



国家级实验教学示范中心基础化学实验系列教材
普通高等教育“十二五”规划教材

基础化学实验5

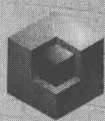


综合设计与探索

申世刚 李立军 赵晓珑 主编



化学工业出版社



国家级实验教学示范中心基础化学实验系列教材
普通高等教育“十二五”规划教材

基础化学实验5

综合设计与探索

申世刚 李立军 赵晓珑 主 编
王艳素 孙素芳 梁淑轩 副主编



化学工业出版社

· 北京 ·

《基础化学实验 5 综合设计与探索第 2 版》是基础化学实验系列教材中的第 5 分册，内容包括综合型实验、设计型实验和研究创新型实验三大部分，共 61 个实验；并附有安全数据、国际单位换算、基本数据、热力学数据、动力学数据、有机化合物数据、分析数据、电磁性质、界面性质、热电偶数据、数学数据等共 49 个附录。

《基础化学实验 5 综合设计与探索第 2 版》可作为高等院校化学、应用化学、高分子、材料、生物、环境、医学和药学等专业学生的实验教材，也可供相关领域的科研和技术人员参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

基础化学实验 5 综合设计与探索/申世刚, 李立军, 赵晓珑主编. —2 版. —北京: 化学工业出版社, 2016.6

国家级实验教学示范中心基础化学实验系列教材
普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-26729-0

I. ①基… II. ①申…②李…③赵… III. ①化学
实验-高等学校-教材 IV. ①06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 070895 号

责任编辑: 刘俊之
责任校对: 宋 夏

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张 14 字数 372 千字 2016 年 6 月北京第 2 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 46.00 元

版权所有 违者必究

前 言

《基础化学实验 5 综合设计与探索第 2 版》是基础化学实验系列教材中的第 5 分册，内容包括综合型实验、设计型实验和研究创新型实验三大部分。根据设计、探索、创新和综合性的原则，在第 1 版的基础上，主要进行了如下修改：剔除了原有 52 个实验中 10 个内容相对陈旧的实验，增加和更新了 19 个内容较为新颖的实验，其中综合型实验 5 个，设计型实验 7 个，研究创新型实验 7 个，第 2 版共 61 个实验。通过这些实验，可以提高学生综合运用知识的能力、设计实验的水平、探索和创新的能力以及从事科学实验的素质，为其进一步学习深造打下坚实的基础。

本书由申世刚、李立军和赵晓珑主编，并负责全书统稿，王艳素、孙素芳、梁淑轩同志任副主编。在编写过程中，得到了河北大学教材基金的资助支持，河北大学化学与环境科学学院各级领导和无机化学、有机化学、物理化学、环境科学、化学工程教研室老师们的热忱帮助，以及河北大学化学与环境科学学院曹丽丽和宋常英老师的热心建议，在此特别表示由衷的感谢！由于编者水平有限，疏漏和不足在所难免，诚恳希望读者批评指正。

编者

2016 年 3 月

第一版前言

根据教育部《关于进一步深化本科教学改革、全面提高教学质量的若干意见》、《高等学校本科教学质量与教学改革工程》、《普通高等学校本科化学专业规范》等相关要求，在知识传授、能力培养、素质提高、协调发展的教育理念和以培养学生创新能力为核心的实验教学观念指导下，在研究化学实验自身教学与认知规律的基础上，将实验内容整合为基础型实验、综合型实验和研究创新型实验三大模块。形成“基础—综合—研究创新”交叉递进式三阶段实验教学新体系。学生在接受系统的实验基本知识、基本技术、基本操作训练的基础上，进行一些综合性、设计性实验训练，而后通过创新实验进入毕业论文与设计环节，完成实验教学与科研的对接。

《基础化学实验》系列教材是在上述实验教学体系框架下，以强化基础训练为核心，以培养学生良好的科学实验规范为主要教学目标，以化学实验原理、方法、手段、操作技能和仪器使用为主要内容，逐步培养学生文献查阅、科研选题、实验组织、实验实施、实验探索、结果分析与讨论、科研论文的撰写能力，培养学生创新能力，为综合化学实验和研究创新实验打下良好的基础。在实验教学内容上增加现代知识、现代技术容量，充分融合化学实验新设备、新方法、新技术、新手段，将最新科研成果转化为优质实验教学资源，从宏观上本着宽领域、渐进式、交互式、创新式、开放式来编排，将原隶属于《无机化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》、《分析化学实验》、《仪器分析实验》和《化工基础实验》的相关内容按照新的实验教学体系框架综合整编为《基础化学实验 1 基础知识与技能》、《基础化学实验 2 物质制备与分离》、《基础化学实验 3 分析检测与表征》、《基础化学实验 4 物性参数与测定》、《基础化学实验 5 综合设计与探索》五个分册，力争实现基础性和先进性的有机结合，教学与科研和应用的结合。

