

实验十七 碱金属和碱土金属离子的分离和检出

Exp.17 The Separation and Detection of Alkali and Alkaline-earth Metals Ions

一、实验目的

1. 将 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子进行分离和检出，并掌握他们的分离和检出条件。
2. 熟悉碱金属、碱土金属微溶盐的有关性质。

二、实验物品

Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 等离子液及混合液

气室法检验 NH_4^+ 用品

离心分离（离心试管、离心机）加热

温度计 玻棒 烧杯 坩埚或蒸发皿 试管 试管夹 点滴板 滴管

浓 HNO_3

$6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH $\text{NH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ KOH

$3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 饱和 NH_4Cl HAc NH_4Ac

$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ K_2CrO_4

$0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{KSb}(\text{OH})_6$ （六羟基锑（V）酸钾）

镁试剂 I 奈斯勒试剂 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ （钴亚硝酸钠） 酚酞

三、实验内容

取 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 离子的混合试液各 5 滴，加到离心管中，混合均匀后，按以下步骤进行分离和检出（见附表）。

1. NH_4^+ 离子的检出 取 3 滴上述混合试液加到一块大表面皿中心位置，滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液至显强碱性。取一块小表面皿，在它的凹面上贴一块湿的 pH 试纸，将此表面皿盖在大表面皿中，试纸较快地变成蓝紫色，(如果需要，可以把表面皿放在水浴上加热)表示溶液中有 NH_4^+ 离子。

2. Ca^{2+} 、 Ba^{2+} 离子的沉淀 在试液中加 6 滴、 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_4Cl 溶液，并加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 使溶液呈碱性，再多加 3 滴 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 。在搅拌下加入 10 滴、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 溶液，在 60°C 的热水中加热几分钟。然后离心分离，把清液移到另一离心试管中，按 5. 中操作处理，沉淀 3. 用。

3. Ba^{2+} 离子的分离和检出 2. 中的沉淀用 10 滴热水洗涤，弃去洗涤液，用 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 溶解，溶解时要加热并不断搅拌，然后加入 5 滴、 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_4Ac 溶液，加热后，滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ K_2CrO_4 溶液，产生黄色沉淀，表示有 Ba^{2+} 离子。离心分离，清液留作检验 Ca^{2+} 离子。

4. Ca^{2+} 离子的检出 如果 3. 中所得到的清液呈桔黄色时，表明 Ba^{2+} 离子已沉淀完

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net
全，否则还需要再加 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ K}_2\text{CrO}_4$ 溶液，使 Ba^{2+} 离子沉淀完全。往此清液中加入 1 滴、 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和几滴 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液，加热后产生白色沉淀，表示有 Ca^{2+} 离子。

5. 残余 Ba^{2+} 、 Ca^{2+} 离子的除去 向 2. 的清液内加 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 各 1 滴，加热几分钟，如果溶液浑浊，离心分离，弃去沉淀，把清液移到坩埚中。

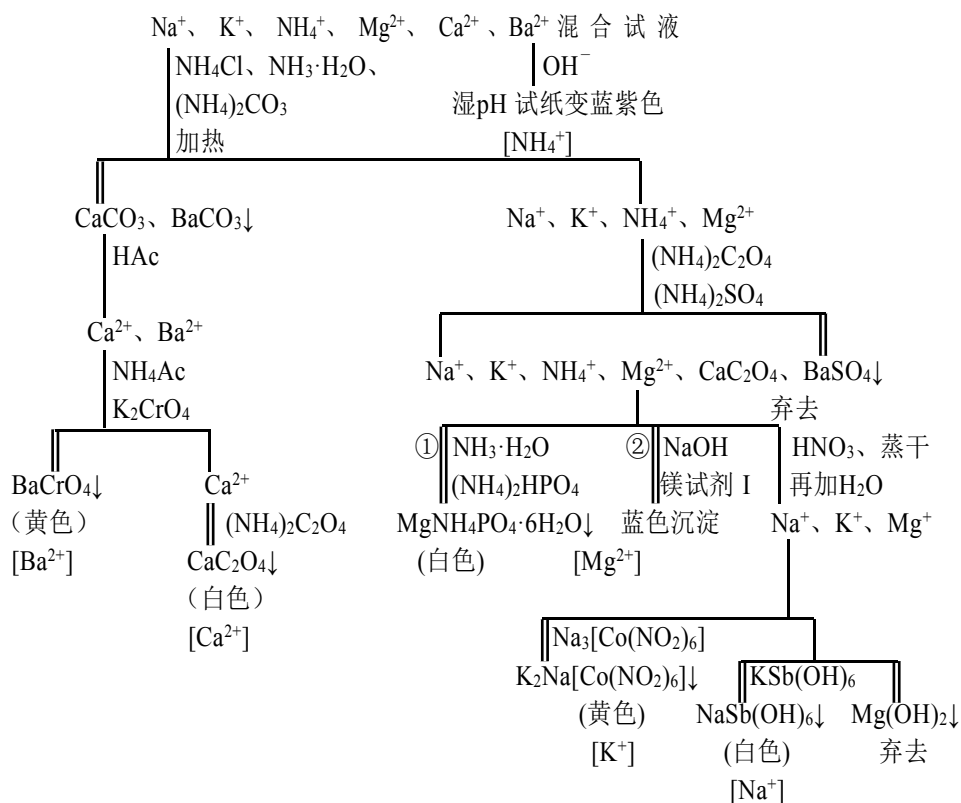
6. Mg^{2+} 离子的检出 ① 取几滴 5. 中的清液加到试管中，再加 1 滴、 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 1 滴、 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 溶液，摩擦试管内壁，产生白色结晶形沉淀，表示有 Mg^{2+} 离子。② 取 1 滴混合液或 5. 中的清液于点滴板上，加 1~2 滴镁试剂 I，加 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 使呈碱性，生成蓝色沉淀或溶液变蓝，示 Mg^{2+} 存在。

7. 铵盐的除去 小心地将 5. 中坩埚内的清液蒸发至只剩下几滴，再加 8~10 滴、浓 HNO_3 ，然后蒸发至干。为了防止迸溅，在蒸发到最后一滴时，要移开煤气灯，借石棉网上的余热把它蒸发干，最后用大火灼烧至不再冒白烟，冷却后往坩埚加 8 滴蒸馏水。取 1 滴坩埚中的溶液加在点滴板穴中，再加 2 滴奈斯勒试剂，如果不产生红褐色沉淀，表明铵盐已被除尽，否则还需要加浓 HNO_3 进行蒸发、灼烧，以除尽铵盐。除尽后溶液供 8. 和 9. 检出 K^+ 离子和 Na^+ 离子。

8. K^+ 离子的检出 取 2 滴 7. 中的溶液加到试管中，再加 2 滴 $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ 溶液，产生黄色沉淀，表示有 K^+ 离子。

9. Na^+ 离子的检出 取 3 滴 7. 中的溶液加到离心试管中，再加 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ KOH}$ 溶液至溶液显强碱性，加热后离心分离，弃去 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 沉淀，往清液中加入等体积的 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ KSb}(\text{OH})_6$ 溶液，用玻璃棒摩擦管壁，放置后，产生白色结晶形沉淀，表示有 Na^+ 离子。如果没有产生沉淀，可放置较长的时间再进行观察。

附表：



注：“|”表示液相即溶液 “||”表示固相即沉淀

实验十八 卤素

Exp.18 Halogen

一、实验目的

1. 比较卤素的氧化性和卤离子的还原性。
2. 掌握次氯酸及其盐的强氧化性特点，掌握氯酸盐强氧化性及其条件。
3. 分离并检出水溶液中的 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子。
4. 了解氯、溴、氯酸钾及氯化氢安全操作常识。

二、实验物品

碘 NaCl KBr KI KClO_3 锌粉（固体）
溴水 CCl_4 次氯酸钠 氯水
浓 H_2SO_4 浓氨水 浓 HCl
 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 试液
 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 NaOH
 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 HNO_3 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaCl $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ KBr FeCl_3 AgNO_3 MnSO_4
 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaHSO_3 KIO_3
淀粉 淀粉碘化钾试纸 醋酸铅试纸 品红
试管 小量筒 滴管 玻棒
加热 离心分离

三、实验内容

1. 溴和碘的溶解性

(1) 在试管中加 0.5 cm^3 溴水，沿管壁加入 $0.5 \text{ cm}^3 \text{CCl}_4$ ，观察水层和 CCl_4 层的颜色。振荡试管，静置后，观察水层和 CCl_4 层的颜色有何变化，比较溴在水中和 CCl_4 中的溶解性。

(2) 取一小粒碘晶体放在试管中，加入 2 cm^3 蒸馏水，振荡试管，观察液体的颜色有什么变化？再加入几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KI 溶液，摇均，颜色发生什么变化？为什么？

(3) 取 1 cm^3 上述碘溶液，加入 $0.5 \text{ cm}^3 \text{CCl}_4$ ，振荡试管，观察水层和 CCl_4 层的颜色有何变化，比较碘在水中和 CCl_4 中的溶解性。用滴管吸取上层的碘溶液，移到另一支试管中，往此试管中加几滴淀粉溶液，即成蓝色(如颜色太深，可用稀释后观察)。将此溶液留下，供下面实验用。以上两种方法都可以用来检验碘的存在。

2. 卤素单质的氧化性

(1) 在水溶液化学范围内自行设计实验，比较氯与溴、氯与碘、溴与碘的氧化性。综合实验结果，指出卤素单质的氧化性变化规律。

(2) 碘的氧化性 在 1. (3) 实验后留下的蓝色溶液中，逐滴滴入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，观察颜色变化，解释反应现象。

3. 卤离子的还原性

(1) 往盛有少量黄豆大小 NaCl 固体的试管中，加 1cm^3 浓 H_2SO_4 ，微热之，观察反应产物的颜色和状态。用玻璃棒蘸一些浓氨水，移近试管口以检验气体产物。写出反应方程式，并加以解释。

(2) 往盛有少量黄豆大小 KBr 固体的试管中，加 1cm^3 浓 H_2SO_4 ，观察反应产物的颜色和状态。把湿的淀粉碘化钾试纸移近管口，以检验气体产物。写出反应方程式，此反应与实验(1)有何不同，为什么？

(3) 往盛有少量黄豆大小 KI 固体的试管中，加 1cm^3 浓 H_2SO_4 ，观察反应产物的颜色和状态。把湿的醋酸铅试纸移近管口，以检验气体产物。写出反应方程式，此反应与实验(1)有何不同，为什么？

(4) 往两支试管中，分别加入 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 溶液和 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KBr 溶液，然后各加入两滴 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ FeCl_3 溶液和 0.5cm^3 CCl_4 。充分振荡，观察两试管中 CCl_4 层的颜色有无变化，并加以解释。

综合以上四个实验，比较 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的还原性，得出它们还原性的变化规律。

4. 次氯酸盐和氯酸盐的性质

(1) 次氯酸钠的氧化性

- 与浓盐酸的作用，设法证明气体产物。
- 与碘化钾溶液的作用，注意产物及其颜色。
- 与硫酸锰(II)溶液的作用，注意产物。
- 与一品红溶液的作用。

根据以上实验，对于次氯酸钠的性质，你能得出什么结论？写出(a)、(b)、(c)反应方程式，并用标准电极电势解释之。

(2) 氯酸钾的氧化性

用氯酸钾晶体进行如下实验：

- 与浓盐酸作用
- 在酸性和中性介质中，与碘化钾溶液作用。

根据以上实验，写出反应方程式，并对氯酸钾的氧化性作出结论。

5. 单质碘的歧化反应和碘酸钾的氧化性

(1) 在碘化钾的碱性溶液($\text{pH} > 12$)中，逐滴滴入数滴次氯酸钠溶液，再加 0.5cm^3 CCl_4 ，振荡，观察 CCl_4 层中的颜色。若 CCl_4 层中无碘的颜色，酸化该溶液，再观察 CCl_4 层中的颜色。试解释，工业上是如何从海水中提取 Br_2 和 I_2 的？

(2) 在试管中放入 0.5cm^3 、 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaHSO_3 溶液，加一滴稀硫酸和一滴可溶性淀粉溶液，滴加 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KIO_3 溶液，边加、边振荡，直至有深蓝色出现为止。解释所观察到的现象，并解释之。

6. 卤化银的性质

在三支离心试管中，分别加入几滴 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaCl 溶液，然后滴加 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液至三支离心试管中的 AgCl 沉淀完全为止，离心分离，弃去溶液，观察沉淀的颜色。再分别试验 AgCl 沉淀是否溶于 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HNO_3 、 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的氨水和 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中。写出反应方程式，再用 KBr、KI 代替 NaCl 溶液进行同样的实验，分别将实验结果填在相应的实验报告中。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

7. Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子的分离和检出 水溶液中当 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子同时存在时，可按如下的步骤进行分离和检出。

(1) 在离心管加 2cm^3 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 离子混合试液，加 2~3 滴 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硝酸酸化，再加 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液至沉淀完全，在水浴中加热两分钟，使卤化银聚沉，离心分离，弃去溶液，再用蒸馏水将沉淀洗涤两次。

(2) 往卤化银沉淀上加 2cm^3 、 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 氨水，搅拌一分钟；离心分离(沉淀下面实验用)将清液移到另一支试管中，用 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 硝酸酸化，如果有 AgCl 白色沉淀产生，表示有 Cl^- 离子存在。

(3) 往实验(2)的沉淀中加 1cm^3 蒸馏水和少量锌粉，充分搅拌，使沉淀变为黑色，离心分离，弃去残渣(Ag)，往清液(含 Br^- 、 I^- 离子)中加 0.5cm^3 CCl_4 ，然后滴加氯水，每加一滴后，都要振荡试管，并观察 CCl_4 层的颜色变化，如果 CCl_4 层变为紫色，表示有 I^- 离子，继续滴加氯水， I_2 即被氧化为 HIO_3 (无色)。这时，如果 CCl_4 层为黄色或橙黄色，即表示有 Br^- 离子存在于混合试液中。

附注：

有机溶剂如苯、四氯化碳、氯仿(CHCl_3)等，与水不相混。当它们与水混合时，明显分两层，苯比水轻，在上层；四氯化碳和氯仿比水重，在下层。卤素(非极性分子)在有机溶剂中溶解度比水中大，因此当它们被萃取到有机溶剂中显示明显的颜色，特别是在非极性溶剂中显示出蒸汽的颜色，这样就使我们容易判断它们的存在。溴在非有机溶剂中显棕色或黄色，碘在非有机溶剂中显紫红色或粉红色。

实验十九 氮、磷、硫

Exp.19 Nitrogen、Phosphorus、Sulfur

一、实验目的

1. 掌握铵根离子的检验方法，试验亚硝酸、硝酸和硝酸盐的主要性质
2. 试验磷酸盐的主要化学性质
3. 试验硫的不同氧化态化合物的性质

二、实验物品

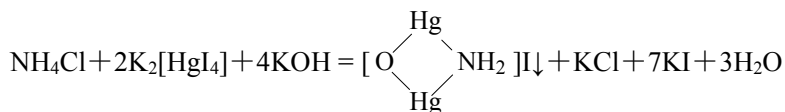
气室法检验 NH_4^+ 用品 冰水浴 试管 试管架 5cm^3 量筒
浓 H_2SO_4 HNO_3 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (固)
饱和 NaNO_2 碘水
 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH HNO_3
 $3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4
 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH HCl HNO_3 HAc
 $1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4
 $0.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ FeSO_4 NaNO_3
 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_4Cl $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ Na_3PO_4 Na_2HPO_4 NaH_2PO_4 NaNO_2
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ KI KMnO_4 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ AgNO_3 CaCl_2 H_3PO_4
 $0.002\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ MnSO_4
奈斯勒试剂 (K_2HgI_4 的 KOH 溶液) 镁铵试剂 1%蛋清水 pH 试纸

三、实验内容

1. 铵根离子的检验

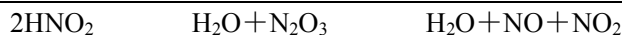
(1) 取几滴铵盐溶液置于一表面皿中心，在另一块小表面皿中心粘附一小块湿润的 pH 试纸，然后在铵盐溶液中滴加 $6\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液至呈碱性，迅速将粘有 pH 试纸的表面皿盖在盛有试液的表面皿上作成“气室”。将此气室放在水浴上微热，观察 pH 试纸的变化。

(2) 取几滴铵盐(例如 NH_4Cl)溶液于小试管中，加入 2 滴、 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，然后再加 2 滴奈斯勒试剂($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$)，观察红棕色沉淀的生成。反应方程式为：



2. 亚硝酸的生成和性质(亚硝酸及其盐有毒，注意勿进入口内！)

(1) 亚硝酸的生成和分解 把盛有约 1cm^3 、饱和 NaNO_2 溶液的试管置于冰水中冷却，然后加入约 1cm^3 、 $3\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液，混合均匀，观察有浅蓝色亚硝酸溶液的生成。将试管自冰水中取出并放置一段时间，观察亚硝酸在室温下的迅速分解：

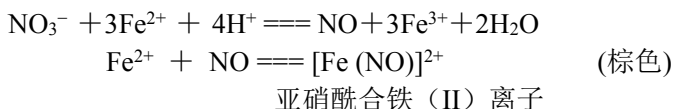


(2) 亚硝酸的氧化性 取 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 溶液于小试管中，加入几滴、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 使它酸化，然后逐滴加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaNO_2 溶液，观察 I_2 的生成。此时 NO_2^- 还原为 NO 。写出反应方程式。

(3) 亚硝酸的还原性 取 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4 溶液于小试管中，加入几滴、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 使它酸化，然后加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaNO_2 溶液，观察现象，写出反应方程式。

3. 硝酸根离子棕色环试验

在小试管中注入 10 滴、 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ FeSO_4 溶液和 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaNO_3 溶液，摇匀。然后斜持试管，沿着管壁慢慢滴入 1 滴管浓硫酸，由于浓硫酸的比重较上述液体大，浓硫酸流入试管底部，形成两层。这时两层液体界面上有一棕色环。其反应方程式如下：



4. 正磷酸盐的性质

(1) 用 pH 试纸分别试验 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 溶液的酸碱性。然后分别取此三种溶液各 10 滴，倒入三支试管中，各加入 10 滴 AgNO_3 溶液，观察黄色磷酸银沉淀的生成。再分别用 pH 试纸检查它们的酸碱性，前后对比各有什么变化？试加以解释。

(2) 分别取 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 和 NaH_2PO_4 溶液于三支试管中，各加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CaCl_2 溶液，观察有无沉淀产生？加入氨水后，又各有什么变化？再分别加入 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸后，再各有什么变化？

比较 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 、 CaHPO_4 和 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 的溶解性，说明它们之间相互转化的条件。写出相应的反应方程式。

5. 偏磷酸根、磷酸根和焦磷酸根的性质和鉴定

(1) 在 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_3PO_4 溶液和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液中，各加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液，有何现象发生？离心分离，弃去溶液，往沉淀中注入 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 ，沉淀是否溶解。

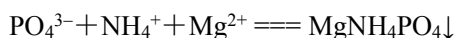
(2) 在 HPO_3 (可自制)、 H_3PO_4 和 $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 溶液中，各注入 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 醋酸和 1% 蛋清水溶液，有何现象发生？

(3) 磷酸根离子的鉴定

a. 磷酸银沉淀法 [见上面 4(1)]

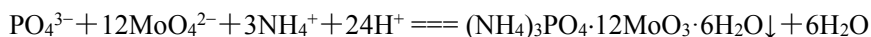
b. 磷酸铵镁法

在二滴试液中滴入数滴镁铵试剂，则有白色沉淀生成。若试液为酸性，可用浓氨水调至碱性后再试验。其反应方程式如下：



c. 磷钼酸铵法：

在三滴试液中，滴入 1 滴 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 和 8~10 滴 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液，即有黄色沉淀产生，其反应方程式如下：



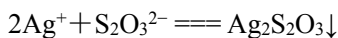
6. 硫代硫酸盐的性质 $\xrightleftharpoons[\text{冷}]{\text{热}}$ $\xrightleftharpoons[\text{冷}]{\text{热}}$

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

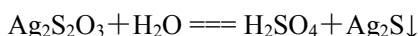
(1) 往 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中滴加碘水，溶液的颜色有什么变化？写出反应方程式。

(2) 往 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液中滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸加热，观察有什么变化？写出反应方程式。 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 遇酸会发生分解，常用于检出 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子的存在。

(3) 在试管中加 0.5 cm^3 、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液，再加几滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，先产生白色沉淀：



沉淀由白变黄、变棕、最后变黑：



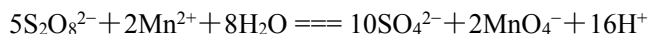
这是 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 的特征反应。

7. 过二硫酸盐的氧化性

把 5 cm^3 、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 、 5 cm^3 蒸馏水和四滴、 $0.002 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ MnSO_4 溶液混合均匀后，再加入一滴、浓 HNO_3 ，把这一溶液分成两份：

往一份溶液中加入一滴、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液和少量 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体，微热之，溶液的颜色有什么变化？

另一份溶液中只加少量 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 固体，微热之，溶液的颜色有什么变化？



