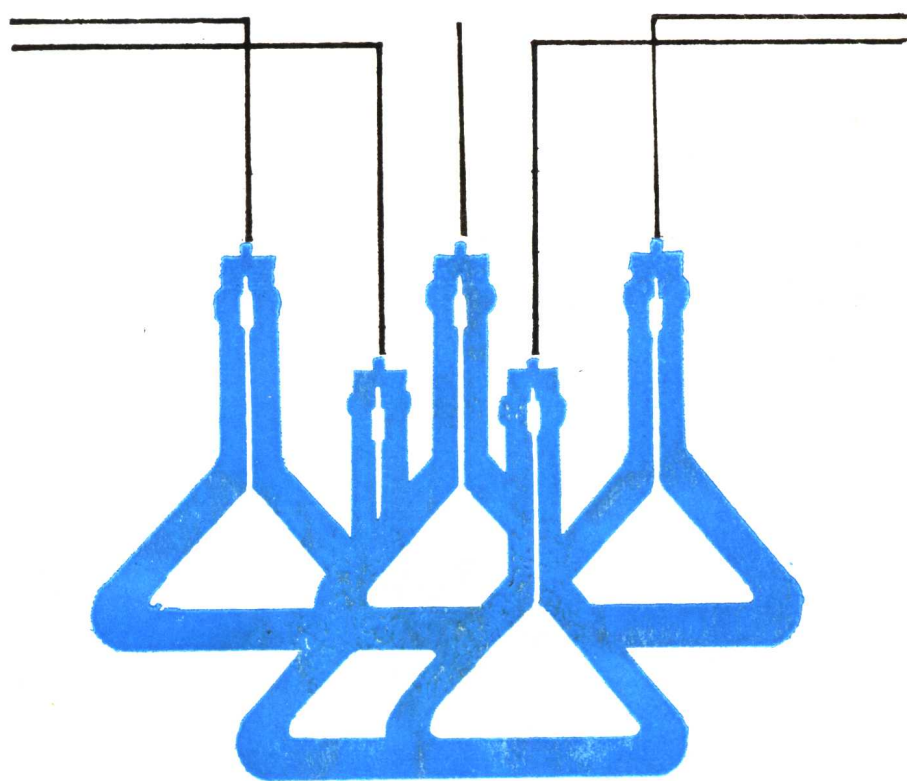


化学实验基础

王 夔 主 编



人民卫生出版社



化 学 实 验 基 础

王 夔 主编

吴 兰	展 璞	
许善锦	陈贤萱	
张法浩	程天蓉	编写
李荣昌	龔培埏	
陈求浩	刘湘陶	

人 民 卫 生 出 版 社

内 容 提 要

本书为大学一年级普通化学实验教材,是北京医科大学药学院近年来进行以培养实验室工作能力为中心的实验教学改革的结晶。本书特点是围绕能力培养,增加了实验室基本工作方法,详述了每个实验的目的要求,在实验中加入方法述评,加入一些选做实验,编入一些训练思维及工作能力的思考题及讨论题。全书共选编了17个实验。本书适用于化学、生物、医药、农林、环境科学等专业本科生,也适用于其他各专业学生。

化学实验基础

王 斐 主编

人民卫生出版社出版

登记证号:(京)081号

(北京市崇文区天坛西里10号)

北京市房山区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092毫米16开本 9³/₄印张 222千字
1990年6月第1版 1990年6月第1版第1次印刷
印数:00,001—1,320

ISBN 7-117-01301-X/R·1302 定价:7.00元

(科技新书目217—264)

序

迄今为止, 化学实验课的教学目的主要是提供感性认识和印证理论, 而对实验室工作能力的培养重视不够。对于医药卫生以及所有非化学理工科专业的学生来说, 大学阶段的基础化学实验将为他们今后从事各种有关的化学实验打下基础。尤其是对那些在后期课中不再有化学实验能力训练的专业, 这一阶段的基础训练在培养学生实验室工作能力上便起着决定性作用。为此, 北京医科大学药学院自1982年起开始了一个以培养实验室工作能力为中心的实验教学改革。这本书就是为贯彻药学院制定的化学实验能力培养大纲所编写的各化学实验教材之一。经五年中在大约2500名各专业学生中试用, 几经修改, 成为现在这本书。

本书与一般化学实验教材有很大的不同。为培养能力, 本书第一部分讲述实验室工作方法。每讲都和要做的实验配合。各校、各专业可根据各自教学需要而定。作为大学一年级基础化学实验教材、为便于师生共同努力培养能力, 每个实验都详列了目的和要求, 特别是工作能力的要求。并且在实验部分加入方法述评, 结合具体实验内容启发学生研究和掌握实验方法。显然, 能力是不能单纯依靠讲课来培养的, 所以增加了一些选做实验, 并编入一些训练能力的思考题和讨论题, 后者可作为课堂讨论用。

本书结合生命科学讲述, 一改传统实验教材的单调枯燥面貌。实验内容则都是最基本的化学实验, 所以适用于理、医、农、工各专业一年级教学使用。

本书是无机化学教研室的集体创作。曾由陈贤萱汇编成讲义内部发行。这次正式出版, 做了全面的修改补充。前后参加本书编写的有陈贤萱、许善锦、窦培埏、李荣昌、陈求浩、刘湘陶、张法浩、程天蓉、吴兰、展璞和王夔。这次修订由王夔、吴兰和展璞负责。

