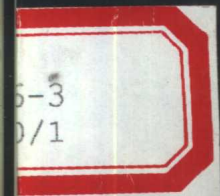
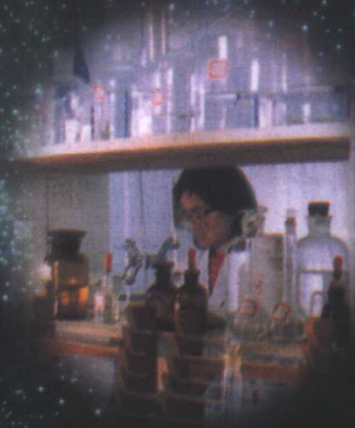




高等学校教材

实验化学(I)

李梅君 陈大勇 金韬芬 编



化学工业出版社

高 等 学 校 教 材

实 验 化 学 (I)

李梅君 陈大勇 金韬芬 编

化 学 工 业 出 版 社

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

实验化学 (I) / 李梅君编. — 北京: 化学工业出版社, 1999
高等学校教材
ISBN 7-5025-2360-X

I. 实… II. 李… 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(98)第 38790 号

高 等 学 校 教 材
实 验 化 学 (I)
李梅君 陈大勇 金稻芬 编
责任编辑: 骆文敏 梁 虹
责任校对: 马燕珠
封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
新华书店北京发行所经销
北京市云浩印制厂印刷
北京市云浩印制厂装订

*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 4 $\frac{3}{4}$ 字数 109 千字
1999 年 3 月第 1 版 1999 年 3 月北京第 1 次印刷
印 数: 1—5000
ISBN 7-5025-2360-X/G · 658
定 价: 7.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责调换

前 言

本书是华东理工大学工科化学系列基础实验课程改革教材。据教育部教育发展研究中心报道:跨世纪的中国教育人才培养的历史性转变是从以学科为中心向以学习者为中心的转变。因此,要打破学科中心主义的课程结构,实行学科综合、知识与能力的综合。一些学科的严格分界将被整体优化组合的课程所代替,同时摒弃把知识分得过细的作法,强调加强综合性与整体性的素质教育。考虑到基础的无机、分析、有机、物化与生化等化学实验课都统一于普遍性的化学原理和常用的实验测试手段与方法,不过是处理问题的方面与层次不同;同时,我校总结了多年来实验教学的改革实践,已成立了化学实验教学中心这一新体制。所以,现在工科化学系列课程中开设一门广谱性的《实验化学》课程是顺理的,也是适时的。

《实验化学》课程整套教材包括《实验化学(I)》、《实验化学(II)》与《实验化学原理与方法》。这套教材力求以实验原理与方法为主线,把基础的无机、分析、有机、物化与生化等化学实验概括为物质性质、化合物制备、物质组成分析与结构分析、物性常数与过程参数测定和综合研究等五种题材的实验内容,据此形成了不同的版块,将几门基础化学实验整体优化组合,有重点地由浅入深从第一学期安排到第五学期。第五学期后,结合高年级的化学选修课再开设《高等实验化学》课。

为了进一步加强实验原理的教学,提高实验课的理论思维以及使学生能比较系统地掌握实验方法与技术的共性,编写了《实验化学原理与方法》教材。每学期讲授其中与实验内容配套的相关章节。

参加本书编写的还有方国女、萧繁花、高永煜、王燕等,化学实验中心的叶汝强、樊行雪、张济新、邹文樵等在多方面给予积极支持与鼓励,并提出许多宝贵意见,在此表示衷心感谢。

实验教学的改革是一项任重而道远的任务。我们期望在教学实践中经过教与学等多环节的努力,积极探索、不断总结,逐步臻于完善。

本教材由同济大学陈秉垷教授审阅,特致谢意。

编 者 1998年6月

内 容 提 要

本书打破了传统的无机、分析、有机与物化等独立化学实验课的体系，将几门课的基础化学实验进行整体优化组合，以基本操作与技能训练为主线，内容包括五部分：化合物的制备、物质性质、物质组成分析与结构分析、物性常数与过程参数测定和综合研究，精选了28个有代表性的实验，内容丰富，深度也有所加强。

