

# 无机及分析化学综合和设 计性实验

# 目 录

## (分析实验部分)

实验一	铁矿石中全铁含量的测定(重铬酸钾-无汞盐法) .....	2
实验二	维生素 C 片中抗坏血酸含量的测定(直接碘量法) .....	9
实验三	沉淀重量法测定钡(微波干燥恒重) .....	11
实验四	工业废水中铬的价态的分析 .....	14
实验五	方 案 设 计 .....	17

## (无机实验部分)

实验六	明矾 $[KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$ 的制备 .....	19
实验七	由锌焙砂制备硫酸锌 .....	21
实验八	硝酸钾溶解度的测定与提纯 .....	23
实验九	三草酸合铁酸钾的合成和组成分析 .....	24
实验十	过氧化钙的制备及含量分析 .....	28
实验十一	由煤矸石制备硫酸铝及产品分析 .....	30

# 实验一 铁矿石中全铁含量的测定

## (重铬酸钾-无汞盐法)

### 实验目的

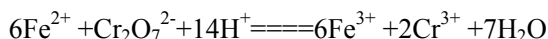
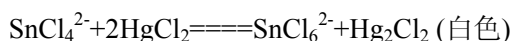
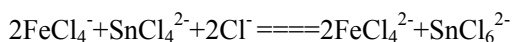
- 1.掌握  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液的配制和使用
- 2.学习矿石试样的酸溶法
- 3.学习  $K_2Cr_2O_7$  法测定铁的原理方法
- 4.对无汞定铁有所了解，增强环保意识
- 5.了解二苯胺磺酸钠指示剂的作用原理

### 二 实验方法

#### 1.经典的重铬酸钾法

炼铁的矿物主要是磁铁矿，赤铁矿，菱铁矿等。

试样一般是用盐酸分解后，在浓、热盐酸溶液中用  $SnCl_2$  将三价铁还原为二价，过量的二氯化锡用氯化汞氧化除去。此时，溶液中有白色丝状氯化亚汞沉淀生成，然后在 1—2mol 硫-磷混酸介质中以二苯胺磺酸钠为指示剂用重铬酸钾标准溶液滴定到溶液呈现紫红色即为终点。重要反应式如下：



经典方法的不足

用此法每一份试液需加入饱和氯化汞溶液 480mg 汞排入下水道，而国家环境部门规定汞排放量为 0.05mg/L，要达到此标准至少要加入 9.6~10t 的水稀释，用此方法来减轻汞污染既不经济也不实际。众所周知，汞对于人类身体健康的危害是巨大的。

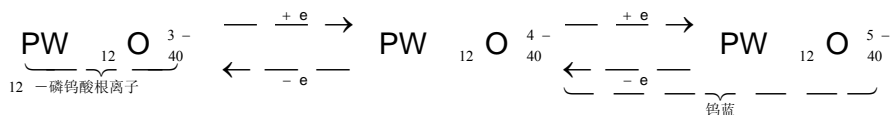
#### 2 无汞测定铁方法一 ( $SnCl_2$ — $TiCl_3$ 为还原剂， $Na_2WO_4$ 为指示剂)

##### 2.1 实验原理：

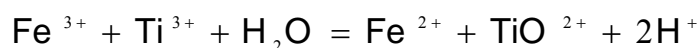
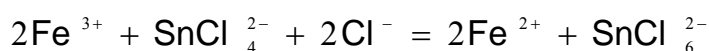
关于铁的测定，沿用的  $K_2Cr_2O_7$  法需用  $HgCl_2$ ，造成环境污染，近年来推广不使用  $HgCl_2$  的测定铁法（俗称无汞测铁法）。方法的原理如下：试样用硫—磷混酸溶解后，先用  $SnCl_2$  还原大部分  $Fe^{3+}$ ，继用  $TiCl_3$  定量还原剩余部分  $Fe^{3+}$ ，当  $Fe^{3+}$  定量还原为  $Fe^{2+}$  之后，过量一滴  $TiCl_3$  溶液，即可使溶液中作为指示剂的六价钨（无色的磷钨酸）还原为蓝色的五价钨

