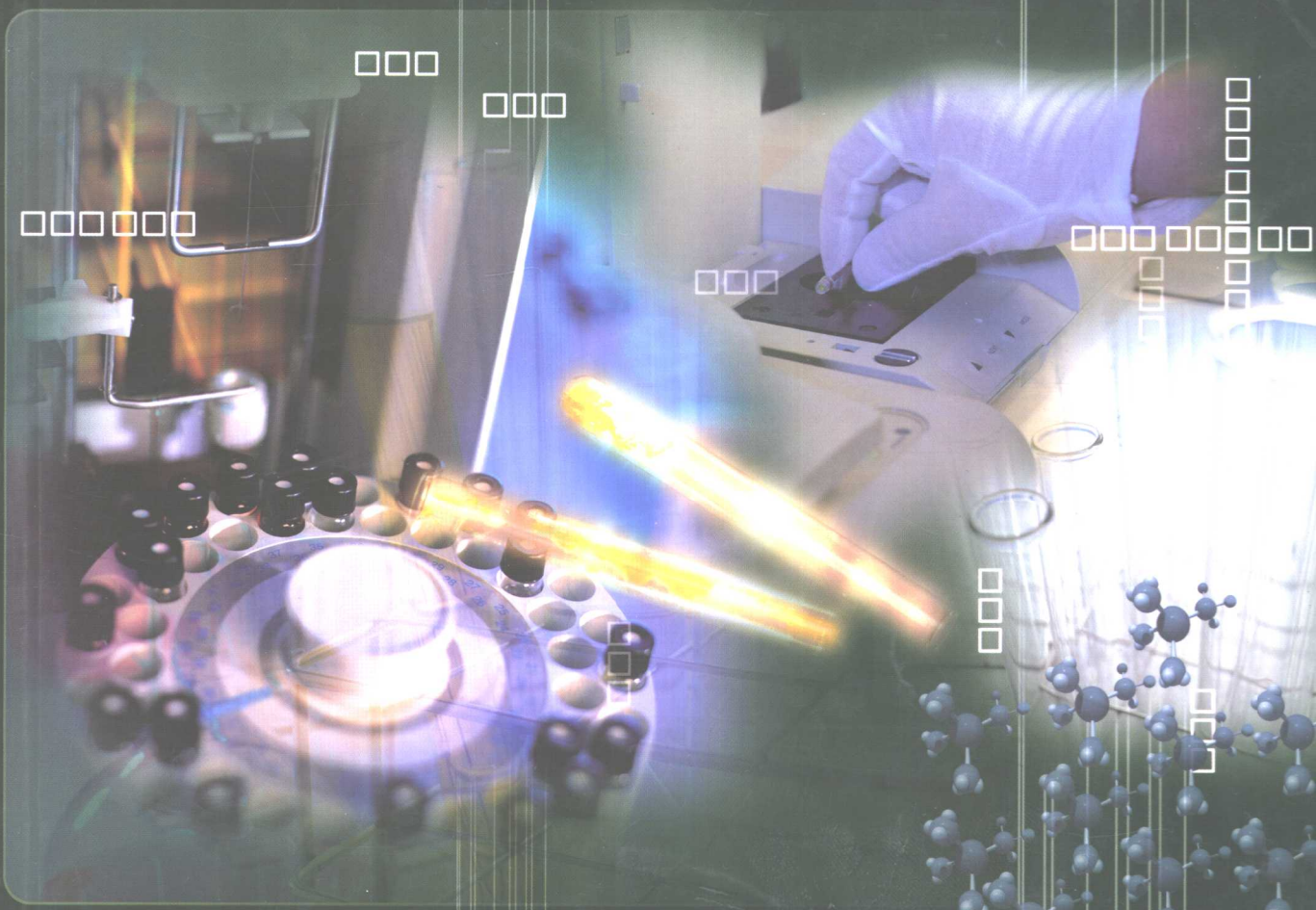


基础

化学实验

东华大学化学化工学院
基础化学编写组 编著



□□□□□□




东华大学出版社

□□□□□□□□

基础化学实验

东华大学化学化工学院

基础化学实验编写组

 东华大学出版社

图书在版编目(C I P)数据

基础化学实验/东华大学化学化工学院编. —上海:
东华大学出版社, 2004. 9

ISBN 7—81038—698—0

I. 基... II. 东... 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(2004)第 075906 号

责任编辑 竺海娟

封面设计 旭日

基础化学实验

东华大学化学化工学院 编著

东华大学出版社出版

上海市延安西路 1882 号

邮政编码: 200051 电话: (021) 62193056

新华书店上海发行所发行 苏州望电印刷有限公司印刷

2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月第 1 次印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 20 字数: 480 千字

印数: 0 001—3 000

ISBN 7—81038—698—0/O·42

定价: 40.00 元

前 言

化学是一门实验的科学,无论是从化学研究的目的:了解物质的结构、性质及其变化;还是从其应用:制备特种材料,利用化学性质和化学变化为生产和生活服务来讲,脱离了实验都将一无所成。学习化学,除了理论课学习,还须伴随着实践课程——化学实验同时训练。

