

高 等 学 校 教 材

中级化学实验

包建春 蔡称心 / 主编

ZHONGJI HUAXUE SHIYAN

南京师范大学出版社

南京师范大学特色
课程建设项目资助

高等学校教材

中级化学实验

主 编 包建春 蔡称心
编 者 包建春 蔡称心 卢文庆
周益明 薛宽宏 赵 波

南京师范大学出版社

图书在版编目 (CIP) 数据

中级化学实验 / 包建春, 蔡称心主编. —南京: 南京师范大学出版社, 2004

ISBN 7-81047-934-2/O·20

I. 中... II. ①包...②蔡... 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 088773 号

书 名 中级化学实验
主 编 包建春 蔡称心
责任编辑 杨爱玲
出版发行 南京师范大学出版社
地 址 江苏省南京市宁海路 122 号(邮编: 210097)
电 话 (025)83598077(传真) 83598412(营销部) 83598297(邮购部)
网 址 <http://press.njnu.edu.cn>
E-mail nnuniprs@publicl.ptt.js.cn
照 排 江苏兰斯印务发展有限公司
印 刷 南京大众新科技印刷有限公司
开 本 787 × 960 1/16
印 张 12.25
字 数 227 千
版 次 2004 年 9 月第 1 版 2004 年 9 月第 1 次印刷
印 数 1 - 3 500 册
书 号 ISBN 7 - 81047 - 934 - 2 / O·20
定 价 20.00 元

南京师大版图书若有印装问题请与销售商调换
版权所有 侵犯必究

前 言

在高等教育面向 21 世纪教学内容和课程体系改革的过程中,如何实施全面的素质教育、培养学生的创新精神,已成为人们越来越关注的问题。就化学专业而言,学生通过一、二年级基础实验课程的学习,在实验操作等方面得到了一定的训练,到了三年级,对他们进行专业科研素质的培养,是比较适宜的。为此,我们在本院为三年级学生开设了《中级化学实验》,该课程的教学也是本学科在完成各门基础化学实验课程之后向毕业论文阶段过渡的一个重要环节。

《中级化学实验》教材共选编 22 个实验,主要包括两个方面的内容:一是有关化合物的合成、分离、组成和结构的表征及其性质,如稳定性、反应性、异构现象、热性质、电磁性质等的测定;二是有关电化学实验,书中介绍了几种常用且重要的电化学方法,如循环伏安法、旋转圆盘电极法和交流阻抗法的原理和实验技术。选编这些实验主要考虑了两方面的因素:一方面是内容的可操作性,即在现有的实验条件下只要添置少许仪器就可以开出这些实验;另一方面(也是更主要的因素)是每一个实验基本上都包含了两个或多个二级学科的内容,体现出实验的综合性。每个实验后面都有思考题和参考文献,供读者查阅和思考。通过本课程的学习,使学生加深对大学化学基本理论的理解,了解和掌握更多的实验手段和技术,尤其是了解研究化合物的一般方法,在如何对所制得的产物进行分离、表征、研究其性质等方面得到训练。进一步说,通过这些综合性实验,使学生从化学分支学科的结合上培养其良好的实验素养,提高他们分析问题和解决问题的能力,为进行毕业论文工作和毕业后从事有关化学领域内的工作奠定必要的基础。

本教材是在我院原《中级无机化学实验》、《无机合成》和《中级物理化学实验》讲义的基础上,经近 10 年的教学实践,更新、整合、选编而成的,参加本教材编写的有南京师范大学包建春、蔡称心、卢文庆、周益明、薛宽宏、赵波。初稿完成后,于 2002 年秋供我院 99 级本科生使用。最近,编者又对书稿做了较多的补充和修改,并尽可能反映有关化学学科的新知识和现代实验技术。我们感谢原讲义编者对本教材的贡献,没有他们的工作基础,本教材的出版就不会那么

