析结果影响较大, 本实验在发样处理等方面应注意哪些问题?

实验 68 气相色谱法测定食品中的山梨酸和苯甲酸

一、目的要求

- (1) 了解气-液填充柱色谱的原理和方法。
- (2) 学习用气相色谱法测定食品中山梨酸和苯甲酸的方法及操作。

三、实验用品

1. 仪器

气相色谱仪、FID 检测器、电动振荡器、50 mL 分液漏斗、30 mL 分液漏斗、2 μL 微量注射器、25 mL 比色管、10 mL 容量瓶、25 mL 容量瓶。

2. 药品

丙酮、乙醚、磷酸、山梨酸、苯甲酸 (皆为 A.R.)。

三、实验原理和技术

色谱分析法是一种将分离技术与信号检测技术相结合的分析方法。它具有高效能、高

选择性、高灵敏度、应用范围广等特点。

色谱中有两相：一是固定相，对气-液色谱来说，它是由高沸点的有机溶剂(称为固定液)涂渍在惰性固体(称为担体)的表面构成的。固定相填充在色谱柱内。另一相是流动相，一般采用不与被测组分发生化学反应的 H_2 、 N_2 等气体，称为载气。当载气携带被分析的气态混合物通过色谱柱时，各组分在气液两相间进行反复分配。由于各组分的分配系数不同，使组分先后流出色谱柱，从而得到分离。然后，根据组分的化学性质、热导率、电性能或光电性质等，用相应的检测器，得到随时间变化的信号曲线，称为色谱图。色谱图中的色谱峰出现的时间或距离(称为保留值)与该组分的性质有关，对照标准样品，可用于定性分析，峰高或峰面积的大小与组分的含量有关，可用于定量分析。色谱图的图示见图 IX-6。

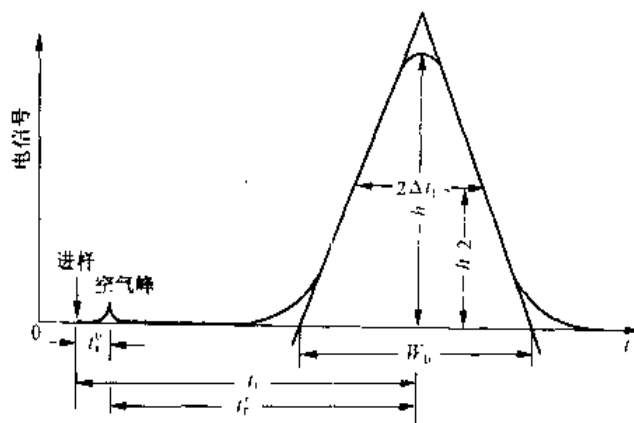


图 IX-6 色谱流出曲线

0—基线； t_r^0 —死时间； t_r —保留时间； t_r' —调整保留时间；
 $2\Delta t_{1/2}$ —半峰宽时间； h —峰高； W_b —峰底宽时间

气相色谱检测器的类型主要有：热导池检测器(TCD)、氢火焰离子化检测器(FID)、电子捕获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)以及碱金属盐火焰离子化检测器、热离子氮磷检测器和气体密度池检测器等。其中常用的有 TCD 和 FID，分别为浓度型和质量型检测器。FID 灵敏度高、响应快、线性范围宽，主要用于测定有机化合物；TCD 灵敏度稍差，但具有通用、线性范围宽且测量时非破坏性的特点，对有机、无机样品皆有响应。

本实验利用气-液填充柱色谱法测定食品中山梨酸和苯甲酸的含量。山梨酸、苯甲酸及其盐类作为食品添加剂，是抑制微生物生长繁殖的防腐剂，使用量一般为 $0.5 \sim 2 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

样品在 $\text{pH} = 1.6$ 时用乙醚萃取，选用 DEGS (二乙二醇丁二酸聚酯) 为固定液，用 FID 检测，标准曲线法定量。该法可直接连续测定酱油、醋、果汁、蜜饯、罐头、葡萄酒和面条等食品中的山梨酸和苯甲酸。

四、操作步骤

1. 色谱条件

$\phi 3\text{mm} \times 2\text{m}$ 不锈钢柱；

固定相：质量分数为 5% 的 DEGS + 质量分数为 1% 的 H_3PO_4 的 101 酸洗白色担体 (60~80 目)；

$T_c = 180^\circ\text{C}$ ， $T_D = 210^\circ\text{C}$ ， $T_i = 210^\circ\text{C}$ ；

载气： N_2 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，选择 H_2 与空气最佳流速比(参考值： H_2 $40\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右，空气 $190\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 左右)；

进样量： $2\mu\text{L}$ 。

2. 标准溶液的配制

(1) 山梨酸和苯甲酸储备液。准确称取山梨酸、苯甲酸各 0.1250 g ，用丙酮溶解后，移入 25 mL 容量瓶中，稀释到刻度，此溶液含山梨酸和苯甲酸各 $5\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 。

(2) 标准系列溶液的配制和处理。准确吸取上述储备液 0.10 mL 、 0.20 mL 、 0.30 mL 、 0.40 mL 、 0.50 mL 于 5 支 30 mL 的分液漏斗中，各加 2 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液，用 H_3PO_4 调节 $\text{pH}=1.6$ ，再各加 10 mL 乙醚，振荡 3 min ，静置分层，将上层乙醚通过装有无水硫酸钠的滴管吸入 25 mL 比色管中，下层溶液用 5 mL 乙醚再萃取一次，合并两次萃取的乙醚层，在 50°C 的恒温水浴上蒸发至干，用丙酮溶解后，定容于 10 mL 容量瓶中，供色谱分析用。

3. 样品的处理

(1) 不含固形物样品的处理(如汽水等)。取 5 mL 样品(或相当于 0.4 mg 山梨酸、苯甲酸的样品)，准确称重，放入 50 mL 分液漏斗中，加 H_3PO_4 调 $\text{pH}=1.6$ ，用乙醚萃取，操作同标准溶液。

(2) 含固形物样品的处理(如酱油等)。吸取 5 mL 样品(或相当于 0.4 mg 山梨酸、苯甲酸的样品)，用 H_3PO_4 调节 $\text{pH}=1.6$ ，加 2 mL 丙酮和 10 mL 乙醚，萃取一次，再用 2 mL 丙酮和 5 mL 乙醚萃取第二次。操作和处理方法同标准溶液。

(3) 固体样品的处理(如面条等)。称取 2.000 g 样品(或相当于 0.4 mg 山梨酸、苯甲酸的样品)，加 H_3PO_4 酸化(最好用水蒸气蒸馏，用碱溶液吸收馏出液，然后酸化)，再用乙醚萃取。其他操作同上。

4. 色谱测定

在相同色谱条件下，分别取 $2\mu\text{L}$ 处理过的标样和试样，进行色谱测定，记录保留时间 t_r 和色谱图。

五、数据处理

(1) 根据色谱图中所得 t_r 绘制山梨酸和苯甲酸的工作曲线(t_r-c)。

(2) 根据工作曲线，计算试样中各组分的含量($\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)。

六、附注

(1) 山梨酸和苯甲酸在 pH 值较高时萃取不完全，样品在 $\text{pH}=1.6$ 时，用乙醚萃取效果最佳。

(2) 本实验用丙酮作溶剂，室温较低时也可用乙醚作溶剂。

(3) 样品中含有胶质、色素等对测定有干扰，需经前处理消除。

七、思考题

- (1) 样品为何要控制溶液为酸性, 并用乙醚萃取?
- (2) 最佳 $N_2:H_2:Air$ 流速比如何选择?

实验 69 高效液相色谱法测定饮料中的咖啡因

一、目的要求

了解高效液相色谱(HPLC)分析的实验方法, 学习运用 HPLC 进行定性及定量分析的基本方法。

二、实验用品

1. 仪器

高效液相色谱仪、UV (254 nm) 检测器、超声波发生器或水泵、色谱柱: ODS($n-C_{18}$) 柱、50 μ L 注射器、100 mL 容量瓶、25 mL 容量瓶、10 mL 吸量管。

2. 药品

①流动相: 体积分数为 20% 的甲醇 + 体积分数为 80% 的水, 1 L; 制备前, 先调节蒸馏水的 $pH \approx 3.5$, 进入色谱系统前, 用超声波发生器或水泵脱气 5 min。

②咖啡因标准试剂。

③待测饮料试液(或茶水)。

三、实验原理和技术

高效液相色谱(又称高压液相色谱、高速液相色谱或现代液相色谱)是色谱中的一个重要分支, 它是在经典液相色谱(层析)的基础上发展起来的一种现代仪器分析方法。由于采用了高压输液泵和小粒度填料, 高效液相色谱可获得很高的分离效率。目前, HPLC 有多种分支, 如主要以微粒硅胶为吸附剂的吸附色谱、以化学键合相为固定相的键合相色谱、以离子交换剂为固定相的离子交换色谱和在此基础上发展起来的离子色谱, 以凝胶为填料的空间排阻色谱等。

在分配色谱中, 组分在色谱柱上的保留程度取决于它们在固定相和流动相之间的分配系数 K

$$K = \frac{\text{组分在固定相中的浓度}}{\text{组分在流动相中的浓度}} \quad (IX-10)$$

显然, K 越大, 组分在固定相上停留时间越长, 固定相与流动相之间的极性差值也越大。因此, 相应出现了流动相为非极性物质而固定相为极性物质的正相液相色谱法和以流动相为极性物质而固定相为非极性物质的反相液相色谱法。目前应用最广的固定相是通过化学反应的方法将固定液键合到硅胶表面, 即所谓的键合固定相。若将正构烷烃等非极性物质(如 $n-C_{18}$ 烷)键合到硅胶基质上, 以极性溶剂(如甲醇和水)为流动相, 则可分离非极性或弱极性化合物。

咖啡因的传统定量分析方法是萃取分光光度法,操作繁琐。本实验采用反相高效液相色谱法将饮料中的咖啡因与其他组分(如单宁酸、咖啡酸、蔗糖等)分离后,将已配制的不同浓度的咖啡因标准溶液也进入色谱系统。如流速和泵压力在整个实验过程中是恒定的,测定它们在色谱图上的保留时间 t_r (或保留距离)和峰面积 A 后,可直接用 t_r 定性、用峰面积 A 作定量测定的参数,采用标准曲线法测定饮料中的咖啡因含量。

四、操作步骤

(1) 咖啡因标准储备液的配制。准确称取 25.0 mg 咖啡因标准试剂,用配制的流动相(体积比 1:4 的甲醇和水)溶解,转入 100 mL 容量瓶中,稀释至刻度。此储备液含咖啡因 $0.250 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

(2) 用咖啡因标准储备液配制质量浓度分别为 $25 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $75 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 、 $100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 和 $125 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的标准系列溶液。

(3) 启动泵,打开检测器,设置泵流速为 $2.3 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,检测器的灵敏度设在 0.08 AUFS,打开记录仪,将纸速设在 $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$ 。当流动相通过色谱柱 5~10 min,记录仪上基线稳定后,开始进样。

(4) 将进样阀放在装载位(LOAD),用注射器取 $25 \text{ } \mu\text{L}$ 浓度最低的标准样(比进样阀上定量管多 $5 \text{ } \mu\text{L}$ 以上),注入进样阀中。

(5) 将进样阀从装载位(LOAD)转向进样位(INJECT),同时按标记钮(MARKER),使在记录纸上打上进样记号。

(6) 当咖啡因的色谱峰出完后,按照步骤(4)~(5)连续操作 2 次,使最低浓度的标准试液获得 3 张色谱图。

(7) 按标准试液浓度增加的顺序,按步骤(4)~(6)操作,使每一种标准样获得 3 个数据。

(8) 取 2 mL 咖啡饮料试液放入 25 mL 容量瓶中(或取 5 mL 茶水放入 50 mL 容量瓶中),分别用流动相稀释至刻度。

(9) 按步骤(4)~(6)操作,测定饮料试液(或茶水)中咖啡因含量。

五、数据处理

(1) 用图上进样记号与色谱峰极大值之间的距离表示保留时间(或保留距离),测定标准样的色谱保留数据。

(2) 根据标准样色谱图中的保留数据,找到并标出咖啡饮料(或茶水)色谱图中相应咖啡因的色谱峰。

(3) 用公式 $A = Y_{\frac{1}{2}} \cdot h$ ($Y_{\frac{1}{2}}$ 为半峰宽, h 为峰高) 计算每一张色谱图上咖啡因色谱峰的峰面积 A ,并对每一样品求出平均值(3 次测定的算术平均值)。

(4) 用标准试样的数据作 $A-m(\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$ 的标准曲线。

(5) 从标准曲线上求得咖啡饮料或茶水中咖啡因的质量浓度($\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)。(注意试样在步骤(9)中已稀释)

六、思考题

试论述用反相柱 $n\text{-C}_{18}$ 烷测定咖啡因的理论基础。

实验 70 邻二氮菲分光光度法测定铁的实验条件研究和植物组织总铁量的测定 (综合实验)

一、目的要求

进一步熟悉分光光度测定的方法, 了解实验条件的选择, 掌握微量铁的分光光度测定及其应用。

二、实验用品

1. 仪器

721 型分光光度计、1 cm 比色皿、pHS-2 型酸度计 (或用精密 pH 试纸代替)、25 mL 比色管、5 mL 吸量管、2 mL 吸量管、1 mL 吸量管。

2. 药品

① 铁标准溶液: 准确称取 0.345 g 分析纯硫酸铁铵 $[\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 置于烧杯中, 加入 60 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 和少量水, 溶解后用蒸馏水定容至 1 L, 其浓度为 $40.0 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

② 盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 溶液: 质量分数为 10%, 新鲜配制, 两周内有效。

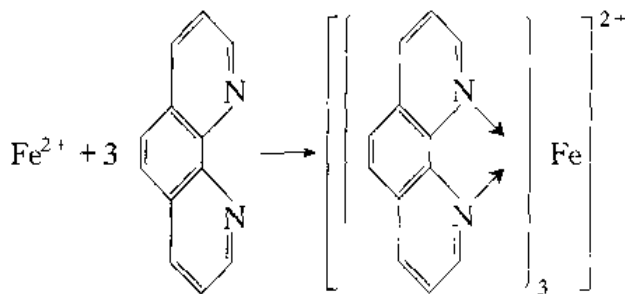
③ 邻二氮菲溶液: 质量分数为 0.20%, 配制时应先用少量乙醇溶解, 再用水稀释。(避光保存, 两周内有效, 若出现红色则不能使用)