比较上面两个实验的结果，有什么不同？为什么？

实验二十 砷、锑、铋、锡、铅

Exp.20 Arsenic、Antimony、Bismuth、Tin、Lead

一、实验目的

1. 试验并了解砷、锑、铋氢氧化物的酸、碱性以及三价锑、铋盐的水解性
2. 试验并了解三价锑、铋盐的还原性，五价砷、锑、铋盐的氧化性
3. 试验砷、锑、铋硫化物的难溶性，了解砷、锑、铋盐的硫代酸盐的生成
4. 试验锡(II)还原性和锡(IV)的氧化性
5. 试验铅难溶盐的生成和性质

二、实验物品

离心分离 加热 水浴

烧杯 试管 试管架 滴管

As₂O₃ NaBiO₃ 锡 PbO₂ Pb₃O₄ (固体)

碘水 氯水 浓 HCl 浓 HNO₃

饱和 Na₂S₂O₃ NaAc

6 mol·dm⁻³ HCl HNO₃

2 mol·dm⁻³ HCl HNO₃ NaOH H₂SO₄

1 mol·dm⁻³ (NH₄)₂S₂

0.5 mol·dm⁻³ Na₂S

0.1 mol·dm⁻³ Bi(NO₃)₃ AgNO₃ Pb(NO₃)₂ SbCl₃ SnCl₂ SnCl₄ HgCl₂

MnSO₄ Na₃AsO₄ KI K₂CrO₄

5%硫代乙酰胺、pH 试纸

三、实验内容

1. 三价砷、锑、铋盐的还原性和五价砷、锑、铋盐的氧化性

(1) 取少量自制的亚砷酸溶液调 pH 至中性左右，滴加碘水，观察现象，然后将溶液用浓盐酸酸化，又有何变化？写出反应方程式，并解释之。

(2) 用自制的亚锑酸钠溶液代替亚砷酸钠溶液做上述实验，观察现象，写出有关的反应方程式，并解释之。

(3) 在试管中，加入 1cm³ 硝酸铋(III)溶液，再加入氢氧化钠溶液和氯水，水浴加热，观察现象。倾去溶液，洗涤沉淀，再加浓 HCl 作用于沉淀物，有什么现象产生？试鉴别气体产物。写出反应方程式，并解释之。

(4) 铋酸盐的氧化性 在一支试管中，滴加两滴、0.1 mol·dm⁻³ 的 MnSO₄ 溶液和 2cm³、2 mol·dm⁻³ 的 HNO₃ 溶液，然后加入少量固体 NaBiO₃，用玻璃棒搅拌并微热之，观察溶液的颜色变化，写出反应方程式。

2. AsO₄³⁻、AsO₃³⁻ 和 Bi³⁺ 的鉴定

(1) 在中性的 Na₃AsO₄ 和 Na₃AsO₃ 试液中，加入 AgNO₃ 溶液，AsO₄³⁻ 存在时，生成棕红色的 Ag₃AsO₄ 沉淀；AsO₃³⁻ 存在时，生成 Ag₃AsO₃ 黄色沉淀，沉淀均能溶于饱和

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液(Cl^- 离子的存在，对此鉴定有干扰)。

(2) 在亚锡酸钠(自制)中，加入 2 滴、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液，观察有黑色沉淀生成。证明有 Bi^{3+} 离子存在。

3. 砷、锑、铋的硫化物和硫代酸盐

(1) 在 Na_3AsO_3 (自制)、 SbCl_3 、 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中，分别和 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 混合，把硫代乙酰胺溶液加入混合液中，在水浴中加热，观察反应产物的颜色和状态，离心分离，将弃去溶液后的沉淀物各分为三份，分别加入浓 HCl 、 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2S 溶液，观察沉淀是否溶解，并写出反应方程式。

(2) 先把盛有 2 cm^3 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 砷酸钠溶液的离心试管和盛有 2 cm^3 、浓盐酸的试管，放在冰水中冷却。然后混合并加入硫代乙酰胺溶液，在水浴上加热，观察反应产物的颜色和状态。离心分离，弃去溶液，把沉淀分成三份，试验其对浓 HCl 、 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 和 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2S 溶液的溶解情况，写出反应方程式。

4. 锡、铅氢氧化物的生成及其酸、碱性

(1) 氢氧化锡(II)的生成和酸、碱性 在离心试管中，加入 0.5 cm^3 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 SnCl_2 溶液，再滴加 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，使生成白色沉淀(碱勿过量)。离心分离，弃去溶液，将沉淀分成二份，分别试验对 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸和 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液的作用。

(2) 氢氧化铅(II)的生成和酸、碱性 取 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，用 4(1) 相同方法试验沉淀对稀酸和稀碱的作用(应该用何种酸?)。

根据上面的实验，对 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 和 $\text{Pb}(\text{OH})_2$ 的酸、碱性作出结论。

(3) α -锡酸的生成和性质 取 1 cm^3 SnCl_4 溶液，滴加 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，使有沉淀生成，即得 α -锡酸。离心分离，弃去溶液，试验沉淀对稀碱和稀酸的作用。

β -锡酸的生成和性质 取少量金属锡与浓 HNO_3 作用，微热之(NO_2 气体有毒，应在通风橱内操作)，所得沉淀为 β -锡酸，或者按 4(3) 试验方法制得 α -锡酸，于水浴中煮沸 $30\sim 40$ 分钟，则转变成 β -锡酸。试验 β -锡酸对稀酸和稀碱的作用，并与 α -锡酸比较之。

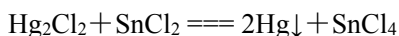
5. 锡(II)水解性和还原性

(1) 氯化亚锡的水解 取 2 cm^3 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 SnCl_2 溶液中加水稀释，有什么现象？再逐滴加入 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 又有什么现象？写出反应方程式。

(2) 氯化亚锡的还原性 往 0.5 cm^3 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 HgCl_2 溶液中，逐滴加入 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ SnCl_2 溶液，即生成白色的 Hg_2Cl_2 沉淀

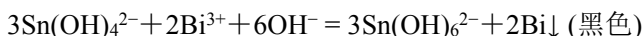


继续加过量 SnCl_2 溶液，并不断搅拌，然后放置 $2\sim 3$ 分钟， Hg_2Cl_2 又会被还原为 Hg (黑色)



最终是黑色和白色混杂物，故呈灰色。这一反应常用于 Sn^{2+} 或 Hg_2^{2+} 离子的鉴定。

(3) 亚锡酸钠的还原性 往自制的亚锡酸钠溶液中，加入硝酸铋溶液，观察现象。此反应用来鉴定 Sn^{2+} 或 Bi^{3+} 离子。



6. 铅(IV)的氧化性

(1) 在少量 PbO_2 固体中，加入浓 HCl ，观察现象，并鉴定生成的气体。写出反应方程式。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(2) 取一滴、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ MnSO_4 溶液加入 2cm^3 、 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 溶液酸化，然后加入少量 PbO_2 固体微热之，观察发生的现象，写出反应方程式，并解释之。

(3) 铅丹(Pb_3O_4)的组成 取少量 Pb_3O_4 固体加入到少量的 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 溶液中，不断搅拌，观察 Pb_3O_4 的颜色变化，并与 PbO_2 的颜色比较。写出相应的反应方程式。

设法确证 Pb_3O_4 中，Pb 存在着两种氧化态。

7. 铅(II)和锡(II)的难溶化合物

(1) 氯化铅 在 1cm^3 水中，加数滴 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，然后滴加稀盐酸，即有白色 PbCl_2 沉淀生成。将所得沉淀连同溶液一起加热，沉淀是否溶解？再把溶液冷却，又有什么变化？由此可得出什么结论？

(2) 碘化铅 将稀盐酸改为 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 溶液，用 7(1) 相同的方法，试验 PbI_2 的生成和溶解。

(3) 铬酸铅 由 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K_2CrO_4 溶液制备 PbCrO_4 ，注意它的颜色和状态，并试验它在 HNO_3 和 NaOH 溶液中的溶解情况。由此得出 PbCrO_4 生成的条件是什么？写出相应的反应方程式。

(4) 硫酸铅 如同实验 7(1)，用稀 H_2SO_4 代替稀盐酸，可得到硫酸铅的白色沉淀（可微热之）。离心分离，将沉淀分作两份，一份加入浓硫酸并微热之，沉淀是否溶解；另一份加入饱和 NaAc 溶液，微热并搅拌之，沉淀是否溶解，解释上面现象。写出相应的反应方程式。

(5) 硫化锡(II)和硫化铅 往两支离心管中分别加入 1cm^3 、 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ SnCl_2 溶液，然后加入硫代乙酰胺溶液，并在水浴上加热，观察反应产物的颜色和状态。离心分离，弃去溶液，把沉淀分成两份，分别试验它们与 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 和多硫化铵溶液的作用。写出相应的反应方程式。

实验二十一 阴离子定性分析

Exp.21 The Qualitative Analysis of Anions

一、实验目的

1. 了解分离检出十一种常见阴离子的方法、步骤和条件。
2. 熟悉常见阴离子的有关性质。
3. 检出未知液中的阴离子。

二、实验物品

CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 中部分阴离子混合液

CCl_4 pH 试纸 淀粉-碘溶液

$6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ HNO_3

$2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4

$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ AgNO_3 KI

$0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ BaCl_2

$0.02 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KMnO_4

加热、试管、试管架、滴管

三、实验步骤

领取未知溶液一份，其中可能含有的阴离子是 CO_3^{2-} 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等离子，按以下步骤，检出未知液中的阴离子。

1. 阴离子的初步检验

(1) 溶液的酸、碱性检验 用 pH 试纸测定未知溶液的酸、碱性。若溶液呈酸性，则不可能存在 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 NO_2^- 等离子。

如果溶液显碱性，在试管中加几滴未知溶液，加 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液进行酸化，轻敲管底，观察是否有气泡产生。如果现象不明显，可稍微加热。如果有气泡产生，表示可能存在 CO_3^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 NO_2^- 等离子，需要用相应的方法检出它们。

(2) 钡组阴离子的检验 在试管中加 3 滴未知溶液，加 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，使溶液显碱性，如果加 2 滴、 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 BaCl_2 溶液后，有白色沉淀产生，可能存在 CO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等离子。如果不产生沉淀，除 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子不能确定外，其它离子都不存在。

(3) 银组阴离子的检验 在试管中加 3 滴未知溶液和 5 滴蒸馏水，再加 3 滴、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液，然后加 5 滴、 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 HNO_3 溶液，如果产生沉淀，表示 S^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等离子可能存在。并可由沉淀的颜色进行初步判断：沉淀为白色的为 Cl^- 离子；淡黄色的为 Br^- 、 I^- 离子；黑色的为 S^{2-} 离子，但黑色可能掩盖其它颜色的沉淀；沉淀由白色变为黄色，再变为橙色，最后变为黑色的为 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 离子。如果没有沉淀产生，说明上述离子不存在。

(4) 还原性阴离子的检验 在试管中加 3 滴未知溶液，滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 H_2SO_4

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

溶液进行酸化，然后加入 1~2 滴、 $0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4 溶液，如果紫色退去，表示 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 S^{2-} 、 Br^- 、 I^- 、 NO_2^- 等离子可能存在。如果现象不明显，可温热之。

当检出有还原性阴离子后，再用淀粉—碘溶液检验是否存在强还原性离子。如果蓝色退去，则可能存在 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等离子。

(5) 氧化性阴离子的检验 在试管中加 3 滴未知溶液，滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 进行酸化，再加几滴 CCl_4 和 1~2 滴 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 溶液，振荡试管，如果 CCl_4 层中显紫色，表示存在 NO_2^- 离子（在前面所列出的十一种阴离子中，只有 NO_2^- 离子有此反应）。

2. 阴离子的检验

经过以上的初步试验，可以判断哪些离子可能存在，哪些离子不可能存在。对可能存在的离子，参照已做过实验中的有关方法，进行一一分离、检出，最后确定未知溶液中有哪些阴离子存在。

实验二十二 铜、银、锌、镉、汞

Exp.22 Copper、Silver、Zinc、Cadmium、Mercury

一、实验目的

1. 试验铜、银、锌、镉、汞的氢氧化物、氨合物及硫化物的生成和性质。
2. 试验铜、银化合物的氧化、还原性。
3. 试验 Cu^{2+} 、 Hg^{2+} 的鉴定反应。

二、实验物品

水浴 离心分离

试管 试管架 玻棒 量筒 (10、100 cm^3)

Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子液 铜屑

浓 HCl HNO_3 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

40% NaOH 10%葡萄糖 硫代乙酰胺 饱和 NaCl

$6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl HNO_3 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ NaOH

$2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ H_2SO_4 Na_2SO_3

$1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuCl_2

$0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl

$0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 AgNO_3 ZnSO_4 GdSO_4 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ KI $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
 HgCl_2 SnCl_2

三、实验内容

1. Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子与 NaOH 溶液的反应

分别试验 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 、 AgNO_3 、 ZnSO_4 、 CdSO_4 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液作用，观察沉淀的颜色和形态，再试验这些沉淀与酸、碱的作用，列表比较 Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子与 NaOH 溶液反应的产物及产物的性质有所不同。

2. Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子与氨水反应

分别试验 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 、 AgNO_3 、 ZnSO_4 、 CdSO_4 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 作用，加少量 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 生成什么？加过量 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 又发生什么变化？写出相应的反应方程式。

根据以上实验结果，总结 IB、IIB 族元素氢氧化物的稳定性和形成氨合物的能力，并与 IA、IIA 族元素进行比较。

3. Cu^{2+} 、 Ag^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 和 Hg^{2+} 离子与硫代乙酰胺溶液的反应

分别试验 $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 、 AgNO_3 、 ZnSO_4 、 CdSO_4 和 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液与硫代乙酰胺溶液作用，在水浴上加热，观察沉淀的颜色。离心分离，弃去清液，试验这些硫化物能不能溶于 $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸中。如果不溶，再试验它们与 $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 溶液的作用，最后把不溶于 HNO_3 溶液的沉淀，与王水进行反应。写出相应的反应方程式。参考这几种硫化物的溶度积常数，解释上述实验现象。

4. Cu^{2+} 、 Ag^+ 和 Hg^{2+} 离子与 KI 溶液的反应

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

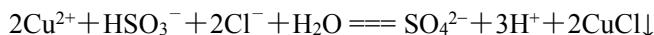
(1) 往 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 溶液中，滴加 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 溶液，产物是什么？用什么方法来证明？写出反应方程式。

(2) 往 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液中，滴加 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 溶液，观察产物的颜色和状态。

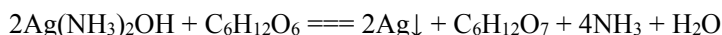
(3) 往 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中，滴加 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KI 溶液，先生成 HgI_2 沉淀，再加入过量的 KI 溶液，即生成稳定的 HgI_4^{2-} 配离子。往 HgI_4^{2-} 溶液中，加 $40\%\text{NaOH}$ 溶液，即是“奈斯勒试剂”，用以检出 NH_4^+ 离子。

5. 铜、银化合物的氧化、还原性

(1) 氯化亚铜的生成和性质 在烧杯内，加入 10cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuCl_2 溶液、 3cm^3 浓盐酸和少量铜屑，加热之，直到溶液变成深棕色为止。然后取出几滴溶液，加到 10cm^3 蒸馏水中，如果有白色沉淀产生，即可把深棕色的溶液倾入一个盛着 100cm^3 蒸馏水的烧杯内。制备氯化亚铜的另一种方法为在烧杯内加入 10cm^3 、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuCl_2 溶液、 3cm^3 、 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_3 。用 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸调至 pH 至 4~5 左右，再加 2cm^3 饱和 NaCl 溶液。观察产物的颜色和状态。等大部分沉淀下沉后，立即用倾析法除去上清液，并用 20cm^3 蒸馏水洗涤沉淀。取少量沉淀，分别试验它们与浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和浓盐酸的作用，沉淀是否溶解？写出反应方程式。把所得的溶液放置片刻，观察其颜色变化。为什么？



(2) 银镜反应 用浓 HNO_3 洗试管，再依次用自来水和蒸馏水洗净试管。往试管中加 2cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液，逐滴加入 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，直到生成的沉淀刚好溶解为止。这时，再滴加 AgNO_3 溶液，至刚出现混浊。然后再往浊液上，加几滴 10% 葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)溶液，并把试管放在水浴中加热，观察试管壁上生成的银镜。写出相应的反应方程式。



6. Cu^{2+} 和 Hg^{2+} 离子的鉴定反应

(1) Cu^{2+} 离子的鉴定反应 可用 Cu^{2+} 离子生成 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 的方法来鉴定。但当 Cu^{2+} 离子的量较少时，可用更灵敏的亚铁氰化钾法鉴定：在试管中加一滴、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CuSO_4 溶液和几滴、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，生成红褐色的 $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 沉淀。证明有 Cu^{2+} 离子存在。

(2) Hg^{2+} 离子的鉴定反应 向 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HgCl_2 溶液中，逐滴加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ SnCl_2 溶液，继续加过量 SnCl_2 溶液，并不断搅拌，然后放置 2~3 分钟，直至 Hg （黑色）被还原出来。写出相应的反应方程式。

实验二十三 水溶液中 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 和 Zn^{2+}

等离子的分离和检出

Exp.23 The Separation and Detection of Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、

Bi^{3+} 、 Zn^{2+} Ions in Aqueous Solution

一、实验目的

1. 将 Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 和 Zn^{2+} 等离子的分离和检出，并掌握它们的分离条件和检出条件。
2. 熟悉以上各离子的有关性质。

二、实验物品

Ag^+ 、 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 、 Zn^{2+} 离子试液

离心分离 水浴 加热 搅拌棒 玻璃棒 坩埚

浓 HCl HNO_3 H_2SO_4 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

$6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl HNO_3 HAc $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ NaOH

$3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Ac

$2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl HAc $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$

$1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4NO_3 K_2CrO_4

$0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ SnCl_2

$0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

硫代乙酰胺 硫氰汞铵 pH 试纸 亚锡酸钠（自配）

三、实验内容

取 Ag^+ 离子试液 2 滴和 Pb^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Bi^{3+} 和 Zn^{2+} 离子试液各 5 滴，加到离心试管中，混合均匀后，按附表步骤，进行分离和检出。

1. Ag^+ 和 Pb^{2+} 离子的沉淀 在试管中加 1 滴、 $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸，剧烈搅拌。有沉淀生成时，再滴加盐酸，直至沉淀完全(每加 1 滴，搅拌片刻)。离心分离，把清液移到另一支离心管中，按下面 4. 方法处理。沉淀用 1 滴、 $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸和 10 滴蒸馏水洗涤，洗涤液并入上面的清液中。

2. Pb^{2+} 离子的检出和证实 在上面 1. 中的沉淀上加 1 cm^3 蒸馏水，放在水浴中加热 2 分钟，并不时搅拌，趁热离心分离，立即将清液转移到另一试管中，沉淀按下面 3. 处理。

往清液中加 1 滴、 $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc 溶液和 5 滴、 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K_2CrO_4 溶液，生成黄色沉淀，表示有 Pb^{2+} 离子。把沉淀溶于 $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液中，然后用 $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc 溶液酸化，又会析出黄色沉淀，可以进一步证实有 Pb^{2+} 离子存在。

3. Ag^+ 离子的检出 用 1 cm^3 蒸馏水加热洗涤上面 2. 中的沉淀，离心分离，弃去清液。往沉淀上加入 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，搅拌，使沉淀溶解。如果溶液显混浊，可再

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

进行离心分离。在所得清液中，加 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 溶液，进行酸化，析出白色沉淀，表示有 Ag^+ 离子存在。

4. Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 和 Bi^{3+} 离子的沉淀 往上面 1. 的清液中滴加 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至显碱性，然后慢慢滴加 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 调节溶液近中性，再加入 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 盐酸(其量为溶液体积的 1/6)，此时溶液的酸度为 $0.3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。加入 5% 硫代乙酰胺溶液 10~12 滴，放在水浴中加热 5 分钟，并不时搅拌，再加 1 cm^3 蒸馏水稀释，加热 3 分钟，搅拌、冷却、离心分离。然后加 1 滴硫代乙酰胺，检验沉淀是否完全。离心分离，清液中含有 Zn^{2+} 离子，按 11. 的方法处理。沉淀用 1 滴、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_4NO_3 溶液和 10 滴蒸馏水洗两次，弃去洗涤液，沉淀按下面 5. 方法处理。

5. Hg^{2+} 离子的分离 往上面 4. 的沉淀上加 10 滴、 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 溶液，放在水浴中加热数分钟，搅拌，使 PbS 、 CuS 、 Bi_2S_3 沉淀溶解后，溶液移到坩埚中，按下面 7. 的方法处理，不溶残渣用蒸馏水洗两次，第一次洗涤液合并到坩埚中，沉淀按下面 6. 的方法处理。

6. Hg^{2+} 离子的检出 往上面 5. 残渣上，加 3 滴浓盐酸和 1 滴浓 HNO_3 溶液，使沉淀溶解后，再加热几分钟，使王水分解，以赶尽氯气。溶液用几滴蒸馏水稀释，然后逐滴加入 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ SnCl_2 溶液，产生白色沉淀，并逐渐变黑，表示有 Hg^{2+} 离子存在。必要时做对照试验。

7. Pb^{2+} 离子的分离和检出 往上面 5. 的坩埚内加 3 滴浓 H_2SO_4 ，放在石棉网上小火加热，直到冒出刺激的白烟(SO_3)为止，切勿将 H_2SO_4 蒸干！冷却后，加 10 滴蒸馏水，用一滴管将坩埚中的混浊液吸入离心管中，放置后，析出白色沉淀，表示有 Pb^{2+} 离子存在。离心分离，把清液移到另一支离心管中，按下面 9. 的方法处理。