本书为高等学校理工类专业的实验课教材，也可供从事化学实验工作或从事化学研究工作人员参考。

目 录

第一章 化合物制备与物质性质	1
实验 1 硫酸亚铁铵的制备	1
实验 2 从硼酸泥制取七水硫酸镁	3
实验 3 高锰酸钾的制备	4
实验 4 非金属化合物的性质	5
实验 5 金属化合物的性质 (一)	11
实验 6 金属化合物的性质 (二)	15
实验 7 废液中回收重金属	21
实验 8 阳离子的分离与鉴定	22
实验 9 有机化合物的性质	30
实验 10 胶体制备及其性质研究	32
实验 11 有机立体异构的分子模型制作	34
第二章 物理与化学参数的测定	36
实验 12 恒温槽使用与液体粘度的测定	36
实验 13 液体或固体密度的测定	38
实验 14 固体有机化合物熔点测定	39
实验 15 气压计的使用与液体摩尔质量的测定	41
实验 16 凝固点的下降法测定物质的摩尔质量	42
实验 17 弱酸的离解平衡常数测定	44
实验 18 分光光度法测定化学反应平衡常数	47
实验 19 溶液表面张力测定	49
实验 20 量气法测定一级分解反应速度常数	51
第三章 组分分析	54
实验 21 酸碱标准溶液的配制和浓度比较	54
实验 22 EDTA 标准溶液的配制和标定	56
实验 23 石灰石中钙、镁含量的测定	57
实验 24 石灰石中微量铁的测定	58
实验 25 酸牛乳中的酸度测定	60
第四章 铁配合物的综合实验	63
实验 26 三草酸合铁 (Ⅲ) 酸钾的合成	63
实验 27 三草酸合铁 (Ⅲ) 酸钾配阴离子组成测定	64
实验 28 三草酸合铁 (Ⅲ) 酸钾配阴离子电荷数测定	66

第一章 化合物制备与物质性质

实验 1 硫酸亚铁铵的制备

一、实验目的

1. 掌握制备复盐的原理和方法。
2. 学习掌握过滤、蒸发、结晶等基本操作。
3. 了解目测比色法检验产品质量的方法。

二、实验原理

硫酸亚铁铵 $[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 俗称摩尔盐。根据同一温度下复盐的溶解度比组成它的简单盐的溶解度小的特点^[1], 用等物质的量 FeSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 在水溶液中相互作用可以制得浅绿色的 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 复盐晶体。其反应为



FeSO_4 可由铁屑与稀硫酸作用制得:



硫酸亚铁铵易溶于水, 在空气中不易被氧化, 故在分析化学中常被选作氧化还原滴定法的基准物。

三、仪器与试剂

仪器: 台秤 布氏漏斗 吸滤瓶 比色管 (25mL)

试剂: H_2SO_4 ($9\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) Na_2CO_3 (10%) KSCN ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (固) 标准铁溶液 (Fe^{3+} 含量为 $1.00 \times 10^{-1} \text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$), 铁屑

四、实验步骤

1. 铁屑表面油污的去除

称取 4g 铁屑, 放在小烧杯内, 加入 20mL 10% Na_2CO_3 溶液, 小火加热约 10min, 用倾析法除去碱液 (回收), 用水把铁屑冲洗干净, 备用。

2. 硫酸亚铁的制备

(1) 计算制备 $20\text{gFeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 所需的铁屑和 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 的量 (过量 25%)。

(2) 按计量把除去表面油污的铁屑放入烧杯中, 倒入所需 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ (自配), 盖上表面皿, 用小火加热^[2], 使铁屑和 H_2SO_4 反应, 直至不再有气泡冒出为止 (约需 20min)。在加热过程中应不时加入少量水。趁热抽滤, 滤液立即转移至蒸发皿中, 此时滤液的 pH 值应在 1 左右。

3. 硫酸亚铁铵的制备

根据 FeSO_4 理论产量, 按照反应式计算所需固体硫酸铵的量 (考虑到 FeSO_4 在过滤操作中的损失, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 用量可按生成 FeSO_4 理论产量 80%~85% 计算)。在室温下将称出的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 配制成饱和溶液, 加到已制备好的硫酸亚铁溶液中去, 混合均匀, 用 $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液调节 pH 为 1~2。用小火蒸发浓缩至表面出现晶膜为止, 冷却, 硫酸亚铁铵即可结晶出来。用减压过滤法滤出晶体, 把晶体用滤纸吸干。观察晶体的形状和颜色。称量并计

算收率。

4. 产品检验—— Fe^{3+} 的限量分析

称取 1g 产品，放入 25mL 比色管中，用 15mL 不含氧的去离子水（将去离子水用小火煮沸 5min 以除去所溶解的氧，盖好表面皿，冷却后即可取用）溶解，加入 1.0mL $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 1.0mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN ，再加不含氧的去离子水至 25mL，摇匀。用目测法与 Fe^{3+} 离子的标准溶液进行比较，确定产品中 Fe^{3+} 含量所对应的级别。

Fe^{3+} 离子标准溶液的配制：依次量取每毫升 Fe^{3+} 含量为 $1.00 \times 10^{-1}\text{mg}$ 的溶液 0.50mL，1.00mL，2.00mL，分别置于三个 25mL 比色管中，并各加入 1.0mL $3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ H_2SO_4 和 1.0mL $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KSCN ，最后用不含氧的去离子水稀释至刻度，摇匀，配成如表 1-1 所示的不同等级的标准溶液。

表 1-1 不同等级 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{3+} 含量

规 格	I 级	II 级	III 级
Fe^{3+} 含量/mg	0.05	0.1	0.2

五、实验结果

1. 列式计算反应需要的 H_2SO_4 与 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的量。
2. 计算 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的收率。
3. 确定产品的含 Fe^{3+} 级别。
4. 书写实验报告^[3]。

