

高等学校教材

基础化学实验 5

综合设计与探索

申世刚 李志林 主编



化学工业出版社

高等学校教材

基础化学实验 5

综合设计与探索

申世刚 李志林 主编
刘秀兰 李立军 孙素芳 梁淑轩 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书为“基础化学实验”系列教材的一个分册。内容包括综合型实验、设计型实验和研究创新型实验三大部分,共 52 个实验;并附有安全数据、国际单位换算、基本数据、热力学数据、动力学数据、有机数据、分析数据、电磁性质、界面性质、热电偶数据、数学数据等共 50 个附录。

本书可作为高等院校化学、应用化学、高分子、材料、生物、环境、医学和药学等专业学生的教材,也可供相关领域的科研和技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验 5 综合设计与探索/申世刚,李志林
主编. —北京:化学工业出版社, 2009. 9
高等学校教材
ISBN 978-7-122-02352-0

I. 基… II. ①申…②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(2009)第 082240 号

责任编辑:刘俊之
责任校对:顾淑云

文字编辑:向 东
装帧设计:杨 北

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装:北京云浩印刷有限责任公司
787mm×1092mm 1/16 印张 13 彩插 1 字数 342 千字 2009 年 8 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 28.00 元

版权所有 违者必究

前 言

根据教育部《关于进一步深化本科教学改革、全面提高教学质量的若干意见》、《高等学校本科教学质量与教学改革工程》、《普通高等学校本科化学专业规范》等相关要求,在知识传授、能力培养、素质提高、协调发展的教育理念和以培养学生创新能力为核心的实验教学观念指导下,在研究化学实验自身教学与认知规律的基础上,将实验内容整合为基础型实验、综合型实验和研究创新型实验三大模块。形成“基础—综合—研究创新”交叉递进式三阶段实验教学新体系。学生在接受系统的实验基本知识、基本技术、基本操作训练的基础上,进行一些综合性、设计性实验训练,而后通过创新实验进入毕业论文与设计环节,完成实验教学与科研的对接。

《基础化学实验》系列教材是在上述实验教学体系框架下,以强化基础训练为核心,以培养学生良好的科学实验规范为主要教学目标,以化学实验原理、方法、手段、操作技能和仪器使用为主要内容,逐步培养学生文献查阅、科研选题、实验组织、实验实施、实验探索、结果分析与讨论、科研论文的撰写能力,培养学生创新能力,为综合化学实验和研究创新实验打下良好的基础。在实验教学内容上增加现代知识、现代技术容量,充分融合化学实验新设备、新方法、新技术、新手段,将最新科研成果转化为优质实验教学资源,从宏观上本着宽领域、渐进式、交互式、创新式、开放式来编排,将原隶属于《无机化学实验》、《有机化学实验》、《物理化学实验》、《分析化学实验》、《仪器分析实验》和《化工基础实验》的相关内容按照新的实验教学体系框架综合整编为《基础化学实验 1 基础知识与技能》、《基础化学实验 2 物质制备与分离》、《基础化学实验 3 分析检测与表征》、《基础化学实验 4 物性参数与测定》、《基础化学实验 5 综合设计与探索》五个分册,力争实现基础性和先进性的有机结合,教学与科研和应用的结合。

本系列图书可作为高等学校化学、化工、应用化学、材料化学、高分子材料与工程、药学、医学、生命科学、环境科学、环境工程、农林、师范院校等相关专业本科生基础化学实验教材,也可作为有关人员的参考用书。在使用时各校可结合具体的教学计划、教学时数、实验条件等加以取舍,也可根据实际需要增减内容或提高要求等。

“综合设计与探索”是《基础化学实验》系列教材中的第 5 分册,内容包括综合型、设计型、研究创新型等 50 多个实验项目,通过这些实验,可以锻炼学生分析与解决问题的能力,提高综合运用知识和综合实验能力,提高学生实验设计水平,培养学生的创新能力,提高学生从事科学实验的素质,为进一步学习深造打下坚实的基础。

