

高等学校“十二五”规划教材

综合化学实验

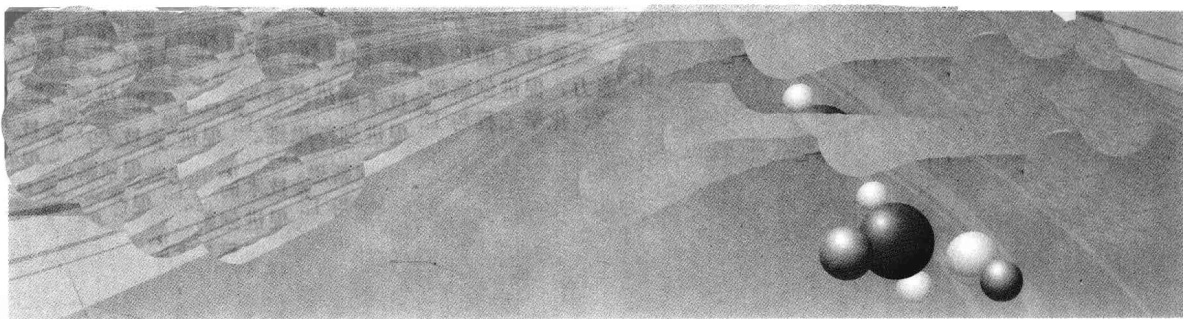
欧阳玉祝 主编

颜文斌 肖竹平 副主编



化学工业出版社

高等学校“十二五”规划教材



综合化学实验

欧阳玉祝 主编

颜文斌 肖竹平 副主编



化学工业出版社

·北京·

本书分为综合化学实验、创新性实验和附录三大部分,综合了无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、高分子化学、材料化学、天然产物化学、应用电化学和食品化学等课程的实验方法、实验操作和实验技术,并编入了一些常用大型分析仪器的操作方法。实验项目来源于师生的科研成果和大学生科技创新成果;内容包含实验方法的综合、实验技术的综合和学科内容的综合。通过实验培养学生发现问题、提出问题、分析问题和解决问题的能力,促进创新思维和创新意识的形成。

本书可作为高等学校化学、应用化学、化学工程与工艺、制药工程、药学、食品科学和植物科学与技术等本科专业的综合化学实验教材。

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/欧阳玉祝主编. —北京:化学工业出版社,
2011.7

高等学校“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-11415-0

I. 综… II. 欧… III. 化学实验-高等学校-教材 IV. 06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 100543 号

责任编辑:徐雅妮

文字编辑:糜家铃

责任校对:陶燕华

装帧设计:张 辉

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 装:北京云浩印刷有限责任公司

787mm×1092mm 1/16 印张 9 $\frac{3}{4}$ 字数 217 千字 2011 年 8 月北京第 1 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:19.00 元

版权所有 违者必究

前 言

随着高等学校教育教学改革的不断深化,大学生创新意识、创新精神和创新能力已成为新世纪人才竞争的重要标志,也成为高校人才培养最关注的热点。综合化学实验是化学化工类及其邻近本科专业开设的一门重要的实验课程,也是培养学生创新能力和综合素质的重要途径。综合化学实验可由多个单元实验、多个学科实验或多项实验技术组成,包含实验方法的综合、实验技术的综合和学科内容的综合。因此,为高年级学生开设综合化学实验,在化学化工及其邻近本科专业人才培养中有着不可替代的作用。为此,根据我校实验教学特点和人才培养目标,我们从教师科研和大学生创新实验项目中遴选出一批典型成果,转化为综合化学实验项目,供三年级化学、应用化学、化学工程与工艺和制药工程等本科专业及其他邻近本科专业使用。

本书的编写坚持教学与应用相结合,实验项目和实验内容的确定与本地资源开发利用相融合,实验内容涉及天然产物提取、农林产品加工、本地矿产资源加工、高分子材料制备以及电池材料等,以适应本地资源开发利用和经济发展的需要。全书分三部分,设置37个实验,其中综合化学实验34个,创新性实验3个。第一部分为综合化学实验,第二部分为创新性实验,第三部分为附录。附录中编入8个大型分析仪器操作方法和6个附表。参加本书编写的人员共24人,其中颜文斌编写实验1、实验2;刘建本编写实验3;石爱华编写实验4、实验37;肖竹平编写实验5、实验6、实验36;欧阳玉祝编写实验7、实验8、实验35、附录2;张朝晖编写实验9、实验10、附录4;陈丽华编写实验11;张帆编写实验12、实验13;刘志雄编写实验14、实验15;申永强编写实验16;吴显明编写实验17、实验18;何则强编写实验19;刘文萍编写实验20;陈上编写实验21、实验22、附录5;李佑稷编写实验23、附录7;杨朝霞编写实验24、附录6;熊绍锋编写实验25;麻成金编写实验26、实验27;段友构编写实验28、实验29;顾仁勇编写实验30;覃事栋编写实验31、附录8;彭志远编写实验32;王小华编写实验33和附录9~附录14;王迎春编写实验34;黄诚编写附录1;李志平编写附录3。