④ 醋酸钠溶液 ($1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), NaOH 溶液 ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), HCl 溶液 ($0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

三、实验原理和技术

分光光度法测定物质的含量, 通常要经过取样、显色及测量等步骤。显色反应受多种因素的影响, 为了使被测离子全部转变为有色化合物, 且有稳定的吸收, 应当通过试验确定合适的测量波长、显色剂用量、显色时间、显色温度、溶液酸度及加入试剂的顺序等等。对一个完善的分析方法, 还必须考虑干扰离子的影响及排除方法, 参比溶液的选择以及被测成分符合比尔定律的浓度范围。本实验通过对邻二氮菲- Fe^{2+} 反应的几个基本条件实验, 研究分光光度测定条件的选择, 最后对样品植物组织总铁量进行测定。

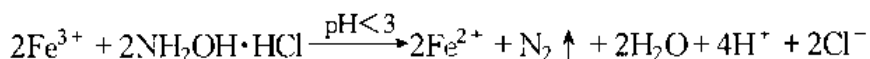
邻二氮菲也叫邻菲啰啉 (α -Phenanthroline, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$), 是测定微量铁 (II) 的灵敏度高的显色剂。在 $\text{pH}=2\sim9$ 的溶液中, 邻二氮菲与 Fe^{2+} 生成稳定的橙红色配合物:



该配合物 $\lg K_{\text{稳}} = 21.3$ (20°C), 在 508 nm 处有最大吸收, 摩尔吸光系数 $\epsilon_{508} = 1.1 \times 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。在 $\text{pH}=2\sim9$ 之间, 颜色深度与酸度无关, 且在还原剂存在的条件下,

颜色深度可保持数月不变, 试验证明, 相当于 Fe^{2+} 含量 40 倍的 Sn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 SiO_3^{2-} 和 20 倍的 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 、 VO_3^- 、 PO_4^{3-} 及 5 倍的 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 等均不干扰测定, 因此该法被广泛应用。当铁浓度在 $5.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以内时, 吸光度与 Fe^{2+} 浓度呈直线关系。

Fe^{3+} 与邻二氮菲能生成 1:3 淡蓝色配合物, $\lg K_{\text{稳}} = 14.1$, 因此在将 Fe^{2+} 显色前应预先用盐酸羟胺(或抗坏血酸、对苯二酚等还原性物质)将全部的 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 以测定总铁量。



四、操作步骤

1. 绘制吸收曲线并选择测量波长

移取 2.00 mL 标准铁溶液于 25 mL 比色管中, 加 0.5 mL 盐酸羟胺溶液, 摇匀, 放置 2 min 后, 加入 1.00 mL 邻二氮菲溶液和 2.0 mL NaAc 溶液, 并用水稀释至刻度, 摇匀。在分光光度计上, 以蒸馏水为参比在 440 nm 到 560 nm 波长范围内每隔 10 nm 测量一次吸光度, 其中在 500~520 nm 波长范围内每隔 5 nm 测一次。在坐标纸上以波长为横坐标、吸光度为纵坐标绘出吸收曲线。从吸收曲线上确定进行测定的适宜波长。

2. 显色浓度的影响

在 7 支 25 mL 比色管中各加 2.00 mL 铁标准溶液和 0.5 mL 盐酸羟胺溶液, 混匀。放置 2 min 后, 分别加入 0.20 mL、0.40 mL、0.60 mL、0.80 mL、1.00 mL、1.50 mL 和 2.00 mL 邻二氮菲溶液, 再各加入 2.0 mL NaAc 溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀。以蒸馏水为参比, 在选定波长下测定吸光度, 绘制吸光度—显色剂用量曲线, 并确定以后的实验中邻二氮菲溶液的用量。

3. 溶液 pH 值的影响

按表 IX-4 所示在 8 支比色管中加入相应试剂, 在加邻二氮菲前, 应摇匀放置 2 min。加完试剂后, 摇匀, 放置 15 min, 以蒸馏水为参比, 用选定波长测定吸光度, 并测相应溶液的 pH 值(若用酸度计测 pH 值, 需将吸收池中的溶液倒回比色管中, 以保证足够溶液以测 pH 值用)。最后绘出 A—pH 曲线, 确定测定的适宜 pH 值范围。

表 IX-4

编 号	1	2	3	4	5	6	7	8
加入试剂								
铁标准溶液/mL	2.00							
盐酸羟胺溶液/mL	0.5							
邻二氮菲溶液/mL	1.00							
$0.10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaOH/mL}$	0	5.0	5.5	6.0	12.0	12.8	13.2	18.0
蒸馏水	稀释至 25 mL							
吸光度 A								
pH 值								

4. 标准曲线的绘制

按表 IX-5 顺序配制铁标准系列并记录测量的数据(注意:加入盐酸羟胺后需摇匀,放置 2 min,再进行下一步操作),以空白液为参比,在选定波长下测定各溶液的吸光度。在坐标纸上以铁浓度($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)为横坐标、吸光度为纵坐标绘制标准曲线。

表 IX-5

项 目 \ 编 号	1	2	3	4	5	空白
铁标准溶液/mL	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	0.00
质量分数为 10% 的盐酸羟胺/mL	0.5					
质量分数为 0.20% 的邻二氮菲/mL	1.00					
$1.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaAc/mL	2.0					
蒸馏水	稀释至 25 mL 刻度					
吸光度 A						0
铁标准溶液浓度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1})$						0.00

5. 植物样品的测定

(1) 灰分液的制备

将植物组织烘干灰化,取干灰 0.5 g 左右(准确称至 0.001 g)于小烧杯中,加入 10 mL $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl,使灰分溶解,再加入 30 mL $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl,搅匀,抽滤,再用适量 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 洗涤烧杯和滤纸,合并滤液和洗液,最后用蒸馏水定容至 500 mL。

(2) 测定

在 2 支洁净的 25 mL 比色管中,分别加入 1.00 mL 灰分液和蒸馏水。再各加入 0.5 mL 盐酸羟胺,混匀,放置 2 min 后,各加入 1.00 mL 邻二氮菲溶液和 2.0 mL NaAc 溶液,用水稀释至 25 mL 刻度,摇匀。以试剂空白为参比,在选定波长下测定试液的吸光度 A,利用标准曲线计算植物组织灰分中铁的含量 $[\mu\text{g}\cdot(\text{g 干灰})^{-1}]$ 。

五、附注

(1) 加入 NaAc 是为了调节溶液的酸度在 $\text{pH}=4\sim 5$,使显色处于适宜的 pH 范围之内。酸度过高时,反应进行缓慢而色浅;酸度过低时, Fe^{2+} 水解。

(2) 进行波长条件测试时,每更换一次测定波长,均需重新用参比溶液调节透光率至 100% 后,再测定溶液的吸光度。

(3) 在测定溶液酸度影响时,NaOH 的加入量,应使各溶液 pH 值从小于 2 开始逐渐增加至 12 以上。如 NaOH 的加入量不合适,其加入量可以酌情调整到上述要求。

(4) 试剂中往往含有极微量的铁,因此在绘制标准曲线时,以空白液作为参比。而进行条件试验时,目的是比较某种条件对吸光度大小的影响,所以可以直接用蒸馏水作参比。

六、思考题

- (1) 邻二氮菲分光光度法测定铁的适宜条件是什么?
- (2) 测量吸光度时,为什么要用参比液,选择参比液的原则是什么?
- (3) 实验中加入盐酸羟胺和醋酸钠的作用是什么?能否用 NaOH 代替醋酸钠?
- (4) 试根据测试数据计算邻二氮菲亚铁溶液在 λ_{max} 处的摩尔吸光系数 ϵ 。

第十部分 综合性、设计性和研究性实验技术

概 述

综合性实验、设计性实验和研究性实验是为了进一步巩固学生的基本操作技能和所学的各种有关知识,进一步培养面向 21 世纪的学生所必备的综合运用所学知识和技能进行科学研究的能力。综合性实验是综合应用多种实验技术和方法来研究化合物的制备与反应、分离和分析、性能和结构测试等;设计性实验是要求学生运用已学过的知识,通过查阅文献,设计出具体实验方案,在指导教师认可后并在教师指导下完成实验;研究性实验是学生独立完成查阅文献,拟定实验方案,独立开展样品制备和性质测定,实验后除了要有产品外还应按小论文的形式撰写研究性实验报告,参照一般化学、化工杂志的论文格式,即应当包括题目、作者、提要(摘要)、关键词、实验内容、结果讨论、主要参考文献等栏目,使学生了解进行化学研究的一般程序,培养和提高学生的思维能力和独立开展化学研究工作的能力。

教师在设计性实验和研究性实验实施过程中始终起指导作用,对各实验都必须心中有数,为学生独立完成实验提供必要的软硬件支持。在审查学生制定的实验方案时,切不可忽略对安全性因素的审查。在实验过程中要观察和评价学生的操作技术正确与否,必要时及时予以纠正。要随时准备解答学生实验中出现的各种问题。总之,在充分体现学生的主体作用的同时,要充分发挥教师的主导作用。这样有利于培养和提高学生综合应用各种实验技术的能力,培养和训练学生的创新意识和能力,培养和提高学生思考问题、解决问题和独立工作的能力。

实验 71 二草酸合铜(Ⅱ)酸钾的制备和组成测定 (综合性实验)

一、目的要求

- (1) 熟练掌握无机制备的一些基本操作。
- (2) 了解配位滴定的原理和方法。
- (3) 熟练掌握容量分析的基本操作。

二、实验用品

1. 仪器

布氏漏斗、抽滤瓶、瓷坩埚、酸式滴定管、干燥器。

2. 药品

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (C.P.)、 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (C.P.)、 $\text{pH}=10$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 缓冲液、紫脲酸铵指示剂(饱和溶液)、 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准液、 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_4\text{Cl}$ 、 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 标准液、浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。

三、实验原理和技术

草酸钾和硫酸铜反应生成二草酸合铜(Ⅱ)酸钾,产物是一种蓝色晶体,在 150°C 失去结晶水,在 260°C 分解。虽可溶于温水,但会缓慢分解。

确定产物组成时,用质量分析法测定结晶水,用 EDTA 配位滴定法测铜含量,用高锰酸钾法测草酸根含量。

四、操作步骤

1. 二草酸合铜(Ⅱ)酸钾的制备

6 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶于 12 mL 90°C 的水中,18 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 90°C 的水中。在激烈搅拌下,将 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液迅速加入 CuSO_4 溶液中,冷至 10°C ,有沉淀析出。减压过滤,用 12~15 mL 冷水分 3 次洗涤沉淀,在 50°C 烘干产品。

2. 二草酸合铜(Ⅱ)酸钾的组成测定

(1) 结晶水的测定

将 2 个坩埚放入烘箱,在 150°C 时干燥 1 h,然后放入干燥器中冷却 0.5 h 后称重。同法再干燥 0.5 h,冷却,称重至恒重。

准确称取 2 份 0.5~0.6 g 产物,分别放入 2 个已恒重的坩埚中,放入烘箱,在 150°C 时干燥 1 h,然后放入干燥器中冷却 0.5 h 后称重。同法再干燥 0.5 h,冷却,称重至恒重。

根据称量结果,计算结晶水含量。

(2) Cu^{2+} 含量的测定

准确称取 0.17~0.19 g 产物,用 15 mL $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ - NH_4Cl 缓冲液($\text{pH}=10$)溶解,再稀释至 100 mL。以紫脲酸铵作指示剂,用 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{EDTA}$ 标准溶液滴定,当溶液由亮黄色变至紫色时即为终点。

根据滴定结果,计算 Cu^{2+} 的含量。

(3) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的测定

准确称取 0.21~0.23 g 产物,用 2 mL 浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶解后,再加入 22 mL $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液,此时会有淡蓝色沉淀出现,稀释至 100 mL。水浴加热至 $75\sim 85^\circ\text{C}$,趁热用 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定,直到溶液出现微红色(在 1 min 内不褪)即为终点。沉淀在滴定过程中逐渐消失。

根据滴定结果,计算 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的含量。

根据以上计算结果,进而求算产物的化学式。

3. 扩展实验

在测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量时,加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液后有沉淀出现。请自行设计实验,先定性检定这沉淀为何物,再进而确定这沉淀的组成。

五、附注

(1) 扩展实验部分可在开放实验室选做。

(2) 测定 Cu^{2+} 含量时, 所用 $\text{pH}=10$ 的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲溶液有两种配制方法, 本实验要用 NH_4^+ 浓度较大的一种配制法, 即按 $2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_4\text{Cl}:1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}=1:1$ 配制, 否则生成的 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 过多, 使终点变色不明显。

六、思考题

(1) 在测定 Cu^{2+} 含量时, 加入的 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{Cl}$ 缓冲液的 pH 值不等于 10, 对滴定有何影响? 为什么?

(2) 除用 EDTA 测定 Cu^{2+} 的含量外, 还有哪些方法能测 Cu^{2+} 的含量?

(3) 在测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量时, 对溶液的酸度、温度有何要求? 为什么?