8. Pb^{2+} 离子的证实 在上面 7. 的沉淀上加 10 滴、 $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NH_4Ac 溶液，加热搅拌，如果溶液混浊，还要进行离心分离。把清液加到另一支试管中，再加 1 滴、 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 和 2 滴、 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ K_2CrO_4 溶液，产生黄色沉淀，证实有 Pb^{2+} 离子。

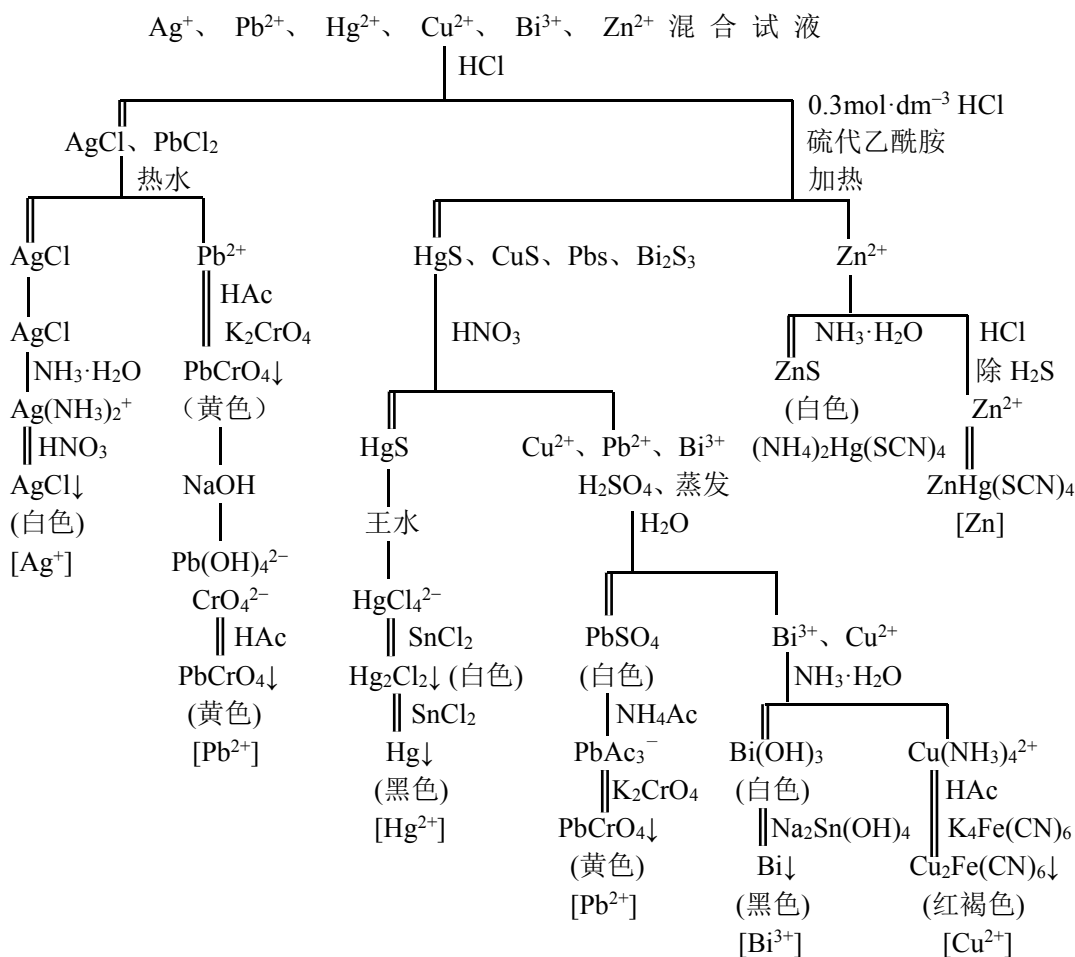
9. Bi^{3+} 离子的分离和检出 在上面 7. 的清液中，加浓 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 至显碱性，并加入过量 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (能闻到氨味)，产生白色沉淀，表示有 Bi^{3+} 离子存在。溶液为蓝色，表示有 Cu^{2+} 离子存在。离心分离，把清液移到另一支试管中，按下面 10. 的方法处理沉淀，用蒸馏水洗两次，弃去洗涤液，往沉淀上加少量新配制的亚锡酸钠溶液，立即变黑，表示有 Bi^{3+} 离子存在。

10. Cu^{2+} 离子的检出 将上面 9. 的清液用 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HAc 酸化，再加 2 滴 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，产生红褐色沉淀，表示有 Cu^{2+} 离子存在。

11. Zn^{2+} 离子的检出和证实 在上面 4. 的溶液中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，调节 pH 为 3~4，再加入 1 滴硫代乙酰胺溶液，在水浴中加热，生成白色沉淀，表示有 Zn^{2+} 离子存在。

如果沉淀不白，可把它溶解在盐酸(2 滴、 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl 加 8 滴蒸馏水)中，加等体积的 $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 溶液。用玻璃棒摩擦管壁，生成白色沉淀，证实有 Zn^{2+} 离子存在。

附表：



附：

临时配制 Na₂SnO₂ 溶液检验 Bi³⁺：

1. 取 2 滴 0.2 mol·dm⁻³ SnCl₂ 溶液于离心试管中，逐滴加入 6 mol·dm⁻³ NaOH，边加边摇动直到生成白色胶状 Sn(OH)₂ 沉淀溶解后，再多加 1~2 滴 NaOH。

铋盐遇碱性的亚锡酸盐，被还原成黑色的金属铋。

2. 在点滴板上放 1 滴 SnCl₂ 溶液，加 NaOH 溶液至初生的 Sn(OH)₂ 沉淀恰好消失，加 1 滴中性试液，变黑，表示有铋。

实验二十四 铬、锰

Exp.24 Chromium、Manganese

一、实验目的

1. 试验 Cr(III)、Mn(II)的氢氧化物的生成及性质
2. 试验铬、锰各种氧化态化合物的氧化、还原性
3. 试验微溶铬酸盐的生成和溶解

二、实验物品

离心分离 加热 试管 试管夹 试管架 搅拌棒

固体：Na₂SO₃ NaBiO₃ MnO₂

浓 HCl

6 mol·dm⁻³ NaOH

2 mol·dm⁻³ HCl H₂SO₄ HNO₃ NaOH NH₃·H₂O

1 mol·dm⁻³ H₂SO₄

0.5 mol·dm⁻³ Na₂S FeSO₄

0.2 mol·dm⁻³ 铬钾矾 MnSO₄

0.1 mol·dm⁻³ K₂Cr₂O₇ K₂CrO₄ AgNO₃ Pb(NO₃)₂ Pb(NO₃)₂ BaCl₂ Na₂SO₃

0.05 mol·dm⁻³ MnSO₄

0.01 mol·dm⁻³ KMnO₄

5% H₂O₂

三、实验内容

1. Cr(III)化合物的性质

(1) 氢氧化铬(III)的酸、碱性 往分别盛着 1cm³、0.2 mol·dm⁻³ 铬钾矾溶液的两支离心管中，逐滴加入 2 mol·dm⁻³ NH₃·H₂O 至沉淀完全，观察产物的颜色。离心分离，弃去清液，即得到两份沉淀。

一份沉淀上加 2 mol·dm⁻³ 的 HCl，沉淀是否溶解？往另一份沉淀上加 2 mol·dm⁻³ NaOH 溶液，沉淀是否溶解？把所得到的溶液煮沸，又有什么变化？写出相应的反应方程式，解释上述现象。

(2) 三价铬盐的水解作用 往盛着 1cm³、0.2 mol·dm⁻³ 铬钾矾溶液的离心管中，滴加 0.5 mol·dm⁻³ Na₂S 溶液，观察反应产物的颜色和状态，设法证明产物是 Cr(OH)₃，而不是 Cr₂S₃。

(3) 三价铬盐的还原性 往 0.5cm³、0.2 mol·dm⁻³ 铬钾矾溶液中，加入过量的 2mol·dm⁻³ NaOH 溶液，直到最初生成的沉淀溶解为止。往清液中逐滴加入 3%H₂O₂ 溶液，微热之，溶液的颜色有什么变化？写出相应的反应方程式。如果再用 2 mol·dm⁻³ H₂SO₄ 溶液酸化前面溶液(必要时可再加入数滴 H₂O₂ 溶液)，溶液的颜色又有何变化？由此说明酸、碱介质对此反应的影响？

2. Cr(VI)化合物的性质

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(1) 重铬酸钾的氧化性 往 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中，加入 1cm^3 、 $1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 ，然后把溶液分成两份，往一份溶液中，加入 0.5cm^3 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ FeSO_4 溶液，往另一份溶液中，加入少量 Na_2SO_3 固体，溶液的颜色发生什么变化？写出相应的反应方程式。

(2) CrO_4^{2-} 与 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 的溶液中的平衡和相互转化 往 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液中滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，观察溶液的颜色有何变化？再滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液，观察溶液的颜色又有何变化？写出相应的反应方程式。

再往 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K_2CrO_4 溶液中滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液，溶液颜色又有什么变化？再滴入 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，观察溶液颜色又有何变化？写出相应的反应方程式。

(3) 微溶性铬盐的生成和溶解 在三支试管中，各加入 0.5cm^3 、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ K_2CrO_4 溶液，再分别加入 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ AgNO_3 溶液、 BaCl_2 溶液和 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液，观察产物的颜色和状态？写出相应的反应方程式，并试验这些铬酸盐沉淀能溶于什么酸中。

如果用 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液和 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ BaCl_2 溶液反应，有什么现象？反应前后，溶液的 pH 值发生什么变化？试用 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 与 CrO_4^{2-} 间的平衡关系说明这一实验结果并写出相应的反应方程式。

3. Mn(II)、Mn(IV)和 Mn(VII)化合物的性质

(1) 高锰酸钾的氧化性 分别试验在酸性($1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液)、中性(蒸馏水)、碱性($6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液)介质中， $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4 溶液与 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2SO_3 溶液的反应，比较它们的产物因介质不同，有什么不同？写出相应的反应方程式。

(2) 四氯化锰的生成和性质 往少量 MnO_2 固体中，加入 2cm^3 浓 HCl ，观察反应产物的颜色和状态。把此溶液加热，溶液的颜色有何变化？有什么气体产生？写出相应的反应方程式。

(3) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的生成和性质 往 0.5cm^3 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ MnSO_4 溶液中，滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，观察反应产物的颜色和状态。把产物放置一段时间后，观察颜色有何变化？解释现象，并写出相应的反应方程式。

(4) Mn^{2+} 离子被氧化成 MnO_4^- 离子 往盛着 1cm^3 、 $0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ MnSO_4 溶液和 3cm^3 、 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 溶液的混合液中，加入少量 NaBiO_3 固体，搅拌之，并微热试管，有什么变化？写出相应的反应方程式。此反应可用来鉴定 Mn^{2+} 离子。

(5) Mn^{2+} 离子被氧化成 MnO_2 往 0.5cm^3 、 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4 溶液中，滴加 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ MnSO_4 溶液，观察反应产物的颜色和状态，并写出相应的反应方程式。

在试管中加几滴、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ MnSO_4 溶液，再滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，观察产物的颜色和状态。往沉淀上加 2 滴、3% H_2O_2 溶液，有什么变化？这一反应中，哪个是氧化剂？哪个是还原剂？写出相应的反应方程式。如果再往试管中加几滴、3% H_2O_2 溶液，并滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液，则又有什么变化？这时的氧化剂、还原剂又各是什么？用 φ^\ominus 解释实验现象。说明酸、碱介质对此反应的影响，写出相应的反应方程式。

实验二十五 铁、钴、镍

Exp.25 Iron、Cobalt、Nickel

一、实验目的

1. 试验铁、钴、镍氢氧化物的生成和性质
2. 试验铁盐的氧化、还原性
3. 试验铁、钴、镍配合物的生成和性质
4. 试验 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 和 Ni^{2+} 等离子的鉴定反应。

二、实验物品

加热 试管 试管夹 试管架 滴管 离心分离 水浴

固体：硫酸亚铁铵 NH_4Cl NH_4F

浓 HCl $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 丙酮 溴水

$6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 NaOH

$3\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Ac

$2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 HCl NaOH

$0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CoCl_2

$0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 FeCl_3 FeSO_4

$0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

$0.01\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4

饱和 NH_4SCN 硫代乙酰胺 亚硝基 R 盐 丁二酮肟酒精液 邻菲罗啉

三、实验内容

1. 二价铁、钴、镍氢氧化物的生成和性质

(1) 氢氧化亚铁的生成和性质 在一支试管中，放入 1cm^3 蒸馏水和几滴稀硫酸，煮沸，以赶尽溶液中的氧气，然后加入少量硫酸亚铁铵晶体。在另一试管中加入 1cm^3 、 $6\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，煮沸，以赶尽氧气，冷却后用一滴管吸取 0.5cm^3 该溶液，把滴管插入硫酸亚铁铵溶液(直至试管底部)内，慢慢放出滴管内溶液，观察产物颜色和状态。然后加入 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸，沉淀是否溶解。

用同样的方法，再制一份 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ，摇荡后放置一段时间，观察有何变化，写出相应的反应方程式。

(2) 氢氧化钴(II)的生成和性质 往两支分别盛有 0.5cm^3 、 $0.5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CoCl_2 溶液的试管中，滴加 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，制得两份沉淀，注意观察反应产物的颜色和状态。微热之，产物的颜色有何变化？然后往一份沉淀中加入 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸沉淀是否溶解。

另一份沉淀放置一段时间后，观察有何变化。解释现象并写出相应的反应方程式。

(3) 氢氧化镍(II)的生成和性质 往两支分别装有 0.5cm^3 、 $0.2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 溶液的试管中，滴加 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，观察反应产物的颜色和状态。然后往一试管中，加入 $2\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 盐酸，观察沉淀是否溶解。把另一试管放置一段时间后，观察沉淀有何

变化。写出相应的反应方程式。

综合上述实验，说明氢氧化铁(II)、氢氧化钴(II)与氢氧化镍(II)的稳定性。

2. 三价铁、钴、镍氢氧化物(或水合氧化物)的生成和性质

(1) 氢氧化铁的生成和性质 往两支分别装有 1cm^3 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ FeCl_3 溶液的试管中，滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，观察反应产物的颜色和状态。然后往一试管中加入 0.5cm^3 浓盐酸，沉淀是否溶解？检验有无氯气产生。往另一试管中加少量水，并加热至沸，观察有无变化，解释上述现象，并写出相应的反应方程式。

(2) 氢氧化钴(III)的生成和性质 往 0.5cm^3 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CoCl_2 溶液的试管中，加入数滴溴水，再滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，观察反应产物的颜色和状态。离心分离，沉淀用蒸馏水洗两次，然后往沉淀中加 0.5cm^3 浓盐酸，微热之，观察有何现象。检验气体产物是什么？最后用水稀释上述溶液，其颜色有何变化？解释现象，并写出相应的反应方程式。

(3) 氢氧化镍(III)的生成和性质 往 0.5cm^3 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 溶液的试管中，加入数滴溴水，再滴加 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，观察反应产物的颜色和状态。离心分离，沉淀用蒸馏水洗两次，然后往沉淀中加 0.5cm^3 浓盐酸观察有何变化？检验气体产物是什么？写出相应的反应方程式。

综合上述实验，说明铁、钴、镍三价氢氧化物的颜色与二价氢氧化物有何不同？氢氧化铁(III)、氢氧化钴(III)与氢氧化镍(III)的生成条件有何不同？在酸性溶液中，三价铁、三价钴与三价镍的氧化性有何不同？

3. 配合物的生成和性质

(1) 铁配合物的性质 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 的鉴定反应

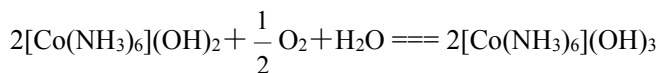
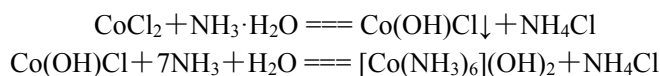
a. 藤氏蓝的生成 往 0.5cm^3 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ FeSO_4 溶液中，加入 1 滴、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，观察产物的颜色和状态。写出相应的反应方程式。

b. 普鲁士蓝的生成 往 0.5cm^3 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ FeCl_3 溶液中，加入 1 滴、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，观察产物的颜色和状态。写出相应的反应方程式。

c. 往 0.5cm^3 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ FeSO_4 溶液中，加入几滴邻菲罗啉溶液，即生成桔红色的配合物。

(2) 钴配合物的生成和性质

往 0.5cm^3 、 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CoCl_2 溶液中，加入一小匙 NH_4Cl 固体，然后逐滴加入浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，振荡试管，观察沉淀颜色。再继续加入过量的浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，至沉淀溶解为止，观察反应产物的颜色。最后把溶液放置一段时间，观察溶液的颜色有何变化。

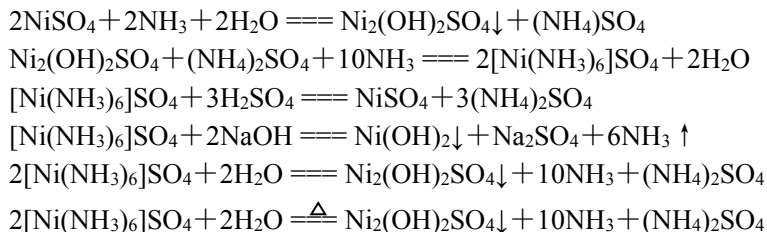


(3) 镍配合物的生成和性质

往 2cm^3 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 溶液中，逐滴加入浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，并振荡试管，观察沉淀颜色。再加入过量的浓 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ，观察产物的颜色。然后把溶液分成四份，往两份溶液中，分别加入 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液和 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液，观察有何变化？把另一份溶液用水稀释，是否有沉淀产生？把最后一份溶液煮沸，观察有何变化？综合实验

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

结果，说明镍氨配合物的稳定性。

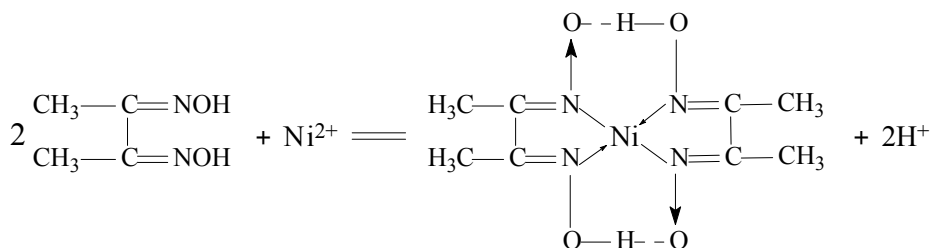


(4) Co^{2+} 和 Ni^{2+} 离子的鉴定反应

a. 在试管中加几滴 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CoCl_2 溶液，与等体积的丙酮混匀，然后滴加饱和 NH_4SCN 溶液，即生成蓝色的 $\text{Co}(\text{SCN})_4^{2-}$ 配离子。若有 Fe^{3+} 离子存在，蓝色会被 $\text{Fe}(\text{SCN})_2^+$ 的血红色掩蔽，这时可加入 NH_4F 固体，使 Fe^{3+} 离子生成无色的 FeF_6^{3-} 离子，以消除 Fe^{3+} 离子的干扰。

b. 在试管中，加二滴、 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ CoCl_2 溶液和一滴、 $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Ac 溶液，再加一滴亚硝基 R 盐，如呈红褐色，表示有 Co^{2+} 离子。为了与试剂本身的颜色区别，可以用二滴蒸馏水代替 CoCl_2 试液，作空白试验，进行对比。

c. 在试管中，加几滴、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NiSO_4 溶液和二滴、 $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Ac 溶液，混匀后，再加入二滴丁二酮肟(又名二乙酰二肟)的酒精溶液，生成桃红色沉淀。



4. 铁盐的氧化、还原性

(1) 二价铁盐的还原性 往盛着 0.5cm^3 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ FeSO_4 溶液和 0.5cm^3 、 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液的试管中，加入几滴、 $0.01\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4 溶液。振荡试管，观察 KMnO_4 溶液的颜色有何变化。解释现象，写出相应的反应方程式。

(2) 三价铁盐的氧化性 往盛着 0.5cm^3 、 $0.2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ FeCl_3 溶液的离心管中，滴加硫代乙酰胺水溶液，在水浴上加热，观察反应产物的颜色和状态。离心分离，往清液中加入几滴、 $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，以检验反应产物。解释现象，写出相应的反应方程式。

实验二十六 水溶液中 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Zn^{2+} 等离子的分离和检出

Exp.26 Separation and Detection of Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} Ions in Aqueous Solution

一、实验目的

1. 将 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 和 Zn^{2+} 等离子进行分离和检出，并掌握它们的检出条件。
2. 熟悉以上各离子的有关性质(如氧化性、还原性、两性、综合性等)。

二、实验物品

Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 中部分阳离子混合液

加热 离心分离 水浴

试管 试管架 搅拌 点滴板

固体： NH_4Cl NH_4F NaBiO_3

CCl_4 丙酮 溴水

饱和 NH_4SCN 硫代乙酰胺 $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ 丁二酮肟 亚硝基 R 盐 铝试剂

