

基础化学实验

JICHU HUAXUE SHIYAN

● 东华大学化学化工学院基础化学编写组 编著



东华大学出版社

基础化学实验

(第二版)

东华大学化学化工学院

基础化学实验编写组

东华大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验/东华大学化学化工学院基础化学编写组编著.—2版.—上海:
东华大学出版社,2011.1

ISBN 978-7-81111-840-7

I. ①基… II. ①东… III. ①化学实验—高等学校—教材 IV. ①06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2011)第 007074 号

责任编辑 竺海娟

封面设计 李 博

基础化学实验(第二版)

东华大学化学化工学院基础化学编写组 编著

东华大学出版社出版

上海市延安西路 1882 号

邮政编码:200051 电话:(021)62193056

电子邮箱:jiuding.zhu@gmail.com

新华书店上海发行所发行 常熟大宏印刷有限公司印刷

2011年2月第2版 2011年2月第1次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:22 字数:550千字

ISBN 978-7-81111-840-7/O·006

定价:42.00元

前 言

化学是一门实验科学,无论是从化学研究的目的:了解物质的结构、性质及其变化;还是从其应用:制备特种材料,利用化学性质和化学变化为生产和生活服务来讲,脱离了实验都将一无所成。

基础化学实验的首要的目的在于“基本训练”,让同学们掌握基本技术,为进一步学习后续课程打下基础。不要把“基础实验”与“科研论文”目的混淆了。不能要求刚学步的孩子立刻学“百米赛跑”或“撑杆跳高”;所以不要把实验内容简单地划分为“定性实验”和“定量实验”,或者认为是“验证理论课内容”;重要的是学会“基本技能”。

“定性实验”和“定量实验”对于学习化学都是需要的,也是不可截然分开的。没有定性知识当然谈不上定量。问题是怎样利用这些知识。大家都知道食盐溶于水,这是常识,而且在多数有机物中它不溶解。纺织品的涂层常有一缺陷:不透气,以前有一种采用针打孔使其透气的方法,现在有一种方法就是把食盐做成细粉,均匀分散在有机涂层剂中,涂层后再用水洗去食盐就留下微孔透气了。所以不要误认为定性知识没有用,如果不知道氯化钠溶于水,当然也谈不上讨论它的溶解度是多少。

“传统基础实验”和“近代实验”也各有长处。“传统基础实验”经过多少年的锤炼,是经典的,在教学中已证明对训练同学动手能力是有效的。“近代实验”能体现科学发展的需要,但对设备(从而对实验室经费)要求有较大的投入。在可能条件下,开发一些较新的实验是必须的。

化学实验和物理实验不同,物理实验仪器可反复使用,平常消耗少,而化学实验药品消耗大。所以同学们应珍惜每次实验机会,从有限的实验中获得较大的收获。

科学研究必须老老实实,实事求是,不得弄虚作假。进实验室前应对实验内容作预习,根据实验要求写出预习报告。不能像进中药铺,对着讲义“照方配药”。在实验中要勤看勤问多动手,一个实验下来,各人收获常不一样。仔细观察每个现象,不懂多问。实验结束要认真总结,把实验的结果和结论写在实验报告上。在实验报告中除了有实验目的、实验原理、实验步骤和实验结果或结论外,要逐渐培养起对实验结果分析讨论的习惯,提出自己的见解,为以后写作科研论文打下基础。

东华大学开设“无机,分析,有机,物化”四门化学实验课程已有多年历史,这本基础化学实验教材是在1976年以后历年实验讲义基础上组织广大任课教师修改、编写而成的。在编写和出版工作中得到东华大学出版社和化工学院的大力支持,对此我们表示衷心的感谢。