书末附有安全数据,国际单位制,常见单位换算,化学热力学、化学动力学、分析化学、化工基础等常用数表,以方便查阅。

本书的编写,参考了相关教材、国家标准和期刊文献等有关内容,主要参考文献列在了相关实验内容参考文献部分,在此向有关作者深表谢意。

感谢河北大学化学与环境科学学院和化学工业出版社在本书出版过程中给予的大力支持。由于编者水平有限,本书肯定会有不少缺点,恳切希望读者批评指正。

编者
2009 年 2 月

目 录

第 1 章 综合型实验	1
实验 1 化学试剂与药用氯化钠的制备及限度检验	1
实验 2 硫代硫酸钠的制备及含量测定	6
实验 3 侯氏联合制碱法与碳酸钠和碳酸氢钠含量的测定	10
实验 4 模拟酸雨及酸雨的危害	13
实验 5 氯负离子和溴负离子在饱和碳原子上的亲核取代竞争	16
实验 6 二茂铁及其衍生物的合成、分离和鉴定	20
实验 7 (±)- α -苯乙胺的拆分	23
实验 8 植物叶绿体色素的提取、分离、表征及含量测定	25
实验 9 水中无机氮形态的测定	31
实验 10 土壤样品的采集制备与风干土样水分和有机质的测定	36
实验 11 蜂王酸的提取及鉴定	40
实验 12 草酸钙热分解的动力学研究	42
实验 13 反应精馏法制醋酸乙酯	45
实验 14 脉冲填料萃取塔从煤油中萃取苯甲酸	47
实验 15 填料吸收塔水力及传质性能测定	50
第 2 章 设计型实验	57
实验 16 由锌焙砂制备硫酸锌及活性氧化锌	57
实验 17 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备与组成分析	61
实验 18 固体释氧剂过氧化钙的制备及含量测定	65
实验 19 从毛发中提取胱氨酸	67
实验 20 糖精的合成	69
实验 21 水杨酸甲酯(冬青油)的合成	70
实验 22 离子色谱法测定大气降水中无机阴离子	72
实验 23 含铬废水的测定及其处理	73
实验 24 气相色谱法测定食品中有机氯农药残留量	76
实验 25 熟料水泥系统分析	78
实验 26 碳酸甲苯酯的制备及其标准摩尔燃烧焓的测定	80
实验 27 紫外分光光度法测定丁香酚的电离常数	81
实验 28 <i>N</i> -琥珀酰壳聚糖的制备及电导滴定法确定其取代度的研究	83
实验 29 超滤膜性能测定和分离聚乙二醇溶液的研究	84
实验 30 共沸精馏制备无水乙醇	87

实验 31	精馏柱和填料性能评价实验	89
实验 32	乙醇-水物系连续精馏塔的设计实验	91
实验 33	废纸回收造纸	94
第 3 章	研究创新型实验	96
实验 34	铁的比色测定与条件实验	96
实验 35	单分散超微细 TiO_2 粉体材料湿法制备与表征	99
实验 36	白桦酯醇的提取与表征	106
实验 37	4,4-二甲基-2-环己烯-1-酮的合成与表征	107
实验 38	4-羟甲基吡啶-2,6-二甲酸二甲酯的合成与纯化	109
实验 39	可膨胀石墨的制备表征及其催化活性	110
实验 40	$\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 氧化还原反应的循环伏安测试	112
实验 41	同步导数荧光光度法测定氧氟沙星手性对映体含量的测定	115
实验 42	浊点萃取-火焰原子吸收测定尿液中铅含量	117
实验 43	壳聚糖固定化木瓜蛋白酶的研究	119
实验 44	液相色谱法测定二组分竞争性等温线的研究	120
实验 45	二过硫酸合铜(Ⅲ)氧化乙二醇的动力学研究	122
实验 46	2,6-二氯甲苯氨氧化制备 2,6-二氯苯腈	124
实验 47	超临界干燥法制备纳米材料	126
实验 48	均匀沉淀法制备纳米二氧化钛的中试试验	129
实验 49	塑料燃烧性能测定与表征	131
实验 50	测定果糖和丙酮混合底物化学振荡反应	136
实验 51	高吸水树脂的合成与应用	139
实验 52	DNA 的双螺旋结构及变性热力学探讨	141
第 4 章	附录	145
4.1	安全数据	145
附录 1	化学试剂的毒性	145
附录 2	常用溶剂的沸点、溶解性和毒性	147
4.2	国际制单位	150
附录 3	国际单位制的基本单位	150
附录 4	国际单位制中具有专用名称的导出单位	151
附录 5	用于构成十进倍数和分数单位的词头	151
4.3	常见单位换算	151
附录 6	力单位换算	151
附录 7	压力单位换算	151
附录 8	能量单位换算	152
4.4	基本数据	152
附录 9	一些重要的物理常数	152
4.5	热力学数据	152
附录 10	一些物质的热力学函数	152
附录 11	甘汞电极的电极电势与温度的关系	161
附录 12	常用参比电极电势及温度系数	161

附录 13	标准电极电势 (298.15K)	161
附录 14	25℃下醋酸在水溶液中的解离度和解离常数	164
附录 15	酸解离常数 (298.15K)	165
附录 16	碱解离常数 (298.15K)	166
附录 17	配合物的稳定常数	166
附录 18	溶度积常数 (298.15K)	170
附录 19	不同温度下水的饱和蒸气压	171
附录 20	一些液体的蒸气压	172
附录 21	25℃下一些强电解质的活度系数	172
附录 22	几种常用混合液的汽-液平衡数据 (精馏平衡数据)	173
附录 23	乙醇-水-苯三元体系在 25℃时的平衡组成及其折射率 (恒沸精馏平衡数据)	173
附录 24	无机化合物的脱水温度	173
4.6	动力学数据	174
附录 25	均相热反应的速率常数	174
4.7	有机数据	174
附录 26	常见有机物俗名化学名对照表	174
附录 27	常用有机溶剂物理性质	175
附录 28	常用有机溶剂的纯化	177
附录 29	不同温度下水和乙醇的折射率	180
4.8	分析数据	180
附录 30	常用标准溶液的保存期限	180
附录 31	不同温度下标准溶液的体积的补正值	181
附录 32	常用酸碱溶液的密度和浓度	182
附录 33	常用试剂的配制	182
附录 34	常用熔剂和坩埚	188
4.9	电磁性质	189
附录 35	KCl 水溶液的电导率	189
附录 36	25℃下 HCl 水溶液的摩尔电导率和电导率与浓度的关系	189
附录 37	无限稀释离子的摩尔电导率	190
附录 38	不同温度下 HCl 水溶液中阳离子的迁移数	190
附录 39	几种化合物的磁化率	190
附录 40	液体的分子偶极矩 μ 、介电常数 ϵ 与极化度 P_∞	191
4.10	界面性质	191
附录 41	不同温度下水的表面张力 γ	191
4.11	热电偶数据	192
附录 42	铜-康铜热电偶分度表	192
附录 43	铂铑-铂热电偶 (分度号 LB-3) 热电势与温度换算表	192
附录 44	铂铑 10-铂热电偶分度表 (分度号: LB-3)	193
附录 45	镍铬-镍硅热电偶 [K(EU-2) 型] 热电势与温度换算表	194
4.12	数学数据	194
附录 46	相关系数检验表	194