本书由欧阳玉祝主编,颜文斌和肖竹平副主编。主编负责全书的统稿,并负责实验1~实验11、实验26~实验37和附录的审核。实验12~实验25由肖竹平审核。

由于编者水平和时间所限,书中不妥之处在所难免,恳请广大读者不吝指教。

编者

于吉首大学

2011年3月17日

目 录

实验须知	1
一、学生实验守则	1
二、实验安全须知	2

第一部分 综合化学实验

实验 1 菱锰矿制备电解金属锰	5
实验 2 锌焙砂制备电解金属锌	7
实验 3 过氧化钙的制备及含量分析	10
实验 4 水热法制备超细氧化锌及质量分析	12
实验 5 3-(4-氯苯基)-6-溴-4(1 <i>H</i>)-喹啉酮的合成	15
实验 6 8-羟基大豆昔元的合成	18
实验 7 固体酸催化柠檬醛异构化合成对伞花烃及其反应动力学	21
实验 8 花椒总多酚的提取分离与紫外光谱分析	24
实验 9 磁性纳米四氧化三铁的制备及其表面二氧化硅修饰	27
实验 10 单分散乙烯酰氧基二氧化硅微球的制备	29
实验 11 湘西椪柑皮中橙皮苷的提取及含量测定	32
实验 12 黏度法研究水溶液中树枝形聚酰胺-胺与聚乙二醇的相互作用	34
实验 13 氧化锌量子点/SBS 复合材料的制备及抗紫外性能	40
实验 14 低品位硫化铅锌矿的浮选实验	43
实验 15 苯佐卡因 (benzocaine) 的合成	46
实验 16 LiMnO_2 的合成及结构表征	49
实验 17 固体电解质 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的合成及其电化学性质	51
实验 18 配合燃烧法合成锰酸锂及其电化学性质	54
实验 19 流变相法制备 LiCoO_2 及其电化学性能	58
实验 20 二氧化锰超级电容器电极材料的制备与表征	61
实验 21 聚苯乙烯大孔树脂的制备及对酚类的吸附性能	67
实验 22 双氰胺-甲醛缩合物合成及其絮凝脱色性能	72
实验 23 纳米 TiO_2 制备及其对亚甲基蓝的光催化降解	75
实验 24 茶叶对重金属的吸附性能	78
实验 25 超声波辅助光催化降解有机污水	82
实验 26 超声波辅助水酶法提取油茶籽油	85

实验 27	机榨油茶籽油脱色实验	88
实验 28	硅酸盐水泥中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 的测定	90
实验 29	水中溶解氧及钾、钠、锂和铵的测定	94
实验 30	鱼片冷藏保鲜中的理化指标检验	99
实验 31	罗丹明 B 光度法测定粉煤灰中的镓	102
实验 32	纤维素基高吸水树脂的制备及性能	105
实验 33	以莫来石纤维多孔陶瓷为载体的 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$ 的催化性能	107
实验 34	微波辐射下 4-溴-N-苄基-1,8-萘酰亚胺的合成	111

第二部分 创新性实验

实验 35	路边青总多酚的超声提取及紫外光谱分析	115
实验 36	铁粉还原脂溶性硝基化合物新方法	117
实验 37	锌焙砂制备超细氧化锌	120

第三部分 附录

附录 1	5890GC-5972MS 型 HP 气质联用仪操作方法	123
附录 2	UV-2450 型紫外-可见分光光度计操作方法	124
附录 3	GC112A 气相色谱仪操作方法	126
附录 4	LC-2010AHT 型 HPLC 操作方法	127
附录 5	WGH-30A 双光束红外光谱仪操作方法	130
附录 6	AA 320 型原子吸收分光光度计操作方法	131
附录 7	S-3400 型扫描电镜操作方法	134
附录 8	Y-2000 型 X 射线衍射仪操作方法	138
附录 9	一些无机化合物的溶解度	139
附录 10	常用酸、碱的浓度	141
附录 11	常用化合物的溶度积	141
附录 12	某些离子和化合物的颜色	142
附录 13	某些试剂溶液的配制	145
附录 14	相对原子质量表 (IUPAC1993 年公布)	147

实验须知

一、学生实验守则

学生实验守则是经过长期的实验室工作实践归纳总结出来的，是学生完成实验的基本保障，也是防止实验意外事故发生、确保实验教学质量和实验教学改革顺利进行的重要前提。因此，必须人人无条件遵守。

(1) 实验室是学生进行技能训练、培养创新思维和科学研究能力的基本场所，在本科教育中有着不可替代的作用，广大师生都应高度重视。

(2) 学生实验前，应认真学习本守则和实验室其他管理规程并严格遵守，增强安全意识，注意人身和设备安全，服从实验指导教师和实验室技术人员的安排。同时做好实验预习和实验准备工作，检查实验所需的仪器、药品是否齐全，写出预习报告。如果要做规定以外的实验，应先提出申请，获得批准后才能实施。

(3) 实验中要集中精神、认真操作、积极思考、仔细观察，如实详细地做好实验记录，观察实验过程中一些细微变化和现象，并对现象进行合理的解释。

(4) 实验中必须保持肃静，不准在实验室大声喧哗，到处乱走；不得无故缺席，因故缺席未做的实验应该补做。

(5) 爱护国家财物，小心使用仪器和实验室设备，注意节约用水、电和燃气。每个人应取用自己的仪器，不得动用他人的仪器；公用仪器和临时供用的仪器用毕应洗净，并立即送回原处。如有损坏，必须及时登记补领并且按照规定赔偿。

(6) 实验中，必须认真正确地进行操作，避免实验事故的发生。要爱护仪器设备，除指定使用的仪器外，不得随意乱动或乱拆其他仪器设备，实验用品不准挪作它用；实验中要善于发现问题和提出问题，并对问题进行分析，提出解决方案。