本系列图书可作为高等学校化学、化工、应用化学、材料化学、高分子材料与工程、药学、医学、生命科学、环境科学、环境工程、农林、师范院校等相关专业本科生基础化学实验教材，也可作为有关人员的参考用书。在使用时各校可结合具体的教学计划、教学时数、实验条件等加以取舍，也可根据实际需要增减内容或提高要求等。

“综合设计与探索”是《基础化学实验》系列教材中的第 5 分册，内容包括综合型、设计型、研究创新型等 50 多个实验项目，通过这些实验，可以锻炼学生分析与解决问题的能力，提高综合运用知识和综合实验能力，提高学生实验设计水平，培养学生的创新能力，提高学生从事科学实验的素质，为进一步学习深造打下坚实的基础。

书末附有安全数据，国际单位制，常见单位换算，化学热力学、化学动力学、分析化学、化工基础等常用数表，以方便查阅。

本书的编写，参考了相关教材、国家标准和期刊文献等有关内容，主要参考文献列在了相关实验内容参考文献部分，在此向有关作者深表谢意。

感谢河北大学化学与环境科学学院和化学工业出版社在本书出版过程中给予的大力支持。由于编者水平有限，本书肯定会有不少缺点，恳切希望读者批评指正。

编者
2009 年 2 月

目 录

第 1 章 综合型实验	1
实验 1 硫代硫酸钠的制备及含量测定	1
实验 2 侯氏联合制碱法与碳酸钠和碳酸氢钠含量的测定	5
实验 3 液相反应法制备磁性四氧化三铁粉末	8
实验 4 模拟酸雨及酸雨的危害	9
实验 5 氯负离子和溴负离子在饱和碳原子上的亲核取代竞争	12
实验 6 二茂铁及其衍生物的合成、分离和鉴定	15
实验 7 (±)- α -苯乙胺的拆分	19
实验 8 双酚 A 的制备与液相色谱分析	21
实验 9 植物叶绿体色素的提取、分离、表征及含量测定	23
实验 10 水中无机氮形态的测定	32
实验 11 土壤样品的采集制备与风干土样水分和有机质的测定	37
实验 12 食品中钙、镁、铁含量测定	41
实验 13 蜂王酸的提取及鉴定	43
实验 14 草酸钙热分解的动力学研究	45
实验 15 化工仿真实验——典型化工厂 3D 虚拟认识实习	48
实验 16 脉冲填料萃取塔从煤油中萃取苯甲酸	49
实验 17 填料吸收塔水力及传质性能测定	52
第 2 章 设计型实验	59
实验 18 混合氨浸法由锌焙砂制备活性氧化锌	59
实验 19 碳酸铝铵热分解法制备纳米氧化铝	61
实验 20 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备、组成分析及物性测定	62
实验 21 二氯化六氨合镍(Ⅱ)的制备、组成分析及物性测定	66
实验 22 固体释氧剂过氧化钙的制备及含量测定	68
实验 23 从毛发中提取胱氨酸	70
实验 24 糖精的合成	72
实验 25 水杨酸甲酯(冬青油)的合成	73
实验 26 金属酞菁的合成、表征和性能测定	75
实验 27 离子色谱法测定大气降水中无机阴离子	80
实验 28 含铬废水的测定及其处理	82
实验 29 气相色谱法测定食品中有机氯农药残留量	85

实验 30	熟料水泥系统分析	87
实验 31	多孔 GMA-ST 共聚物的制备及其固定化米曲霉 β -半乳糖苷酶的研究	89
实验 32	高校实验室中挥发性有机物的检测	90
实验 33	<i>N</i> -琥珀酰壳聚糖的制备及电导滴定法确定其取代度的研究	93
实验 34	超滤膜性能测定和分离聚乙二醇溶液的研究	95
实验 35	精馏柱和填料性能评价实验	97
实验 36	乙醇-水物系连续精馏塔的设计实验	99
实验 37	废纸回收造纸	102
第 3 章	研究创新型实验	104
实验 38	模板炭化法制备沥青基中孔纳米炭材料	104
实验 39	铁的比色测定与条件实验	105
实验 40	单分散超微细 TiO_2 粉体材料湿法制备与表征	108
实验 41	水玻璃 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) 沉淀法制备高孔容 SiO_2	115
实验 42	水热法制备纳米 SnO_2	118
实验 43	微波辐射法制备磷酸钴纳米粒子	120
实验 44	超级电容器电极的制备及性能测试	120
实验 45	白桦酯醇的提取与表征	122
实验 46	4,4-二甲基-2-环己烯-1-酮的合成与表征	124
实验 47	4-羟甲基吡啶-2,6-二甲酸二甲酯的合成与纯化	125
实验 48	可膨胀石墨的制备表征及其催化活性	127
实验 49	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原反应的循环伏安测试	129
实验 50	同步导数荧光光度法测定氧氟沙星手性对映体含量的测定	131
实验 51	浊点萃取-火焰原子吸收测定尿液中铅含量	133
实验 52	火焰原子吸收法测定土壤样品中的总 Cr 含量	135
实验 53	液相色谱法测定二组分竞争性等温线的研究	138
实验 54	金属氧化物掺杂二氧化钛材料的制备及其电流变性能研究	139
实验 55	二过硫酸合铜 (III) 氧化乙二醇的动力学研究	142
实验 56	2,6-二氯甲苯氨氧化制备 2,6-二氯苯腈	144
实验 57	超临界干燥法制备纳米材料	146
实验 58	塑料燃烧性能测定与表征	149
实验 59	测定果糖和丙酮混合底物化学振荡反应	154
实验 60	高吸水树脂的合成与应用	157
实验 61	DNA 的双螺旋结构及变性热力学探讨	159
第 4 章	附录	163
4.1	安全数据	163
附录 1	化学试剂的毒性	163
附录 2	常用溶剂的沸点、溶解性和毒性	165
4.2	国际制单位	168
附录 3	国际单位制的基本单位	168
附录 4	国际单位制中具有专用名称的导出单位	169