应该提出, 我们的实验教学改革得到高等学校化学教育研究中心的资助和各院校的支持。尤其应该说明的是, 我们并没有创造新实验。这些实验都是吸取了已出版的实验书中的内容制定的。这些内容都是经过各位同行之手认真修订过的, 我们不过撷其英华而已。因此对所有有关同行表示谢意。我们诚挚希望教师和学生提出意见和建议。

王 夔

一九八八年夏

告 同 学

学习任何一门学科都必须实践，因为只有实践才能使你真正理解它，才能使你有能力去运用它。做实验是实践的一部分，而且是主要部分。通过实验不只加深你对所学理论的认识，通过实验还能培养和锻炼你的聪明才智。

化学是一门实验科学，化学工作离不开实验。学习如何在实验室里工作是学习化学的主要组成部分。因此，实验教学的另一目的是教给同学们实验方法。

但是并非任何人都能从实验中受到益处。只有把自己放在主动地位去实践、去研究、去思考，才能从实验中汲取智慧。

一个教学实验只是为展示一个方法、一个道理或一个现象所做的实验。这些为初学者安排的实验都是别人做过千百次的实验在你手里的再现。不过做一个实验的目的不只是为了再现这些现象，而是通过它培养你的工作能力。要思考设计这个实验的原则，要学习做实验的方法，还要学习对实验结果进行分析判断的方法等等。

从一个实验要看到一类问题的解决方法。人的智慧的高低在于他能不能触类旁通。一门科学内容是无限的，现象是众多的，我们所能在实验室做的只是沧海一粟，何况在科学迅速发展的时代，知识很快就变成陈旧的东西，你现在所学的全部知识在将来工作中所用的也许只占五分之一、十分之一，但最要紧最有用的是你的能力，实践的能力。有了这个能力，任凭什么新知，都可以钻进去，掌握它。

我们提倡同学开阔思维，多问为什么，多提不同意见。在实验中不免遇到不能解释的或与书本上所写的矛盾的现象，也不免会产生各种怀疑，甚至各种设想。要珍惜这种智慧的火花。在书本与自己之间，不要过分相信书本；在理论知识与实际现象之间，不要过分相信理论。人，本来应该是有活跃思维能力的。有的人在学习过程中，不放过每一个问题，能力提高了；但也有的人，由于不能主动地学习，他的聪明才智湮灭了。不要放过任何问题和想法，而解决问题、检验设想的最好的方法是实验。我们鼓励同学多思考、多动手，让每一个学生在理论水平和实践能力上都能迅速提高。

做任何工作都要有个严格的科学的作风。在实验课中要培养这种作风，这种作风对你今后的工作是有意义的。为此，必须自己严格要求。要求自己实验前做好准备，做实验时整齐有序，严格遵守操作规程，认真观察现象，及时如实记录实验结果，对实验现象做深入的思考和整理，写出报告。不允许马马虎虎，匆匆忙忙的态度。

总之，我们向同学提出两个要求，一是认真严格，二是主动活跃。

实验课能否成为培养学生实验室工作能力的环节要靠教师的引导和学生主动在这方面的努力。本书第一部分可以由教师讲解，也可以由学生自学。各讲和各实验虽然相对独立，但可以互相呼应。怎样相互呼应，请教师自行设计。但为了参考，我们在每一讲题之后标明可以和哪一实验配合讲解。

目 录

第一部分	1
化学实验室工作基础	1
一、实验室工作的目的和方法	1
二、化学实验仪器的设计与装配	4
三、测量与精度	8
四、少量实验数据的处理	12
五、量器与称量	16
六、参数测定 (实验设计一)	20
七、化学试剂、化学分离与纯制	24
八、合成路线的设计 (实验设计二)	26
九、单因素实验 (实验设计三)	31
十、平衡常数的测定 (实验设计四)	34
十一、线性关系 (实验结果的图示法一)	38
十二、非线性关系 (实验结果的图示法二)	43
十三、滴定曲线及其解析 (实验结果的图示法三)	47
十四、现象的观察分析和判断	50
第二部分	54
实验部分	54
实验一、仪器的认识和玻璃仪器的洗涤	54
实验二、仪器装配与玻璃操作	55
实验三、固体密度的测定	57
实验四、气体密度法测定二氧化碳分子量	60
实验五、金属与硫酸反应的化学计量关系测定	64
实验六、凝固点降低法测定分子量	67
实验七、氯化钾的纯制	70
实验八、六水硫酸亚铁铵的制备	73
实验九、固体物质溶解度曲线的测定及利用溶解度差别进行分离纯制	75
实验十、七水硫酸锌的制备	77
实验十一、化学反应速度与活化能	79
实验十二、缓冲作用与缓冲溶液	83
实验十三、中和反应	87
实验十四、碘酸铜溶度积的测定	91
实验十五、氧化还原反应	94
实验十六、络合物的形成和性质	96
实验十七、硫酸四氨合铜的制备及性质	98
第三部分	101
一、无机化学实验常用仪器介绍	101
二、无机化学实验基本操作	106

(细目见正文)

附录	129
一、原子量表	129
二、一些常用的物理常数和能量单位换算	130
三、实验室常用酸碱的浓度	130
四、不同温度下某些气体在水中的溶解度	131
五、不同温度下某些无机物在水中的溶解度	132
六、弱酸和弱碱的电离常数	133
七、常用酸碱指示剂	134
八、无机化合物的溶度积和溶解度	135
九、络离子的不稳定常数	137
十、标准电极电势	141
十一、不同温度下的饱和水蒸气压	144
十二、25型酸度计使用说明	145
十三、72型分光光度计使用说明	147

