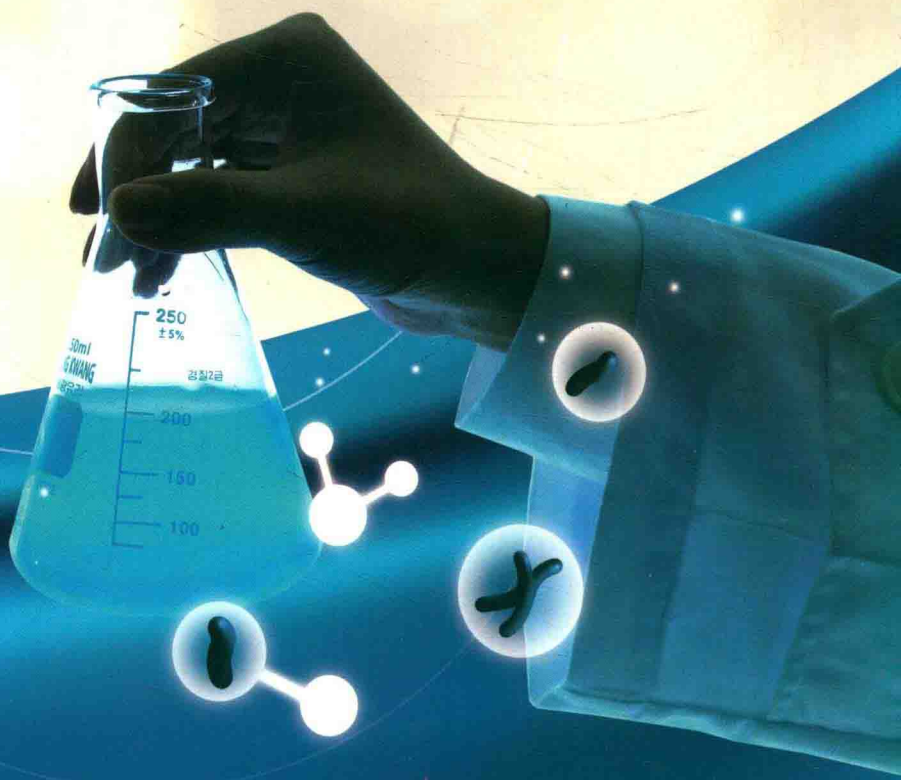




“十二五” 江苏省高校重点教材

新编大学化学实验 (下册)

高桂枝 陈敏东 主 编
周永慧 张亚安 陶 涛 副主编



科学出版社



“十二五”江苏省高等学校重点教材(编号: 2015-1-031)

新编大学化学实验

(下册)

高桂枝 陈敏东 主 编

周永慧 张亚安 陶 涛 副主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

《新编大学化学实验》(下册)打破了学科界线,体现了前瞻性、学科的交叉融合性,同时强化综合性并设计与探索实验新内容,注重启发、探索、技能培养,以提高实验教学效率。本书共分3章,第1章综合了多学科化学实验内容和技能技巧,操作难度、复杂性比《新编大学化学实验》(上册)有一定提高。第2章为研究与设计实验,结合教师的前沿科学研究编写,重点培养学生综合实验能力和独立研究能力。第3章结合目前科学发展中代表性问题及贴近生活实际的内容编写,实用性强,可以激发学生探索兴趣,培养学生独立查阅资料、设计并实施实验、完成报告或论文等全过程研究工作的能力,有利于快速适应社会工作。

本教材适用于化学、化工、制药、材料、环境、医药、大气及相关新兴专业等本科生教学,也可作为研究生、科技工作者的参考书目。

图书在版编目(CIP)数据

新编大学化学实验. 下册/高桂枝, 陈敏东主编. —北京: 科学出版社, 2016.11
“十二五”江苏省高等学校重点教材

ISBN 978-7-03-050588-0

I. ①新… II. ①高… ②陈… 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 (2016) 第 268379 号

责任编辑: 胡 凯 许 蕾 王 希 / 责任校对: 张怡君
责任印制: 张 倩 / 封面设计: 许 瑞

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

新科印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 11 月第 一 版 开本: 787×1092 1/16

2016 年 11 月第一次印刷 印张: 16 1/2

字数: 400 000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

《新编大学化学实验》分上、下两册，旨在进一步综合各学科的实验教学内容，促进学科之间渗透，加强综合性实验教学，提高实验教学效率，培养学生创新思维，提高综合解决实际问题的能力，满足社会对复合型人才的要求。

下册主要是综合性、探索性、兴趣性化学实验等内容。在许多方面融入了教师的科研成果和紧密结合实际生活的内容，体现了实验教学内容的前瞻性和实用性。

本教材可供化学、应用化学、化工、环境科学、环境工程、海洋科学、资源与环境、生态学、医学、农学、药学、大气和材料学等专业本科生使用，也可作为高等院校教师、科技工作者、研究生等的参考书籍。