附录 5 用于构成十进倍数和分数单位的词头	169
4.3 常见单位换算	169
附录 6 力单位换算	169
附录 7 压力单位换算	169
附录 8 能量单位换算	170
4.4 基本数据	170
附录 9 一些重要的物理常数	170
4.5 热力学数据	170
附录 10 一些物质的热力学函数	170
附录 11 甘汞电极的电极电势与温度的关系	179
附录 12 常用参比电极电势及温度系数	179
附录 13 标准电极电势 (298.15K)	179
附录 14 25℃下醋酸在水溶液中的解离度和解离常数	181
附录 15 酸解离常数 (298.15K)	181
附录 16 碱解离常数 (298.15K)	183
附录 17 配合物的稳定常数	183
附录 18 溶度积常数 (298.15K)	187
附录 19 不同温度下水的饱和蒸气压	188
附录 20 一些液体的蒸气压	189
附录 21 25℃下一些强电解质的活度系数	189
附录 22 几种常用混合液的汽-液平衡数据 (精馏平衡数据)	190
附录 23 乙醇-水-苯三元体系在 25℃时的平衡组成及其折射率 (恒沸精馏 平衡数据)	190
附录 24 无机化合物的脱水温度	190
4.6 动力学数据	191
附录 25 均相热反应的速率常数	191
4.7 有机数据	191
附录 26 常见有机物俗名化学名对照表	191
附录 27 常用有机溶剂物理性质	192
附录 28 常用有机溶剂的纯化	194
附录 29 不同温度下水和乙醇的折射率	197
4.8 分析数据	197
附录 30 常用标准溶液的保存期限	197
附录 31 不同温度下标准溶液的体积的补正值	198
附录 32 常用酸碱溶液的密度和浓度	199
附录 33 常用试剂的配制	199
附录 34 常用熔剂和坩埚	205
4.9 电磁性质	206
附录 35 KCl 水溶液的电导率	206
附录 36 25℃下 HCl 水溶液的摩尔电导率和电导率与浓度的关系	206

附录 37	无限稀释离子的摩尔电导率	207
附录 38	不同温度下 HCl 水溶液中阳离子的迁移数	207
附录 39	几种化合物的磁化率	207
附录 40	液体的分子偶极矩 μ 、介电常数 ϵ 与极化度 P_∞	208
4.10	界面性质	208
附录 41	不同温度下水的表面张力 γ	208
4.11	热电偶数据	209
附录 42	铜-康铜热电偶分度表	209
附录 43	铂铑-铂热电偶 (分度号 LB-3) 热电势与温度换算表	209
附录 44	铂铑 10-铂热电偶分度表 (分度号 LB-3)	210
附录 45	镍铬-镍硅热电偶 [K(EU-2) 型] 热电势与温度换算表	211
4.12	数学数据	211
附录 46	相关系数检验表	211
附录 47	F 分布数值表	212
4.13	其他数据	216
附录 48	水的黏度	216
附录 49	不同温度下液体 (水、苯、醋酸) 的密度	216

第 1 章 综合型实验

实验 1 硫代硫酸钠的制备及含量测定

一、实验意义

硫代硫酸钠是最重要的硫代硫酸盐，俗称“海波”，又名“大苏打”，无色透明单斜晶体，易溶于水，不溶于乙醇，具有较强的还原性和配位能力。硫代硫酸钠具有很高的实用价值。在分析化学中作为还原剂用来定量测定碘，在纺织工业和造纸工业中作脱氯剂，在摄影业中作定影剂，在医药中作急救解毒剂，能与体内游离或已与高铁血红蛋白结合的 CN^- 结合，转化为无毒的硫氰酸盐从尿液中排出。本品的注射剂除具有氰化物解毒作用外，尚有抗过敏作用，可用于皮肤瘙痒症、慢性荨麻疹及药疹等。