第一部分 化学实验室工作基础

一、实验室工作的目的和方法

(一) 化学工作在医药学工作中的意义

回顾医学科学发展的历史，对于我们认识和预计现代和未来医学科学发展的特点很有参考价值。

从1901年起到现在一百多年中，历届诺贝尔(Nobel)生理学和医学奖获得项目代表近百年来生物学上的重大突破。分析一下这些获奖项目成功的关键，就可以看出医学科学发展的特点。

在1901年以后，将近三十年中的重大成就主要基于在观察方法、现象分析和实验设计上的突破。例如1902年获奖项目是疟原虫的发现，1905年授予结核杆菌的发现，1906年授予神经细胞的发现等。这些主要是靠显微镜与染色法的应用。1904年授予消化生理研究的成就，1909年授予甲状腺大部切除手术的成功，1914年授予内耳疾病检查法的发明，1928年授予发现虱是斑疹伤寒传播者。以上都是对现象的分析上取得的成就。1901年授予白喉、破伤风疫苗的发明，1921年授予血管缝合术，1923年授予胰管结扎术的成就，1924年授予心电图仪的发明，以上则是在实验和仪器设计上的成就。可以说，早期的成就主要来源于在观察现象和观察方法上的突破。而这个时期疾病治疗方面的主要成就就是用化学药物治疗与细菌、寄生虫等有关的传染病。病原微生物的陆续发现及合成药物的大量出现带来了一个医疗水平迅速提高的时期。但是五十年代以后开始进入低潮。一些疑难病症不只无法防治，而且发病机理也很不了解。这时单纯依靠提高观察能力已经无济于事。所以五十年代后期至今30多个得奖项目中属于观察性突破的寥寥无几，除1974年由于电子显微镜的出现在细胞细微结构研究上的成就和1976年澳大利亚抗原的发现外，大多数都是从分子水平上研究的基础理论问题。例如给医学带来重大影响的围绕核酸的一系列研究曾获得1959、1962、1965和1968等多年的Nobel奖金。这些工作的特点是用自然科学的观点、思路和方法，用高度发展的科学思维，探索生物与人的最基本的过程。

因此可以看出现代医药学发展的特征是：

- (1) 从分子水平上去研究疾病的原因和防治；
- (2) 加深基础研究，主要是多学科多层次的综合研究，其中最重要的是自然科学基础(数学、物理、化学等)；
- (3) 抽象思维重要性增加。

可以预测，今后医学科学的突破主要依靠综合运用自然科学理论和方法与抽象的思维。而做为从分子水平研究自然现象的核心手段的化学将起着愈来愈重大的作用。所谓从分子水平认识生命现象和疾病的本质，概括起来就是研究某种物质的化学结构是什么样的，它有什么性质，表现什么生物活性，以及这三者之间有什么关系(结构-性质-生物活性关系)。例如有一种贫血是因为缺铁引起的，为了解缺铁性贫血的发生、发展

和防治,就要研究饮食中的铁化合物是怎样进入人体的,是怎样吸收的,是以什么形式存在而这些形式又是怎样转化的,每一种存在形式是一种什么样结构的化合物,这些化合物有什么性质,为什么会表现特定的生物活性等等。这些问题的解决离不开化学的理论、观点和方法。解决这类问题会遇到许多困难。比如铁离子很小,看不出它的行踪;铁在体内各部分的浓度也很低,很难量出它们的多少;影响铁的吸收和代谢的因素又那么多,很难一一进行分析。再说我们也不可能以人为研究对象做各项研究。事实上,实际问题的解决常不是按问题的真实对象来研究,而是在实验室里通过实验完成的。比如我们要比较一下几种不同的铁化合物,哪些能被生物吸收利用,哪些不能;哪些生物利用度高,哪些低。完成这样的实验包括把这些化合物用化学方法制备出来,测定了它们的结构和性质(铁是几价的?化合物中的铁是怎样结合的?在胃和肠的 pH (分别为 2 和 7.8) 下,铁会不会生成氢氧化物或难溶盐沉淀等,拿一定量的化合物拌在实验动物的饲料中饲养动物(如小鼠),在不同时间取血测血红蛋白的高低。血红蛋白是生物体内含铁的一种蛋白质,它的高低反映了是否贫血。通过改变各种条件(比如饲料里蛋白质的含量变化)做上面的实验,还能知道哪些条件会影响铁的吸收等等。

化学是一门实验科学,化学工作几乎百分之九十靠实验室工作。象上述例子这样的医学化学研究在医学实验研究中比比皆是。因此,从事现代医药学研究,特别是从分子水平研究疾病的本质,必须具有做化学实验的能力。

(二) 实验

实验与试验不同。试验是实验的一部分,它的目的是试一试某种东西、某种方法是否可行,是否产生某种效果等。象上面提的铁化合物,如果用动物试一试它们在治疗缺铁性贫血上效果如何,这就是一种试验(当然也是实验),至于测定铁化合物的结构和性质,测定不同条件下铁的吸收程度,这些实验就不是试验了。

可以把实验工作概括为以下几类:

1. 模拟 如要知道一种铁化合物在胃里和在肠里会不会水解成氢氧化铁沉淀而影响吸收,有不同实验方法。一种是把铁化合物饲养动物,然后解剖观察胃肠情况。这种方法叫体内(in vivo)*实验。它的优点是接近实验情况。但是,由这种实验要想得到十分明确的结论反到困难。因为体内情况复杂,变化多端。即使解剖看到有一些铁化合物沉着在胃肠粘膜上,未见得就是因为铁盐水解造成。与之相反,即使没看到有铁化合物沉着,也不能说铁盐在这个条件下不能水解沉淀。为了弄清这一问题的实质,人们宁愿做一些体外(in vitro)*模拟实验。我们可以用 pH=2 和 pH=7.5 的水溶液模拟胃液和肠液,加入某种铁盐溶液,观察是否沉淀。如果要想知道食物中的蛋白质和多糖会不会影响铁盐的沉淀,也可以在溶液中分别加入某些蛋白质或多糖进行实验(实验)**。在生物医学的实验室研究中经常用模拟胃液、模拟胆汁、模拟血液做体外实验。

对模型化合物和模型系统进行研究,也是一种模拟。例如,许多有生物功能的化合物(如血红蛋白)常常是非常复杂的,分子量高达几万、几十万的分子。要研究它们的生物功能和它的化学结构有什么关系,显然是十分复杂的。完全依靠用血红蛋白原型来做实验来阐明这个问题,基本上是不可能的。人们在分析了它的结构特点之后,针对一

* vivo 来源于拉丁文,是生命的意思;vitro 则是玻璃(仪器)的意思。

** 凡在这里注明(实验)者,可做演示。

个或两个特点，合成具有这些特点的模型化合物，测定它们的性质和生物活性，就可知道这些结构特性是不是决定生物活性的必需因素。例如血红蛋白分子中有一个二价铁离子，周围结合着一个环状的配位体，再外面还包着一个很大的蛋白链。问题是，蛋白链有什么用处，环状配体有什么用处？是单独的二价铁造成血红蛋白的载氧功能吗？我们可以用硫酸亚铁以及各种亚铁化合物（例如丁二酸亚铁、柠檬酸亚铁、葡萄糖酸亚铁等）做模型化合物，用它们的 pH7.4（血液 pH）的水溶液做模型系统，通入氧气，观察变化。就会发现，这些化合物都被氧氧化成三价而沉淀，而不可能与氧分子配位结合。

2. 简化 生物体内有很多类型不同、结构不同的分子，参与了数不尽的化学反应。这些反应相互影响，错综复杂，怎样研究？科学研究的优越性之一在于可以把原型进行简化，突出重点研究对象。做一组实验就能回答一个问题。用科学的语言说，就是把一个多因素系统分解成为若干个单因素实验系统来研究。比如，上面说的铁的吸收问题。我们猜想（科学研究是离不开猜想的）pH、氧化剂或还原剂、蛋白质、多糖、能与铁离子生成沉淀的阴离子（ S^{2-} 、 PO_4^{3-} 、等）等都可能是影响铁吸收的因素。为了确定哪个是、哪个不是影响因素、如何影响，怎样做实验？如果把所有因素都考虑进去是不可能的。实验室工作就可以简化这一情况。例如做一些加入不同量维生素 C（可把三价铁还原成二价）而其他因素不变以观察铁的存在状态的 *in vitro* 实验和 *in vivo* 实验。结果告诉我们，维生素 C 能还原 Fe^{3+} ，而且使铁的吸收增加。在化学研究中，经常遇到温度、反应物浓度、pH 值、压力等几种因素影响反应速度或平衡的情况，通常的研究方法都是把所有因素保持恒定，只改变一种因素，以观察其效果，从而得到准确的结论。例如质量作用定律的数学关系只能在温度一定的情况下建立的。

3. 定性和定量的实验 有时候，我们做一个实地考察之后，可以得到一个是或否的回答。例如，我们说一个化合物能还是不能溶于水，它在空气里能还是不能燃烧等等。这种结论是定性的。在实际工作中，我们还需要定量的结论。一个化合物在水里溶解度有多大？一种易燃物质它的燃点是多少度？一摩尔该物质完全燃烧时放多少热等等。在许多情况下，没有定量结论便没有意义。假如我们定性地说某种铁化合物能够被吸收和利用，而不能说出每天服用多少毫克时，血红蛋白浓度可增加到多少，便没有意义。

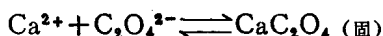
4. 超越实际情况的实验 比如我们做一种新药的毒性实验。其中一个指标叫做半数致死量（ LD_{50} ）。 LD_{50} 指这种物质达到这个剂量时，饲养的动物会死掉一半。当然我们不能拿人来做 LD_{50} 测定。但在实验室里就可以做这个实验。再如我们要测定一种药品可以存放多长时间还有效。实际上这是在环境温度（如 $0^\circ \sim 30^\circ C$ ）下药品的分解速度问题。不过要在真实情况下，可能要存放一年甚至几年才能得到结果，而在实验室里可以做加速实验。在 $100^\circ C$ 加热下测出分解速度，然后推出在常温下的有效期来。我们可以举出许多这种超越实际条件的实验来，包括高温的、低温的、高压的、低压的等等。

