

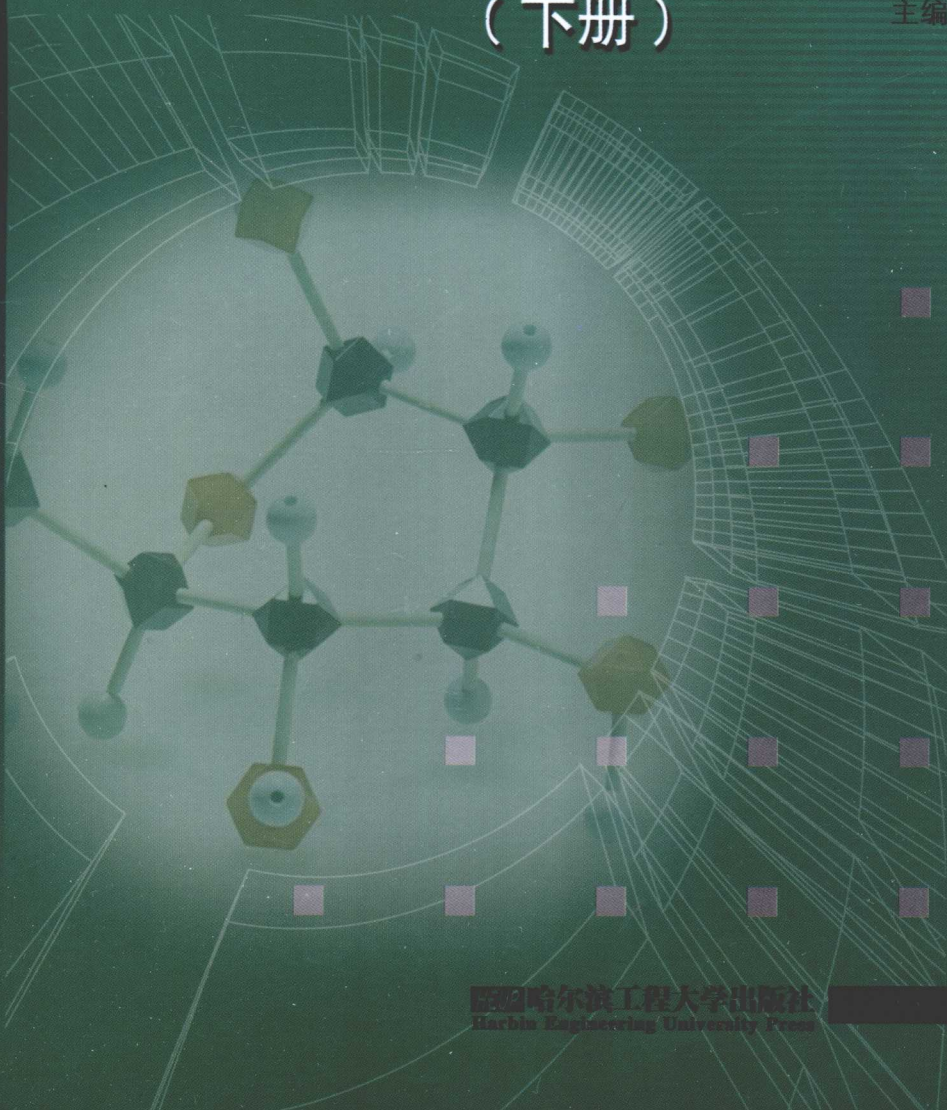
新世纪理工系列

基础化学实验

(下册)

主编 王旭

NEW CENTURY



哈尔滨工程大学出版社
Harbin Engineering University Press

基础化学实验

(下册)

主 编 王 旭
副主编 王桂艳 李光植
主 审 周淑晶

内容简介

本书由绪论、基本操作技术、基本分离技术、物质基本性质、物质的合成与提取技术、设计性实验和现代技术实验七部分组成,涉及无机化学和有机化学实验。内容包括相关实验所需要掌握的基本实验技能和需要学会的各种实验方法,并提供了必要的背景参数和背景知识。在实验教材建设和实验内容的选择上淡化二级学科实验特点,充分体现了化学学科的相容性。

本书结构体系新颖,主要读者对象为医学、药学、生物、材料化工等专业的本科学生,也可供其他专业的师生及相关科技人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验. 下册 / 王旭主编. —哈尔滨: 哈尔滨工程大学出版社, 2010. 7