通过本实验，可了解固液反应制备无机物的经典方法和含结晶水、易风化物质的干燥特点以及进一步掌握直接碘量法、间接碘量法的基本原理和操作方法。

二、目的要求

1. 训练无机化合物制备过程中的基本操作。
2. 熟悉硫代硫酸钠的制备原理和方法。
3. 产品要求为白色晶体，不含硫化物； $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 含量在 90% 以上。
4. 掌握 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及 I_2 标准溶液的配制与标定方法。
5. 学习碘量法的基本原理，掌握碘量瓶的使用方法。

三、预习要点

1. 无机化合物制备基本操作：蒸发、浓缩、结晶、过滤。
2. 直接碘量法、间接碘量法原理以及方法要点。

四、实验原理

1. 硫代硫酸钠的制备

用亚硫酸钠与硫粉在沸腾条件下直接合成，其反应为



常温下析晶为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 硫代硫酸钠纯度的测定

应用碘滴定法测定硫代硫酸钠的纯度，即



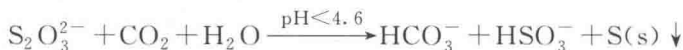
碘量法中使用的标准溶液是硫代硫酸钠溶液和碘液。

3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制与标定

市售的分析纯硫代硫酸钠试剂 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 纯度不够高，一般均含有少量 S、 Na_2S 、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 等杂质，易风化和潮解，因此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液不能用直接法配

制，配好的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液也不稳定，易分解，其原因如下。

① 遇酸分解，水中的 CO_2 使水呈弱酸性

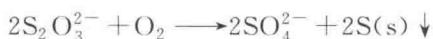


此分解作用一般在初制成溶液的最初十日内进行。

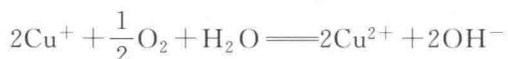
② 受水中微生物的作用，这是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度变化的主要原因。



③ 空气中氧的作用，此反应的速率较慢，但微量 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 的存在能加速此反应的进行。



④ 见光分解。蒸馏水中可能含有的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等会催化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的氧化分解。



因此配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的方法是：称取比计算用量稍多的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 试剂，溶于水后加少量 Na_2CO_3 使溶液呈弱碱性（ $\text{pH}=9\sim 10$ ），煮沸，以抑制微生物的生长。溶液储于棕色瓶中并置于暗处以防止光照分解，数天后（一般在一周后）进行标定。若发现溶液变浑，需过滤后再标定，严重时应弃去重新配制。

标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度的基准物有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ， KBrO_3 ， KIO_3 等。

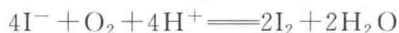
其中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 最常用。标定实验的主要步骤是在酸性溶液中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量 KI 反应，生成与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 计量相当的 I_2 ，在暗处放置一段时间使反应完全，然后加蒸馏水稀释以降低酸度，在弱酸性条件下用待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定析出的 I_2 ，近终点时溶液呈现稻草黄色（ I_3^- 黄色与 Cr^{3+} 绿色）时，加入淀粉指示剂（若滴定前加入，由于碘-淀粉吸附化合物，不易与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应，给滴定带来误差），继续滴定至蓝色消失即为终点。最后准确计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。这个标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的方法为间接碘量法。

标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时的基本反应式为



4. 碘标准溶液的配制与标定

碘标准溶液虽然可以用纯碘直接配制，但由于 I_2 的挥发性强，很难准确称量。游离 I_2 容易挥发损失，这是影响碘溶液稳定性的原因之一。因此溶液中应维持适当过量的 I^- ，以减少 I_2 的挥发。一般先称取一定量的碘溶于少量 KI 溶液中， KI 加入量一般 3 倍于 I_2 （质量），再加一倍的水溶解后稀释至所需体积。溶液中自由 KI 浓度约为 3%。空气能氧化 I^- ，引起 I_2 浓度增加：



此氧化作用缓慢，光、热及酸的作用可使其加速，因此 I_2 溶液应储存于棕色磨口瓶中，置冷暗处保存。 I_2 能缓慢腐蚀橡胶和其他有机物，所以 I 应避免与这类物质接触。

碘液可以用基准物 As_2O_3 标定，也可用已标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液标定。

五、主要用品

台式天平，研钵，量筒，电磁加热搅拌器， $\phi 60\text{mm}$ 长颈漏斗，漏斗架，定性滤纸（ $\phi 7\text{cm}$ 、 $\phi 11\text{cm}$ ），蒸发皿，水浴，抽滤装置，烘箱。

分析天平，棕色瓶，碘量瓶，碱式滴定管（50mL，棕色），酸式滴定管（50mL，棕色）。

硫粉, 乙醇 (95%), 亚硫酸钠, I_2 , KI, 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ 或 $Na_2S_2O_3$), Na_2CO_3 (固), $K_2Cr_2O_7$ (工作基准试剂), KI (固), H_2SO_4 (20%), 淀粉指示液 ($10g \cdot L^{-1}$)。