化合物，俗称“钨蓝”，故指示溶液呈现蓝色。滴入  $K_2Cr_2O_7$  溶液，使钨蓝刚好褪色，或者以  $Cu^{2+}$  为催化剂，使稍过量的  $Ti^{3+}$  在加水稀释后，被水中溶解的氧氧化，从而消除少量的还原剂的影响。

“钨蓝”的结构式较为复杂。磷钨酸还原为钨蓝的反应可表示如下：



定量还原  $Fe^{3+}$  时，不能单用  $SnCl_2$ ，因在此酸度下， $SnCl_2$  不能很好地还原  $W(VI)$  为  $W(V)$ ，故溶液无明显得颜色变化。采用  $SnCl_2-TiCl_3$  联合还原  $Fe^{3+}$  为  $Fe^{2+}$ ，过量一滴  $TiCl_3$  与  $Na_2WO_4$  作用即显示“钨蓝”而指示。如果单用  $TiCl_3$  为还原剂也不好，尤其是试样中铁含量高时，则使溶液中引入较多的钛盐，当加水稀释试液时，易出现大量四价钛盐沉淀，影响测定。在无汞测定铁实验中常用  $SnCl_2-TiCl_3$  联合还原，反应式如下：



试液中  $Fe^{3+}$  已经被还原  $Fe^{2+}$ ，加入二苯胺磺酸钠指示剂，用  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液滴定溶液呈现稳定的紫色即为终点。

## 2.2 试剂：

1.  $K_2Cr_2O_7$  标准溶液 ( $c_{1/6 K_2Cr_2O_7} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

2. 硫磷混酸 (1+1)：1 份体积浓硫酸慢慢加入到 1 份体积浓磷酸液中，充分搅拌均匀，冷却后使用。

3. 浓  $HNO_3$

4.  $HCl$  (1+3)

5.  $Na_2WO_4$  10% 水溶液 称取 10g  $Na_2WO_4$  溶于适量的水中 (若浑浊则应过滤)，加入 2—5ml 浓  $H_3PO_4$ ，加水稀至 100ml。

6.  $SnCl_2$  溶液 10% 称取 10g  $SnCl_2 \cdot 2H_2O$  溶于 40ml 浓热的  $HCl$  中，加水稀释至 100ml。

7.  $TiCl_3$  1.5% 量取 10ml 原瓶装  $TiCl_3$ ，用 (1+4) 盐酸稀释至 100ml。加入少量石油醚，使之浮在  $TiCl_3$  溶液的表面上一层，用以隔绝空气，避免  $TiCl_3$  氧化。

## 2.3 实验步骤：

准确称取 0.15—0.20g 试样置于 250ml 锥瓶中，滴加几滴水润湿试样，摇匀后，加入 10ml 硫磷混酸 (如试样含硫化物高时则同时加入浓  $HNO_3$  约 1ml) 置电炉上 (或煤气灯)

加热分解试样，先小火或低温加热，然后提高温度，加热至冒 SO<sub>3</sub> 白烟。此时，试液应清亮，残渣为白色或浅色时示试样分解完全。取下锥形瓶稍冷，加入已预热的 HCl (1+3) 溶液 30ml，如温度低还应将试液加热近沸，趁热滴加 10% SnCl<sub>2</sub> 溶液，使大部分 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup>，此时溶液由黄色变为浅黄色，加入 1ml 10% Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>，滴加 1.5% TiCl<sub>3</sub> 溶液至出现稳定的“钨蓝”（30 秒内不褪色即算稳定的蓝色）为止，加入约 60ml 的新鲜蒸馏水，放置 10—20 秒钟，用 0.1000 mol · L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 溶液滴定至“钨蓝”刚好褪尽，然后加入 5—6 滴 0.5% 二苯胺磺酸钠指示剂，立即用 0.1000 mol · L<sup>-1</sup> K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 标准溶液滴定溶液呈现稳定的紫色为终点。

### 3 无汞测定铁方法二 (SnCl<sub>2</sub> 为还原剂，甲基橙为指示剂)

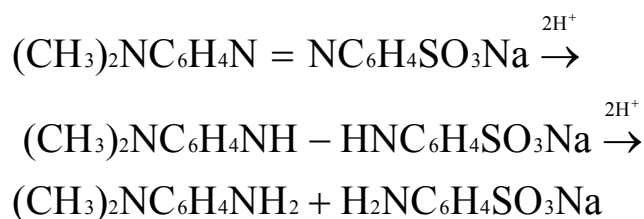
#### 3.1 实验原理:

试样用盐酸溶解后，在热盐酸溶液中，以甲基橙为指示剂，用 SnCl<sub>2</sub> 将 Fe<sup>3+</sup> 还原至 Fe<sup>2+</sup>，并过量 1—2 滴。还原反应为：



使用甲基橙指示 SnCl<sub>2</sub> 将还原 Fe<sup>3+</sup> 的原理是：Sn<sup>2+</sup> 将 Fe<sup>3+</sup> 还原完后，过量的 Sn<sup>2+</sup> 可将甲基橙还原为氢化甲基橙而褪色，不仅指示了还原的终点 Sn<sup>2+</sup> 还能继续使氢化甲基橙还原为 N, N-二甲基对苯二胺和对氨基苯磺酸，过量的 Sn<sup>2+</sup> 则可以除去接着用重铬酸钾标准溶液滴定至溶液呈现稳定的紫红色即为终点。

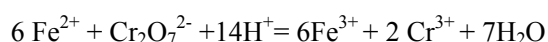
其重要反应式如下：



以上反应为不可逆的，因而甲基橙的还原产物不消耗 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>。

HCl 溶液浓度应控制在 4mol · L<sup>-1</sup>，若大于 6mol · L<sup>-1</sup>，Sn<sup>2+</sup> 会先将甲基橙还原为无色，无法指示 Fe<sup>3+</sup> 的还原反应。HCl 溶液浓度低于 2mol · L<sup>-1</sup>，则甲基橙褪色缓慢。

滴定反应为：



滴定突跃范围为 0.93~1.34V，使用二苯胺磺酸钠为指示剂时，由于它的条件电位为 0.85 V，因而需加入 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 使滴定生成的 Fe<sup>3+</sup> 生成 Fe(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> 而降低 Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> 电对的电位，使突跃范围

变成 0.71-1.34 V,指示剂可以在此范围内变色,同时也消除了  $\text{FeCl}_4^-$  黄色对终点观察的干扰, $\text{Sb(V)}$ , $\text{Sb(III)}$ 干扰本实验,不应存在.

### 3.2 主要试剂和仪器

1.  $\text{SnCl}_2$  100g · L<sup>-1</sup> 10 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 40mL 浓热  $\text{HNO}_3$  溶液中,加水稀释至 100mL。
2.  $\text{SnCl}_2$  50g · L<sup>-1</sup>
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_3\text{PO}_4$  将 15mL 浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$  缓慢加入至 70 mL 水中,冷却后加入 15 mL 浓  $\text{H}_3\text{PO}_4$  混合。
4. 甲基橙 1g · L<sup>-1</sup>
5. 二苯胺磺酸钠 2g · L<sup>-1</sup>
6.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液 ( $c_{1/6 \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.1000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 将  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  在 150-180°C 干燥 2h,置于干燥器中冷却至室温。用指定质量称量法准确称取 0.6129g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  于小烧杯中,加水溶解,定量转移至 250mL 容量瓶中,加水稀释至刻度,摇匀。

分析天平、酸式滴定管、容量瓶、移液管、洗瓶等常规分析仪器

### 3.3 实验步骤

准确称取铁矿石粉 0.8-1.2 g 于 100mL 烧杯中,用少量水润湿,加入 20mL 浓  $\text{HCl}$  溶液,盖上表面皿,在通风柜中低温加热分解试样,大约 30 分钟溶解,若有带色不溶残渣,可滴加 20-30 滴 100g·L<sup>-1</sup> $\text{SnCl}_2$  助溶.试样分解完全时,残渣应接近白色( $\text{SiO}_2$ ),用少量水吹洗表面皿及烧杯壁,冷却后转移至 250mL 容量瓶中,稀释至刻度并摇匀。

移取试样溶液 25.00 mL 于锥形瓶中,加 8 mL 浓  $\text{HCl}$  溶液,加热近沸,加入 6 滴甲基橙,趁热边摇动锥形瓶边逐滴加入 100g·L<sup>-1</sup> $\text{SnCl}_2$  还原  $\text{Fe}^{3+}$ .溶液由橙变红,再慢慢滴加 50g·L<sup>-1</sup> $\text{SnCl}_2$  至溶液变为淡粉色,再摇几下直至粉色褪去.立即流水冷却,加 50 mL 蒸馏水,20 mL 硫磷混酸,4 滴二苯胺磺酸钠,立即用  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  标准溶液滴定到稳定的紫红色为终点,平行测定 3 次,计算矿石中铁的含量(质量分数).