(7) 加强环境保护意识，采取积极措施，减少有毒气体和废液对大气、水和周围环境的污染。

(8) 剧毒药品的使用必须严格遵守相关的使用制度，领用时登记，用完后要回收或销毁，并把用过的桌子和地面擦净，洗净双手。

(9) 实验台上的仪器、药品应整齐地放在一定位置上，并保持台面清洁。每个人准备一个废品杯，实验中的废纸、火柴梗和碎玻璃等应随时放入废品杯中，待实验结束后，集中倒入垃圾箱。酸性溶液应倒入废液缸，切勿倒入水槽，以防腐蚀下水管道。

(10) 按规定的量取用药品，注意节约。称取药品后，应及时盖好原瓶盖，放在指定地方的药品不得擅自拿走。

(11) 使用精密仪器时，必须严格按照操作规程进行操作，细心谨慎，避免粗枝大叶而损坏仪器。如发现仪器有故障，应立即停止使用，报告教师，及时排除故障。

(12) 使用燃气、天然气时要严防泄漏，火源要与其他物品保持一定的距离，用后要

关闭燃气阀门。

(13) 实验后, 应将所用仪器洗净并整齐地放回实验柜内。实验台和试剂架必须擦净, 最后关好电、水和燃气开关。实验柜内仪器应存放有序, 清洁整齐。

(14) 每次实验后由学生轮流值日, 负责打扫和整理实验室, 并检查水龙头、燃气开关、门、窗是否关紧, 电闸是否拉开, 以保持实验室的整洁和安全。待教师检查合格后方可离去。

(15) 如果发生意外事故, 应保持镇静, 不要惊慌失措; 遇有烧伤、烫伤、割伤时应立即报告教师, 及时救治。

二、实验安全须知

进行化学实验时, 要严格遵守关于水、电、燃气和各种仪器、药品的使用规定。化学药品中, 很多是易燃、易爆、有腐蚀性和有毒的。因此, 重视安全操作, 熟悉一般的安全知识是非常必要的。

发生事故不仅损害个人健康, 还会危及周围人群和国家财产的安全, 影响正常实验教学的进行。实验教师和学生要从思想上重视实验安全工作, 决不能麻痹大意。实验前应全面了解仪器性能和药品性质以及本实验中的安全事项。在实验过程中, 集中注意力, 严格遵守学生实验守则和实验安全守则, 以防意外事故的发生。同时, 要学会一般救护措施。一旦发生意外事故, 可进行及时处理。对于实验室的废液, 要掌握一些处理方法, 以保持实验室环境不受污染。

1. 实验室安全守则

(1) 不要用湿手、湿物接触电源。水、电、燃气一经使用完毕, 应立即关闭水龙头、燃气开关, 拉断电闸。点燃的火柴用后应立即熄灭, 不得乱扔。

(2) 严禁在实验室内饮食、吸烟, 或把食具带进实验室。实验完毕, 必须洗净双手。

(3) 绝对不允许随意混合各种化学药品, 以免发生意外事故。

(4) 金属钾、钠和白磷等暴露在空气中易燃烧, 所以, 金属钾、钠应保存在煤油中, 白磷则可保存在水中, 取用时要用镊子。一些有机溶剂(如乙醚、乙醇、丙酮、苯等)极易燃烧, 使用时必须远离明火、热源, 用毕立即盖紧瓶塞。

(5) 含氧气的氢气遇火易爆炸, 操作时必须严禁接近明火。在点燃氢气前, 必须先检查并确保纯度符合要求。银氨溶液不能留存, 因久置后会变成氮化银, 易爆炸。某些强氧化剂(如氯酸钾、硝酸钾、高锰酸钾等)或其混合物不能研磨, 否则将引起爆炸。

(6) 应配备必要的护目镜。倾注药剂或加热液体时, 液体容易溅出, 不要俯视容器。尤其是浓酸、浓碱具有强腐蚀性的液体, 切勿使其溅在皮肤或衣服上, 眼睛更应注意防护。稀释酸、碱时(特别是浓硫酸), 应将它们慢慢倒入水中, 而不能反向进行, 以避免迸溅。加热试管时, 切记不要使试管口向着自己或别人。

(7) 不要俯向容器去嗅放出的气味。面部应远离容器, 用手把逸出容器的气体慢慢地扇向自己的鼻孔。产生刺激性或有毒气体(如 H_2S 、 HF 、 Cl_2 、 CO 、 NO_2 、 SO_2 、 Br_2 等)的实验必须在通风橱内进行。

(8) 有毒药品(如重铬酸钾、钡盐、铅盐、砷的化合物、汞的化合物, 特别是氰化

物)不得进入口内或接触伤口。剩余的废液也不能随便倒入下水道,应倒入废液缸或教师指定的容器里。

(9) 金属汞易挥发,并通过呼吸道进入人体,并逐渐积累引起慢性中毒。所以,做金属汞的实验应特别小心,不得把金属汞洒落在桌上或地上。一旦洒落,必须尽可能收集起来,并用硫黄粉盖在洒落的地方,使金属汞转变成不挥发的硫化汞。

(10) 实验室所有药品不得携带出实验室外,用剩的有毒药品应及时交还给教师。

2. 实验室事故的处理

(1) 创伤: 伤处不能用手抚摸,也不能用水洗涤。若是玻璃创伤,应先把碎玻璃从伤处挑出。轻伤可涂以紫药水(或红汞、碘酒),必要时撒些消炎粉或敷些消炎膏,用绷带包扎。

(2) 烫伤: 不要用冷水洗涤伤处。伤处皮肤未破时,可涂擦饱和碳酸氢钠溶液或用碳酸氢钠粉调成糊状敷于伤处,也可抹獾油或烫伤膏;如果伤处皮肤已破,可涂些紫药水或1%高锰酸钾溶液。