5. 创造新物质的实验 人类从认识自然到改造自然，这一飞跃中最突出的业绩是创造新物质。没有创造新物质的能力，就没有现代生活中的一切。新技术、新材料无一不与之有关。在化学实验室里，化学工作者不断合成新化合物提供各方面使用。在医药方面的许多突破都与这种研究成果有关。

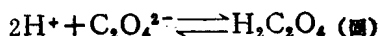
（三）化学实验室工作在医学科学研究中的意义

化学工作在医学科学研究中所起的作用，可概括为：从医学问题中抽出化学问题，

再用化学和其他学科(如物理学、数学)的观点、理论和方法去解决。可以用泌尿道结石这种病为例。这种病的病理过程主要是在泌尿道里形成了一块或几块大到不能从尿道排出的结晶聚集体,平常叫做尿结石。为什么在泌尿道里形成“石头”,这个问题可以变成化学问题提出。常见的结石成份之一是水合草酸钙结晶,它是由 Ca^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 形成的:



于是草酸钙结石形成过程就变成一个在什么条件下,上述反应可以进行而且草酸钙可以长大到足以成石的化学问题。而解决这个问题就可以用理论指导,通过实验来完成。例如,从电离理论估计,溶液的pH值愈低, $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 浓度愈低,则 CaC_2O_4 沉淀愈少。这个结果可以用实验来证明(实验:草酸溶液用酸碱调到不同的pH,加氯化钙溶液,观察沉淀生成的多少),并且如果把这一系列实验做完全,就可以得到一些定量的结论,说明在溶液中钙和草酸盐浓度和pH值如何决定草酸钙沉淀形成的趋势大小的。从这一化学的结论,可以设想泌尿道中的尿液pH愈高,愈易成草酸钙结石;而把pH调低,就可以防治草酸钙结石。这一设想是否正确,要再做实验来观察。无论用动物实验或化学实验都可证明pH较高时草酸钙结石形成可能性大,pH较低时草酸钙结石形成可能性小。但是实验结果给出一个新现象,就是pH低而草酸盐浓度高时,也要析出结晶,形成结石。这是由于 H^+ 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 结合形成草酸的缘故:



实验便可再做下去,研究出把pH调到多大,既能阻止 CaC_2O_4 沉淀又能阻止 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 沉淀……等。一直到搞清这一过程。因此可以把解决问题的过程概括为:

实验→信息→思考→设想→结论



也可以说是由感性认识到理性认识,再由理性认识去指导实践,取得新的感性认识之后,再上升提高,实现新的飞跃。

实验室工作能力包括:实验设计、实验方案的执行(仪器设计、制造和安装,实验操作等)、观察、分析、判断和数据处理、结果表示与评价等等。

在实验教学中,除去培养这些能力之外,还对学生进行科学方法、科学作风与态度的训练。另外,通过实验还能增加感性认识,加深对理论的认识。

二、化学实验仪器的设计与装配

(一) 仪器设计在科学发展史上的地位

创造一种仪器常常在科学发展史上引起一连串突破。例如光学显微镜的发明使人类发现引起疾病的微生物并因此开始了人类战胜传染病的序幕。人们用光学显微镜发现了构成生物体的基本单元—细胞,揭开了从细胞水平研究生命现象的新篇章。

在化学发展史中,大多数元素的发现都与新仪器的创造有关。十八世纪中之所以连续发现一系列气体元素是和创造排水集气法有关。分光镜的创造使Bunsen等在1860~1863年间发现了铯、铷、铊和铟4种元素。各层次的基本粒子的发现也是以几种关键性仪器的创制为基础的。

随着化学研究进入医学研究领域,面对一系列新的要求和新的问题,还需要我们结合具体情况研制新的仪器。

(二) 仪器的功能与类型

从简单的试管到复杂的X射线衍射仪,各有各的用途。应该了解每种仪器的功能,以便正确的选择和使用。比如,试管、烧瓶和烧杯似乎都可用来进行化学反应,但功能不同。比如试管和烧瓶都可以装上橡皮塞,连接玻璃管,接上其他仪器(如图1-1)。烧杯则不可以,但烧杯开口大,有嘴,便于蒸发

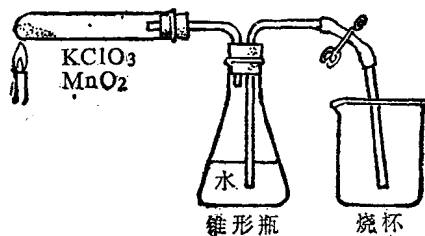


图 1-1 仪器的装配(氧的制备)

溶液,转移溶液等等。为不同用途要选择不同的仪器。

化学实验室里常用的仪器有以下几种:

1. 制备各种化学物质所用的仪器 例如利用二氧化锰和浓盐酸制备氯气的装置。还有一系列为完成制备各环节所用的、象过滤用的漏斗、洗涤仪器和产品用的洗瓶、烘干产品用的烘箱等等。

2. 研究化学反应中定量关系和化合物的组成等定量分析工作的仪器 除去常用的烧杯、烧瓶外,需要用能精确测量重量的天平、精确测量体积的滴定管、量液管等容量仪器等等。

3. 完成化学物质的物理性质的测定所需的仪器 比如测比重用的比重计和比重瓶、测定熔点用的熔点仪等等。

在本节中主要介绍研究化学反应和进行化学制备用的仪器。对这些仪器的要求是:

(1) 可以在要求的条件(给定温度、压力、pH...)下进行实验。比如要在 100°C 上下加热进行反应,可以在玻璃烧杯、烧瓶中,用煤气灯隔石棉网加热或在水浴里加热。如果要在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 左右加热,就要在圆底烧瓶里,在油浴或砂浴上加热。如果在 $700\sim 800^{\circ}\text{C}$ 甚至更高的温度下灼烧,就要在瓷制坩埚中进行。

(2) 便于分离反应产物。例如,在制备次氯酸钠溶液时,先用 MnO_2 及浓盐酸制备氯气,再使氯与 NaOH 反应以得次氯酸钠。所以仪器要分成两部分,第一部分由烧瓶、滴液漏斗连接而成。用橡皮塞及玻璃管与烧瓶连接,形成出气口,这样可以把反应生成的氯气引出。第二部分由一个装有 NaOH 溶液的小口瓶组成,把氯气通入其中,便形成 NaOCl 溶液。

(3) 不会引起副反应,不会引入杂质。比如要想制备亚铁、亚锡、亚铬等低价金属盐,就必须在隔绝空气(在氩气氛或氮气气氛)中进行,否则就会因空气氧化,使杂质介入。

(4) 安全操作。注意易燃、易爆、有毒的物质的处理。例如利用氯气与 NaOH 反应制备 NaClO 时,氯气经过氢氧化钠后不能完全被吸收,还会有剩余氯气在“尾气”中放出,污染空气。所以应该把尾气再通入装水的瓶中使其吸收残留的氯。

显然,制备不同的物质,研究不同的反应,应该用不同的仪器。但是这些仪器都是用单件仪器装配起来的。例如,由蒸馏瓶、冷凝管、接受管、温度计、橡皮管、橡皮塞等几种“零件”装成一套蒸馏装置。由试管、烧杯和烧瓶等装成制备氧的装置(图1-1)。

通常为了不污染反应物、便于从外面看到反应如何进行,以及可以在较大的温度范围内加热,通常用玻璃制的零件。但在不同要求下也使用其他材料制成的零件。

(三) 仪器的材料

1. 玻璃 玻璃具有高的化学稳定性和热稳定性、有很好的透明度、一定的机械强度和良好的绝缘性能。其软化点随成分的不同而有差异。一般仪器玻璃软化点为 750°C ,而特硬玻璃则为 820°C 。

玻璃的化学成分主要是 SiO_2 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 。引入 B_2O_3 、 Al_2O_3 、 ZnO 、 BaO 等可使玻璃具有不同的性质和用处。例如特硬玻璃和硬质玻璃含 SiO_2 和 B_2O_3 较高,而且具有较高的热稳定性。其化学稳定性在耐酸,耐水性能方面也很好,但耐碱性能稍差。一般仪器玻璃和量器玻璃为软质玻璃,含 Na_2O 或 K_2O 的比例稍高,其热稳定性及耐腐蚀性稍差,水能溶出的碱也稍高些。

玻璃的化学稳定性较好,但并非绝对不被侵蚀。因玻璃被侵蚀而有痕量离子进入溶液或由于玻璃表面吸附溶液中的待测分析离子,而影响实验结果等等。玻璃可被氢氟酸强烈地侵蚀,也易被浓的或热的碱液所侵蚀。

石英玻璃是由纯的二氧化硅(SiO_2)制成,具有极优良的化学稳定性和热稳定性,其膨胀系数很小,对酸和水均极稳定。高纯度水的制取就需用石英玻璃的蒸馏器。缺点是价格较贵。

2. 塑料 塑料属于高分子材料,能耐酸碱腐蚀,具可塑性。常见的塑料制品有聚乙烯和聚四氟乙烯。聚乙烯是热塑性塑料,短时间可使用到 100°C ,耐一般酸、碱的腐蚀,但能被氧化性酸慢慢侵蚀。常温下不溶于一般的有机溶剂,但与脂肪烃、芳香烃和卤代烃长时间接触能溶胀。

聚四氟乙烯也是热塑性塑料,色泽白,有蜡状感觉,耐热性好,最高工作温度为 250°C ,除熔融态钠和液态氟外能耐一切浓酸、浓碱、强氧化剂的腐蚀,在王水中煮沸也不起变化,故俗称之为“塑料王”。其电绝缘性也好,可切削加工。

3. 橡胶 主要用于制橡皮管、橡皮塞等。强氧化性酸如硝酸会使其变质,在碱中也会肿胀,在空气中会逐渐老化变硬。橡胶中含有少量填料,长时间在水中也会有少量溶出,不能耐热或耐低温。因而橡皮管作为实验装置中玻璃管间的连接,应尽可能的短。

硅橡胶是一种耐高温、抗腐蚀、不易变形的新型材料。可用硅橡胶做真空仪器接口垫圈等。

4. 陶瓷 瓷制器皿能耐高温(可在高至 1200°C 的温度下使用),耐酸碱的化学腐蚀性比玻璃好。涂有釉的瓷坩埚灼烧后失重甚微,可在重量分析中使用。但瓷制品均不耐苛性碱和碳酸钠的腐蚀,尤其不能在其中进行熔融操作。

(四) 仪器的设计与组装

实验室里备有不同规格的零件(烧瓶、滴液漏斗、冷凝器等等),除特殊要求者外,为不同目的所用的装置都是由这些零件组合而成。各零件之间用玻璃管或橡皮管接口组成。例如一个蒸馏装置主要由圆底烧瓶、冷凝器、收集瓶等组成(图1-2)。