六、实验部分

(一) 硫代硫酸钠的制备

称取 2g 硫粉, 研碎后置于 100mL 烧杯中, 用 1mL 乙醇润湿, 搅拌均匀, 再加入 6g Na_2SO_3 , 加蒸馏水 30mL, 放入磁子, 置于磁力搅拌器上, 加热至沸腾, 调好转速, 保持微沸 40min 以上, 直至少量硫粉漂浮在液面上 (注意, 若体积小于 20mL 应在反应过程中适当补加水至 20~25mL), 趁热过滤 (应将长颈漏斗先用热水预热后过滤), 将滤液转移至蒸发皿, 用水浴加热, 蒸至溶液微混浊为止。冷却, 即有大量晶体析出 (若放置一段时间仍没有晶体析出, 形成了过饱和溶液, 可采用摩擦器壁或加一粒硫代硫酸钠晶体引种, 破坏过饱和状态)。减压抽滤, 并用少量乙醇 (5~10mL) 洗涤晶体, 抽干, 放入 40℃ 烘箱烘 40min。称量, 计算产率。

(二) $c(Na_2S_2O_3) = 0.1mol \cdot L^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液配制与标定

1. 配制

称取 26g 硫代硫酸钠 ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) (或 16g 无水硫代硫酸钠), 加 0.2g 无水碳酸钠, 溶于 1000mL 水中, 缓缓煮沸 10min, 冷却。储存于棕色瓶中, 放置两周后过滤。

2. 标定

称取 0.18g 于 $120^\circ C \pm 2^\circ C$ 干燥至恒重的工作基准试剂重铬酸钾, 置于碘量瓶中, 溶于 25mL 水, 加 2g 碘化钾及 20mL 硫酸溶液 (20%), 摇匀, 于暗处放置 10min。加 150mL 水 ($15 \sim 20^\circ C$), 用配制好的硫代硫酸钠溶液滴定, 近终点时 (溶液的颜色由棕红色转变为浅黄色时) 加 2mL 淀粉指示液 ($10g \cdot L^{-1}$), 继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色, 即为滴定终点。同时做空白试验。

3. 计算

硫代硫酸钠标准溶液的浓度 $c(Na_2S_2O_3)$ 以 $mol \cdot L^{-1}$ 表示, 按下式计算:

$$c(Na_2S_2O_3) = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2)M}$$

式中 m ——重铬酸钾的质量, g;

V_1 ——硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

M ——重铬酸钾的摩尔质量, $g \cdot mol^{-1}$ [$M(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7) = 49.031$]。

(三) $c(\frac{1}{2}I_2) = 0.1mol \cdot L^{-1}$ 碘标准溶液配制与标定

1. 配制

称取 13g 碘及 35g 碘化钾, 溶于 100mL 水中, 稀释至 1000mL, 摇匀, 储存于棕色瓶中。

2. 标定

量取 35.00~40.00mL 配制好的碘溶液, 置于碘量瓶中, 加 150mL 水 ($15 \sim 20^\circ C$), 用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(Na_2S_2O_3) = 0.1mol \cdot L^{-1}$] 滴定, 近终点时加 2mL 淀粉指示液 ($10g \cdot L^{-1}$), 继续滴定至溶液蓝色消失。同时做水所消耗碘的空白试验: 取 250mL 水 ($15 \sim 20^\circ C$), 加 0.05~0.20mL 配制好的碘溶液及 2mL 淀粉指示液 ($10g \cdot L^{-1}$), 用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(Na_2S_2O_3) = 0.1mol \cdot L^{-1}$] 滴定至溶液蓝色消失。

3. 计算

碘标准溶液的浓度 $c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)$ ，以 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示，按下式计算：

$$c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = \frac{(V_1 - V_2)c_1}{V_3 - V_4}$$

式中 V_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；
 V_2 ——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的体积，mL；
 c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；
 V_3 ——碘溶液的体积，mL；
 V_4 ——空白试验中加入的碘溶液的体积，mL。

(四) 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 含量的测定

1. 测定

称取 1g 样品，称准至 0.0001g，溶于 70mL 无二氧化碳的水中，用碘标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right) = 0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\right]$ 滴定近终点时，加 3mL 淀粉指示液 ($10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)，继续滴定至溶液呈蓝色 (1min 不变即可)。

2. 计算

硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的质量分数 w ，以 % 表示，按下式计算：

$$w = \frac{(V/1000) \cdot cM}{m} \times 100\%$$

式中 V ——滴定试验溶液所消耗的碘标准溶液的体积，mL；
 c ——碘标准溶液的浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；
 m ——试样质量，g；
 M ——硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的摩尔质量， $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($M = 248.17$)。

