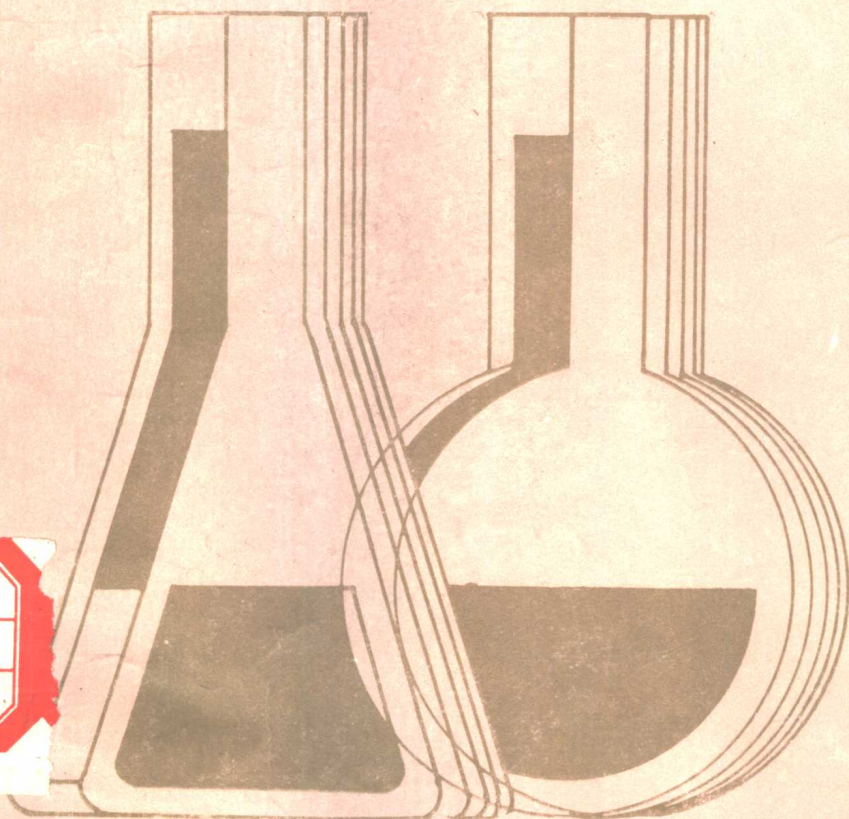


高等学校教学参考书

无机化学 新实验选编

高等学校工科无机化学课程教学指导小组



高等教育出版社

高等学校教学参考书

无机化学新实验选编

高等学校工科无机化学课程教学指导小组

高等教育出版社

高等学校教学参考书

无机化学新实验选编

高等学校工科无机化学课程教学指导小组

•
高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

复旦大学印刷厂印装

•
开本 850×1168 1/32 印张 3.75 字数 87,000

1987 年 8 月第 1 版 1987 年 8 月第 1 次印刷

印数 00,001—2,850

书号 13010-01344 定价 0.79 元

前 言

为了提高无机化学实验课的教学质量，工科无机化学课程教学指导小组于1985年6月在上海召开了实验教学研讨会。有10所工科院校提出了30余个近年教改中所创新的实验。会上选出了15个实验由与会代表逐一进行试做和讨论，普遍认为这次交流的实验从一个侧面反映了教改的新气象，它们具有下列特点：

1. 题材涉及面广 既有综合运用所学知识的反应实验，又有基本常数和物理量的测定实验以及较复杂的无机合成；既有工业废水的新法治理，又有废渣的重新利用；既有原矿的应用开发，又有无机制造工艺的革新试验。把无机实验与生产实际、三废治理、新技术的应用等联系起来，将有利于活跃学生思想，激发其对无机实验课的学习热情。