ISBN 978 - 7 - 81133 - 756 - 3

I. ①基… II. ①王… III. ①化学实验 - 高等学校 - 教材 IV. ①O6 - 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 169483 号

出版发行 哈尔滨工程大学出版社
社 址 哈尔滨市南岗区东大直街 124 号
邮政编码 150001
发行电话 0451 - 82519328
传 真 0451 - 82519699
经 销 新华书店
印 刷 黑龙江省地质测绘印制中心印刷厂
开 本 787mm × 960mm 1/16
印 张 7.5
字 数 152 千字
版 次 2010 年 7 月第 1 版
印 次 2010 年 7 月第 1 次印刷
定 价 34.00 元(上、下册)

<http://press.hrbeu.edu.cn>

E-mail: heupress@hrbeu.edu.cn

编 委 (以姓氏笔画顺序排列)

王 旭 王桂艳 李光植

张瑞仁 杨兆柱 高洪福

郭晓玲 崔继文

前 言

为了培养出符合新世纪发展需要的、具有扎实的基础理论、基本知识和基本技能,并具有发现问题、分析问题及解决问题能力的高素质人才,使学生在未来的学习及工作中利用化学观念开拓自己的创新思维,提高创新能力,我们将附属于理论课程中,处于从属地位的无机化学实验、有机化学实验进行综合,建立化学实验课程新体系,形成一门系统、完整的新课程——基础化学实验。

本书由绪论、基本操作技术、基本分离技术、物质基本性质、物质的合成与提取技术、设计性实验和现代技术实验七部分组成,内容包括相关实验需要掌握的基本实验技能和需要学会的各种实验方法,并提供了必要的背景参数和背景知识。在实验教材建设和实验内容的选择上淡化二级学科实验特点,充分体现了化学学科的相容性;使基础化学实验与有关课程相衔接,涵盖医学、药学、生物、材料化工等专业所涉及到的化学基础知识和基本操作技能。

本书在编写过程中力求体现如下特色:

一、系统性。突破原有实验课程依附理论教学的传统框架,较好地融合了无机化学和有机化学实验的知识,构筑了相对独立和完整的基础化学实验新体系;

二、先进性。顺应教改的需要,对无机化学和有机化学实验,根据其内在规律和联系进行重组、交叉、融会、整合,选择综合性强的实验,并增加了辐射面宽、知识容量大、实用性和可操作性强,并具有启发性的设计性实验;

三、新颖性。按实验技术的共性划分和选编实验,增强了化学实验的系统性;在合成实验中强调了实验的多型化,将常量、半微量化学实验结合安排;将绿色化学引入实验教学,培养学生环保意识;在实验选择上,兼顾医药学、生物和材料化工等专业特点,使学生能了解化学与其他学科间的相互交融、渗透与联系。

本书是长期从事基础化学教学的教师集体研究和初步实践的结果,各部分执笔者是:王旭教授(前言,绪论)、崔继文副教授(基本操作技术)、张瑞仁副教授(实验1~10)、高洪福讲师(实验11~21)、杨兆柱副教授(实验22~37)、郭晓玲讲师(实验38~51)、王桂艳副教授(实验52~57,附录I~VI)、李光植副教授(实验58~64,附录VII~XI,参考文献)。全书由王旭教授主编并统稿,武冬梅教授(上册)和周淑晶教授(下册)主审。

本书在编写过程中,参考或引用了一些专家学者的论著,在此一并致谢!

本教材主要体现教学改革的新思路,是一种新的尝试,对于书中存在的不妥之处,恳请广大读者批评指正,在此谨表真诚的谢意。

编 者
2010年6月

目 录

5 物质的合成与提取技术	1
实验二十九 硫酸亚铁铵的制备	1
实验三十 氯化亚铜的制备	2
实验三十一 五水合硫酸铜的制备	4
实验三十二 硫酸铝钾晶体的制备	6
实验三十三 锰的杂多钒酸盐的合成及组成的测定	8
实验三十四 正丁醚的制备	11
实验三十五 环己酮的制备	15
实验三十六 苯甲酸的制备	18
实验三十七 乙酸乙酯的制备	21
实验三十八 乙酰苯胺的制备	23
实验三十九 氯苯的制备	26
实验四十 肉桂酸的制备	29
实验四十一 苯甲醇和苯甲酸的制备	31
实验四十二 环己烯的制备	35
实验四十三 硝基苯的制备	37
实验四十四 苯胺的制备	40
实验四十五 喹啉的制备	43
实验四十六 呋喃甲醇和呋喃甲酸的制备	45
实验四十七 乙酰乙酸乙酯的制备	49
实验四十八 苯乙酮的制备	52
实验四十九 乙酸正丁酯的制备	55
实验五十 (±)-苯乙醇酸的制备	57
实验五十一 (±)-苯乙醇酸的拆分	59
实验五十二 从茶叶中提取咖啡因	61
实验五十三 肉桂醛的提取	64
6 设计性实验	67
实验五十四 高锰酸钾的制备	67
实验五十五 废干电池的综合利用	68