(3) 受酸腐蚀致伤: 先用大量水冲洗,再用饱和碳酸氢钠溶液(或稀氨水、肥皂水)洗,最后用水冲洗。如果酸液溅入眼内,用大量水冲洗后,送医院诊治。

(4) 受碱腐蚀致伤: 先用大量水冲洗,再用2%醋酸溶液或饱和硼酸溶液洗,最后用水冲洗,如果碱液溅入眼中,用硼酸溶液洗。

(5) 受锈腐蚀致伤: 用苯或甘油洗濯伤口,再用水洗。

(6) 受磷灼伤: 用1%硝酸银、5%硫酸铜或浓高锰酸钾溶液洗濯伤口,然后包扎。

(7) 吸入刺激性或有毒气体: 吸入氯气、氯化氢气体时,可吸入少量酒精和乙醚的混合蒸气解毒。吸入硫化氢或一氧化碳气体而感到不适时,应立即到室外呼吸新鲜空气。但应注意氯气、溴中毒不可进行人工呼吸,一氧化碳中毒不可施用兴奋剂。

(8) 毒物进入口内: 将5~10mL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,吐出毒物后立即送医院。

(9) 触电: 首先切断电源,然后在必要时进行人工呼吸。

(10) 起火: 起火后,要立即一面灭火,一面防止火势蔓延(如采取切断电源、移走易燃药品等措施)。灭火的方法要针对起因选用合适的方法和灭火设备(见表1)。一般的小火可用湿布、石棉布或沙子覆盖燃烧物,即可灭火。火势大时可使用泡沫灭火器。但电器设备所引起的火灾,只能使用二氧化碳或四氯化碳灭火器灭火,不能使用泡沫灭火器,以免触电。实验人员衣服着火时,切勿惊慌乱跑,应赶快脱下衣服,或用石棉布覆盖着火处。

表1 常用的灭火器及其使用范围

灭火器类型	药液成分	使用范围
酸碱式灭火器	H_2SO_4 、 $NaHCO_3$	非油类、非电器的一般火灾
二氧化碳灭火器	$Al_2(SO_4)_3$ 、 $NaHCO_3$	油类起火
干粉灭火器	$NaHCO_3$ 等盐类、润滑剂、防潮剂	油类、可燃性气体、电器设备、精密仪器、图书文件和遇水易燃烧药品的初起火灾
1211 灭火器	CF_2ClBr 液化气体	特别适用于油类、有机溶剂、精密仪器、高压电气设备失火

(11) 伤势较重者，应立即送医院。

为了对实验室内意外事故进行紧急处理，应该在每个实验室内准备一个急救药箱，药箱内可准备下列药品：红药水；3%碘酒；獾油或烫伤膏；饱和碳酸氢钠溶液；饱和硼酸溶液；醋酸溶液；5%氨水；5%硫酸铜溶液；高锰酸钾晶体（需要时再制成溶液）；氯化铁溶液（止血剂）；消炎粉；甘油；消毒纱布；消毒棉（均放在玻璃瓶内，磨口塞紧）；剪刀；氧化锌橡皮膏；棉花棍等。

3. 实验室废液的处理

实验中经常会产生某些有毒的气体、液体和固体，都需要及时排弃，特别是某些剧毒物质，如果直接排出就可能污染周围空气和水源，损害人体健康。因此，对废液和废气、废渣要经过一定的处理后，才能排弃。产生少量有毒气体的实验应在通风橱内进行。通过排风设备将少量毒气排到室外，使排出气在外面大量空气中稀释，以免污染室内空气。产生有毒气体量大的实验必须备有吸收或处理装置。如二氧化氮、二氧化硫、氯气、硫化氢、氟化氢等可用导管通入碱液中，使其大部分被吸收后排出，一氧化碳可点燃转成二氧化碳。少量有毒的废渣常埋于地下（应有固定地点）。一些常见废液的处理方法如下。

(1) 无机实验中的废酸液：废酸缸中废酸液可先用耐酸塑料网纱或玻璃纤维过滤，滤液加碱中和，调 pH 值至 6~8 后就可排出。少量滤渣可埋于地下。

(2) 废铬酸洗液可以用高锰酸钾氧化法使其再生，重复使用。氧化方法：先在 110~130℃ 下将其不断搅拌、加热、浓缩，除去水分后，冷却至室温，缓缓加入高锰酸钾粉末。每 1000mL 加入 10g 左右，边加边搅拌直至溶液呈深褐色或微紫色，不要过量。然后直接加热至有三氧化硫出现，停止加热。稍冷，通过玻璃砂芯漏斗过滤，除去沉淀；冷却后析出红色三氧化铬沉淀，再加适量硫酸使其溶解即可使用。少量的废铬酸洗液可加入废碱液或石灰使其生成氢氧化铬（Ⅲ）沉淀，将此废渣埋于地下。

(3) 氰化物是剧毒物质，含氰废液必须认真处理。对于少量的含氰废液，可先加氢氧化钠调至 $\text{pH} > 10$ ，再加入几克高锰酸钾使 CN^- 氧化分解。大量的含氰废液可用碱性氯化法处理。先用碱将废液调至 $\text{pH} > 10$ ，再加入漂白粉，使 CN^- 氧化成氰酸盐，并进一步分解为二氧化碳和氮气。

(4) 含汞盐废液应先调 pH 值至 8~10，然后，加适当过量的硫化钠生成硫化汞沉淀，并加硫酸亚铁生成硫化亚铁沉淀，从而吸附硫化汞共沉淀下来。静置后分离，再离心，过滤。清液汞含量降到 0.02mg/L 以下可排放。少量残渣可埋于地下，大量残渣可用焙烧法回收汞，但要注意一定要在通风橱内进行。

