

# 高等 无机化学 实验

钟 山 主编  
朱绮琴

华东师范大学出版社

# 高等无机化学实验

钟 山 主 编  
朱绮琴

华东师范大学出版社

---

(沪)新登字第 201 号

高等无机化学实验

钟 山 朱绮琴 主编

---

华东师范大学出版社出版发行  
(上海中山北路3663号)

江苏句容县排印厂印刷

新华书店上海发行所经销

开本: 850×1168 1/32 印张: 9 字数: 225千字

1994年6月第一版 1994年6月第一次印刷

印数: 001—2,000本

---

ISBN7-5617-0910-2/N·081 定价: 11.40元

# 前 言

本世纪 50 年代以来,无机化学又进入一个蓬勃发展的时期,其重要的标志是无机化学与生物化学、有机化学、材料科学、物理学、金属学等进行广泛的渗透形成了生物无机化学、有机金属化学、原子簇化学、无机材料化学等新兴的边缘学科。与此同时,无机化学的实验技术和手段也正在不断更新,现代物理方法以及各种波谱技术在无机化学研究中得到广泛应用。这一切使得无机化学的发展呈现出一派日新月异的景象。

本实验课程正是为了适应我国经济建设和无机化学学科发展的需要为化学系高年级大学生和研究生开设的。实验内容涉及到无机化学的各个领域:无机合成、配位化学、生物无机化学、有机金属化学以及有关物理化学研究方法等。目的是为了帮助学生加深理解和综合运用化学理论和知识;掌握近代无机化学研究方法和实验技术;进一步提高学生的实验能力。从而为毕业论文和今后从事无机化学方面的教学、科研和实际工作打下良好的基础。

本教材共有 25 个实验、包括合成和分离、组成及性质的研究,涉及稳定性、异构现象、光学性质、电学性质、热学性质、磁学性质、结构测定以及热力学、动力学的实验。在单元实验基础上还安排了综合性实验。所列实验都是从我们 1980 年以来对本系大学生和研究生开课实验中筛选出来修改而成的。可以说这是一本我们长期从事无机实验教学实践的心得和总结。其中个别实验参考了兄弟院校的有关资料,在此顺致谢意。

本教材对每个实验的原理作了较详细的阐述,每个实验力求结合一两个化合物扼要地介绍无机化学某一个领域的 basic 特点和研究方法、帮助学生能在理论指导下更好地理解 and 完成实验内

容。本书的不少内容也是编者多年来从事无机化学方面研究的成果。随着电子计算机在化学中的应用日益广泛,本教材尽量采用微机进行实验数据的处理。为了拓宽知识面,每个实验后面均附有若干思考题和参考文献供读者阅读。对于常用的仪器设备的结构特点和使用方法,书中亦有简要介绍。

本教材由钟山、朱绮琴主编,于振炎、陆根土、王麟生、鲁明亮、彭仕齐等同志参加了部分实验内容的编写工作。

本教材可作为高等师范院校和综合性大学化学系大学生和研究生的教材。也可供其它化学工作者参考。

由于编者水平有限、错误和不足之处请读者批评指正。

编 者

1992 年于华东师范大学化学系

# 目 录

## 无机合成

|     |                                                                                |    |
|-----|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| 实验一 | 电化合成·····                                                                      | 1  |
| 实验二 | $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ 配合物的制备·····                        | 11 |
| 实验三 | $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$ 的合成·····                                         | 18 |
| 实验四 | $[\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6]$ 笼形包合物的制备····· | 24 |
| 附   | 102G 型气相色谱仪·····                                                               | 27 |

## 配位化学

|      |                                      |     |
|------|--------------------------------------|-----|
| 实验五  | pH 电位法测定 5-磺基水杨酸铜配合物的稳定常数·····       | 33  |
| 附一   | pHS-3 酸度计·····                       | 57  |
| 附二   | 高压钢瓶·····                            | 61  |
| 实验六  | 电动势法测定甘氨酸铜配合物的稳定常数·····              | 66  |
| 实验七  | 铬配合物的吸收光谱——光谱化学序的确定·····             | 76  |
| 实验八  | 顺式和反式二草酸二水合铬(Ⅲ)酸钾的制备和异构化速度常数的测定····· | 82  |
| 实验九  | 三(乙二胺)合钴(Ⅲ)光学异构体的制备和拆分·····          | 89  |
| 实验十  | 金属配合物键合异构体的制备及其红外光谱的测定·····          | 95  |
| 实验十一 | 氯化铬(Ⅲ)水合异构体的制备和分离·····               | 102 |
| 附    | 730 型紫外可见分光光度计·····                  | 110 |