实验五十六	化学沉淀法制备高纯 $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ 纳米粉末	71
实验五十七	间硝基苯甲醛的制备	71
实验五十八	以甲苯为原料的多步合成	72
实验五十九	局部麻醉剂苯佐卡因的合成	73
实验六十	植物生长调节剂 2, 4 - D 的合成	73
7 现代技术实验		75
实验六十一	循环伏安法测定配合物的稳定性	75
实验六十二	碘仿的制备	78
实验六十三	苯片呐醇的制备及重排反应	79
实验六十四	微波辐射合成对氨基苯磺酸	81
附 录		83
附录 I	常用元素相对原子质量表	83
附录 II	几种常用酸、碱的浓度	83
附录 III	不同温度下水的饱和蒸气压	84
附录 IV	一些弱酸和弱碱的解离常数	86
附录 V	常见难溶电解质的溶度积	88
附录 VI	标准电极电位(298.15 K)	90
附录 VII	金属配合物物质累积稳定常数	96
附录 VIII	常用酸碱溶液密度及组成表	98
附录 IX	常用有机试剂的物理常数表	101
附录 X	关于有毒有害化学药品的知识	105
附录 XI	常用有机化学实验文献	107
参考文献		109

5 物质的合成与提取技术

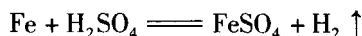
实验二十九 硫酸亚铁铵的制备

一、实验目的

了解复盐的制备方法;掌握水浴加热和减压过滤等操作。

二、基本原理

铁屑易与稀硫酸反应,生成硫酸亚铁



硫酸亚铁与等摩尔的硫酸铵在水溶液中相互作用,便生成溶解度较小、浅蓝色的硫酸亚铁铵



一般亚铁盐在空气中都易被氧化,但形成复盐后却比较稳定,不易被氧化。

三、仪器和药品

仪器:托盘天平,恒温水浴锅,抽滤水泵,蒸发皿,锥形瓶,10 mL 量筒,25 mL 比色管,石棉网

药品:铁屑,硫酸铵, H_2SO_4 (3 mol/L), HCl (3 mol/L), Na_2CO_3 (10%), KSCN (0.1 mol/L)

四、实验内容

1. 制备步骤

(1)铁屑净化(去油污) 在台秤上称取 2 g 铁屑放于锥形瓶中,然后加入 20 mL 10% Na_2CO_3 溶液,在电炉上微微加热约 10 min,用倾泻法去碱液,用蒸馏水把铁屑冲洗干净。

(2)硫酸亚铁制备 向盛有铁屑的锥形瓶中加入 15 mL 1 mol/L H_2SO_4 ,在水浴上加热,使铁屑和硫酸反应至不再有气泡冒出为止。趁热抽滤,用 5 mL 热蒸馏水洗涤残渣。滤液转至蒸发皿中。将锥形瓶中和滤纸上的未反应铁屑用滤纸吸干后称重。从反应的铁屑的量计算出生成 FeSO_4 的理论产量。

(3)硫酸亚铁铵的制备 根据上面计算出来的 FeSO_4 理论产量,按照 FeSO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 为 1:0.75 的质量比,称取固体硫酸铵,加到硫酸亚铁溶液中,水浴上蒸发浓缩至表面出现晶膜为止,自然冷却后,便得到硫酸亚铁铵晶体。用倾泻法去除母液,把晶体留在蒸发皿中晾干。

称重,计算产率。

2. 产品纯度检验

(1) Fe^{3+} 的限度检查 称 2 g 产品于 50 mL 比色管中,加入 30 mL 不含氧的蒸馏水使之溶解。加 4 mL 3 mol/L HCl 和 2 mL 3 mol/L KSCN,继续加不含氧的蒸馏水至 50 mL 刻度。摇匀,所呈现的红色与标准试样比较,检验产品级别。

(2) 标准试样的制备 取含有下列数量 Fe^{3+} 的溶液 30 mL: I 级试剂 0.10 mg, II 级试剂 0.20 mg, III 级试剂 0.40 mg,然后与产品同样处理。

五、说明

1. 由于铁屑含有杂质砷,本实验在合成过程中,有剧毒气体 AsH_3 放出,它能刺激和麻痹神经系统,故实验需在通风橱中进行。

2. 在硫酸亚铁溶液中加入固体硫酸铵后,必须充分搅动,至硫酸铵完全溶解后,才能进行蒸发浓缩。

3. 加热浓缩时间不宜过长。浓缩到一定体积后,需在室温放置一段时间,以待结晶析出、长大。

六、思考题

1. 本实验反应中,是铁过量,还是硫酸过量,为什么要这样选择?
2. 反应结束后,为什么要趁热抽滤,为什么需用热水洗涤残渣?
3. 为什么本实验在蒸发浓缩时,溶液应控制在酸性($\text{pH} = 2 \sim 3$)?