顺利。本教材的出版得到了南京师范大学出版社、教务处和我院品牌课程建设基金的支持。在编写过程中,我们还参考了一些兄弟院校的有关教材,在此一并表示衷心感谢。

本教材可供化学高年级本科生和低年级硕士研究生学习使用。受编者水平和时间所限,书中存在不妥和错误之处在所难免,望读者不吝赐教和指正。

编者

2004年8月

目 录

第一部分 化学实验	(1)
实验 1 过二硫酸钾的电化学合成及性质	(1)
实验 2 12-钨硅酸的制备及性质	(7)
实验 3 离子型化合物的离子交换制备法	(10)
实验 4 三氯化六氨合钴(Ⅲ)的制备及其组成的测定	(17)
实验 5 氯离子的测定——离子选择性电极法	(20)
实验 6 pH 法测定铜氨配合物的逐级稳定常数	(23)
实验 7 二氯化一氯五氨合钴配合物的水合速率常数及活化能的测定	(27)
实验 8 [Co ^{II} Slaen] 配合物的制备和载氧作用	(31)
实验 9 配合物的分光化学序测定	(36)
实验 10 配位聚合物的合成与表征	(41)
实验 11 配合物键合异构体的制备、红外光谱鉴别和异构化速率常数的 测定	(50)
实验 12 循环伏安法	(55)
实验 13 平衡常数的电势法测定	(61)
实验 14 旋转圆盘电极法(RDE)测定电化学参数	(64)
实验 15 电动势法测定 ZnCl ₂ 水溶液的平均活度系数	(71)
实验 16 交流阻抗测量法及其应用实例——Nafion 膜的电导率测定	(75)
实验 17 B-Z 振荡反应	(88)
实验 18 CuSO ₄ · 5H ₂ O 热分解的差热—热重分析	(94)
实验 19 DTA 法测定草酸钙热分解反应级数和活化能	(103)
实验 20 X-射线粉末衍射法物相分析	(108)
实验 21 指示剂常数的测定	(118)

实验 22	等吸收点的测定	(129)
实验 23	双原子气体分子 HCl 的红外光谱	(131)
实验 24	集成运算放大器在电化学测量中的应用	(137)

第二部分 附录

附录 1	一些常用的基本数据	(154)
附录 2	SI 单位及常用基本常数	(157)
附录 3	几种常用溶液不同浓度时的平均活度系数	(160)
附录 4	常用离子交换树脂	(164)
附录 5	物理化学数据资料和实验参考书简介	(165)
附录 6	一些仪器的使用方法简介	(173)
.....	(27)
.....	(31)
.....	(36)
.....	(41)
.....	(46)
.....	(50)
.....	(55)
.....	(60)
.....	(65)
.....	(70)
.....	(75)
.....	(80)
.....	(85)
.....	(90)
.....	(95)
.....	(100)
.....	(105)
.....	(110)
.....	(115)

第一部分 化学实验

实验 1 过二硫酸钾的电化学合成及性质

一、实验目的

1. 学习用电化学法制备过二硫酸钾的方法,了解过二硫酸钾的性质。
2. 进一步理解电解、过电位及电流效率等基本概念。

二、实验原理

电化学合成是指在水溶液、熔融盐和非水溶剂(如有机溶剂、液氨等)中,通过反应物在电极上发生氧化或还原过程而制得产品的一种方法。用该法已合成出了多种类型和不同聚集状态的化合物和材料,主要包括下列几个方面:

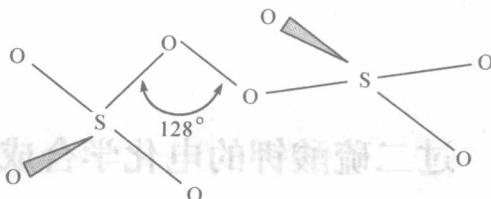
- (1) 电解盐的水溶液和熔融盐以制备金属、某些合金和镀层。
- (2) 通过电化学氧化过程制备最高价和特殊高价化合物。
- (3) 含中间价态或特殊低价元素化合物的合成。
- (4) C、B、P、S、Se 等二元或多元金属陶瓷型化合物的合成。
- (5) 非金属元素间化合物的合成。
- (6) 混合价态化合物、簇合物、嵌插型化合物、难以用其他方法合成的非计量氧化物等。

电化学合成在无机制备中的作用和地位日益重要,与传统的化学制备方法相比,它有下列一些优点:

- ① 电解作为一种最强的氧化或还原手段,可以制得特种高氧化态和还原态的化合物。
- ② 反应体系及其产物不会被还原剂(或氧化剂)及其相应的氧化产物(或还原产物)所污染。
- ③ 由于能方便地控制电极电势和电极的材质,因而可选择性地进行氧化或还原,从而制备出许多特定价态的化合物。
- ④ 由于电氧化还原过程的特殊性,可制备出某些物质的新的聚集态。以产物在哪个电极上制得为依据,可将电化学合成分为阳极氧化合成和阴

极还原合成两种。

本实验通过电解 H_2SO_4 和 K_2SO_4 水溶液(或 KHSO_4 水溶液)的方法制备 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 。X 射线衍射研究表明 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子具有如下结构:

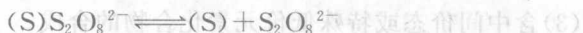
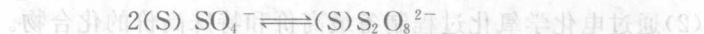
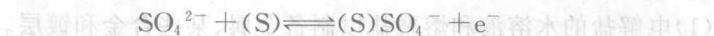


4 个 O 原子围绕 1 个 S 原子形成四面体。

电解液中主要含有 K^+ 、 H^+ 、 HSO_4^- 和 SO_4^{2-} 离子,当电流通过溶液后,其电极反应为:



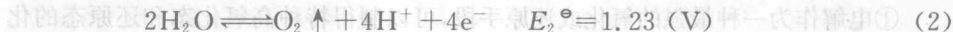
实际上,在阳极形成 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的机理是较复杂的,一般认为在酸性溶液中最初可能是 HSO_4^- 直接放电,在中性溶液中是 SO_4^{2-} 放电,而在 SO_4^{2-} 放电过程中电极上有中间吸附体形成:



在上面的表达式中, (S) 代表电极, $(\text{S})\text{SO}_4^-$ 、 $(\text{S})\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 则代表在电极上的中间吸附体。

有报道认为,溶液的 pH 对上述反应无影响,否定了 HSO_4^- 直接放电的说法。对 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在电极上的形成机理目前仍在研究中。

电解时,阳极上存在以下两个反应:



从以上两个反应的标准电极电势可知, $E_2^\ominus < E_1^\ominus$, 似乎水的电解放氧反应应首先发生,而且是主要的。但实际上第一个反应是主要的,这是为什么呢?

标准电极电势 E^\ominus 只是个平衡电位,是“体系”处在无电流通过时的一种平衡状态。一旦通电电解,这种平衡状态立即被打破,电极发生了“极化”,即电极电位“偏离”了平衡电位。“极化”的结果是,阳极的电位向正的方向偏离,阴极的电位向负的方向偏离。通常把在某一电流密度下的实际电极电位($E_{\text{实}}$)与平衡电位($E_{\text{平}}$)间的差值 η 称为过电流(或超电位),国际上曾统一规定,不论阴极还是

阳极,过电位均取正值。即:

阳极过电位:

$$\eta_+ = E_{+实} - E_{+平}$$

阴极过电位:

$$\eta_- = E_{-平} - E_{-实}$$

因此,实际电解时的槽电压为:

$$\begin{aligned} \text{槽电压} &= E_{+实} - E_{-实} = (E_{+平} + \eta_+) - (E_{-平} - \eta_-) \\ &= (E_{+平} - E_{-平}) + (\eta_+ + \eta_-) \end{aligned}$$

其中, $(E_{+平} - E_{-平})$ 是两极的理论电极电位代数和,称之为理论分解电压; $(\eta_+ + \eta_-)$ 为两极电极的过电位之和,称之为过电压。事实上,实测槽电压除了上述两项外,还要加上一项 (IR) , 即电流通过溶液中的金属导体以及接触处的电阻 (R) 所造成的欧姆电压降,一般情况下,这一项可以设法降低得很小。

在上述两个反应发生时,其阳极的过电位多大呢? 一般形成固体产物(如 $K_2S_2O_8$ 晶体)时的过电位很小,而形成气体(如 O_2)时的过电位较大。电解形成 O_2 时的过电位与哪些因素有关呢?