附录 47 F 分布数值表	195
4.13 其它数据	199
附录 48 水的黏度	199
附录 49 不同温度下液体（水、苯、醋酸）的密度	199

第 1 章 综合型实验

实验 1 化学试剂与药用氯化钠的制备及限度检验

一、实验意义

海水是名符其实的液体矿藏,是一个巨大的资源宝库,是人类可持续利用的财富,是拥有巨大开发潜力的新兴领域,21 世纪将是海洋的世纪,海洋是人类未来的希望所在。平均每立方公里的海水中有 3570 万吨的化学物质,目前世界上已知的 100 多种元素中,80% 可以在海水中找到。茫茫大海是化学元素溴的“故乡”,地球上 99% 以上的溴都在海水中,总量达 100 万亿吨。海水中所含的各种盐类中,90% 左右是氯化钠,也就是食盐。另外还含有氯化镁、硫酸镁、碳酸镁及含钾、碘、钠、溴等各种元素的其它盐类。氯化钠主要来源为海洋,还有石盐矿、盐湖和盐井。随着海洋化学的发展,所生产的海盐质量也不断提高,品种越来越多。除原盐外,已投入批量生产的有洗涤盐、粉碎洗涤盐、精制盐、加碘盐、餐桌盐、肠衣盐、蛋黄盐、调味盐、饲畜用盐砖和滩晒细盐等。氯化钠(食盐)是生活必需的调味品,工业生产中最重要用途是生产氢氧化钠、金属钠、氯气、盐酸、碳酸钠、碳酸氢钠等。粗食盐经提纯还可用于制备化学试剂与药用氯化钠。

我国的海洋有 300 多万平方公里,增强海洋意识,发展海洋经济,合理开发、利用、保护和研究蓝色海洋资源、空间,是我们的使命和责任。

本实验旨在使学生掌握无机物常用的提纯方法和实验操作技术,提高学生综合运用化学知识的能力,增进学生对海洋化工有关知识进一步的了解和认识。

二、目的要求

1. 学习掌握提纯氯化钠的原理,学会从混合物中除去杂质的方法。
2. 验证物质在溶解过程中自始至终存在着溶解和结晶这一对矛盾。
3. 掌握下述基本操作。

① 称量,台秤的使用。

② 试样的溶解。

③ 沉淀:沉淀剂的加入,晶形沉淀的条件(稀、慢、热搅、陈),沉淀的洗涤、过滤(常压过滤和减压过滤),加热,蒸发,浓缩,结晶,干燥。

4. 了解产品纯度检验方法及 SO_4^{2-} 等杂质限度检验方法;了解药品的检查方法,掌握用目视比色法和比浊法进行限量分析的原理和方法。

三、预习要点

1. 本实验所用仪器部分及使用时应注意事项。

主要仪器包括:台秤、烧杯、量筒、布氏漏斗和吸滤瓶、蒸发皿、泥三角、滴管、滴瓶、吸量管、pH 试纸、滤纸等。

2. 化学实验基本操作中有关内容。

主要包括：试剂及其取用，溶解、蒸发浓缩、结晶，沉淀剂的加入，减压过滤，吸量管使用等。

四、实验原理

化学试剂和医药用 NaCl 都是以粗食盐为原料提纯的。

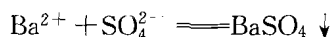
粗食盐中除含有少量泥沙、少量有机不溶性杂质外，还含有 SO_4^{2-} 、 CO_3^{2-} 、 I^- 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 以及一些其它金属离子等可溶性杂质。这些杂质的存在不仅使食盐极易潮解，影响食盐的贮运，而且也不适合医药和化学试剂的要求，因此制备试剂和药用 NaCl 必须除去这些杂质。

通常不溶性杂质可采取过滤的方法除去，可溶性杂质可根据其性质借助于化学方法，选用合适的试剂使其转化为难溶沉淀或气体而分离，一些不易用沉淀法分离的杂质也可根据溶解度不同进行分离。