虽然在中学时代做过一些化学实验,但条件所限,大都还未进行过系统的实践训练。作为基础化学实验,首要的目的在于“基本训练”,让同学们掌握基本技术,为进一步学习后续课程、专业课程打下基础。就像是学习金工课一样,先要掌握的是“车,钳,钐”,学的是技术而不在于做的是什么产品——简单的锤子还是复杂的部件或工艺品。所以不要把“基础实验”与“科研论文”目的混淆了。不能要求刚学步的孩子立刻学“百米赛跑”或“撑杆跳高”;所以不要把实验内容简单地划分为“定性实验”和“定量实验”,或者认为是“验证理论课内容”;重要的是学会“基本技能”。

“定性实验”和“定量实验”对于学习化学都是需要的,也是不可截然分开的。没有定性知识当然谈不上定量。问题是怎样利用这些知识。大家都知道食盐溶于水,这是常识,而且在多数有机物中它不溶解。纺织品的涂层常有一缺陷:不透气,以前有一种采用针打孔使其透气的方法,现在有一种方法就是把食盐做成细粉,均匀分散在有机涂层剂中,涂层后再用水洗去食盐就留下微孔透气了。所以不要误认为定性知识没有用,如果不知道氯化钠溶于水,当然也谈不上讨论它的溶解度是多少。

“传统基础实验”和“近代实验”也各有长处。“传统基础实验”经过多少年的锤炼,是经典的,在教学中已证明对训练同学动手能力是有效的。“近代实验”能体现科学发展的需要,但对设备(从而对实验室经费)要求有较大的投入。在可能条件下,开发一些较新的实验是必须的。在条件不成熟时也只能用多媒体教学“看实验”了。

化学实验和物理实验不同,物理实验仪器可反复使用,平常消耗少,而化学实验药品消耗大。所以同学们应珍惜每次实验机会,从有限的实验中获得较大的收获。

进实验室前应对实验内容作预习,根据实验要求写出预习报告。不能像进中药铺,对着讲义“照方配药”。

在实验中要勤看勤问多动手,一个实验下来,各人收获常不一样。仔细观察每个现象,不懂多问。有的同学三年下来,做论文不会用烘箱,遇到问题不会处理。说老师未讲过,其实,每一次实验都有预先规定的教学任务,不会有哪一个教师专门讲烘箱怎样用,也从未有同学来问过。实验室仪器很多,毕业后还会遇到更多未见过的设备,最简单的方法是看说明书,不懂可以问。

实验结束要认真总结,把实验的结果和结论写在实验报告上。在实验报告中除了有实验目的、实验原理、实验步骤和实验结果或结论外,要逐渐培养起对实验结果分析讨论的习惯,提出自己的见解,为以后写作科研论文打下基础。

科学研究必须老老实实,实事求是,不得弄虚作假。这点也必须从基础实验培养起来,

这涉及到一个人的品德和研究态度。以往有的理工科重点大学发现伪造实验数据的学生给予留级处分,不管理论课程学习成绩是否优秀,实行“一票否决制”。今天虽然未有这种规定,但实验态度严肃认真,不得抄袭伪造还是必须强调的。这对培养学生良好习惯和实事求是的精神是有益的。

东华大学开设“无机,分析,有机,物化”四门化学实验课程已有多年历史,这本基础化学实验教材是在1976年以后历年实验讲义基础上组织广大任课教师修改、编写而成的。参加“基础化学实验”改编过程的有:咸春颖[实验 A-2,实验 A-5,实验 A-13,实验 A-14];赵曙辉[实验 A-11,实验 A-12];林苗[实验 A-3,实验 A-7,实验 A-10,实验 A-15];盛季陶[实验 A-1,实验 A-4,实验 A-6,实验 A-8,实验 A-9];分析化学部分:张露菁[实验 B-7,实验 B-13,实验 B-14,实验 B-15,实验 B-16,实验 B-20,实验 B-22];顾润南[实验 B-17,实验 B-23,实验 B-24,实验 B-25,实验 B-26,实验 B-27,实验 B-28,实验 B-29,实验 B-30,实验 B-31];黄芳[实验 B-1,实验 B-2,实验 B-3,实验 B-4,实验 B-5,实验 B-6,实验 B-18];王琼娥[实验 B-8,实验 B-9,实验 B-10,实验 B-11,实验 B-12,实验 B-19,实验 B-21];物理化学部分:陆兆仁[实验 C-1,实验 C-2,实验 C-3,实验 C-4,实验 C-5,实验 C-6,实验 C-7,实验 C-8,实验 C-9,实验 C-10,实验 C-11,实验 C-12,实验 C-13,实验 C-14];余逸男[实验 C-15,实验 C-16]李国维[实验 C-17和常用分析仪器部分];有机化学部分:张凤琴[实验 D-1,实验 D-9];钦维民[实验 D-4,实验 D-7];徐永芬[实验 D-3,实验 D-8];程若男[实验 D-2,实验 D-10];刘海雄[实验 D-5,实验 D-6]。在编写和出版工作中得到东华大学出版社和化工学院的大力支持,对此我们表示衷心的感谢。