第一,与阳极材料有关。如氧气在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中,在不同阳极材料上的过电位如下表所示:

表 1-1-1 氧气在 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 溶液中不同阳极材料上的过电位

阳极	过电位/V	阳极	过电位/V
Ni	0.87	Ag	1.14
Cu	0.84	Pt	1.38

如果我们选用 Pt 作阳极,则上述两个反应的电极电位是:

$$E(S_2O_8^{2-}) = 2.01 + 0 = 2.01 \text{ (V)}$$

$$E(O_2) = 1.23 + 1.38 = 2.61 \text{ (V)}$$

这样,在电解时, $E(O_2) > E(S_2O_8^{2-})$, 产生 O_2 的反应变得难以进行,生成 $K_2S_2O_8$ 的反应变得优先发生了,即利用氧在 Pt 电极上的过电位,使 SO_4^{2-} 在水中的阳极氧化反应可以进行。如果不利用过电位的话,只能是电解水放氧,从而不少物质在水中的阳极氧化便不能实现。

第二,与电流密度有关。通常,过电位随电流密度增加而增大。为了使 $K_2S_2O_8$ 最大限度地形成,并使 O_2 的生成限制在最小程度,电解时应使用较大的电流密度(即通过单位面积的电流)。

$$\text{电流密度} = I / S \text{ (A/cm}^2\text{)}$$

因此,要增大电流密度,应采取大的电流(一般用 2.5 A/cm^2 即可)、面积小的丝状阴极材料(即铂丝作为阴极)。

第三,为了增大氧的过电位,应采用低温。在较低的温度下,反应速率变小,同时水被氧化这个慢过程的速率也会变小,这就增加了氧的超电压。

总之,为了抑制 O_2 的产生,提高 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的产量,本实验采取以下条件:① Pt 电极;②高的电流密度;③低温;④饱和 HSO_4^- 溶液。在实际电解中,副反应 O_2 的产生仍是不可避免的。

另外,如果阳极室和阴极室没有分隔开,则阳极产物有可能扩散到阴极而被还原。在本实验中,阴、阳极未被隔开,这是因为 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在水中的溶解度较小,它在扩散到阴极之前就从溶液中沉淀出来了。

由于有副反应发生,电流的消耗不会全部用在所制得的产品上,因此,电化合成要计算电流效率:

$$\text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

电化合成理论产量可根据法拉第电解定律计算:

$$\text{理论产量} = \frac{\text{流过库仑}}{96\,500(\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})} \times \frac{\text{产物相对分子质量}}{\text{得失电子数}} = \frac{It}{96\,500} \times \frac{\text{产物相对分子质量}}{\text{得失电子数}}$$

式中: $I(\text{A})$ 为通过的电流, $t(\text{s})$ 为电流通过的时间。

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 离子是已知最强的氧化剂之一,它比 H_2O_2 的氧化性还要强($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 在酸性溶液中会产生 H_2O_2)。



它可以把很多元素氧化到它们的最高氧化态,如 Cr^{3+} 可被氧化为 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:



但该反应较慢,加入 Ag^+ 则可加快该反应的进行。 Ag^+ 催化该反应的动力学研究指出,最初阶段发生的是 Ag^+ 变为非常活泼的 Ag^{3+} 的氧化反应:



然后, Ag^{3+} 同 Cr^{3+} 作用生成 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$,此过程是较快的,同时使 Ag^+ 再生:



三、仪器及药品

直流稳压电源, Pt 电极(铂片和铂丝)。

K_2SO_4 (C. P.), H_2SO_4 (浓), KI (C. P.), $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KI , $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ MnSO_4 , $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Cr}(\text{SO}_4)_3$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ AgNO_3 , $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 , $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 标准溶液, 淀粉指示剂, 95% 乙醇 (C. P.), 乙醚

(C. P.)。

四、实验步骤

1. 电解池。

电解池的结构非常简单,将一根铂丝作阳极,铂片作阴极,将电极放入盛有电解液的 150 mL 烧杯中,两电极间的距离约 2~2.5 cm,这样,就构成了电解池(如图 1-1-1 所示)。

