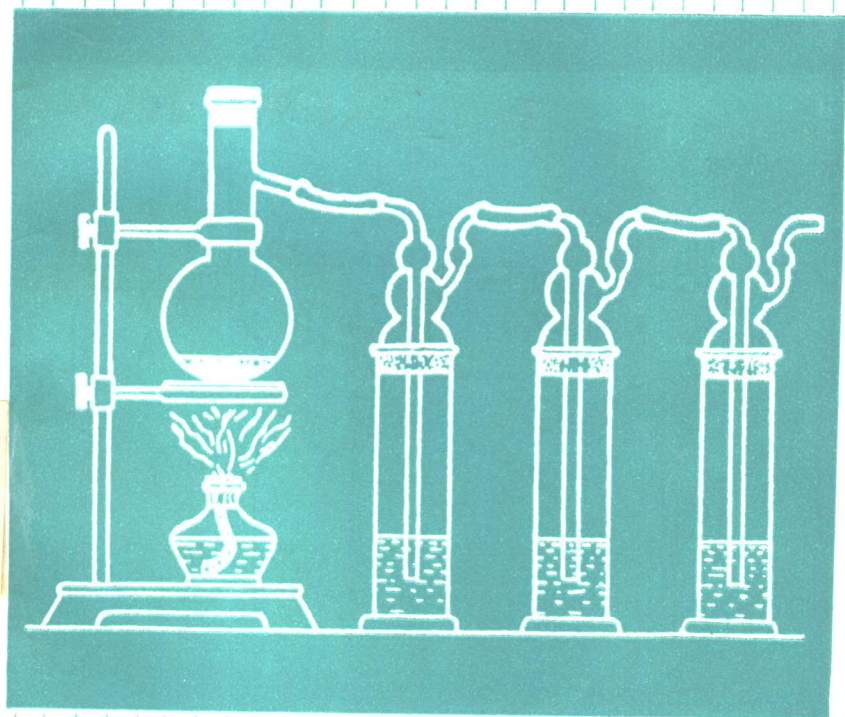


无机元素化学 实验现象剖析

黄佩丽 编



北京师范大学出版社

无机元素化学实验现象剖析

黄佩丽 编

北京师范大学出版社

内 容 简 介

本书是无机化学实验教学参考书,是作者多年教学实践的总结。作者以问答的形式对无机元素化学实验中许多较难解释的实验现象从化学反应原理、无机物的结构和性质、热力学和动力学等方面进行了较为详尽的解释和讨论。本书对帮助学生学会分析问题、解决问题的方法大有裨益,对刚从事无机化学教学的老师和中学教师是一本有实用价值的参考书。

无机元素化学实验现象剖析

黄佩丽 编

责任编辑:刘秀兰

北京师范大学出版社出版

新华书店总店科技发行所发行

北京师范大学印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/32 印张: 6.125 字数: 124千

1990年4月第1版 1990年4月第1次印刷

印数: 1—2 000

ISBN 7-303-00247-2/O·57

定 价: 1.35 元

前 言

本书是“无机化学实验”教学参考书，书中对无机元素化学实验中许多较难解释的实验现象，从无机反应原理、无机物的结构和性质、热力学、动力学等方面进行了较为详尽的解析和讨论。