六、思考题

1. 为什么要保持硫酸亚铁溶液和硫酸亚铁铵溶液有较强的酸性？
2. 在检验产品中 Fe^{3+} 含量时，为什么要用不含氧的去离子水？

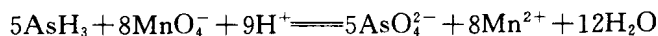
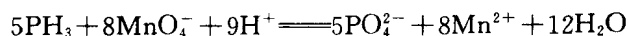
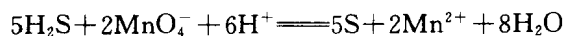
注释：

[1] $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 三种化合物在不同温度下的溶解度见表 1-2。

表 1-2 溶解度 (g/100g 水)

化合物	10℃	20℃	30℃	50℃	70℃
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	73.0	75.4	73.0	84.5	91.9
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	20.5	26.6	33.2	48.6	56.0
$\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	18.1	21.2	24.5	31.3	38.5

[2] 若所用铁屑不纯，内含硫、磷、砷等杂质，会同时与酸作用，产生有毒的氢化物。但这些氢化物都具还原性，所以可用高锰酸钾溶液处理。



[3] 化合物制备实验报告应包括下列五个方面：实验目的，实验原理，实验步骤（用箭头表示制备过程、条件、试剂名称与用量），实验结果及讨论。

实验2 从硼酸泥制取七水硫酸镁

一、实验目的

1. 应用氧化还原、水解反应等化学原理与溶解度曲线，掌握控制溶液 pH 值及温度等条件除去杂质离子的方法
2. 巩固过滤、蒸发、浓缩、结晶等基本操作。
3. 通过 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 的制取，了解对工业废渣的综合利用。

二、实验原理

七水硫酸镁 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 在印染、造纸和医药等工业上都有广泛的应用。本实验是用化工厂生产硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 的废渣——硼镁泥制取七水硫酸镁。工厂中硼砂生产过程是：先将硼镁矿煅烧、粉碎后加水和纯碱，在加热加压下通入 CO_2 。其主要反应为：



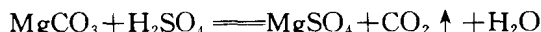
固液分离后，废渣（硼镁泥）的主要成分是 MgCO_3 ，此外还有其他杂质。硼镁泥的组成如下：

MgO	CaO	MnO	Fe_2O_3	Al_2O_3	B_2O_3	SiO_2
30%~40%	2%~3%	1%	5%~15%	1%~2%	1%~2%	20%~25%

从硼镁泥制取七水硫酸镁需经过以下几步。

1. 酸解

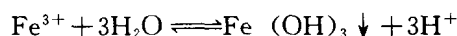
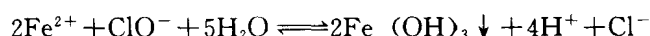
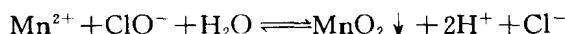
加硫酸于硼镁泥中，首先分解的是碳酸盐：



Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MnO 等氧化物也可生成可溶性硫酸盐。为使硼镁泥酸解完全，加入硫酸的量应控制在反应后料浆的 pH 值在 1 左右。

2. 氧化和水解

为了除去 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 等杂质离子，可加入少量硼镁泥于料浆中，调节溶液的 pH 值为 5~6，再加入氧化剂次氯酸钠，加热促使水解完全。在这过程中产生下列反应：



水解生成的 H^+ 继续分解新加入的硼镁泥，使水解反应进行完全。

3. 除钙

沉淀过滤以后，滤液中除了 MgSO_4 之外，还有少量 CaSO_4 。温度升高时 CaSO_4 溶解度减小，溶液适当浓缩后，趁热过滤，除去 CaSO_4 。将滤液继续蒸发、浓缩、结晶、冷却，可得到纯度较高的 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 结晶。

三、仪器与试剂

仪器：研钵 布氏漏斗 吸滤瓶

试剂： H_2SO_4 ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 浓硫酸（工业用） NaClO （工业用 含 12%~15% 有效氯） KSCN ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) H_2O_2 (3%) 硼镁泥

四、实验步骤

1. 酸解

称取 25g 研细的硼镁泥，放入 400mL 烧杯中，加水 100~150mL，搅拌成浆。将浓 H_2SO_4

慢慢滴加于硼镁泥的料浆中，小火加热并不断搅拌（为什么？）。待反应中大部分气体放出后，煮沸 10min，检查料浆的 pH 值是否已达到 1 左右。如果尚未达到，则继续滴加硫酸（浓硫酸用量约 8~10mL），直至 $\text{pH} \approx 1$ 为止。