实验 72 含铬废水的处理 (综合性实验)

一、目的要求

(1) 了解用铁氧体法处理含铬废水的基本原理和方法。

(2) 综合学习加热、溶液配制、酸碱滴定和固、液分离等基本操作以及目视比色的检验方法。

二、实验用品

1. 仪器

碱式滴定管、移液管、吸量管(5 mL)、蒸发皿、布氏漏斗、抽滤瓶、比色管(25 mL, 5 支)、烧杯(100 mL、250 mL、400 mL)、锥形瓶(250 mL, 2 个)、磁铁(或电磁铁 40 V, 0.5~1 A)(公用)。

2. 药品

$3\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $6\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 、 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{BaCl}_2$ 、 $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (固)、 $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液、 $0.05\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液、 $\text{H}_2\text{SO}_4-\text{H}_3\text{PO}_4$ 混合酸(浓 H_2SO_4 : 浓 H_3PO_4 : $\text{H}_2\text{O}=15:15:70$ (体积比)、质量分数为 3% 的 H_2O_2 (新配制, 贮于棕色瓶)、质量分数为 1% 的二苯胺磺酸钠指示剂、二苯基碳酰二肼溶液、含铬废水。

三、实验原理和技术

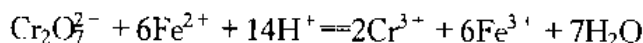
铬(VI)是毒性较强的元素之一。电镀等工业废水中的含铬(主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 或 CrO_4^{2-} 形式存在)量一般每升从几毫克到千余毫克。若不予以处理而排放, 将会对环境造成严重污染。

处理含铬废水的方法很多, 本实验采用铁氧体法。所谓铁氧体是指铁离子及其他金属离子所组成的复合氧化物, 也即具有磁性的 Fe_3O_4 中的铁离子 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} , 部分地被离

子半径与其相近的其他金属离子 M^{3+} 或 M^{2+} (如 Cr^{3+} 、 Mn^{2+} 等) 所取代, 而形成以铁为主体的化合物, 可用化学式 $M_xFe_{(3-x)}O_4$ 表示。以 Cr^{3+} 为例, 则可写成 $Cr_xFe_{(3-x)}O_4$ 或 $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe_{(1-x)}^{3+}Cr_x^{3+}]O_4$ 。铁氧体具有良好的磁性。

1. 铁氧体法的基本原理

铁氧体法处理含铬废水的基本原理是使含铬废水中的 $Cr_2O_7^{2-}$ (或 CrO_4^{2-}) 在酸性条件下与过量还原剂硫酸亚铁 $FeSO_4$ 作用生成 Cr^{3+} 与 Fe^{3+} , 其反应式为



然后加入适量碱液, 调节溶液的 pH 值, 并在适当的温度下, 加少量 H_2O_2 或通入空气搅拌, 将溶液中一部分过量的 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} , 而使 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 成适当比例, 并以氢氧化物 $Fe(OH)_3$ 、 $Fe(OH)_2$ 、 $Cr(OH)_3$ 形式沉淀共同析出。沉淀物经脱水等处理后, 可得组成符合铁氧体组成的复合氧化物。

2. $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 与 CrO_3 用量比例的估算

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 加入量的一部分是用来还原废水中的 $Cr_2O_7^{2-}$ (或 CrO_4^{2-})。根据以上反应式中 $Cr_2O_7^{2-}$ 与 Fe^{2+} 的化学计量关系可求得 CrO_3 与 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 反应所需物质的量的比值。

$$\begin{aligned} m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} / m_{CrO_3} &= 3M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} / M_{CrO_3} \\ &= 3 \times 278 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 8.34 \end{aligned} \quad (\text{X-1})$$

式中, m_{CrO_3} 为含铬废水中 CrO_3 的质量, g; M_{CrO_3} 为 CrO_3 的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}$ 为 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的质量, g; $M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O}$ 为 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 加入量的另一部分是用于提供形成铁氧体所需要的 Fe^{2+} 。根据铁氧体的化学式 $Fe^{3+}[Fe^{2+}Fe_{(1-x)}^{3+}Cr_x^{3+}]O_4$ 可知, 2 mol M^{3+} (包括 Fe^{3+} 及 Cr^{3+}) 需要 1 mol Fe^{2+} 。根据以上反应式可知 $\frac{1}{2}$ mol $Cr_2O_7^{2-}$ (或 1 mol CrO_3) 反应物能生成 1 mol Cr^{3+} 和 3 mol Fe^{3+} , 即共得 4 mol M^{3+} , 需要 2 mol Fe^{2+} (或 2 mol $FeSO_4 \cdot 7H_2O$)。因此, 反应后生成的 M^{3+} (此处仍以起始的 CrO_3 来表示 M^{3+}) 在形成铁氧体组成时, 与 Fe^{2+} (或 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$) 的相应物质的量的关系可表达如下:

$$\begin{aligned} m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} / m_{CrO_3} &= 2M_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} / M_{CrO_3} \\ &= 2 \times 278 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} / 100 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \\ &= 5.56 \end{aligned} \quad (\text{X-2})$$

总计式(X-1)和式(X-2)的相应物质用量关系, 可得

$$m_{FeSO_4 \cdot 7H_2O} / m_{CrO_3} = 8.34 + 5.56 = 13.90$$

这就是说, 在用铁氧体法处理含铬废水时, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的加入量应为废水中 CrO_3 含量的 13.90 倍。

但上述计算中, 尚未考虑与氧化剂 H_2O_2 作用的 Fe^{2+} 以及与此反应相应的产物 Fe^{3+} 在组成铁氧体时所另需要的 Fe^{2+} , 而这部分 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的加入量难以确切计算。

再考虑废水中杂质离子的影响与硫酸亚铁纯度等因素, 因此 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的实际用量

显然还要大一些。试验表明,一般以取 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的加入量为废水中 CrO_3 含量的 16 倍为宜。

四、操作步骤

1. 含铬废水中 Cr(VI) 含量的测定

用移液管量取 25.00 mL 含铬废水置于锥形瓶中,依次加入 10 mL $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 混合酸、30 mL 去离子水和 4 滴二苯胺磺酸钠指示剂,摇匀。用 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 标准溶液滴定至溶液刚由红色变到绿色,即达到滴定终点。同上操作,再滴定一次(按分析要求,两次滴定相差应不大于 0.15 mL)。记录用去的 Fe^{2+} 溶液体积。然后根据反应式求得废水中 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的浓度。

2. 含铬废水的处理

(1) Cr(VI) (主要以 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 形式存在)的还原

量取 100 mL 含铬废水,置于 250 mL 烧杯中。按上述测定结果,求得含铬废水中所含 CrO_3 的质量。再估算所需 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体的质量为 CrO_3 质量的 16 倍。用台平称量后,加到含铬废水中,不断搅拌。待晶体溶解后,逐滴加入 $3\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 溶液(边加边搅拌),直至溶液的 pH 值约为 1,此时溶液呈亮绿色。

(2) 氢氧化物沉淀的形成

往上述溶液中再逐滴加入 $6\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液,调节溶液的 pH 值到约为 8。然后将溶液加热至 70°C 左右,在不断搅拌下滴加 6~10 滴质量分数为 3% 的 H_2O_2 。冷却静置,使 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 所形成的氢氧化物沉降。

3. 处理后水质的检验

(1) 系列比色用的标准 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液的配制

用吸量管分别量取 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 各置于 50 mL 容量瓶中,然后往每一个容量瓶中加入约 30 mL 去离子水和 2.5 mL 二苯基碳酰二肼溶液,最后用去离子水稀释至刻度,摇匀。

(2) 处理后水中 Cr(VI) 含量的检验

将本实验内容 2 (2) 中的清液部分进行过滤。往 50 mL 容量瓶中加入 2.5 mL 二苯基碳酰二肼溶液,再加入上述滤液至刻度,摇匀。然后将该溶液移至比色管中,并用滴管调节液面至标线。用同样操作方法,将上述已配好的系列 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液置于各比色管中,进行目视比色,以确定处理后的水中 Cr(VI) 含量。

4. 氢氧化物沉淀的处理及其磁性的检验

将氢氧化物沉淀用去离子水洗涤数次,然后将沉淀物转移到蒸发皿中,用小火加热,蒸发至干。待冷却后,将沉淀物均匀地摊在干净的白纸上,另用纸将磁铁(或电磁铁)紧紧裹住,然后与沉淀物接触,检验沉淀物的磁性。

五、附注

(1) $0.01\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液的配制。将重铬酸钾(分析试剂)在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的烘箱中干燥 2 h,待冷却后,准确称取 0.141 g,溶于少量去离子水中,然后移到 500 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。再将该溶液准确稀释 10 倍。该溶液中的 Cr(VI) 含量为

$10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(2) 硫酸亚铁铵标准溶液用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液按本实验内容 1 的方法进行标定。

(3) 二苯基碳酰二肼溶液的配制。称取 0.1 g 二苯基碳酰二肼 (又称为二苯氨基脲), 加入 50 mL 质量分数为 95% 的乙醇溶液, 待溶解后, 再加入 $200 \text{ mL } 2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ 溶液, 摇匀。贮存于棕色瓶。最好随配随用。

(4) 本实验可称取 $1.4 \sim 1.5 \text{ g } \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶于 1000 mL 去离子水中, 代替工业含铬废水。

(5) 我国规定工业排放废水中 Cr(VI) 含量应小于 $0.5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 饮用水中 Cr(VI) 含量应小于 $0.05 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

六、思考题

本实验中溶液的 pH 值是如何控制的? 若在实验过程中加酸或加碱或加 H_2O_2 的量过多或过少, 将会产生哪些不良影响?

实验 73 废定影液中金属银的回收 (综合性实验)

一、目的要求

- (1) 了解从废定影液中回收金属银的原理和方法。
- (2) 系统地学习各种加热以及液体与固体的分离等基本操作。

二、实验用品

1. 仪器

酒精喷灯(或煤气灯)、有柄蒸发皿(250 mL)、坩埚、布氏漏斗、抽滤瓶、电动离心机(公用)、高温炉(公用)。

2. 药品

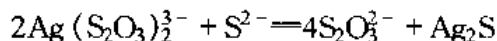
硼砂 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (固)、 Na_2CO_3 (固)、 NaNO_3 (固)、 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 。

三、实验原理和技术

处理各种黑白或彩色胶卷所用的定影液的组成虽然不尽相同, 但却含有大量的硫代硫酸钠, 通常还含有少量亚硫酸钠、硫酸铝钾和醋酸等。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 能使未感光的 AgBr 溶解而生成可溶性的配合物 $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ 。

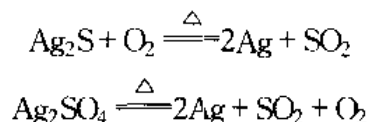
从废定影液中回收金属银不仅可获得金属银, 降低生产费用, 而且还可消除排放废液时银(Ag^+)对环境的污染。目前从废定影液中回收金属银的一般方法有硫化物沉淀法、金属置换法和电解法等。

本实验采用传统的硫化物沉淀法从废定影液中回收银, 它有操作方便、回收较完全的特点。往废定影液中加入适量的 Na_2S 溶液, 可使银以硫化物的形式沉淀析出:



沉淀中夹杂的可溶性杂质可用去离子水洗涤除去, 而由 Na_2S 可能带入的单质硫以及

废定影液中的其他难溶性杂质,则可通过与硝酸钠共热,使之转化为可溶性硫酸盐等,并经进一步洗涤除去。最后所得的 Ag_2S 沉淀在碳酸钠和硼砂等助熔剂存在下,经高温灼烧即可得金属银。其主要反应式为



四、操作步骤

1. 硫化银沉淀的生成和分离

量取约 400 mL 废定影液,置于烧杯中,边搅拌边滴加 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ Na_2S 溶液,直至不再出现沉淀为止。要知道溶液中 $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ 是否已全部转化为 Ag_2S 沉淀,可取少量混有沉淀的溶液经离心分离后,往清液中再加几滴 Na_2S 溶液来检验。

沉淀经减压过滤,用去离子水洗涤至滤液呈中性。将沉淀连同滤纸放入有柄蒸发皿中,用小火将沉淀烘干。

2. 硫化银沉淀的处理

用玻璃棒将冷却后的沉淀从滤纸上转移到已预先称量过的坩埚中,称量之。然后往沉淀中加入 NaNO_3 固体(沉淀与 NaNO_3 的质量比约为 1:0.7)。拌匀后在酒精喷灯火焰上小心灼烧,至不再生成棕色 NO_2 气体为止。冷却后,往坩埚中加入少量去离子水,搅拌,尽量使固体混合物溶解。然后过滤(使用定量滤纸),用去离子水充分洗涤固体残渣。

3. 银的提取

将固体残渣连同滤纸用小火烘干。加入少量 Na_2CO_3 和 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 固体混合物(此两物质按质量比 1:1 混合),拌匀后放回坩埚中,再放入 $950\sim 1000^\circ\text{C}$ 高温炉内加热 2 min 左右。趁热细心倾出坩埚内上层熔渣,下层即为金属银。冷却后称重。

五、思考题

- (1) 沉淀与 NaNO_3 固体在共热前后的两次洗涤目的有何不同?
- (2) 如果欲回收使用废定影液,在回收金属银的操作中应注意什么?