在无机元素化学的实验中，有许多现象，往往得不到正确解释，似是而非，人云亦云的现象，屡见不鲜。编者在多年教学实践基础上，综合文献资料和实验事实，对这些问题进行了理论分析和阐明，注意把第一位的实验事实和理论融汇起来。例如， CoCl_2 溶液和碱作用最初有蓝色沉淀生成，逐渐变为粉红色，最后变为棕色。不少人甚至有的书上都认为蓝色是碱式盐，粉红色是 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，棕色是 $\text{Co}(\text{OH})_3$ 。其实，这是不确切的，经结构分析证明，蓝色和粉红色都是 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ，棕色是 $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 。又如， PbO_2 和浓 HCl 反应，溶液为黄色，人们常认为是产物氯气溶于其中。事实上，根据实验确证此黄色溶液为 $\text{H}_2[\text{PbCl}_4]$ (或 $\text{H}[\text{PbCl}_3]$)。又如，钒酸盐，钼酸盐与还原剂反应，现象复杂，变化多端，产物很难确证，本书分析了多变价元素钒、钼的反应条件与产物的关系。此外，还对 KClO_3 的制备条件，以及为什么不能由铜溶于 HNO_3 制无水 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 等问题，从动力学、结构上也进行了阐明。这些对于培养学生科学思维方法，分析解决问题的能力，掌握元素化合物的性质，无疑

将是十分有益的；对于从事无机化学教学的教师，也会从中得到有益的启示。

本书内容有：较难解释的实验现象解析；某些无机物合成条件的选择；无机反应条件和产物的关系；趣味演示实验介绍；某些特殊试剂的性能、配制和保存。例如，由钼酸盐制 MoS_3 时为什么会有颜色变化？制取 CuCl 时将 Cu 和 CuCl_2 的盐酸溶液加热至深棕色好，还是近于无色好？在硫酸酸性溶液中，氯酸根离子与氯离子、铬(Ⅲ)离子反应的产物；酸性卤酸盐与碘离子的反应速率；硫氰酸汞燃烧——黄色蛇；“化学温度计”实验；如何制备和保存硝普试剂 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ？等等。

本书紧密结合无机元素化学实验课程，按周期系元素族的顺序编排。内容较广，故可供大学化学系师生，中学教师，高中学生，化学实验工作者参考。本书为“无机化学规律初探”一书的姐妹篇。

本书内插图由北京师范大学化学系臧威威老师描绘。

由于编者水平有限，不当之处恳切希望读者批评指正。

编者 1987.10

目 录

1. 用氯气通入 KOH 溶液中制取 KClO_3 晶体时,为什么必须控制氯气过量,碱的浓度为30%,温度为 $343\sim 353\text{ K}$? (1)
2. 往 Br^- 、 I^- 离子的混合溶液中逐滴加入氯水,颜色有何变化? (3)
3. 为什么能用升华法提纯碘? 在升华时为什么还要加入碘化钾? (5)
4. 皮肤被液溴伤害或沾上了碘水,如何处置? (7)
5. 淀粉遇碘为什么变深蓝色? 用久置的淀粉液检验碘时为什么不是深蓝色,而是紫红色? (7)
6. 淀粉指示剂的变色条件 (9)
- *7. 碘在有机溶剂中的颜色为何不同? (10)
8. 在 KClO_3 溶液中加入 KI 溶液,加热并加入 $3\text{mol/L H}_2\text{SO}_4$ 酸化后,为什么有时会产生灰黑色的结晶状沉淀? 对溶液继续加热,为什么会变成黄棕色,继而又变成无色? (12)
9. 次氯酸盐与 KI 淀粉液的反应,为何有时见不到碘的蓝色? 应如何做才能使蓝色明显出现? (13)

10. 在实验室为什么不用 $K_2Cr_2O_7$ 而用 $KMnO_4$ 和浓盐酸作用制取大量氯气呢?
..... (14)
11. 在硫酸酸性溶液中, 氯酸根离子和氯离子、铬(Ⅲ)离子反应的产物。..... (15)
12. 酸性卤酸盐与碘离子的反应速率..... (18)
13. 高卤酸盐的氧化性有什么不同? (19)
14. 纯化学合成氟..... (22)
15. 卤素交换反应..... (24)
16. 用氯酸钾加少量催化剂制备氧气时, 可以选用哪些催化剂? (26)
17. 臭氧的制备和性质..... (29)
18. Na_2S 的纯制方法 (31)
19. H_2S 与 MnO_4^- 、 $Cr_2O_7^{2-}$ 、 Br_2 反应的产物
..... (33)
20. 往 Na_2S 和 Na_2CO_3 饱和溶液中通 SO_2 制 $Na_2S_2O_3$ 时, 为什么必须控制溶液的 $pH=7$? (34)
- * 21. 久置于空气中的硫化钠为什么会变黄? ... (35)
22. 如何制取多硫化氢? (37)
23. 氯和氨的反应产物..... (38)
24. 硝酸与活泼金属作用能产生氢气吗? (39)
25. 为什么稀 HNO_2 能使淀粉 KI 液变蓝, 而稀 HNO_3 却不能? (41)
26. 硝酸盐热分解产物是否与分解温度有矛盾? (42)