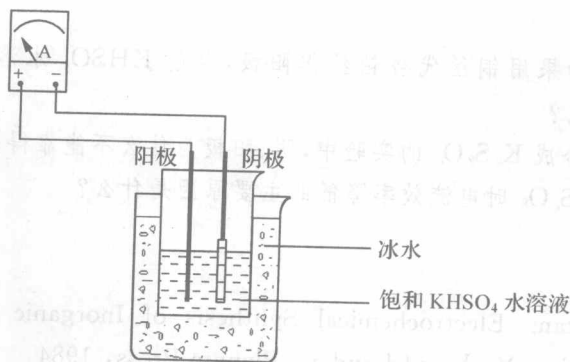


图 1-1-1 制备 $K_2S_2O_8$ 的电解装置

2. 过二硫酸钾的制备。

用 50 mL 水、20 mL 浓 H_2SO_4 和固体 K_2SO_4 制备饱和的 $KHSO_4$ 溶液(最好是将 K_2SO_4 加到 H_2SO_4 溶液中,直到 K_2SO_4 不再溶解),在冰水浴中冷却该溶液至 $0^\circ C$,过夜,以确保剩下的 K_2SO_4 全部沉淀出来。将上层溶液倒入电解池,并将电解池浸在冰水浴中,如图 1-1-1 所示。

接通电源,调节电流至适当大小(如何计算?),电解时间 1.5 h。在电解期间,电流应该保持恒定,冰水浴中应及时补充冰。电解结束后,进行抽滤,然后分别用适量的 95% 乙醇、乙醚洗涤,抽干后产品保持在干燥器中。

3. 产品含量分析。

准确称取 $K_2S_2O_8$ 晶体 0.3~0.4 g 于碘量瓶中,加蒸馏水 40 mL,使其溶解,然后,再加 4 g KI 摇匀,盖好塞子,在暗处放置 5 min,待反应完毕后,用 $0.1000 \text{ mol} \cdot L^{-1}$ $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定至浅黄色,再加 1% 淀粉溶液 1 mL,继续滴定至蓝色刚好褪去,即为终点,记录用去的标准 $Na_2S_2O_3$ 溶液的体积数,计算产品 $K_2S_2O_8$ 的含量,并计算合成 $K_2S_2O_8$ 的电流效率。

4. 产品的红外光谱测定。

取少量自制的 $K_2S_2O_8$ 晶体,测定其 IR 谱,并与标准谱图进行对照。

$K_2S_2O_8$ 的 IR 谱图:

$1310 \sim 1260 \text{ cm}^{-1}$ (强,宽), 1063 cm^{-1} (强), $740 \sim 690 \text{ cm}^{-1}$ 。

5. 性质试验。

取一定量自制的 $K_2S_2O_8$ 固体配成饱和溶液,与下列试剂进行反应,记录现象,写出反应方程式(注意反应条件:酸碱性,加热, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ AgNO}_3$ 作催化剂等)。

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KI}$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ MnSO}_4$, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 。

思考题

1. 本实验如果用铜丝代替铂丝作阳极,电解 KHSO_4 水溶液时能否得到 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$? 为什么?
2. 在电解合成 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的实验中,阴、阳极为什么不能靠得很近?
3. 制备 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 时电流效率降低的主要原因是什么?

参考文献

1. N. Zoltan. *Electrochemical Synthesis of Inorganic Compounds—A Bibliography*. New York and London: Plenum Press, 1984
2. L. Laube, C. D. Schmulbach. *Progress in Inorganic Chemistry*, 1971, 14:65

3. 产品含量分析
准确称取 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 晶体 $0.1 \sim 0.2 \text{ g}$ 于锥形瓶中,加蒸馏水 40 ml ,使其溶解,然后加入 4 ml KI 溶液,盖紧塞子,在暗处放置 5 min ,待反应完全后,加入 $0.100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色,再加 1 ml 淀粉指示液,继续滴定至蓝色刚好褪去,即为终点,记录消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积数,计算产品 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的含量,并计算合成 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的电流效率。
4. 产品的红外光谱测定。