(5) 含重金属离子的废液，最有效和最经济的处理方法是加碱或加硫化钠把重金属离子变成难溶性的氢氧化物或硫化物沉积下来，然后过滤分离，少量残渣可埋于地下。

第一部分 综合化学实验



实验 1 菱锰矿制备电解金属锰

一、实验目的

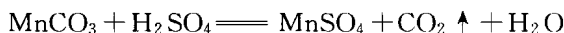
- (1) 掌握酸浸法从菱锰矿中获得纯净硫酸锰溶液的原理和方法；
- (2) 掌握电解金属锰合格电解液的制备方法和原理；
- (3) 了解锰含量的分析测定方法；
- (4) 掌握电解金属锰的电化学原理和方法。

二、实验原理

锰是一种重要的金属元素，常用来加工成重要的合金。工业上使用的金属锰可以通过三种途径获得，即硅还原法、铝热还原法及电解法。由于电解法生产的金属锰纯度较高，工业上使用的金属锰大部分来自电解法。我国锰资源十分丰富，主要分布在湖南、贵州、重庆和广西四个地区，矿石类型以菱锰矿（碳酸锰）为主，其次为软锰矿和铁锰矿。我国电解金属锰工业的发展虽起步较晚，但发展很快。中国已成为全球最大的电解锰生产、出口和消费大国。

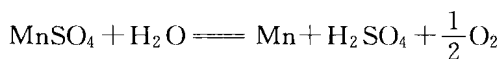
以菱锰矿为原料生产电解锰技术成熟，居国际领先水平，被国内企业广泛采用。湖南湘西被喻为“东方锰都”，已成为世界锰材料的主要生产地，电解金属锰产品已成为世界第一产品出口地。

本实验以菱锰矿为原料，通过稀硫酸浸取，使原料中的锰成为硫酸锰进入溶液，其反应为：



在硫酸浸出时，原料中其他组分有的不溶，有的组分则随锰全部或部分溶解进入溶液。浸出体系经过固液分离除去不溶残渣后，含有铁、硅、钴、镍、锌、铜等多种杂质的硫酸锰溶液再经过净化、电解，使锰从溶液中沉积出来。

锰电解是以铁棒、不锈钢板或钛板为阴极，选用铅板、铅-银合金板、铅-锡-银三元合金或铅-锑-锡-银四元合金板为阳极，在电解槽中进行。电解过程中在阴极析出金属锰，在阳极放出氧气，其反应为：



三、仪器与试剂

1. 仪器

集热式恒温磁力搅拌器，台式天平，电热干燥箱，减压过滤装置，电解装置，烧杯，

量筒。

2. 试剂

硫酸 (A. R.)，过氧化氢 (30%)，氨水 (A. R.)，邻二氮菲 (A. R.)，福美钠 (工业级)，硫酸铵 (A. R.)，二氧化硒 (工业级)，重铬酸钾 (3%)。

3. 材料

菱锰矿粉 (取自企业)，pH 试纸。

四、实验步骤

1. 菱锰矿的浸出

在 1000g 菱锰矿 (粒度约 100 目，锰含量约 15%) 中加入浓度为 70~80g/L 的硫酸溶液 [矿酸质量比一般在 1 : (0.5~0.6) 之间]，控制反应体系液固比为 (8~10) : 1，在不断搅拌下反应 1~2h 或浸出终点 pH 值约为 1.5 时，过滤分离除去不溶物，得到硫酸锰浸出液。

2. 浸出液的净化除铁及重金属

浸出液中含有铁和钴、镍、锌、铜等重金属杂质，采用水解净化法除铁，采用硫化沉淀法净化除重金属。

在硫酸锰浸出液中加入适量 H_2O_2 使 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ，要求氧化后溶液中 $[Fe^{2+}] < 1mg/L$ (如何检验?)。在溶液中加入氨水使 pH 值达到 6.5~7.0，过滤。此时 Fe^{3+} 水解沉淀，达到除铁的目的。同时重金属离子大部分也水解沉淀，杂质 SiO_2 大部分随同 $Fe(OH)_3$ 沉淀进入到滤渣中。

在滤液中加入硫化剂福美钠 [二甲氨基磺酸钠， $(CH_3)_2NCS_2Na$ ，简称 SDD]，控制 SDD 加入量为 0.5~1g/L，在 50~60℃ 条件下反应 0.5h (1h)，静止 0.5h，过滤得纯净的硫酸锰溶液，测定硫酸锰的含量。

3. 硫酸锰溶液的电解

通过浓缩或稀释方法，控制所得溶液硫酸锰含量为 34~38g/L。加入 $(NH_4)_2SO_4$ 固体，控制 $(NH_4)_2SO_4$ 浓度为 100~120g/L，pH 值为 6.5~7.0。加入少量 SeO_2 (以 Se 计，0.03~0.04g/L)，防止 Mn^{2+} 氧化。把配制好的电解液加入到电解槽中，接通电源，在温度 38~44℃、槽电压 4.2~4.4V、阴极电流密度 350~400A/m²、阳极电流密度 600~700A/m² 的条件下电解 12~24h。

取出沉积了金属锰的阴极板，沥干电解液后，放入钝化液 (3%重铬酸钾溶液) 中进行钝化处理。取出钝化处理后的阴极板，沥干钝化液后，放入热水槽中浸泡，然后用自来水反复冲洗，直至将电解液、钝化液冲洗干净为止。

将用水冲洗干净的阴极板放入烘箱中烘烤 20~30min，烘烤温度控制在 110℃ 以下。然后将阴极板上的金属锰剥落，称重，观察产品的外观质量，计算电解过程锰的回收率。

五、注意事项

(1) 电解的重要条件是要求硫酸锰溶液中尽量不含有其他金属，特别是铁和重金属元素的含量要求尽可能低，合格电解液一般要求钴小于 0.5mg/L、镍小于 1mg/L、铁小于 2mg/L、硅小于 10mg/L、锌小于 5mg/L、铜小于 0.5mg/L，所以硫酸锰溶液必须在电解前充分净化，同时采用隔膜电解槽。

(2) 查阅文献 [5] 确定溶液中硫酸锰含量的检验方法, 自己还需要准备哪些试剂?