实验 74 肉桂皮中香精油的提取和鉴定(综合性实验)

一、目的要求

- (1) 掌握水蒸气蒸馏基本操作,学习分离提取肉桂皮中的香精油及天然产物分离的基本方法。
- (2) 系统训练利用现代分析仪器(IR、NMR、MS 等)测定香精油主要成分的结构。

二、实验用品

1. 仪器

水蒸气蒸馏装置、分液漏斗、蒸馏装置、薄层层析装置、层析柱、IR、NMR、MS。

2. 药品

二氯甲烷、无水硫酸钠、石油醚、丙酮、硅胶 G、硅胶 (200~300 目)。

三、实验原理和技术

肉桂(Cinnamomum Cassia Presl)的皮用常法水蒸气蒸馏提取可得 1%~2% 的香精油, 用过热水蒸气蒸馏或加盐酸水蒸气蒸馏法可得 5.8% 的香精油。肉桂皮所含香精油的主要成分可借助现代测试方法(IR、UV、NMR、MS)确定其结构

四、操作步骤

1. 香精油的分离提取

用 500 mL 圆底烧瓶装成一套水蒸气蒸馏装置。将 50 g 磨细(粒度 ≥ 50 目)的肉桂皮粉置于该瓶中, 加入 200 mL 热水, 把它与水蒸气发生器相连, 通蒸气使其保持稳定的蒸馏, 收集馏出液。待馏出液无油状物时再蒸 10 min, 共收集馏出液约 300 mL, 停止蒸馏。

将馏出液置于分液漏斗中, 以 2×50 mL 二氯甲烷萃取, 弃去水相。将有机相合并, 用少量无水硫酸钠干燥 2 h, 用玻璃棉漏斗滤去干燥剂, 滤液在蒸汽浴上蒸馏, 除去大部分溶剂后, 残留的液体转移到已称重的小瓶中, 在蒸汽浴上继续小心加热, 至溶剂全部除去为止。擦干瓶外壁, 称重, 记录并计算肉桂皮中香精油的收率。

2. 层析法提取主要成分

将步骤 1 所得的香精油用薄层层析(硅胶 G 板, 石油醚:丙酮 = 10:1 展开, 体积分数 1% H_2SO_4 -乙醇喷雾显色)进行分离, 当观察到两个主要斑点(一个深蓝, 一个紫色)完全分开时, 该条件可作为进行柱层析分离的条件, 用与其类似的方法进行柱层析分离, 柱长 20 cm, 直径 2 cm; 吸附剂: 硅胶(200~300 目), 填料高度 15 cm。

操作方法: 干法装柱, 不断轻敲柱壁使硅胶装紧。加入洗脱剂(石油醚:丙酮 = 100:2), 开启出口旋塞, 使溶剂流过, 要尽可能地将空气泡赶尽。当溶剂面恰至柱顶硅胶面时, 关闭出口旋塞。将步骤 1 所提取样品拌和硅胶后加入柱顶, 压紧并盖一层细砂, 加入洗脱剂, 同时开启出口旋塞, 收集流出液, 每份约 10 mL。用薄层层析对照检查, 把 R_f 值相同的组分合并, 顺序得到 A、B、C 三组分。A 量少, 弃去。B、C 分别蒸去溶剂, B 得到黄色油状物, C 为无色晶体。

3. 肉桂香精油中主要成分的结构测定

(1) 将步骤 2 所得的化合物 B 进行 MS、IR、 ^1H NMR 谱测定, 结果如下:

MS 谱: m/z 132 M^+ (98%), 131 $[\text{M}-1]^+$ (100%), 103 $[\text{M}-\text{CHO}]^+$ (50%), 77 $[\text{M}-\text{CH}=\text{CHCHO}]^+$ (40%)。

IR 谱: cm^{-1} 3060 (m), 3040 (m) (Ar-H), 2820 和 2740 ($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$), 1680 ($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$), 1630 ($\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagdown \end{array}$), 970 (s) 是反式双键的特征, 1500、740、690 为苯环单取代。

^1H NMR 谱: δ (10°) 9.67 (1H, d, $J=8$ Hz), 7.45 (6H, m), 6.56 (1H, q, $J_1=8$ Hz, $J_2=16$ Hz) (提示: 由 6.56 处 1 个氢的四重峰可知, 7.45 为单取代苯 5 个氢及

双键 1 个氢(双峰)的加合, 后者的耦合常数为 16 Hz)

根据实验结果, 确定 B 的结构。

(2) 测定步骤 2 所得的化合物 C 的熔点, 并进行 MS、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、IR 谱测定, 结果如下:

mp: $70 \sim 71^\circ\text{C}$

MS 谱: m/z 146 M^+ (76%), 118 $[\text{M}-\text{CO}]^+$ (100%), 90 $[\text{M}-2\text{CO}]^+$ (43%), 89 (35%)。

^1H NMR 谱: δ (10^{-6}) 7.82 (1H, d, $J=10.1\text{Hz}$), 7.42 (4H, m), 6.49 (1H, d, $J=10\text{Hz}$)。

^{13}C NMR 谱: 160.4, 153.8, 143.4, 131.7, 127.9, 124.3, 118.7, 116.5, 116.4。

根据实验结果, 确定 C 的结构。

五、附注

为缩短实验时间和提高分离效率, 可用加压柱层析。方法是在柱顶端接分液漏斗, 其上口与恒压气瓶连接, 气瓶出口压力为 $60 \sim 80\text{kPa}$ (切勿过高), 所有接口应严密、牢固。加入被分离样品后漏斗中加足洗脱剂, 开启漏斗及柱下端旋塞, 慢慢打开压力气瓶, 用与常压柱层析相同的方法收集流出液。

六、思考题

(1) 化合物 B、C 的分子离子峰均为偶数, 这在判断化合物的元素组成时有何意义? 写出 B、C 质谱碎裂式。

(2) 结合 B、C 的 ^1H NMR 的解析, 试述耦合常数在构型确定方面的应用。

实验 75 氯化镍氨的制备、组成分析及物性测定 (综合性实验)

一、目的要求

- (1) 综合训练无机制备和定量分析的常规操作。
- (2) 了解并掌握某些物性的测试方法。

二、实验用品

1. 仪器

G_3 玻璃坩埚、抽滤瓶、干燥器、酸式滴定管、DDS-11A 型电导率仪、古埃磁天平、751 型分光光度计、2D-2 型自动电位滴定仪。

2. 药品

镍片(或镍粉)、浓 HNO_3 、 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HNO_3 、浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4\text{Cl}$ 混合液(每 100 mL 浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 中含 30 g NH_4Cl)、乙醇、乙醚、质量分数为 1% 的二乙酰二肟, 质量分数为 0.1% 的 AgNO_3 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准 HCl 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准 NaOH 、 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 标准 AgNO_3 、质量分数为 5% 的 K_2CrO_4 。

三、实验原理和技术

以镍为原料,先制备硝酸镍,再以此为原料制备氯化镍氨。

氯化镍氨溶于水后,可与二乙酰二肟生成很稳定的红色螯合物沉淀。将沉淀烘干,称重,即可测出 Ni^{2+} 的含量,用返滴定法测 NH_3 量,莫尔法测 Cl^- 量。

电导法是测定配离子电荷的一种常用方法。对能全部离解的配合物,在极稀溶液中离解出一定数量的离子,测定它们的摩尔电导 Λ_m , 取其上、下限的平均值。由此数值范围来确定其离子数,从而可确定配离子的电荷数。对离解为配离子和一价离子的配合物,在 25°C 时,测定浓度为 $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 溶液的摩尔电导,其实验规律是:

离子数	2	3	4	5
摩尔电导 ($\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	0.0100	0.0250	0.0400	0.0500

根据组成分析和配离子电荷的测定,能确定配合物的化学式。

通过磁化率的测定,可知道中心离子 Ni^{2+} 的 d 电子组态及该配合物的磁性。

通过测定配合物的电子光谱,可计算分裂能 Δ 值。不同 d 电子和不同构型的配合物的电子光谱是不同的,因此,计算分裂能 Δ 值的方法也不同。对 d^2 、 d^3 、 d^7 、 d^8 电子的电子光谱都有 3 个吸收峰,其中八面体中的 d^3 、 d^8 和四面体中的 d^2 、 d^7 电子,由最大波长的吸收峰位置的波长来计算 Δ 值。

四、操作步骤

1. $\text{NiCl}_2(\text{NH}_3)_y$ 的制备

在 6 g 镍片中,分批加入 26 mL 浓 HNO_3 , 水浴加热(在通风橱中进行)。视反应情况,再补加 5~10 mL 浓 HNO_3 。待镍片近于全部溶解后,用倾泻法将溶液转移至另一烧杯中,并在冰盐浴中冷却。慢慢加入 40 mL 浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至沉淀完全(此时溶液的绿色变得很淡,或近于无色)。减压过滤,并用 5 mL 冷却过的浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 洗涤沉淀(分 3 次),沉淀呈蓝紫色。

将所得的潮湿沉淀溶于 40 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中,并用冰盐浴冷却,然后慢慢加入 120 mL $\text{NH}_3 - \text{NH}_4\text{Cl}$ 混合液,减压过滤,依次用浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、乙醇、乙醚洗涤沉淀,并置于空气中干燥。称重后,保存待用。

2. 组成分析

(1) Ni^{2+} 含量的测定

将 G_3 玻璃坩埚放入烘箱,在 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ 之间烘 1 h,取出放入干燥器内冷却 30 min 后称重。同法,再烘 30 min,冷却,称量至恒重。

准确称取 0.14~0.16 g 产物,溶于 100 mL 水中。水浴加热至 $70 \sim 80^\circ\text{C}$,慢慢加入 10~15 mL 质量分数为 1% 的二乙酰二肟乙醇溶液,再滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 使溶液 $\text{pH} = 8 \sim 9$,在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 水浴上保温 1 h。用已恒量的 G_3 玻璃坩埚过滤,用 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 的热水洗涤沉淀,直至滤液中不再有 Cl^- 为止。将装有沉淀的坩埚放入烘箱,在 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ 烘干约 1 h,取出放入干燥器内冷却 30 min 后称重,同法再烘 30 min,称量至恒重。

按下式计算 Ni^{2+} 含量:

$$\text{Ni}^{2+} \% = \frac{\text{沉淀质量} \times 0.2032 \times 100}{\text{试样质量}}$$

式中, 0.2032 是二乙酰二肟镍换算成镍的质量因数。

(2) NH_3 含量的测定

准确称取 0.17~0.19 g 产物, 准确加入 30~35 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液, 用 pH 滴定法测定剩余的 HCl。用作图法求出剩余的 HCl 量, 进而求得 NH_3 含量。

(3) Cl^- 含量的测定

准确称取 0.28~0.29 g 产物, 加入 3 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HNO_3 溶液和 25 mL 水。溶解后, 用 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液调节溶液的 $\text{pH} = 6.5 \sim 10.5$ 。加入 1 mL 质量分数为 5% 的 K_2CrO_4 溶液作指示剂, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 标准溶液滴定至刚好出现浅红色浑浊为终点。

按下式计算 Cl^- 含量:

$$\text{Cl}^- \% = \frac{c \times V \times 35.45 \times 100}{1000 \times \text{试样质量}}$$

式中, V 为 AgNO_3 溶液的体积, mL; c 为 AgNO_3 溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

(4) 产物离解类型的确定

配制稀度分别为 128、256、512、1024 的产物溶液 (稀度为浓度的倒数, 表示溶液的稀释程度)。用 DDS-11A 型电导率仪测溶液的电导率 κ , 并按 $\Delta_m = \kappa \times 10^{-3} / c$ 计算摩尔电导。式中 $1/c$ 是稀度。

3. 物性测定

(1) 磁化率的测定

用古埃磁天平测定产物的磁化率。测试条件如下: 在励磁电流 6.5 A 的条件下测定。

(2) 产物电子光谱的测定

取 0.5 g 产物溶于 50 mL $1.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液中, 以蒸馏水为参比液, 用 1 cm 带盖的比色皿, 在 751 型分光光度计的整个波长范围内, 每隔 10 nm 测一次吸光度。

五、数据处理

(1) 根据组成分析的实验结果, 确定产物 $\text{NiCl}_x(\text{NH}_3)_y$ 中的 x 、 y 。

组分含量:	$\text{Ni}^{2+} \%$	$\text{NH}_3 \%$	$\text{Cl}^- \%$
理论值:	25.32	44.08	30.59

(2) 根据离解类型测定结果, 确定配离子的电荷和产物的化学式。摩尔电导文献值: $0.0250 \text{ S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(3) 根据测得的磁化率计算磁矩, 并确定 Ni^{2+} 的外层电子结构。磁矩文献值: $2.83 \mu_{\text{B}}$ 。

(4) 根据测得的吸光度, 作吸光度—波长曲线, 在图上找出最大波长的吸收峰位置的波长, 用下式计算分裂能:

$$\Delta = 1/\lambda \times 10^7 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

分裂能文献值: 10800 cm^{-1} 。

六、附注

对八面体配合物，用磁矩的数据只能区别 d^4 至 d^7 的高自旋、低自旋配合物。对 d^1 、 d^2 、 d^3 、 d^8 、 d^9 却不能区别。

d 电子数	高自旋配合物	低自旋配合物
1	↑	↑
2	↑ ↑	↑ ↑
3	↑ ↑ ↑	↑ ↑ ↑
4	↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑ ↑
5	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑
6	↑↓ ↑ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓
7	↑↓ ↑↓ ↑ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑
8	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑ ↑
9	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑	↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑↓ ↑

从上表中可知，只有当 d 电子数是 4、5、6、7 时，高自旋配合物为 sp^3d^2 构型，低自旋配合物为 d^2sp^3 构型，二者的不成对 d 电子有区别，因而磁矩也有区别。而当 d 电子数为 1、2、3、8、9 时，二者的不成对电子数相同，磁矩也相同，因而不能用磁矩来区别这两种配合物。对 Ni^{2+} 来说，它具有 8 个 d 电子，只能是 sp^3d^2 构型，所以它的八面体配合物是顺磁性的。

七、思考题

- (1) 在什么条件下沉淀 Ni^{2+} 最适当？
- (2) 洗涤二乙酰二肟镍时，为什么不用冷水或高于 50°C 的热水洗？
- (3) 在测 Cl^- 含量时， K_2CrO_4 浓度、溶液的酸度对分析结果有何影响？合适的条件是什么？
- (4) 根据组成分析确定的 Cl^- 和 NH_3 的个数，配制 250.0 mL 稀度为 128 的溶液，所需 $NiCl_x(NH_3)_y$ 的量是多少？

实验 76 磷酸二氢钠和磷酸氢钠混合物中各组分的测定（设计性实验）

一、目的要求

- (1) 查阅有关资料，并运用已学过的酸碱滴定法基本原理，自行设计一种多元酸盐的测定方法。
- (2) 了解多元酸盐滴定终点误差的计算及选择指示剂的方法。

二、实验用品

试样溶液（由 $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ 和 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 配制）、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液、无水碳酸钠（A.R.）、邻苯二甲酸氢钾（A.R.）、质

量分数为 0.1% 的百里酚酞乙醇溶液、酚酞-百里酚酞混合指示剂（质量分数为 0.1% 的酚酞乙醇溶液:质量分数为 0.1% 的百里酚酞乙醇溶液 = 1:1）、质量分数为 0.1% 的溴甲酚绿乙醇溶液、溴甲酚绿-甲基橙混合指示剂（质量分数为 0.1% 的溴甲酚绿乙醇溶液:质量分数为 0.02% 的甲基橙水溶液 = 1:1）。

三、实验原理和技术

可溶性的多元酸盐如 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 混合物溶液，由于它们系两性物质，因此在一定条件下，用指示剂指示终点，既可以用 HCl 又可以用 NaOH 溶液滴定，分别测定它们的含量。

提示 1 判别试样中两组分能否分别准确滴定。

被测物质	滴定剂	判别式	能否准确滴定
NaH_2PO_4	NaOH		
	HCl		
Na_2HPO_4	NaOH		
	HCl		

提示 2 计算滴定 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 时化学计量点的 pH 值，根据计量点的 pH 值分别选择两种指示剂计算终点误差，并加以比较。

被测物质	滴定剂	指示剂	$\text{p}K_{\text{Ino}}$	TE %
NaH_2PO_4				
Na_2HPO_4				

四、操作步骤

(1) 根据所查资料，综合运用酸碱滴定法的原理，设计出测定方法（包括实验目的、原理、步骤，试剂的规格、用量与配制，滴定终点颜色的变化，计算公式等），经指导教师审阅后进行实验。

(2) 测定 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 时，分别选用一至两种指示剂，用酸或碱标准溶液进行滴定，计算其质量浓度 ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)。指示剂的用量需根据滴定液的体积和实际观察效果确定。变色不明显的指示剂，可以使用酸度计帮助准确判断终点。

五、结果与讨论

(1) 根据实验结果，总结自己设计的测定方法的优缺点，提出改进意见。

(2) 通过实验, 你认为在酸碱滴定中选择指示剂需考虑哪些因素?