七、问题讨论

1. 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控制在 40°C ？
2. 如何配制并保存 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液？
3. 制 I_2 溶液为何要加入 KI？
4. 直接碘量法与间接碘量法加入淀粉指示剂有何不同？终点颜色变化有何不同？为什么间接碘量法加入淀粉指示剂要在接近终点时才能加入？
5. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度时，为什么要加入过量的 KI 和硫酸溶液？
6. 在进行滴定操作的过程中，为什么要用配上瓶塞的碘量瓶？
7. 碘量法主要的误差来源有哪些？如何避免？
8. 试说明碘量法为什么既可测定还原性物质，又可以测定氧化性物质？测定时应如何控制溶液的酸碱性？为什么？

八、注意事项

1. 硫粉一定要用乙醇充分润湿。
2. 配制碘溶液时，切记一定要待 I_2 完全溶解后再稀释。
3. 做完实验后，剩余的 I_2 溶液应倒入回收瓶中。
4. 碘易受有机物的影响，不可使用软木塞、橡皮塞， I_2 溶液不能装在碱式滴定管中，并应储存于棕色瓶内避光保存。
5. 配制和装液时应戴上手套。

6. $K_2Cr_2O_7$ 与 KI 反应速率较慢, 为了加速反应, 必须加入过量的 KI 并提高溶液的酸度。但酸度太高又会加速空气中的 O_2 氧化 I^- 而生成 I_2 , 增大滴定误差, 一般控制酸度为 $0.4 mol \cdot L^{-1}$ 左右, 并在暗处放置不少于 5min 以使反应定量完成。

7. 标定 $Na_2S_2O_3$ 溶液浓度时在滴定前加蒸馏水稀释溶液以降低酸度, 减少空气中的 O_2 对 I^- 的氧化, 降低 Cr^{3+} 浓度, 便于终点颜色观察, 降低 $Na_2S_2O_3$ 在酸性介质中的歧化速度。

8. 间接碘量法加入淀粉指示剂时间应在临近滴定终点。如果滴定到终点以后, 溶液迅速变蓝, $K_2Cr_2O_7$ 与 KI 反应不完全, 可能是放置时间不够, 遇此情况, 应重做。

九、参考文献

[1] 李志林, 马志领, 翟永清. 无机及分析化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2007.

[2] 钟振宇, 蒋佩英. 配制和标定硫代硫酸钠标准溶液时应注意的问题. 广东化工, 2005, (6): 48-49.

实验 2 侯氏联合制碱法与碳酸钠和碳酸氢钠含量的测定

一、实验意义

在中国化学工业史上, 有一位杰出的科学家, 他为祖国的化学工业事业奋斗终生, 并以独创的制碱工艺闻名于世界, 他就像一块坚硬的基石, 托起了中国现代化学工业的大厦, 这位先驱者就是被称为“国宝”的侯德榜先生。

侯德榜先生一生在化工技术上有三大贡献。第一, 揭开了索尔维法的秘密; 第二, 创立了中国人自己的制碱工艺——侯氏联合制碱法; 第三, 为发展小化肥工业做出了突出贡献。

侯德榜先生毕生的科学实践, 为后人留下了宝贵的精神财富和物质财富。

本实验的现实意义在于通过追索当年科学家发明思路, 感悟侯德榜先生伟大的爱国精神、科学精神、创业精神、奉献精神、勤奋精神、创新精神, 激励我们开拓进取, 共创祖国美好未来。

本实验对进一步提高学生综合分析问题和解决问题的能力、培养学生创新能力、全面提高学生素质都起着至关重要的作用。

二、目的要求

1. 通过实验了解联合制碱法的反应原理, 学会利用各种盐类溶解度的差异, 通过复分解反应制取盐的方法。

2. 练习并掌握减压过滤等基本操作。

3. 掌握用双指示剂法测定混合碱中 Na_2CO_3 、 $NaHCO_3$ 以及总碱量的方法。

三、预习要点

1. 侯氏联合制碱法原理。

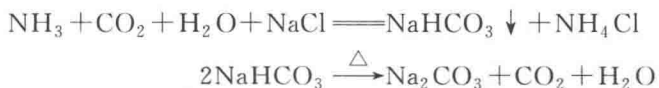
2. 中国科学技术专家侯德榜传略。

3. 混合碱中碳酸钠、碳酸氢钠双指示剂法测定原理、方法、注意事项。

四、实验原理

侯氏联合制碱法的反应原理是将二氧化碳和氨气通入氯化钠溶液中, 制得碳酸氢钠, 再在高温下灼烧, 转化为碳酸钠。在分离出碳酸氢钠的滤液里加入食盐, 使析出氯化铵晶体, 分离出氯化铵后, 继续通氨气和二氧化碳又制得碳酸氢钠, 氨是由合成氨厂供给, 即把纯碱厂和合成氨厂联合起来, 既生产纯碱又制得化肥。