(3) 如果实验需要测定溶液中铁、钴、镍、锌、铜等重金属含量, 查阅文献确定有哪些定量检验方法?

六、分析讨论

(1) 也可以用软锰矿(二氧化锰矿)为原料制备电解金属锰。由于软锰矿不能直接与稀硫酸反应, 只有将软锰矿先还原为氧化锰, 才能与硫酸反应生成硫酸锰。常用还原剂有黄铁矿、硫酸亚铁、二氧化硫、木屑等。

(2) 由于锰的电势很负, 且 Mn^{2+} 易水解。为了提高其水解的 pH 值与提高电流效益, 电解液必须维持较高的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 含量, 其作用是: ①生成锰氨配离子, 提高 Mn^{2+} 水解的 pH 值, 使 Mn^{2+} 不易水解; ②起缓冲作用; ③增加溶液的导电性能, 提高电流效益。不加 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 不能维持正常的电解作业。

(3) Mn^{2+} 在高的 pH 值条件下, 很容易氧化成高价锰化合物 MnOOH 和 MnO_2 。为了防止 Mn^{2+} 的氧化, 必须加入抗氧剂二氧化硒或二氧化硫使溶液保持还原性。即使偶尔生成了 MnOOH 和 MnO_2 微粒, 也将立即被还原消失。

七、思考题

(1) 锰的标准电极电势为 -1.18V , 为什么电解时在阴极析出的是锰而不是氢气?

(2) 如何定性鉴定溶液中是否存在 Fe^{2+} (或 Fe^{3+})?

(3) 除去重金属所用硫化剂可否采用硫化钠、硫化铵、饱和硫化氢溶液?

(4) 电解生成的金属锰为什么要经过钝化处理?

(5) 电解温度为什么控制在 $38\sim 44^\circ\text{C}$, 升高温度或降低温度会对电解产生什么影响?

(6) 电解过程中阳极除了析出氧气外, 还有可能析出什么物质?

参考文献

- [1] 谭柱中, 梅光贵, 李继健等. 锰冶金学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2004.
- [2] 李伟善. 金属锰的电解生产综述 [J]. 广东化工, 1989 (1): 5-9.
- [3] 谭柱中. 发展中的中国电解锰工业 [J]. 中国锰业, 2003 (4) 1-6.
- [4] 蔡大为. 我国电解金属锰技术现状及其研究方向 [J]. 中国锰业, 2009 (8): 12-16.
- [5] 孙毓庆. 分析化学实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2004: 89-92.
- [6] 李自友. 锰矿中锰的测定方法 [J]. 金属矿山, 1996, 7: 9-10.



实验 2 锌焙砂制备电解金属锌

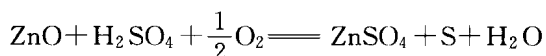
一、实验目的

- (1) 掌握酸浸法从锌焙砂获得纯净硫酸锌溶液的原理和方法;
- (2) 掌握电解金属锌合格电解液的制备方法和原理;
- (3) 熟悉锌含量的分析方法;
- (4) 掌握电解金属锌的电化学原理和方法。

二、实验原理

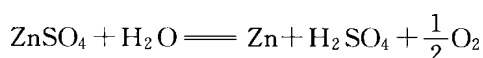
金属锌及锌的化工产品在国民经济的各个领域中有十分重要的地位。我国是锌资源大国，锌金属生产量在 20 世纪 90 年代已上升到世界第一位，其中湖南湘西地区锌储量位居全省第一、全国第三，电解锌产量居全国第一。

湿法炼锌的基本过程是：将各种锌原料，如硫化锌精矿、硫化锌矿的焙烧产物、氧化锌矿等用稀硫酸浸出，原料中的锌成为硫酸锌进入溶液，其反应为：



在酸浸出时，原料中其他组分有的不溶，有的组分则随锌全部或部分溶解进入溶液。浸出体系经过固液分离除去不溶残渣后，含有铁、硅、铜、镍、钴、砷、锑、稀有金属等多种杂质的硫酸锌溶液再经过净化、电解，使锌从溶液中沉积出来。

锌电解是以铝板为阴极，铅-银合金板为阳极，电解过程中在阴极析出金属锌，在阳极放出氧气，其反应为：



本实验以锌精矿焙烧产物锌焙砂（除含有约 55%~65% 的 ZnO 外，还含有铁、铜、镉、钴、砷、锑、镍和硅等杂质）为原料，通过硫酸浸取，浸出液净化除杂得到纯净硫酸锌溶液，硫酸锌溶液通过电沉积得到电解金属锌。

三、仪器与试剂

1. 仪器

集热式恒温磁力搅拌器，台式天平，电热干燥箱，减压过滤装置，电解装置，烧杯，量筒。

2. 试剂

硫酸（A. R.），过氧化氢（30%），硫酸锰（A. R.），硫酸铜（A. R.），硫化钠（0.1mol/L），酒石酸锑钾（A. R.），锌粉（A. R.），邻二氮菲（A. R.）。