1. 设计与组装要求

(1) 开口体系和封闭体系 除加压或一部分真空装置外,仪器装置均要开放,要留有气体出入途径,否则容易爆炸。

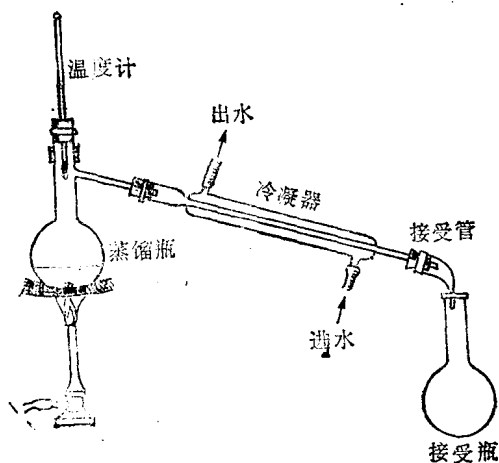


图 1-2 蒸馏用仪器装置

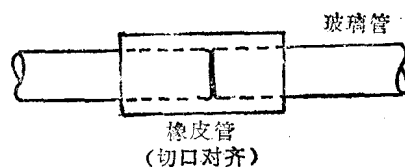


图 1-3 玻璃管间的连接

(2) 接口与通道 一套装置中各部分之间可用玻璃管和橡皮管连接，主要为形成通道，使气体或液体通过。玻璃管连接方式要考虑到便于拆装和不易折断。所以两部分之间的玻璃管连接采取用橡皮管连接。

为使气体不直接接触橡皮管，玻璃管口应切割平齐，两管口要对正接触（图1-3）。另外，玻璃管只作为气体或液体流过的管道时，它们的长度应尽量短些。管的长短与仪器安装形式除要考虑实际效果外，还应把它看做是一个科学工作者对待他自己的设计的态度的表现。一连串装置应该前后左右平齐，因此玻璃管角度要合适、长短要合适。

(3) 要便于加热和取料 比如制备盐酸时，要把浓硫酸慢慢地、不断地加到氯化钠里去，所以在烧瓶上要装滴液漏斗；而为了把生成的氯化氢不断地引出并溶于水里，烧瓶上要装玻璃管，把气体通入水中。

(4) 便于控制和测试反应条件 比如在一定温度下加热，反应器应放在水浴或油浴中间接加热，并在反应器上装一支温度计。与之相似，在一定程度的低压下蒸馏时，就要连接真空泵和压力计。

(5) 各零部件相对位置要合适

2. 零件 常用零件（各种烧瓶、漏斗、洗气瓶、冷凝器等）种类不很多，但每种零件规格和式样很多。其所以有如此多式样，完全是适应工作需要，因此，在选用零件时必须按工作选择，例如烧瓶的形式很多，用法不一。加热促进反应时，用圆底烧瓶；蒸馏时用蒸馏瓶；减压蒸馏时用 Claisen 烧瓶……等。而且即使圆底烧瓶一类中，也有长颈和短颈之分，大口、小口、一口、二口、三口之分等等。

选择仪器零件时，要注意仪器的形式是否合适（如长颈、短颈？大口、小口？），容积是否合适等等。玻璃仪器的玻璃质量也是要考虑的。

3. 组装 组装是原设计的实现。要按照规定组装好。

过去组装仪器时，采用橡皮塞、橡皮管连接，这样的连接都要根据需要配塞、打孔、弯玻璃管，不仅费时费事，而且橡皮制品不能耐受有机溶剂，不易密闭，不耐高温，通用性低。后来创造了标准磨口可互换零件。只要是同一口径的标准口仪器零件均可互相组装，而且吻合很好。选用磨口仪器必须注意口径。在仪器口处标明了标准磨口号。有

些零件（如玻璃管）有两个磨口号，一个代表上口，一个代表下口。

（五）仪器装置图的绘制

把组装好的仪器准确地画出来是科学工作者的必需具备的能力。一般有两种图，一种是立体图，一种是平面图。因为化学实验用的仪器多是玻璃器件，而且组合方式简单，所以平常都是画平面图。

绘制时要注意：

- （1）所有零件只画面对观察者的平面；
- （2）因为玻璃器皿是透明的，因此要把器皿内部的东西画出（如伸入烧瓶内的玻璃管）。
- （3）全图所有直立安装的零件都应画正。参考图1-2。
- （4）全部直线都要用直尺画直。
- （5）要把仪器装置画完全，比如铁架台、石棉网等等。
- （6）注意橡皮管连接处要画得符合联接要求（即橡皮管不宜过长，两段玻璃管要口对口相接）；因为橡皮管（及橡皮塞）不透明，所以不应把橡皮管（塞）里面的东西画出。

本讲与实验一、二配合

三、测量与精度

（一）物理量的测定

1. 物理量 物理量是表示物质或系统的某种属性强弱程度的量。例如药物治疗的动物实验结果可以用有效率、治愈率等量来表示，也可以用某种指标来表示。比如治疗缺铁性贫血用的铁制剂的药效可以用服药后红细胞的计数来表示。我们测量的重量、体积、密度以及浓度、压强等等都是物理量。