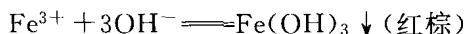
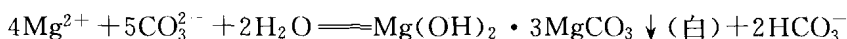
粗食盐提纯的具体原理如下。

首先将粗食盐溶于水，通过过滤与不溶性杂质分离。

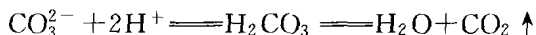
在滤液中加入 BaCl_2 溶液，除去 SO_4^{2-}



然后再加入饱和 Na_2CO_3 溶液，除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和过量的 Ba^{2+} ：



过量的 Na_2CO_3 用 HCl 中和后除去：



粗盐中 K^+ 、 I^- 、 Br^- 和上述沉淀剂不起作用，仍留在溶液中，由于它们在粗食盐中含量极小，因此在蒸发和浓缩食盐溶液时，NaCl 先结晶出来，上述杂质仍留在溶液中。吸附在 NaCl 晶体上的少量杂质可通过洗涤而除去，药用 NaCl 可进行重结晶，最后得到纯度很高的 NaCl。

在提纯过程中，为了检查某种杂质是否除尽，常取少量澄清液体，滴加适当的试剂进行检验，这种方法称为中间控制检验，常简称为“中控”。

最后在核定产品级别时，需做产品检验，内容包括 NaCl 的含量测定和杂质限度检验。

NaCl 的含量可用硝酸银沉淀滴定法进行定量测定（本实验不做要求）。

杂质分析采用限量分析法，通常是把产品配成一定浓度的溶液与标准系列的溶液进行目视比色或比浊，以确定其含量范围。如果产品溶液的颜色或浊度不深于某一标准溶液，则杂质含量即低于某一规定的限度，所以这种分析方法称为限量分析或限度检验。

钡盐、硫酸盐的限度检验是根据沉淀反应原理，用样品管和标准管在相同的条件下进行比浊试验，样品管不得比标准管更深。

铁盐的限度检验则采用比色法。

镁盐、钾盐和钙盐的限度检验，《中华人民共和国药典》中采用比色法、比浊法；GB 1266—2006 中采用原子吸收分光光度法。

重金属系指 Pb、Bi、Cu、Hg、Sb、Sn、Co、Zn 等金属离子，它们在一定的条件下能

与 H_2S 或 Na_2S 作用而沉淀。用稀醋酸调节使溶液呈弱酸性, 实验证明在 $\text{pH}=3$ 时, HgS 沉淀最完全。重金属的检查, 是在相同的条件下进行比浊试验。

五、主要用品

仪器: 台秤, 烧杯, 量筒, 加热设备(酒精灯、三角架或电热套、控温电炉), 石棉网, 布氏漏斗, 吸滤瓶, 蒸发皿, 洗瓶, 酸度计, 奈氏比色管, 吸量管等。

试剂: 粗食盐。

酸: HCl ($6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25%)。

碱: NaOH ($0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)。

盐: 饱和 Na_2CO_3 溶液, $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 , 25% BaCl_2 溶液, 硫酸钾-乙醇溶液 [准确称取 0.02g 硫酸钾, 溶于 100mL 30% (体积分数) 乙醇溶液中], 标准 K_2SO_4 溶液, 标准铁盐溶液。

pH 4.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 (称取 16.4g 无水乙酸钠, 溶于 50mL 水, 加 24mL 冰醋酸, 用水稀释至 100mL)。

其它: 10% 抗坏血酸, 0.2% 邻菲罗啉。溴麝香草酚蓝指示剂, 活性炭, 广泛 pH 试纸, 精密 pH (约 2) 试纸。

六、实验部分

(一) 溶解粗食盐

称取 20g 粗食盐于 250mL 烧杯中, 加 80mL 水, 加热搅拌使粗食盐溶解 (不溶性杂质沉于底部), 如溶液有色可加入少量活性炭, 加热至 80°C 左右保温约 5min , 过滤。

(二) 除去 SO_4^{2-}

将溶液加热至近沸, 边搅拌边逐滴加入 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 溶液 $3\sim 5\text{mL}$ 。继续加热 5min , 使沉淀颗粒长大而易于沉降。

(三) 检查 SO_4^{2-} 是否除尽

将烧杯从石棉网上取下, 待沉淀沉降后, 在上层清液中加 $1\sim 2$ 滴 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ BaCl_2 溶液, 如果出现混浊, 表示 SO_4^{2-} 尚未除尽, 需继续加 BaCl_2 溶液以除去剩余的 SO_4^{2-} 。如果不混浊, 表示 SO_4^{2-} 已除尽。抽滤, 弃去沉淀。

(四) 除去 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 、 Fe^{3+} 等阳离子

将所得的滤液加热至近沸。搅拌下滴加饱和 Na_2CO_3 溶液至不再产生沉淀, 再加 0.5mL Na_2CO_3 溶液, 静置。

(五) 检查 Ba^{2+} 是否除尽

在上层清液中, 加几滴饱和 Na_2CO_3 溶液, 如果出现混浊, 表示 Ba^{2+} 未除尽, 需在原溶液中继续加 Na_2CO_3 溶液直至除尽为止。抽滤, 弃去沉淀。