27. NO_3^- 和 NO_2^- 都能与 $\text{Fe}(\text{I})$ 形成“棕色环”吗? (45)
28. 白磷与 KOH 溶液煮沸时, 为什么放出的气体遇到空气就自燃, 怎样避免此种现象的产生? (46)
29. 有何种简便方法可判断红磷在空气中已被氧化? (47)
30. 白磷中毒或手沾白磷, 应如何紧急处置? (47)
31. 由水化五氧化二磷制磷酸时, 为什么冷水、热水的产物不同? (48)
32. 怎样做好 “ $\text{AsO}_3^{3-} + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{AsO}_4^{3-} + 2\text{I}^- + 2\text{H}^+$ ” 平衡移动实验? (50)
33. 由 As_2O_3 制 As_2S_3 时为什么必须用浓盐酸酸化? (52)
- * 34. Na_3AsO_4 和 H_2S 作用生成 As_2S_5 还是 As_2S_3 ? (54)
35. 用 Ag^+ 离子检定 AsO_3^{3-} 离子时应注意什么? (55)
36. 五氧化二锑与锑酸 (56)
37. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 水解平衡的实验效果如何提高? (58)
38. NaBiO_3 和酸性 MnSO_4 溶液反应过程中产生的气体是什么? (60)
39. 从溶液中制备碳酸盐和碱式碳酸盐的条件 (61)

40. “化学花园”的形成…………… (64)
41. 如何制硅酸凝胶? …………… (67)
42. 镁还原二氧化硅制硅…………… (69)
43. 有时 SnCl_2 水解产生的白色沉淀在盐酸中
不能全部溶解, 为什么? …………… (71)
44. 如何用电极电势说明 PbO_2 在硫酸或硝酸
介质中氧化 Mn^{2+} 离子的反应? …………… (72)
45. 铅与酸的反应…………… (73)
46. 浓 HCl 和 PbO_2 反应, 溶液为什么是黄
色? …………… (75)
47. 明矾水解生成的沉淀, 为何用水洗涤不能
除去 SO_4^{2-} 离子? …………… (76)
48. 如何提高 Al_2O_3 色层分离 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 和 MnO_4^-
离子的效果? …………… (77)
49. 怎样做好碱土金属氢氧化物溶解度比较的
实验? …………… (79)
50. 金属钠在空气中燃烧的产物是什么? …… (81)
51. 碱金属的焰色反应…………… (81)
52. 碱金属液氨溶液的蓝色会消失吗? …… (82)
53. 提纯 NaCl 时, 为什么不能一次将 BaCl_2
和 Na_2CO_3 同时加入溶液中, 以达到除去
 SO_4^{2-} 、 Ba^{2+} 等杂质? …………… (85)
54. $\text{Cu}(\text{I})$ 与 I^- 、 CN^- 、 SCN^- 离子的反应
…………… (86)
55. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的制取…………… (89)
56. 如何证明氢气还原 CuO 所得红色粉末不