实验误差分析

由实验获得的数据有时需要进一步处理才能得到需要的结果,正确的处理方法往往对结果的好坏产生很大影响。

实验的结果由于各种原因偏离正确值而产生误差(例如仪器的精度影响,同一个实验值,如在滴定管中的体积读数,各人观察得到的结果也常有差异)。误差可用绝对误差 ε_a 和相对误差 ε_r 来表示($x_{真}$ 表示准确值或真实值):

$$\varepsilon_a = x - x_{真}; \varepsilon_r = \left| \frac{x - x_{真}}{x_{真}} \right|;$$

根据误差的性质又可分为系统误差,偶然误差和过失误差。

(1) 系统误差:它是指在同一条件下多次测量同一物理量,由于某种原因,它的绝对误差 ε_a 大小和正负号始终相同。或在改变条件测量时,测量的误差按一定规律而变化。

它产生的主要原因来自:

- (A) 测量仪器本身或实验样品的纯度。
- (B) 实验条件控制不合要求,如恒温槽温度调节偏高造成粘度测量偏低。
- (C) 操作者习惯性操作偏差。如读数时习惯性偏高。
- (D) 实验方法本身,如采用凝固点下降法测分子量常会偏低。

实验人员的重要任务之一就是寻找出系统误差的原因,尽可能将其改正。

(2) 偶然误差:它是指在同一条件下多次测量同一物理量,绝对误差 ε_a 的大小和正负号每次都不一样,随机改变;它的特点是始终围绕着某一数值无规律变化。这种误差总是存在,但可用测量的平均值(在统计上又称数学期望)来估计其真实值。设 x 为被测的物理量;则其数学期望定义为:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i; x_{真} = \lim_{n \rightarrow \infty} \bar{x};$$

式中 n 为测量物理量 x 的次数;所以相对误差又常表示为:

$$\varepsilon_r = \left| \frac{x - x_{真}}{x_{真}} \right| = \left| \frac{x - \bar{x}}{\bar{x}} \right|;$$

(3) 过失误差:这是由于操作者失误(操作不当)造成的;例如,仪器已有故障,会出现错误指示值,可操作者不知,仍使用来进行测量,造成误差。(这种情况,误差往往很大,应分析原因重做实验)

误差分析: 以凝固点下降法测分子量为例说明:根据凝固点下降公式:

$$\Delta T_f = T_f - T_0 = k_f \cdot \frac{W_B}{M_B W_A};$$

$$\therefore M_B = k_f \cdot \frac{W_B}{\Delta T_f \cdot W_A};$$

将上式求全微分得：

$$dM = \frac{\partial M}{\partial W_A} dW_A + \frac{\partial M}{\partial W_B} dW_B + \frac{\partial M}{\partial \Delta T_f} d\Delta T_f \quad (k_f \text{ 为定值时})$$

$$\therefore \frac{dM}{M} = \frac{\partial M}{M \partial W_A} dW_A + \frac{\partial M}{M \partial W_B} dW_B + \frac{\partial M}{M \partial \Delta T_f} d\Delta T_f$$

$$= \frac{-1}{W_A} dW_A + \frac{1}{W_B} dW_B + \frac{-1}{\Delta T_f} d\Delta T_f;$$

而由误差传递：

设 $N = X \pm Y$; $\frac{\Delta N}{N} = \frac{|\Delta x|}{x} + \frac{|\Delta y|}{y}$; $\therefore \left| \frac{\Delta M}{M} \right| = \frac{|\Delta W_A|}{W_A} + \frac{|\Delta W_B|}{W_B} + \frac{|\Delta T_f|}{\Delta T_f}$; 在此式中溶剂 A 用移液管取量或分析天平称量, 相对误差都可达 1‰; 即 $\frac{|\Delta W_A|}{W_A}$ 在 1‰ 内; 同理, B 用分析天平称量也有 $\frac{|\Delta W_B|}{W_B}$ 在 1‰ 内; 所以误差的主要来源在温度测量, 一般温度计误差在 0.5 度 (刻度 1 度); 精密温度计误差在 0.05 度 (0.1 度刻度) 都不能满足精度需要, 须用贝克曼温度计 (刻度 0.01 度)。

实验数据处理方法

(一) 作图处理: 以饱和蒸气压测量求气化热为例:

由克劳修斯 - 克拉贝龙方程可知:

$$\ln P = -\frac{\Delta_{vap} H}{R} \cdot \frac{1}{T} + C;$$

用 $\ln P$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图应为一 直线; 其斜率为 $-\frac{\Delta_{vap} H}{R}$, 所