(六) 除去过量的 CO_3^{2-}

往溶液中滴加 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl , 加热搅拌, 中和到溶液的 pH 值约为 $3\sim 4$ (用 pH 试纸检查)。

(七) 浓缩与结晶

把溶液倒入 250mL 烧杯中, 蒸发浓缩到有大量 NaCl 结晶出现 (变为黏稠状, 约为原体积的 $1/4$)。冷却, 减压过滤, 吸干后用少量蒸馏水洗涤晶体, 抽干。

将氯化钠晶体转移到蒸发皿中, 烘干 (为防止蒸发皿摇晃, 可在石棉网上放置个泥三角)。冷却后称重, 计算产率。

(八) 产品纯度的检验

化学试剂氯化钠依据 GB 1266—2006, 药用氯化钠依据《中华人民共和国药典》2005

年版。

1. 纯度

(1) 化学试剂氯化钠 各级 NaCl 试剂中 NaCl 含量不少于:

优级纯 99.8%; 分析纯 99.5%; 化学纯 99.5%。

NaCl 含量测定方法 (选作): 称取 0.15g 干燥恒重的样品, 称准至 0.0002g, 溶于 70mL 水中, 加 10mL 1% 淀粉溶液, 在摇动下用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸银标准溶液避光滴定, 近终点时, 加 3 滴 0.5% 荧光素指示液, 继续滴定至乳液呈粉红色。

NaCl 的质量分数 (X) 按下式计算:

$$X = \frac{V_c \times 0.05844}{m} \times 100$$

式中 V——硝酸银标准溶液用量, mL;

c——硝酸银 (AgNO_3) 标准溶液浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

m——样品质量, g;

0.05844——每 1mL 硝酸银滴定液 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 相当于 NaCl 的质量, g。

(2) 药用氯化钠 按干燥品计算, 含氯化钠 (NaCl) 不得少于 99.5%。

测定方法 (暂不做): 取本品约 0.12g, 精密称定, 加水 50mL 溶解后, 加 2% 糊精溶液 5mL 与荧光黄指示液 5~8 滴, 用硝酸银滴定液 ($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 滴定。

2. 溶液酸碱性

(1) 化学试剂氯化钠 称取 5g 样品, 称准至 0.01g, 溶于 100mL 不含二氧化碳的水中, 用酸度计测定, pH 值应在 5.0~8.0 之间。

(2) 药用氯化钠 取本品 5.0g 加水 50mL 溶解后, 加溴麝香草酚蓝指示液 2 滴, 如显黄色, 加氢氧化钠滴定液 ($0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 0.10mL 应变为蓝色; 如显蓝色或绿色, 加盐酸滴定液 ($0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 0.20mL, 应变为黄色。

3. 杂质最高含量与限度检验

(1) 杂质最高含量 (指标以质量分数计) 氯化钠杂质最高含量见表 1-1。

(2) 限度检验 本实验仅选择化学试剂氯化钠部分杂质 (SO_4^{2-} 和 Fe^{3+}) 进行限度检验。

杂质测定: 样品需称准至 0.01g。

① SO_4^{2-} 限度检验 称取 1.00g 产品, 溶于 10mL 水中, 稀释至 20mL, 加 0.5mL 25% 盐酸溶液, 加入至 1.25mL 溶液 I 中, 稀释至 25mL, 放置 5min, 所呈浊度不得大于标准。

注: 溶液 I 的制备——取 2.5mL 硫酸钾-乙醇溶液, 与 10mL 25% 氯化钡溶液混合, 准确放置 1min (使用前混合)。

标准是取下列数量的硫酸盐杂质标准液:

优级纯 0.01mg SO_4^{2-} ; 分析纯 0.02mg SO_4^{2-} ; 化学纯 0.05mg SO_4^{2-} 。

稀释至 20mL, 与同体积样品溶液同时同样处理。

② Fe 的限量分析 称取 5g 样品, 溶于水, 用 25% 盐酸溶液调至 pH 值为 2 (用精密 pH 试纸测定), 稀释至 30mL, 加 0.5mL 10% 抗坏血酸溶液、10mL pH 4.5 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、3mL 0.2% 邻菲罗啉溶液, 稀释至 50mL, 放置 15min, 所呈红色不得深于标准。

标准是取下列数量的铁杂质标准液:

优级纯 0.005mg Fe; 分析纯 0.010mg Fe; 化学纯 0.025mg Fe。

与样品同时同样处理。

表 1-1 氯化钠杂质最高含量 (指标以质量分数计)