主要化学反应可表示如下:



以上第一个反应，可以看成是碳酸氢铵和氯化钠在水溶液中的复分解反应。



NH_4HCO_3 、 NaCl 、 NaHCO_3 和 NH_4Cl 同时存在于水溶液中，是一个复杂的四元交互体系，它们在水溶液中的溶解度互相影响。但是，可以根据各种纯净盐在不同温度下在水中溶解度的不同（见表 1-1），选择分离几种盐的最佳条件和适宜的操作步骤。

表 1-1 NaHCO_3 等四种盐在不同温度下的溶解度

单位： $\text{g} \cdot (100\text{gH}_2\text{O})^{-1}$

温度/°C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NaHCO_3	6.9	8.15	9.6	11.1	12.7	14.5	16.4	—	—	—	—
NaCl	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.0	37.3	37.8	38.4	39.0	39.8
NH_4HCO_3	11.9	15.8	21.0	27.0	—	—	—	—	—	—	—
NH_4Cl	29.4	33.3	37.2	41.4	45.8	50.4	55.2	60.2	65.6	71.3	77.3

混合碱是指 Na_2CO_3 与 NaOH 或 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 的混合物，可采用双指示剂法进行分析，测定各组分的含量。本实验即是利用双指示剂法测定混合碱中 Na_2CO_3 和 NaHCO_3 组分的含量。

在混合碱的试液中加入酚酞指示剂，用 HCl 标准溶液滴定至溶液呈微红色。此时试液中所含 Na_2CO_3 被滴定成 NaHCO_3 ，反应如下：



设滴定体积 V_1 (mL)。再加入溴甲酚绿-甲基红指示液，继续用 HCl 标准溶液滴定至溶液由绿色变为暗红色后煮沸 2min，冷却后继续滴定至溶液再呈暗红色即为终点。此时 NaHCO_3 被中和成 H_2CO_3 ，反应为



设此时消耗 HCl 标准溶液的体积 V_2 (mL)。

Na_2CO_3 、 NaHCO_3 和总碱 (Na_2O) 的含量可由下式计算：

$$\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times 2V_1 \times 52.994}{m}$$

$$\omega(\text{NaHCO}_3) = \frac{c(\text{HCl}) \times (V_2 - V_1) \times 84.007}{m}$$

$$\omega(\text{Na}_2\text{O}) = \frac{c(\text{HCl}) \times (V_1 + V_2) \times 30.990}{m}$$

式中 $\omega(\text{Na}_2\text{CO}_3)$ ——混合碱中 Na_2CO_3 的质量分数；

$\omega(\text{NaHCO}_3)$ ——混合碱中 NaHCO_3 的质量分数；

$\omega(\text{Na}_2\text{O})$ ——混合碱中总碱量以 Na_2O 计的质量分数；

V_1 ——酚酞终点消耗盐酸标准溶液的体积，L；

V_2 ——溴甲酚绿-甲基红混合指示剂终点消耗盐酸标准溶液的体积，L；

52.994—— $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{CO}_3$ 摩尔质量， $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

84.007—— NaHCO_3 的摩尔质量， $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

30.990—— $\frac{1}{2}\text{Na}_2\text{O}$ 摩尔质量， $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ；

m ——试样的质量，g。

五、主要用品

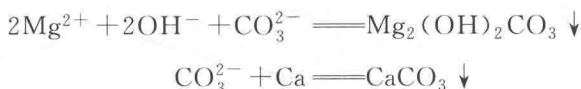
布氏漏斗, 吸滤瓶, 马弗炉, 蒸发皿, 分析天平, 称量瓶, 酸式滴定管 (50mL), 量筒 (100mL), 烧杯 (150mL), 粗食盐, NaOH ($3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), Na_2CO_3 ($3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), HCl ($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), HCl 标准溶液 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), NH_4HCO_3 (固), 酚酞溶液 ($10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 溴甲酚绿-甲基红指示液, 温度计 ($0\sim 100^\circ\text{C}$), 锥形瓶 (250mL)。

六、实验部分

(一) Na_2CO_3 的制备

1. 溶解和精制

在 150mL 烧杯中注入 50mL 24%~25% 的粗盐水溶液。用 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 和 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Na_2CO_3 溶液的混合溶液 (体积比为 1:1) 调整 pH 至 11 左右, 得到胶状 $[\text{Mg}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot \text{CaCO}_3]$ 沉淀, 以除去食盐中所含的钙、镁杂质。



注入混合碱液后, 加热至沸, 抽滤, 分离沉淀。将滤液用 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 调整 pH 值至 7。(解释为什么要用 HCl 调整 pH)