## 生物无机化学

|      |                        |     |
|------|------------------------|-----|
| 实验十二 | 原子吸收分光光度法测定头发中锌含量····· | 114 |
|------|------------------------|-----|

|                |                                                                        |     |
|----------------|------------------------------------------------------------------------|-----|
| 附一             | 计算测定样品含量的 PC-BASIC 语言程序.....                                           | 119 |
| 附二             | WFX-2 型原子吸收分光光度计.....                                                  | 122 |
| 实验十三           | [CoSalen] 配合物的制备及其载氧作用.....                                            | 133 |
| 实验十四           | 影响酪氨酸酶促反应速度的因素及米氏常数的测定.....                                            | 142 |
| 实验十五           | 叶绿素色素的分离及其有关性质的研究.....                                                 | 152 |
| <b>金属有机化学</b>  |                                                                        |     |
| 实验十六           | 金属有机化合物 1,3,5-三甲基三羰基钼的制备及其红外光谱.....                                    | 164 |
| 实验十七           | 二茂铁及其衍生物的合成和色层分离.....                                                  | 170 |
| <b>物理化学分析法</b> |                                                                        |     |
| 实验十八           | 热重分析法.....                                                             | 180 |
| 附              | JRT-1 型简易热天平.....                                                      | 192 |
| 实验十九           | 差热分析法.....                                                             | 194 |
| 附              | CDR-1 型差动热分析仪.....                                                     | 206 |
| 实验二十           | 差示扫描量热法.....                                                           | 209 |
| 实验二十一          | [Cr(en) <sub>3</sub> ]Cl <sub>3</sub> 配合物的制备及热分析.....                  | 219 |
| 附              | 导数谱仪.....                                                              | 227 |
| 实验二十二          | 量热法测定镍(Ⅱ)与组氨酸配合反应的焓变.....                                              | 230 |
| 附              | RD-1 型热导式自动量热计.....                                                    | 238 |
| 实验二十三          | 配合物磁化率的测定.....                                                         | 241 |
| 实验二十四          | X 射线粉末衍射法物相分析.....                                                     | 252 |
| 附一             | 粉末衍射卡片查索方法.....                                                        | 257 |
| 附二             | Y-2 型 X 射线衍射仪.....                                                     | 260 |
| <b>综合性实验</b>   |                                                                        |     |
| 实验二十五          | [Cr(NH <sub>3</sub> ) <sub>5</sub> Cl]Cl <sub>2</sub> 配合物的合成及组成分析..... | 265 |

附

ZD-3 型自动电位滴定仪测定含氯量的方  
法..... 271

# ·无机合成·

## 实验一 电 化 合 成

### 一、实验目的

(一) 了解电化合成的基本原理、特点以及影响电流效率的重要因素。

(二) 掌握阳极氧化制备含氧酸盐的方法和技能。

(三) 了解使用固体氧化物电极的重要意义和制作方法。

### 二、实验原理

借助于一种特殊的试剂—电子( $e$ )在电极上合成产品的方法或过程,称为电化合成。电化合成的主要特点是:第一,“电”是一种适用性特别宽广的氧化剂或还原剂。从最强的化学氧化剂氟到极强的还原剂钾等都能用电化学方法来制备。第二,“电子”是一种特别洁净的试剂,它不会引起任何杂质,所得产品的纯度较高,不致增加新的环境污染。第三,电化反应都是在反应器—电解电池(简称电池)内进行的,可以在常温和常压条件下完成,不需要特殊的附加设备。第四,电化反应的催化剂往往就是电极本身。例如,在电极上外加1伏的电压是一件轻而易举的事,但要使化学反应速度提高到相当于这1伏外加电压所增加的速度,则化学反应所需升高的温度就要达 $300^{\circ}\text{C}$ 。同样,这1伏电压若以负向接到可逆氢电极上,氢析出伴随着(2电子伏/摩尔)氢的自由能改变,相当于氢压力下降 $10^{33}$ 倍。要得到这样大的压力变化在化学反应过程中事实上是不可能的。但是电化学反应毕竟是一只“电老虎”,在电能还不太充裕的地方就不经济了。