六、思考题

(1) 多元酸盐进行分步滴定的条件是什么?

(2) Na_3PO_4 与 NaH_2PO_4 能否组成一多元酸盐的混合溶液, 为什么?

(3) 在什么条件下可用双指示剂法进行多元酸盐的滴定?

(4) 为什么在混合物中 NaH_2PO_4 和 Na_2HPO_4 两者浓度相近时, 指示剂变色不明显, 而两者浓度相差稍大时变色敏锐?

实验 77 萘在环己烷和甲苯中溶解度的测定 (设计性实验)

一、目的要求

测定萘在环己烷及甲苯中的溶解度, 求萘在其饱和溶液中的微分溶解热, 讨论体系的理想性质。

二、实验原理和技术

根据理想溶液的定义:

$$\mu_2(l) = \mu_2^\circ(l)(T, P) + RT \ln x_2 \quad (\text{X-3})$$

当固体溶质与溶液达成平衡时, 有

$\mu_2(l) = \mu_2^\circ(s)$, 则式(X-3)可写成

$$\mu_2^\circ(s) = \mu_2^\circ(l)(T, P) + RT \ln x_2$$

或

$$RT \ln x_2 = G_2^\circ(s) - G_2^\circ(l) = \Delta G_{f,2}^\circ \quad (\text{X-4})$$

式中, $\Delta G_{f,2}^\circ$ 为在熔点 T_0 时的标准吉氏函数变化。

根据 Gibbs-Helmholtz 公式:

$$\left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = - \frac{\Delta H}{T^2}$$

微分式(X-4), 得

$$\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(2)}{RT^2} \quad (\text{X-5})$$

式中, $\Delta_{\text{fus}} H_m(2)$ 为纯溶质在其熔点 T_0 时的摩尔熔化热。若温度改变不大, $\Delta_{\text{fus}} H_m(2)$ 可以看成与温度无关, 积分式(X-5), 得

$$\ln x_2 = - \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(2)}{RT} + \text{常数} \quad (\text{X-6})$$

或

$$\ln x_2 = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(2)(T - T_0)}{RT_0 T} \quad (\text{X-7})$$

式中, x_2 (以物质的量分数计算) 为在 T 温度下的固体溶解度。

对于非理想溶液,

$$\frac{\partial \ln x_2 \gamma_2}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(2)}{RT^2} \quad (\text{X-8})$$

γ_2 为溶质的活度系数。一般来说, 活度系数与温度和浓度有关, 式(X-8)写成

$$\frac{\partial \ln x_2}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial T} = \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(2)}{RT^2}$$

根据相律, 在压力不变情况下, 只有一个自由度, 可选 x_2 或 T , 则

$$\begin{aligned} \frac{\partial \ln x_2}{\partial T} + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_2} \cdot \frac{d \ln x_2}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(2)}{RT^2} \\ \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_2}\right) \frac{d \ln x_2}{dT} &= \frac{\Delta_{\text{fus}} H_m(2)}{RT^2} \end{aligned}$$

定义:

$$\frac{d \ln x_2}{dT} = \frac{\Delta H_{\text{D,S}}}{RT^2} \quad (\text{X-9})$$

式中, $\Delta H_{\text{D,S}}$ 称为饱和点下溶质的微分溶解热, 其物理意义为向大量的饱和溶液中(其浓度为 x_2)溶入 1 mol 溶质而又不改变溶液的浓度时所吸收的热量。

由此得到 $\Delta H_{\text{D,S}}$ 和 $\Delta_{\text{fus}} H_m(2)$ 的关系:

$$\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial \ln x_2}\right) \Delta H_{\text{D,S}} = \Delta_{\text{fus}} H_m(2)$$

若体系是理想的, 饱和点下溶质的微分溶解热就是摩尔熔化热。因此, 作 $\ln x_2$ 对 $1/T$ 图, 可得一直线, 由直线的斜率可求饱和点下溶质的微分溶解热。

由所测得各体系的微分溶解热与固体摩尔熔化热比较, 可以讨论所研究体系的理想性质。

三、操作步骤

查阅有关资料, 认真推敲实验原理, 设计一个实验测定不同温度 T 时的 x_2 。

可以参考本教材或其他教材所安排的实验设备及实验方法, 也可以根据溶解度的定义设计实验。要求提出详细的实验方案(包括所需仪器、实验步骤、每一步骤的具体条件、试剂用量等)。经指导教师审阅后进行实验。

四、结果与讨论

- (1) 将实验结果列成表格, 作 $\ln x_2$ 对 $1/T$ 图, 求出饱和点下溶质的微分溶解热。
- (2) 写出完整的实验报告(包括目的、原理、步骤、实验结果及数据处理、结果讨论等)。
- (3) 分析实验方案的优缺点, 提出改进实验步骤、提高实验准确度的方法。
- (4) 用计算机拟合实验结果并作误差分析。

五、思考题

所得萘在饱和点下微分溶解热是否作近似处理? 若要求测定某一指定温度下的溶解

热,需做哪些工作?

实验 78 乙酸丁酯的合成及纯化(设计性实验)

一、目的要求

(1) 查阅有关资料,运用已学过的酯化反应的原理以及液体分离、洗涤、干燥等实验技术,自行设计一个用乙酸与丁醇及酸性催化剂为原料制备乙酸丁酯的实验方案。

(2) 掌握酯化回流脱水实验技术。

二、实验用品

1. 仪器

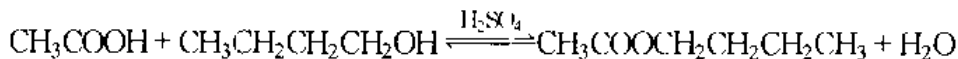
回流装置、蒸馏装置、分水器、分液漏斗。

2. 药品

冰醋酸、正丁醇、浓 H_2SO_4 、苯、甲苯、碳酸钠溶液、无水硫酸镁。

三、实验原理和技术

乙酸丁酯可以通过乙酸与丁醇在酸性催化剂作用下直接合成。



由于酯化反应是一个可逆反应,要制备得到收率高的产物,通常要采用相应的方法和手段来打破这个平衡反应。①改变反应物的投料配比,某一种反应物过量。②把产物从反应体系中分离出去,如脱水实验技术,就是把反应体系中的其中一种产物——水分离出去。

用分水器除水的原理:在反应体系中加入一种低沸点非水溶性的溶剂,通过加热回流,溶剂与反应生成的水形成共沸物被蒸馏出来,通过冷凝器冷凝后一齐收集到分水器中,然后利用水与溶剂的不溶性及密度不同自然分层。分离出水,而溶剂又可重复回到反应体系中。如此重复,可不断地把反应生成的水带出,使正反应进行完全。根据分出的水量可以粗略判断反应终点。

脱水溶剂:根据反应物的性质及脱水的原理,脱水溶剂应选择低沸点、非水溶性类的物质。在本反应中过量丁醇可作脱水溶剂,或芳香类的苯、甲苯和低沸点的烃类化合物都可作为脱水溶剂。

四、操作步骤

查阅相关的文献资料,了解原料、产物的理化性质、反应原理,设计一个合成乙酸丁酯及纯化的实验方案。经指导教师审阅后进行实验。

方案设计提示:

(1) 根据反应原理,具体确定投料的配比。设计重点是酯化反应的除水方式。应注意选择不同的方式,对产物的收率有较大的影响,以及反应后的分离、处理的难易有所不同。

(2) 反应终点的判断直接影响产物的收率和质量。

- (3) 设计产物的纯化分离方案(包括洗涤、干燥、收集等)
- (4) 设计产物的物理性质检验方案(沸点、折光率、密度、气相色谱等), 分析、检验产物的质量。

五、结果与讨论

- (1) 对实验数据作处理, 计算产物收率和分析结果, 写出实验报告。
- (2) 根据实验结果, 分析影响产物质量和收率的因素。
- (3) 分析实验方案的优缺点, 提出提高产物质量和收率的改进意见。

六、思考题

酯化反应终点如何判断? 如反应终点控制不当对实验结果会有什么影响?

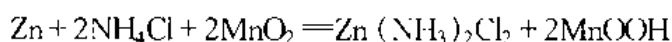
实验 79 废锌锰干电池的综合利用研究 (研究性实验)

一、目的要求

- (1) 进一步熟练无机物的实验室提取、制备、提纯、分析等方法与技能。
- (2) 了解废弃物中有效成分的回收利用方法。
- (3) 独立自行设计并完成实验方案, 培养和提高研究工作能力。

二、实验原理与材料准备

日常生活中用的干电池为锌锰干电池。其负极为作为电池壳体的锌电极, 正极是被 MnO_2 (为增强导电能力, 填充有炭粉) 包围着的石墨电极, 电解质是氯化锌及氯化铵的糊状物, 其结构如图 X-1 所示。其电池反应为



在使用过程中, 锌皮消耗最多, 二氧化锰只起氧化作用, 氯化铵作为电解质没有消耗, 炭粉是填料。因而回收处理废锌锰干电池可以获得多种物质, 如铜、锌、二氧化锰、氯化铵和炭棒等, 实为变废为宝的一种可利用资源。

回收时, 剥去电池外层包装纸, 用螺丝刀撬去顶盖, 用小刀挖去盖下面的沥青层, 即可用钳子慢慢拔出炭棒(连同铜帽), 可留作电解食盐水等的电极用。

用剪刀(或钢锯片)把废电池外壳剥开, 即可取出里面黑色的物质, 它为二氧化锰、炭粉、氯化铵、氯化锌等的混合物。把这些黑色混合物倒入烧杯中, 加入蒸馏水(按每节大电池加 50 mL 水计算), 搅拌, 过滤, 滤液用以提取氯化铵, 滤渣用以制备 MnO_2 及锰的化合物。电池的锌壳可用以制锌及锌盐。

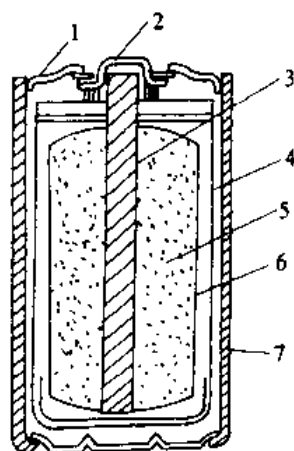


图 X-1 锌-锰电池构造图

1—火漆；2—黄铜帽；3—石墨棒；
4—锌筒；5—去极剂；6—电解液 +
淀粉；7—厚纸壳。

三、操作步骤

查阅有关的文献资料、综合文献资料中的相关内容,结合自己对本课题的认识,提出实验方案。具体拟定操作步骤、产品性能检验方法以及实验中应注意的问题等。经指导教师审阅后进行实验。可从下列三项研究内容中选做一项。

1. 从黑色混合物的滤液中提取 NH_4Cl

- (1) 设计实验方案,提取并提纯 NH_4Cl 。
- (2) 产品定性检验:证实其为铵盐;证实其为氯化物;判断有无杂质存在。
- (3) 测定产品中 NH_4Cl 的含量。

2. 从黑色混合物的滤渣中提取 MnO_2

- (1) 设计实验方案,精制 MnO_2 。
- (2) 设计实验方案,验证 MnO_2 的催化作用(对氯酸钾热分解反应有催化作用)。
- (3) 试验 MnO_2 与盐酸、 MnO_2 与 KMnO_4 的作用(MnO_4^{2-} 的生成及其歧化反应)。

注意:所设计的实验方案或采用的装置,要尽可能避免产生实验室空气污染。

3. 由锌壳制备 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

- (1) 设计实验方案,以锌单质制备 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。
- (2) 产品定性检验:证实为硫酸盐;证实为锌盐;不含 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 。

四、结果与讨论

- (1) 交出合格的产品,并按小论文的形式撰写研究性实验报告。
- (2) 对实验结果作出评价,提出改进意见。

五、思考题

- (1) MnO_2 与浓 HCl 作用时主要是什么物质污染实验室空气?应如何避免?
- (2) 由锌壳制备 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 时,如何除去 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等杂质?