从定性地描述到定量地描述性质是人类认识自然的极其重大的进步。实验工作大部分是定量地研究因果关系。研究系统内的因果关系时可以用物理量X引起系统变化，从而引起物理量Y的变化。测量X与Y的变化可以得到Y做为X的函数的数学关系。例如温度对反应速度的影响，铁制剂剂量与红细胞计数和血红蛋白含量的关系等等。

2. 连续的和 discontinuous 的物理量 连续物理量是不可数的。如体积、重量、温度等。它们的测量要靠量器比较（如量筒、砝码、温度计）。这种比较总包含一定的误差。不连续物理量是可数的，比如细胞数、存活的动物数等。这些物理不是靠量器而是靠计数数出来的，因此在大多数情况下可以做到没有误差。

有时不连续物理量是用测定有关的连续物理量间接测得的。这样测得的数值也是不准确的，但是可以估计准确值。例如在测定已知含 Na^+ 、 PO_4^{3-} 和结晶水的某种钠的磷酸盐的化学式时，要确定 $\text{Na}_x\text{H}_y\text{PO}_4 \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 中的x、y和z值。这三个值是不连续物理量的整数值。在测定实验中，以500mg样品加50.00cm³的0.100M H_2SO_4 溶解。取其五分之一，滴定到pH10.00需26.53cm³的0.100M NaOH 。这样测出x=1.7。在报告结果时，应报告x=2，不应该报告x=1.7。这说明：由连续物理量（500mg、0.100M、50.00cm³和26.53cm³等都是）算出的计算结果是包含有测量误差的，即便这个结果表达的是不

连续物理量。Avogadro 数是不连续物理量，但因其由连续物理量算出，所以是不能绝对准确的。

3. 连续物理量测定结果的精密度和准确度

用比较法测量时，测得的结果对其实际值来说只能是相对正确的。例如测量某物的质量，用台秤称得为 1 克，用能称到百分之一克的天平称得为 1.05 克，而用能称到万分之一克的天平称得为 1.0495 克。照这样提高测量仪器的精确程度和测量方法的可靠性，但总也不能达到与真实值完全一致，其测量结果只能是近似的，总包含一定误差。

表示测量结果包含的误差用准确度。准确度指测得值 (x) 与真实值 (μ) 符合的程度，用误差的大小来表示。误差有不同表示方法：

绝对误差 (E)：

$$E = x - \mu \quad (1)$$

相对误差 ($E\%$)

$$E\% = (E/\mu) \times 100\% \quad (2)$$

由于测得值可大于，也可小于真实值，所以误差有正有负。从定义可见，两种误差表示方法都能反应测量的正确程度，不过相对误差反映误差在真实值中所占的百分比，能代表结果中误差的影响有多大。例如在称量 100 克物体质量时 10 毫克的绝对误差只占万分之一；而在称量 1 克物体时，10 毫克则占百分之一。

因为测量中总有误差，所以做实验时，常常重复几次测量。但是几次测量的结果又常常不相同，所以在报告结果时，要报告平均值：

测得结果：

X

1.234

1.238

1.236

1.234

1.235

平均 ($\bar{x}$): 1.236

但是这样又引起一个新问题。如果另一工作者称量上面那个物体时，得下列结果：

X

1.226

1.234

1.245

1.239

1.236

平均 ($\bar{x}$): 1.236

平均值相同，但是后一结果的可靠性不如前者，因为它们很分散。因此，我们还用精密度表示几次重复测定结果彼此符合的程度。精密度的高低用偏差表示。偏差愈小，精密度愈高。偏差有不同表示方法：

绝对偏差 (d) 为测得值与平均值之差：

$$d_i = x_i - \bar{x} \quad (3)$$

x_i 指个别一次测得结果, d_i 指它的绝对偏差。

相对偏差 ($d\%$)

$$d_i \% = \frac{d_i}{\bar{x}} \times 100\% \quad (4)$$

$d_i\%$ 指第 i 个测得结果中所包含的偏差占平均值的百分数。由于我们需要的是对整组数据对平均值的离散度, 所以常用平均偏差 ($\bar{d}$) 或平均相对偏差 ($\bar{d}\%$) 来表示:

平均偏差:

$$\bar{d} = \frac{|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|}{n} \quad (5)$$

式中 $|d_1|$ 、 $|d_2| \dots |d_n|$ 等分别代表各次测定结果的绝对偏差的绝对值, n 代表一共测量次数。

平均相对偏差:

$$\bar{d}\% = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (6)$$

由于平均相对偏差能代表一组结果偏离平均值程度在所得结果中的影响程度, 所以常用以表示精密度。

例 1

X	d	
1.234	0.002	
1.238	0.002	
1.236	0	
1.234	0.002	
<u>1.235</u>	<u>0.001</u>	$\bar{d}\% = \frac{0.001}{1.236} = 0.08\%$
$\bar{X}: 1.236$	$\bar{d}: 0.001$	

例 2

X	d	
1.226	0.010	
1.234	0.002	
1.245	0.009	
1.239	0.003	
<u>1.236</u>	<u>0</u>	$\bar{d}\% = \frac{0.005}{1.236} = 0.39\%$
$\bar{X}: 1.236$	$\bar{d}: 0.005$	

由以上两例可见, 虽然两组结果平均值相同, 但后一组精密度不如前一组。

4. 测量结果的表示方法 测得的数据以及计算结果应能反映测量的准确度, 即要正确写出应有的有效数字位数。

测量方法和仪器决定结果可达到的准确度。在做物理量测量中所用的仪器所能达到