- 是 Cu_2O 而是 Cu ? (89)
57. 制取 CuCl 时, 将 Cu 和 CuCl_2 的盐酸溶液加热至深棕色好, 还是近于无色为好? (90)
58. 铜与浓硫酸反应的产物 (93)
59. 为什么不能用铜溶于硝酸制无水 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$? (94)
- *60. 固态的 CuCl_2 、 CuCl_2 的稀溶液及浓溶液的颜色为何各不相同? (96)
61. 用葡萄糖还原碱性铜 (I) 酸盐溶液时, 为什么有时所得红色沉淀不溶于稀硫酸? (98)
62. AgI 与氨水反应吗? (98)
63. 如何制漂亮的银镜? (99)
64. $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 与 AgNO_3 作用能得到过氧化银吗? (101)
65. 为什么 ZnO 、 CdO 冷却与加热时颜色不同? (102)
66. CdS 属不溶于稀酸的硫化物, 为什么会溶于 2mol/L 盐酸溶液? (103)
67. HgS 溶于热、浓 HNO_3 和热、浓 HCl 吗? (104)
- *68. HgCl_2 和 H_2S 作用时的颜色变化过程 (104)
69. HgI_2 的同质异晶现象 (105)
70. $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 和强碱作用能制得 $\text{Hg}_2(\text{OH})_2$ 或 Hg_2O 吗? (106)

71. 为什么往 $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ 溶液中加入少量 KI 得到的 Hg_2I_2 不是黄色而是绿色? 当加入过量 KI 时绿色又消失变为黑色? (107)
72. 何谓汞齐? 为什么钠汞齐有时是固体, 有时是液体? (108)
73. 汞 (I) 与氨的反应 (109)
74. 硫氰酸汞的燃烧——“黄色蛇” (111)
- *75. 钒的颜色 (113)
76. 钒 (V) 和锌作用的颜色变化 (115)
77. 钛酰离子 (TiO^{2+}) 和钒酰离子 (VO_2^+) 的鉴别 (116)
78. 用 KNO_3 氧化 Cr_2O_3 制 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 时, 为什么用硫酸酸化得不到橙红色的 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 离子溶液? (118)
79. 用 KClO_3 氧化铬铁矿制重铬酸钾 (120)
80. 酸性 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 NaNO_2 反应过程中, 为什么会有红色出现? (122)
81. 铬钾矾溶液为什么加热时变为绿色, 冷却时又变为暗紫色? (124)
82. 铬的过氧化物 (126)
- *83. $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 与 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的颜色 (128)
- *84. 为什么无水 CrCl_3 不溶于水, 而当有微量 $\text{Cr}(\text{I})$ 或 $\text{Sn}(\text{I})$ 存在时就很易溶于水? (129)
85. $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 是什么颜色的? 溶于稀酸吗?

- (132)
86. MnO_2 与浓 H_2SO_4 反应过程中, 有时会
产生紫红色或绿色, 为什么? (132)
87. 锰的氧化态 (134)
88. 如何保存硝普试剂 $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot$
 $2\text{H}_2\text{O}$? (135)
89. Fe^{2+} 和碱反应生成的蓝绿色沉淀为何物?
如何制纯 $\text{Fe}(\text{OH})_2$? (136)
90. Fe^{3+} 离子与 SCN^- 离子的反应 (138)
- *91. 三价水合铁离子是棕黄色的吗? (140)
- *92. $\text{Fe}(\text{III})$ 离子与 S^{2-} 离子作用的产物是什
么? (142)
93. 铁铵矾的显色反应——“魔术水” (143)
94. $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 的制取 (144)
95. CoS 、 NiS 溶于稀酸吗? (146)
96. $\text{Co}(\text{I})$ 八面体和四面体络离子的颜色 (147)
97. $\text{Co}(\text{I})$ 的水、氨、氰根络离子的稳定性
为何不同? (148)
98. CoCl_2 溶液和碱作用最初有蓝色沉淀生
成, 逐渐转变为粉色, 最后变为棕色。
有人说: “蓝色的是碱式盐, 粉色的是
 $\text{Co}(\text{OH})_2$, 棕色的是 $\text{Co}(\text{OH})_3$ ” 对吗?
..... (151)
99. 氯化钴 (I) 氨络合物在空气中被氧化的
产物是什么? (153)
100. 由金属镍与硫酸作用制 $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