2. 氧化和水解

分批加入少量硼镁泥调节料浆的 pH 值为 5~6（加入的硼镁泥约 3g，需要计量，以便计算七水硫酸镁的收率）。继续加热，如果由于溶液蒸发而使料浆变稠，可加入适量水，使溶液保持在 150~200mL 左右。当溶液 pH 值为 5~6 时，加入次氯酸钠溶液 2~3mL，加热煮沸，促使水解完全。然后抽滤，用少量热水淋洗沉淀。取出滤液 1mL 于试管中，用 H_2SO_4 酸化，加入数滴 3% H_2O_2 ，加热煮沸 1~2min，加入 KSCN，检验 Fe^{3+} 。如果溶液为无色（或微红色），则可以认为杂质 Fe^{3+} 已除尽。若溶液呈深红色，必须在滤液中再加入次氯酸钠溶液，调节 pH 值为 5~6，使 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀完全，重新过滤。

3. 除钙、蒸发、浓缩、结晶

将滤液倒入烧杯中，加热蒸发至溶液的体积为 100mL 左右时，将有 CaSO_4 沉淀析出，趁热抽滤，除去 CaSO_4 。将滤液移入蒸发皿中，蒸发浓缩至稀粥状的稠液时为止（注意，加热时火力不能太大，以免沸腾过于激烈而使溶液溅出），将溶液冷却结晶。待完全冷却后，进行抽滤。抽干后称量。

五、实验结果

根据硼镁泥的用量和硼镁泥中 MgO 的含量（以 20% 计），计算七水硫酸镁的收率。

六、思考题

1. 用硫酸酸解硼镁泥时，pH 值应控制在 1 左右，但酸解后为什么又要用少量硼镁泥调节 pH 值为 5~6？
2. 除去杂质 Mn^{2+} 与 Fe^{2+} 时，为什么要氧化？如果只控制溶液的 pH 值使其水解成 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 沉淀是否可以，为什么？
3. 本实验中为什么选用 NaClO 为氧化剂？能否用 KMnO_4 、 H_2O_2 氧化，为什么？
4. 在本实验中，几次加热的目的是什么？
5. 蒸发浓缩 MgSO_4 溶液时，要蒸发浓缩至稀粥状的稠液时才能停止加热，为什么？

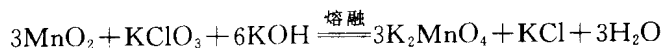
实验 3 高锰酸钾的制备

一、实验目的

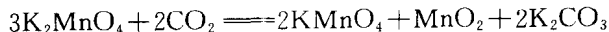
1. 了解碱熔法分解矿石制备高锰酸钾的原理和方法。
2. 熟练掌握碱熔、浸取、过滤、蒸发和结晶等基本操作。
3. 学习气体钢瓶的使用方法。

二、实验原理

软锰矿（主要成分为 MnO_2 ）在强氧化剂 KClO_3 存在下与碱共熔可制得绿色 K_2MnO_4 ：



MnO_4^{2-} 不稳定，在酸性介质中易发生歧化反应，生成 MnO_4^- 和 MnO_2 。若加酸或通入 CO_2 气体，即可使歧化反应顺利进行：



滤去 MnO_2 固体，将溶液蒸发浓缩，即可得到 KMnO_4 晶体。

三、仪器与试剂

仪器：台秤 铁坩埚 坩埚钳 玻璃砂芯漏斗 吸滤瓶 泥三角 铁搅拌棒

试剂： KClO_3 (固) KOH (固) MnO_2 (固 工业用) CO_2 (钢瓶)

四、实验步骤

1. 熔融、氧化

称取 7g 固体 KOH 和 5g 固体 KClO_3 倒入铁坩埚内，小火加热，并用洁净铁棒搅拌混合。待 KOH 熔融后，一面搅拌，一面逐渐加入 5g 固体 MnO_2 。随着反应的进行，熔融物的粘度逐渐增大，此时应用力继续搅拌。待反应物干涸后，强热 5~20min。

2. 浸取

待物料冷却后，用 150~200mL 热的去离子水分批浸取物料，浸取时可用铁棒搅拌。浸取液倒入烧杯中。

3. 锰酸钾的歧化

在浸取液中通入 CO_2 气体（气体钢瓶的使用参见《实验化学原理与方法》第二章，九）使 K_2MnO_4 歧化完全为止（可用玻璃棒沾取溶液于滤纸上，如果滤纸上只有紫红色而无绿色痕迹，即表示 K_2MnO_4 已歧化完全）。然后将溶液加热，趁热用砂芯漏斗滤去 MnO_2 残渣。

4. 结晶

把滤液移至蒸发皿内，用小火加热，当浓缩至液面出现微小晶体时，停止加热，冷却，即有 KMnO_4 晶体析出。最后用砂芯漏斗过滤，把 KMnO_4 晶体尽可能抽干，称量。