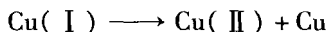
实验三十 氯化亚铜的制备

一、实验目的

掌握 $\text{Cu}(\text{I})$ 与 $\text{Cu}(\text{II})$ 的性质及互相转变的条件;了解 CuCl 的制备方法及性质。

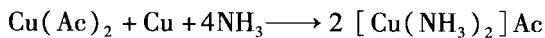
二、基本原理

在水溶液中 $\text{Cu}(\text{I})$ 不稳定,很容易歧化为 $\text{Cu}(\text{II})$ 和单质 Cu ,反应方程式为

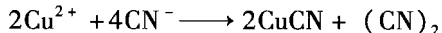
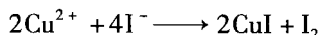


也可被氧化为 $\text{Cu}(\text{II})$ 。只有形成沉淀或相应的配合物,才能使 $\text{Cu}(\text{I})$ 稳定存在。制备 $\text{Cu}(\text{I})$ 方法如下。

(1) 在有过量的能与 $\text{Cu}(\text{I})$ 配位体存在的情况下, $\text{Cu}(\text{II})$ 盐与金属 Cu 进行逆歧化反应,生成 $\text{Cu}(\text{I})$ 的配合物。例如

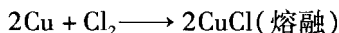


(2)在有能与 Cu(I)产生沉淀的沉淀剂存在的情况下还原 Cu(II)。例如

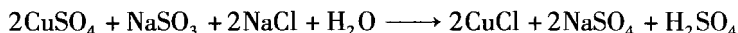


上述反应中的还原剂同时又是沉淀剂,这种方法在经济上并不合理。

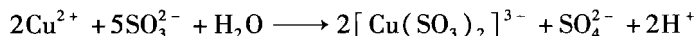
(3)利用 Cu(I)在干态高温下能稳定存在这一性质来制备。如国外 CuCl 的工业生产方法为



该法需要较苛刻的设备条件。所以,在有 Cu(I)配体或沉淀剂存在时,使用易得还原剂 Cu(II)还原就很有意义。本实验可依据下面反应式来完成



反应过程中需要及时除去系统中生成的 H^+ ,使反应环境尽可能维持在弱碱性或近中性条件下,以使反应进行完全。为此,使用 Na_2CO_3 作为 H^+ 消除剂。显然 Na_2CO_3 最好与 NaSO_3 同时使用。另外,反应物添加顺序,最好是将 $\text{NaSO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合液加入到 Cu^{2+} 溶液中,否则将因下列反应而难以制得 CuCl。



纯的 CuCl 为白色四面体结晶,遇光变褐色,熔点 $429.85\text{ }^\circ\text{C}$,密度为 3.53 g/cm^3 ,熔融时呈铁灰色,置于空气中迅速氧化为 $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$ 而变为绿色。CuCl 多用于有机合成和染料工业的催化剂(如丙烯腈生产)和还原剂,有时也作工业脱硫与脱色剂、分析化学的脱氧剂与 CO 吸收剂等。

三、仪器和药品

仪器:托盘天平,电磁搅拌器,滴液漏斗,抽滤装置

试剂: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, $\text{NaSO}_3(\text{s})$, $\text{NaCl}(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, $\text{H}_2\text{SO}_4(0.5\text{ mol/L})$, $\text{HCl}(1\%)$, $\text{NaOH}(0.5\text{ mol/L})$,无水乙醇,铁粉

四、实验内容

1. CuCl 的制备

称取 $25\text{ g CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 固体和 10 g NaCl 固体于 400 mL 烧杯中,加 100 mL 水使其溶解。另取 7.5 g NaSO_3 固体和 $5\text{ g Na}_2\text{CO}_3$ 固体共溶于 40 mL 水中,将此混合液转移至 150 mL 滴液漏斗中,把 $\text{CuSO}_4 - \text{NaCl}$ 混合液置于电磁搅拌器上,开启搅拌,缓缓滴入 $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合液,控制滴加速度使所需时间不低于 1 h 为好。滴加完毕后,继续搅拌 10 min 。抽滤,并用 1% 的盐酸溶液洗涤,然后用去氧水洗涤 3 次,最后用 15 mL 无水乙醇洗涤。合并所有溶液,进行无害化处理。