本教材由陈敏东、高桂枝、高俊、郭彦、郭照冰、焦岩、孔庆刚、陆建刚、马嫣、唐登勇、腾飞、肖琼、谢学俭、徐晶晶、徐静、张超智、赵晓莉、周永慧编写。参加本书修订工作的还有：南京信息工程大学李英、陶涛，东南大学成贤学院张亚安、朱清、李玲。由高桂枝、陈敏东任主编并统稿，由周永慧、张亚安、陶涛任副主编。

本教材在编写和修订过程中，南京大学化学化工学院邱金恒教授给予了富有建设性的修改意见，江苏省大气环境监测与污染控制高技术研究重点实验室、南京信息工程大学教务处给予了大力支持，在此向所有提供帮助的单位、领导、同仁表示衷心的感谢！

本教材由 2015 年江苏省高等学校重点教材立项建设项目、江苏省高校品牌专业建设工程项目(ppzy 2015c222)和江苏省大气环境与装备技术协同中心项目资助。

由于编者水平有限，书中难免有疏漏和不当之处，恳请读者批评指正。

编 者

2016 年 6 月于南京信息工程大学

目 录

前言

第 1 章 综合性化学实验	1
1.1 硝酸钾的制备和提纯	1
1.2 两种氯化铵制备方法比较	3
1.3 过碳酸钠的制备及质量检验	5
1.4 焦磷酸钾的制备及纯度检验	8
1.5 纳米 $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ 复合材料制备及光催化降解	9
1.6 溶胶-凝胶法和共沉淀法制备 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ 红色发光粉	12
1.7 氧化铁纳米颗粒制备及用于奶制品中三聚氰胺的测定	14
1.8 二草酸合铜酸钾的制备和组成的测定	17
1.9 钙钛矿型催化剂的制备及其反应活性测试	20
1.10 MnO_2 催化剂的制备及其对 CO 催化氧化性能	22
1.11 五水硫酸铜的制备、提纯与组成分析	23
1.12 由锌灰制备硫酸锌和提取重金属镉	27
1.13 稀土铈配合物的制备及配位比的测定	29
1.14 氯化钡中钡含量的测定	32
1.15 混合溶剂重结晶法提纯硫化钠及纯度分析	34
1.16 电极活性材料钴酸锂的制备及充放电实验	36
1.17 缓冲溶液的配制和性质测定	39
1.18 芳香 β -二酮化合物的合成及表征	42
1.19 环保型复合脲醛树脂胶黏剂合成及性能测定	43
1.20 局部麻醉剂药物——对硝基苯甲酸的合成	48
1.21 苯佐卡因的两种合成方法比较	50
1.22 聚乙酸乙烯酯乳液的合成及性能测试	52
1.23 聚氨酯泡沫塑料的制备	54

1.24	相转移催化合成肉桂酸	57
1.25	1,4-二氢吡啶类衍生物的绿色合成	58
1.26	苯甲酸乙酯的微波合成	60
1.27	普蔡洛尔的合成与拆分	62
1.28	2-苯基吡啶的合成	64
1.29	<i>N</i> -苄氧羰基甘氨酸的制备	66
1.30	乙酰化葡萄糖的三种制备方法及其立体选择性	68
1.31	乙酰水杨酸的制备及测定	70
1.32	乙酰二茂铁的合成和性质测定	71
1.33	变性淀粉的制备及测定	73
1.34	油脂的提取和油脂的性质检测	75
1.35	维生素 B ₁ 原料药及片剂的含量测定	78
1.36	电位滴定法测定污水中阴离子洗涤剂的含量	81
1.37	离子色谱法测定酸雨中阴离子	84
1.38	火焰原子吸收光谱法测定废水中的铜	87
1.39	气相色谱法分离二甲苯异构物	90
1.40	红外光谱法测定芳香族化合物	92
1.41	超声波法分级提取玫瑰精油和花色苷	94
1.42	聚合物的热谱分析(DSC)	97
第 2 章	研究与设计化学实验	102
2.1	纤维素纳米晶的制备及其结构 X 射线衍射表征	102
2.2	液体蚊香丙炔菊酯的制备	104
2.3	稀土铈、铽 β -二酮配合物的制备、表征和性能测定	107
2.4	ZSM-5 分子筛的制备及其比表面积、微孔体积和孔径分布测定	110
2.5	ZSM-5 分子筛选择性吸附分离水体中的对硝基氯苯与邻硝基氯苯	113
2.6	电化学法合成聚苯胺实验条件探索	115
2.7	氧化铁催化法和三氯化铝催化法合成二苯甲酮比较	118
2.8	杀菌剂“代森锌”的合成及杀菌实验	121
2.9	微量法合成菊酸实验条件探索	123
2.10	三聚氰胺甲醛树脂的合成	127
2.11	反相悬浮法制备聚丙烯酸	131