五、实验结果

1. 记录实验条件、过程与各试剂用量。
2. 描述得到 KMnO_4 晶体的颜色与形状。
3. 计算 KMnO_4 的收率，并讨论要做好此实验的要点。

六、思考题

1. 为什么碱熔融时要用铁坩埚，而不用瓷坩埚？
2. 能否用加 HCl 方法代替向 K_2MnO_4 溶液中通 CO_2 气体？为什么？
3. 过滤 KMnO_4 溶液，为什么要用砂芯漏斗，而不能用滤纸？
4. 除经 K_2MnO_4 浸取液中通 CO_2 来制取 KMnO_4 外，还可以用哪些其他方法？并比较各方法的优缺点。

实验 4 非金属化合物的性质

一、实验目的

1. 通过实验掌握 p 区重要非金属（卤素、氧、硫、氮）化合物的有关性质。
 - (1) 卤化氢的还原性及其递变规律。
 - (2) 次氯酸盐和氯酸盐的氧化性、酸度对它们氧化性的影响及氧化性递变规律。
 - (3) 过氧化氢、硫化氢及硫化物的性质。
 - (4) 亚硫酸、硫代硫酸、亚硝酸及其盐的性质。
2. 掌握 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 的鉴定方法和 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 混合离子的分析。

二、实验原理

1. 卤化氢及卤素的含氧酸(盐)，它们的性质主要表现为氧化还原性，且有一定的规律性。

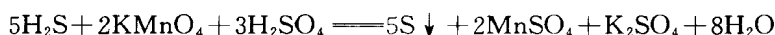
卤素是氧化剂，它们的氧化性按下列顺序变化： $F_2 > Cl_2 > Br_2 > I_2$ ；而卤素离子的还原性，按相反顺序变化： $I^- > Br^- > Cl^- > F^-$ 。

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

次氯酸盐（如 $NaClO$ ）和氯酸盐（如 $KClO_3$ ）在酸性介质中有较强的氧化性，它们的还原产物一般为 Cl^- 或 Cl_2 ，且 $NaClO$ 的氧化性比 $KClO_3$ 强。

2. H_2O_2 既具氧化性，又显还原性，当它作氧化剂时还原产物是 H_2O 或 OH^- ，作为还原剂时氧化产物是氧气。

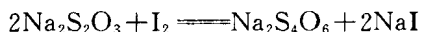
3. H_2S 具强还原性，氧化产物一般为单质硫，而遇强氧化剂如 $KMnO_4$ ，有时也可将 H_2S 氧化为 SO_4^{2-} 。



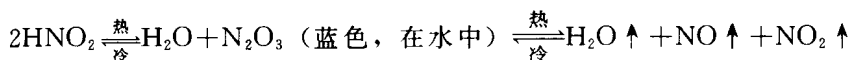
除碱金属（包括 NH_4^+ ）的硫化物外，大多数硫化物难溶于水，并具有特征的颜色。根据硫化物在酸中溶解情况可分为四类： ZnS 、 MnS 、 FeS 等溶于稀盐酸； CdS 、 PbS 等难溶于稀盐酸，易溶于较浓的盐酸； CuS 、 Ag_2S 难溶于浓、稀盐酸，易溶于硝酸； HgS 在硝酸中也难溶，而溶于王水。

4. SO_2 溶于水生成亚硫酸，亚硫酸及其盐常用作还原剂，但遇强还原剂时，也起氧化剂作用。 SO_2 具漂白性，能和某些有色有机物生成无色加成物，这种加成物受热易分解。

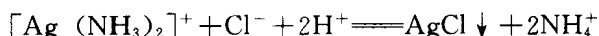
硫代硫酸钠（ $Na_2S_2O_3$ ）是常用的还原剂，其氧化产物取决于氧化剂的强弱。当氧化剂较弱时（如 I_2 ）， $S_2O_3^{2-}$ 被氧化为 $S_4O_6^{2-}$ ；当氧化剂较强时（如 Cl_2 ）， $S_2O_3^{2-}$ 被氧化为 SO_4^{2-} 。 $Na_2S_2O_3$ 在酸性介质中生成 $H_2S_2O_3$ ，但 $H_2S_2O_3$ 极不稳定，易分解为 S 和 SO_2 。



5. 亚硝酸及其盐，既具氧化性，又显还原性，但以氧化性为主，还原产物为 NO ，亚硝酸极不稳定，易分解：



6. Cl^- 能和 Ag^+ 生成难溶于水的 $AgCl$ （白色）， $AgCl$ 在 $NH_3 \cdot H_2O$ 中，由于生成 $[Ag(NH_3)_2]^+$ 而溶解，用 HNO_3 酸化时， $AgCl$ 又可重新沉淀出来。



Br^- 和 I^- 可以被氯水氧化为 Br_2 和 I_2 ，如用 CCl_4 萃取， Br_2 在 CCl_4 层中呈橙黄色， I_2 在 CCl_4 层中呈紫色。借此可鉴定 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。