2. CuCl 的性质实验

取少量 CuCl 样品,分别观察其与稀硫酸、NaOH 溶液、浓盐酸的作用情况,写出相应的反应式,并解释实验现象。

3. 废液无害化处理

废液中含有金属铜离子,对环境有危害,请你利用提供的试剂,拟订实验方案除去废液中的铜并加以回收,要求回收铜后的废液满足可以排放的标准。

五、思考题

1. $\text{NaSO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合液的加入时间为何要不少于 1 h? 滴加速度太快会有何影响?
2. 如果将 $\text{CuSO}_4 - \text{NaCl}$ 混合液向 $\text{Na}_2\text{SO}_3 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ 混合液中滴加,将会出现什么样的结果?
3. 洗涤滤饼为何要用去氧水? 用普通去离子水如何?

实验三十一 五水合硫酸铜的制备

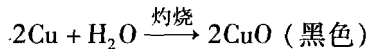
一、实验目的

学习以废铜和工业硫酸为主要原料制备 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的原理和方法;掌握并巩固无机制备过程中灼烧、水浴加热、减压过滤、结晶等基本操作。

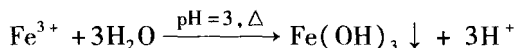
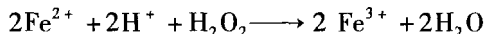
二、基本原理

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 易溶于水,难溶于无水乙醇。加热时失水。

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的生产方法有多种,如电解液法、氧化铜法。本实验选择以废铜和工业硫酸为主要原料制备 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的方法。先将铜粉灼烧成氧化铜,然后再将氧化铜溶于适当浓度的硫酸中。反应如下



由于废铜及工业硫酸不纯,制得的溶液中除生成硫酸铜外,还含有其他一些可溶性或不溶性的杂质。不溶性杂质在过滤时可除去,可溶性杂质 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 一般需用氧化剂(如 H_2O_2) 将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,然后调节 pH 值,使其控制在 3 左右(注意不要使溶液的 $\text{pH} \geq 4$,若 pH 过大,会析出碱式硫酸铜的沉淀),再加热煮沸,使 Fe^{3+} 水解成为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀而除去。反应如下



将除去杂质的 CuSO_4 溶液进行蒸发,冷却结晶,减压过滤后得到蓝色 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

三、仪器和药品

仪器:托盘天平,煤气灯,瓷坩埚,坩埚钳,泥三角,铁架台,布氏漏斗,循环水泵,吸滤瓶,烧杯,点滴板,玻璃棒,量筒,蒸发皿,滤纸,剪刀

药品:铜粉, H_2SO_4 (3 mol/L), H_2O_2 (3%), $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (0.1 mol/L), CuCO_3 (C. P.), pH 试纸

四、实验内容

1. 氧化铜的制备

把洗净的瓷坩埚经充分灼烧干燥并冷却后,在托盘天平上称取 3.0 g 废铜粉放入其内。将坩埚置于泥三角上,用煤气灯氧化焰小火微热,使坩埚均匀受热,待铜粉干燥后,加大火焰用高温灼烧,并不断搅拌,搅拌时必须用坩埚钳夹住坩埚,以免打翻坩埚或使坩埚从泥三角上掉落。灼烧至铜粉完全转化为黑色 CuO (约 20 min),停止加热并冷却至室温。

2. 粗 CuSO_4 溶液的制备

将冷却后的 CuO 倒入 100 mL 小烧杯中,加入 18 mL 3 mol/L H_2SO_4 (工业纯),微热使之溶解。

3. CuSO_4 溶液的精制

在粗 CuSO_4 溶液中,滴加 2 mL 3% 的 H_2O_2 ,将溶液加热,检验溶液中是否还存在 Fe^{2+} (如何检验?)。当 Fe^{2+} 完全氧化后,慢慢加入 CuCO_3 粉末,同时不断搅拌直到溶液 $\text{pH} = 3$,在此过程中,要不断地用 pH 试纸测试溶液的 pH 值,控制溶液 $\text{pH} = 3$,再加热至沸腾(为什么?),趁热减压过滤,将滤液转移至洁净的烧杯中。

4. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体的制备

在精制后的 CuSO_4 溶液中,滴加 3 mol/L H_2SO_4 酸化,调节溶液至 $\text{pH} = 1$ 后,转移至洁净的蒸发皿中,水浴加热蒸发至液面出现晶膜时停止。在室温下冷却至晶体析出。然后减压过滤,晶体用滤纸吸干后称重,计算产率。

五、说明

1. 难溶性杂质可用过滤的方法除去。
2. 可溶性杂质 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 需用氧化剂将 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} 然后调节 pH 值,再加热煮沸,使 Fe^{3+} 变成 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀除去。

六、思考题

1. 在粗 CuSO_4 溶液中 Fe^{2+} 杂质为什么要氧化为 Fe^{3+} 后再除去? 为什么要调节溶液的 $\text{pH} = 3$? pH 值太大或太小有何影响?