2.12	高吸水性树脂的制备及吸水率测定	134
2.13	过渡金属催化的 Suzuki 偶联反应	137
2.14	可降解材料及塑料薄膜吹制工艺探索	139
2.15	双螺杆挤出改性聚乙烯醇材料工艺探索	144
2.16	可降解材料薄膜和塑料的拉伸性能测试比较	150
2.17	铁氧体法处理含铬废水探索	156
2.18	高分子絮凝剂的制备及在水处理中的应用	160
2.19	实验室酸碱废液的处理方法探索	161
2.20	液相色谱废液的回收利用	162
2.21	废干电池中锌和锰的回收及再利用	164
2.22	土壤污染程度评价	167
2.23	去除土壤中污染物的方案设计及实验	168
第 3 章	趣味性化学实验	170
3.1	由煤矸石制备硫酸铝	170
3.2	从印刷废版液中回收锌并制备硫酸锌	171
3.3	超声波法制备生物柴油方法比较	172
3.4	香料醋酸异戊酯的合成	175
3.5	洗发香波膏体的配制	176
3.6	染料敏化太阳电池非水溶液电解质电化学测试	178
3.7	生活用水分析及质量评价	181
3.8	气相色谱法测定食品中防腐剂含量	183
3.9	薄层色谱法测定酱油中防腐剂含量	186
3.10	纸色谱法测定头发蛋白中氨基酸	189
3.11	高效液相色谱法测定番茄中维生素 C 含量	191
3.12	毛细管电泳法分离检测黄酮类化合物	193
3.13	蔬菜中农药残留分析	197
3.14	微波萃取-气相色谱法测定土壤中有机氯农药残留	199
3.15	茶叶品质和有害物质分析	201
3.16	酸牛奶的酸度和钙含量测定	203
3.17	蜂蜜的质量分析及评价	204
3.18	污水中总磷的测定方法比较	205

3.19 汽车清洗剂配制及清洗效果评价	208
3.20 玻璃清洗剂(喷射型)配制及清洗效果评价	209
3.21 汽车尾气处理方法探讨	211
3.22 离子交换法制备纯水及其电导率的测定	213
主要参考文献	216
附录 常用仪器简介	220
附录 1 气相色谱	220
附录 2 液相色谱	225
附录 3 紫外色谱	229
附录 4 红外光谱	234
附录 5 离子色谱	239
附录 6 核磁共振	242
附录 7 气谱和质谱联用	247
附录 8 XRD 技术	252

第 1 章 综合性化学实验

1.1 硝酸钾的制备和提纯

硝酸钾是重要的化工原料，主要用于焰火、黑色火药、火柴、导火索、烛芯、烟草、彩电显像管、药物、化学试剂、催化剂、陶瓷釉彩、玻璃、复合肥料及花卉、蔬菜、果树等经济作物的叶面喷施肥料等。另外，冶金工业、食品工业等将硝酸钾用作辅料。

【实验目的】

- (1) 验证盐类溶解度和温度的关系。
- (2) 学习利用物质溶解度随温度变化的差别，用转化法制备硝酸钾。
- (3) 掌握溶解、循环水减压抽滤、提纯等基本操作，掌握用重结晶法提纯物质的方法。

【实验原理】

硝酸钾的制法有：钠-氯化钾转化法、硝酸铵-氯化钾转化法、硝酸-氯化钾法、复分解内循环法等。复分解法是制备无机盐类的常用方法，利用复分解法很容易制得不溶性的盐，但是可溶性盐则需要根据温度对反应中几种盐类溶解度的不同影响来进行处理。本实验是采用转化法以 NaNO_3 和 KCl 为原料制备硝酸钾，其反应如下：



该反应是可逆的，因此可以通过改变反应条件使反应向右进行。

在 NaNO_3 和 KCl 的混合溶液中，同时存在 Na^+ 、 K^+ 、 Cl^- 和 NO_3^- 四种离子。由它们组成的四种盐在不同温度下的溶解度(g/100g 水)如表 1-1 所示。

表 1-1 各种盐在不同温度下的溶解度(g/100g 水)

温度/℃ 盐	0	10	20	30	40	60	80	100
KNO_3	13.3	20.9	31.6	45.8	63.9	110.0	169.0	246.0
KCl	27.6	31.0	34.0	37.0	40.0	45.5	51.1	56.7
NaNO_3	73.0	80.0	88.0	96.0	104.0	124.0	148.0	180.0
NaCl	35.7	35.8	36.0	36.3	36.6	37.3	38.4	39.8

由表 1-1 中的数据可以看出，反应体系中四种盐的溶解度在不同温度下的差别是非常显著的， NaCl 的溶解度随温度变化不大，而 KNO_3 的溶解度随温度的升高却迅速增大。因此，混合溶液在较高温度下加热浓缩时，由于 NaCl 的溶解度增加很少，随着浓缩，溶剂减少， NaCl 晶体首先析出。而 KNO_3 溶解度增加很多，达不到饱和，所以不析出，趁热减压抽滤，可除去 NaCl 晶体。之后将此滤液冷却至室温，混合体系中 KNO_3 的溶解度最小，故先析出，过滤后可得含少量 NaCl 等杂质的 KNO_3 晶体。