名称	化学试剂				药 用	
	优级纯	分析纯	化学纯	测定方法	指标	测定方法
澄清度试验	合格	合格	合格	玻璃乳浊液法	澄清	取 5.0g 产品, 溶于 25mL 水中
水不溶物	0.003	0.005	0.02	重量法(110℃)		
干燥失重	0.2	0.5	0.5	重量法(130℃)	0.5	重量法(130℃)
碘化物(I)	0.001	0.002	0.012	三氯化铁氧化-四氯化碳萃取比色法	不得显蓝色痕迹	亚硝酸钠氧化-淀粉指示剂比色法
溴化物(Br)	0.005	0.01	0.05	铬酸氧化-四氯化碳萃取比色法	不得更深	三氯甲烷萃取-氯胺 T 比色法
硫酸盐(SO ₄)	0.001	0.002	0.005	钡盐比浊法	0.002	钡盐比浊法
氮化合物(以 N 计)	0.0005	0.001	0.003	纳氏试剂比色法	—	—
磷酸盐(PO ₄)	0.0005	0.001	—	磷钼蓝比色法	—	—
镁(Mg)	0.001	0.002	0.005	原子吸收分光光度法	0.001	标准镁溶液太坦黄比色对照法
钾(K)	0.01	0.02	0.04	原子吸收分光光度法	0.02	四苯硼酸钠比浊法
钙(Ca)	0.002	0.005	0.01	原子吸收分光光度法	5min 内不得发生混浊	草酸铵沉淀法
亚铁氰化物 [以 Fe(CN) ₆ 计]	0.0001	0.0001	—	普鲁士蓝比色法	—	—
铁(Fe)	0.0001	0.0002	0.0005	邻菲罗啉比色法	0.0003	
砷(As)	0.00002	0.00005	0.0001	溴化汞试纸法	0.00004	
钡(Ba)	0.001	0.001	0.001	标准对比比浊法	15min 两液同 样澄清	稀硫酸-水对照比 浊法
重金属(以 Pb 计)	0.0005	0.0005	0.001	硫化氢比浊法	0.0002	

七、问题讨论

1. 在除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 SO_4^{2-} 时, 为什么要先加入 BaCl_2 溶液, 然后再加入 Na_2CO_3 溶液?
2. 为什么用 BaCl_2 (毒性很大) 而不用 CaCl_2 除去 SO_4^{2-} ?
3. 在除去 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子时, 能否用其它可溶性碳酸盐代替 Na_2CO_3 ?
4. 加 HCl 除 CO_3^{2-} 时, 有方法将溶液的 pH 值调到 2~3、也有调到 pH3~4, 还有调至近中性 (pH6), 你认为 pH 调到多少最好? 为什么?
5. 查阅有关资料, 说明硫酸盐杂质标准液和铁杂质标准液的配制方法。

八、注意事项

1. 减压抽滤过程中: 应注意滤纸大小正好覆盖住布氏漏斗的底部, 不能太小而盖不住布氏漏斗的孔, 也不能太大而在布氏漏斗底部折叠起来; 安装布氏漏斗时, 布氏漏斗的斜口要对着抽滤瓶的抽气口; 抽滤结束时, 应先拔出连接在抽气循环水泵上的橡皮管, 再关循环水泵。若先关循环水泵, 循环水泵中的污水会倒流入抽滤瓶中。

2. 限度检验比色和比浊时应特别注意认真观察。

九、参考文献

- [1] 国家药典委员会. 中华人民共和国药典: 第 2 部. 北京: 化学工业出版社, 2005: 760-761.

实验2 硫代硫酸钠的制备及含量测定

一、实验意义

硫代硫酸钠是最重要的硫代硫酸盐, 俗称“海波”, 又名“大苏打”, 无色透明单斜晶体, 易溶于水, 不溶于乙醇, 具有较强的还原性和配位能力。硫代硫酸钠具有很高的实用价值。在分析化学中作为还原剂用来定量测定碘, 在纺织工业和造纸工业中作脱氯剂, 在摄影业中作定影剂, 在医药中作急救解毒剂, 能与体内游离或已与高铁血红蛋白结合的 CN^- 结合, 转化为无毒的硫氰酸盐从尿液中排出。本品的注射剂除具有氰化物解毒作用外, 尚有抗过敏作用, 可用于皮肤瘙痒症、慢性荨麻疹及药疹等。

通过本实验, 可了解固液反应制备无机物的经典方法和含结晶水、易风化物质的干燥特点以及进一步掌握直接碘量法、间接碘量法的基本原理和操作方法。

二、目的要求

1. 训练无机化合物制备过程中的基本操作。
2. 熟悉硫代硫酸钠的制备原理和方法。
3. 产品要求为白色晶体, 不含硫化物; $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 含量在 90% 以上。
4. 掌握 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 及 I_2 标准溶液的配制与标定方法。
5. 学习碘量法的基本原理, 掌握碘量瓶的使用方法。

三、预习要点

1. 无机化合物制备基本操作: 蒸发、浓缩、结晶、过滤。
2. 直接碘量法、间接碘量法原理以及方法要点。

四、实验原理

1. 硫代硫酸钠的制备

用亚硫酸钠与硫粉在沸腾条件下直接合成, 其反应为



常温下析晶为 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 。

2. 硫代硫酸钠纯度的测定

应用碘滴定法测定硫代硫酸钠的纯度, 即

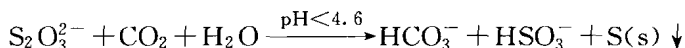


碘量法中使用的标准溶液是硫代硫酸钠溶液和碘液。

3. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的配制与标定

市售的分析纯硫代硫酸钠试剂 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 纯度不够高, 一般均含有少量 S、 Na_2S 、 Na_2SO_3 、 Na_2SO_4 等杂质, 易风化和潮解, 因此 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 不能用直接法配制, 配好的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液也不稳定, 易分解, 其原因如下。