目 录

前 言	(I)
-----------	-------

无机化学实验

实验 A-1	无机化学实验基本操作	(1)
实验 A-2	非金属元素化学	(5)
实验 A-3	氯、溴、碘的化合物	(10)
实验 A-4	氧、硫、氮、磷	(15)
实验 A-5	金属元素化学	(21)
实验 A-6	铁、钴、镍	(25)
实验 A-7	化学反应焓变的测定	(29)
实验 A-8	醋酸电离常数的测定	(34)
实验 A-9	硫酸铜的提纯	(36)
实验 A-10	硫酸亚铁铵的制备	(38)
实验 A-11	磷酸二氢钠与磷酸氢二钠的制备	(41)
实验 A-12	钴(III)氨氯化物的制备和性质分析	(43)
实验 A-13	实验练习题(电解质在水溶液中的电离平衡)	(51)
实验 A-14	三草酸合铁(III)酸钾的制备	(61)
实验 A-15	电解质在水溶液中的离子平衡	(64)
实验 A-16	锡、铅、铋、铊	(69)
实验 A-17	磁化率的测定	(74)
实验 A-18	DDS - 11A 型电导率仪使用说明	(80)
实验 A-19	铁(III)离子与磺基水杨酸配合物的组成和稳定常数的测定	(82)

分析化学实验

实验 B-1	酸碱标准溶液的配制和浓度的比较	(86)
实验 B-2	醋酸溶液浓度的测定	(89)
实验 B-3	碱液中 NaOH 和 Na ₂ CO ₃ 含量的测定	(92)
实验 B-4	混合碱的分析	(96)
实验 B-5	铵盐中氨的测定(甲醛法)	(99)
实验 B-6	EDTA 配位滴定法测定水硬度	(101)
实验 B-7	铅、铋混合液中铅和铋的连续测定(络合滴定法)	(104)
实验 B-8	过氧化氢含量的测定	(107)

实验 B-9	铜盐中铜的测定	(111)
实验 B-10	可溶性硫酸盐中含硫量的测定	(115)
实验 B-11	电位滴定法测定亚铁盐的含量	(118)
实验 B-12	水中微量氟离子的测定——离子选择性电极法	(121)
实验 B-13	电导法分析水质和混合酸的含量	(124)
实验 B-14	水中微量铁的目视比色测定	(127)
实验 B-15	邻菲罗啉分光光度法测定铁	(130)
实验 B-16	混合液中 KMnO_4 和 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 浓度的测定	(133)
实验 B-17	莫尔(Mohr)法测定可溶性氯化物中氯含量	(137)
实验 B-18	可溶性硫酸盐总量的离子交换法测定	(139)
实验 B-19	混合染料的薄层色谱分离和鉴定	(141)
实验 B-20	无机离子的纸上色谱分离和检出	(144)
实验 B-21	苯系物的气相色谱分析	(147)
实验 B-22	气相色谱中 $H-u$ 曲线的绘制	(150)
实验 B-23	定量校正因子的测定	(153)
实验 B-24	邻二甲苯中杂质的气相色谱分析	(155)
实验 B-25	高效液相色谱柱效能的测定	(159)
实验 B-26	利用紫外吸收光谱检查物质的纯度	(161)
实验 B-27	紫外分光光度法测定微量硝酸钾	(163)

物理化学实验

实验 C-1	恒温技术	(165)
实验 C-2	恒温技术与黏度测定	(169)
实验 C-3	凝固点降低法测分子量	(172)
实验 C-4	液体的饱和蒸汽压测定	(180)
实验 C-5	二元液系平衡相图	(186)
实验 C-6	二元液固平衡相图	(192)
实验 C-7	电导率法测醋酸电离常数	(196)
实验 C-8	电动势测定与应用	(199)
实验 C-9	色谱法测定无限稀活度系数	(206)
实验 C-10	过氧化氢催化分解(一级反应)	(210)
实验 C-11	乙酸乙酯皂化反应速率常数测定	(214)
实验 C-12	最大泡压法测定溶液的表面张力	(219)
实验 C-13	滴重法测定液体的表面张力	(224)
实验 C-14	溶液中的等温吸附	(230)
实验 C-15	差热分析	(235)
实验 C-16	热重分析	(242)
实验 C-17	燃烧热测定(热敏电阻及气体钢瓶使用)	(246)

实验 C-18	固相化学反应法制备纳米氧化锌及其光催化性能测试	(252)
实验 C-19	电动势法测定化学反应的 $\Delta_r G_m$ 、 $\Delta_r H_m$ 和 $\Delta_r S_m$	(257)
实验 C-20	电位-pH 曲线的测定	(260)
实验 C-21	饱和蒸气压、沸点和活度的测定	(263)
实验误差分析		(266)