在初次结晶中一般混有一些可溶性杂质,为了进一步除去这些杂质,可采用重结晶方法进行提纯。这里需要指出的是,上述表中溶解度都是单组分体系的数据,混合体系中各物质的溶解度数据是会有差异的。对于重结晶,溶液中含有的杂质是少量的,少量杂质对主要成分的溶解度影响不大,可以忽略不计,此时用溶解度曲线进行分析是合理的,不影响为理解原理而进行的有关计算和讨论。

硝酸钾产品中的杂质——NaCl,利用氯离子和银离子生成氯化银白色沉淀来检验。

【试剂及仪器】

KCl(AR), NaNO₃(AR), KNO₃(饱和溶液), AgNO₃(0.1mol·L⁻¹), K₂CrO₄(0.1mol·L⁻¹)。

电子天平(精度 0.01g),电加热套,循环水减压抽滤泵,瓷蒸发皿,温度计(100℃,精确到 0.1℃),烧杯(100mL、50mL),滴管,剪刀。

【操作步骤】

1. 硝酸钾粗产品的制备

在 50mL 烧杯中加入 8.5g KCl 和 10g NaNO₃,再加入 20mL 蒸馏水。小心加热并不断搅拌使其中的盐全部溶解,当加热至烧杯内溶液剩下原有体积的 2/3~3/4 时,烧杯内开始有较多晶体析出(NaCl 晶体),测溶液温度,趁热快速减压抽滤(事先,布氏漏斗在沸水中或烘箱中预热),在抽滤瓶内预先加入 2mL 蒸馏水,以防降温时 NaCl 达到饱和而析出。将滤液转移至烧杯中,用 8~10mL 水分多次洗涤抽滤瓶内部,洗液转移至烧杯中,静置、冷却(可用冷水浴冷却)至室温,记录温度,减压抽滤,尽量抽干硝酸钾晶体,将布氏漏斗中的产品转移到瓷蒸发皿中。将滤液倒入烧杯中,再加热至溶液中有少量丝絮物出现时立即停止加热,冷却结晶,抽滤,将产品转移到同一瓷蒸发皿中。如此再进行 1 次,合并产品,水浴加热干燥,得到产品为硝酸钾粗产品,称重,并计算实际产率。

将硝酸钾的粗产品保留约 0.5g 供纯度检验用,其余产品进行下面重结晶。

2. 硝酸钾粗产品的提纯

按质量比为硝酸钾(粗):H₂O = 2 : 1 的比例,将粗产品溶于蒸馏水中,如溶不了,补加少量水至全部溶解,加热并搅拌,使溶液沸腾,若晶体尚未溶解完,可加适量蒸馏水使其刚好溶解完,停止加热。冷却到室温后,观察晶体状态(针状),抽滤,并用饱和 KNO₃ 溶液 4~6mL,用滴管逐滴滴加于晶体的各部位洗涤、抽干、干燥、称重,观察晶体状态。

3. 产品纯度检验

1) 0.1mol·L⁻¹AgNO₃ 溶液配制

称取 0.4250g AgNO₃ 固体,转移至小烧杯中加蒸馏水溶解,并转移至 250mL 容量瓶中,烧杯用蒸馏水少许冲洗 3 次,液体也倒入容量瓶中,定容。

2) 检验

称取制备的硝酸钾固体粗品、重结晶后产的硝酸钾纯品各 1g,分别溶解在蒸馏水中,倒入 250mL 容量瓶,烧杯用蒸馏水少许冲洗 3 次,液体也倒入容量瓶中,定容。取其中 25mL 滴定,加入指示剂铬酸钾,用已知浓度的 AgNO₃ 溶液滴定,氯化银先沉淀,当溶液由白

色变成肉粉色,最后变成砖红色时,表示铬酸银沉淀生成,表明氯离子沉淀完全,已经达到终点。

根据滴入硝酸银的体积可以算出氯离子的量,计算硝酸钾纯度。

【数据记录及处理】

(1) 观察晶体形状:热过滤时的晶体;减压过滤时的晶体。

(2) 产品称重及产率计算:粗硝酸钾质量:_____g;纯硝酸钾质量:_____g; KNO_3 的理论产量:_____g; KNO_3 产率=(实际产量/理论产量) $\times 100\%$ 。

【注意事项】

(1) 溶液在沸腾时,必须不断搅拌,否则大量析出 NaCl 时盐溶液会溅出。

(2) 减压过滤需注意:①抽滤所用的滤纸应比布氏漏斗的内径略小一些,但又能把瓷孔全部盖住;②布氏漏斗端的斜上口对准抽滤瓶的抽滤嘴;③将滤纸放入漏斗并用蒸馏水润湿后,慢慢打开循环水泵,先抽气使滤纸贴紧,然后才能往漏斗内转移溶液;④在停止过滤时,应先拔去连接抽滤瓶的橡皮管,后关循环水泵;⑤为使沉淀抽得更干,可用干净的玻璃塞子或小烧杯底部紧压漏斗内的沉淀物。

(3) 当加热至烧杯内溶液剩下原有体积的 $2/3\sim 3/4$ 时,这时烧杯内开始有较多晶体析出(NaCl 晶体),必须趁热过滤,否则 KNO_3 会与 NaCl 一起析出。如漏斗是冷的或不太热, KNO_3 就会析出而影响产率。

【思考与讨论题】

(1) 本实验涉及哪些基本操作?应注意什么?对实验结果有什么影响?