① 遇酸分解, 水中的 CO_2 使水呈弱酸性:



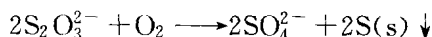
此分解作用一般在初制成溶液的最初十日内进行。

② 受水中微生物的作用, 这是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 浓度变化的主要原因。



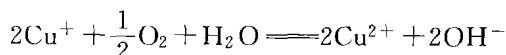
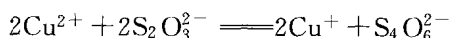
③ 空气中氧的作用, 此反应的速度较慢, 但微量 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 的存在能加速此反应的

进行。



④ 见光分解。

蒸馏水中可能含有的 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} 等会催化 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的氧化分解。

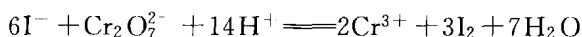


因此配制 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的方法是：称取比计算用量稍多的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 试剂，溶于水后加少量 Na_2CO_3 使溶液呈弱碱性（ $\text{pH}=9\sim 10$ ），煮沸，以抑制微生物的生长。溶液储于棕色瓶中并置于暗处以防止光照分解，数天后（一般在一周后）进行标定。若发现溶液变浑，需过滤后再标定，严重时应弃去重新配制。

标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度的基准物有 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ， KBrO_3 ， KIO_3 等。

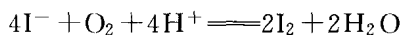
其中 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 最常用。标定实验的主要步骤是在酸性溶液中， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与过量 KI 反应，生成与 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 计量相当的 I_2 ，在暗处放置一段时间使反应完全，然后加蒸馏水稀释以降低酸度，在弱酸性条件下用待标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定析出的 I_2 ，近终点时溶液呈现稻草黄色（ I_3^- 黄色与 Cr^{3+} 绿色）时，加入淀粉指示剂（若滴定前加入，由于碘-淀粉吸附化合物，不易与 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 反应，给滴定带来误差），继续滴定至蓝色消失即为终点。最后准确计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的浓度。这个标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的方法为间接碘量法。

标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液时的基本反应式为



4. 碘标准溶液的配制与标定

碘标准溶液虽然可以用纯碘直接配制，但由于 I_2 的挥发性强，很难准确称量。游离 I_2 容易挥发损失，这是影响碘溶液稳定性的原因之一。因此溶液中应维持适当过量的 I^- ，以减少 I_2 的挥发。一般先称取一定量的碘溶于少量 KI 溶液中， KI 加入量一般 3 倍于 I_2 （质量），再加一倍的水溶解后稀释至所需体积。溶液中自由 KI 浓度约为 3%。空气能氧化 I^- ，引起 I_2 浓度增加：



此氧化作用缓慢，光、热及酸的作用可使其加速，因此 I_2 溶液应储存于棕色磨口瓶中，置冷暗处保存。 I_2 能缓慢腐蚀橡胶和其它有机物，所以 I 应避免与这类物质接触。

碘液可以用基准物 As_2O_3 标定，也可用已标定的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液标定。

五、主要用品

台式天平，研钵，量筒，电磁加热搅拌器， $\phi 60\text{mm}$ 长颈漏斗，漏斗架，定性滤纸（ $\phi 7\text{cm}$ 、 $\phi 11\text{cm}$ ），蒸发皿，水浴，抽滤装置，烘箱。

分析天平，棕色瓶，碘量瓶，碱式滴定管（50mL，棕色），酸式滴定管（50mL，棕色）。

硫粉，乙醇（95%），亚硫酸钠， I_2 ， KI ，硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）， Na_2CO_3 （固）， $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ （工作基准试剂）， KI （固）， H_2SO_4 （20%），淀粉指示液（ $10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。

六、实验部分

（一）硫代硫酸钠的制备

称取 2g 硫粉，研碎后置于 100mL 烧杯中，用 1mL 乙醇润湿，搅拌均匀，再加入 6g Na_2SO_3 ，加蒸馏水 30mL，放入磁子，置于磁力搅拌器上，加热至沸腾，调好转速，保持

微沸 40min 以上, 直至少量硫粉漂浮在液面上 (注意, 若体积小于 20mL 应在反应过程中适当补加些水至 20~25mL), 趁热过滤 (应将长颈漏斗先用热水预热后过滤), 将滤液转移至蒸发皿, 用水浴加热, 蒸至溶液微混浊为止。冷却, 即有大量晶体析出 (若放置一段时间仍没有晶体析出, 形成了过饱和溶液, 可采用摩擦器壁或加一粒硫代硫酸钠晶体引种, 破坏过饱和状态)。减压抽滤, 并用少量乙醇 (5~10mL) 洗涤晶体, 抽干, 放入 40℃ 烘箱烘 40min。称量, 计算产率。