实验 80 聚合物胶粘剂的制备及性质测定(研究性实验)

一、目的要求

- (1) 独立完成丙烯酸酯乳液压敏胶或多元接枝胶粘剂的制备及其物性和应用性能的测试。
- (2) 了解高分子化合物及产品的一般研究方法,培养和提高独立科研工作能力。

二、实验原理与材料准备

在乳液型树脂基胶粘剂中,丙烯酸酯类的柔韧性、耐候性和耐水性较优越,可用于纸张、木材、布、纤维的胶接以及聚氯乙烯板材与上述材料及地板等的胶接,还可供制作压敏胶粘剂之用。

丙烯酸酯乳液胶粘剂属热塑性树脂类型,因此是非结构型胶粘剂。为了获得适当的柔

韧性、内聚强度和粘接力，这类胶粘剂通常由多种丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯酰胺等单体共聚而成。其中，丙烯酸和丙烯酰胺能显著增强粘接力，但用量不宜多，以免降低耐水性能。采用不同共聚组分配方的乳液聚合工艺基本相同。

三、操作步骤

查阅有关的文献资料，综合文献资料内的相关内容，结合自己对本课题的认识，提出实验方案，拟定出合适的配方、具体的操作步骤、产品性能的测试以及实验中应注意的问题等。经指导教师审阅后进行实验。

1. 产品合成

根据所拟定的合成方法，在实验室内自己准备所需的试剂(包括单体的精制)、仪器设备，经教师同意后进行实验。

2. 产品的物性检测

对所合成的产品，根据拟定的检测方法，对产品的物性进行检测。需检测的项目包括固含量、残留单体的含量、贮存稳定性、乳液的颗粒大小及其分布、粘度等。

3. 应用性能

对所合成的产品的应用性能进行测试，选定基材(牛皮纸、涤纶等)进行压敏胶的涂覆，并测定其对不同材料(纸张、玻璃、金属、塑料、泡沫材料等)的粘附及剥离性能。

四、结果与讨论

- (1) 交出合格的产品，并按小论文的形式撰写研究性实验报告；
- (2) 讨论配方组成与其性能的关系。

五、思考题

- (1) 根据压敏胶的要求说明配方设计原理及配方中各组分的作用。
- (2) 多元接枝胶的接枝率、粘接强度与哪些因素有关？

附录

附录 1 基本物理常数

物 理 量	符号	数 值
阿伏伽德罗 (Avogadro) 常数	N_A	$6.022045 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
里德堡 (Rydberg) 常数	R_∞	$1.097373177 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$
普朗克 (Planck) 常数	h	$6.626176 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
爱因斯坦 (Einstein) 常数	E	$8.98755 \times 10^{18} \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}$
玻耳兹曼 (Boltzmann) 常数	k	$1.380662 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
法拉第 (Faraday) 常数	F	$9.648456 \times 10^4 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$
玻尔 (Bohr) 半径	a_0	$5.2917706 \times 10^{-11} \text{ m}$
玻尔 (Bohr) 磁子	μ_B	$4.35981 \times 10^{-18} \text{ J}$
核磁子	μ_N	$2.37443 \times 10^{-21} \text{ J}$
摩尔气体常数	R	$8.31441 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
标准状况 ($p = 101325 \text{ Pa}$, $T = 273.15 \text{ K}$) 下, 理想气体的摩尔体积	V_m	$22.41383 \times 10^{-3} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
标准重力加速度	g_n	$9.80665 \text{ m}\cdot\text{s}^{-2}$
真空中的光速	c	$2.99792458 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
电子电荷	e	$1.6021892 \times 10^{-19} \text{ C}$
电子半径	r_e	$2.817938 \times 10^{-15} \text{ m}$
电子静止质量	m_e	$9.109534 \times 10^{-31} \text{ kg}$
质子静止质量	m_p	$1.6726485 \times 10^{-27} \text{ kg}$
中子静止质量	m_n	$1.6749543 \times 10^{-27} \text{ kg}$
原子质量单位	u	$1.6605655 \times 10^{-27} \text{ kg}$ (^{12}C 原子质量的 $\frac{1}{12}$)

数据录自 Robert C. Weast, CRC Handbook of Chemistry and physics, 66th Edition, 1985~1986.

附录2 不同温度下水的饱和蒸气压

$t/^\circ\text{C}$	p/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p/kPa	$t/^\circ\text{C}$	p/kPa
0	0.61	21	2.49	42	8.20	63	22.85	84	55.57
1	0.67	22	2.64	43	8.64	64	23.90	85	57.81
2	0.71	23	2.81	44	9.10	65	25.00	86	60.12
3	0.76	24	2.98	45	9.58	66	26.41	87	62.49
4	0.81	25	3.17	46	10.08	67	27.33	88	64.94
5	0.87	26	3.36	47	10.61	68	28.55	89	67.47
6	0.93	27	3.57	48	11.17	69	29.82	90	70.10
7	1.00	28	3.78	49	11.73	70	31.16	91	72.81
8	1.07	29	4.01	50	12.33	71	32.52	92	75.59
9	1.15	30	4.24	51	12.96	72	33.94	93	78.48
10	1.23	31	4.49	52	13.61	73	35.42	94	81.45
11	1.31	32	4.76	53	14.30	74	36.95	95	84.52
12	1.40	33	5.03	54	15.00	75	38.54	96	87.67
13	1.50	34	5.32	55	15.73	76	40.19	97	90.94
14	1.60	35	5.62	56	16.51	77	41.88	98	94.30
15	1.71	36	5.94	57	17.31	78	43.61	99	97.75
16	1.82	37	6.28	58	18.15	79	45.46	100	101.33
17	1.94	38	6.62	59	19.01	80	47.34	102	108.78
18	2.06	39	6.99	60	19.92	81	49.29	104	116.67
19	2.20	40	7.37	61	20.85	82	51.32	106	125.04
20	2.34	41	7.78	62	21.84	83	53.41	108	133.92

附录3 不同温度下水的密度*

$t/^\circ\text{C}$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$t/^\circ\text{C}$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$t/^\circ\text{C}$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
0	999.8395	35	994.0319	70	977.7696
1	999.8985	36	993.6842	71	977.1962
2	999.9399	37	993.3287	72	976.6173
3	999.9642	38	992.9653	73	976.0332
4	999.9720	39	992.5943	74	975.4437
5	999.9638	40	992.2158	75	974.8990
6	999.9402	41	991.8298	76	974.2490

(续表)

$t/^{\circ}\text{C}$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$t/^{\circ}\text{C}$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$	$t/^{\circ}\text{C}$	$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3})$
7	999.9015	42	991.4364	77	973.6439
8	999.8482	43	991.0358	78	973.0336
9	999.7808	44	990.6280	79	972.4183
10	999.6996	45	990.2132	80	971.7978
11	999.6051	46	989.7914	81	971.1723
12	999.4974	47	989.3628	82	970.5417
13	999.3771	48	988.9273	83	969.9062
14	999.2444	49	988.4851	84	969.2657
15	999.0996	50	988.0363	85	968.6203
16	998.9430	51	987.5809	86	967.9700
17	998.7749	52	987.1190	87	967.3148
18	998.5956	53	986.6508	88	966.6547
19	998.4052	54	986.1761	89	965.9898
20	998.2041	55	985.6952	90	965.3201
21	997.9925	56	985.2081	91	964.6457
22	997.7705	57	984.7149	92	963.9664
23	997.5385	58	984.2156	93	963.2825
24	997.2965	59	983.7102	94	962.5938
25	997.0449	60	983.1989	95	961.9004
26	996.7837	61	982.6817	96	961.2023
27	996.5132	62	982.1586	97	960.4996
28	996.2335	63	981.6297	98	959.7923
29	995.9448	64	981.0951	99	959.0803
30	995.6473	65	980.5548	100	958.3637
31	995.3410	66	980.0089		
32	995.0262	67	979.4573		
33	994.2030	68	978.9003		
34	994.3715	69	978.3377		

* 也可用以下方程计算:

$$\rho/(\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}) = (999.83952 + 16.945176t/^{\circ}\text{C} - 7.9870401 \times 10^{-3}t/^{\circ}\text{C}^2 - 46.170461 \times 10^{-6}t/^{\circ}\text{C}^3 + 105.56302 \times 10^{-9}t/^{\circ}\text{C}^4 - 280.5425 \times 10^{-12}t/^{\circ}\text{C}^5) / (1 + 16.879850 \times 10^{-3}t/^{\circ}\text{C})$$

附录4 不同温度下水的粘度

(Pa·s)

$t/^\circ\text{C}$	$\eta \times 10^3$	$t/^\circ\text{C}$	$\eta \times 10^3$	$t/^\circ\text{C}$	$\eta \times 10^3$	$t/^\circ\text{C}$	$\eta \times 10^3$
0	1.787	10	1.307	20	1.002	30	0.7975
1	1.728	11	1.271	21	0.9779	35	0.7194
2	1.671	12	1.235	22	0.9548	40	0.6529
3	1.618	13	1.202	23	0.9325	45	0.5960
4	1.567	14	1.169	24	0.9111	50	0.5468
5	1.519	15	1.139	25	0.8904	60	0.4665
6	1.472	16	1.109	26	0.8705	70	0.4042
7	1.428	17	1.081	27	0.8513	80	0.3547
8	1.386	18	1.053	28	0.8327	90	0.3147
9	1.346	19	1.027	29	0.8148	100	0.2818

附录5 不同温度下水和空气界面上的表面张力 σ

$t/^\circ\text{C}$	$\sigma \times 10^3$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$t/^\circ\text{C}$	$\sigma \times 10^3$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	$t/^\circ\text{C}$	$\sigma \times 10^3$ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$
0	75.64	19	72.90	30	71.18
5	74.92	20	72.75	35	70.38
10	74.22	21	72.59	40	69.56
11	74.07	22	72.44	45	68.74
12	73.93	23	72.28	50	67.91
13	73.78	24	72.13	55	67.05
14	73.64	25	71.97	60	66.18
15	73.49	26	71.82	70	64.42
16	73.34	27	71.66	80	62.61
17	73.19	28	71.50	90	60.75
18	73.05	29	71.35	100	58.85

附录6 不同温度下水和乙醇的折光率^{*}

$t/^{\circ}\text{C}$	纯 水	质量分数为 99.8%的乙醇	$t/^{\circ}\text{C}$	纯 水	质量分数为 99.8%的乙醇
14	1.33348	—	34	1.33136	1.35474
15	1.33341	—	36	1.33107	1.35390
16	1.33333	1.36210	38	1.33079	1.35306
18	1.33317	1.36129	40	1.33051	1.35222
20	1.33299	1.36048	42	1.33023	1.35138
22	1.33281	1.35967	44	1.32992	1.35054
24	1.33262	1.35885	46	1.32959	1.34969
26	1.33241	1.35803	48	1.32927	1.34885
28	1.33219	1.35721	50	1.32894	1.34800
30	1.33192	1.35639	52	1.32860	1.34715
32	1.33164	1.35557	54	1.32827	1.34629

* 相对于空气; 钠光波长: 589.3 nm。

附录7 一些有机化合物的折光率及温度系数

化 合 物		n_D^{15}	n_D^{20}	n_D^{25}	$\frac{dn}{dt} \times 10^5$
四氯化碳	CCl_4	1.4631	1.4603	1.459	-55
三溴甲烷	CHBr_3	1.6005	—	—	57
三氯甲烷	CHCl_3	1.4486	1.4456	—	-59
二碘甲烷	CH_2I_2	1.7443	—	—	-64
甲醇	CH_3O	1.3306	1.3286	1.326	40
乙醇	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	1.3633	1.3613	1.359	-40
丙酮	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$	1.3616	1.3591	1.357	-49
正丁酸	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	—	1.3980	1.396	—
溴苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$	1.5625	1.5601	1.557	-48
氯苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	1.5275	1.5246	—	-58
碘苯	$\text{C}_6\text{H}_5\text{I}$	1.6230	—	—	-55
苯	C_6H_6	1.5044	1.5011	1.498	-66
正丁酸乙酯	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	—	1.4000	—	—
甲苯	C_7H_8	1.4999	1.4969	1.494	-57
甲基环己烷	C_7H_{14}	1.4256	1.4231	1.421	-47
2,2,4-三甲 基戊烷	C_8H_{18}	—	1.3915	1.389	—
二硫化碳	CS_2	1.6319	1.6280	—	-78

附录 8 不同温度下一些液体的密度

(g·cm⁻³)

温度 (℃)	水	苯	乙醇	水	醋酸
0	0.99984	—	0.80625	13.5955	1.0718
5	0.99997	—	0.80207	13.5832	1.0660
10	0.99970	0.887	0.79788	13.5708	1.0630
11	0.99961	—	0.79704	13.5684	1.0591
12	0.99950	—	0.79620	13.5659	1.0580
13	0.99933	—	0.79535	13.5634	1.0568
14	0.99925	—	0.79451	13.5610	1.0557
15	0.99910	0.883	0.79367	13.5585	1.0546
16	0.99895	0.882	0.79283	13.5561	1.0534
17	0.99878	0.882	0.79198	13.5536	1.0523
18	0.99860	0.881	0.79114	13.5512	1.0512
19	0.99841	0.880	0.79029	13.5487	1.0500
20	0.99821	0.879	0.78945	13.5462	1.0489
21	0.99800	0.879	0.78860	13.5438	1.0478
22	0.99777	0.878	0.78775	13.5413	1.0467
23	0.99754	0.877	0.78691	13.5389	1.0455
24	0.99730	0.876	0.78606	13.5364	1.0444
25	0.99705	0.875	0.78522	13.5340	1.0433
26	0.99677	—	0.78437	13.5315	1.0422
27	0.99652	—	0.78352	13.5291	1.0410
28	0.99624	—	0.78267	13.5266	1.0399
29	0.99595	—	0.78182	13.5242	1.0388
30	0.99565	0.869	0.78097	13.5217	1.0377
40	0.99222	0.858	—	13.4973	—
50	0.98804	0.847	—	13.4729	—

附录 9 理论纯水的电导率 ($\kappa_{p,t}$) 及换算因数 (α_t)^{*}

$t/^\circ\text{C}$	$\kappa_{p,t}/(\text{mS}\cdot\text{m}^{-1})$	α_t	$t/^\circ\text{C}$	$\kappa_{p,t}/(\text{mS}\cdot\text{m}^{-1})$	α_t
10	0.00230	1.412	22	0.00466	1.067
12	0.00260	1.346	24	0.00519	1.021
14	0.00292	1.283	26	0.00578	0.980
16	0.00330	1.224	28	0.00640	0.941
18	0.00370	1.168	30	0.00712	0.906
20	0.00418	1.116	32	0.00784	0.875

* α_t 是不同温度水的电导率换算成 25℃ (即参考温度) 时电导率的换算因数, 其计算公式为

$$\kappa_{25} = \alpha_t (\kappa_t - \kappa_{p,t}) + 0.00548$$

附录 10 KCl 溶液的电导率*

$t/^\circ\text{C}$	$c/(\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})^{**}$			
	1.000	0.1000	0.0200	0.0100
0	0.06541	0.00715	0.001521	0.000776
5	0.07414	0.00822	0.001752	0.000896
10	0.08319	0.00933	0.001994	0.001020
15	0.09252	0.01048	0.002243	0.001147
16	0.09441	0.01072	0.002294	0.001173
17	0.09631	0.01095	0.002345	0.001199
18	0.09822	0.01119	0.002397	0.001225
19	0.10014	0.01143	0.002449	0.001251
20	0.10207	0.01167	0.002501	0.001278
21	0.10400	0.01191	0.002553	0.001305
22	0.10594	0.01215	0.002606	0.001332
23	0.10789	0.01239	0.002659	0.001359
24	0.10984	0.01264	0.002712	0.001386
25	0.11180	0.01288	0.002765	0.001413
26	0.11377	0.01313	0.002819	0.001441
27	0.11574	0.01337	0.002873	0.001468
28		0.01362	0.002927	0.001496
29		0.01387	0.002981	0.001524
30		0.01412	0.003036	0.001552
35		0.01539	0.003312	
36		0.01564	0.003368	