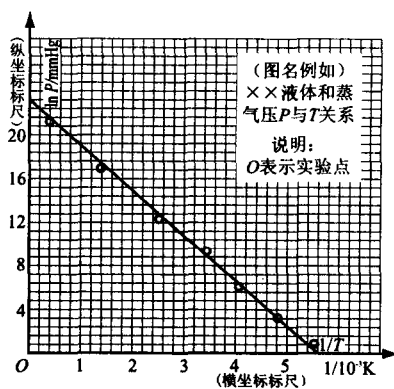
以可在方格坐标纸上用 $\ln P$ 作纵坐标, $\frac{1}{T}$ 作横坐标, 把所有实验点标上 (可用 \odot 或 Δ , \square 等表示), 然后根据实验点画出直线, 画直线时应照顾到所有的实验点, 如果不能使所有点都在一直线上 (因实验总存在误差), 画直线时应尽可能使在直线上方实验点的个数和在直线下方实验点的个数相等。

斜率计算应在此直线上取两点, 跨度尽可能大些 (读数相对误差小), 如 x_1, y_1 和 x_2, y_2 ;

斜率 $m = \frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1}$; 由求得的斜率 $m = -\frac{\Delta_{vap} H}{R}$ 求得气化热 $\Delta_{vap} H$ (R 气体常数); 画图选坐标比例要考虑有效数字。画图选取坐标范围应尽量使实验点 (或实验曲线) 在图中央; (偏在一角既浪费坐标纸又不美观)。

(二) 用计算机处理:

设有 n 个实验点:



$x:$	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	x_n
$y:$	y_1	y_2	y_3	y_4	y_5	y_n

拟合直线 $y = mx + b$; 求斜率 m 和截距 b ;

因绝对误差有正负,如同打靶,第一次偏左1米,第二次偏右1米,虽然两次绝对误差和为零,但命中率不好,所以实验误差分析用方差 S 来表示多点误差情况更合理:

$$S = \sum_{i=1}^n (y_i - y_i')^2;$$

此地 y_i 和 y_i' 分别为测量值和拟合结果;

$$\therefore S = \sum_{i=1}^n (y_i - mx_i - b)^2;$$

要使方差最小,须有:

$$\frac{\partial S}{\partial m} = 0; \quad \frac{\partial S}{\partial b} = 0;$$

得联列方程组:
$$\begin{cases} nb + m \sum_{i=1}^n y_i = \sum_{i=1}^n y_i \\ b \sum_{i=1}^n x_i + m \sum_{i=1}^n x_i^2 = \sum_{i=1}^n x_i y_i \end{cases}$$

$$m = \frac{n \sum_{i=1}^n x_i y_i - \sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

解得:

$$b = \frac{\sum_{i=1}^n y_i \sum_{i=1}^n x_i^2 - \sum_{i=1}^n x_i y_i \sum_{i=1}^n x_i}{n \sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2}$$

用计算机计算出 m 和 b 的值来。

曲线拟合要复杂一些,可参考有关计算数学教材,如计算方法或概率论与数理统计类教材。

参考资料:

[1] 冯师颜. 误差理论与实验数据处理. 北京: 科学出版社, 1964

[2] H. D. Crockford, Laboratory Manual of Physical Chemistry. John Wiley, New York. (1956)

目 录

前 言	(I)
实验误差分析	(III)
无机化学实验	
实验 A-1 非金属元素化学	(1)
实验 A-2 氯、溴、碘的化合物	(6)
实验 A-3 氧、硫、氮、磷	(11)
实验 A-4 金属元素化学	(17)
实验 A-5 铁、钴、镍	(21)
实验 A-6 化学反应焓变的测定	(25)
实验 A-7 醋酸电离常数的测定	(30)
实验 A-8 硫酸铜的提纯	(32)
实验 A-9 硫酸亚铁铵的制备	(34)
实验 A-10 磷酸二氢钠与磷酸氢二钠的制备	(37)
实验 A-11 钴(III) 氨氯化物的制备和性质分析	(39)
实验 A-12 实验练习(电解质在水溶液中的电离平衡)	(46)
实验 A-13 三草酸合铁(III) 酸钾的制备	(56)
实验 A-14 电解质在水溶液中的离子平衡	(59)
实验 A-15 锡、铅、铋、铊	(64)
分析化学实验	
实验 B-1 酸碱标准溶液的配制和浓度的比较	(69)
实验 B-2 NaOH 浓度的标定	(72)
实验 B-3 醋酸溶液浓度的测定	(74)
实验 B-4 盐酸溶液浓度的标定	(76)
实验 B-5 碱液中 NaOH 和 Na ₂ CO ₃ 含量的测定	(78)
实验 B-6 混合碱的分析	(81)
实验 B-7 铵盐中氨的测定(甲醛法)	(84)
实验 B-8 EDTA 标准溶液的配制和标定	(86)
实验 B-9 应用 EDTA 测定水硬度	(88)
实验 B-10 铅、铋混合液中铅和铋的连续测定(络合滴定法)	(90)
实验 B-11 高锰酸钾标准溶液的配制和标定	(93)