有机化学实验

实验 D-1	煤气灯的使用及玻璃管(棒)和滴管的制作	(269)
实验 D-2	蒸馏和分馏	(274)
实验 D-3	重结晶	(278)
实验 D-4	熔点的测定	(283)
实验 D-5	水蒸气蒸馏	(288)
实验 D-6	减压蒸馏	(292)
实验 D-7	从茶叶中提取咖啡因	(298)
实验 D-8	乙酸正丁酯	(301)
实验 D-9	芳香族硝基化合物的制备——对硝基苯胺的制备	(303)
实验 D-10	正溴丁烷	(306)
实验 D-11	苯甲醇和苯甲酸的制备——Cannizzaro 反应	(309)
实验 D-12	邻苯甲酰苯甲酸和蒽醌的制备	(311)
实验 D-13	呋喃与马来酸酐的环加成	(314)
实验 D-14	2-甲基-2-己醇	(316)
实验 D-15	香豆素-3-羧酸	(319)
实验 D-16	染料的制备及染色	(322)
实验 D-17	苯佐卡因(Benzocaine)的合成	(326)
Experiment D-18	Preparation of Acetamide	(329)
实验 D-19	常用溶剂的纯化处理	(331)

常用分析仪器简介

气相色谱仪	(334)
红外分光光度计	(337)
双光束紫外可见分光光度计	(340)

无机化学实验

实验 A-1 无机化学实验基本操作

实验目的

1. 认识无机化学实验的常用仪器。
2. 了解煤气灯的构造,并学会正确使用。
3. 练习蒸发浓缩结晶、减压过滤、离心分离等基本操作。

实验要求

1. 实验前先观看《无机化学实验基本操作》有关内容的电视录像片。
2. 按照每组发给的仪器清单,检查、认识各种常用仪器。如发现有短缺或破损应立即向实验室工作人员补足或调换。
3. 煤气灯的使用
 - (1) 点燃煤气灯。
 - (2) 观察黄色火焰的形成。
 - (3) 调节至正常火焰,观察三层正常火焰的颜色。
 - (4) 关闭煤气等开关。

仪器与试剂

仪器:离心机(公用) 离心试管 布氏漏斗 吸滤瓶

药品: BaCl_2 (0.1 mol/L) K_2CrO_4 (0.1 mol/L) CuSO_4 (饱和,pH为1~2)

材料:滤纸

实验内容

1. 蒸发结晶及减压过滤

取 20 mL 饱和 CuSO_4 溶液倒入蒸发皿内,然后加热蒸发(溶液沸腾后改用小火蒸发),当浓缩至液面出现一层晶膜时,即停止加热,切不可将溶液蒸干,然后冷却至室温,抽滤,取

出 CuSO_4 晶体。

2. 离心分离

往离心管中加入 2 mL 0.1 mol/L BaCl_2 溶液, 再加入 6~7 滴 0.1 mol/L K_2CrO_4 溶液, 搅拌使其反应, 然后离心沉降, 最后用滴管把沉淀和清液分开。

思考题

1. 怎样正确使用煤气灯?
2. “侵入火焰”是怎样发生的? 如何避免和处理?
3. CuSO_4 溶液浓缩时为什么不能蒸干?
4. 使用离心机时要注意些什么?

【附录】 (1) 煤气灯的使用

煤气灯的试样不一, 常用的一种构造如图 A-1.1 所示。灯管向下旋转可以关闭空气入口; 螺旋向外旋转可以开煤气入口。

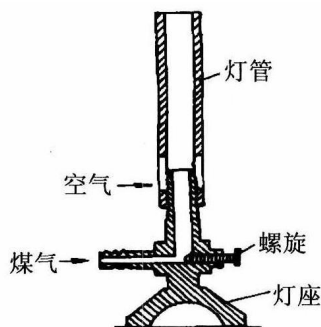


图 A-1.1 煤气灯

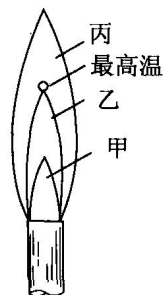


图 A-1.2 正常火焰各部分温度高低

当煤气完全燃烧时, 正常火焰可以分为三个锥形区域如图 A-1.2 所示。其性质列于表 A-1.1。

表 A-1.1 正常火焰各区域的性质

区域	名称	温度	燃烧反应
甲	焰心	最低	煤气和空气混合, 未燃烧
乙	还原焰 (内焰)	较高	燃烧不完全。由于煤气分解为含碳的产物, 这部分火焰具有还原型
丙	氧化焰(外焰)	最高	燃烧完全。由于有过剩的氧气, 这部分火焰具有氧化性