3. 材料

锌焙砂（取自企业），精密 pH 试纸（0.5~5、3.8~5.4）。

四、实验步骤

1. 锌焙砂的浸出

在 100g 锌焙砂中加入 500mL 2mol/L H_2SO_4 ，加热至沸后继续反应 15min，过滤分离除去不溶物。

2. 浸出液的净化除杂

加热上述滤液至近沸，用少量 ZnO 调节溶液的酸度到 pH 值为 5.2~5.4，停止加热，滴加适量 H_2O_2 ，煮沸。取清液用邻二氮菲指示剂检验 Fe^{2+} 除尽后，再煮沸溶液数分钟，过滤。将滤液加热至约 70℃，加入锌粉（浓度约 3~5g/L）及活化剂酒石酸锑钾（浓度约 1.6mg/L）和硫酸铜（浓度约 0.3g/L），搅拌 8~10min，取清液用硫化钠溶液检验 Cd^{2+} 除尽后，过滤，测定滤液中锌的含量。

3. 硫酸锌溶液的电解

通过浓缩或稀释方法, 控制所得溶液中 Zn^{2+} 的浓度为 $140\sim 160\text{g/L}$ 。加入 MnSO_4 固体, 控制 Mn^{2+} 的浓度为 $3\sim 5\text{g/L}$, pH 值为 $5.2\sim 5.4$ 。把配制好的电解液加入到电解槽中, 接通电源, 在温度 $35\sim 45^\circ\text{C}$ 、槽电压 $3.1\sim 3.5\text{V}$ 、电流密度 $400\sim 600\text{A/m}^2$ 的条件下电解 $12\sim 24\text{h}$ 。

取出沉积了金属锌的阴极板, 沥干电解液后, 用自来水反复冲洗, 直至将电解液冲洗干净为止。

将用水冲洗干净的阴极板放入烘箱中烘烤 $20\sim 30\text{min}$, 烘烤温度控制在 110°C 以下。然后将阴极板上的金属锌剥落, 称重, 观察产品的外观质量, 计算电解过程中锌的产率。

五、注意事项

(1) 查阅文献 (YS/T 461.1—2003) 确定溶液中锌含量的检验方法。自己还需要准备哪些试剂?

(2) 电解的重要条件是要求硫酸锌溶液中尽量不含有其他金属, 特别是铁和重金属元素的含量要尽可能低, 合格电解液一般要求钴浓度小于 1mg/L , 镍小于 1mg/L , 铁小于 30mg/L , 镉小于 1mg/L , 铜小于 0.1mg/L , 砷小于 0.1mg/L , 铋小于 0.1mg/L , 锆小于 0.05mg/L , 所以硫酸锌溶液必须在电解前充分净化。

(3) 除 Fe^{2+} 过程中一定要注意保持溶液 pH 值在 $5\sim 6$ 之间。

六、分析讨论

(1) 从金属电极电势表来看, 氢具有比锌更大的正电性, 氢将从溶液中优先析出, 而不是析出金属锌。但在本实验中, 锌能从强酸性硫酸锌溶液中电沉积, 这是由于极化作用使氢离子的放电电位发生改变, 使得氢离子在阴极上的析出电位值比锌更负, 因而使得锌离子在阴极上优先放电析出。

(2) 在阳极会产生铅电极被氧化为 Pb^{2+} 、硫酸铅或二氧化铅。如在电解液中加入一定量的 Mn^{2+} , 可降低电解锌产品中铅的含量和减缓铅阳极的化学腐蚀。这是因为 Mn^{2+} 在阳极上被氧化粘附在阳极表面形成保护膜, 阻止了铅的溶解。

(3) 分析讨论溶液中的氟离子及氯离子对电解过程会产生什么影响?

七、思考题

(1) 用 H_2O_2 氧化 Fe^{2+} 为 Fe^{3+} 时, 在酸性和微酸性条件下, 反应产物是否相同? 写出反应式。氧化后为什么要将溶液煮沸数分钟?

(2) 如何定性鉴定硫酸锌溶液中是否存在 Fe^{2+} (或 Fe^{3+})?

(3) 用锌粉置换法除去硫酸锌溶液中的 Cu^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 时, 如果检验 Cd^{2+} 已除尽, 是否可以认为 Co^{2+} 也已除尽?

(4) 本实验中用硫酸浸取锌焙砂后, 如果溶液中含 Zn^{2+} 140g/L , 试计算 Zn^{2+} 开始沉淀时的 pH 值? 并拟定本实验除 Fe^{3+} 时最合适的 pH 值。

(5) 随着电解的进行, 溶液的 pH 值会发生怎样的变化?

参考文献

[1] 梅光贵, 王德润, 周敬元等. 湿法炼锌学 [M]. 长沙: 中南大学出版社, 2001.

- [2] 吴颖靖, 汤小群, 毛龙满等. 锌灰生产电解锌工艺过程及污染防治措施 [J]. 江西化工, 2010 (2): 83-88.
- [3] 杨莲. 电解锌厂锌净液工艺设计 [J]. 工程设计与研究, 2006 (119): 14-15, 18.