(2) 能否将除去 NaCl 后的滤液直接冷却来制取硝酸钾?

(3) 趁热过滤,有时候也先往滤液里加少量水,加热至沸,然后再冷却结晶,目的是什么?

(4) 制备硝酸钾过程中,为什么要两次蒸发至原体积的 $2/3\sim 3/4$?蒸发过多或过少对实验结果有何影响?

(5) 重结晶时,硝酸钾与水的比例为 $2:1$ 的依据是什么?

(6) 产品中的主要杂质是什么?

本实验约需 4h。

1.2 两种氯化铵制备方法比较

氯化铵是可溶性无机盐,不稳定。主要用于干电池、蓄电池、铵盐、鞣革、电镀、医药、照相、电极、黏合剂等。氯化铵简称“氯铵”,又称卤砂,是一种速效氮素化学肥料,含氮量为 $24\%\sim 25\%$,属生理酸性肥料。它适用于小麦、水稻、玉米、油菜等作物,尤其对棉麻类作物有增强纤维韧性和拉力并提高品质之功效。

【实验目的】

(1) 运用本学科理论知识,分析、论证 NH_4Cl 制备实验方案的可行性,并提出合理、可行性建议。

(2) 练习巩固抽滤、蒸发浓缩、冷却结晶、固液分离等基本操作。

(3) 观察和验证盐类溶解度与温度变化的关系。

【实验原理】**方法 1**

利用 BaCl_2 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作用来制备 NH_4Cl :

**方法 2**

利用 NaCl 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 作用来制备 NH_4Cl :



各种盐在不同温度下的溶解度如表 1-2 所示。

表 1-2 各种盐在不同温度下的溶解度(g/100g 水)

温度/℃ 盐	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
NH_4Cl	29.7	33.3	37.2	41.4	45.8	50.4	55.2	60.2	65.6	71.3	77.3
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	70.6	73.0	75.4	78.0	81.0	84.8	88.0	91.6	95.3	99.2	103.3
NaCl	35.7	35.8	36.0	36.2	36.5	36.8	37.3	37.6	38.1	38.6	39.2
$\text{Na}_2\text{S} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	4.7	9.1	20.4	41.0(32.4)		—	—	—	—	—	—
Na_2S	—	—	—	49.7	48.2	46.7	45.2	44.1	43.3	42.7	42.3

根据各种盐溶解度不同以及其受温度影响的差别,分别对混合物溶液通过抽滤、加热、冷却结晶等方法分离提纯。

【试剂及仪器】

$\text{BaCl}_2(\text{AR})$, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4(\text{AR})$, $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{AR})$, $\text{NaCl}(\text{AR})$ 。

电子天平(精度 0.01g),水浴加热锅,电热套,循环水减压抽滤泵,瓷蒸发皿(12cm),坩埚钳,温度计(精度 0.1℃),烧杯(250mL、100mL)。

【操作步骤】**方法 1**

称取 14.5g BaCl_2 固体,加入 45mL 水。加热搅拌使之溶解。称取 12.5g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,放入 100mL 烧杯中,加水 25mL,加热搅拌,使其溶解。在搅拌下将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液逐渐滴加到 BaCl_2 溶液中,继续搅拌使其充分混合,加完 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液后静置至沉淀完全,在此过程中有大量 BaSO_4 析出后抽滤。将滤液倒入瓷蒸发皿中(如果体积大,可以先将溶液倒入小烧杯中,加热浓缩),水浴加热蒸发至液体表面有一层薄膜出现时再停止加热,取出冷却,此时 NH_4Cl 晶体逐渐析出,冷却至室温抽滤。滤液按照上述操作步骤重复处理两次。把三次所得的 NH_4Cl 晶体合并,放在玻璃皿上水浴加热干燥,称重,计算产率。

方法 2

称取 11.5g NaCl ,放入 100mL 烧杯内,加入 50mL 水。加热搅拌使之溶解。若有不溶物,过滤去除。在 NaCl 溶液中加入 13.0g $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$,水浴加热、搅拌,促使其溶解。在烧杯上作记号,记下溶液刻度线,在搅拌下浓缩溶液至 40mL 左右时停止加热,并趁热抽滤。迅速将滤液倒入 100mL 烧杯中,静置冷却, NH_4Cl 晶体逐渐析出,冷却至 35℃ 左右,抽滤。把滤液重新置于水浴上加热蒸发,有晶体析出时,静置、冷却至 35℃ 左右,抽滤。如此重复两次。把三次所得的 NH_4Cl 晶体合并,放在玻璃皿上水浴加热干燥,称重,计算产率。

产品鉴定

在恒重为 $G_{\text{空}}$ 瓷蒸发皿中加入 3.00g NH_4Cl 产品, 总质量为 $G_{\text{和}}$, 水浴加热瓷蒸发皿直至固体不再气化, 再称量瓷蒸发皿的质量 $G_{\text{剩}}$ 。计算产品纯度。

$$\text{NH}_4\text{Cl 纯度} = (G_{\text{和}} - G_{\text{剩}}) / (G_{\text{和}} - G_{\text{空}}) \times 100\%$$