其他一些常见离子鉴定列表 1-3。

表 1-3 一些常见离子的鉴定

离 子	鉴 定 试 剂	现 象 及 产 物
S^{2-}	(1) 稀 HCl	H_2S 腐蛋臭味
	(2) $Pb(Ac)_2$ 试纸	变黑 (PbS)
	(3) $Na_2[Fe(CN)_5NO]$	紫红色 ($[Fe(CN)_5NOS]^{4-}$)

续表

离 子	鉴 定 试 剂	现 象 及 产 物
SO_3^{2-}	饱和 ZnSO_4 , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$	红色
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	AgNO_3	白色→黄色→棕色→黑色 (Ag_2S)
NH_4^+	(1) NaOH 湿润红色石蕊试纸 (2) 奈斯勒试剂 (K_2HgI_4 的碱性溶液)	试纸变蓝 红棕色沉淀
NO_3^-	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (s), 浓 H_2SO_4	棕色环 ($\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$)
NO_2^-	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (s), HAc	棕色 ($\text{Fe}(\text{NO})\text{SO}_4$)
PO_4^{3-}	HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (过量), 微热	黄色沉淀 [$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]

三、仪器与试剂

仪器：离心机 点滴板

试剂：固体 NaCl KBr KI PbCO_3 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ Zn (粉)

酸： H_2SO_4 ($1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 1:1, 浓) HCl ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓) HNO_3 ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 浓) HAc ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

碱： NaOH ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

盐： KI NaCl KBr AgNO_3 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ NH_4Cl KNO_3 Na_3PO_4 Na_2S $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ FeCl_3 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ Na_2SO_3 CuSO_4 CdSO_4 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

(以上溶液浓度均为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

NaNO_2 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ZnSO_4 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 饱和) KMnO_4 ($0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) KClO_3 (饱和) $\text{AgNO}_3\text{-NH}_3$ 溶液

其他：氯水 碘水 淀粉溶液 H_2S 水溶液 (饱和) H_2O_2 (3%) $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (1%) CCl_4 奈斯勒试剂

四、实验步骤

1. 卤素、氧、硫的氢化物

(1) 卤化氢还原性的比较

在三支干燥试管中分别加入少量 NaCl 、 KBr 、 KI 固体，然后加入数滴浓 H_2SO_4 ，观察现象，并选用合适试纸 (pH 试纸、淀粉-KI 试纸、 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸) 检验所产生的气体，根据现象分析产物。并比较 HCl 、 HBr 、 HI 的还原性，写出反应方程式。

实验指导

① 固体用量宜少。当反应进行到看清现象后，应在试管中加 NaOH 中和未反应的酸，以免污染空气。

② 淀粉-KI 试纸及 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸的制作：在一张滤纸条上，滴一滴淀粉溶液和一滴 KI 溶液，即成淀粉-KI 试纸。在滤纸条上，滴一滴 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 溶液，即为 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 试纸。

③ 检验挥发性气体时应将检验的试纸悬空在试管口的上方。如检验的气体极少时，也可将试纸伸入试管，但切勿使试纸接触溶液及试管壁。

(2) 过氧化氢的性质

① 在少量 3% 过氧化氢溶液中，以 H_2SO_4 酸化后，滴加 KI 溶液，观察现象，写出反应方程式。

② 在少量 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液中，以 H_2SO_4 酸化后，滴加 3% H_2O_2 溶液，观察现象，写出反应方程式。

通过上述两实验,说明 H_2O_2 的性质。

实验指导

“滴加”操作是指一滴滴不连续加入,边滴边摇边观察,直至现象发生变化。

(3) 硫化氢的性质

用 H_2S 水溶液分别与 KMnO_4 (用 H_2SO_4 酸化)、 FeCl_3 溶液反应,观察现象,写出反应方程式,并说明 H_2S 的性质。

2. 硫化物的溶解性

制取少量 ZnS 、 CdS 、 CuS 、 HgS ,观察其颜色。离心分离,沉淀用去离子水洗涤 1~2 次后,用 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 、 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$ 、 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 、王水试验其溶解性,写出溶解的反应方程式。

3. 氯、硫、氮的含氧酸及其盐的性质

(1) 次氯酸盐和氯酸盐的性质

① NaClO 的制备及性质 取 2mL 氯水,逐滴加入 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 溶液至微碱性 ($\text{pH}=8\sim 9$,为什么?)。将所得溶液分盛于三支试管中,分别进行下列实验:

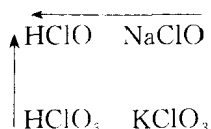
- 加入数滴 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HCl}$,用淀粉-KI 试纸检验产生的 Cl_2 ,写出反应方程式;
- 加入数滴 NaCl 溶液,用淀粉-KI 溶液检验是否也有氯气产生;
- 加入数滴 KI 溶液,再加入淀粉溶液数滴,观察现象,写出反应方程式。