实验 B-12	过氧化氢含量的测定	(96)
实验 B-13	硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定	(98)
实验 B-14	铜盐中铜的测定	(101)
实验 B-15	可溶性硫酸盐中含硫量的测定	(103)
实验 B-16	电位滴定法测定亚铁盐的含量	(106)
实验 B-17	水中微量氟离子的测定——离子选择性电极法	(109)
实验 B-18	电导法分析水质和混合酸的含量	(112)
实验 B-19	水中微量铁的目视比色测定	(115)
实验 B-20	邻菲罗啉分光光度法测定铁	(118)
实验 B-21	混合液中 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度的测定(双组分分光光度分析法)	(120)
实验 B-22	可溶性硫酸盐总量的离子交换法测定	(123)
实验 B-23	混合染料的薄层色谱分离和鉴定	(125)
实验 B-24	无机离子的纸上色谱分离和检出	(128)
实验 B-25	苯系物的气相色谱分析	(131)
实验 B-26	气相色谱中 $H-u$ 曲线的绘制	(135)
实验 B-27	定量校正因子的测定	(138)
实验 B-28	邻二甲苯中杂质的气相色谱分析	(140)
实验 B-29	高效液相色谱柱效能的测定	(144)
实验 B-30	利用紫外吸收光谱检查物质的纯度	(146)
实验 B-31	紫外分光光度法测定微量硝酸钾	(148)

物理化学实验

实验 C-1	恒温技术与粘度	(150)
实验 C-2	凝固点降低法测分子量(贝克曼温度计和电子贝克曼温度计使用)	(155)
	(一)测定尿素分子量 (二)测定萘分子量	
实验 C-3	液体的饱和蒸汽压测定(大气压力计的使用)	(163)
实验 C-4	电动势测定与应用	(169)
实验 C-5	电导率法测醋酸电离常数	(177)
实验 C-6	二元液固平衡相图	(180)
实验 C-7	二元液系相图(阿贝折光仪和超级恒温槽原理与使用方法)	(184)
实验 C-8	最大泡压法测定溶液的表面张力	(189)
实验 C-9	滴重法测定液体的表面张力	(194)
实验 C-10	溶液中的等温吸附	(200)
实验 C-11	色谱法测定无限稀活度系数	(205)
实验 C-12	过氧化氢催化分解(一级反应)	(209)

实验 C-13	乙酸乙酯皂化反应速率常数测定(电导率仪工作原理与使用方法)	(213)
实验 C-14	燃烧热测定(热敏电阻及气体钢瓶使用)	(218)
实验 C-15	电动势法测定化学反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$	(224)
实验 C-16	电位-pH 曲线的测定	(227)
实验 C-17	饱和蒸气压、沸点和活度测定	(230)

有机化学实验

实验 D-1	蒸馏和分馏	(233)
实验 D-2	重结晶	(237)
实验 D-3	熔点的测定	(242)
实验 D-4	水蒸气蒸馏	(246)
实验 D-5	减压蒸馏	(249)
实验 D-6	从茶叶中提取咖啡因	(254)
实验 D-7	乙酸乙酯的制备	(257)
实验 D-8	苯甲醇和苯甲酸的制备——Cannizzaro 反应	(260)
实验 D-9	芳香族硝基化合物的制备——对硝基苯胺的制备	(262)
实验 D-10	染料的制备及染色	(265)

参考资料

EXPREIMENT 1	PREPARATION OF n-BUTYL BROMIDE	(269)
EXPREIMENT 2	PREPARATION OF n-BUTYRALDEHYDE(BUTANAL)	(271)
EXPREIMENT 3	AZEOTROPIC ESTERIFICATION	(274)
EXPREIMENT 4	PREPARATION OF ACETANILIDE	(278)
EXPREIMENT 5	(280)
EXPREIMENT 6	PREPARATION OF O-AND P-NITROPHENOL	(284)
EXPREIMENT 7	DYES AND DYEING	(287)
EXPREIMENT 8	MULTISTEP ORGANIC SYNTHESSES;PREPARATION OF BENZOCAINE	(289)
EXPREIMENT 9	AROMATIC NITRATION	(293)

常用分析仪器简介

气相色谱仪	(298)
红外分光光度计	(301)
双光束紫外可见分光光度计	(304)

无机化学实验

实验 A-1 非金属元素化学

实验目的

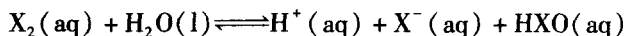
1. 了解卤素单质和最高、最低及中间氧化值化合物的氧化还原性。
2. 了解某些金属离子的氢氧化物的酸碱性。
3. 了解某些金属氯化物与水的作用。

实验原理

1. 卤素单质和最高、最低及中间氧化值化合物的氧化还原性

(1) 卤素单质的氧化还原性及歧化反应

Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等卤素单质与水反应并存在下列平衡:



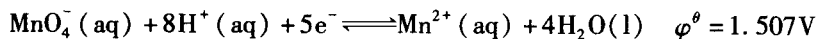
反应物 X_2 表示 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等卤素单质, 主要表现为氧化性。但在此反应中, 既是氧化剂, 又是还原剂。类似这样的反应称为歧化反应。上述平衡常数的表达式为

$$K^\theta = \frac{\{C_{\text{H}^+}^{\text{eq}}/C^\theta\}\{C_{\text{X}^-}^{\text{eq}}/C^\theta\}\{C_{\text{HXO}}^{\text{eq}}/C^\theta\}}{C_{\text{X}_2}^{\text{eq}}/C^\theta}$$

上述歧化反应的进行程度与溶液的 pH 值有关。在溶液中加入酸能抑制卤素单质的歧化反应, 加碱则能促进其歧化反应的进行。其中 $K_{(\text{Cl}_2)}^\theta$ 为 4.2×10^{-4} , $K_{(\text{Br}_2)}^\theta$ 为 7.21×10^{-9} , $K_{(\text{I}_2)}^\theta$ 为 2.0×10^{-13} 。

(2) 最高氧化值化合物的氧化性

对于同一元素不同氧化值的化合物来说, 最高氧化值的化合物只可能有氧化性。例: 高锰酸钾, 其氧化性随介质酸度的降低而减弱, 且在不同介质中其还原产物也有所不同。在酸性介质中, MnO_4^- 能被还原为无色或浅红色的 Mn^{2+} , 其电极反应为



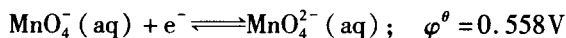
$$\varphi_{\left(\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}\right)} = \varphi_{\left(\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}\right)}^\theta + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{\{C_{\text{MnO}_4^-}/C^\theta\}\{C_{\text{H}^+}/C^\theta\}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}/C^\theta}$$

在中性或碱性介质中, MnO_4^- 能被还原为褐色或黄褐色的二氧化锰沉淀, 其电极反应为



$$\varphi_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{MnO}_2}} = \varphi_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{MnO}_2}}^\theta + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{(C_{\text{MnO}_4^-}/C^\theta)}{(C_{\text{OH}^-}/C^\theta)^4}$$

在强碱性介质中, MnO_4^- 则可被还原为绿色的 MnO_4^{2-} , 其电极反应为



$$\varphi_{(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})} = \varphi_{(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})}^\theta + 0.0592 \lg \frac{\{C_{\text{MnO}_4^-}/C^\theta\}}{\{C_{\text{MnO}_4^{2-}}/C^\theta\}}$$

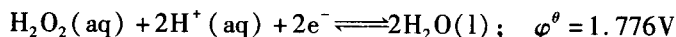
(3) 最低氧化值化合物的还原性

最低氧化值的化合物只有还原性。例如, Cl^- 、 Br^- 、 I^- 其还原性按顺序依次增强。在通常情况下, I^- 可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 而 Cl^- 、 Br^- 则不能。这可从它们的标准电极电势加以比较:

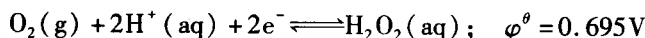
$$\varphi_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^\theta = 0.5355\text{V} \quad \varphi_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)}^\theta = 1.066\text{V} \quad \varphi_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)}^\theta = 1.35827\text{V}$$

(4) 中间氧化值化合物的氧化还原性

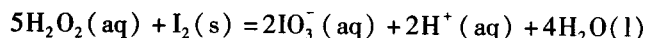
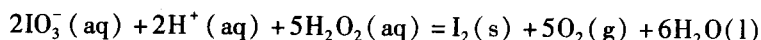
中间氧化值的化合物既有氧化性又有还原性。例如, H_2O_2 既可与相应的低氧化值化合物组成氧化还原电对, 作为氧化剂, 被还原为 H_2O 或 OH^- , 如:



又可与相应的高氧化值化合物组成氧化还原电对, 作为还原剂, 被氧化为 O_2 , 如:



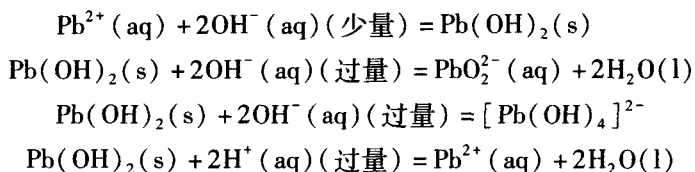
H_2O_2 还能够同一反应系统中既可作为氧化剂又可作为还原剂。例如, 在 Mn^{2+} 和丙二酸 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 存在下, 过氧化氢(作为还原剂)与在酸性介质中的碘酸钾 KIO_3 (氧化剂)发生氧化还原反应生成单质碘 I_2 ; 碘和溶液中的淀粉形成蓝色配合物。同时, 过量的过氧化氢(作为氧化剂)又能将反应生成的单质碘(还原剂)氧化成为碘酸根 IO_3^- 离子, 使溶液的蓝色消失; 当碘酸根离子再次被过氧化氢还原生成单质碘时, 溶液又变为蓝色^[注1]。反应如此“摇摆”发生, 颜色也随之反复变化, 直到过氧化氢等物质消耗至一定程度, 反应方才结束。主要化学反应式为:



2. 某些离子的氢氧化物的酸碱性

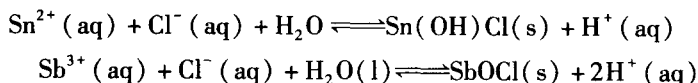
许多金属离子的氢氧化物虽然难溶于水, 但某些离子的氢氧化物能与酸碱反应。根据它们与酸碱反应的不同, 习惯上仍可分为酸性、碱性和两性。例如, Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 和 Pb^{2+} 等的氢氧化物能溶于强酸或强碱中, 均为两性氢氧化物。以 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 为例, 与酸碱反应

的有关化学反应式简单表达如下:



3. 某些金属氯化物与水的作用

除 *s* 区的 K、Na 和 Ba 等很活泼金属的氯化物外,一般金属氯化物都能与水作用,并使溶液呈酸性。而 *p* 区的 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 和 Bi^{3+} 等的氯化物与水作用能生成溶解度很小的白色碱式盐或氯氧化物。例如:



因此在配制这类化合物的溶液时,必须加入适量的浓盐酸,以抑制其与水的作用,从而防止上述沉淀的析出。

仪器与试剂

1. 仪器

试管、试管架、试管夹、药匙、滴管、量筒(20mL;50mL;100mL)、洗瓶、玻璃棒

2. 试剂

酸:盐酸 $\text{HCl}(2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}; 6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}; \text{浓、纯})$	硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
硝酸 $\text{HNO}_3(2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}; 6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}; \text{浓})$	
碱:氢氧化钠 $\text{NaOH}(2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}; 6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	氨水 $\text{NH}_3(\text{aq})(2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
盐:硝酸银 $\text{AgNO}_3(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	氯化铝 $\text{AlCl}_3(\text{固})$
硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{固})$
硫酸铬 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	硫酸铜 $\text{CuSO}_4(\text{固})$
三氯化铁 $\text{FeCl}_3(\text{固})$	硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
铁氰酸钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	碘化钾 $\text{KI}(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
溴化钾 $\text{KBr}(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	高锰酸钾 $\text{KMnO}_4(0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
氯化镁 $\text{MgCl}_2(\text{固})$	硫酸锌 $\text{ZnSO}_4(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
氯化钠 $\text{NaCl}(\text{固})$	亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_3(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
氯化铵 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{饱和})$	硫化钠 $\text{Na}_2\text{S}(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
硝酸铅 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	硫酸镍 $\text{NiSO}_4(\text{固})$
氯化亚锡 $\text{SnCl}_2(0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	

其他: 溴水(饱和) 碘水(饱和) pH 试纸 淀粉(0.2%)
过氧化氢 H_2O_2 (3%) 苯 C_6H_6 氯水(饱和)

“摇摆反应”试液配制:

试液(I)取 410mL30% H_2O_2 溶液, 倒入大烧杯中, 加水稀释至 1000mL, 并搅匀, 贮存于棕色瓶中。

试液(II)称取 42.8g KIO_3 , 置于烧杯中, 加入适量水, 加热使其完全溶解。待冷却后, 加入 40mL $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$, 将混合液加水稀释至 1000mL, 并搅匀, 贮存于棕色瓶中。

试液(III)称取 0.3g 可溶性淀粉, 置于烧杯中, 用少量水调成糊状, 加入盛有沸水的烧杯中, 然后加入 3.4g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 15.6g 丙二酸 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ [注2], 不断搅拌使它们全部溶解。冷却后, 加水稀释至 1000mL, 贮存于棕色瓶中。

实验步骤

1. 卤素单质的氧化还原性及歧化反应

(1) 分别往加有少量饱和氯水、溴水和碘水溶液的试管中, 各加入数滴强碱稀溶液, 观察现象。然后再分别加入强酸稀溶液至过量。观察现象, 用离子反应式解释之。

(2) 分别往含少量饱和氯水、溴水和碘水溶液的试管中, 各加入数滴 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液。观察现象, 用离子反应式解释之。

2. 最高、最低及中间氧化值化合物的氧化还原性

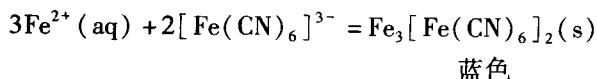
(1) 高锰酸钾的氧化性 往 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液中分别加入等量的 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液或 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液和 H_2O , 使高锰酸钾溶液在不同介质(酸性、碱性、中性)条件下, 分别与少量 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液作用, 观察有何不同现象发生(注意碱性条件下 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液的用量要尽量少, 同时碱溶液用量不宜过少)。写出有关化学反应式。

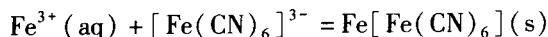
(2) 卤素离子的还原性 将少量 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液与 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液在试管中混匀, 能否观察到有反应发生? 若能反应, 产物是什么?