1. 为什么要在精制后的 CuSO_4 溶液中调节 $\text{pH} = 1$ 使溶液呈强酸性?
2. 蒸发、结晶制备 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 时,为什么刚出现晶膜即停止加热而不能将溶液蒸干?
3. 如何清洗坩埚中的残余物 Cu 和 CuO 等?

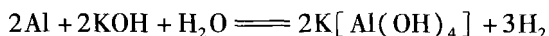
实验三十二 硫酸铝钾晶体的制备

一、实验目的

巩固复盐的有关知识,掌握制备简单复盐的基本方法;认识金属铝和氢氧化铝的两性;了解从水溶液中培养大晶体的方法,制备硫酸铝钾大晶体;掌握固体溶解、加热蒸发、减压过滤的基本操作。

二、基本原理

根据金属铝的性质,使其与氢氧化钾反应生成四羟基合铝酸钾



而铝片中的其他金属和杂质则不溶,用硫酸溶液中和可得微溶于水的复盐明矾 $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 结晶



从溶液中使盐的晶体析出,从原理来说有两种方法。以图 5-1 的溶解度曲线和过溶解度曲线为例, BB' 为溶解度曲线,在曲线的下方为不饱和区域。若从处于不饱和区域的 A 点状态的溶液出发,要使晶体析出,一种方法是采用 $A \rightarrow B$ 的过程,即保持浓度的一定,降低温度的冷却法;另一种办法是采用 $A \rightarrow B'$ 的过程,即保持温度一定,增加浓度的蒸发法。用这样的方法使溶液的状态进入到 BB' 线上方区域。一进入到这个区域一般就有晶核产生和生长,但有些物质在一定的条件下,虽处于这个区域,溶液中并不析出晶体,成为过饱和溶液。但是,过饱和度是有一定限度的,一旦达到某种界限时,稍加震动就会有新的、较多的晶体析出(图中 CC' 表示过饱和的界限,此曲线称为过溶解度曲线)。在 CC' 和 BB' 之间的区域为界稳定区域。要使晶体能较大地成长起来,就应当使溶液处于界稳定区域,让晶体慢慢地成长,而不使细小的晶体析出。

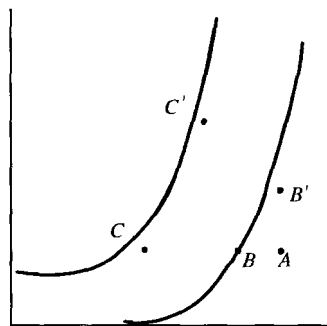


图 5-1 溶解度曲线与过溶解度曲线

三、仪器和药品

仪器:温度计,保温杯,广口瓶,烧杯,研钵,托盘天平,抽滤装置

药品:氢氧化钾,铝片, H_2SO_4 (6 mol/L),95%乙醇,硫酸铝钾

四、实验内容

1. 制备四羟基和氯酸钾

称取 2 g 氢氧化钾固体,放入 100 mL 烧杯中,加入 25 mL 蒸馏水使之溶解。称取 1 g 铝片,分两次加入溶液中(反应开始后很剧烈,注意不要溅出烧杯),反应完后,加 10 mL 蒸馏水,抽滤,将滤液转入烧杯中。

2. 硫酸铝钾的制备

向烧杯内的溶液中慢慢滴加 6 mol/L H_2SO_4 溶液,并不断搅拌,将中和后的溶液加热几分钟(勿沸),使沉淀完全溶解,冷却至室温后,放入冰浴中进一步冷却、结晶。减压抽滤,用 15 mL 95%乙醇洗涤晶体 2 次,将晶体用滤纸吸干,称重。

3. 硫酸铝钾晶体的制备

(1)晶种的培养 将配置的比室温高出 20 ~ 30 $^{\circ}\text{C}$ 的硫酸铝钾饱和溶液注入搪瓷盘里(水与硫酸铝钾的比例为 100 g:20 g),液高约 2 ~ 3 cm,放置于僻静处自然冷却,经 24 h 后,在盘的底部就会有一定的晶体析出,选择晶型完整的作为晶种。