* κ 单位 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。** 在空气中称取 74.56 g KCl, 溶于 18℃ 水中, 稀释到 1 dm³, 其浓度为 1.000 mol·dm⁻³ (密度为 1.0449 g·cm⁻³), 再稀释得其他浓度溶液。

附录 11 不同温度下 HAc 的极限摩尔电导率*

(S·m²·mol⁻¹)

$t/^\circ\text{C}$	$\Lambda_m^\infty \times 10^4$	$t/^\circ\text{C}$	$\Lambda_m^\infty \times 10^4$	$t/^\circ\text{C}$	$\Lambda_m^\infty \times 10^4$
15	333.0	20	361.5	25	390.3
16	338.6	21	366.9	26	396.0
17	344.3	22	373.8	27	400.9
18	350.0	23	378.4	28	407.9
19	356.1	24	384.1	30	418.2

* 表中的数值是根据下面公式计算而得到的:

$$\Lambda_m^\infty(\text{H}^+) = 315 \times 10^{-4} [1 + 0.0154(t - 18)] \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Lambda_m^\infty(\text{Ac}^-) = 35 \times 10^{-4} [1 + 0.0238(t - 18)] \text{ S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$$

附录 12 强电解质的离子平均活度系数 $\gamma_{\pm}$ (25℃)

电解质	$b / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$									
	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
AgNO ₃	—	—	0.920	0.900	0.860	0.790	0.731	0.654	0.534	0.428
HCl	0.966	0.952	0.928	0.904	0.875	0.830	0.796	0.767	0.758	0.809
HBr	0.966	0.932	0.929	0.906	0.879	0.838	0.805	0.782	0.790	0.871
HNO ₃	0.965	0.951	0.927	0.902	0.871	0.823	0.785	0.748	0.751	0.720
H ₂ SO ₄	0.830	0.757	0.639	0.544	0.453	0.340	0.265	0.209	0.154	0.130
KOH	—	—	0.920	0.900	0.860	0.824	0.798	0.760	0.732	0.756
NaOH	—	—	—	0.900	0.860	0.818	0.766	0.727	0.690	0.678
KCl	0.965	0.952	0.927	0.901	—	0.815	0.769	0.719	0.651	0.606
KBr	0.965	0.952	0.927	0.903	0.872	0.822	0.771	0.721	0.657	0.617
KI	0.965	0.951	0.927	0.905	0.880	0.840	0.776	0.731	0.675	0.646
NaCl	0.965	0.952	0.927	0.902	0.871	0.819	0.778	0.734	0.682	0.658
NaNO ₃	0.966	0.953	0.930	0.900	0.870	0.820	0.758	0.702	0.615	0.548
Na ₂ SO ₄	0.887	0.847	0.778	0.714	0.641	0.536	0.453	0.371	0.270	0.204
NH ₄ Cl	0.961	0.944	0.911	0.880	0.840	0.790	0.774	0.718	0.649	0.603
MgSO ₄	—	—	—	0.400	0.320	0.220	(0.150)	0.170	0.068	0.049
CuSO ₄	0.740	—	0.530	0.410	0.310	0.210	(0.150)	0.104	0.062	0.042
CdSO ₄	0.730	0.640	0.500	0.400	0.310	0.210	(0.150)	0.103	0.062	0.042
ZnSO ₄	0.700	0.508	0.477	0.387	0.298	0.202	0.150	0.104	0.063	0.044
ZnCl ₂	0.880	0.840	0.789	0.731	0.667	0.578	0.515	0.459	0.429	0.337
Pb(NO ₃) ₂	0.885	0.843	0.763	0.687	0.600	0.464	0.405	0.316	0.210	0.145
BaCl ₂	0.880	—	0.770	0.723	—	0.559	0.492	0.438	0.390	0.392
Al ₂ (SO ₄) ₃	—	—	—	—	—	—	(0.035)	0.023	0.014	0.017

附录 13 标准电极电位及其温度系数

电 极 反 应	$\varphi^{\ominus} / \text{V}^{\circ}$	$(\text{d}\varphi^{\ominus} / \text{d}T) / (\text{mV} \cdot \text{K}^{-1})$
$\text{Ag}^{+} + e = \text{Ag}$	+0.7991	-1.000
$\text{AgCl} + e = \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	+0.2224	-0.658
$\text{AgI} + e = \text{Ag} + \text{I}^{-}$	-0.151	-0.284
$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^{+} + e = \text{Ag} + 2\text{NH}_3$	+0.373	-0.460
$\text{Cl}_2(\text{g}) + 2e = 2\text{Cl}$	+1.3595	-1.260
$2\text{HClO}(\text{aq}) + 2\text{H}^{+} + 2e = \text{Cl}_2(\text{g}) + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.63	-0.14

(续表)

电 极 反 应	φ / V^*	$(d\varphi^0/dT)/(mV \cdot K^{-1})$
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+ 1.33	- 1.263
$HCrO_4^- + 7H^+ + 3e = Cr^{3+} + 4H_2O$	+ 1.2	—
$Cu^+ + e = Cu$	+ 0.521	- 0.058
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	+ 0.337	+ 0.008
$Cu^{2+} + e = Cu^+$	+ 1.153	+ 0.073
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	- 0.440	+ 0.052
$Fe(OH)_2 + 2e = Fe + 2OH^-$	- 0.877	- 1.06
$Fe^{3+} + e = Fe^{2+}$	+ 0.771	+ 1.188
$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	- 0.56	- 0.96
$2H^+ + 2e = H_2(g)$	0.000 0	0
$2H^+ + 2e = H_2(aq, sat)$	+ 0.000 4	+ 0.033
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	+ 0.792	—
$Hg_2Cl_2 + 2e = 2Hg + 2Cl^-$	+ 0.267 6	- 0.317
$HgS + 2e = Hg + S^{2-}$	- 0.69	- 0.79
$HgI_4^{2-} + 2e = Hg + 4I^-$	- 0.038	+ 0.04
$Li^+ + e = Li$	- 3.045	- 0.534
$Na^+ + e = Na$	- 2.714	- 0.772
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	- 0.250	+ 0.06
$O_2(g) + 2H^+ + 2e = H_2O_2(aq)$	+ 0.682	- 1.033
$O_2(g) + 4H^+ + 4e = 2H_2O$	+ 1.229	- 0.846
$O_2(g) + 2H_2O + 4e = 4OH^-$	+ 0.401	- 1.680
$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e = 2H_2O$	+ 1.77	- 0.658
$2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$	- 0.828 1	- 0.834 2
$Pb^{3+} + 2e = Pb$	- 0.126	- 0.451
$PbO_2 + H_2O + 2e = PbO(red) + 2OH^-$	+ 0.248	- 1.194
$PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = PbSO_4 + 2H_2O$	+ 1.685	- 0.326
$S + 2H^+ + 2e = H_2S(aq)$	+ 0.141	- 0.209
$Sn^{2+} + 2e = Sn(white)$	- 0.136	- 0.282
$Sn^{4+} + 2e = Sn^{2+}$	+ 0.15	—
$Zn^{2+} + 2e = Zn$	- 0.762 8	+ 0.091
$Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$	- 1.245	- 1.002

* 298K。

附录 14 饱和标准电池在 0~40℃ 内的温度校正值^{*}

$t/^\circ\text{C}$	$\Delta E_t/\mu\text{V}$	$t/^\circ\text{C}$	$\Delta E_t/\mu\text{V}$	$t/^\circ\text{C}$	$\Delta E_t/\mu\text{V}$
0	+345.60	15	+175.32	26	271.22
1	+353.94	16	+144.30	27	-322.15
2	+359.13	17	+111.22	28	-374.62
3	+361.27	18.0	+76.09	29	-428.54
4	+360.43	18.5	+57.79	30	-483.90
5	+356.66	19.0	+39.00	31	-540.65
6	+350.08	19.5	+19.74	32	-598.75
7	+340.74	20.0	0	33	-658.16
8	+328.71	20.5	-20.20	34	-718.84
9	+314.07	21.0	-40.86	35	-780.78
10	+296.90	21.5	-61.97	36	-843.93
11	+277.26	22.0	-83.53	37	-908.25
12	+255.21	23	-127.94	38	-973.73
13	+230.83	24	-174.06	39	-1040.32
14	+204.18	25	-221.84	40	-1108.00

* 相对于 20℃ 时 $E_{20} = 1.01845\text{ V}$ 。

也可按下式计算:

$$\Delta E_t/\mu\text{V} = -39.94 (t/^\circ\text{C} - 20) - 0.929 (t/^\circ\text{C} - 20)^2 + 0.0090 (t/^\circ\text{C} - 20)^3 - 0.00006 (t/^\circ\text{C} - 20)^4$$

式中, t 为摄氏温度。

附录 15 一些离子在水溶液中的极限摩尔电导率 (25℃)

离子	$\frac{\Lambda^\infty \times 10^4}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	离子	$\frac{\Lambda^\infty \times 10^4}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	离子	$\frac{\Lambda^\infty \times 10^4}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$	离子	$\frac{\Lambda^\infty \times 10^4}{\text{S} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}}$
Ag^+	61.9	K^+	73.5	F^-	54.4	IO_3^-	40.5
Ba^{2+}	127.8	La^{3+}	208.8	ClO_3^-	64.4	IO_4^-	54.5
Be^{2+}	108	Li^+	38.69	ClO_4^-	67.9	NO_2^-	71.8
Ca^{2+}	118.4	Mg^{2+}	106.12	CN^-	78	NO_3^-	71.4
Cd^{2+}	108	NH_4^+	73.5	CO_3^{2-}	144	OH^-	198.6
Ce^{3+}	210	Na^+	50.11	CrO_4^{2-}	170	PO_4^{3-}	207
Co^{2+}	106	Ni^{2+}	100	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	444	SCN^-	66
Cr^{3+}	201	Pb^{2+}	142	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$	303	SO_3^{2-}	159.8
Cu^{2+}	110	Sr^{2+}	118.92	HCO_3^-	44.5	SO_4^{2-}	160
Fe^{2+}	108	Ti^+	76	HS^-	65	Ac^-	40.9
Fe^{3+}	204	Zn^{2+}	105.6	HSO_3^-	50	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	148.4
H^+	349.82			HSO_4^-	50	Br^-	73.1
Hg^+	106.12			I^-	76.8	Cl^-	76.35

附录 16 气相色谱中常用固定液

商品名	中文名称	英文名称	结 构 式	相对极性	溶 剂	使用温度
SQ	角鲨烷	squalane	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - (\text{CH}_2)_3 \text{CH} (\text{CH}_2)_3 \text{CH} - \end{array} \right]_2 (\text{CH}_2)_4$	非极性	乙醚	20~150℃
OV-1	甲基聚	methyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \end{array}$	非极性	乙醚、 氯仿、 苯	≤350℃
OV-101	硅氧烷	polysiloxane				
SE-30						
SE-31	乙烯基(质量 分数 1%)甲 基聚硅氧烷	methyl vinyl polysiloxane	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{Si} - \text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array} \right]_n - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{Si} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m \end{array}$	弱极性	乙醚、氯 仿、苯、 二氯甲烷	≤300℃
SE-54	苯基(质量分 数 5%)乙 烯 基(质量分数 1%)甲基聚硅 氧烷	phenylvinyl methyl polysiloxane		弱极性	氯仿、乙醚	≤300℃
DC-550	苯基(质量分 数 25%)甲基 聚硅氧烷	phenylmethyl polysiloxane	$(\text{CH}_3)_3\text{Si} - \text{O} - \left[\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_m - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ - \text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$ (或 C₆H₅)	中性	丙酮、苯、 氯仿、乙醚	20~ 220℃
OV-17	苯基(质量分 数 50%)甲基 聚硅氧烷					≤300℃

(续表)

商品名	中文名称	英文名称	结 构 式	相对极性	溶 剂	使用温度
SE-60 (XE-60)	氰乙基(质量分数 25%)甲基聚硅氧烷	cyanoethyl methyl polysiloxane	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{CH}_3)_3\text{Si}-\text{O}-\left[\begin{array}{c} \text{Si}-\text{O} \\ \\ (\text{CH}_2)_2 \\ \\ \text{CN} \end{array} \right]_m - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{Si}-\text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n - \text{Si}(\text{CH}_3)_3 \end{array} $	中极性	氯仿、丙酮	$\leq 275^\circ\text{C}$
OV-225	氰丙基甲基(质量分数 25%)苯基(质量分数 25%)甲基聚硅氧烷	cyanopropyl methyl phenylmethyl polysiloxane		中极性	氯仿、乙醚	$\leq 275^\circ\text{C}$
PEG-20M (Carbowax-20M)	聚乙二醇 20000	polyethylene glycol		中极性	丙酮、氯仿、二氯乙烷	$\leq 200^\circ\text{C}$