2. 实验方法和手段多样化 在无机制备实验中，既有合成，又有分离、提纯与鉴定，其中涉及到常温、高温、水溶液、非水介质等不同条件下的反应与变化，同时也引入了萃取与反萃取、离子交换等大学一年级实验中不常使用的方法。在测试手段方面，除常规的外，使用了熔点测定仪、电位差计、分光光度计、电导仪、离子选择性电极和离子计等。有的实验，还使用了微型计算机帮助检查实验结果或处理实验数据。方法和手段的多样化可以开阔学生眼界，使他们在能力方面得到更多的培养与训练。

3. 启发性强 实验内容加强了综合性、设计性、分析与比较，使实验课富于启发性与思考性，克服了过去“照方抓药”、“按既定方法办”等束缚学生创造性、窒息其思考力的弊端，为

培养学生分析能力和适应能力创造了有利条件。

现将这批实验进一步加工修改，编辑成书，以进行广泛交流，推动无机实验课的教学改革。书中还编写了“教师指导实验参考材料”，以帮助选用本书实验的教师更快更好地掌握实验内容及教学方法。

本书由路琰华、朱裕贞、陈德康三位同志审阅和统稿。

无机实验课的改革特别是内容的创新，虽是目前客观上的迫切需要，但确非易事。本书的著者们经过近年努力在这方面作了有益的尝试，无疑会存有缺点，我们期待着同行的指正。

高等学校工科无机化学课程教学指导小组

1986年1月

目 录

前 言

第一部分	实验内容	1
实验一	镁氧的制备.....	1
实验二	无水二氯化锡的制备.....	6
实验三	化学反应速率、反应级数和活化能.....	11
实验四	铬离子和 EDTA 二钠盐的反应活化能的测定	18
实验五	氯化铅活度积的测定.....	23
实验六	硫酸钡溶度积的测定(电导法).....	36
实验七	电极电势的测定.....	41
实验八	生成金属螯合物的电化学研究.....	47
实验九	分光光度法测定 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 的分裂能 Δ_0	50
实验十	离子交换法制取纯碱.....	54
实验十一	六硝基合钴(Ⅱ)酸钠的制备及性质测定.....	59
实验十二	由锌灰制备电池级 ZnCl_2	62
实验十三	从金属铜(或硫酸铜)制取铜的碘化物并测定其 实验式.....	66
实验十四	用石油亚砷处理电镀厂含铬废水.....	69
实验十五	未知物的研究.....	74
第二部分	指导实验参考材料	77

第一部分 实验内容

实验一 镁氧的制备

浙江大学化学系无机化学教研组

一、实验目的

1. 进一步巩固所学的无机化学基础知识, 综合练习无机实验基本操作。

2. 开发镁氧(氧化镁)制备的新途径, 充分利用我国丰富的菱镁矿资源(我国拥有50亿吨菱镁矿储量)。

3. 试验并了解除去 Fe^{3+} 等杂质(绝大多数菱镁矿或多或少含有铁、钙、锰和铝的碳酸盐、氧化物及硅酸盐)和 Mg^{2+} 离子充分转换成碱式碳酸镁的条件(主要是控制溶液的pH值)。

4. 了解检验化工产品质量的方法。

二、实验原理

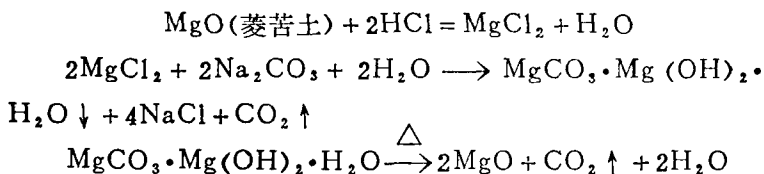
工业生产镁氧的方法有:

1. 碳化法——用二氧化碳与氢氧化镁乳浊液反应, 生成碱式碳酸镁, 再经煅烧而得。

2. 纯碱法——用碳酸钠与可溶性镁盐(硫酸镁、盐卤等)溶液反应生成碱式碳酸镁, 再经煅烧而得。

本实验方法是:

把菱苦土(菱镁矿在700~1000℃煅烧时得到的是轻烧镁,又叫苛性镁、 α -镁,白色至茶色,具有高度的粘结性,为均质的无固定形态)溶于稀盐酸中,生成氯化镁,在氯化镁溶液中加入碳酸钠溶液,作用后生成碱式碳酸镁,然后经煅烧分解得镁氧。化学反应式如下:



三、仪器和药品

仪器: 台秤 布氏漏斗 吸滤瓶 玻璃抽气泵或2XZ型机械真空泵 普通漏斗 烧杯(100ml、250ml) 量筒(10ml、50ml) 蒸发皿 烘箱 煤气灯(或马福炉、酒精喷灯) 干燥器 称量瓶

药品: 菱苦土(粉状) 1:1HCl Na_2CO_3 (10%、饱和) KNCS ($1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 镁试剂 NaOH ($2\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) AgNO_3 ($0.1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) NaBiO_3 BaCl_2 ($1\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$) 澄清石灰水 pH试纸 饱和草酸钠溶液

四、实验内容

1. 由菱苦土制备氯化镁

称取5g菱苦土,在不断搅拌下,用药匙分批(每批少量)加入到盛有一定量1:1HCl溶液的烧杯中(根据菱苦土中镁含量估算HCl的用量),此时放出大量的热和气体(需在通风柜中进行),测定溶液的pH值(pH值的大小,会直接影响 Mg^{2+} 的充分利用和下一步骤杂质的除去及碳酸钠的耗量)。

2. 固体杂质(主要是酸的不溶物,如 SiO_2 等)和 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等金属阳离子的除去。

在上述溶液中加入适量的 Na_2CO_3 (10%)溶液,调节溶液的

pH值(一般应控制 $\text{pH} = 4 \sim 5$),此时,经普通过滤,弃滤渣。随时对滤出液取样检验(滴加 KNCS),确证无 Fe^{3+} 存在为止。如果原料中锰的含量较高,可添加适当的氧化剂(如 H_2O_2)而除去。

3. 碱式碳酸镁的制备

在除铁后的滤液中,加入 Na_2CO_3 (饱和)溶液,调节pH值($\text{pH} = 9$ 左右),有大量白色沉淀产生,进行吸滤,取滤液于两支试管中,分别滴加 Na_2CO_3 (10%)溶液和镁试剂检验,直至证明滤出液中没有残留 Mg^{2+} 为止(证明 Mg^{2+} 均已转化成碱式碳酸镁)。设法将滤饼洗涤至无 Cl^- 存在为止,然后将洗净的滤饼(碱式碳酸镁)移入蒸发皿内,先在烘箱(控制在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$)内烘干一段时间,再放在控制在 $850 \sim 900^\circ\text{C}$ 的马福炉内或煤气灯上灼烧,最后放入干燥器内冷却,称重,计算产率。

4. 产品检验

镁氧有轻质和重质两种,以视比容($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)的大小而区分。一般在 $5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 以上的作为轻质镁氧。它为白色无定形粉末,无嗅、无味、无毒。难溶于纯水及有机溶剂,在水中的溶解度因二氧化碳的存在而增大,能溶于酸或铵盐溶液。在 1450°C 以上则成死烧氧化镁或烧结氧化镁。在空气中能逐渐吸收二氧化碳和水份而成碳酸镁复盐,因此它应密闭贮存,保持干燥。

将所得的镁氧成品,进行定性分析,视杂质的含量和视比容的大小,对照HGI-324-66标准,确定镁氧品级的高低。

取少量产品,用稀酸(用何种酸?)溶解,待用。

(1) SO_4^{2-} 的检验 取少量试液加入 BaCl_2 溶液,有无 BaSO_4 沉淀产生?

(2) Ca^{2+} 的检验 取少量试液,加入饱和草酸钠溶液,观察有无草酸钙沉淀生成。

(3) Fe^{3+} 的检验 在试液中滴加 KNCS 溶液,观察溶液的

颜色。

(4) Cl^- 的检验 在试液中滴加 AgNO_3 溶液, 观察有无 AgCl 白色沉淀。

(5) CO_3^{2-} 的检验 直接用镁氧产品加酸然后将产生的气体通入澄清石灰水中, 是否变浑?