取少量自制的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 晶体,测定其 IR 谱,并与标准谱图进行对照。
 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的 IR 谱图:
1310~1280 cm^{-1} (强), 1025 cm^{-1} (强), 710~690 cm^{-1} (强)。

实验 2 12-钨硅酸的制备及性质

一、实验目的

1. 通过 12-钨硅酸的制备,了解 Keggin 类型的 12-钨杂多酸水合物 $H_m[XW_{12}O_{40}] \cdot nH_2O$ (X 为 P, As, Si 等杂原子) 的性质。
2. 通过紫外光谱测定,证实 12-钨硅酸属 Keggin 结构。
3. 进行热重分析,测定样品的含水量,确定化合物中结晶水的数目。

二、实验原理

过渡元素钒、铌、钼、钽、钨等常与氧原子以 MO_6 八面体基团在一定条件下聚合形成同多酸,具有固定的组成及结构。钨在碱性溶液中以正钨硅酸根离子 (WO_4^{2-}) 存在,随着溶液不断地被酸化,可聚合成各种同多酸根离子,如表 1-2-1 所示。

表 1-2-1 不同条件下钨的同多酸根的存在形式

Z 值 [$n(H^+)/n(WO_4^{2-})$]	同多酸根离子	
1.14	$[W_7O_{24}]^{6-}$	仲钨酸(A)根
1.17	$[H_2W_{12}O_{42}]^{10-}$	仲钨酸(B)根
1.50	$\alpha-[H_2W_{12}O_{40}]^{6-}$	偏钨酸根
1.60	$[W_{10}O_{32}]^{4-}$	十钨酸根
1.67	$[W_6O_{19}]^{2-}$	六钨酸根

WO_4^{2-} 溶液被酸化时,如加入一定量的磷酸盐、硅酸盐,则可聚合成有固定组成的钨杂多酸离子,如 $[PW_{12}O_{40}]^{3-}$ 、 $[SiW_{12}O_{40}]^{4-}$ 等,这一类有代表性的 12-钨杂多酸阴离子 $[XW_{12}O_{40}]^{m-}$ 的晶体结构称之为 Keggin 结构,它是由 12 个 WO_6 八面体以一定方式连接而成的,每 3 个 WO_6 八面体以公共边连接,有一个公共顶点,共有 4 组,它们进一步沿着四面体的顶点方向与杂原子靠近,通过 4 个顶点与杂原子连接,如图 1-2-1 所示。

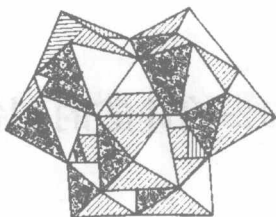


图 1-2-1 12-钨杂多酸阴离子的晶体结构

这类 12-系列钨杂多酸易溶于水及含氧有机溶剂(如乙醚,丙酮等),从水溶液中结晶时,形成高水合状态的杂多酸或其盐。它们遇强碱被分解,但在强酸溶液中较为稳定。钨硅酸水合物在空气中易脱水风化,对其水合物晶体作热分析,发现其 TG 曲线上有两个失水阶段。

12-钨硅酸不但有强酸性,还具有氧化还原性。在温和条件下,12-钨硅酸可以发生单电子或多电子还原,得到相应的“杂多蓝”,它还能可逆地被氧化至原来的氧化型。在紫外区域(260 nm 附近)有 Keggin 结构阴离子的特征吸收峰存在,它是由配体氧原子向中心钨原子的低能量电荷迁移引起的。

三、仪器及药品

UV-240 型可见紫外分光光谱仪,IR-27 型红外分光光谱仪,LCT-2 型热分析仪,恒温水浴锅。

钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),乙醚,浓盐酸,硅酸钠($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)。