$6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH HAc

$3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 NH_4Ac

$2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ HAc Na_2S

$1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ KSCN

$0.5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Pb}(\text{Ac})_2$

$0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

3% H_2O_2

三、实验内容

向指导教师索取混合试液，按以下步骤进行分离和检出(见附表)。

1. Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 与 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 离子的分离 取少量试液加入试管中，往试液中加入 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液呈强碱性后，再多加 5 滴 NaOH 溶液。然后逐滴加入 3% H_2O_2 溶液，每加 1 滴 H_2O_2 溶液，即用搅棒搅拌。加完后继续搅拌 3 分钟，加热，使过剩的 H_2O_2 完全分解，至不再发生气泡为止。离心分离，把清液移到另一支离心试管中，按下面 7. 的方法处理。沉淀用热水洗一次，离心分离，弃去洗涤液。

2. 沉淀的溶解 往上面 1. 的沉淀上，加 10 滴、 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶液和 2 滴、3% H_2O_2 溶液，搅拌后，放在水浴中加热至沉淀全部溶解、 H_2O_2 全部分解为止。把溶液冷至室温，进行以下试验。

3. Fe^{3+} 离子的检出 取 1 滴上面 2. 的溶液加到点滴板穴中，再加 1 滴、 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 溶液，产生蓝色沉淀，表示有 Fe^{3+} 离子存在。

取 1 滴上面 2. 的溶液加到点滴板穴中，再加 1 滴、 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KSCN 溶液。溶液变成血红色，表示有 Fe^{3+} 离子存在。

4. Mn^{2+} 离子的检出 取 1 滴上面 2. 的溶液，加 3 滴蒸馏水和 3 滴、 $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 溶液及一小勺 NaBiO_3 固体，搅拌，溶液变成紫色，表示有 Mn^{2+} 离子存在。

5. Ni^{2+} 离子的检出 在离心管中，加几滴上面 2. 的溶液，并加 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 至呈碱性。如果沉淀生成，还要离心分离。然后往上层清液中加 1~2 滴丁二酮肟，产生桃红色沉淀，表示有 Ni^{2+} 离子存在。

6. Co^{2+} 离子的检出 在试管中，加 2 滴上面 2. 的溶液和 1 滴、 $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Ac 溶液，再加入 1 滴亚硝基 R 盐溶液，溶液呈红褐色，表示有 Co^{2+} 离子存在。

在试管中加 2 滴上面 2. 的溶液和少量 NH_4F 固体，再加入等体积的丙酮，然后加入饱和 NH_4SCN 溶液，溶液呈蓝色(或蓝绿色)，表示有 Co^{2+} 离子存在。

7. Al(III) 、 Cr(VI) 和 Zn(II) 的分离及 Al^{3+} 离子的检出 往上面 1. 的清液内加入 NH_4Cl 固体，加热，产生白色絮状沉淀，即是 Al(OH)_3 沉淀。离心分离，把清液移到另一支试管中，按下面 8.、9. 两步处理。沉淀用 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 氨水洗一次，离心分离，洗涤液并入清液，加 4 滴、 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc ，加热使沉淀溶解，再加 2 滴蒸馏水、2 滴、 $3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NH_4Ac 溶液和 2 滴铝试剂，搅拌后微热之，产生红色沉淀，表示有 Al^{3+} 离子存在。

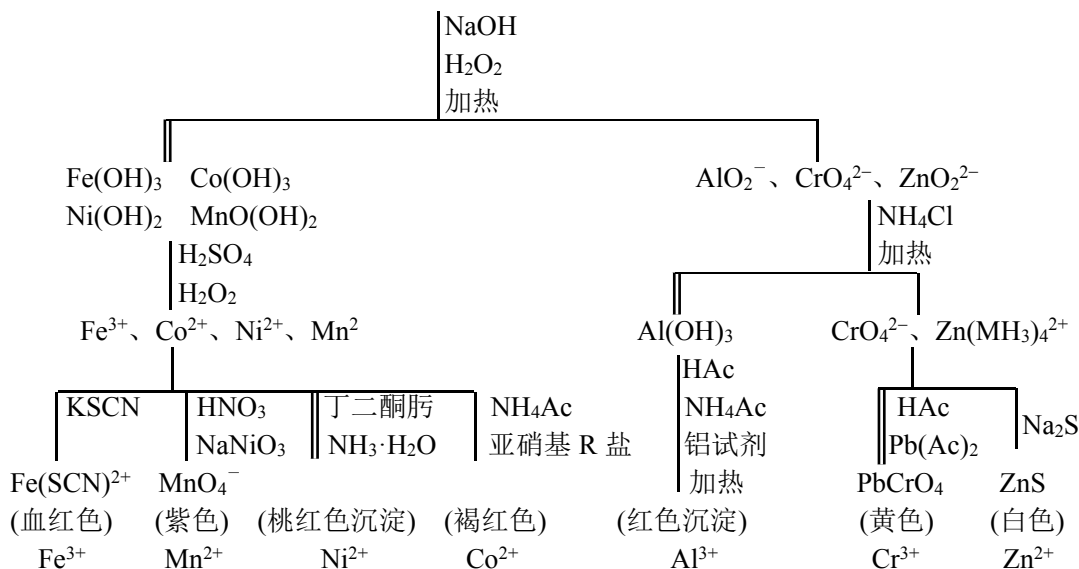
8. Cr^{3+} 离子的检出 如果上面 7. 清液呈淡黄色，则有 CrO_4^{2-} 离子，用 $6 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc 酸化，再加 2 滴、 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Pb(Ac)_2 溶液，产生黄色沉淀，表示有 Cr^{3+} 离子存在。

9. Zn^{2+} 离子的检出 取几滴上面 7. 的清液，滴加 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2S 溶液，产生白色沉淀，表示有 Zn^{2+} 离子存在。

取几滴上面 7. 的清液，用 $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HAc 进行酸化，再加入等体积的 $(\text{NH}_4)_2\text{Hg(SCN)}_4$ 溶液，摩擦试管壁，生成白色沉淀，表示有 Zn^{2+} 离子存在。

附表： Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 等离子的分离与检出

Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Zn^{2+} 混合试液



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

实验二十七 分光光度法测定邻二氮菲合铁(II)离子中的铁

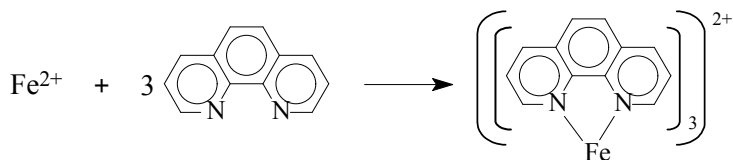
Exp.27 The Measurement of Iron in Iron (II) Phenanthroline ion by Spectrophotometric Method

一、实验目的

1. 了解分光光度法测定配合物的组成及稳定常数的原理和方法
2. 练习分光光度计的使用

二、实验原理

邻二氮杂菲是测定微量铁的较好的显色剂。先用盐酸羟胺($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$)把试液中的 Fe^{3+} 离子还原为 Fe^{2+} 离子，然后在 $\text{pH} = 2.5 \sim 7.5$ 的条件下，与邻二氮杂菲反应，生成稳定的红色配合物。此反应是特效的、灵敏的，其 $\lg K_{\text{稳}} = 21.3$ 。反应方程式如下：



该红色配合物的最大吸收波长为 510nm 。本方法简便、快速、选择性很高。

三、721 型分光光度计

1. 仪器工作原理

分光光度计的基本工作原理是基于物质对光(对光的波长)的吸收具有选择性，不同的物质都有各自的吸收光带，所以当光色散后的光谱通过某一溶液时，其中某些波长的光线就会被溶液吸收。在一定的波长下，溶液中物质的浓度与光能量减弱的程度有一定的比例关系，符合于比色原理——比尔定律(图 1)：

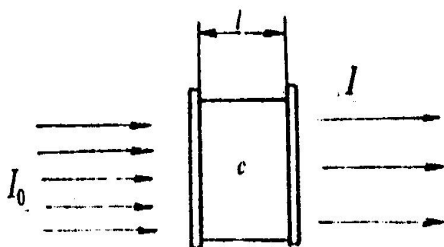


图 1 比尔定律原理示意图

当入射光的波长一定时， ϵ 即为溶液中有色物质的一个特征常数。

721 型分光光度计允许的测定波长范围在 $360 \sim 800\text{nm}$ ，其构造比较简单，测定的灵敏度和精密度较高。因此，应用比较广泛。

$$T = I/I_0$$

$$A = \lg I_0/I = \epsilon cb$$

式中， T 为透过率， I_0 为入射光强度， I 为透射光强度， A 为消光值(吸光度)， ϵ 为吸收系数 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， b 为溶液的光径长度 cm ， c 为溶液的浓度 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

从以上公式可以看出，当入射光、吸收系数和溶液厚度一定时，透光率是随溶液的浓度而变化的。当入射光的波

2. 仪器的基本结构

721 型分光光度计的仪器构造见图 2。从光源灯发出的连续辐射光线，射到聚光透镜上，会聚后，再经过平面镜转角 90° ，反射至入射狭缝。由此入射到单色器内，狭缝正好位于球面准直物镜的焦面上，当入射光线经过准直物镜反射后，就以一束平行光射向棱镜。光线进入棱镜后，进行色散。色散后回来的光线，再经过准直镜反射，就会聚在出光狭缝上，再通过聚光镜后进入比色皿，光线一部分被吸收，透过的光进入光电管，产生相应的光电流，经放大后在微安表上读出。

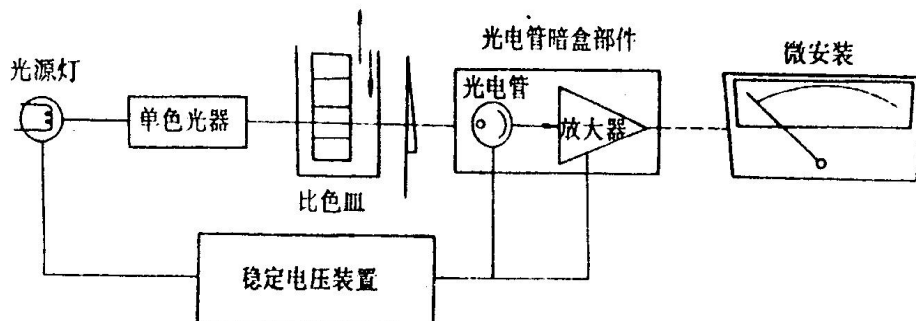


图 2 721 型分光光度计的基本结构示意图

3. 操作和使用方法

(1) 首先接通电源，打开电源开关 1，指示灯亮，打开比色皿暗箱盖 8。预热 20min。

(2) 波长选择旋钮 6，选择所需的单色光波长，用灵敏度旋钮 2 选择所需的灵敏档。

(3) 放入比色皿，旋转零位旋钮 5 调零，将比色皿暗箱盖上，推进比色皿拉杆 3，使参比比色皿处于空白校正位置，使光电管见光，旋转透光率调节旋钮 4，使微安表 9 指针准确处于 100%。按上述方法连续几次调整零位和 100% 位，即可进行测定工作(仪器面板见图 3)。

4. 仪器使用和维的注意事项

(1) 不测试时，应及时打开样品室盖，断开光路，避免光电管老化。

(2) 连续使用仪器的时间不应超过 2h，最好是间歇 0.5h 后，再继续使用。

(3) 比色皿每次使用完毕后，要用蒸馏水洗净并倒置晾干后放在比色皿盒内。在日常使用中应注意保护比色皿的透光面，使其不受损坏或产生划痕，以免影响透光率。

(4) 仪器不能受潮。在日常使用中，应经常注意单色器上的防潮硅胶(在仪器的底部)是否变色，如硅胶的颜色已变红，应立即取出烘干或更换。

(5) 在托运或移动仪器时，应注意小心轻放。

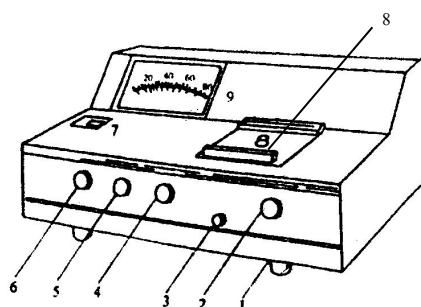


图 3 721 分光光度计

四、实验物品

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

721 分光光度计或 722 型光栅分光光度计（每台配有 4 个 1cm 吸收池、培养皿、坐标纸、镜头纸、滤纸）

$0.01\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ($100\ \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 标准铁溶液、未知铁溶液

10%盐酸羟胺，用时配制

0.15%邻二氮杂菲（邻菲罗啉、phen）溶液

pH = 4.5 缓冲溶液

$0.1\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH

$6\ \text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl

5cm^3 吸量管 洗耳球 吸量管架

50cm^3 容量瓶

5cm^3 量筒

五、实验步骤

1. 实验条件的选择

(1) 绘出吸收曲线

用吸量管吸取 5cm^3 、 $0.01\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 标准铁溶液置于 50cm^3 容量瓶中，加入 1cm^3 、10% 的盐酸羟胺溶液， 2cm^3 、0.15% 的邻二氮杂菲溶液和 5cm^3 的 pH=4.5 的缓冲溶液，用蒸馏水稀释至刻度，摇匀，放置 10 分钟后，用 1cm 的比色皿，以试剂为空白，在 480~550nm 之间，每隔 10nm 测定一次吸光度(A)，在最大吸收峰处，每隔 2nm 或 5nm 测定一次吸光度，作出 $A\sim\text{nm}$ 的曲线（吸收曲线）。

(2) 用酸度计测定上面溶液的 pH，看 pH 值是否在 2.5~7.5 之间，否则用盐酸或 NaOH 溶液调节。加盐酸须在显色剂加入之前加入，加 NaOH 溶液应在加显色剂之后加入。

2. 绘出工作曲线

取标准 Fe 溶液 1cm^3 、 2cm^3 、 3cm^3 、 4cm^3 配成 $0.0002\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $0.0004\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $0.0006\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $0.0008\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$ 浓度的溶液，同上面作吸收曲线那样，在最大吸收峰处（510nm）分别测出吸光度 A ，以此数据作出 $A\sim$ 浓度曲线（工作曲线）。

未知样浓度的测定

在最大吸收峰处（510nm），测定未知样的吸光度 A ，通过工作曲线，求得未知样浓度。

实验二十八 钴的配合物的合成和红外光谱表征

Exp.28 Synthesis and Infra-red Spectroscopic

Characterisation of Cobalt(III) Coordination Compounds

一、实验目的

1. 熟练掌握无机化合物合成的实验操作技能
2. 了解红外光谱表征配合物结构的原理

二、实验原理

本实验由 Co(II)的硫酸盐来制备两种钴的配合物，并用红外光谱来研究这两种钴的配合物，配位情况，从而确定它们的结构。

当配体与金属形成配合物时，由于配位键的形成，不仅引起了金属离子与配位原子间的振动，而且还影响配体中原来基团的特征频率。目前通常利用配合物的形成而影响配体基团的特征频率变化。判断一些酸根基团是否作为配体参与配位，甚至还可以判断

基团中的何种原子，参与配位。例如 NO_2^- 离子以 N 原子配位时， $\text{M} \leftarrow \text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \diagdown \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$ ，其中二

个 N—O 键是等价的，应出现一个 N—O 特征吸收峰，而以 O 原子配位时， $\text{M}-\text{O}-\text{N}=\text{O}$ ，则两个 N—O 键不再等价，应出现二个 N—O 键特征吸收峰，这样我们可以从它们的红外谱图来识别其键合异构体。

三、实验物品

粗称 加热 抽滤 冰浴 真空干燥器 红外光谱
250cm³、100cm³ 烧杯
50cm³、20cm³、10cm³ 量筒
搅拌
固体：(NH₄)₂CO₃ CoSO₄·7H₂O Na₂SO₄ Na₂CO₃
浓氨水 30%H₂O₂ 95%乙醇
2.5 mol·dm⁻³ H₂SO₄ 1:1 乙醇

四、实验内容

1. Co(III)配合物的制备

(1) [Co(NH₃)₄(CO₃)₂]SO₄·3H₂O 的制备

在台称上，称量 7g 碳酸铵，放入 250cm³ 的烧杯中，加入 20cm³ 的蒸馏水溶解，然后在通风橱中，加入 20cm³ 的浓氨水。在另一个 250cm³ 的烧杯中加，入 5g CoSO₄·7H₂O，用 10cm³ 蒸馏水使之溶解。把第一个烧杯中的溶液倒入第二个烧杯中，慢慢地搅拌，先得到蓝紫色的 Co(OH)₂ 沉淀，然后沉淀溶解，得到蓝紫色的溶液。向该溶液中加入 3cm³、30%的过氧化氢溶液，溶液中产生气泡，颜色成灰紫色。加热浓缩该溶液。在加热时，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

慢慢地加入 2g 碳酸铵固体，不要使溶液沸腾。当溶液的体积已减到 30cm³ 时，迅速趁热用减压过滤暗紫色溶液，并迅速把滤液转移置 100cm³ 烧杯中，在冰浴中冷却，形成紫红色晶体，减压过滤，用 5cm³ 的冰蒸馏水洗涤晶体，再用乙醇洗涤。在真空干燥器中干燥产物，称重，以 CoSO₄·7H₂O 为基准，计算产率。

(2) [Co(NH₃)₄(H₂O)₂]₂(SO₄)₃·3H₂O 的制备

取 1g 上面(1)的产物，放在 250cm³ 的烧杯中，加入 30cm³ 的蒸馏水，配成溶液，一边搅拌，一边加入 3.5cm³、2.5 mol·dm⁻³ 的硫酸溶液，溶液中产生气泡，分批加入 30cm³ 的乙醇，沉淀出产物。减压过滤，用 1:1 的乙醇水溶液洗涤 3 次，每次用 10cm³ 乙醇洗涤，然后放入真空干燥器中干燥。称重并计算产率。

2. Co 的配合物的红外光谱表征

把你合成的两种 Co 的配合物与 Na₂SO₄ 和 Na₂CO₃ 固体分别进行红外光谱分析^①，从获得的红外光谱图中，推测出两种钴配合物 [Co(NH₃)₄(CO₃)₂]₂SO₄·3H₂O 和 [Co(NH₃)₄(H₂O)₂]₂(SO₄)₃·3H₂O 的结构式。

① 红外光谱分析参考文献：

[1] 余明华，《仪器分析》，高等教育出版社，1993

[2] 陈培榕、邓勃，《现代仪器分析实验与技术》，清华大学出版社，1999

<http://www.Tup.Tsinghua.edu.cn>

实验二十九 磺基水杨酸络铜(II)的组成及稳定常数的测定

Exp.29 The Measurement of Composition and Stability Constant of Copper(II) Sulfonic Salicylate

一、实验目的

1. 了解分光光度法测定配合物的组成及稳定常数原理。
2. 练习分光光度计的使用。

二、实验原理

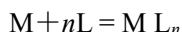
当一束具有一定波长的单色光与过一定厚度的有色物质溶液时，有色物质便吸收一部分光能，于是透射出来的光的强度(I_t)就比原来入射光的强度(I_0)有所减弱。按照比耳定律，溶液中有色物质对光的吸收程度(用 $\lg I_0/I_t$ 即光密度 D 来表示)与液层的厚度(l)及有色物质的浓度(c)成正比：

$$D = \lg I_0 / I_t = \epsilon l c \quad (1)$$

ϵ 为比例常数，它是每一有色物质的特征常数。从式(1)可知，如果液层的厚度 l 不变，光密度只与有色物质的浓度成正比。

如果被研究的配合物 ML_n (省去电荷)的中心离子 M 与配位体 L 在溶液中都是无色的，或者对我们所选定的波长的光不吸收，而所形成的配合物则是有色的，而且在一定条件下只生成这一种配合物，那么溶液的光密度就与配合物的浓度成正比。在此前提下，便可从测得的光密度来求出该配合物的组成和稳定常数。本实验是用等摩尔系列法(或浓比递变法)进行测定，下面介绍这一方法原理和操作步骤。

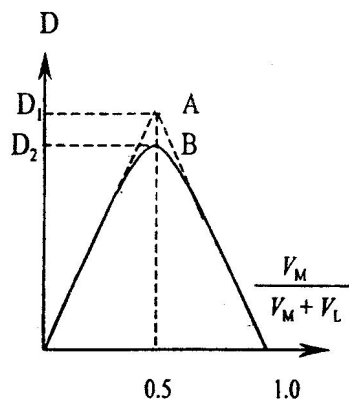
设金属离子 M 和配位体 L 形成一种有色配合物 ML_n (电荷省略)



测定配合物的组成，就是要确定 ML_n 中的 n (即金属离子和配位体在配合物中的个数之比)。我们以相同浓度的金属离子水溶液和配位体水溶液，配制一系列的混合物，在配制这一系列混合溶液时要满足如下两个条件：一是金属离子溶液的用量依次从多到少逐渐递减；二是每一号混合溶液的总体积(或总摩尔)保持不变(例 $V_M + V_L = \text{常数} = 24\text{cm}^3$)。在这一系列的溶液中形成配合物的浓度必定是先递增后递减，因此它们的颜色必定是由浅变深，然后由深变浅。根据比耳定律，有色配合物的浓度的大小(即溶液颜色的深浅变化)可以精密地用光密度值(从分光光度计上直接测得)来表示。