(二) $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硫代硫酸钠标准溶液配制与标定

1. 配制

称取 26g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$) (或 16g 无水硫代硫酸钠), 加 0.2g 无水碳酸钠, 溶于 1000mL 水中, 缓缓煮沸 10min, 冷却。储存于棕色瓶中, 放置两周后过滤。

2. 标定

称取 0.18g 于 $120^\circ\text{C}\pm 2^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的工作基准试剂重铬酸钾, 置于碘量瓶中, 溶于 25mL 水, 加 2g 碘化钾及 20mL 硫酸溶液 (20%), 摇匀, 于暗处放置 10min。加 150mL 水 ($15\sim 20^\circ\text{C}$), 用配制好的硫代硫酸钠溶液滴定, 近终点时 (溶液的颜色由棕红色转变为浅黄色时) 加 2mL 淀粉指示液 ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 继续滴定至溶液由蓝色变为亮绿色, 即为滴定终点。同时做空白试验。

3. 计算

硫代硫酸钠标准溶液的浓度 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$] 以摩尔每升 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 表示, 按下式计算:

$$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=\frac{m\times 1000}{(V_1-V_2)M}$$

式中 m ——重铬酸钾的质量, g;

V_1 ——硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

M ——重铬酸钾的摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ [$M\left(\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\right)=49.031$]。

(三) $c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 碘标准溶液配制与标定

1. 配制

称取 13g 碘及 35g 碘化钾, 溶于 100mL 水中, 稀释至 1000mL, 摇匀, 储存于棕色瓶中。

2. 标定

量取 35.00~40.00mL 配制好的碘溶液, 置于碘量瓶中, 加 150mL 水 ($15\sim 20^\circ\text{C}$), 用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] 滴定, 近终点时加 2mL 淀粉指示液 ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 继续滴定至溶液蓝色消失。同时做水所消耗碘的空白试验: 取 250mL 水 ($15\sim 20^\circ\text{C}$), 加 0.05~0.20mL 配制好的碘溶液及 2mL 淀粉指示液 ($10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$), 用硫代硫酸钠标准溶液 [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$] 滴定至溶液蓝色消失。

3. 计算

碘标准溶液的浓度 [$c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)$], 以摩尔每升 ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 表示, 按下式计算:

$$c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)=\frac{(V_1-V_2)c_1}{V_3-V_4}$$

式中 V_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

V_2 ——空白试验硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

c_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

V_3 ——碘溶液的体积, mL;

V_4 ——空白试验中加入的碘溶液的体积, mL。

(四) 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 含量的测定

1. 测定

称取 1g 样品, 称准至 0.0001g, 溶于 70mL 无二氧化碳的水中, 用碘标准溶液 $\left[c\left(\frac{1}{2}\text{I}_2\right)=0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\right]$ 滴定近终点时, 加 3mL 淀粉指示液 ($10\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), 继续滴定至溶液呈蓝色 (1min 不变即可)。

2. 计算

硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的质量分数 w , 以 % 表示, 按下式计算:

$$w = \frac{(V/1000) \cdot cM}{m} \times 100\%$$

式中 V ——滴定试验溶液所消耗的碘标准溶液的体积, mL;

c ——碘标准溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

m ——试样质量, g;

M ——硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 的摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($M=248.17$)。

七、问题讨论

1. 蒸发浓缩硫代硫酸钠溶液时, 为什么不能蒸发得太浓? 干燥硫代硫酸钠晶体的温度为什么控制在 40°C ?

2. 如何配制并保存 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液?

3. 制 I_2 溶液为何要加入 KI?

4. 直接碘量法与间接碘量法加入淀粉指示剂有何不同? 终点颜色变化有何不同? 为什么间接碘量法加入淀粉指示剂要在接近终点时才能加入?

5. 用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度时, 为什么要加入过量的 KI 和硫酸溶液?

6. 在进行滴定操作的过程中, 为什么要用配上瓶塞的碘量瓶?

7. 碘量法主要的误差来源有哪些? 如何避免?

8. 试说明碘量法为什么既可测定还原性物质, 又可以测定氧化性物质? 测定时应如何控制溶液的酸碱性? 为什么?

八、注意事项

1. 硫粉一定要用乙醇充分润湿。

2. 配制碘溶液时, 切记一定要待 I_2 完全溶解后再稀释。

3. 做完实验后, 剩余的 I_2 溶液应倒入回收瓶中。

4. 碘易受有机物的影响, 不可使用软木塞、橡皮塞, I_2 溶液不能装在碱式滴定管中, 并应贮存于棕色瓶内避光保存。

5. 配制和装液时应戴上手套。

6. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 与 KI 反应速度较慢, 为了加速反应, 必须加入过量的 KI 并提高溶液的酸度。但酸度太高又会加速空气中的 O_2 氧化 I^- 而生成 I_2 , 增大滴定误差, 一般控制酸度为 $0.4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 左右, 并在暗处放置不少于 5min 以使反应定量完成。

7. 标定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液浓度时在滴定前加蒸馏水稀释溶液以降低酸度, 减少空气中的 O_2 对 I^- 的氧化, 降低 Cr^{3+} 浓度, 便于终点颜色观察, 降低 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 在酸性介质中的歧化速度。