时为什么要加入硝酸?	(154)
101. 由钼酸盐制 MoS_3 时的颜色变化	(156)
102. 怎样配制无色透明的钼酸铵溶液?	(158)
103. 酸性钼酸盐与还原剂作用的产物	(159)
104. 加热分解偏钒酸铵、钼酸铵分别制取相应高价氧化物时, 为什么会有一系列的颜色变化?	(161)
105. 钼酸铵的组成	(162)
106. CrO_3 与 MoO_3 、 WO_3 性质比较	(164)
107. 如何从水溶液中离析化合物?	(166)
108. 水催化的燃烧反应	(169)
109. “化学温度计”实验	(171)
110. 颜色与混合氧化态	(173)
111. 氯气、二氧化硫和木炭都能使品红溶液褪色, 其褪色原因相同吗?	(174)
112. 酚酞指示剂在浓碱和浓酸中的颜色	(175)
113. 如何正确使用白金器皿?	(179)
114. 特殊试剂	(180)
115. 主要气体的制法和性质	(181)
参考文献	

1. 用氯气通入 KOH 溶液中制取 KClO_3 晶体时，为什么必须控制氯气过量，碱的浓度为 30%，温度为 343~353K？

在实验室中制取少量的 KClO_3 ，常用氯气直接通入热、浓碱液中制得 KClO_3 ：



分析这反应的实质是 Cl_2 在水中发生歧化反应，可形成 HClO ，当 HClO 受热亦发生歧化反应：

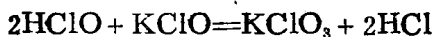


加入碱，此反应即为 KClO 的歧化反应：

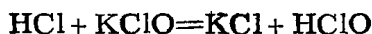


反应(3)是制备 KClO_3 的主要反应， KClO 转化为 KClO_3 的反应要求一定的条件：

(1) 氯气的量 通氯气必须过量是此转化反应的关键。在反应开始时，最初产物是次氯酸盐，当有过量氯气时能促进其转化。从反应机理来看，这是由于过量的氯气使部分次氯酸盐转变为次氯酸，当一有次氯酸存在时，氯酸盐便迅速产生，实际上反应物种为 HClO ，其作用为：



此时形成的 HCl 仍可释放出一定量的 HClO ：



次氯酸能氧化次氯酸盐生成更多的氯酸盐，这过程能连续不断地进行，直至反应完全。在此实验中如何判别反应的终点

呢？当我们仔细观察会发现，当通氯气一段时间（约30分钟）后，溶液骤然冒出大量小气泡（如同沸腾一样），同时，溶液的颜色由黄色变无色时，即可停止加热。这是因为在反应开始阶段由于氯气溶解于KOH中而显黄色，随着以上反应的进行，溶液中生成 ClO_3^- 及 Cl^- 离子多了，所以在溶液上方空间变黄后，溶液有一个由黄色变无色的转变，无色是容易观察，易于掌握的反应终点。冷却溶液即有鳞片状 KClO_3 晶体析出。

(2) 碱的浓度 碱的浓度对 KClO_3 形成的影响很大。一定浓度下，产量最大，浓度过大产量又下降，以至产物停止生成，而产生 O_2 和相应的 KCl （为 KClO 的分解），由图1可明显看出碱的浓度对氯酸盐产量的影响。同时，可