【数据记录及处理】

- (1) 分别记录两种实验方法所用原料数量、所得产量、纯度等。
- (2) 查阅相关资料, 进行两种方法成本核算。
- (3) 比较两种方法的优缺点, 提出实际应该采用的方法建议。

【注意事项】

- (1) 加水溶解各种盐时, 水体积不可过少, 否则即使加热到沸腾亦不能完全溶解; 也不能随意加多, 否则溶液不饱和。
- (2) 在方法 1 中不可以将 BaCl_2 固体加入 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中, 否则快速生成的 BaSO_4 会未及及时反应完的固体包裹起来, 影响反应进行。
- (3) 减压抽滤时, 需要根据被抽滤溶液的多少选择布氏漏斗的大小。
- (4) 加热浓缩时要注意不断搅拌, 以防溅出。
- (5) 检验纯度时, 要待瓷蒸发皿完全冷却后再称量, 因其质量会随温度变化而变化。

【思考与讨论题】

- (1) 在方法 2 中为什么在搅拌下浓缩溶液至 40mL 左右时停止加热? 从理论上加以分析解释。
- (2) 在方法 1 中, 将 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液逐渐滴加到 BaCl_2 溶液中与将 BaCl_2 溶液逐渐滴加到 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液中的操作结果有什么不同?
- (3) 方法 2 中浓缩溶液至 40mL(提前作记号)左右时, 停止加热, 并趁热抽滤, 主要去除什么盐?
- (4) 你认为在方法 2 中要得到较多、较纯的 NH_4Cl 晶体, 需要把握哪些关键操作? 本实验约需 5h。

1.3 过碳酸钠的制备及质量检验

过氧化氢(H_2O_2)俗名双氧水, 常温下是一种无色的液体, 它难电离, 易分解。作为一种经典化工产品, 工业上早在一百多年前便开始生产。随着社会需求的增长, 尤其是生态环境保护的需要, H_2O_2 近年来更受人们的青睐, 并被称为“绿色氧化剂”。为了储存、运输、使用的方便, 工业上采用醇析法将其转化成固态的过碳酸钠晶体。过碳酸钠又名过氧碳酸钠, 是欧美及日本等一些工业化国家广泛研究和应用的一种新型含氧系漂白剂。一般工业上用含氯系漂白剂, 有刺激气味, 并使染色衣料褪色。而过硼酸盐类中硼元素对一些植物的生长有抑制作用, 某些国家已限制其使用, 且该类盐在常温下的漂白效果欠佳。选用过碳酸钠既可以避免含氯系漂白剂的缺点, 又可以弥补过硼酸盐的不足, 且在冷水中漂白效果也十分好。而且不损伤织物和纤维, 对有芳香味的有机添加剂及增白剂无破坏作用, 并能保持香味, 特

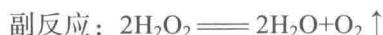
别适合用作低磷或无磷含硅铝酸盐洗涤剂的组分,可广泛应用于洗涤、纺织和医疗等行业。本实验用碳酸钠和双氧水低温下制备过碳酸钠,并测定其氧含量及稳定性。

【实验目的】

- (1) 掌握利用 H_2O_2 与碳酸钠为原料湿法制备过碳酸钠的原理及其方法。
- (2) 学习采用盐析法和醇析法来提高过碳酸钠产率的关键操作。
- (3) 学习产品质量的检测方法:①活性氧的含量;②热稳定性。

【实验原理】

由于过碳酸钠在高温下容易分解,所以反应必须在低温下进行。一般在溶液中发生如下反应。



过碳酸钠不稳定,受环境因素的影响易分解,因此,过碳酸钠的稳定性研究是其生产与应用的关键。反应过程中适量加入稳定剂,可以提高产率,减少原料用量,有较好的经济效益。稳定剂分为两大类:无机稳定剂和有机稳定剂。无机稳定剂包括可溶性硅酸盐、镁盐、硫酸盐、缩合磷酸盐、碱金属碳酸氢盐等,一般多采用 Na_2SiO_3 和 MgSO_4 ;有机稳定剂包括有机螯合剂、可溶性非离子表面活性剂等。

采用 KMnO_4 法测定过碳酸钠中活性氧含量的原理为



过碳酸钠的理论活性氧含量为 15.03%。

【试剂与仪器】

H_2O_2 (30%), Na_2CO_3 (AR), $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (AR), $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (AR), NaCl (AR), 无水乙醇(AR), H_2SO_4 (2 mol·L⁻¹), KMnO_4 标准溶液(0.02 mol·L⁻¹)。