(6) Mn^{2+} 的检验 在试液中加入少量 NaBiO_3 固体, 摇荡, 观察溶液的颜色。

(7) 距称量瓶 2.5cm 高处, 将镁氧成品自由倒入已知体积的称量瓶内, 用钢尺沿瓶口将粉末轻轻刮平, 称取瓶内样品重量, 得视比容数值。

根据上述分析检验, 查对质量指标, 确定自己的产品的品级。

质量指标		HGI-324-66		
指标名称		橡胶工业用	其它工业用	
			一级	二级
氧化镁%	≥ 95	≥ 95	≥ 93	≥ 92
灼烧失重%	≤ 3	≤ 3	≤ 4	≤ 5
氧化钙%	≤ 1.0	≤ 1.0	≤ 1.2	≤ 1.5
盐酸不溶物%	≤ 0.1	≤ 0.1	≤ 0.2	—
氯化物(Cl^-)%	≤ 0.035	≤ 0.035	≤ 0.3	—
硫酸盐(SO_4^{2-})%	≤ 0.2	≤ 0.2	≤ 0.3	≤ 0.4
铁(Fe) %	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.06	≤ 0.1
锰(Mn) %	≤ 0.003	≤ 0.003	≤ 0.01	—
筛余物%	≤ 0.1	≤ 0.1	无	≤ 0.5
		(80mesh/cm ²) (40mesh/cm ²) (40mesh/cm ²)		
视比容/(cm ³ ·g ⁻¹)	7	6	6	5

五、思考题

1. 怎样才能除尽 Fe^{3+} 、 Mn^{2+} 等离子? (通过理论计算, 确定应控制的pH值)。
2. 如何提高镁氧的产率和品级?

六、参考资料

- [1] 彭立人编《怎样找菱镁矿》, 地质出版社。
- [2] 陈鸿彬编《高纯试剂提纯与制备》, 上海科学技术出版社, pp159~161。
- [3] 天津市化工研究院等编《无机盐工业手册》(上), 化学工业出版社, pp790~793。
- [4] 天津市化工研究院编《无机盐工业知识》, 燃料化学工业出版社, pp97~99。
- [5] [苏联] M.E. 波任著, 天津化工研究院译《无机盐工艺学》(上), 化学工业出版社, pp162~173。
- [6] [美] S.J. 莱方德主编《工业矿物和岩石》, 中国建筑工业出版社, pp294~304。
- [7] [日] 日本化学会编, 曹惠民等译《无机化合物合成手册》第一卷, 化学工业出版社, pp264~265。

实验二 无水二氯化锡的制备

北京工业学院无机化学教研室

一、实验目的

1. 了解制备无水金属卤化物的一般方法
 - (1) 制备无水二氯化锡的两种方法;
 - (2) 金属卤化物加热脱水可能发生的反应, 适合用加热脱水制备的卤化物;
 - (3) 常用的脱水剂.
2. 掌握制备水合二氯化锡的方法
 - (1) 制备水合二氯化锡的两种方法;
 - (2) 提高锡与酸的反应速率的方法;
 - (3) 提高氯化亚锡水溶液的蒸发速率和防止 Sn(II) 氧化的方法.
3. 掌握几种无机合成操作的要领
 - (1) 二种过滤方法;
 - (2) 结晶.
4. 测定 SnCl_2 的熔点
 - (1) 比较 SnCl_2 与 SnCl_4 熔点, 并讨论两化合物中化学键的性质;
 - (2) 根据熔点对产品纯度进行判定.
5. 试验 Sn(II) 的性质
 - (1) Sn(II) 盐的水解;
 - (2) Sn(II) 的氢氧化物的酸碱性;
 - (3) Sn(II) 的还原性及 Sn(II) 的鉴定.