根据上述实验现象,说明 NaClO 的性质及酸度对 NaClO 氧化性的影响。

② 氯酸盐的性质

- 在数滴饱和 KClO_3 溶液中,加入少量浓 HCl ,检验是否有 Cl_2 产生,写出反应方程式。
- 在 2~3 滴 KI 溶液中,加入 3~4 滴饱和 KClO_3 溶液,观察现象。再逐滴加入 1:1 H_2SO_4 ,并不断振荡试管,观察溶液先呈黄色 (I_3^-),后变为紫黑色 (I_2),最后变为无色 (IO_3^-)。根据实验现象,说明介质对 KClO_3 氧化性的影响,并写出每步离子方程式。

在上述实验中,根据介质条件、反应物浓度及实验现象,比较: HClO 与 NaClO 、 HClO 与 HClO_3 、 NaClO 与 KClO_3 、 HClO_3 与 HIO_3 、 HClO_3 与 KClO_3 氧化性的相对强弱,并归纳两组氯的含氧酸及其盐的氧化性递变规律,即



(2) 亚硫酸的性质

① 用饱和 SO_2 水溶液分别与 I_2 、 H_2S 水溶液反应,观察现象,写出反应方程式。

② 在少量品红溶液中,滴加饱和 SO_2 溶液,观察品红是否褪色,然后将溶液加热,观察颜色的变化。

根据上述实验,说明亚硫酸(即 SO_2 饱和溶液)的性质。

(3) 硫代硫酸及其盐的性质

① 在少量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中加入数滴稀 HCl ,静置并观察现象,写出反应方程式。

② 以 I_2 水、 Cl_2 水为氧化剂,验证 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的还原产物,写出反应方程式。根据上述实验,说明 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的性质。

(4) 亚硝酸及其盐的性质

①取少量 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaNO}_2$ 和 $1:1\text{H}_2\text{SO}_4$ 等体积混合, 观察溶液的颜色和液面上气体的颜色, 写出反应方程式。

②在少量 $0.01\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{KMnO}_4$ 溶液中, 以 H_2SO_4 酸化, 然后滴加 NaNO_2 溶液, 观察现象, 写出反应方程式。

③在少量 NaNO_2 溶液中, 以 H_2SO_4 酸化, 然后滴加 KI 溶液, 观察现象, 写出反应方程式。根据上述实验, 说明 HNO_2 , NaNO_2 的性质。

4. 离子的分离与鉴定

(1) S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 NH_4^+ 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 的鉴定

① S^{2-} 在点滴板上滴入 1 滴 Na_2S , 然后滴入 1 滴 $1\% \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, 溶液出现紫红色, 表示有 S^{2-} 。

② SO_3^{2-} 在点滴板上滴入 2 滴饱和 ZnSO_4 , 然后加入 1 滴 $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 和 1 滴 $1\% \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, 并用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 使溶液呈中性, 再滴加 1 滴 Na_2SO_3 溶液, 出现红色沉淀, 表示有 SO_3^{2-} 。

③ $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 在点滴板上滴入 1 滴 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 然后加入 2 滴 AgNO_3 , 生成沉淀, 颜色有白→黄→棕→黑, 表示有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 。

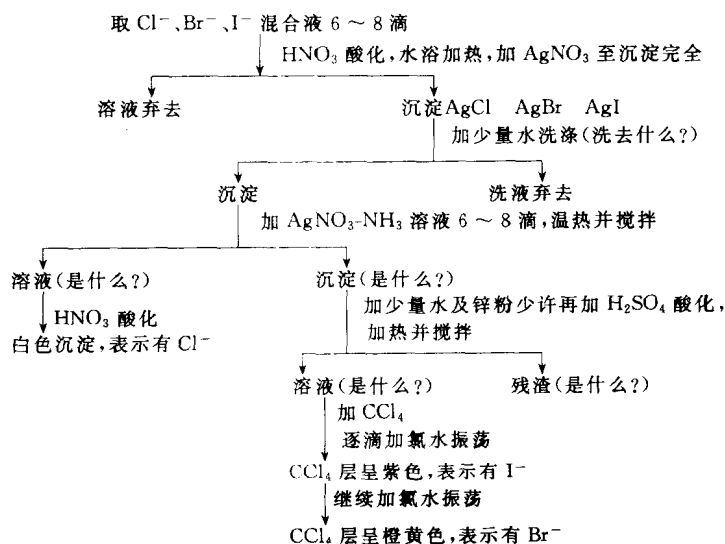
④ NH_4^+ a) 用两块干燥的表面皿, 一块表面皿内滴入少量 NH_4Cl 与 NaOH 溶液, 另一块贴上湿的红色石蕊试纸或滴有奈斯勒试剂的滤纸条, 然后把两块表面皿扣在一起做成气室。若红色石蕊试纸变蓝或滴有奈斯勒试剂的滤纸条变红棕色, 表示有 NH_4^+ 。b) 在点滴板上滴入 1 滴 NH_4Cl , 然后加入 1 滴奈斯勒试剂, 有红棕色沉淀生成, 表示有 NH_4^+ 。