实验中一般都用氧化焰加热。温度高低可由调节火焰的大小来控制。

点燃煤气灯的具体步骤如下:先向下旋转灯管把通气口关小,划着火柴,打开煤气龙头,在接近灯管口处,把煤气点着,然后向上旋转灯管,调节空气进入量至火焰为正常火焰。

如果煤气和空气的进入量调节得不合适,会发生不正常火焰。

当火焰脱离金属灯管的关口而临空燃烧产生临空火焰时,说明空气的进入量太大或煤气和空气的进入量都很大,需要重新调节。一般可将煤气开关开小一点,或将空气进入量调小一些。

有时煤气在金属灯管内燃烧,在管内有细长火焰,并常常带绿色(如灯管是铜的),并听到一种“嘘唏”的声响,这种火焰称为侵入火焰。这是在空气的进入量较大,而煤气的进入量很小或者中途煤气供应突然减少时发生的。侵入火焰常使金属灯管烧的很热,并有未燃烧完全的煤气臭。如果发生这种现象,应立即将煤气关闭,重新进行调节。此时灯管一般很烫,调节时应防止烫伤手指。

使用煤气灯时应注意的事项:

由于煤气中含有窒息性的有毒气体 CO,且当煤气和空气混合到一定比例时,遇火源即可发生爆炸。所以不用时,一定要注意把煤气龙头关紧;点燃时一定要先划着火柴,再打开煤气龙头;离开实验室时再检查一下开关是否关好!

【附录】 (2) 离心分离法

少量溶液与沉淀的混合物可用离心分离机进行分离代替过滤,操作过程简单而迅速。

离心机是实验室固液分离的常用设备外形有圆筒形和方形等多种。由一电机带动,按其转速可分为普通、高速和超速等,常规的为 $4000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,而超速离心机每分钟可达数万至十万转。离心机中一般可同时放入 6 支或 8 支离心试管,且要求对称放置。传统的离心机外形为圆形,现多为方形(见图 A-1.3)。

下面介绍常用离心机的使用方法。

(1) 开启电源开关。

(2) 将转速旋钮调为零。

(3) 打开盖子,将离心试管放入其中,离心试管 1 时间调节按钮 2 车速调节 3 电源开关内盛放溶液的量不能超过其容积体积的 $\frac{2}{3}$,离心机的转动必须保持平衡,若仅离心一个样品,则在其对称的位置放一个盛有等体积水的离心试管。并盖好盖子。

(4) 选择离心时间,结晶形的离心时间为 $1 \sim 2 \text{ min}$,无定形的离心时间为 $5 \sim 10 \text{ min}$ 。

(5) 调节转速旋钮,使离心机转速由小到大。结晶形的紧密沉淀一般为 $1000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,无定形的疏松沉淀,以 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜。

(6) 停止离心时,应逐档减速,待其自然减速至停止。

(7) 离心机停止后,如果转速旋钮不在最低档,将其调到最小。

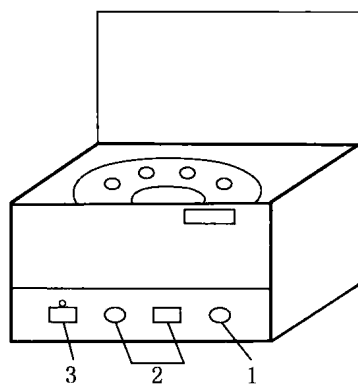


图 A-1.3 离心机示意图

(8) 离心完毕,关闭电源,打开盖子,取出离心管,并盖好盖子。

注意事项:

- (1) 离心机的转动必须保持平衡。
- (2) 运转时如发生反常的振动或响声,应立即停机,查明原因。
- (3) 不可用普通试管进行离心操作,而必须使用离心试管。
- (4) 不可用手按住离心机的轴强制其停下,以免损坏离心机或伤害。

离心分离操作完毕后,从套管中取出离心试管。再取一滴管,先捏紧其橡皮头,然后插入离心试管中,插入的深度以尖端不接触沉淀为限(参见图 A-1.4)。然后慢慢放松捏紧的橡皮头,吸出溶液,并移至另一容器中。这样反复数次,尽可能把溶液移去,留下沉淀。最后可根据实验需要,留舍溶液或沉淀。