2. 转化

将盛有滤液的烧杯放在水浴上加热, 控制溶液温度在 $30\sim 35^\circ\text{C}$ 。在不断搅拌的情况下, 分多次把 21g 研细的 NH_4HCO_3 (本实验用 NH_4HCO_3 代替二氧化碳和氨气) 加入滤液中, 加完后继续保温搅拌 0.5h, 然后静置, 抽滤, 得到 NaHCO_3 晶体, 用少量水洗涤 2 次, 以除去附着在表面的铵盐。再将晶体进行抽滤, 将晶体转移到滤纸上, 在低于 110°C 下烘干, 称重, 计算 NaHCO_3 的产率。

$$\text{NaHCO}_3 \text{ 产率} = (\text{实际产量} / \text{理论产量}) \times 100\%$$

所得母液回收, 留作制取氯化铵之用。

3. 制纯碱

将抽干的 NaHCO_3 放入蒸发皿, 在马弗炉中, 于 $270\sim 300^\circ\text{C}$ 下灼烧 1h, 即发生分解反应得到纯碱。等冷却到室温时, 称量制得纯碱的质量, 以 NaCl 为基准计算 Na_2CO_3 的产率。

$$\text{Na}_2\text{CO}_3 \text{ 产率} = (\text{实际产量} / \text{理论产量}) \times 100\%$$

(二) NH_4Cl 的回收

在每 10mL 母液中加入 3.0g 氯化钠, 充分搅拌, 使其溶解。然后, 在冰盐冷却剂中冷却, 则析出晶体。(如何检验析出晶体是 NH_4Cl 而不是 NaCl)

(三) 混合碱中 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 含量的测定

用递减法称取 0.2g (称准至 0.01mg) 自制纯碱试样三份, 分别置于 250mL 锥形瓶中, 用 50mL 蒸馏水溶解, 加 1 滴酚酞指示剂, 用盐酸标准溶液滴定至红色恰好消失, 记下用去 HCl 体积 (V_1)。必须注意, 在滴定时, 酸要在不断摇动溶液下逐滴地加入, 以防溶液局部酸度过大, Na_2CO_3 不是被中和成 NaHCO_3 , 而是直接转变为 CO_2 。第一终点到达后, 在锥形瓶中再加 10 滴溴甲酚绿-甲基红混合指示剂, 继续用盐酸标准溶液滴定, 当溶液由绿色变为暗红色时, 停止滴定, 煮沸溶液 2min, 冷却后继续滴定至暗红色为终点, 记下消耗 HCl 体积 (V_2)。计算 Na_2CO_3 、 NaHCO_3 和 Na_2O 的含量。

实验报告格式参见表 1-2。

七、问题讨论

1. 联合制碱法和氨碱法有哪些异同?

表 1-2 混合碱中 Na_2CO_3 与 NaHCO_3 含量的测定

项 目		1	2	3	
称量瓶+试样质量(倒出前)/g					
称量瓶+试样质量(倒出后)/g					
$m_{\text{试样}}/\text{g}$					
滴定消耗 HCl 的体积 V_1/mL	第一终点读数				
	初始读数				
	净用量				
滴定消耗 HCl 的体积 V_2/mL	第二终点读数				
	初始读数				
	净用量				
$w(\text{Na}_2\text{O})$	测定值				
	平均值				
	相对标准偏差 S_r				
$w(\text{Na}_2\text{CO}_3)$	测定值				
	平均值				
$w(\text{NaHCO}_3)$	测定值				
	平均值				

2. 如果在制得的 NaHCO_3 产品中含有水或杂质 NaCl , 那么分解后所得 Na_2CO_3 的质量与其理论值有什么偏差?

3. 在过滤了 NaHCO_3 晶体的母液中加入固体 NaCl . 溶解后, 将溶液冷却至 -10°C 左右, 为什么能析出 NH_4Cl 晶体?

4. 为什么计算碳酸钠产率时, 要根据氯化钠的用量? 对碳酸钠产率的影响因素有哪些?

5. 本实验用酚酞作指示剂时, 其所消耗的 HCl 体积较溴甲酚绿-甲基红少, 为什么?

6. 在总碱量的计算式中, $V_{\text{总}}$ (即 V_1+V_2) 有几种求法? 如果只要求测定总碱量, 实验应怎样做?

八、注意事项

用盐酸滴定混合碱时, 酚酞终点比较难于观察. 为得到较正确的结果, 可用一参比溶液来对照. 本实验可采用相同浓度的 NaHCO_3 溶液, 加 2 滴酚酞指示剂作参比溶液.

九、参考文献

李志林, 马志领, 翟永清. 无机及分析化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2007.

实验 3 液相反应法制备磁性四氧化三铁粉末

一、实验目的

了解四氧化三铁的性质和用途; 掌握利用二价铁盐制备四氧化三铁的方法和原理.

二、实验原理

四氧化三铁是具有磁性的黑色晶体, 又名磁性氧化铁. 密度 $5.18\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 熔点 1867.5K (1594.5°C), 可用作颜料和抛光剂. 磁性氧化铁用于制录音磁带和电讯器材. 它