磁力搅拌器,电子天平,循环水真空泵,数字显示烘箱。

【操作步骤】

1. 产品 I 的制备

配制反应液 A:称取 0.15g 硫酸镁于烧杯中,加入 25mL 30% H_2O_2 搅拌至溶解。

配制反应液 B:称取 0.15g 硅酸钠和 15g 无水 Na_2CO_3 于烧杯中,分批加入适量的去离子水中,搅拌至溶解。

将反应液 A 分批加入盛有反应液 B 的烧杯中(如有需要可添加少许去离子水),磁力搅拌,控制反应温度在 30℃ 以下。加完后继续搅拌 5min。在冰水浴中将反应物温度冷却至 0~5℃。将反应混合物转移至布氏漏斗,减压抽滤至干,滤液定量转移至量筒,记录体积。产品用适量无水乙醇洗涤 2~3 次,再减压抽滤至干。产品转移至表面皿中,放入烘箱,50℃ 干燥 60min。冷却至室温,即得产品 I,称量(精确至 0.01g),记录数据,计算产率。

2. 产品 II 的制备

用量筒将上一步滤液平均分成两部分(如有沉淀物需搅拌混合均匀),分别放入两个烧杯中。在一个盛有滤液的烧杯中加入 5.0g NaCl 固体,磁力搅拌 5min(如有需要可添加少许去

离子水)。随后在冰水浴中将反应物温度冷却至 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$ 。反应混合物转移至布氏漏斗,减压抽滤至干,滤液定量转移至量筒,记录体积。产品用适量无水乙醇洗涤 2~3 次,抽滤至干。产品转移至表面皿中,放入烘箱, 50°C 干燥 60min。冷却至室温,可得产品 II,称量(精确至 0.01g),记录数据,计算产率。

3. 产品 III 的制备

在另一个盛有滤液的烧杯中,加入 10mL 无水乙醇,磁力搅拌 5min (如有需要可添加少许去离子水)。随后操作参照产品 I 的制备方法,可得产品 III,称量(精确至 0.01g),记录数据。计算过碳酸钠(产品 I、II 和 III)的总产率。

4. 产品质量的检测

1) 活性氧含量的测定

准确称取产品(I、II 和 III) 0.2000~0.2200g,放入 250mL 锥形瓶中,加 50mL 去离子水溶解,再加 50mL $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2SO_4 。用 KMnO_4 标准溶液滴定至终点(至溶液呈粉红色并在 30 s 内不消失即为终点),记录所消耗 KMnO_4 溶液的体积。每个产品测定三个平行样品。计算产品活性氧的含量(%)。

2) 热稳定性的检测

准确称取 0.3000~0.3500g 产品 I 于表面皿上(平行测定三次)。放入烘箱, 100°C 加热 60min。冷却至室温,称量(精确至 0.0001g),记录数据。

【数据记录及处理】

- (1) 记录实验条件,观察并记录实验现象。
- (2) 计算过碳酸钠总产率: _____ %。
- (3) 计算活性氧的含量(%),记录热稳定性的检测结果。

计算活性氧含量:

$$\text{O}\% = (4cV/m) \times 100\%$$

式中, c —— KMnO_4 溶液的浓度($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$);

V —— KMnO_4 溶液的用量(mL);

m ——过碳酸钠的质量(g)。

根据加热前后质量的变化,结合产品 I 的活性氧的测定结果对产品的热稳定性进行讨论分析,得出明确的结论。

【注意事项】

(1) 滴加 H_2O_2 溶液时,要小心操作,避免腐蚀皮肤。反应必须在低温下进行,产品在高温下容易分解。

(2) 将反应液 A 分批加入盛有反应液 B 的烧杯中时要慢一些,并不断搅拌。

【思考与讨论题】

- (1) 在制备过碳酸钠产品时,加入硫酸镁和硅酸钠有何作用?
- (2) 要得到高产率和高活性氧的过碳酸钠产品的关键因素有哪些?
- (3) 本实验产品 I、II 和 III 中活性氧含量有什么不同?为什么?

本实验约需 8h。

1.4 焦磷酸钾的制备及纯度检验

焦磷酸钾(别名:焦磷酸四钾,无水焦磷酸钾)由磷酸氢二钾熔融失去水分子而制得,是无色或白色晶体,或白色结晶性粉末或颗粒。焦磷酸钾相对密度 2.534,熔点 1109℃。焦磷酸钾在空气中有很强的吸湿性,溶于水,但不溶于乙醇,水溶液呈碱性,25℃时,焦磷酸钾在 100g 水中的溶解度为 187g。

焦磷酸钾具有其他聚合磷酸盐的所有性质。与焦磷酸钠相像,但溶解度较大,能与碱土金属和重金属离子发生螯合作用;能与硬水中的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 形成稳定的络合物从而软化硬水,提高洗涤能力,清除污垢;还能在铁、铅、锌、铝等金属表面形成一层保护膜;焦磷酸根离子($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)对微细分散的固体具有很强的分散能力,能促进细微、微量物质的均一混合。高纯低铁型焦磷酸钾具有稳定的 pH 缓冲能力,能长期保持溶液的 pH。