以所配溶液的光密度为纵坐标、体积分数， $V_M/(V_M + V_L)$ (亦即摩尔分数)为横坐标作图，得如下的光密度—组成图：

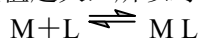
从理论上讲，根据比耳定律应该得到以 A 为交点的二条线，但实验上在顶端出现了弯曲部分，这



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

是由于部分配合物离解所致。将实验图形上两边的直线部分加以延长，相交即找到了 A 点，显然与 A 点（其光密度值为 D_1 ）相对应的溶液的组成（即金属离子配位体溶液体积比或摩尔数之比）即为该配合物的组成。因为只有组成与配离子组成一致的溶液中形成配合物的浓度最大，因而对光的吸收也最大。比如 A 对应的组成比 ($V_M:V_L$) 为 1:1，则配合物为 ML ，若组成比为 1:2，则配合物为 ML_2 。这可从图中看得清楚。在极大值 B 左边的所有溶液中，对于形成 ML 配合物来说， M 离子是过量的，配合物的浓度由 L 决定。而这些溶液中的 L 组成（体积比）都小于 0.5，所以它们形成的配合物 ML 的浓度也都小于与极大值 B 相对应的溶液， L 是过量的，配合物的浓度由 M 决定。而这些溶液中 M 的组成（体积比）也都小于 0.5，因而形成 ML 的浓度也都小于极大值 B 相对应的溶液。所以只有在 L 的组成和 M 的组成且为 0.5 时，也就是其组成 ($M:L$) 与配合物组成相一致的溶液中，配合物浓度最大，因而光密度也最大。

用等摩尔系列法还可求算配合物的稳定常数。在图中，在极大值两侧，其中 M 或 L 过量较多的溶液中，配合物离解度都是很小，所以光密度与溶液组成（或配合物浓度）几乎成直线关系。当 M 或 L 过量都不多的情况下，形成配合物的离解度相对来说就比较大了，当溶液组成与配合物组成相一致时离解度为最大，表现为光密度——组成图偏离两条相交直线而在最大值区域曲线出现了圆滑的部分。图中 A 点相当于假定配合物完全不离解时光密度极大值 (D_1)，而 B 则为实验测得的光密度的极大值 (D_2)。显然配合物的离解度越大，则 $D_1 - D_2$ 差值越大，所以对于配合平衡




来说，其离解度 α 为：
$$\alpha = \frac{D_1 - D_2}{D_1} \quad (2)$$

平衡常数 $K_{稳}$ 为：
$$K_{稳} = \frac{[ML]}{[M][L]} = \frac{c - \alpha c}{\alpha c \cdot \alpha c} = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c} \quad (3)$$

c 为与 A （或 B ）点相对应的溶液中 M 离子的总摩尔浓度。将 α 值代入(3)便可求得 $K_{稳}$ 值。

本实验是测定 Cu^{2+} 与磺基水杨酸（以 H_3R 代表， $HO_3SC_6H_3(OH)CO_2H$ ，结构式

为 )，形成的配合物的组成和稳定常数。 Cu^{2+} 与磺基水杨酸在 $pH = 5$ 左右形成 1:1 配合物，溶液显亮绿色； $pH = 8.5$ 以上，形成 1:2 配合物，溶液显深绿色。我们是在 $pH = 4.5 \sim 5$ 溶液中选用波长为 440nm 的单色光进行测定。在此实验条件下，磺基水杨酸不发生吸收， Cu^{2+} 离子也几乎不发生吸收，形成的配合物则有一定的吸收。

三、实验物品

电磁搅拌器（附磁子） 酸度计（附电极） 分光光度计
25cm³ 酸式滴定管（2 根） 50cm³ 烧杯（13 个） 容量瓶（13 个）
1 mol·dm⁻³ NaOH
0.1 mol·dm⁻³ KNO₃
0.05 mol·dm⁻³ Cu(NO₃)₂ 磺基水杨酸标准液 NaOH

$0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HNO}_3$

四、实验内容

1. 按等摩尔系列法，用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硝酸铜溶液和 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 磺基水杨酸溶液（硝酸铜和磺基水杨酸均用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ 配制，事先由实验员进行标定）在十三个 50 cm^3 烧杯中依实验报告中所列体积比配制混合溶液（用滴定管量取溶液）。

2. 依次在每号混合液中插入电极与酸度计连接。在电磁搅拌器搅拌下，慢慢滴加 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液以调节 pH 为 4 左右，然后改用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$ 溶液以调节 pH 在 4.5~5 之间（此时溶液的颜色为黄绿色，不应有沉淀产生，若有沉淀产生，说明 pH 值过高， Cu^{2+} 离子已水解）。若 pH 超过 5，则可用 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硝酸溶液调回，各号溶液 pH 均应在 4.5~5 之间有统一的确定值。溶液的总体积不得超过 50 cm^3 。

将调节好 pH 的溶液分别转移到预先编有号码的干净的 50 cm^3 容量瓶中。用 pH 为 5 的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KNO}_3$ 溶液稀释至标线、摇匀。

3. 在波长为 440nm 条件下，用分光光度计分别测定每号混合溶液的光密度（若用光电比色计，则应选用紫色滤片调节波长范围）。记入实验报告相应的表格中。

4. 以光密度 D 为纵坐标，配位体摩尔分数 T_L 为横坐标，作 $D-T_L$ 图，求 CuR_n 中配位体数目 n 和配合物的稳定常数 $K_{\text{稳}}$ 。

实验三十 由铬铁矿制备重铬酸钾

Exp.30 The Preparation of Potassium Dichromate from Chromite

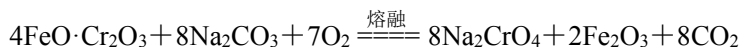
一、实验目的

1. 了解由铬铁矿制备重铬酸钾的原理
2. 进一步熟悉有关铬的化合物的性质
3. 熟练无机化合物合成的实验操作

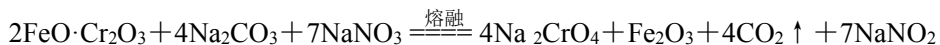
二、实验原理

铬铁矿是制备铬的化合物的主要原料。它的主要成分为 $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ，其中含 Cr_2O_3 约 40%，所含杂质除铁外，还有硅和铝等。

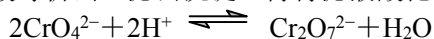
在碱性介质（如碳酸钠等）中，铬铁矿易被氧化，生成可溶于水的铬(VI)酸盐。



实验室中为了降低熔点，以便在较低温度下实现上述反应，常用碳酸钠和氢氧化钠作为熔剂，并加入少量氧化剂（如硝酸钠等），以加速氧化。

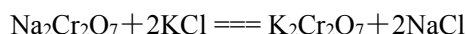


用水浸取熔融物时，大部分铁以 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 形式留于残渣中。过滤后，将滤液调节至 $\text{pH}=7\sim 8$ ，氢氧化铝和硅酸等析出。滤去沉淀，再将滤液酸化，铬酸盐即变为重铬酸盐。



为避免酸化过程中酸度过大而引起亚硝酸钠将六价铬重新还原为三价铬，本实验选用醋酸进行酸化，维持滤液的 $\text{pH}\approx 5$ 。

重铬酸钾是由重铬酸钠与氯化钾进行复分解反应而制得



在室温下重铬酸钾溶解度很小，而在升高温度时，其溶解度大大增加（0℃时 4.6g/100g 水，100℃时 94.1g/100g 水）。温度对氯化钠的溶解度影响很小。因此，将溶液浓缩、冷却后，即有大量的重铬酸钾晶体析出，氯化钠仍留在溶液中。

三、实验物品

粗称 加热 马福炉 抽滤 烘箱 精称
铁坩埚 坩埚钳 铁搅拌棒 烧杯 蒸发皿 温度计
100cm³、10cm³ 量筒
200cm³ 容量瓶 20cm³ 移液管 25cm³ 酸式滴定管
250cm³ 碘量瓶
固体：铬铁矿粉（100 目） NaNO_3 NaOH Na_2CO_3 KCl KI
冰醋酸 $2\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4
 $0.1\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液

pH 试纸 淀粉

四、实验内容

1. 氧化

称取 6g 铬铁矿粉与 4g 硝酸钠均匀混合。另称取 4.5g 氢氧化钠及 4.5g 碳酸钠于铁坩埚中，混匀后小火加热直至熔融，然后将矿粉分几次加入，并不断搅拌，以防熔融物喷溅。矿粉加完后逐渐升高温度，约 800~850℃，灼烧半小时，这时熔体呈红褐色，让其自然冷却。

2. 浸取

冷却后的熔融物牢固地附着于坩埚内，不易取出。为此可加少量水于坩埚中，小火加热至沸，然后将溶液倾入烧杯中，再加水于坩埚中，再加热。如此反复 2~3 次，即可全部取出熔块。将烧杯中的溶液及熔块一同加热煮沸 15 分钟，并不断搅拌以加速溶解。稍冷后抽滤，滤渣用 10cm³ 水洗涤一次（滤液控制在 40cm³ 左右）。

3. 中和除铝

用冰醋酸（约 4~5 cm³）调节滤液酸度至 pH = 7~8，使氢氧化铝沉淀，加热数分钟，过滤之，沉淀弃去。滤液移入蒸发皿中，再用冰醋酸（约 4~5 cm³）调节滤液酸度至 pH ≈ 5，使铬酸钠转化为重铬酸钠。

4. 复分解和结晶

将制得的重铬酸钠溶液加入 2.5g 氯化钾，置于水浴上加热，并不断搅拌，到溶液蒸发至表面有少量晶体析出时为止。再调节溶液的 pH ≈ 5，冷至 15~20℃，即有大量 K₂Cr₂O₇ 晶体析出。抽滤、用滤纸吸干晶体、称重。

5. 重结晶

按 K₂Cr₂O₇:H₂O = 1:1.5 的比例，将重铬酸钾粗产品溶于蒸馏水中，加热使之溶解，趁热过滤（若无不溶杂质，则不需要过滤）。冷却以使其结晶。抽滤、晶体用少量蒸馏水洗涤一次（以刚好润湿为宜）。抽干后，在 40~50℃ 的温度下烘干，称重并计算产率。

五、产品含量测定

称取试样 2g（准确至 0.01g）溶于 200 cm³ 容量瓶中，用移液管吸取 20 cm³ 放入 250 cm³ 碘量瓶中，加入 10 cm³、2mol·dm⁻³ H₂SO₄，2g 碘化钾，放于暗处 10 分钟，然后加入 100 cm³ 水，用 0.1 mol·dm⁻³ Na₂S₂O₃ 标准溶液滴定至溶液变成黄绿色，然后加入 3 cm³ 淀粉指示剂，再继续滴定至蓝色退去呈亮绿色为止。

K₂Cr₂O₇ 含量% (x) 按下式计算：

$$x = V \times N \times 0.04903 \times 100 / (G \times 0.1)$$

式中 V — 滴定用去硫代硫酸钠标准溶液的体积数；

N — 硫代硫酸钠标准溶液摩尔浓度；

G — 称取样品克数；

0.04903 — 每毫克当量重铬酸钾克数。

实验三十一 由白钨矿制备三氧化钨

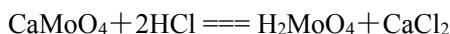
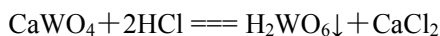
Exp.31 The Preparation of Tungsten Trioxide from Scheelite

一、实验目的

1. 掌握酸法分解白钨矿制备三氧化钨的原理和操作方法
2. 加深对钨的氧化物、钨酸和钨酸盐性质的认识
3. 了解钨、钼化合物在性质上的差异和在分离上的应用

二、实验原理

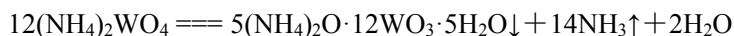
本实验制取三氧化钨是以白钨矿为原料。白钨矿的主要成份为钨酸钙，另外还含有少量钼酸钙以及硅、铁、磷、砷等杂质。在 80~90℃时，浓盐酸和白钨矿作用，生成黄色的钨酸（简称黄钨酸）和钼酸。其反应方程式为：



在盐酸中，黄钨酸的溶解度很小，而钼酸的溶解度较大。因此，在盐酸中生成的黄钨酸沉淀可与钼酸初步分离。钙、铁、磷和砷等杂质分别生成可溶性的氯化钙、氯化铁、磷酸和砷酸，采用过滤方法除去。但二氧化硅和未分解的钨酸钙仍留在沉淀中。

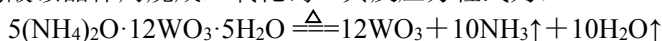
黄钨酸沉淀易溶于氨水，可与不溶于氨水的二氧化硅和未分解的钨酸钙分离。

浓缩钨酸铵溶液，溶解度较小的仲钨酸铵 $5(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 12\text{WO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 即从溶液中结晶析出：



此时，未除尽的钼则形成溶解度较大的钼酸铵而留在溶液中。

最后把仲钨酸铵晶体灼烧成三氧化钨。其反应方程式为：



三、实验物品

粗称 水浴 抽滤 加热
小烧杯 表面皿 搅棒 蒸发皿 坩埚
50cm³、10cm³ 量筒
白钨矿
浓 HCl HNO₃
8 mol·dm⁻³ NH₃·H₂O
2% NH₃·H₂O
1% 热 HCl

四、实验内容

1. 分解白钨矿

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

将 10g 研细（在 0.1mm 以下）的白钨矿放在小烧杯中，加入 15cm³ 浓盐酸，1 cm³ 浓硝酸，搅拌均匀后，在烧杯上盖以表面皿，放在水浴上加热半小时，反应过程中要经常搅拌。反应完毕后，减压过滤，弃去溶液，沉淀用热水洗涤 2 次，然后再用 1% 热盐酸洗涤 3 次（每次约 5 cm³），观察反应产物的颜色和状态。

2. 仲钨酸铵的制备

往沉淀中加 30 cm³、8 mol·dm⁻³ NH₃·H₂O，在水浴上微热 15 分钟，并不断搅拌。待钨酸全部溶解后，减压过滤。用 2% 氨水（每次 5~10 cm³）洗涤残渣两次，弃去残渣，把溶液放在蒸发皿内，于水浴上浓缩至溶液表面有微晶出现，冷却、待晶体全部析出后过滤，抽干。观察产物的颜色和状态。

3. 三氧化钨的制备

把仲钨酸铵晶体放在坩埚中先小火加热把晶体烘干，后大火灼烧半小时并经常搅动，直至粉末变成橙色或橘红色为止。待产物冷却后，观察其颜色和状态，并称重和计算产率。

实验三十二 12—钨硅酸的制备及酸度测定

Exp.32 The Preparation of 12-Tungstosilicic Acid and Determination of Acidity

一、实验目的

1. 熟练掌握合成无机化合物的实验操作技能
2. 掌握合成无机杂多酸的实验方法
3. 熟练掌握酸、碱滴定实验操作
4. 了解杂多酸的结构

二、实验原理

本实验用钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)和硅酸钠(Na_2SiO_3)溶液在酸性条件下反应，得到12—钨硅酸。反应的离子方程式如下：



三、实验物品

粗称（附砝码盒） 磁力搅拌器 过滤 烘箱 精称
250cm³ 烧杯
100cm³、50cm³、20cm³ 量筒 5cm³ 吸量管
125cm³ 分漏漏斗
蒸发皿 锥形瓶 碱式滴定管 铁架台（附铁圈） 滴定台（附蝴蝶夹）
二水合钨酸钠（固） 硅酸钠（密度为 1.38 或波美度为 40°）
浓 HCl 乙醚
0.1 mol·dm⁻³ NaOH 标准溶液
甲基橙

四、实验内容

1. 12—钨硅酸的制备

把 50g 的二水合钨酸钠($\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)放在 250cm³ 的烧杯中，加入 100cm³ 的蒸馏水，配成溶液。然后加入 2.7cm³ 的硅酸钠溶液(密度为 1.38 或波美度为 40°)，在加热的情况下，用磁力搅拌器剧烈搅拌。在接近沸腾时，用滴液漏斗滴入 30cm³ 的浓盐酸(此过程至少用 10min 完成)。过滤，获得的滤液冷却后，再加入 20cm³ 的浓盐酸，转移入分液漏斗中，并加入 35cm³ 的乙醚(如果不能形成三个液相，可以再加入少量乙醚)。振荡分液漏斗，使分液漏斗中的液体分层，把分液漏斗底部的油状乙醚配合物放入烧杯中，弃去另外两相液体。洗净分液漏斗，把烧杯中的乙醚配合物再倒回洁净的分液漏斗中，加入 12cm³ 的浓盐酸、38cm³ 的蒸馏水和 10cm³ 的乙醚。振荡此混合液，把分液漏斗下部的液体放入蒸发皿中，然后把蒸发皿放入通风橱中，一两天后，获得晶体。把获得的晶体放在烘箱中，干燥二小时(70℃)。避免潮湿的晶体与任何金属类物质接触，否则它们

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

可能变成蓝色。一般情况下，可以获得 32g 产物。

2. 12—钨硅酸的酸度测定

准确称取制备的样品(约 2g，精确到 0.1mg)两份，放入两个锥形瓶中，加入少量蒸馏水，配成溶液，用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的已标定过的 NaOH 溶液滴定(以甲基橙作指示剂)。如果数据不平行，应测定第三次。计算该酸的当量。该酸的当量非常接近于 751，符合四元酸 $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 。

实验三十三 三草酸合铁(III)酸钾的制备及成份分析

Exp.33 The Preparation and Component Analysis of Potassium

Trisoxalatoferrate(III)

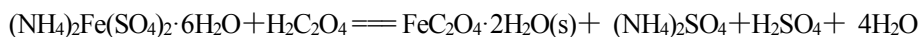
一、实验目的

1. 掌握三草酸合铁(III)酸钾的制备方法
2. 熟练定量分析的基本实验操作
3. 掌握离子交换树脂的操作方法
4. 了解古埃磁天平的原理和操作
5. 了解磁化率的意义，通过对一些物质的磁化率的测定，求出未成对电子数并判断中心离子的电子结构和成键类型

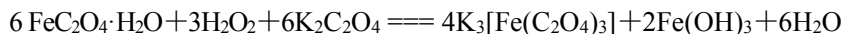
二、实验原理

1. $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 的制备

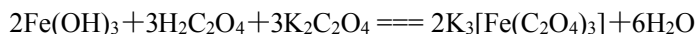
首先利用硫酸亚铁铵与草酸反应，制备草酸亚铁：



然后在草酸钾存在下，用过氧化氢将草酸亚铁氧化为草酸合铁(III)酸钾配合物。同时有氢氧化铁生成，反应为：



加入适量草酸可使 $Fe(OH)_3$ 转化为三草酸合铁(III)酸钾，反应为：

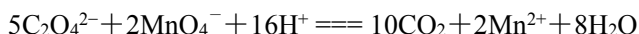


加入乙醇放置，由于三草酸合铁(III)酸钾低温时溶解度很小，便可析出绿色的晶体。后几步总反应式为：

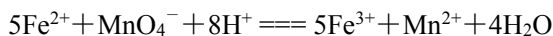
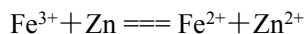


2. $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 中 $C_2O_4^{2-}$ 和铁含量的测定

用标准的 $KMnO_4$ 溶液滴定 $C_2O_4^{2-}$ 离子，测得样品中 $C_2O_4^{2-}$ 离子的含量：

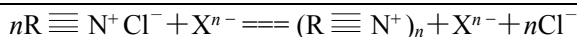


在测定铁含量时，首先用 Zn 粉还原 Fe^{3+} 离子成 Fe^{2+} 离子，然后用标准的 $KMnO_4$ 溶液滴定 Fe^{2+} 离子，测得样品中 Fe^{2+} 离子的含量：



3. $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 中配阴离子电荷的测定

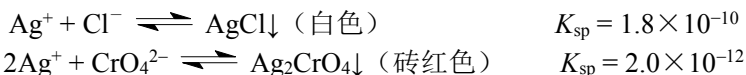
本实验采用在氯型阴离子交换树脂上，测定三草酸合铁(III)酸根离子的电荷。该树脂是一种季胺盐型强碱性阴离子交换树脂($R^- \equiv N^+ Cl^-$, R 代表树脂母体)，其中的 Cl^- 可以与溶液中的阴离子 X^{n-} 进行交换：



当用准确称量的三草酸合铁(III)酸钾溶于水后，让其通过装有 717 型苯乙烯强碱性(氯型)阴离子交换树脂的交换柱时，便有一定摩尔的 Cl^- 离子置换出来。收集后用标准 $AgNO_3$ 溶液滴定，求出 Cl^- 离子的总摩尔数，即可求得配阴离子的电荷数 n ：

$$n = Cl^- \text{离子摩尔数} / \text{配合物的摩尔数}$$

某些可溶性氯化物中的氯的含量的测定常采用莫尔法，即在中性溶液中，以 K_2CrO_4 为指示剂，以 $AgNO_3$ 标准溶液进行滴定。由于 $AgCl$ 的溶解度比 Ag_2CrO_4 小，因此溶液中先析出白色 $AgCl$ 沉淀。当 $AgCl$ 定量沉淀后，过量 1 滴的 $AgNO_3$ 溶液即与 CrO_4^{2-} 生成砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀，指示到达终点。滴定反应和指示剂的反应如下：