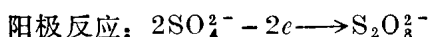
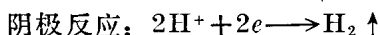
从产物在哪个电极上反应制得来看,可将电化合成分为阳极氧化合成和阴极还原合成。例如,电解制备 $\text{F}_2$ 、 $\text{KMnO}_4$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、

KIO<sub>3</sub>等,都是阳极氧化合成的产物;电化合成H<sub>2</sub>、NaOH、Na、Al、Ti时,它们都是在阴极上还原形成的。按电解时电解质的状态来分,电化合成可分为水溶液电化合成、非水溶液电化合成和熔融盐电化合成。此外,按学科类别而论,又分无机电化合成和有机电化合成。

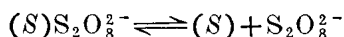
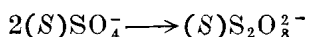
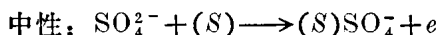
本实验是以水溶液为体系,通过阳极氧化制备过二硫酸钾和碘酸钾晶体。下面分别论述制备这两个产品的有关原理。

### (一) 过二硫酸钾的电化合成原理:

将KHSO<sub>4</sub>的水溶液通以直流电,其电极反应为:



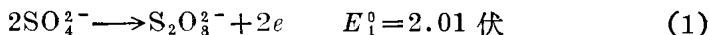
事实上,在阳极形成S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>的机理是较复杂的。一般认为在酸性溶液中最初可能是HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>直接放电;在中性溶液中是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>放电,且在电极上有中间吸附体形成:



其中(S)代表电极,(S)SO<sub>4</sub><sup>-</sup>和(S)S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>分别代表在电极上的中间吸附体。

最近又有报道,pH值对上述电极反应无影响,即否定了HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>直接放电的说法。因此,对S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>的电极形成机理目前尚无定论。

电解时,在阳极上会有如下两个反应:



从标准电极电势分析,E<sub>2</sub><sup>0</sup>比E<sub>1</sub><sup>0</sup>要小,似乎水的电解放氧反应应该首先发生,而且是主要的。但实际上,第一个反应是主要的,第二个反应作为副反应而存在。这是为什么呢?

标准电极电势E<sup>0</sup>是个平衡电位,只是在无电流通过时的一种

平衡状态。一旦通电解电,这种平衡态立即打破,电极发生“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。通常把某一电流密度下的实际电极电位( $\varphi_{\text{实}}$ )与平衡电位( $\varphi_{\text{平}}$ )间的差值  $\eta$  称为过电位(或超电位)。国际上曾统一规定,不论对阴极还是阳极,过电位均取正值。即:

阳极过电位:  $\eta_{+} = \varphi_{+ \text{实}} - \varphi_{+ \text{平}}$

阴极过电位:  $\eta_{-} = \varphi_{- \text{平}} - \varphi_{- \text{实}}$

因此,实际电解时的槽电压是:

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

( $\varphi_{+ \text{平}} - \varphi_{- \text{平}}$ ),即两电极的理论电极电位代数和,称理论分解电压;  
( $\eta_{+} + \eta_{-}$ ),即两电极的过电位之和,称过电压。事实上,实测“槽电压”除了上述两项之外,还要加一项( $RI$ ),即电流通过时,在溶液、金属导体和接触处的电阻( $R$ )造成的欧姆电压降,一般这一项可以设法降低得很小。

上述两个反应在阳极进行时,其阳极过电位多大呢?一般形成固体产物(例  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  晶体)时的过电位较小,而形成气体(例  $\text{O}_2$ )时的过电位较大。电解生成  $\text{O}_2$  时的过电位与哪些因素有关呢?