6. 仿照本实验的方法进行Pb性质的有关试验

(1) PbCl_2 的制备;

(2) Pb(II) 的性质及其鉴定;

(3) Pb(IV) 的氧化性.

二、实验原理

1. 制备无水二氯化锡的方法^[1, 2, 3]

无水金属卤化物的制备方法一般有四种: 直接合成; 水合卤化物的脱水; 用卤化物卤化(氧化物); 卤素的交换(由一种卤化物转化成另一种卤化物).

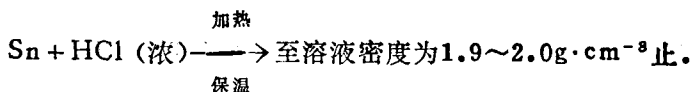
制备 SnCl_2 常用醋酐、 SOCl_2 为脱水剂, 使水合二氯化锡脱水或直接将 Sn 与干燥 HCl 气体加热进行反应.

由于大气中的氧和水蒸汽在高温下能分解大多数的卤化物(生成氧化物或卤氧化物, 相应地放出卤素和卤化氢), 同时高温下卤化物要进行分解(在有水和氧的存在下将降低卤化物的分解温度), 所以加热脱水方法仅适用于制备碱金属和碱土金属的卤化物.

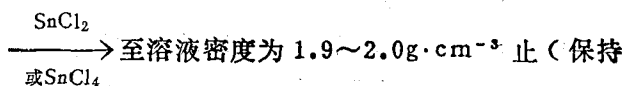
2. 水合二氯化锡的制备^[3, 4]

通常有二种方法.

(1) 锡与热浓 HCl 作用:



(2) 锡与稀盐酸和氧化剂作用:



Sn 过量).

为了提高反应速率，应选用锡箔或锡花（将Sn熔化，趁热逐步倒入蒸馏水中）或提高反应温度。

为了防止Sn(II)氧化，反应时保持金属锡过量，蒸发时可在CO₂气流下进行^[7]。

3. 氯化亚锡的结构^[2, 5, 6]

在SnCl₂·2H₂O中Sn(II)的配位数为3，即Sn(II)中的孤对电子没有用于成键，而处在四面体的第4个角上，所以SnCl₂·2H₂O是具有SnCl₂OH₂结构的角锥分子。（如图-1a）第2个水分子没有进行配位，在80℃以上容易失去，在37℃以下蒸发结晶可得SnCl₂·2H₂O。

SnCl₂（结晶）是一种由共三角锥（SnCl₃）顶点的链（如图1-b）构成的层状结构。

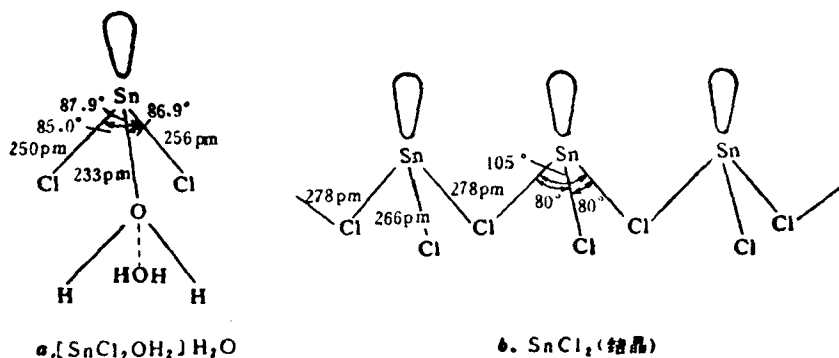


图-1 氯化亚锡的结构

三、仪器和药品

仪器：X₄显微熔点测定仪

药品：锡箔（或锡花） 浓HCl 醋酸酐 乙醚（无水）

NaOH (2 mol·l⁻¹) HCl (2 mol·l⁻¹)

FeCl₃ (0.5 mol·l⁻¹) HgCl₂ (0.1 mol·l⁻¹)

$\text{BiCl}_3 (0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$ Cl_2 水 (饱和)