滴定必须在中性或弱酸性溶液中进行，最适宜 pH 范围为 6.5~10.5，如有铵盐存在，溶液的 pH 值最好控制在 6.5~7.2 之间，指示剂的用量对滴定前影响，以 $5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 为宜。

4. $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 的磁化率的测定

我们已经知道磁矩(μ)与分子中未成对电子数(n)的近似关系式为：

$$\mu \approx \sqrt{n(n+2)} \quad (\text{玻尔磁子})$$

而磁矩与磁化率(x)也有某种定量关系，所以磁化率(χ)与分子中未成对电子数(n) 也有下列关系：

$$n(n+2) = \frac{3kT}{N_0\beta^2} \cdot x_M$$

式中 k 为 Boltzmann 常数， N_0 为 Avogadro 数，

$$\beta = \frac{he}{4\pi mc}, \quad T \text{ 为绝对温度}$$

$$e_g(d_x^2 - y^2, d_z^2)$$

配合物的中心离子的电子结构强烈的地受配体场的影响。例如在正八面体配体场的作用下，中心离子 d 轨道分裂成 2 组：能量较高的 e_g 和能量较低的 t_{2g} (d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx})。受不同配体的影响， d^6 电子中心离子为 d^6 电子构型的配合物，可以有两种排布：



由于这两种排布的单电子数不同，所以磁矩不同，因而磁化率也不同。因此可以通过测定配合物的磁化率，确定配合物的中心离子的电子构型。

三、实验物品

1. $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 的制备

方法一：

粗称 加热 水浴 抽滤

10、25cm³量筒 100、200、400cm³烧杯 温度计 搅棒 表面皿 棉线

固体：(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O

95%乙醇 饱和 K₂C₂O₄ 3mol·dm⁻³ H₂SO₄ 1mol·dm⁻³ 草酸 3% H₂O₂

方法二：

粗称 加热 冰浴 抽滤

10、25cm³量筒 100、400cm³烧杯 玻璃棒

固体：草酸钾

三氯化铁 (0.40g·cm⁻³)

2. K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O 中草酸根和铁含量的测定(KMnO₄法)

(1) KMnO₄ 溶液浓度的标定

$$\left[c\left(\frac{1}{5} \text{KMnO}_4\right) = 0.1 \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ 即过去的 } 0.02 \text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KMnO}_4 \text{ 溶液} \right]$$

粗称 加热 烘干 精称

500cm³烧杯 表面皿 棕色瓶

3# 或 4# 玻璃砂芯漏斗过滤

250cm³锥形瓶 10、100cm³量筒 温度计 25cm³棕色酸式滴定管

固体：KMnO₄ Na₂C₂O₄

1:2 H₂SO₄

(2) K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O 中 C₂O₄²⁻ 和铁含量的测定

a. C₂O₄²⁻ 含量的测定

方法一：

精称 加热 移液 滴定 (25cm³棕色酸式滴定管) 温度计

250cm³烧杯 容量瓶 锥形瓶

10、100cm³量筒

自制样品 高锰酸钾标准溶液

方法二：

精称 加热 温度计

250cm³锥形瓶 容量瓶

25cm³滴定管 滴定台

50cm³量筒

自制样品 高锰酸钾标准溶液

b. 铁含量的测定

锌粉 玻璃漏斗 定性滤纸 洗瓶

250cm³锥形瓶 容量瓶

25cm³滴定管 滴定台

50cm³量筒

自制样品 高锰酸钾标准溶液

3. K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O 中配阴离子电荷的测定

(1) 装柱 (2) 交换

精称 称量纸

滴定台 离子交换柱 洗瓶 试管

100cm³ 烧杯 容量瓶

717 型苯乙烯强碱性阴离子交换树脂（氯型）

0.1mol·dm⁻³ AgNO₃

(3) 滴定

精称 移液 滴定 25cm³ 棕色酸式滴定管

50cm³ 烧杯

100cm³ 棕色容量瓶

250cm³ 锥形瓶

5% K₂CrO₄ 0.1mol·dm⁻³ AgNO₃ 标准溶液

4. 仪器：古埃磁天平（包括磁场、电光天平、励磁电源等）一套

样品管 1 支

装样品工具（包括研钵、角匙、小漏斗、玻棒）一套

电吹风

试剂：莫尔盐 (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O AR 丙酮 K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O（自制）

K₃Fe(CN)₆ 或 K₄Fe(CN)₆·3H₂O AR

四、实验内容

1. K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O 的制备

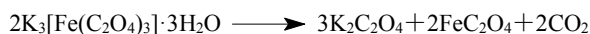
方法一：

称取 5g 的(NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O 固体，放入 200cm³ 烧杯中，加入 15cm³ 蒸馏水和 5 滴 3 mol·dm⁻³ 硫酸，加热使之溶解。然后加入 25cm³、1 mol·dm⁻³ 草酸溶液，加热至沸，并不断搅拌、静置，便得到黄色 FeC₂O₄·2H₂O 沉淀。沉降后，用倾泻法弃出上层清液，然后加入 20cm³ 蒸馏水，搅拌并温热、静置，再弃出清液(尽可能把清液倾干净些)。最后在上方的沉淀中，加入 10cm³ 饱和 K₂C₂O₄ 溶液，在水浴上加热至约 40℃，用滴管慢慢加入 20cm³、3%H₂O₂ 溶液，不断搅拌并保持温度在 40℃左右，此时，含有氢氧化铁沉淀产生。然后加热至沸，再加入 8cm³、1mol·dm⁻³ 草酸溶液(首先一次性加入 5cm³，然后再慢慢地加入 3cm³)。在加热时，始终保持接近沸腾温度。趁热将溶液抽滤倒入 100cm³ 烧杯中，加入 10cm³、95%乙醇。若有晶体析出，以温热的方式使生成的晶体再溶解^①。用一段棉线悬挂在溶液中，用表面皿盖在烧杯上，放置到第二天，即有晶体在棉线绳上析出。用倾泻法分离出晶体，用滤纸把水吸干、称重、计算产率。

方法二：

称取 6 克草酸钾置于 100cm³ 烧杯中，注入 10cm³ 蒸馏水，加热，使草酸钾全部溶解，

^① K₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O 为翠绿色的单斜晶体，易溶于水（溶解度 0℃：4.7g / 100g；10℃：117.7g / 100g），难溶于乙醇。110℃下可失去部分结晶水，230℃时分解。此配合物对光敏感，受光照射分解为黄色，反应为：



高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

继续加热至近沸腾时，边搅拌边加入 4cm^3 三氯化铁溶液 ($0.40\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。将此液置于冰水中冷却至 5°C 以下，即有大量晶体析出，以布氏漏斗抽滤，得粗产品。

将粗产品溶于 10cm^3 热的蒸馏水中，趁热过滤，将滤液在冰水中冷却，待结晶完全后，抽滤，并用少量冰蒸馏水洗涤晶体。取下晶体，用滤纸吸干，并在空气中干燥片刻，称重，计算产率。

2. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中，草酸根和铁含量的测定(KMnO_4 法)

(1) 高锰酸钾溶液浓度的标定

a. 高锰酸钾溶液的配制($0.02\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

于台称上称取 1.6g 高锰酸钾固体，溶于 500cm^3 水中，盖上表面皿，加热并保持微沸 1 小时，放置一段时间后，用玻璃砂芯漏斗过滤，贮存于棕色瓶中，待标定。

b. 高锰酸钾溶液浓度的测定

准确称取 $0.15\sim 0.20\text{g}$ 基准 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (于 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干过)三份，分别置于 250cm^3 锥形瓶中，加入 150cm^3 热水和 10cm^3 (1:2)硫酸溶液，此时溶液温度应在 $70\sim 85^\circ\text{C}$ 之间(摸上去烫手)。立即用高锰酸钾溶液滴定。开始第一滴高锰酸钾加入后，褪色很慢，待红色褪去后，再滴入第二滴，以后可以稍快滴，接近终点时也应慢滴，滴定至溶液出现粉红色 30 秒不褪，为终点。记下高锰酸钾溶液的体积，平行滴定三份，体积级差不超过 0.3% ，以其平均值计算其物质的量浓度。

(2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 和铁含量的测定

a. $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的测定

方法一：

准确称取 $1.8\sim 2.2\text{g}$ 自制样品于 250cm^3 烧杯中，加入 50cm^3 蒸馏水使之溶解，定量转移至 250cm^3 容量瓶中，稀释至刻度，摇均备用。用移液管移取 25.00cm^3 试液三份，分别置于 250cm^3 锥形瓶中，加入 130cm^3 热水和 10cm^3 (1:2)硫酸溶液。此时溶液温度应在 $70\sim 85^\circ\text{C}$ 之间(烫手)，用高锰酸钾溶液滴定。开始滴入第一滴褪色很慢，待红色褪去，再滴入第二滴，以后滴定稍快，滴定至溶液出现粉红色，30 秒钟内粉红色不褪，为终点。平行二份，要求级差 $\leq 0.4\%$ 。根据 KMnO_4 溶液的体积，计算样品中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量。

方法二：

精确称取 $0.18\sim 0.20\text{g}$ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (精确至 $\pm 0.0002\text{g}$) 于 250cm^3 锥形瓶中，加入 50cm^3 水溶解，再加 12cm^3 $1:5\text{H}_2\text{SO}_4$ ，加热至 $70\sim 80^\circ\text{C}$ 左右，用 $0.15\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KMnO_4 标准溶液滴定至浅红色，30 秒钟不褪色为止。记下读数，计算结果。平行二份，要求级差 $\leq 0.4\%$ 。

b. 铁含量的测定

把上面已测定过 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的锥形瓶放在石棉网上加热，直至近沸，加少量分析纯锌粉，直到溶液中的黄色消失(说明溶液中的 Fe^{3+} 离子已完全转化成 Fe^{2+} 离子)。尽快过滤，以免 Fe^{2+} 离子再被空气氧化成 Fe^{3+} 离子(用通常的定性滤纸放在玻璃漏斗中，漏斗的下端放一只洗净的锥形瓶，把锥形瓶中的热溶液倒入玻璃漏斗中过滤，然后用蒸馏水洗净锥形瓶，洗的蒸馏水都要倒入漏斗中过滤，最后用 5cm^3 蒸馏水洗涤漏斗中的滤纸，以确保样品中的铁全部转入漏斗下面接收的锥形瓶中)。标准的 KMnO_4 溶液装入 25cm^3 的滴定管中，滴定锥形瓶中含 Fe^{2+} 离子的溶液，滴定至溶液出现粉红色，半分钟内粉红色不褪，为终点。根据消耗 KMnO_4 溶液的体积，计算样品中铁的含量。(如果时间允许，

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

可以把第二份测定过 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的溶液，再作铁含量的测定。)

根据 a、b 的含量，计算出配阴离子中 Fe^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的摩尔比。

3. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中配阴离子电荷的测定

(1) 装柱

将离子交换柱固定在铁架上，在管中充入蒸馏水至 1/3 高度，然后将泡好的树脂和水搅匀成糊状，从管上端倾入，使树脂自然沉下，同时将多余的水从下部排出，树脂的高度为 15cm 左右。在操作过程中，树脂一定要始终保持在水面下，防止水流干而有气泡进入。如果树脂柱进入了空气，就需要重新装柱。

(2) 交换

用蒸馏水淋洗树脂柱，当用 AgNO_3 溶液检查树脂柱流出液，仅出现轻微混浊（保留，为下面实验作比较用），即可认为已淋洗干净。继续让水面下降至比树脂稍微高一些。（0.5~1cm）

准确称取 0.7~0.9g（准确至 1.0mg）自制样品，在小烧杯中用 10~15 cm^3 的蒸馏水将其溶解，小心将全部溶液转移至交换柱内，打开活塞，以每分钟 3 cm^3 的速度让其流出，每 3 秒钟一滴，用一个干净的 100 cm^3 容量瓶收集流出液。当柱中的液面下落至将与树脂柱相齐时，将 5 cm^3 洗过小烧杯的蒸馏水再转入交换柱，继续流过树脂柱，这样重复 2~3 次后，可直接用洗瓶中的蒸馏水将交换柱上部管壁上可能残留的溶液尽可能冲洗下去。等到容量瓶内收集的流出液约 60~70 cm^3 时，用 AgNO_3 溶液检查流出液，仅出现轻微混浊（与最初的蒸馏水淋洗液比较），即停止淋洗。用蒸馏水将容量瓶中的溶液稀释至刻度，摇匀。

(3) 滴定

准确吸取 25.00 cm^3 淋洗液于锥形瓶内，加入 1 cm^3 、5% K_2CrO_4 溶液作指示剂，用 0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 标准溶液滴定至出现淡红色不再消失为止。算出收集到的 Cl^- 离子的总摩尔数，进而可算出配阴离子的电荷数（取最接近的整数）。

0.1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 AgNO_3 溶液的配制：准确称取基准硝酸银 1.0~1.2g 置于 50 cm^3 烧杯中，加入少量蒸馏水使之溶解，定量转移至 100 cm^3 的容量瓶中，用蒸馏水将溶液稀释至刻度。根据所称的质量，计算标准 AgNO_3 溶液的浓度。

4. $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的磁化率的测定

(1) 用莫尔盐标定磁化强度

取一洁净干燥的空样品管，挂在天平盘的挂钩上，使样品管在两极的中心位置，管的底部正好与磁极的中心线齐平，样品管不能与磁极有任何摩擦。在无磁场中称其重量 $w_{\text{无}}(\text{空})$ ，再称空样品管在磁场中(3A、4A)的重量 $w_{\text{有}}(\text{空})$ ，每种情况称三次，取平均值，作记录。

取下空样品管(始终用同一支样品管)，将已研细的莫尔盐通过小漏斗装入样品管。在装填时，不断将样品底部软击软垫，使粉末样品均匀填充，最后使样品填至管口。称量在无磁场时的重量 $w_{\text{无}}(\text{空} + \text{样品})$ 和有磁场时的 $w_{\text{有}}(\text{空} + \text{样品})$ ，称三次，取平均值，作记录。

(2) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ 的磁化率的测定

倒去标定物(莫尔盐)，洗净样品管，用少量丙酮涮洗后，用电风吹干样品管。冷却后，如前面称量空样品管(未加磁场和加磁场)那样，核对空样品管的重量变化。

将磨细的自制 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 放置在同一样品管中，在相同的实验条件下，测

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

定加磁场前的样品管+ $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的重量变化，作记录。

(3) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的磁化率的测定(配体场的影响)

将磨细的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 样品放置在同一支洁净、干燥的样品管中，在相同的实验条件下，测定加磁场前后的重量变化，作记录。

实验三十四 顺、反式一二甘氨酸合铜(II)水合物的制备及成份分析

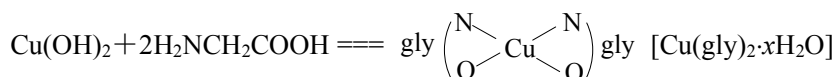
Exp.34 The Preparation and Component Analysis of cis- and trans- Copper(II) Glycinate

一、实验目的

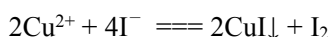
1. 熟练掌握合成配合物的实验操作技能
2. 熟练掌握碘量法的分析方法
3. 进一步熟悉称量操作和滴定操作

二、实验原理

$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}(\text{gly})$ 为双基配位体，在约 70°C 条件下，由氢氧化铜与甘氨酸反应制得，其反应方程式如下：

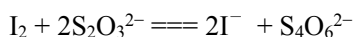
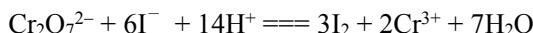


在酸性介质中， $\text{Cu}(\text{gly})_2$ 中 gly 发生了质子化，破坏了配合物，当加入 KI 时，发生：

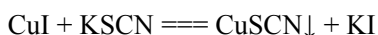


再用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定所生成 I_2 ，以淀粉为指示剂。计算配合物中含量。

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液采用 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (KBrO_3 、 KIO_3) 基准物间接标定。



由于 CuI 沉淀表面吸附 I_2 ，会使分析结果偏低，为了减少 CuI 对 I_2 的吸附，可在大部分 I_2 被 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定后，加入 KSCN，使 CuI 转化为溶解度更小的 CuSCN 沉淀：



CuSCN 吸附 I_2 较少，可以提高结果的准确度。

溶液的 pH 值一般应控制在 3.0~4.0。酸度过低， Cu^{2+} 易水解，使反应不完全，结果偏低，且反应速度慢，终点拖长；酸度过高，则 I^- 被空气中的氧氧化为 I_2 ， Cu^{2+} 催化此反应，使结果偏高。

三、实验物品

粗称 加热 抽滤 水浴(温度计) 冰水浴 精称 称量瓶 称量纸 烘箱
100、250 cm^3 烧杯 125 m^3 茄型烧杯

10、25、100cm³ 量筒
250cm³ 容量瓶 (2 个)
20cm³ 移液管 (2 个) 移液管架
25cm³ 滴定管 滴定台
固体：甘氨酸 CuSO₄·5H₂O KI
1:1 氨水 1:3 乙醇水溶液
1 mol·dm⁻³ H₂SO₄
3 mol·dm⁻³ NaOH 溶液
0.01 mol·dm⁻³ Na₂S₂O₃ 溶液 (待标, 标定方法自行设计)
K₂Cr₂O₇ 标准溶液 ($c_{\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7} = 0.01000 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) (250cm³ 容量瓶自配)
95%乙醇 丙酮 1%淀粉溶液 10%硫氰化铵溶液 1% BaCl₂

四、实验步骤

1. Cu(OH)₂ 的制备

于 250cm³ 烧杯中加入 6.3g CuSO₄·5H₂O 和 20cm³ 水, 溶完后, 边搅拌边加 1:1 的氨水, 直至沉淀完全溶解, 得到蓝紫色溶液, 再加入 25cm³ 3mol·dm⁻³ NaOH 溶液, 使 Cu(OH)₂ 完全沉淀, 抽滤, 以温水洗至无 SO₄²⁻ (用 BaCl₂ 检验), 抽干。(先烧蒸馏水 200cm³, 分 15 次加入。洗到 10 次以上时再检查。)

2. 顺式一二甘氨酸合铜(II)水合物的制备

称取 Xg (自行计算) 氨基乙酸溶于 150cm³ 水中, 加入新制的 Cu(OH)₂, 在 70℃ 水浴中加热并不断搅拌, 直至使 Cu(OH)₂ 全部溶解, 再热片刻 (温度控制在 65~70℃), 立即抽滤 (吸滤瓶置于 60℃ 水浴中), 滤液移入烧杯中。加入 10cm³ 95%乙醇, 冷却结晶 (约 5min, 冷至室温), 再移入冰水浴冷却 20~30min 后, 抽滤, 用 1:3 乙醇溶液洗涤晶体, 再用 10cm³ 丙酮洗涤晶体, 抽干, 于 50℃ 烘 30 分钟。用滤纸压干晶体, 称重。

3. cis-Cu(gly)₂·xH₂O 中铜含量的测定

你制备的 cis-Cu(gly)₂·xH₂O 中的铜含量可以用淀粉作指示剂, 用碘量法进行测定。用得到的数据, 可以计算 Cis-Cu(gly)₂·xH₂O 中的 x 值。

(1) 0.01 mol·dm⁻³ 标准重铬酸钾溶液的配制

用差减法准确称取干燥的 (150~180℃ 烘两小时) 分析纯 K₂Cr₂O₇ 固体 0.11~0.13g (精确至 0.1mg) 于 100cm³ 的烧杯中, 加 50cm³ 的蒸馏水使之溶解, 定量移至 250cm³ 的容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀。计算标准重铬酸钾溶液的物质的量浓度。

(2) 0.01 mol·dm⁻³ 标准硫代硫酸钠溶液的标定

用移液管移取 20cm³ 的标准 K₂Cr₂O₇ 溶液, 置于 250cm³ 的锥形瓶中, 加入 1g KI 固体, 3cm³ 1mol·dm⁻³ H₂SO₄, 摇匀后放置暗处 5 分钟。待反应完全后, 用蒸馏水稀释至 50cm³。用硫代硫酸钠溶液滴定, 当溶液由棕色转变为淡黄色至草绿色时, 加入 1cm³ 的

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

淀粉溶液，继续滴定至溶液由蓝色变为浅绿色（亮绿色），即为终点，记下 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积。平行标定三份。计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的物质的量浓度。

(3) $\text{cis-Cu}(\text{gly})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中铜含量的测定

称取 0.45~0.50 克 (+0.0002g) 样品，置于 250 cm^3 烧杯中，加入 50 cm^3 水和 3 cm^3 1 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 溶解，移入 250 cm^3 容量瓶中，以水稀至刻度。移取 20.00 cm^3 此液于 250 cm^3 锥形瓶中，加入 1g KI 和 50 cm^3 水，立即以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至浅黄色，加入 3 cm^3 硫氰化铵溶液和 1 cm^3 淀粉溶液，继续以 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至蓝色恰好褪去。平行滴定二份。计算 $\text{cis-Cu}(\text{gly})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 中铜含量，并计算 x 值。

4. 反式-二甘氨酸合铜(II)的制备

将剩余的顺式配合物置于 100 cm^3 小烧杯中，加入尽可能少的水，用小火直接加热成膏状，在不断搅拌下，会迅速变成磷片状化合物，继续加热几分钟后停止加热，并在搅拌下加入 100 cm^3 水，立即抽滤。此时溶解度较大的顺式配合物基本全部溶解，在滤纸上将得到蓝紫色磷片状反式配合物，先用水洗，再用乙醇洗，自然干燥。