实验 3 过氧化钙的制备及含量分析

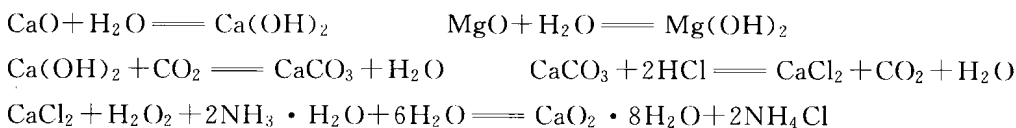
一、实验目的

- (1) 掌握由白云石矿物制备过氧化钙的原理及方法;
- (2) 了解碱土金属和碱金属过氧化物的性质;
- (3) 学习高温电炉和气体钢瓶的使用;
- (4) 掌握用滴定分析法测定过氧化钙的含量。

二、实验原理

过氧化钙为白色或淡黄色粉末, 难溶于水, 可溶于稀酸生成过氧化氢, 室温下稳定, 加热到 300℃ 可分解为氧化钙及氧气。过氧化钙是一种比较稳定的金属过氧化物, 可以在室温下长期保存而不分解。它的氧化性比较温和, 属于安全无毒的化学品, 可广泛用作杀菌剂、防腐剂、解酸剂、油类漂白剂、种子及谷物的无毒消毒剂, 还可应用于环保、食品及医药工业。

本实验以白云石、过氧化氢为原料, 制备过氧化钙。白云石的主要成分是碳酸钙和碳酸镁, 还含有其他金属离子 (铁、锰等) 及不溶性杂质。根据氢氧化物 (钙、镁) 在水中的溶解度不同, 将溶液加热到 70~90℃, 使钙、镁离子分离, 然后制取纯的碳酸钙固体, 再将碳酸钙溶于适量的盐酸中, 在低温和碱性条件下, 与过氧化氢反应制得过氧化钙:



从溶液中制得的过氧化钙含有结晶水, 其结晶水的含量随制备方法不同而有所变化, 最高可达 8 个结晶水, 含结晶水的过氧化钙晶体呈白色, 在 145~155℃ 下脱水生成浅黄色的无水过氧化钙。

过氧化钙含量分析可利用在酸性条件下, 过氧化钙与酸反应生成过氧化氢, 用标准 KMnO_4 溶液滴定, 而测得其含量:



$$w(\text{CaO}_2) = \frac{\frac{5}{2} c(\text{KMnO}_4) \times V(\text{KMnO}_4) \times 0.07208}{m} \times 100\%$$

三、仪器与试剂

1. 仪器

FA2104N 型分析天平, 90-3 型恒温双向磁力搅拌器, CO_2 钢瓶, SRHX-4-13 型箱式马弗炉, GZX-9070MBE 型数显鼓风干燥箱, HSS-1 型数字式超级恒温浴槽, SHB-III 型循环水式多用真空泵, 酸式滴定管。

2. 试剂

白云石（矿石，湘西地区），氨水（1：1、浓），盐酸（6mol/L）， H_2O_2 （30%）， MnSO_4 （0.05mol/L）， KMnO_4 标准溶液（0.02mol/L），冰水（去离子水），冰（自来水）。

3. 材料

广泛 pH 试纸，定性滤纸。

四、实验步骤

1. 白云石的煅烧

称取 50g 白云石磨成粉末，盛于 90mm 蒸发皿中，然后放入马弗炉内高温（950℃）煅烧 2h，关掉电源，于马弗炉内冷却至室温。

2. 消化

称取 10g 煅烧好的白云石灰于 500mL 烧杯中，加入 200mL 煮沸过的去离子水，在 70~90℃ 水浴中恒温搅拌消化 1h。

3. 碳化

直接向消化液中通入二氧化碳气体，温度保持在 60℃，并不断搅拌，直至溶液的 pH 值在 5~6 时即可停止通气。过滤，于 105℃ 烘干 1h，得到固体产品，研细备用。

4. 过氧化钙的制备

称取 10g 碳化后的固体粉末置于烧杯中，逐滴加入浓度为 6mol/L 的盐酸，调节 pH 值至 4~5，然后将溶液加热煮沸，趁热常压过滤以除去未溶的杂质。量取 25mL 含量为 30% 的 H_2O_2 溶液，与 25mL 1：1 氨水混合，制得 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液。将所得的 CaCl_2 溶液和 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液都置于冰水浴中冷却。

待溶液充分冷却后，在剧烈搅拌下，将 CaCl_2 溶液逐滴滴入 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液中（滴加时溶液仍置于冰水浴中冷却）。加完后继续在冰水浴内放置 1h，减压过滤，用少量冰水（去离子水）洗涤晶体 2~3 次。晶体抽干后，取出置于 150℃ 烘箱内烘 1h。

5. 过氧化钙含量分析

冷却至室温，准确称取 0.1500g 左右产物 2 份，分别置于 250mL 烧杯中，各加入 50mL 去离子水和 15mL 2mol/L HCl 溶液使其溶解，再加入 1mL 0.05mol/L MnSO_4 溶液，用 0.02mol/L KMnO_4 标准溶液滴定至溶液呈微红色，30s 内不褪色即为终点。计算 CaO 的质量分数。若测定值相对平均偏差大于 0.2%，则需再测一份。

五、注意事项

（1）注意马弗炉的使用、磁力加热恒温搅拌器的使用、气体钢瓶的使用、减压过滤和试纸的使用等基本操作。

（2）二氧化碳气体要从反应器的底部通入。

（3） CaCl_2 与 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 反应时自始至终都要在冰水浴中进行。

六、分析讨论

（1）在制取的 CaCO_3 粉末中，加入浓度为 6mol/L 的盐酸后要调节溶液的 pH 值至 4~5。这是因为得到的氯化钙与过氧化氢反应生成过氧化钙要在碱性条件下进行，如果溶液的 pH 值太低，则不利于过氧化钙的生成。

（2）在将氯化钙溶液逐滴滴入 $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ 溶液之前，需将溶液置于冰水浴中冷却，