再用饱和溴水及 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr}$ 溶液等药品, 设计并进行一些简单实验, 以比较: I_2/I^- 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 Br_2/Br^- 电对的电极电势大小, 并指出它们在所发生的反应中作为氧化剂、还原剂时的相对强弱。

提示: Cl_2 、 Br_2 、 I_2 在水中通常由于浓度较小, 而使颜色不易显出, 但它们易溶于苯或四氯化碳中。所以可加少量苯或四氯化碳, 使卤素单质溶解并浓缩于有机溶剂中(这一方法称为萃取)以显色。

对于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的鉴别, 一般可利用下列反应:





棕色

(3) 过氧化氢的氧化还原性 往1支试管中加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 溶液,有何现象发生?往另一支试管中加入少量 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液,并用 $3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液酸化。然后往上述2支试管中各加入少量质量分数为3% H_2O_2 溶液,摇匀(必要时可用玻璃棒搅拌)。仔细观察现象,并解释之,写出相关的化学反应方程式。

(4) “摇摆反应” 取5mL试液(I),倒入25mL量筒中,然后加入试液(II)和试液(III)各5mL,搅拌均匀。观察溶液颜色的反复变化^[注3]。

3. 氢氧化物的酸碱性

取适量 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 及 Fe^{3+} 的盐分别与适量 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液在试管中反应,产生沉淀(氢氧化物),同时观察沉淀的颜色。

再分别用酸及碱溶液试验这些氢氧化物的酸碱性,例如: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的酸碱性要用 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 试验, AgOH 沉淀应用硝酸来试验,观察沉淀是否溶解以确定氢氧化物的酸碱性。列表表示上述金属离子与适量 NaOH 反应的产物及其酸碱性。

4. 氯化物与水的作用

(1) 往3支试管中分别加入少许(约米粒大小) NaCl 、 MgCl_2 、 AlCl_3 固体,然后各加入1~2mL去离子水,观察溶解情况,并检验溶液的酸碱性(用pH试纸测试)。写出有关化学反应式,并指出各氯化物水溶液的酸碱性。

(2) 往一支试管中加入少许(约米粒大小,切不可多加) SnCl_2 晶体,然后加入1~2mL去离子水观察溶解情况,并检验溶液的酸碱性(用pH试纸测试)。往另一试管中加入1~2mL去离子水,并用适量浓(纯)盐酸酸化,然后再加入少许 SnCl_2 晶体,观察其溶解情况并与第一支试管相比较有何不同。

思考题

1. 在高锰酸钾的氧化性试验中,为什么在碱性条件下,亚硫酸钠溶液的用量要尽量少,而与此同时碱溶液用量不易过少?

2. 若金属氯化物能与水作用,则与其相应金属的硝酸盐或硫酸盐能否与水作用?

3. 为什么 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 易溶于苯或四氯化碳中?

【注1】 反应过程中,溶液的颜色会发生无色—琥珀色—蓝色的反复变化。

【注2】 欲使琥珀色明显,丙二酸的用量可适当加大。

【注3】 可沿器壁慢慢倒入试液(I)、(II)、(III),不要搅拌(尽量不使溶液混匀),使溶液分层。

实验 A-2 氯、溴、碘的化合物

实验目的

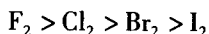
1. 通过实验掌握卤化氢还原性的强弱, 氯的含氧酸及其盐的性质。
2. 学习挥发性气体的检测方法。
3. 学习试管振荡、离心分离、水浴加热等基本操作。
4. 掌握 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的鉴定与分离。

实验原理

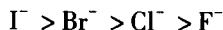
1. 卤素单质和卤化氢

氯、溴、碘是周期表中 VIIA 族元素, 在化合物中最常见的氧化值为 -1 , 但在一定条件下可生成氧化值为 $+1$ 、 $+3$ 、 $+5$ 、 $+7$ 的化合物。

卤素是氧化剂, 它们的氧化性按下列顺序变化:



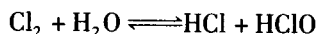
而卤素离子的还原性, 按相反顺序变化:



例如: HI 能将浓 H_2SO_4 还原到 H_2S , HBr 可将浓 H_2SO_4 还原为 SO_2 , 而 HCl 则不能还原浓 H_2SO_4 。

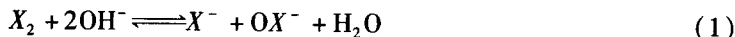
2. 次氯酸盐

氯的水溶液叫做氯水, 氯水中存在下列平衡:



当 $\text{pH} < 4$ 时, 上述反应向左进行, 即次氯酸盐与盐酸作用生成氯气。

当 $\text{pH} > 4$ 时, Cl_2 的歧化反应才能进行。当溶液的 pH 值增大时, 平衡向右移动。实际上相当于卤素在碱溶液中发生如下歧化反应:



氯气在 20°C 时, 只有反应(1)进行得很快, 在 70°C 时, 反应(2)才进行得很快。因此将氯