⑤ NO_2^- 取 5 滴 NaNO_2 溶液, 用 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{HAc}$ 酸化, 再加入少量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 溶液呈棕色, 表示有 NO_2^- 。

⑥ NO_3^- 取 5 滴 NaNO_3 溶液, 加入少量 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体, 振荡溶解后, 斜持试管, 沿管壁慢慢滴入浓 H_2SO_4 , 由于浓 H_2SO_4 相对密度较水溶液大, 溶液分成两层。观察浓 H_2SO_4 和液面交界处棕色环的生成, 表示有 NO_3^- 。

⑦ PO_4^{3-} 取 3 滴 Na_3PO_4 溶液, 用 HNO_3 酸化, 再加入 10 滴钼酸铵试剂, 微热, 有黄色沉淀生成, 表示有 PO_4^{3-} 。

(2) Cl^- 、 Br^- 、 I^- 混合离子的分离与鉴定

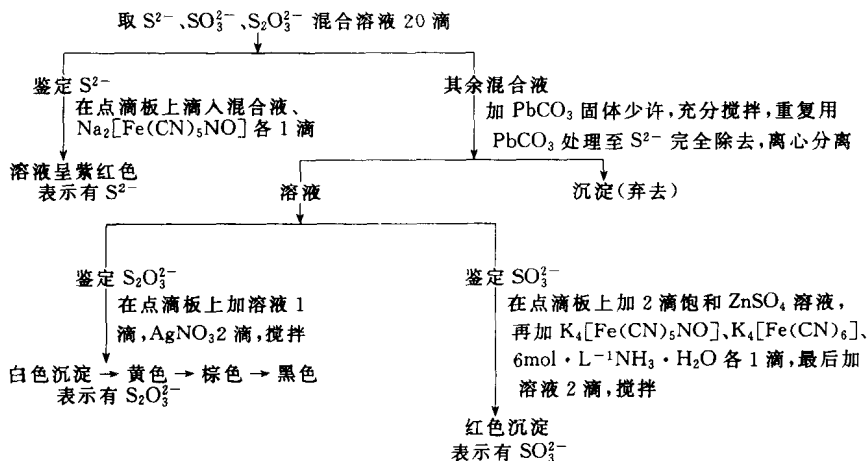


实验指导

①检验沉淀完全的方法：将沉淀在水浴上加热，离心沉降后在上层中再加入沉淀剂 (AgNO_3)，如不再产生新的沉淀，表示沉淀已完全。

②用氯水检验 Br^- 存在时，如加入过量氯水，则反应产生的 Br_2 将进一步被氧化为 BrCl 而使橙黄色变为淡黄色，影响 Br^- 的检出。

(3) S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 混合离子的分离与鉴定



实验指导

① S^{2-} 对 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 鉴定有干扰，加入 PbCO_3 固体， S^{2-} 即生成溶解度更小的 PbS 沉淀， SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 仍在溶液中，借此即可分离 S^{2-} 。

②加入 PbCO_3 固体后，如白色 PbCO_3 沉淀不再变黑（即 PbS 不再生成）时，表示 S^{2-} 已除尽。

五、思考题

1. 有甲、乙两同学同时做检验有无氯气产生的实验。

甲：饱和 KClO_3 + 浓 HCl $\xrightarrow{\text{淀粉-KI 试纸}}$ 变蓝，一段时间后消失。

乙：固体 NaCl + 浓 H_2SO_4 $\xrightarrow{\text{淀粉-KI 试纸}}$ 无现象，一段时间后略变蓝。

两个实验是否都有氯气产生，如何解释上述实验现象？

2. 在 Br^- 、 I^- 混合溶液中，逐滴加入氯水时，在 CCl_4 层中，先出现紫色，后呈橙黄色，如何解释这一现象？

$$E_{\text{Cl}_2/\text{Cl}^-}^\ominus = 1.30\text{V} \quad E_{\text{Br}_2/\text{Br}^-}^\ominus = 1.065\text{V} \quad E_{\text{I}_2/\text{I}^-}^\ominus = 0.534\text{V} \quad E_{\text{IO}_3^-/\text{I}_2}^\ominus = 1.20\text{V}$$

3. 某同学在去离子水中加入 AgNO_3 ，发现有白色沉淀产生，由此判断去离子水中有 Cl^- 存在。你认为这种说法正确吗？为什么？

4. 为什么亚硫酸盐中常含有硫酸盐？如用 Na_2SO_3 为还原剂，检验 NaNO_2 的氧化性，应怎样进行实验？

5. 现有两瓶溶液： NaNO_2 和 NaNO_3 ，请你设计三种区别它们的方案。

注：化合物性质实验报告书写要求

化合物性质实验报告通常包括实验步骤，实验现象，结论、解释与反应方程式三部分。实验内容应在预习时按实验要求书写，如要求中未说明试剂浓度和用量，则尽量使用较低浓度