实验三十五 固体试样的定性分析

Exp.35 The Qualitative Analysis of Solid Sample

一、实验目的

1. 了解固体试样的分析原理、方法及实验步骤。
2. 练习根据试样的外形、溶解性、溶液的酸碱性和阴、阳离子的检出结果等，全面分析判断未知试样的组分。
3. 复习常见阴、阳离子的有关性质。
4. 综合训练阴、阳离子定性分析技术。

二、实验物品

粗称 加热 水浴 离心分析
试管 表面皿 50cm³量筒
固体试样 锌粉
浓 HCl HNO₃ (NH₄)₂MoO₄
6 mol·dm⁻³ HCl HNO₃ NH₃·H₂O
2 mol·dm⁻³ H₂SO₄ Na₂CO₃
1 mol·dm⁻³ AgNO₃
0.5 mol·dm⁻³ BaCl₂
0.02 mol·dm⁻³ KMnO₄
pH 试纸 淀粉碘化钾试纸 Pb(Ac)₂ 试纸

三、实验内容

领取 0.3g 未知固体试样，用约 0.05g 试样配制阳离子分析溶液，用 0.1g 配制阴离子分析溶液，剩余的作初步检验、复查和备用。然后按以下步骤进行分析：

1. 外形观察

结晶形的固体一般为盐类，粉末状的固体一般为氧化物，再观察它们的颜色和气味，然后把少量固体放在干燥的试管中用小火加热，观察它是否会分解或升华。

2. 溶解性试验

(1) 在试管中加少量试样和 1 cm³ 蒸馏水，放在水浴中加热，如果看不出它有显著的溶解，可取出上层清液放在表面皿上，小火蒸干，若表面皿上没有明显的残迹就可判断试样不溶于水。对可溶于水的试样，应检查溶液的酸碱性和。

(2) 试样中不溶于水的部分依次用稀 HCl、浓 HCl、稀 HNO₃、浓 HNO₃ 和王水试验它的溶解性（包括不加热和在水浴中加热两种情况），然后取最容易溶解的酸作溶剂。

3. 阳离子分析

将 0.05g 试样溶于 2.5cm³ 蒸馏水中（若溶液呈碱性，可用 HNO₃ 酸化）；如果试样不溶于水而溶于酸，则取 0.05g 试样，用尽量少的酸溶解，然后稀释到 2.5cm³。

取少量试液，按各组的沉淀条件顺序，用 6mol·dm⁻³ HCl 等四种组成试剂检验试液中含有哪几种离子。

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

用剩下的试液先检出 NH_4^+ 、 Fe^{3+} 和 Fe^{2+} ，然后按阳离子系统分析的步骤检出各个阳离子。

4. 阴离子分析

取 0.1g 研细的试样，放在烧杯内，加 2.5cm^3 、 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ Na_2CO_3 溶液，搅拌，加热至沸，保持微沸五分钟，应随时加水补充蒸发掉的水份。如果有 NH_3 放出，继续煮沸至 NH_3 放完为止。然后把烧杯内的溶液及残渣全部转移到离心管中，离心分离，把清液移到另一支试管中，按阴离子分析步骤，检出各种阴离子。保留残渣。

如果在以上清液中没有检查出 PO_4^{3-} 、 S^{2-} 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等离子，则需按以下方法，在残渣中检验这些阴离子。

(1) 取一部分残渣，放在离心试管内，用几滴 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HNO_3 加热处理，离心分离，把清液移到另一支试管中，再加过量 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 溶液检查 PO_4^{3-} 。

(2) 取一些残渣放在离心试管中，用蒸馏水洗净后，加少量锌粉，4 滴蒸馏水、4 滴 $2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 ，搅拌之，用湿 $\text{Pb}(\text{Ac})_2$ 的试纸放在管口，检查 H_2S 。

离心分离，弃去残渣，检出清液中是否有 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 等离子。

由于在制备阴离子试液时，加入了大量的 CO_3^{2-} 离子，所以在用 BaCl_2 检出钡组阴离子时，应按以下步骤进行：取 3 滴试液，加 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl 酸化，并加热以赶掉 CO_2 ，然后加 $6\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 至溶液刚好呈碱性。如果酸化时溶液混浊（有 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ，因酸化时，会析出 S），应离心分离，设法检查溶液中是否有 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 等离子。

由于制备溶液中引入了大量的 CO_3^{2-} 离子，所以检查 CO_3^{2-} 离子时，要用原试样。

5. 分析结果

根据已检出的阴、阳离子，结合试样的初步检验，判断固体试样中含有哪些组分？

实验三十六 溶胶的制备及电泳测定

Exp.36 The Preparation and Electrophoretic

Measurement of Sol-gels

一、实验目的

1. 掌握制备胶体溶液的方法。
2. 掌握用热渗析法纯化溶胶的技术。
3. 用电泳法测定 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的电泳速度及其 ζ 电位。

二、实验原理

胶体溶液是大小在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间的质点（称为分散相）分散在介质（称为分散介质）当中而形成的体系。分散相和分散介质都可以分别属于液态、固态和气态中的任何一种状态。分散介质为液态或气态的胶体体系能流动，外观类似普通的真溶液，通常称为溶胶。分散介质不能流动的胶体，则称为凝胶。

许多天然高分子物质，能自动和水形成溶胶，通称为亲液溶胶或高分子溶胶，它是热力学稳定体系。一般所指的溶胶是另一类热力学不稳定的多相体系。它们不能自动生成，通称为憎液溶胶。憎液溶胶要稳定存在，需具有动力稳定性和聚结稳定性。动力稳定性是由于分散相的粒子大小在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间，而不会因重力作用而很快沉降，一般都能在较长时间内存在。聚结稳定性是指粒子与粒子不会碰撞而合并到一起。它是由于分散相粒子吸附某些离子后带电。而各胶粒带同种电荷相斥，因而获得聚结稳定性。因此制备溶胶的要点是设法使分散相物质通过分散或凝聚的方法使其粒度正好落在 $1\sim 100\text{nm}$ 之间，并加入一定量的合适电解质稳定剂，使分散相粒子带电。

溶胶的制备方法可分为两大类，一类是分散法制溶胶，即把较大的物质颗粒变为小颗粒，从而得到溶胶。其中包括机械法，电弧法，超声波法，胶溶法等。另一类是凝聚法制溶胶，即把物质的分子或离子聚合成较大颗粒，从而得到溶胶。属于这一类的有化学反应法、变换分散介质法、物质蒸汽凝结法等。

胶体的性质是由其颗粒的大小决定的。由于颗粒较小，受分散介质分子热运动的碰撞，能作不规则的运动，称布朗运动。在超级显微镜下可以观察到此种运动现象称为胶体的动力学性质。由于颗粒小于但接近可见光波长，能使射在胶粒上的可见光发生散射，称丁达尔现象，这是胶体所特有的性质，可以用来区分胶体溶液与真溶液。由于胶体颗粒远大于溶液中的离子及溶剂分子，对于一些孔径在 1nm 左右的多孔膜，胶体不能通过，而离子及溶剂分子却可通过，这一性质称为胶体的半透性。可利用多孔膜来纯化胶体，除去留在胶体中的其他杂质，使离子和小分子中性物质通过膜扩散到纯溶剂中去，不断地更换纯溶剂，即可把胶体中的杂质除去，这种方法称为半透膜渗析法。提高渗析温度，可提高渗析速度，称热渗析。

由于胶粒表面吸附了一些与胶体结构相类似的带电离子，有些胶粒带正电，有些带负电，因此在外加静电场的作用下，可观察到胶体溶液作定向运动，称为电泳。

荷电的胶粒与分散介质间的电位差，称为 ζ 电位。测定 ζ 电位，对解决胶体体系的

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

稳定性具有很大的意义。在一般憎液溶胶中， ζ 电位数值愈小，则其稳定性亦愈差。当 ζ 电位等于零时，溶胶的聚集稳定性最差，此时可观察到聚沉的现象。因此，无论制备胶体或破坏胶体，都需要了解所研究胶体的 ζ 电位。

原则上，任何一种胶体的电动现象（电渗、电泳、液流电位、沉降电位），都可利用来测定 ζ 电位，但最方便的则是电泳现象来测定。

电泳法又区分为二类，即宏观法和微观法。宏观法原理是观察溶胶与另一不含胶粒的导电液体的界面在电场中的移动速度。微观法则是直接观察单个胶粒在电场中的泳动速度。对高分散的溶胶，如 As_2S_3 溶胶和 Fe_2O_3 溶胶，或过浓的溶胶，不易观察个别粒子的运动，只能用宏观法。对于颜色太淡或浓度过稀的溶胶，则适宜用微观法。本实验采用宏观法。

宏观电泳法的原理如图 1 所示。例如测定 $\text{Fe}_2(\text{OH})_3$ 溶胶的电泳，则在 U 形的电泳测定管中先放入棕红色的 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶，然后在溶胶液面上小心地放入无色的稀 HCl 溶液，使溶胶与溶液之间有明显的界面。在 U 形管的两端各放一根电极，通电到一定时间后，即可见 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶的棕红色界面向负极上升，而在正极则界面下降。这说明 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 胶粒带正电荷。

更准确的实验还可以计算出胶体双电层的 ζ 电位。 ζ 电位的数值，可根据亥姆霍兹方程式计算。

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon H} \cdot U \quad (\text{静电单位})$$

或者

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\varepsilon H} \cdot U \cdot 300^2 \quad (\text{V})$$

式中 H 称为电位梯度： $H = E/L$

η 是液体的粘度（泊）

ε 是液体的介电常数

E 是外加电场的电压数值（V）

L 是两极间的距离（注意：不是水平横距离，而是 U 形管的导电距离）

U 是电泳速度（即迁移速率， $\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ ）

我们只要在一定的外电场作用下，通过测定电泳的速度，就可以计算出胶体的 ζ 电位。

破坏了胶体溶液存在的条件，即可使胶粒聚沉。如长时间静置，可使溶胶聚沉。提高胶体溶液的温度，增加胶粒动能及单位时间的碰撞次数，也可使溶胶聚沉。在胶体溶液中加入大量电解质，使得与胶粒电荷相反的带电离子进入胶粒双电层，降低胶粒间的排斥势能等，都可使胶粒聚沉。特别是加入具有高价反离子的电解质，效果更显著。

三、实验物品

电泳仪	1 台	氦氖激光器/激光教鞭	1 台/支
离心机	1 台	银电极	1 对
铂电极	1 对	煤气灯/天然气灯	1 个
电吹风	1 个	水浴锅	1 个
0~100℃温度计	1 支		

烧杯 50 cm ³ 2 个、100 cm ³ 2 个、400 cm ³ 1 个、800 cm ³ 1 个			
粗玻璃试管	1 个	表面皿	1 个
比色管 100mL	5 个	培养皿	1 个
漏斗	1 个	滴管	若干支
FeCl ₃	10%	Na ₂ S ₂ O ₃	1%
H ₂ SO ₄	1%	AgNO ₃	1%
KSCN	1%	NH ₃ ·H ₂ O	10%
NaOH 0.001mol·dm ⁻³		HCl 0.01mol·dm ⁻³	
松香酒精溶液	2%	pH 试纸	
火棉胶溶液（溶剂为 1：3 的乙醇—乙醚）	4%		

四、实验步骤

1. Fe(OH)₃ 溶胶的制备及纯化

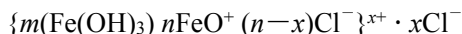
(1) 半透膜的制备：选用一内壁光滑的粗玻璃试管，洗净烘干冷却后，在瓶中倒入约 20cm³ 4% 的火棉胶溶液。小心转动烧瓶，使火棉胶粘附在试管内形成均匀簿层。倾出多余的火棉胶溶液。此时试管仍须倒置并不断旋转。待剩余的火棉胶流尽，用电吹风机冷吹试管口加快蒸发，直至嗅不出乙醚气味为止。这时用手指轻触火棉胶膜已不粘手。但膜中尚有乙醚未蒸发完。用热吹风加热试管各处。片刻后，往试管中灌入蒸馏水至满。若乙醚未蒸发完全，过早加水，则半透膜呈白色不能用。若吹风时间过长，膜完全干硬与试管脱离开，膜易裂也不合用。将膜浸入水中约十分钟，使膜中剩余的乙醚溶去。倒掉瓶中之水，用小刀在瓶口将膜割开，用手指轻挑即可使膜与壁脱离，往夹层中注入水，轻轻取出，即成膜袋。膜袋之中的水应能逐渐渗出，否则不符合要求重做。半透膜不用时要保存在水中，否则袋发脆，且渗透能力显著降低。

注意：制备半透膜时，要把火棉胶中的乙醚完全挥发掉再加入水，如加水太早，半透膜成乳白色，不能用；加水太迟，半透膜变干变脆，也不能用。

(2) 用水解法制备 Fe(OH)₃ 溶胶：在 100 cm³ 烧杯中加 80 cm³ 蒸馏水，加热至沸，逐滴加入 10 cm³ 10% 的 FeCl₃ 溶液，并不断搅拌，加完后继续沸腾 5min，由水解得红棕色 Fe(OH)₃ 溶胶。

(3) 热渗析法纯化 Fe(OH)₃ 溶胶：将制得的 Fe(OH)₃ 溶胶置于火棉胶半透膜袋内，栓住袋口，置于 800 cm³ 的清洁烧杯中。在杯中加蒸馏水约 300 cm³，将烧杯放入水浴锅内加热。保持温度在 60~70℃ 之间，进行热渗析。约 15min 换一次水，并取出少量水用 1% 的 AgNO₃ 和 1%KSCN 溶液分别检查 Cl⁻ 和 Fe³⁺，并用 pH 试纸检验溶液的酸碱性，直至检查不出 Cl⁻ 和 Fe³⁺，pH = 6 时为止。记录纯化过程的现象，将纯化过的 Fe(OH)₃ 移置于干净的试剂瓶中放置老化。老化后的 Fe(OH)₃ 溶胶可供电泳实验用。

制得的 Fe(OH)₃ 的结构式可用下列表示：



将制得的溶胶溶液通过氦氖激光器的光束，观察其特有的光散射——丁达尔现象。

2. Fe(OH)₃ 溶胶电泳的定性观察和 ζ 电位的测定

(1) 用电导率仪在 50cm³ 烧杯中测量实验制备的 Fe(OH)₃ 溶胶的电导率，其值要小于 $0.8 \times 10^4 \mu\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ 。将已测好的 Fe(OH)₃ 溶胶从电泳仪（图 1）的中间管子慢慢加入，直至液面在电泳仪立管的 1/4 高度为止。在另一干净的 50cm³ 烧杯中，配制 HCl 溶液，使

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

其电导率与 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 溶胶完全一样。用滴管吸取已配制好的 HCl 溶液，小心地从电泳仪两边立管贴管内壁慢慢流入，使 HCl 溶液与溶胶之间始终保持清晰界面，并使两边立管中的溶胶界面近似保持在同一水平面上。

(2) 将铂电极分别插入电泳仪两边立管溶液中约 1cm 处，准确记录这时界面的刻度，然后接通电泳仪直流电源，使电压保持在 80V，20min 后观察界面位置的变化，并量取界面移动的距离，用 PH 试纸测量电泳前后两立管中 HCl 溶液酸度的变化，并解释此现象。准确量取两极间距离。

注意：电泳时，加辅助溶液一定要小心，务必保持界面清晰。

3. 制备溶胶的几种方法

(1) 化学反应法：取一干净比色管，加入约 25 cm^3 1% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液，然后逐滴加入 1% H_2SO_4 溶液，摇动比色管，在激光束下观察其光散射现象。

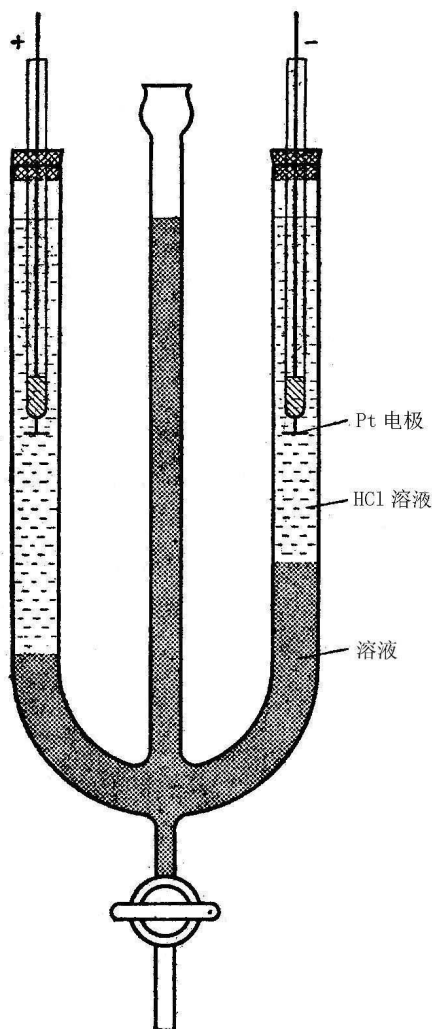


图 1 电泳仪示意图

(2) 改变溶剂法：取一干净比色管，加入 50 cm^3 蒸馏水，用滴管将 2% 松香酒精溶液

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

逐滴加入，并摇动比色管，放入暗箱中观察散光现象。

(3) 电弧法制取银溶胶 (图 2): 在 50 cm^3 培养皿中加 $0.001\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液。将一对银电极插入其中。电路上串联 45Ω 电阻, 然后与交流 220 V 电源接通。手执银电极玻璃套管, 使两银电极接触, 再稍拉开约 1 mm 距离, 这时出现淡绿色电弧。金属银受高温而气化, 在溶液中凝结成胶体质点。待溶液显棕色时停止通电, 断切电源。若有银的粗颗粒, 将银溶胶倒入离心试管, 在离心机上分离除去粗颗粒, 观察银溶胶的丁达尔现象。

(4) 胶溶法制溶胶: 在 100 cm^3 烧杯中加入 10% FeCl_3 溶液 10 cm^3 , 加入蒸馏水 10 cm^3 , 用滴管逐滴加入 10% $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 并不断搅拌, 仔细观察滴入处有无新的沉淀生成 (若看不清, 可吸出上层清液几滴, 置于表面皿上试验)。直至加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 不再有沉淀为止。然后过量加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ 一滴, 用滤纸过滤沉淀, 弃去滤液, 用蒸馏水洗涤漏斗中沉淀三次。取下沉淀, 放入另一干净的 100 cm^3 烧杯中, 加水 10 cm^3 , 用小火加热烧杯, 再加 10% FeCl_3 溶液若干滴, 不断搅拌, 直至沉淀完全消失。然后将溶胶倒入一干净比色管中, 观察其光散射现象。

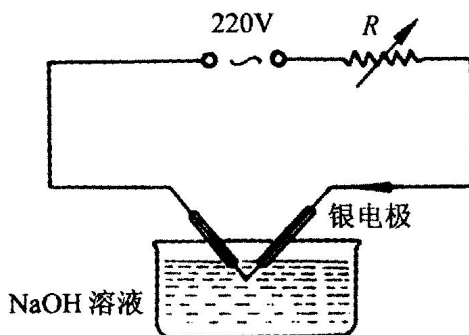


图 2 电弧法制备胶体

实验三十七 铬配合物的分光化学序测定

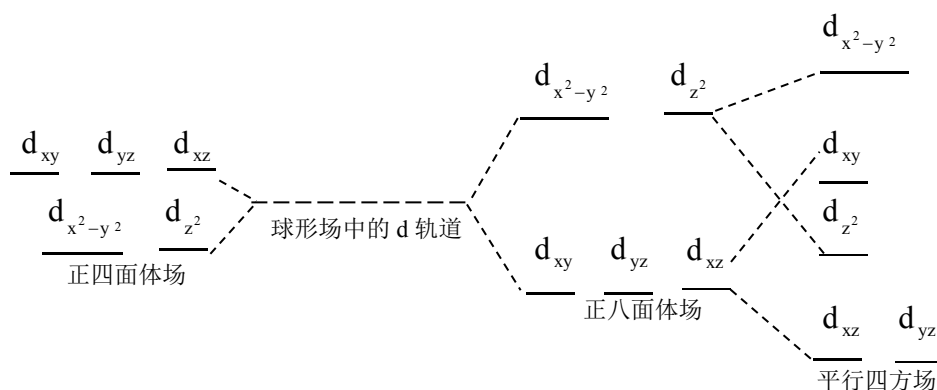
Exp.37 The Measurement of Spectrochemical Series of Cr(III)-Complexes

一、实验目的

1. 了解不同配体对配合物中心离子 d 轨道能级分裂的影响。
2. 通过测定某些铬配离子的分裂能 (Δ)，确定铬配合物某些配体的分光化学序。
3. 掌握 721 型分光光度计的使用方法。

二、基本原理

在配合物中，大多数中心离子为过渡元素离子，其价电子层有 5 个简并的 d 轨道，由于五个 d 轨道的空间伸展方向不同，因而受配体场的影响情况各不相同，所以在不同配体场的作用下，d 轨道的分裂形式和分裂轨道间的能量差也不同，如下图所示：