第一,氧气过电位与电极材料有关。如氧在  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ KOH}$  中,在不同阳极材料上的过电位如下:

| 阳极 | 过电位(伏) |
|----|--------|
| Ni | 0.87   |
| Cu | 0.84   |
| Ag | 1.14   |
| Pt | 1.38   |

如果我们选用Pt作阳极,则上述两个反应的实际电极电位是:

$$\varphi_{\text{S}_2\text{O}_8^{2-}} = 2.01 + 0 = 2.01 (\text{伏})$$

$$\varphi_{O_2} = 1.23 + 1.38 = 2.61 (\text{伏})$$

这样,在电解时, $\varphi_{O_2}$ 超过了 $\varphi_{S_2O_8^{2-}}$ ,即产生 $O_2$ 的反应变得难以进行了,析出 $K_2S_2O_8$ 的反应则可优先发生。也就是说,正是利用了氧在Pt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,只能是水的电解放出氧气( $H_2O \rightarrow O_2$ ),而不少物质在水中的阳极氧化便不能实现。这种选择使 $O_2$ 难于产生的电极材料从而提高其过电位,通常称为活化过电位。

第二,氧的过电位还与电流密度有关。通常过电位随电流密度的增加而增大。为了使 $K_2S_2O_8$ 最大限度地生成,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(通过单位面积的电流强度)。

$$\text{电流密度} = \frac{\text{电流强度}(I)}{\text{电极面积}(S)} (\text{A/cm}^2)$$

据此,要增大电流密度,应选用小的面积(用Pt丝作阳极),大的电流。一般用 $2.5 \text{ A/cm}^2$ 已足够。

第三,为了增大氧的过电位,应采用低温。降低温度,反应粒子的扩散和迁移速度变得更慢,这与电子的迁移和放电速度相比,差距更大,即更难趋于平衡。这种由于降低反应粒子的速度(或增大浓差)引起的过电位称为浓差过电位。

总之,为了抑制 $O_2$ 的产生,提高 $K_2S_2O_8$ 的产量,我们选择的电解条件:(1)Pt电极,(2)高的电流密度,(3)低温,(4)饱和的 $HSO_4^-$ 浓度等。但是在实际电解时,副反应 $O_2$ 的产生是不可避免的。

另外,如果阴极室和阳极室没有隔膜分开,阳极生成的产物有可能扩散到阴极去而被还原。在本实验中,则不必用隔膜分开,因为 $K_2S_2O_8$ 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。

由于副反应及产物扩散后的还原反应,电子的消耗不会全部用在主产品上,因此在电化合成中还要计算电流效率:

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

根据法拉第电解定律,电解合成产品的理论产量的计算为:

$$\text{理论产量} = \frac{It}{96500} \times \left( \frac{\text{产物分子量}}{\text{得失电子数}} \right)$$

## (二) 过氧化铅电极的制作和碘酸钾的电化合成原理:

在上述过二硫酸钾的电化合成中,阴、阳极都采用铂电极。由于铂是贵金属,价格昂贵,且不易获得。因此长期以来人们一直在探索新的不溶性阳极以替代铂电极。

用于生产和科研的电极材料多种多样。较典型的阳极材料是石墨以及铂等不溶性金属。除了石墨和金属外,不少固体氧化物也能作为较好的阳极材料。例如氯碱工业中,用钛基体上涂氧化钌( $\text{RuO}_2$ )的电极来代替石墨阳极,具有寿命长、电耗低、产量高等优点。在电化生产高氯酸、溴酸和碘酸及相应盐的工业中,用过氧化铅( $\text{PbO}_2$ )电极代替昂贵稀缺的铂电极和易磨损的石墨电极。过氧化铅电极有良好的化学稳定性,对氧化剂和某些强酸(如硫酸、硝酸等)有较强的惰性;它的氧析出电位相当高,仅稍次于铂;制造它的原料易得,造价低。 $\text{PbO}_2$ 电极的表面还有特异的催化作用,所以成为生产高碘酸及其盐必不可少的电极,这是铂电极所比不上的。这一特性,对将  $\text{Cr}(\text{III})$  氧化成  $\text{Cr}(\text{VI})$  以及某些有机基团的氧化也有同样的功效。在有机电化合成方面,用  $\text{PbO}_2$  电极生产异丁酸,不仅消除了有毒废液,而且成本也比化学合成法低得多。近年来,人们为开辟  $\text{PbO}_2$  电极的新用途作了许多研究,涉及环境保护、电冶金、选矿、电镀、防腐蚀、去除海生物附着和有机电化合成等方面。

制备氧化物电极的常用方法有两种:热分解法和电解法。热分解法制造  $\text{RuO}_2$  电极的过程大致是:将  $\text{RuCl}_3$  的醇溶液涂在钛基体上,在  $400^\circ\text{C}$  下烘烤一段时间。取出冷却后再涂溶液,然后再烘烤。这样重复操作多次,得到十几微米厚的氧化物涂层(由氧化