附录 17 气相色谱中常用载体

商品牌号	组成、规格和用途	产地
101	白色硅藻土载体。硅藻土经过选洗后, 加碱性助熔剂, 再经高温灼烧而成的弱碱性载体。	上海
101 酸洗	101 载体经盐酸处理	上海
101 硅烷化	101 载体经六甲基二硅烷处理	上海
102	白色硅藻土载体。硅藻土经过选洗后, 加中性助熔剂, 再经高温灼烧而成的近中性载体。	上海
201	红色硅藻土载体。由硅藻土加填料成型, 再高温灼烧, 适用于分析非极性物质。	上海
201 酸洗	201 载体经盐酸处理而成	上海
202	红色硅藻土载体。由硅藻土成型, 经高温灼烧而成。	上海
405	白色硅藻土载体, 化学组成: SiO_2 (89.88%), Al_2O_3 (4.35%), Na_2O (0.40%), K_2O (0.02%), TiO_2 (0.40%), Fe_2O_3 (0.35%), $\text{MgO} + \text{CaO}$ (3.95%), 灼减 0.15%。比表面 $1.3 \times 10^4 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 表观密度 0.43, 吸附性低, 催化性能低, 适用于分析高沸点、极性和易分解化合物。	大连
6201	红色硅藻土载体。化学组成: SiO_2 (74.3%), Al_2O_3 (13.25%), Na_2O (0.13%), K_2O (0.25%), TiO_2 (0.47%), Fe_2O_3 (1.55%), $\text{MgO} + \text{CaO}$ (4.26%), 灼减 5.7%。比表面 $5 \times 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 表观密度 0.47, 适用于分析非极性物质。	大连
Celite	白色硅藻土载体	美国
Celatom	白色 Celite 型硅藻土载体	美国
Gas Chrom A	酸洗的 Celatom	美国
Gas Chrom P	酸碱洗的 Celatom	美国
Gas Chrom Q	用二甲基二氯硅烷处理的 Gas Chrom P。催化吸附性小, 为同类型中最好的载体, 重现性好, 表面均匀, 适用于分析农药、药物、甾族化合物。	美国
Chromosorb G	白色硅藻土载体。比表面 $500 \text{ m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 机械强度和红色载体相似, 堆积密度 $470 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, 填充密度 $580 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$	美国

附录 18 我国有毒化学品优先控制名单及排序

序号	名 称		CAS 登录号	综合危害分值
	中 文	英 文		
1	氯乙烯	Chloroethylene	75-01-4	3.184
2	甲醛	Formaldehyde	50-00-0	3.172
3	环氧乙烷	Ethylene Oxide	75-21-8	3.093
4	丙烯腈	Acrylonitrile	107-13-1	3.077
5	三氯甲烷	Chloroform	67-66-3	3.056
6	苯酚	Phenol	108-95-2	2.995
7	苯	Benzene	71-43-2	2.984
8	甲醇	Methanol	67-56-1	2.984
9	四氯化碳	Carbon Tetrachloride	56-23-5	2.963
10	乐果	Dimethoate	60-51-5	2.930
11	亚硝酸钠	Sodiumnitrite	7632-00-0	2.899
12	四氯乙烯	Tetrachloroethylene	127-18-4	2.894
13	西维因	Carbaryl	63-25-2	2.884
14	除草醚	Nitrofen	1836-75-5	2.850
15	石棉	Asbestos	1332-21-4	2.834

(续表)

序号	名 称		CAS 登录号	综合危害分值
	中 文	英 文		
16	汞	Mercury	7439-97-6	2.826
17	三氯乙烯	Trichloroethylene	79-01-6	2.806
18	1,1,2-三氯乙烷	1,1,2-Trichloroethane	79-00-5	2.777
19	丙烯醛	Acrolein	107-02-8	2.776
20	1,1-二氯乙烯	1,1-Dichloroethylene	75-35-4	2.774
21	甲苯	Toluene	108-88-3	2.759
22	二甲苯	Xylene	1330-20-7	2.749
23	五氯苯酚	Pentachlorophenol	87-86-5	2.700
24	砷化合物	Arsenic Compounds	7440-38-2	2.673
25	苯胺	Aniline	62-53-3	2.662
26	氰化钠	Sodium Cyanide	143-33-9	2.658
27	铅	Lead	7439-92-1	2.634
28	萘	Naphthalene	91-20-3	2.634
29	乙酸	Acetic Acid	64-19-7	2.616
30	镉	Cadmium	7440-43-9	2.600
31	1,2-二氯乙烷	1,2-Dichloroethane	107-06-2	2.588
32	杀虫脒	Chlordaneform	6164-98-3	2.578
33	敌敌畏	DDV	62-73-7	2.564
34	2,4-二硝基苯酚	2,4-Dinitrophenol	51-28-5	2.555
35	二氯甲烷	Dichloromethane	75-09-2	2.538
36	乙苯	Ethylbenzene	100-41-4	2.513
37	对硫磷	Parathion	56-38-2	2.488
38	乙醛	Ethanal	75-07-0	2.487
39	1,1,2,2-四氯乙烷	1,1,2,2-Tetrachloroethane	79-34-5	2.481
40	液氨	Ammonia	7664-41-7	2.449
41	丙酮	Acetone	67-64-1	2.426
42	1,2-二氯苯	1,2-Dichlorobenzene	106-46-7	2.407
43	蒽	Anthracene	120-12-7	2.334
44	m-甲酚	m-Creso	108-39-4	2.324
45	六氯苯	Hexylchlorobenzene	118-74-1	2.315
46	邻苯二甲酸二丁酯	Dibutylphthalate	84-74-2	2.217
47	邻苯二甲酸二辛酯	Diethylphthalate	117-84-0	2.182
48	溴甲烷	Methyl Bromide	74-83-9	2.137
49	二硫化碳	Carbon Bisulfide	75-15-0	2.113
50	氯苯	Chlorobenzene	108-90-7	2.083
51	4-硝基苯酚	4-Nitrophenol	100-02-7	2.076
52	硝基苯	Nitrobenzene	98-96-3	2.055

附录 19 致癌的化学物质

①4-氨基联苯	⑪己烯雌酚
②砷和某些砷化合物	⑫地下采铁矿开采过程*
③石棉	⑬用强酸法制造异丙醇过程*
④金胺制造过程*	⑭左旋苯丙氨酸氮芥 (米尔法兰)
⑤苯	⑮芥子气
⑥联苯胺	⑯2-萘胺
⑦N,N-双(2-氯乙基)-2-萘胺 (氯萘吖嗪)	⑰镍的精炼过程*
⑧双氯甲醚和工业品级氯甲甲醚	⑱烟炔、焦油和矿物油类*
⑨铬和某些铬化合物*	⑲氯乙烯

* 尚不能确切证明可能对人类产生致癌作用的特定化合物

附录 20 元素的相对原子质量 (以 $^{12}\text{C}=12$ 为基准)

原子序数	元素名称	元素符号	相对原子质量	原子序数	元素名称	元素符号	相对原子质量
1	氢 hydrogen	H	1.00794 (7)	37	铷 rubidium	Rb	85.4678 (3)
2	氦 helium	He	4.002602 (2)	38	锶 strontium	Sr	87.62 (1)
3	锂 lithium	Li	6.941 (2)	39	钇 yttrium	Y	88.90585 (2)
4	铍 beryllium	Be	9.012182 (3)	40	锆 zirconium	Zr	91.224 (2)
5	硼 boron	B	10.811 (5)	41	铌 niobium	Nb	92.90638 (2)
6	碳 carbon	C	12.011 (1)	42	钼 molybdenum	Mo	95.94 (1)
7	氮 nitrogen	N	14.006447 (7)	43	锝 technetium	Tc	[97.907]
8	氧 oxygen	O	15.9994 (3)	44	钌 ruthenium	Ru	101.07 (2)
9	氟 fluorine	F	18.9984032 (9)	45	铑 rhodium	Rh	102.90550 (3)
10	氖 neon	Ne	20.1797 (6)	46	钯 palladium	Pd	106.42 (1)
11	钠 sodium	Na	22.989768 (6)	47	银 silver	Ag	107.8682 (2)
12	镁 magnesium	Mg	24.3050 (6)	48	镉 cadmium	Cd	112.411 (8)
13	铝 aluminium	Al	26.981539 (5)	49	铟 indium	In	114.82 (1)
14	硅 silicon	Si	28.0855 (3)	50	锡 tin	Sn	118.710 (7)
15	磷 phosphorus	P	30.973762 (4)	51	锑 antimony	Sb	121.75 (3)
16	硫 sulfur	S	32.066 (6)	52	碲 tellurium	Te	127.60 (3)
17	氯 chlorine	Cl	35.4527 (9)	53	碘 iodine	I	126.90447 (3)
18	氩 argon	Ar	39.948 (1)	54	氙 xenon	Xe	131.29 (2)
19	钾 potassium	K	39.0983 (1)	55	铯 caesium	Cs	132.90543 (5)
20	钙 calcium	Ca	40.078 (4)	56	钡 barium	Ba	137.327 (7)
21	钪 scandium	Sc	44.955910 (9)	57	镧 lanthanum	La	138.9055 (2)
22	钛 titanium	Ti	47.88 (3)	58	铈 cerium	Ce	140.115 (4)
23	钒 vanadium	V	50.9415 (1)	59	镨 praseodymium	Pr	140.90765 (3)
24	铬 chromium	Cr	51.9961 (6)	60	钕 neodymium	Nd	144.24 (3)
25	锰 manganese	Mn	54.93805 (1)	61	钷 promethium	Pm	[144.91]
26	铁 iron	Fe	55.847 (3)	62	钐 samarium	Sm	150.36 (3)
27	钴 cobalt	Co	58.93320 (1)	63	铕 europium	Eu	151.965 (9)
28	镍 nickel	Ni	58.69 (1)	64	钆 gadolinium	Gd	157.25 (3)
29	铜 copper	Cu	63.546 (3)	65	铽 terbium	Tb	158.92534 (3)
30	锌 zinc	Zn	65.39 (2)	66	镱 dysprosium	Dy	162.50 (3)
31	镓 gallium	Ga	69.723 (4)	67	铥 thulium	Ho	164.93032 (3)
32	锗 germanium	Ge	72.61 (2)	68	铒 erbium	Er	167.26 (3)
33	砷 arsenic	As	74.92159 (2)	69	铥 thulium	Tm	168.93421 (3)
34	硒 selenium	Se	78.96 (3)	70	镱 ytterbium	Yb	173.04 (3)
35	溴 bromine	Br	79.904 (1)	71	镱 lutetium	Lu	174.967 (1)
36	氪 krypton	Kr	83.80 (1)	72	铪 hafnium	Hf	178.49 (2)

(续表)

原子序数	元素名称	元素符号	相对原子质量	原子序数	元素名称	元素符号	相对原子质量
73	钽 tantalum	Ta	180.9479 (1)	89	锕 actinium	Ac	227.0278 (1)
74	钨 tungsten	W	183.85 (3)	90	钍 thorium	Th	232.0381 (1)
75	铼 rhenium	Re	186.207 (1)	91	镤 protactinium	Pa	231.03588 (2)
76	锇 osmium	Os	190.2 (1)	92	铀 uranium	U	238.0289 (1)
77	铱 iridium	Ir	192.22 (3)	93	镎 neptunium	Np	237.0482 (1)
78	铂 platinum	Pt	195.08 (3)	94	钚 plutonium	Pu	[244.06]
79	金 gold	Au	196.96654 (3)	95	镅 americium	Am	[243.06]
80	汞 mercury	Hg	200.59 (3)	96	锔 curium	Cm	[247.07]
81	铊 thallium	Tl	204.3833 (2)	97	锫 berkelium	Bk	[247.07]
82	铅 lead	Pb	207.2 (1)	98	锎 californium	Cf	[251.08]
83	铋 bismuth	Bi	208.98037 (3)	99	镅 einsteinium	Es	[252.08]
84	钋 polonium	Po	[208.98]	100	镭 fermium	Fm	[257.10]
85	砷 astatine	At	[209.99]	101	钆 mendelevium	Md	[258.10]
86	氡 radon	Rn	[222.02]	102	诺 nobelium	No	[259.10]
87	钫 francium	Fr	[223.02]	103	镭 lawrencium	Lr	[262.11]
88	镭 radium	Ra	226.0254 (1)				

* 相对原子质量录自 1995 年国际相对原子质量表, 末位数的准确度注在其后的小括号内。

* * 相对原子质量加中括号的为半衰期最长的同位素的相对原子质量。

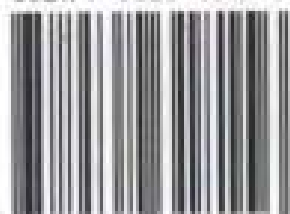
参 考 文 献

- 1 李江中, 罗志刚. 通用化学实验技术. 广州: 华南理工大学出版社, 1997
- 2 刘约权, 李贵深. 实验化学. 北京: 高等教育出版社, 1999
- 3 孙尔康, 吴琴媛等. 化学实验基础. 南京: 南京大学出版社, 1991
- 4 浙江大学普通化学教研组. 普通化学实验. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1996
- 5 袁书玉. 无机化学实验. 北京: 清华大学出版社, 1996
- 6 陆根土, 王中庸. 无机化学实验教学指导书. 北京: 高等教育出版社, 1992
- 7 中山大学等校. 无机化学实验. 第三版. 北京: 高等教育出版社, 1992
- 8 武汉大学化学系无机化学教研室. 无机化学实验. 第二版. 武汉: 武汉大学出版社, 1997
- 9 陈烨璞, 杨丽萍等. 无机及分析化学实验. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 10 北京大学化学系分析化学教研组. 基础分析化学实验. 第二版. 北京: 北京大学出版社, 1998
- 11 天津大学化学系分析化学教研室. 分析化学实验. 天津: 天津大学出版社, 1995
- 12 苗凤琴, 于世林. 分析化学实验. 北京: 化学工业出版社, 1998
- 13 赵文宽, 张悟铭等. 仪器分析实验. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 14 北京大学化学系. 有机化学实验. 北京: 北京大学出版社, 1990
- 15 周科衍, 高占先. 有机化学实验教学指导. 北京: 高等教育出版社, 1997
- 16 周宁怀, 王德琳. 微型有机化学实验. 北京: 科学出版社, 1999
- 17 复旦大学等校. 物理化学实验. 第二版. 北京: 高等教育出版社, 1993
- 18 孙尔康, 徐维清等. 物理化学实验. 南京: 南京大学出版社, 1998
- 19 清华大学. 物理化学实验. 北京: 清华大学出版社, 1991
- 20 北京大学. 物理化学实验. 第三版. 北京: 北京大学出版社, 1995
- 21 吴泳. 大学化学新体系实验. 北京: 科学出版社, 1999
- 22 周效贤. 大学化学新实验. 兰州: 兰州大学出版社, 1993
- 23 王伯康. 综合化学实验. 南京: 南京大学出版社, 2000
- 24 蔡十, 曾汉维等. 有机精细化学品实验. 北京: 化学工业出版社, 1997
- 25 何丽一. 平面色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2000

责任编辑：康志青

封面设计：吴俊卿

ISBN 7-5623-1815-8



9 787562 318156 >

ISBN 7-5623-1815-8

O·151 定价：34.00元