(2)晶体的制备 称取 10 g 硫酸铝钾研细后放入烧杯,加入 50 mL 蒸馏水,加热使其溶解,冷却到 45 $^{\circ}\text{C}$ 左右时,转移到广口瓶中。待广口瓶中溶液温度降到 40 $^{\circ}\text{C}$ 时,把预先用线系好的晶种吊入溶液中上部位置。此时应仔细观察晶种是否有溶解现象,如果有溶解现象,应立即取出晶种,待溶液中温度进一步降低,晶种不发生溶解时,再将晶种吊入溶液中。与此同时,在保温杯中加入比溶液温度高 1 ~ 3 $^{\circ}\text{C}$ 的热水,然后把已吊好晶种的广口瓶放入保温杯中,盖好盖子,静置到次日,观察在晶种上成长起来的大晶体的形状。

五、思考题

1. 将硫酸钾和硫酸铝两种饱和溶液混合能够制得明矾晶体,用溶解度来说明为什么。
2. 如何检验新制成的溶液就是某温度下的饱和溶液?
3. 若在饱和溶液中,晶种长出一些小晶体或烧杯底部出现少量晶体时,对大晶体的培养有何影响,应如何处理?

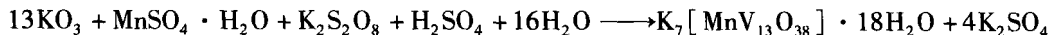
实验三十三 锰的杂多钒酸盐的合成及组成的测定

一、实验目的

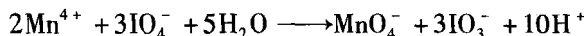
学习锰(IV)杂多钒酸盐的制备过程;对产物进行化学分析、热分析,了解锰(IV)杂多钒酸盐的化学组成。

二、基本原理

十三钒锰(IV)酸钾是以反常配比 1:13 组成的杂多酸阴离子盐,由于钒(V)的状态随溶液的 pH 值而变化,本实验控制 pH 为 3~5,加入适量的过二硫酸盐,通过锰(II)离子与多钒酸根离子缓慢反应而制得。



在产品组成测定中,钒的含量可用氧化还原滴定法测定,由于 $\text{K}_7[\text{MnV}_{13}\text{O}_{38}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 中,钒以最高氧化态出现,加入适量的还原剂将钒(V)还原为(IV),再用高锰酸钾滴定即可测出钒的含量。产品中锰的含量用选择性较高的比色分析法测定。在酸性条件下,锰(IV)与氧化剂高碘酸钾反应生成紫色的 MnO_4^- ,对波长为 545 nm 的光有最大吸收,此时钒没有干扰。



由于 $\text{K}_7[\text{MnV}_{13}\text{O}_{38}] \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ 是比较稳定的化合物,其结晶水的测定可选用热重分析法。

三、仪器及药品

仪器:磁力加热搅拌器,热分析仪器,金属坩埚,容量瓶(1 000 mL,500 mL,250 mL,50 mL,10 mL)

药品: KVO_3 (s), H_2SO_4 (0.5 mol/L), $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (s),KAc(1 mol/L),HAc-KAc(0.5 mol/L),95%乙醇,浓硫酸, Na_2SO_4 (0.25 mol/L),标准高锰酸钾溶液(0.02 mol/L),金属锰(纯度99%), HNO_3 (1:1), KIO_4 ,无水 MnSO_4 (s),85% H_3PO_4 ,65%~68% HNO_3

四、实验内容

1. 锰(IV)的杂多钒酸盐的合成

称取 7.2 g KVO_3 溶于 200 mL 80 °C 的热水中,得浅黄色溶液(pH≈7),置于磁力加热搅拌器上保温,一次加入 4 mL 0.5 mol/L H_2SO_4 ,0.69 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (s),2.2 g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (s),在 70~80 °C 下搅拌,当溶液变为红棕色并有少量橙色沉淀出现后,继续在 70~80 °C 下蒸发浓缩至体积约为 80~90 mL(约需 3~4 h),强烈搅拌下加热此混合物近沸,过滤,弃去残渣,在滤液中加入 10 mL 1 mol/L KAc 溶液,并将此溶液再次加热近沸,静置,缓慢冷却至室温,此时有

红橙色带有光泽的晶体析出。过滤,并用 0.5 mol/L HAc - KAc 溶液洗涤,晾干。

将以上粗产品溶于近沸的浓度为 0.5 mol/L HAc - KAc 的溶液中(用量按 1 g:10 mL),缓慢冷却至室温,过滤,并依次用 1:1 的乙醇 - 水溶液、95% 乙醇溶液洗涤,晾干,产物为亮红色八面体晶体。