工业级焦磷酸钾被广泛应用于油漆涂料、洗涤用品、锅炉脱垢、油井钻探、纺织印染助剂等领域。焦磷酸钾在工业上用作高档洗涤剂、清洁剂、分散剂、缓冲剂等,是衣料用洗涤剂组分、金属表面清洗剂和瓶子洗净剂组分、各种清洁剂的添加剂、陶瓷工业的黏土分散剂、颜料与染料的分散剂和缓冲剂,漂染工业用其除去水中的少量三价铁离子,提高漂染质量。电镀级焦磷酸钾主要用于无氰电镀,代替氰化钠作为电镀的络合剂,焦磷酸钾也用于表面处理,即用作电镀的前处理剂和焦磷酸电镀液。

食品级的焦磷酸钾可用于食品加工,可作为食品添加剂、乳化剂、组织改进剂、螯合剂、品质改良剂等。

【实验目的】

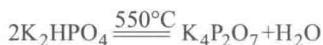
- (1) 掌握焦磷酸钾的制备方法。
- (2) 了解焦磷酸钾的理化性质及工业用途。
- (3) 熟练掌握抽滤过程,学会马弗炉的使用。

【实验原理】

H_3PO_4 为三元酸。利用 H_3PO_4 和 KOH 的中和反应,控制 pH 为 8.5 时生成 K_2HPO_4 ;反应终点需要控制 pH 为 8.5。



制得的 K_2HPO_4 在 550℃ 温度下缩合为 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 。



【试剂及仪器】

$\text{KOH}(\text{AR})$, $\text{H}_3\text{PO}_4(85\%)$, $\text{AgNO}_3(0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 。

电子天平,循环水减压抽滤泵,马弗炉,电动搅拌器,电热套,三口烧瓶(250mL),瓷蒸发皿,量筒(100mL),烧杯(100mL、200mL),精密 pH 试纸,容量瓶(250mL)。

【操作步骤】

1. 配制 48%KOH 溶液

用电子天平称取 120g KOH 固体,放在 200mL 烧杯中,加入 160mL 水,搅拌溶解,密

封烧杯口，待溶液冷却后，转移至 250mL 容量瓶，定容。

2. 磷酸氢二钾(K_2HPO_4)的制备

取 48% KOH 溶液 45mL 加入到三口烧瓶中，安装搅拌器，搅拌，用滴管沿烧瓶壁(反应较剧烈)缓慢滴加 H_3PO_4 ，待反应缓和时，用精密 pH 试纸测 pH，当值为 8.5 时停止加酸。若 H_3PO_4 过量，可补加 KOH 溶液(补加的 KOH 要做记录)，调节 pH 为 8.5 即可。将反应后的溶液抽滤，滤液转移至 200mL 烧杯中(烧杯太小在浓缩时容易溢出，烧杯太大固体残留会增多)，加热蒸发，并不断搅拌，待溶液呈糊状时转移至瓷蒸发皿中，继续蒸发至干，由于 K_2HPO_4 易潮解，所以趁热转移至坩埚中称量(先称好坩埚质量)。

3. 焦磷酸钾($K_4P_2O_7$)的制备

将称重后盛放 K_2HPO_4 固体的坩埚在马弗炉中 550℃ 灼烧 1~1.2 h，至呈雪白色固体，即为焦磷酸钾。在干燥器中冷却，称重。

4. 焦磷酸钾($K_4P_2O_7$)纯度定性检验

取少许焦磷酸钾产物溶于蒸馏水中，滴加 $AgNO_3$ 溶液，无黄色 Ag_3PO_4 沉淀，表示缩合反应完全。

【数据记录及处理】

- (1) 记录实验现象、关键操作。
- (2) 计算焦磷酸钾的理论产量、实际产率、纯度值。

【注意事项】

- (1) KOH 固体吸湿性强，称量时可以用烧杯，操作尽量快点。配制 KOH 溶液时，尽量不要让溶液暴露在空气中时间过长，防止空气中的 CO_2 进入溶液。
- (2) 反应后进行过滤液蒸发浓缩时，根据溶液体积选用烧杯要适当，若烧杯太大，固体残留会增多。蒸发时要不断搅拌，避免浓缩时液体溢出或溅出。
- (3) 由于焦磷酸钾容易潮解，所以产品要保存在干燥器中，称量速度要快。

【思考与讨论题】

- (1) 本实验为什么要将 pH 控制在 8.5？若 pH 高于或低于 8.5 会有什么情况？
 - (2) 如果你的实验产量高于理论产量，是什么原因造成的？
 - (3) 请查阅资料，在本实验中是否可以使用定量的方法检验焦磷酸钾纯度？
- 本实验约需 4h。

1.5 纳米 TiO_2 - SiO_2 复合材料制备及光催化降解

纳米复合材料是由两种或两种以上的固相至少一种以纳米级大小(1~100nm)复合而成的纳米材料。纳米 SiO_2 作为一种轻质的多孔纳米材料，具有高透明、高绝热等特殊光热性质，在光催化、透明绝热等领域具有广泛的应用。纳米 TiO_2 是一种重要的半导体光催化材料，它具有光催化降解有机物活性高、化学性质稳定、耐化学和光化学腐蚀以及无毒等特性，