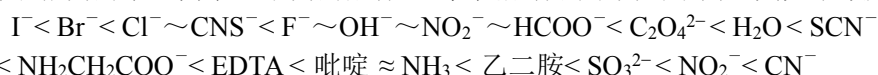


d 轨道在不同配体场中的分裂

电子在分裂的 d 轨道之间的跃迁称为 d-d 跃迁，这种 d-d 跃迁的能量相当于可见光区的能量范围，这就是过渡金属配合物呈颜色的原因。

分裂后的 d 轨道之间的能量差称为分裂能，用 Δ 表示。 Δ 值的大小受中心离子的电荷、周期数、d 电子数和配体性质等因素的影响。由实验总结得出诸因素影响的一般规律为：

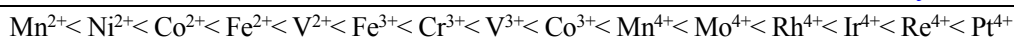
1. 对于相同的中心离子，不同的配体， Δ 值随配体的不同而不同，其大小顺序为：



上述 Δ 值的次序称为光谱化学序列，因此，如果配合物中的配体被序列右边的配体所取代，则吸收峰朝短波长方向移动（或朝高波束移动）。但上述光谱化学序列仅是一个近似的规则，在某些金属配合物中，该序列中相邻配体的次序可能会发生变化。

2. 对于相同的配体，不同的中心离子， Δ 值随金属离子的不同而不同，其大小顺序为：

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net



3. 对相同的配体，同一中心离子，高价中心离子配合物比低价中心离子配合物的 Δ 值大，如：



这反应在一般高价中心离子配合物的颜色比低价中心离子配合物的颜色要深。

4. 相同配体，相同价数的同族中心离子的配离子的 Δ 值随所处周期表中周期数的增大而增大，第二系列过渡元素的 Δ 值比第一系列过渡元素的 Δ 值约增大 40~50%，第三系列过渡元素比第二系列又增大约 20~25%。

本实验是测定八面体铬配合物中某些配体的配合物吸收曲线并找出最大吸收光谱数据，计算在各种配体情况下的 Δ 值，从而与光谱化学序列进行比较。

Δ 值计算如下：

$$\Delta = 1 / \lambda * 10^7 (\text{cm}^{-1}) \quad (\text{式中}\lambda\text{为波长，单位为}\mu\text{m})$$

不同 d 电子及不同构型的配合物的电子吸收光谱是不同的，因此计算分裂 Δ 值的方案也各不同。在八面体和四面体的配体场中，配离子的中心离子的电子数为 d^1 、 d^4 、 d^6 、 d^9 ，其吸收光谱只有一个简单的吸收峰，根据此吸收峰位置的波长，计算 Δ 值；配离子的中心离子的电子数为 d^2 、 d^3 、 d^7 、 d^8 ，其吸收光谱应该有三个吸收峰，对于八面体配体场的 d^3 、 d^8 电子和四面体配体场中的 d^2 、 d^6 电子，由吸收光谱中最大波长的吸收峰位置的波长，计算 Δ 值；对八面体场中的 d^2 、 d^7 电子和四面体配体场中的 d^3 、 d^8 电子，由吸收光谱中最大波长的吸收峰和最小波长的吸收峰之间的波长差，计算 Δ 值。

三、实验物品

分光光度计

$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ $\text{K}[\text{CrY}]$ $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_3$ 溶液

四、实验步骤

取已配制好的三种 Cr(III) 的配合物溶液： $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_{(\text{aq})}$ 、 $\text{K}[\text{CrY}]_{(\text{aq})}$ 、 $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Cl}_{3(\text{aq})}$ 放入 1cm 比色皿中，用 721 型分光光度计在 360nm~700nm 分别测定各配合物溶液的透光率（每 10nm 读一次数据）。

注意：每换一次波长，都要重新调零和满刻度。

五、实验结果及计算

1. 记录各配合物在不同波长时的透光率
2. 以波长 $\lambda(\text{nm})$ 为横坐标，透光率 (T) 为纵坐标作图，即得到配合物的电子吸收光谱。
3. 由电子吸收光谱确定最大波长的吸收峰位置，并由 $\Delta_0 = \frac{1}{\lambda} \times 10^7 (\text{cm}^{-1})$ ，计算不同

配体的 Δ_0 ，由 Δ_0 值的相对大小排出上述配体的分光化学序。

实验三十八 工业硫酸铜的提纯及其 Fe 的限量分析

Exp.38 The Purification of Cupric Sulfate in Industry and the Analysis of Iron Limit Amount

一、实验目的

1. 学会分步沉淀和重结晶分离提纯物质的原理和方法。
2. 进一步练习分离提纯的基本操作。

二、实验原理

粗硫酸铜晶体中的主要杂质是 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 以及一些可溶性的物质如 Na^+ 等。

要分离 Fe^{3+} 比较容易，因为氢氧化铁的 $K_{\text{sp}} = 4 \times 10^{-38}$ ，氢氧化铜的 $K_{\text{sp}} = 2.2 \times 10^{-20}$ ，当 $[\text{Fe}^{3+}]$ 降到 $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 时，

$$[\text{OH}^-] = \sqrt[3]{\frac{K_{\text{sp}}[\text{Fe}(\text{OH})_3]}{[\text{Fe}^{3+}]}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 10^{-38}}{10^{-6}}} = 10^{-10.47} \quad (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

$$\text{pH} = 3.53$$

而此时溶液中允许存在的 Cu^{2+} 量为

$$[\text{Cu}^{2+}] = \frac{K_{\text{sp}, \text{Cu}(\text{OH})_2}}{[\text{OH}^-]^2} = \frac{2.2 \times 10^{-20}}{(10^{-10.47})^2} = 19.2 \quad (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

大大超过了 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的溶解度，所以 Cu^{2+} 不会沉淀。当然这种计算是非常粗略的近似计算，实际上 Cu^{2+} 在生成 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 沉淀前将会生成碱式盐沉淀（绿色），同时 Fe^{3+} 的溶解度也要大得多，因为 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 是一种无定形沉淀，它的 K_{sp} 与析出时的形态、陈化情况……等有关，所以 K_{sp} 会有较大的出入；同时计算时假定溶液中只有 Fe^{3+} 存在，实际上尚有 $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ， $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ， $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ……等羟基配合物和多核羟基配合物存在，溶解度将会有很大的增加。但是从计算上可以看出一点，即 Cu^{2+} 与 Fe^{3+} 是可以利用溶度积的差异，适当控制条件（如 pH 等），达到分离的目的，我们称这种分离方法为分布沉淀法。

Cu^{2+} 与 Fe^{2+} ($K_{\text{sp}, \text{Fe}(\text{OH})_2} = 8.0 \times 10^{-16}$) 从理论计算上似乎也可以用分步沉淀法分离，

但由于 Cu^{2+} 是主体， Fe^{2+} 是杂质，这样进行分步沉淀会产生共沉淀现象，达不到分离目的。因此在本实验中先将 Fe^{2+} 在酸性介质中用 H_2O_2 氧化成 Fe^{3+}



然后采用控制 pH 在 3.5 左右一次分布沉淀分离，达到 Fe^{3+} 与 Cu^{2+} 分离的目的。且从氧化反应中可见，应用 H_2O_2 作氧化剂的优点是不引入其它离子，多余的 H_2O_2 可利用热分解去除而不影响后面分离。

可溶性杂质是采用重结晶方法分离。根据物质的溶解度不同，特别是晶体的溶解度一般随温度的降低而减少，当热的饱和溶液冷却时，待提纯的物质先以结晶析出，而少

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

量易溶性杂质由于尚未达到饱和，仍留在母液中，通过过滤，就能将易溶性杂质分离，这就是重结晶分离可溶性杂质的原理。

三、实验物品

粗称 加热 抽滤 过滤（玻璃棒、 $\phi 11\text{cm}$ 定性滤纸、 $\phi 60\text{mm}$ 标准长颈漏斗、滴管、漏斗架） 蒸发皿 洗瓶
100 cm^3 烧杯 4 个
100 cm^3 、10 cm^3 量筒各 1 支
500 cm^3 、1000 cm^3 容量瓶各一只
5 cm^3 、10 cm^3 带刻度吸量管各一支
25 cm^3 比色管 4 支
1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 NaOH $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
2 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl
6 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$
1:1 HCl
25% KSCN 10% H_2O_2 粗硫酸铜 pH 试纸

四、实验步骤

1. 称量和溶解

用台秤称取粗硫酸铜 10 克，放入 100 cm^3 烧杯中，加入 40 cm^3 水，2 cm^3 1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 ，边搅拌边加热溶解，直至晶体完全溶解，停止加热。

2. 氧化和沉淀

往溶液中滴加 2 cm^3 10% H_2O_2 ，加热片刻（若无小气泡产生，即可认为 H_2O_2 分解完全），边搅拌边滴加 1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液，直至溶液的 $\text{pH}\approx 3.5$ ，再加热片刻，让 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 加速凝聚，取下，静置，待 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 沉淀沉降（千万不要用玻璃棒去搅动！）。

3. 过滤

将上层清液先沿玻璃棒倒入贴好滤纸的漏斗中过滤，下面用蒸发皿承接。待清液滤完后，再逐步倒入悬浊液过滤，过滤近完时，用少量蒸馏水洗涤烧杯，洗涤液倒入漏斗中过滤，待全部滤完后，弃去滤渣，投入废液缸中。（千万别乱仍！）

4. 蒸发浓缩和结晶

将蒸发皿中的滤液用 1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 调至 $\text{pH} 1\sim 2$ 后，移到小火上（也可加一石棉网）加热蒸发浓缩（勿加热过猛，以免液体飞溅而损失），直至溶液表面刚出现薄层结晶时，立即停止加热，让其自然冷却到室温（勿要用水冷），慢慢地析出 $\text{CuSO}_4\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 晶体。

待蒸发皿底部用手摸感觉不到温热时，将晶体与母液转入已装好滤纸的布氏漏斗中进行抽滤。用玻璃棒将晶体均匀地铺满滤纸，并轻轻地压紧晶体，尽可能除去晶体间夹带的母液，然后用小滤纸轻轻压在晶体层表面，吸去表层晶体上吸附的母液。先拔去吸滤瓶上的橡皮管，然后再关开关，停止抽滤。取出晶体，摊在滤纸上，再覆盖一张滤纸，用手指轻轻挤压，吸干其中的剩余母液。将吸滤瓶中的母液倒入母液回收缸中。

最后将吸干的晶体称重，计算产率：

$$\text{产率} = \frac{\text{提纯后晶体的重量}}{\text{粗晶体的重量}} \times 100\%$$

5. 硫酸铜中 Fe 的限量分析

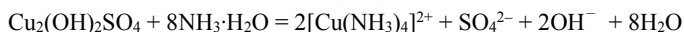
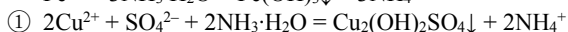
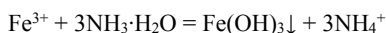
称取 3.0 克提纯后的硫酸铜晶体，与 100cm³ 烧杯中，用 20cm³ 水溶解，加入 1cm³ 1mol·dm⁻³ H₂SO₄、1cm³ 10% H₂O₂，加热，使 Fe²⁺ 完全氧化成 Fe³⁺，继续加热煮沸，使剩余的 H₂O₂ 完全分解（若无小气泡产生，即可认为 H₂O₂ 分解完全）。

取下溶液冷却后，逐滴加入 6mol·dm⁻³ 氨水，先生成浅兰色的沉淀，继续滴入 6mol·dm⁻³ 氨水，直至沉淀完全溶解，呈深兰色透明溶^①。液此时，溶液中的微量铁生成 Fe(OH)₃ 沉淀。过滤，并用 1mol·dm⁻³ 氨水洗涤沉淀和滤纸至无兰色（若含 Fe 较多时，滤纸呈黄色或棕色沉淀），弃去滤液，沉淀用滴管滴入 5cm³ 热的 2mol·dm⁻³ HCl，用 25cm³ 比色管承接。加入 2cm³ 25% KSCN 溶液，以水稀至刻度，摇匀，与标准色阶^②比较，确定试剂级别。

称 1.000 克纯 Fe 粉（或丝），用 40cm³ 1:1 HCl 溶解，溶完后，滴加 10% H₂O₂，直至 Fe²⁺ 完全氧化成 Fe³⁺，过量的 H₂O₂ 加热分解除去，冷后，移入 1dm³ 容量瓶中，以水稀至刻度，摇匀。此液为 1.00mg·cm⁻³ Fe³⁺。

移取此液 5.00cm³ 于 500cm³ 容量瓶中，加入 1cm³ 浓 HCl，以水稀至刻度，摇匀。此液为 0.010mg Fe³⁺·cm⁻³。

色阶配制：移取 0.010mg·cm⁻³ Fe³⁺ 标准溶液 6.00cm³、3.00cm³、1.00cm³，分别置于三支 25cm³ 比色管中，各加入 3cm³ 2mol·dm⁻³ HCl、2cm³ 25% KSCN 溶液，以水稀至刻度，摇匀。比色阶分别相当于三、二、一级试剂的含量标准。



② 标准色阶

Fe³⁺ 标准溶液：0.010mg·cm⁻³

实验三十九 硫代硫酸钠的制备及纯度测定

Exp.39 The Preparation and Purity Measurement of Thiosulfate

一、实验目的

1. 熟悉硫代硫酸钠的制备原理和方法
2. 练习蒸发、浓缩、结晶等基本操作

二、实验原理

应用亚硫酸钠与硫粉在沸腾条件下直接合成，其反应为： $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} \xrightarrow[\text{沸腾}]{\Delta} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

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

应用碘滴定法测定硫代硫酸钠的纯度，即： $\text{I}_2 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{NaI} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$

标准碘溶液的浓度，可借与已知浓度的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液比较而求得。

碘法一般在中性或弱酸性溶液中及低温 ($<25^\circ\text{C}$) 下进行滴定。

三、实验物品

粗称 抽滤 加热 精称 (称量纸) 烘箱 磁力加热搅拌器 磁子 $\phi 7\text{cm}$ 、 11cm

定性滤纸 $\phi 60\text{mm}$ 长颈漏斗 漏斗架 锥形瓶 表面皿 玻棒

100cm^3 烧杯

125cm^3 茄形烧杯

20cm^3 移液管 移液管架

25cm^3 棕色滴定管 滴定台

$0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液

I_2 标准溶液 ($c_{\frac{1}{2}\text{I}_2} = 0.05\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)

硫粉 亚硫酸钠 95%乙醇 1%淀粉溶液

四、实验步骤

1. 称取 2g 硫粉，研碎后置于 100cm^3 烧杯中，用 1cm^3 乙醇润湿，搅拌均匀，再加入 6g Na_2SO_3 ，加蒸馏水 30cm^3 ，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 40 分钟以上，直至少量硫粉漂浮在液面上 (注意，若体积小于 20cm^3 应加水至 $20\sim 25\text{cm}^3$)，趁热过滤 (应将长颈漏斗先用热水预热后过滤)，滤液用烧杯蒸至溶液微黄色浑浊为止。冷却，即有大量晶体析出 (若放置一段时间仍没有晶体析出，是形成过饱和溶液，可采用磨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 ($5\sim 10\text{cm}^3$) 洗涤晶体，抽干，放入 40°C 烘箱烘 40min。

2. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 含量的测定

高参考价值的真题、答案、学长笔记、辅导班课程，访问：www.kaoyancas.net

(1) 测定 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液与 I_2 溶液的体积比吸取 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液 20cm^3 三份，分别置于 250cm^3 锥形瓶中，加水 40cm^3 ，淀粉溶液 1cm^3 ，用 I_2 溶液滴定呈稳定的蓝色，半分钟内显色不褪，即为终点为。平行滴定 2~3 次，计算 $V_{\text{I}_2} / V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ 。

(2) 精确称取 0.5000g 样品，用少量水溶解，用 $0.1000\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ I_2 标准溶液（浓度为 $c_{\frac{1}{2}\text{I}_2}$ ）滴至淀粉溶液（加入 $1\sim 2\text{cm}^3$ ）变蓝为终点（ 1min 不变即可），计算 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的含量。平行测定 2~3 份。

实验四十 醋酸银溶度积的测定

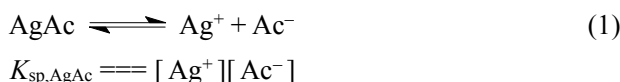
Exp.40 The Measurement of Solubility Product of Silver Acetate

一、实验目的

1. 了解测定醋酸银溶度积的原理和方法。
2. 练习微量滴定管的使用方法。

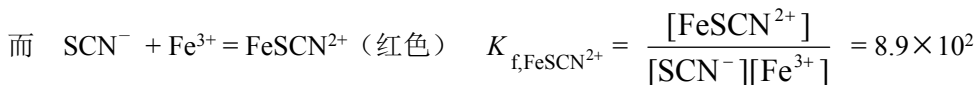
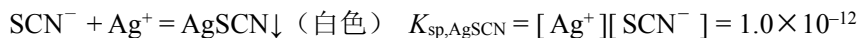
二、实验原理

醋酸银是一种微溶性的强电解质，在一定温度下，饱和的 AgAc 溶液存在着下列平衡：



当温度恒定时， $K_{\text{sp,AgAc}}$ 为常数，它不随 $[\text{Ag}^+]$ 和 $[\text{Ac}^-]$ 的变化而改变。因此，测出饱和溶液中 Ag^+ 和 Ac^- 的浓度^注，即可求出该温度时 $K_{\text{sp,AgAc}}$ 。

本实验以铁铵钒 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 作指示剂，用 NH_4SCN 标准溶液进行沉淀滴定的方法测定饱和溶液中 Ag^+ 的浓度，此法又称 Volhard（佛尔哈德）法，其原理如下：



当 Ag^+ 全部沉淀后，溶液中 $[\text{SCN}^-] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，而要肉眼观察到 FeSCN^{2+} 的红色，浓度约为 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，则要求 $[\text{SCN}^-]$ 约为 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，必须在 Ag^+ 全部转化为 AgSCN 白色沉淀后再过量半滴（约 0.02 cm^3 ），才能使 $[\text{SCN}^-]$ 达到 $2 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ，所以可用铁铵钒作指示剂测定 Ag^+ 浓度。

AgAc 饱和溶液中 $[\text{Ac}^-]$ 计算：

设 AgNO_3 溶液的浓度为 c_{Ag^+} ， NaAc 溶液的浓度为 c_{Ac^-} ，取 $V_{\text{Ag}^+} \text{ cm}^3$ AgNO_3 溶液与

$V_{\text{Ac}^-} \text{ cm}^3$ NaAc 溶液混合后总体积为 $V_{\text{Ag}^+} + V_{\text{Ac}^-}$ （混合后体积变化忽略不计）。用 Volhard 法测出 AgAc 饱和溶液中 Ag^+ 的浓度为 $[\text{Ag}^+]$ 。则 AgAc 饱和溶液中 Ac^- 的浓度为

$$[\text{Ac}^-] = \frac{c_{\text{Ac}^-} \times V_{\text{Ac}^-} - c_{\text{Ag}^+} \times V_{\text{Ag}^+}}{V_{\text{Ac}^-} + V_{\text{Ag}^+}} + [\text{Ag}^+] \quad (2)$$

将测得的 $[\text{Ag}^+]$ 与 (2) 式计算得到的 $[\text{Ac}^-]$ 代入 (1) 式求得 $K_{\text{sp,AgAc}}$ 值。

注：溶液的分析浓度是指按溶液的量计算所得的浓度，以符号 c 表示，为指明某种组份的浓度在符号 c 下加角注。平衡浓度是指平衡状态时溶液中各存在形式的浓度，以符号 $[\]$ 表示。

三、实验物品

15cm³ 试管 2 支
5cm³ 带刻度的吸量管 3 支
细玻璃棒 2 根
脱脂棉若干
短颈漏斗 1 个
漏斗架 1 个
10cm³ 试管架一个
5cm³ 量筒一支
50cm³ 锥形瓶 2 只
10cm³ 滴定管 1 支
0.200 mol·dm⁻³ AgNO₃ 溶液 NaAc 溶液
1.6 mol·dm⁻³ HNO₃ 溶液
0.1000 mol·dm⁻³ NH₄SCN 标准溶液
饱和铁铵矾溶液。

四、实验步骤

1. 取 1 支洗净干燥的试管，用 5cm³ 吸量管分别加入 AgNO₃ 和 NaAc 溶液各 5.00cm³。
混匀后，用洗净、干燥的玻璃棒搅拌、磨擦 2~5 分钟，待析出 AgAc 沉淀^①后，继续平衡 10 分钟，用塞有棉花条的干漏斗进行过滤，然后小心地用 5cm³ 干燥的吸量管吸取 5.00cm³ 滤液至 50cm³ 锥形瓶中。
2. 往锥形瓶中加入 5cm³、1.6mol·dm⁻³ HNO₃^②，8 滴（约 0.4cm³）铁铵矾溶液，摇匀后，以 0.1000mol·dm⁻³ NH₄SCN 溶液滴至浅红色不再消失为止（在近终点时，摇动要剧烈，以减少 AgSCN 对 Ag⁺ 的吸附）。记下 NH₄SCN 溶液的体积数，平行测定二份，并计算 [Ag⁺]、[Ac⁻] 和 $K_{sp,AgAc}$ 值。

① 醋酸银对眼、皮肤等有刺激性，请小心操作。

② 溶液必须呈酸性（加 HNO₃ 酸化），因在碱性或中性溶液中，Fe³⁺ 会水解生成褐色 Fe(OH)₃ 沉淀，从而影响终点的判断。