Pb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 (0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$ PbO_2

$\text{MnSO}_4 (0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1})$

四、实验内容

1. SnCl_2 的制备

(1) $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ 的制备

称12g Sn 箔 (或 Sn 花) 放入烧杯中, 加50ml浓 HCl , 用表面皿掩盖, 加热煮沸, 并逐滴加入浓 HNO_3 1ml (或饱和氯水10ml)。将所得溶液过滤。滤液转移到蒸发皿中, 加热蒸发待溶液温度达到 120°C 时, 用表面皿盖住, 放冷让其结晶。抽吸过滤。将晶体放在两片滤纸间压干。称重。

(2) 无水 SnCl_2 的制备

将上述所得晶体 $\text{SnCl}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$, 加入过量100%的醋酐, 即得无水 SnCl_2 。抽吸过滤, 用少量乙醚冲洗三次。称重, 放在干燥器中保存。

2. SnCl_2 的性质试验

(1) 测定 SnCl_2 的熔点。

(2) 取少量产品滴加蒸馏水, 观察现象, 解释并写出反应方程式。

(3) 用产品制 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 沉淀少许, 并试验它的酸碱性。写出反应方程式。

(4) 用二种比较普通方法试验 $\text{Sn}(\text{II})$ 的还原性。写出反应方程式。

3. 仿照 Sn 的试验进行 Pb 的相应试验

(1) PbCl_2 的制备。

(2) $\text{Pb}(\text{II})$ 的性质。

(3) $\text{Pb}(\text{IV})$ 的性质。

五、思考题

1. Sn 与 HCl 反应这一过程中, 加入硝酸或氯水起何作用?
2. 根据 SnCl_2 试验结果, 比较 SnCl_4 与 SnCl_4 的熔点并解释之。
3. 试设计一种制备氧化亚锡的方法。

六、参考资料

- [1] 申泮文等译《无机合成》第4卷pp.94~99。
- [2] N.N.Greenwood and A.Earnshaw, "Chemistry of elements" pp.441~442。
- [3] G.帕斯著, 郑汝骊译《实验无机化学》p.6。
- [4] 上海试剂厂、北京试剂厂资料。
- [5] F.A.Cotton and G.Wilkinson 著, 北京师范大学等译《高等无机化学》p.637, 高等教育出版社。
- [6] F.A.Cotton and G.Wilkinson著, 南开大学化学系译《基础无机化学》pp.208, 247~248。
- [7] H.F.克留乞尼科夫著, 申泮文等译《无机合成手册》p.271。

实验三 化学反应速率、反应级数和活化能

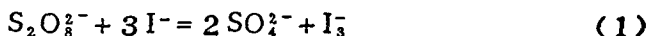
华东化工学院 朱裕贞 臧祥生

一、实验目的

1. 巩固浓度、温度和催化剂对反应速率影响的概念。
2. 测定过二硫酸铵氧化碘化钾的反应级数和活化能。
3. 练习在水浴中保持恒温的操作。

二、实验原理

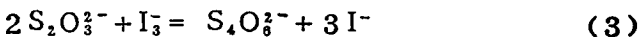
在水溶液中,过二硫酸铵与碘化钾反应的离子方程式为:



根据实验,该反应的反应速率和浓度的关系,可用下式表示:

$$v = \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^m [\text{I}^-]^n \quad (2)$$

为了能够测出在一定时间(Δt)*内 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 浓度的改变量,在混合过二硫酸铵和碘化钾溶液时,同时加入一定体积的已知浓度并含有淀粉(指示剂)的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液。因而,在(1)式进行的同时有下列反应进行:



反应(3)进行得非常快,几乎瞬间完成,而反应(1)却缓慢得多。由反应(1)生成的 I_3^- 立即与 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 生成无色的 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 和 I^- 。因此,开始一段时间内溶液呈无色,当 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 一旦耗尽,则由

* 由于实验测定一定时间间隔某反应物浓度的变化,所以本实验用 Δ 算子,代替 d 算子。