钉和氧化钛组成)。PbO<sub>2</sub> 电极的制造方法主要是电解法。本实验是用电解法制备 PbO<sub>2</sub> 电极,再用它来电化合成 KIO<sub>3</sub>。因此,作为无机电化合成方法来讲,此法是属于“二次”电化合成,有一定的理论研究和实用价值。

过氧化铅电极的制作有中性、酸性和碱性条件下进行电解,本实验选用的配方如下:

|                                                      |                             |
|------------------------------------------------------|-----------------------------|
| Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>                    | 200~400 克/升                 |
| Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O | 100~120 克/升                 |
| 平平加                                                  | 0.5~1 克/升                   |
| 温度                                                   | 60~70℃                      |
| 阳极电流密度                                               | 0.05~0.07 A/cm <sup>2</sup> |

阳极反应:  $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2e = \text{PbO}_2 \downarrow + 4\text{H}^+$

阴极反应:  $\text{Cu}^{2+} + 2e = \text{Cu} \downarrow$

阳极用石墨棒,在上面电沉积得到的 PbO<sub>2</sub> 有  $\alpha$ -和  $\beta$ -型两种形态。在酸性条件下,一般得到的是  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>,它是一种黑色紧密镀层。阴极用石墨或铜材料,在上面获得铜镀层。若电解液中不加硝酸铜,则 Pb<sup>2+</sup> 离子会在阴极上以絮状的形式沉积出来。这样,一方面 Pb<sup>2+</sup> 离子不能有效地沉积在阳极上,另一方面在溶液中絮状铅粒多了,会影响 PbO<sub>2</sub> 在阳极上沉积的均匀程度。“平平加”是一种非离子型表面活性剂,它的化学名称为烷基聚乙烯醚或聚氧乙烯脂肪醇醚,化学式为 RO-(CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-)<sub>n</sub>-H。型号较多,如平平加 A-型,平平加 O-型,平平加 C-型等。在本实验中用的是平平加 O-型。它的作用可使 PbO<sub>2</sub> 镀层气孔少、光滑、平整。

电解合成碘酸钾的电解液组成及电解条件为:

|                                               |             |
|-----------------------------------------------|-------------|
| KI                                            | 35 克/升      |
| K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | 2 克/升       |
| pH                                            | 7~9         |
| 温度                                            | 60~70℃      |
| 阳极                                            | 过氧化铅(石墨为基体) |

阴极

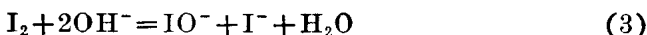
不锈钢

阳极电流密度

0.2 A/cm<sup>2</sup>

在阳极,碘离子氧化成碘酸根离子。在阴极放出氢气。电解液中加入重铬酸钾的目的是为了避免碘酸根离子在阴极还原。由于重铬酸根离子还原为三价铬,且在阴极生成一层铬氧化物的薄膜,防止了产物碘酸根离子与阴极的接触,因而防止了与氢原子的接触。

在阳极,碘离子被氧化的机理可能是:



保持溶液呈微碱性,有利于(2)、(3)的进行,因而提高了电流效率。碱性太强,氢氧根离子可能在阳极上放电,使电流效率下降。

电解停止后,蒸发浓缩电解液得碘酸钾晶体。重结晶后变为洁白晶体,符合试剂规格。

### 三、仪器和试剂

#### (一) 仪器:

直流电源;大试管;酸式滴定管;烧杯;普通试管;Pt 丝阳极(长2.7 厘米,直径0.70 毫米);Pt 片阴极(1.0×1.0 厘米<sup>2</sup>)。

石墨棒(直径约0.6 厘米);石墨片或铜片(1×7 厘米<sup>2</sup>);不锈钢片(1×7 厘米<sup>2</sup>);电磁搅拌器;砂皮纸;水浴锅。

#### (二) 试剂:

K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(C.P.); 浓 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(C.P.); 95% 乙醇(C.P.); 乙醚(C.P.); 0.1mol·L<sup>-1</sup>KI; 0.1mol·L<sup>-1</sup>MnSO<sub>4</sub>; 0.1mol·L<sup>-1</sup>Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>; 0.1mol·L<sup>-1</sup>AgNO<sub>3</sub>; 30%H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; 0.1mol·L<sup>-1</sup>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 标准溶液;KI(C.P.);1%淀粉指示液;碎冰。

Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(C.P.); Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O(C.P.); 平平加(O-型);

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{C.P.})$ 。

#### 四、实验步骤

##### (一) 过二硫酸钾的合成：

##### 1. 电解制备：

计算出要制备 30 克  $\text{KHSO}_4$  需要多少克  $\text{K}_2\text{SO}_4$  和浓硫酸 (98%) 多少毫升。将所需的浓硫酸慢慢倒入 100 毫升蒸馏水中，再加入所需的  $\text{K}_2\text{SO}_4$  晶体。待全部溶解后，将溶液冷至  $0^\circ\text{C}$  左右，达饱和(应有部分  $\text{KHSO}_4$  结晶出来)。将饱和溶液注入大试管中，如图 1-1 所示与直流电源连接。大烧杯为冰水浴。

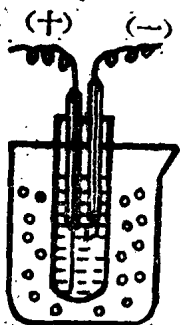


图 1-1 电解槽

计算出 Pt 丝阳极的表面积(长 2.7 厘米，直径 0.70 毫米)。以电流密度  $2.5\text{A}/\text{cm}^2$  的要求，算出应施加的电流强度。通直流电电解，时间为 1.5 小时。在电解期间，电流应保持恒定，冰水浴中应常补充冰。

电解结束后进行抽滤。晶体先用适量 95% 乙醇、后用乙醚洗涤。抽干后保存在干燥器中。干燥后称量。

##### 2. 含量分析：

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  产品中可能有什么可溶性杂质？

请设计一个分析步骤，测定产品中  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的百分含量。平行分析两个样品。

##### 3. 性质试验：

将一定量的自制  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  配成饱和溶液，与下列一些试剂进行试管反应，记录现象，写出反应方程式(注意反应条件：酸碱性介质、加热、催化剂等)。

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

用 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  代替  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  饱和溶液，作同样的性质试验，以作对比。

## (二) 过氧化铅电极制作和碘酸钾合成:

### 1. 电解制备过氧化铅电极:

用作阳极的石墨棒(直径约 0.6 厘米), 预先用砂皮纸打磨去除可能存在的油迹和其他杂质, 用自来水和蒸馏水冲洗干净, 然后与直流电源的正极相接。用作阴极的两片石墨或铜片也同样处理, 与直流电源的负极相连。电路中接入一只安培表用以控制电解电流。

在 250 毫升烧杯中, 称取 40 克  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  和 20 克  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , 用蒸馏水配制 200 毫升的电解液。向溶液中加入 0.2 克平加(O-型)。在此烧杯的正中, 挂上阳极; 在此阳极的两边对称挂置两片阴极。将此烧杯置于电磁搅拌器上。

根据阳极石墨棒浸在溶液中的高度和直径, 计算出表面积, 根据表面积将电解电流控制在  $0.05 \sim 0.07 \text{ A/cm}^2$  的范围内。溶液的温度一般以  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  为佳。电解过程中溶液要不断搅拌。通电 2 小时后停止电解。将镀上一层过氧化铅的石墨棒取出并洗净。

在电解过程中, 溶液的酸度会不断增加。因此, 电解一段时间(约 1.5 小时)后可添加一些一氧化铅或碳酸铅固体, 以中和电解过程中增加的酸度并补充铅离子, 否则会导致镀层的脆裂。电镀过程中, 如果硝酸铜快要耗尽, 也可适当补充一些。

### 2. 碘酸钾的合成:

用 150 毫升烧杯作电解槽。以 100 毫升蒸馏水溶解 3.5 克 KI 和 0.2 克  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 。用 KOH 稀溶液调整 pH 在 7~9。用水浴控制温度在  $60 \sim 70^\circ\text{C}$  (注意电解过程中会放热)。用自制的过氧化铅电极作阳极, 用一块不锈钢片作阴极。以阳极浸入溶液中的表面积, 控制电流密度在  $0.2 \text{ A/cm}^2$ 。注意, 阳极的引线夹子应与基体石墨接触, 不应直接与二氧化铅镀层接触, 否则由于接触电阻很高而发热, 使电极或引线烧坏。

小心观察电解过程中中间产物碘的生成。随时补充蒸发掉的