四、实验步骤

1. 制备 12-钨硅酸。

称取 25 g $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 溶于 50 mL 蒸馏水中,再加入 1.75 g $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,搅拌溶解,加热至沸,然后用滴液漏斗缓缓逐滴加入 15 mL 浓盐酸(微沸状态下滴加,不要少于 20 min),边滴加边搅拌。然后将溶液抽滤,冷却。将滤液转入分液漏斗,加入 20 mL 乙醚,充分震荡后静置(如未形成三相,再加入少量浓盐酸)。分出底层油状乙醚加合物,弃去其余两相,乙醚回收,洗涤分液漏斗。将乙醚加合物及 6 mL 浓盐酸、18 mL H_2O 和 10 mL 乙醚一起倒入分液漏斗中,振荡混合物后静置,分出下层液相于蒸发皿中,加入少量蒸馏水后,有乙醚浮于液面,然后将蒸发皿置于 60℃ 恒温水浴上,蒸发浓缩至溶液表面有晶体析出时为止,冷却^(注),得到无色透明产物,称量,计算产率。

2. 测定 TG 曲线。

取少量未经风化的样品,用 LCT-2 型热分析仪在室温至 650℃ 范围内测定 TG 曲线及 DTA 曲线。计算样品的含水量,确定水合物的结晶水数目。

3. 测定紫外吸收峰。

配制 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 12-钨硅酸溶液,用 1 cm 石英液槽,以蒸馏水为参比,在 UV-240 型紫外可见分光光度仪上,记录波长范围在 400~200 nm 间的吸收曲线。

4. 测定红外光谱。

将样品用石蜡糊状法在 Nexus 670 FT-IR 型红外光谱仪上记录 4 000~400 cm^{-1} 范围的红外光谱图,并标识各主要的特征吸收峰。

说明

钨硅酸溶液不要置在日光下曝晒,也不要与金属容器接触,以防止被还原。

思考题

1. 通过本实验,你了解了钨多酸的哪些性质?
2. 在 $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ 离子中有几种不同结构的氧原子? 每种结构有多少个氧原子?
3. 除了用热分析法测定样品中水的含量外,还可用什么方法测定之?

参考文献

1. W. L. 乔利. 无机化合物的合成与鉴定. 李彬等译. 北京:高等教育出版社,1986
2. 翟伦玉等. 自然杂志,1999,(1):21~25
3. 胥勃等. 化学通报,1998,(4):34~40
4. N. N. 格林伍德. 元素化学. 王增隽等译. 北京:高等教育出版社,1996

实验3 离子型化合物的离子交换制备法

选做实验1 离子交换法制取纯碱

一、实验目的

1. 了解离子交换法制取某些离子型化合物的原理。
2. 初步掌握离子交换法的操作方法。

二、实验原理

用离子交换法进行混合金属离子的分离,是一种较为有效的方法。该方法也可用于制取纯碱,具有工艺设备简单、产品质量好、原料来源充足并能被充分利用等优点。

以离子交换法制取纯碱为例,其主要过程是:先将碳酸氢铵溶液通过钠型阳离子交换树脂,使其转变为碳酸氢钠溶液,然后,将碳酸氢钠溶液浓缩、结晶,最后将碳酸氢钠固体煅烧便得到纯碱。

从碳酸氢铵转变为碳酸氢钠是在阳离子交换树脂上完成的。离子交换树脂是一类有机高分子聚合物,它由交换剂本体和交换基团两部分组成。例如,季铵盐型碱性阴离子交换树脂 R_3NOH 是由交换剂本体 R_3N^+ 和交换基团 OH^- 组成, OH^- 可在溶液中游离并与阴离子进行交换;而聚苯乙烯磺酸型强酸性阳离子交换树脂 $R-SO_3H$ 是由交换剂本体 R 和交换基团 $-SO_3H$ 组成,其中, H^+ 可以在溶液中游离并和金属离子 M^+ 进行交换,其交换反应为:



离子交换是可逆反应,可以通过控制反应温度、溶液浓度等因素使反应向所需的方向进行。

本实验使用的 732 型树脂就是聚苯乙烯磺酸型阳离子交换树脂。经过预处理转型,把它从氢型转变为钠型,这种钠型树脂可表示为 $R-SO_3Na$ 。交换基团上的 Na^+ 可与溶液中的阳离子进行交换:



本实验是在常温下,使一定浓度的碳酸氢铵溶液流过钠型阳离子交换树脂而得到碳酸氢钠溶液。