2. 锰(IV)的杂多钒酸盐成分的测定

(1) 钒含量的测定 称取 0.37 g $K_7[MnV_{13}O_{38}] \cdot 18H_2O$ (准确至 0.000 1 g),溶于 50 mL 水中,加入 1 mL 浓硫酸酸化,再加入 20 ~ 30 mL 0.25 mol/L Na_2SO_4 溶液,搅拌反应后加热至无 SO_2 气味,以除去过量的 Na_2SO_3 (保持原体积),再煮沸 5 min,稀释溶液至 100 mL,加热溶液至近 65 °C,用 0.02 mol/L 标准高锰酸钾溶液滴定溶液由宝石蓝色变为淡黄绿色,即为终点。

(2) 锰(IV)含量测定

① 试剂的配制 Mn^{2+} 标准溶液的配制:准确称取 0.250 0 g 纯度为 99.9% 的金属锰于 250 mL 烧杯中,加 20 mL HNO_3 (1:1),小火加热溶解,冷却至室温,转移至 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。取此溶液 25.00 mL 于另一 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀,此溶液含 Mn^{2+} 0.100 0 mg/mL。

KIO_4 溶液的配制:溶解 3.8 g KIO_4 于 100 mL 1:1 的热 HNO_3 溶液中,加入 200 mL 纯度为 85% 的 H_3PO_4 ,稀释至 500 mL,此溶液含 KIO_4 为 0.076 g/10 mL。

$HNO_3 - H_3PO_4$ 混合酸液的配制:将 100 mL 纯度为 65% ~ 68% 的 HNO_3 和 400 mL 纯度为 85% 的 H_3PO_4 加入到 400 mL 水中,稀释至 1 000 mL。

② 工作曲线的绘制 用移液管分别移取 Mn^{2+} 溶液(0.100 0 mg/mL)2.00 mL,4.00 mL,6.00 mL,8.00 mL,10.00 mL 于五只 50 mL 容量瓶中,用蒸馏水稀释至 25 mL,各加入 10 mL KIO_4 溶液;在第六只 50 mL 容量瓶中加入 10 mL $HNO_3 - H_3PO_4$ 混合液,用蒸馏水稀释至 25 mL。将六只容量瓶于沸水中加热 20 ~ 30 min,使 Mn^{2+} 氧化为 MnO_4^- ,冷却至室温,稀释溶液至刻度,在 545 nm 波长下,用 1 cm 比色皿,以第六只容量瓶中溶液为参比溶液,测吸光度 A 。以溶液中 Mn^{2+} 含量 W 为横坐标,吸光度 A 为纵坐标,绘制 $W - A$ 工作曲线。

③ 锰含量的测定 称取 0.2 g(准确到 0.000 1 g)样品,溶解后移至 250 mL 容量瓶中,稀释至刻度,摇匀。分别移取 25 mL 此溶液于两只容量瓶中,各加入 10 mL KIO_4 溶液,在沸水中加热 20 ~ 30 min,冷却后稀释至刻度。在 545 nm 波长下测其吸光度 A ,并从工作曲线上查出对应的锰含量。

(3) 结晶水含量的测定 用合金坩埚准确称取样品 10 ~ 30 mg,在差热分析仪上以 5 ~ 10 °C/min 升温至 450 °C,每升温 10 °C 记录一次质量和时间。根据实验数据作出 $dW/W - T$ 曲线和 $dW/dt - T$ 曲线,确定样品中结晶水含量和失重速率最大的温度范围。

3. 数据记录和处理

(1) 钒含量测定

项目	1	2	3
样品质量/g			
标准 KMnO_4 溶液用量/mL			
标准 KMnO_4 溶液浓度/(mol/L)			
V%			

按右式计算钒的百分含量
$$x\% = \frac{Vc \cdot 0.05094 \times 5}{G} \times 100\%$$

式中 V——标准 KMnO_4 溶液用量, mL;
 c——标准 KMnO_4 溶液浓度, mol/L;
 G——样品质量, g;
 0.05094——每毫摩尔样品含钒的克数。

(2) 锰含量的测定

项目	1	2	3	4	5	6	样品(1)	样品(2)
Mn^{2+} 标准液含锰量/mg								
吸光度								

以吸光度为纵坐标, Mn^{2+} 标准液含锰量为横坐标, 作 $W-A$ 曲线, 并查出与样品吸光度对应的锰的含量。

(3) 结晶水含量的测定

样品起始质量 $W = \underline{\hspace{2cm}}$ mg

温度 $T/^\circ\text{C}$	
时间 t/min	
称重 W/mg	
失重 dW/mg	
失重率 dW/W	
失重速率 dW/dT	

作出 $dW/W - T$ 曲线和 $dW/dt - T$ 曲线, 确定样品中结晶水百分含量, 找出失重率最大的温度范围。

五、思考题

1. 根据实验结果计算产物中的锰钒比。