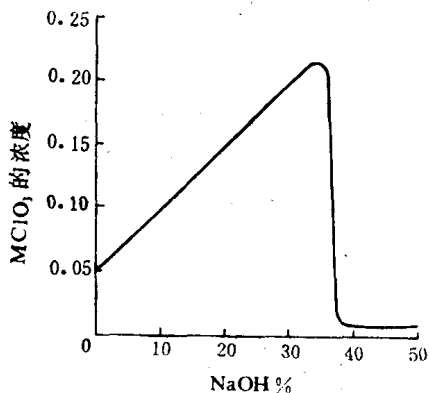


图1 NaOH对 MClO_3 产量影响

溶性碱也可以促进次氯酸盐分解为氯化物和氧气。碱的浓度越大，分解得越严重，如图2所示。所以碱的浓度太大对 KClO 转化为 KClO_3 极为不利，从实验结果看，一般控制在30%最为适宜。

(3) 反应温度

此反应温度应严格控制在343~353K间进行，水浴控制温度不超过353K，否则次氯酸盐要分解，同时又由于此反应为放热反应：



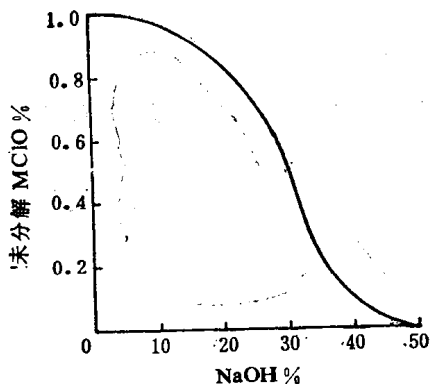


图2 碱对 MClO 分解的影响

温度太高不利于转化。

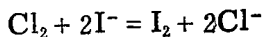
综上所述，欲制得 KClO_3 晶体，必须严格控制这三个条件，缺少其中任一条件，都可导致实验的失败，得不到 KClO_3 晶体。

2. 往 Br^- 、 I^- 离子的混合溶液中逐滴加入氯水，颜色有何变化？

在 Br^- 、 I^- 离子的混合溶液中加入氯水，加入 CCl_4 可以观察到在 CCl_4 层中颜色将发生如下的变化：

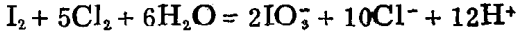
紫色 → 无色 → 棕色 → 浅黄色（或无色） → 无色
 这些颜色的变化反映了在混合溶液中发生了一系列化学反应：

(1) 当在混合溶液中加入几滴氯水，发生了氯首先氧化 I^- 离子为单质碘的反应：



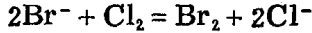
I_2 溶于 CCl_4 层而呈现紫色。

(2) 继续滴入几滴氯水，则紫色消失，这是由于 Cl_2 将 I_2 氧化为碘酸：

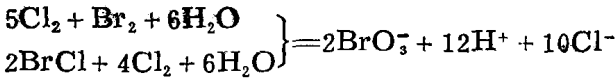
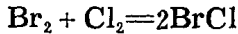


碘酸为无色，故紫色消失而呈无色。

(3) 再继续滴入几滴氯水，此时氯将溶液中的 Br^- 氧化为 Br_2 ，溶液的 CCl_4 层中出现棕色：



(4) 继续加入过量氯水时，溶液变为浅黄色，生成了 BrCl （或变为无色，生成 HBrO ），若大过量地加入氯水，则生成无色的溴酸。其反应式如下：



反应过程中浅黄色 BrCl 的生成，从标准电极电位来看是很清楚的：

$$E^\circ_{\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = 1.35, \quad E^\circ_{\text{BrCl}/\text{Br}_2} = 1.2$$

BrCl 是卤素互化物，它的存在与条件有关，它很不稳定要水解，故时间稍长黄色会消色，生成次溴酸，同时加入氯水的量也很重要，多加氯水，则 BrCl 能进一步被氧化生成溴酸，也观察不到浅黄色。

由此可见， Cl_2 水和 Br^- 、 I^- 离子混合溶液的反应是很复杂的，在实验时必须逐滴加入 Cl_2 水才能观察到这一系列颜色变化过程，若迅速加入大过量氯水便观察不到，见到的是最终的无色溶液。