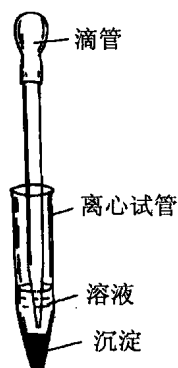


图 A-1.4 用滴管吸去沉淀上的溶液

实验 A-2 非金属元素化学

实验目的

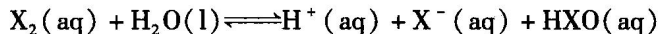
1. 了解卤素单质和最高、最低及中间氧化值化合物的氧化还原性。
2. 了解某些金属离子的氢氧化物的酸碱性。
3. 了解某些金属氯化物与水的作用。

实验原理

1. 卤素单质和最高、最低及中间氧化值化合物的氧化还原性

(1) 卤素单质的氧化还原性及歧化反应

Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等卤素单质与水反应并存在下列平衡:



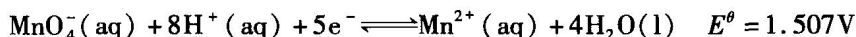
反应物 X_2 表示 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 等卤素单质, 主要表现为氧化性。但在此反应中, 既是氧化剂, 又是还原剂。类似这样的反应称为歧化反应。上述平衡常数的表达式为

$$K^\theta = \frac{\{C_{\text{H}^+}^{\text{aq}}/C^\theta\} \{C_{\text{X}^-}^{\text{aq}}/C^\theta\} \{C_{\text{HXO}}^{\text{aq}}/C^\theta\}}{C_{\text{X}_2}^{\text{aq}}/C^\theta}$$

上述歧化反应的进行程度与溶液的 pH 值有关。在溶液中加入酸能抑制卤素单质的歧化反应, 加碱则能促进其歧化反应的进行。其中 $K_{(\text{Cl}_2)}^\theta$ 为 4.2×10^{-4} , $K_{(\text{Br}_2)}^\theta$ 为 7.21×10^{-9} , $K_{(\text{I}_2)}^\theta$ 为 2.0×10^{-13} 。

(2) 最高氧化值化合物的氧化性

对于同一元素不同氧化值的化合物来说, 最高氧化值的化合物只可能有氧化性。例: 高锰酸钾, 其氧化性随介质酸度的降低而减弱, 且在不同介质中其还原产物也有所不同。在酸性介质中, MnO_4^- 能被还原为无色或浅红色的 Mn^{2+} , 其电极反应为



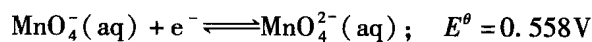
$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}} = E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{Mn}^{2+}}}^\theta + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{\{C_{\text{MnO}_4^-}/C^\theta\} \{C_{\text{H}^+}/C^\theta\}^8}{C_{\text{Mn}^{2+}}/C^\theta}$$

在中性或碱性介质中, MnO_4^- 能被还原为褐色或黄褐色的二氧化锰沉淀, 其电极反应为



$$E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{MnO}_2}} = E_{\frac{\text{MnO}_4^-}{\text{MnO}_2}}^\theta + \frac{0.0592}{5} \lg \frac{(C_{\text{MnO}_4^-}/C^\theta)}{(C_{\text{OH}^-}/C^\theta)^4}$$

在强碱性介质中, MnO_4^- 则可被还原为绿色的 MnO_4^{2-} , 其电极反应为



$$E_{(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})} = E_{(\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_4^{2-})}^\theta + 0.0592 \lg \frac{\{C_{\text{MnO}_4^-}/C^\theta\}}{\{C_{\text{MnO}_4^{2-}}/C^\theta\}}$$

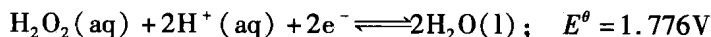
(3) 最低氧化值化合物的还原性

最低氧化值的化合物只有还原性。例如, Cl^- 、 Br^- 、 I^- 其还原性按顺序依次增强。在通常情况下, I^- 可将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} , 而 Cl^- 、 Br^- 则不能。这可从它们的标准电极电势加以比较:

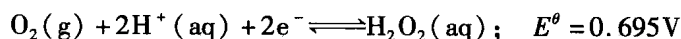
$$E_{(\text{I}_2/\text{I}^-)}^\theta = 0.5355 \text{V} \quad E_{(\text{Br}_2/\text{Br}^-)}^\theta = 1.066 \text{V} \quad E_{(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-)}^\theta = 1.35827 \text{V}$$

(4) 中间氧化值化合物的氧化还原性

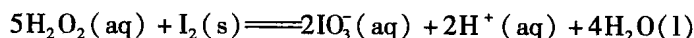
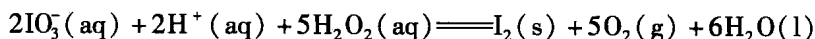
中间氧化值的化合物既有氧化性又有还原性。例如, H_2O_2 既可与相应的低氧化值化合物组成氧化还原电对, 作为氧化剂, 被还原为 H_2O 或 OH^- , 如:



又可与相应的高氧化值化合物组成氧化还原电对, 作为还原剂, 被氧化为 O_2 , 如:

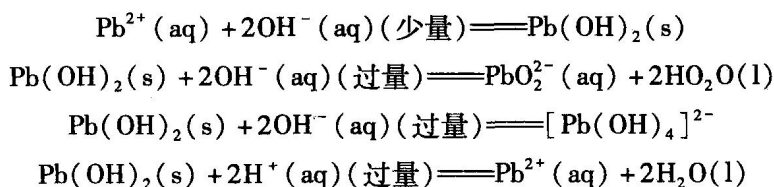


H_2O_2 还能够同一反应系统中既可作为氧化剂又可作为还原剂。例如, 在 Mn^{2+} 和丙二酸 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 存在下, 过氧化氢 (作为还原剂) 与在酸性介质中的碘酸钾 KIO_3 (氧化剂) 发生氧化还原反应生成单质碘 I_2 ; 碘和溶液中的淀粉形成蓝色配合物。同时, 过量的过氧化氢 (作为氧化剂) 又能够将反应生成的单质碘 (还原剂) 氧化成为碘酸根 IO_3^- 离子, 使溶液的蓝色消失; 当碘酸根离子再次被过氧化氢还原生成单质碘时, 溶液又变为蓝色^[注1]。反应如此“摇摆”发生, 颜色也随之反复变化, 直到过氧化氢等物质消耗至一定程度, 反应方才结束。主要化学反应式为:



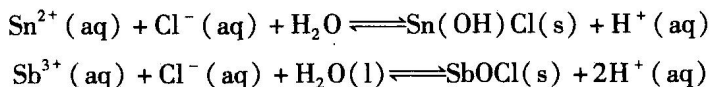
2. 某些离子的氢氧化物的酸碱性

许多金属离子的氢氧化物虽然难溶于水, 但某些离子的氢氧化物能与酸碱反应。根据它们与酸碱反应的不同, 习惯上仍可分为酸性、碱性和两性。例如, Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 、 Sn^{2+} 和 Pb^{2+} 等的氢氧化物能溶于强酸或强碱中, 均为两性氢氧化物。以 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 为例, 与酸碱反应的有关化学反应式简单表达如下:



3. 某些金属氯化物与水的作用

除 *s* 区的 K、Na 和 Ba 等很活泼金属的氯化物外,一般金属氯化物都能与水作用,并使溶液呈酸性。而 *p* 区的 Sn^{2+} 、 Sb^{3+} 和 Bi^{3+} 等的氯化物与水作用能生成溶解度很小的白色碱式盐或氯氧化物。例如:



因此在配制这类化合物的溶液时,必须加入适量的浓盐酸,以抑制其与水的作用,从而防止上述沉淀的析出。

仪器与试剂

1. 仪 器

试管、试管架、试管夹、药匙、滴管、量筒(20 mL;50 mL;100 mL)、洗瓶、玻璃棒

2. 试 剂

酸:盐酸 $\text{HCl}(2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \text{浓、纯})$	硫酸 $\text{H}_2\text{SO}_4(2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
硝酸 $\text{HNO}_3(2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; \text{浓})$	
碱:氢氧化钠 $\text{NaOH}(2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}; 6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	氨水 $\text{NH}_3(\text{aq})(2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
盐:硝酸银 $\text{AgNO}_3(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	氯化铝 $\text{AlCl}_3(\text{固})$
硫酸铝 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	硝酸钴 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{固})$
硫酸铬 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	硫酸铜 $\text{CuSO}_4(\text{固})$
三氯化铁 $\text{FeCl}_3(\text{固})$	硫酸亚铁 $\text{FeSO}_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
铁氰酸钾 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6](0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	碘化钾 $\text{KI}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
溴化钾 $\text{KBr}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	高锰酸钾 $\text{KMnO}_4(0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
氯化镁 $\text{MgCl}_2(\text{固})$	硫酸锌 $\text{ZnSO}_4(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
氯化钠 $\text{NaCl}(\text{固})$	亚硫酸钠 $\text{Na}_2\text{SO}_3(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
氯化铵 $\text{NH}_4\text{Cl}(\text{饱和})$	硫化钠 $\text{Na}_2\text{S}(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$
硝酸铅 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	硫酸镍 $\text{NiSO}_4(\text{固})$
氯化亚锡 $\text{SnCl}_2(0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	

其他:溴水(饱和) 碘水(饱和) pH 试纸 淀粉(0.2%)
过氧化氢 H_2O_2 (3%) 苯 C_6H_6 氯水(饱和)

“摇摆反应”试液配制:

试液(I)取 410 mL 30% H_2O_2 溶液,倒入大烧杯中,加水稀释至 1000 mL,并搅匀,贮存于棕色瓶中。

试液(II)称取 42.8 g KIO_3 ,置于烧杯中,加入适量水,加热使其完全溶解。待冷却后,加入 40 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$,将混合液加水稀释至 1000 mL,并搅匀,贮存于棕色瓶中。

试液(III)称取 0.3 g 可溶性淀粉,置于烧杯中,用少量水调成糊状,加入盛有沸水的烧杯中,然后加入 3.4 g $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 15.6 g 丙二酸 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ ^[注2],不断搅拌使它们全部溶解。冷却后,加水稀释至 1000 mL,贮存于棕色瓶中。

实验步骤

1. 卤素单质的氧化还原性及歧化反应

(1) 分别往加有少量饱和氯水、溴水和碘水溶液的试管中,各加入数滴强碱稀溶液,观察现象。然后再分别加入强酸稀溶液至过量。观察现象,用离子反应式解释之。

(2) 分别往含少量饱和氯水、溴水和碘水溶液的试管中,各加入数滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{AgNO}_3$ 溶液。观察现象,用离子反应式解释之。

2. 最高、最低及中间氧化值化合物的氧化还原性

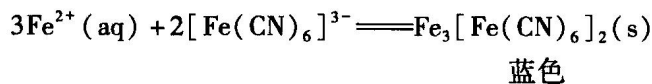
(1) 高锰酸钾的氧化性 往 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液中分别加入等量的 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液或 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液和 H_2O ,使高锰酸钾溶液在不同介质(酸性、碱性、中性)条件下,分别与少量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液作用,观察有何不同现象发生(注意碱性条件下 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_3$ 溶液的用量要尽量少,同时碱溶液用量不宜过少)。写出有关化学反应式。

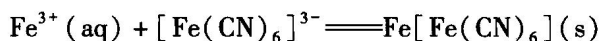
(2) 卤素离子的还原性 将少量 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$ 溶液与 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{FeCl}_3$ 溶液在试管中混匀,能否观察到有反应发生?若能反应,产物是什么?

再用饱和溴水及 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KBr}$ 溶液等药品,设计并进行一些简单实验,以比较: I_2/I^- 、 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 、 Br_2/Br^- 电对的电极电势大小,并指出它们在所发生的反应中作为氧化剂、还原剂时的相对强弱。

提示: Cl_2 、 Br_2 、 I_2 在水中通常由于浓度较小,而使颜色不易显出,但它们易溶于苯或四氯化碳中。所以可加少量苯或四氯化碳,使卤素单质溶液并浓缩于有机溶剂中(这一方法称为萃取)以显色。

对于 Fe^{2+} 和 Fe^{3+} 的鉴别,一般可利用下列反应:





棕色

(3) 过氧化氢的氧化还原性 往 1 支试管中加入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}$ 溶液, 有何现象发生? 往另一支试管中加入少量 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 溶液, 并用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液酸化。然后往上述 2 支试管中各加入少量质量分数为 3% H_2O_2 溶液, 摇匀(必要时可用玻璃棒搅拌)。仔细观察现象, 并解释之, 写出相关的化学反应方程式。

(4) “摇摆反应” 取 5 mL 试液(I), 倒入 25 mL 量筒中, 然后加入试液(II) 和试液(III) 各 5 mL, 搅拌均匀。观察溶液颜色的反复变化^[注3]。

3. 氢氧化物的酸碱性

取适量 Pb^{2+} 、 Sn^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ag^+ 、 Cu^{2+} 及 Fe^{3+} 的盐分别与适量 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液在试管中反应, 产生沉淀(氢氧化物), 同时观察沉淀的颜色。

再分别用酸及碱溶液试验这些氢氧化物的酸碱性, 例如: $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的酸碱性要用 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 试验, AgOH 沉淀应用硝酸来试验, 观察沉淀是否溶解以确定氢氧化物的酸碱性。列表表示上述金属离子与适量 NaOH 反应的产物及其酸碱性。

4. 氯化物与水的作用

(1) 往 3 支试管中分别加入少许(约米粒大小) NaCl 、 MgCl_2 、 AlCl_3 固体, 然后各加入 1 ~ 2 mL 去离子水, 观察溶解情况, 并检验溶液的酸碱性(用 pH 试纸测试)。写出有关化学反应式, 并指出各氯化物水溶液的酸碱性。

(2) 往一支试管中加入少许(约米粒大小, 切不可多加) SnCl_2 晶体, 然后加入 1 ~ 2 mL 去离子水观察溶解情况, 并检验溶液的酸碱性(用 pH 试纸测试)。往另一试管中加入 1 ~ 2 mL 去离子水, 并用适量浓(纯)盐酸酸化, 然后再加入少许 SnCl_2 晶体, 观察其溶解情况并与第一支试管相比较有何不同。

思考题

1. 在高锰酸钾的氧化性试验中, 为什么在碱性条件下, 亚硫酸钠溶液的用量要尽量少, 而与此同时碱溶液用量不易过少?

2. 若金属氯化物能与水作用, 则与其相应金属的硝酸盐或硫酸盐能否与水作用?

3. 为什么 Cl_2 、 Br_2 、 I_2 易溶于苯或四氯化碳中?

【注 1】 反应过程中, 溶液的颜色会发生无色—琥珀色—蓝色的反复变化。

【注 2】 欲使琥珀色明显, 丙二酸的用量可适当加大。

【注 3】 可沿器壁慢慢倒入试液(I)、(II)、(III), 不要搅拌(尽量不使溶液混匀), 使溶液分层。

实验 A-3 氯、溴、碘的化合物

实验目的

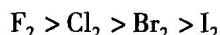
1. 通过实验掌握卤化氢还原性的强弱, 氯的含氧酸及其盐的性质。
2. 学习挥发性气体的检测方法。
3. 学习试管振荡、离心分离、水浴加热等基本操作。
4. 掌握 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的鉴定与分离。

实验原理

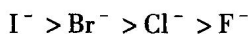
1. 卤素单质和卤化氢

氯、溴、碘是周期表中 VIIA 族元素, 在化合物中最常见的氧化值为 -1 , 但在一定条件下可生成氧化值为 $+1$ 、 $+3$ 、 $+5$ 、 $+7$ 的化合物。

卤素是氧化剂, 它们的氧化性按下列顺序变化:



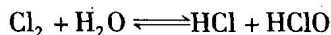
而卤素离子的还原性, 按相反顺序变化:



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

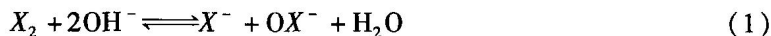
2. 次氯酸盐

氯的水溶液叫做氯水, 氯水中存在下列平衡:



当 $\text{pH} < 4$ 时, 上述反应向左进行, 即次氯酸盐与盐酸作用生成氯气。

当 $\text{pH} > 4$ 时, Cl_2 的歧化反应才能进行。当溶液的 pH 值增大时, 平衡向右移动。实际上相当于卤素在碱溶液中发生如下歧化反应:



氯气在 20°C 时, 只有反应(1)进行得很快, 在 70°C 时, 反应(2)才进行得很快。因此将氯