### 三, 思考题

1.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  为什么可以直接称量配制准确浓度的溶液?
2. 分解铁矿石时,为什么要在低温下进行? 如果加热至沸会对结果产生什么影响?
3.  $\text{SnCl}_2$  还原  $\text{Fe}^{3+}$  的条件是什么? 怎样控制  $\text{SnCl}_2$  不过量?
4. 以  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液滴定  $\text{Fe}^{2+}$  时,加入  $\text{H}_3\text{PO}_4$  的作用是什么?
5. 本实验中二甲酚橙起什么作用?

#### 四，参考文献

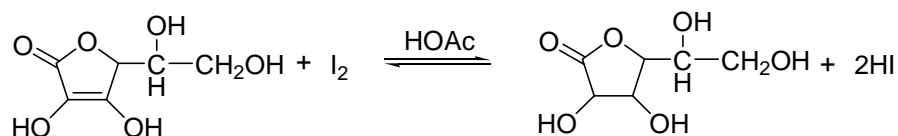
- 1.武汉大学主编 分析化学实验（第四版），高等教育出版社，2001年5月。
- 2.北京大学主编 基础分析化学实验（第二版），高等教育出版社，2000年3月。
- 3.武汉大学主编 分析化学（第四版），高等教育出版社，2000年3月。
- 4.武汉大学主编 分析化学实验（第三版），高等教育出版社，1994年5月。

## 实验二 维生素 C 片中抗坏血酸含量的测定 (直接碘量法)

### 一、实验目的

- 1、掌握碘标准溶液的配制及标定。
- 2、掌握直接碘量法测定 Vc 测定的基本原理及操作过程。

### 二、实验原理



维生素 C 的半反应式为



1 mol 维生素 C 与 1 mol  $\text{I}_2$  定量反应, 维生素 C 的摩尔质量为 176.12g/mol. 该反应可以用于测定药片, 注射液及果蔬中的 VC 含量. 由于维生素 C 的还原性很强, 在空气中极易被氧化, 尤其在碱性介质中, 测定时加入 HAc 使溶液呈弱酸性, 减少维生素 C 的副反应. 维生素 C 在医药和化学上应用非常广泛. 在分析化学中常用在光度法和络合滴定法中作为还原剂, 如使  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  还原为  $\text{Cu}^+$ , 硒还原为硒(III)等。

### 三、主要试剂和仪器

主要试剂:

1.  $\text{I}_2$  标准溶液  $c(\text{I}_2) = 0.050\text{mol/L}$ .
2.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液  $0.01\text{mol/L}$ .
3. 淀粉溶液  $5\text{g/L}$ .
4. 醋酸  $2\text{mol/L}$ .
5.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  固体.
6. 维生素 C 片
7.  $\text{NaOH}$  溶液  $6\text{mol/L}$ .
8.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  基准



主要仪器：分析天平、酸式滴定管、容量瓶、移液管、洗瓶等常规分析仪器。

#### 四、实验步骤：

##### 1、0.05 mol/L $I_2$ 溶液和 0.1 mol/L 的 $Na_2S_2O_3$ 溶液的配制

用台天平称取  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  约 6.2 克，溶于适量刚煮沸并已冷却的水中，加入  $Na_2CO_3$  约 0.05 克后，稀释至 250mL，倒入细口瓶中，放置 1-2 周后标定。

在台天平上称取  $I_2$ （预先磨细过）约 3.2 克，置于 250 mL 烧杯中，加 6 克 KI，再加少量水，搅拌，待  $I_2$  全部溶解后，加水稀释至 250mL。混合均匀。储藏在棕色细口瓶中，放于暗处。

##### 2、 $Na_2S_2O_3$ 溶液的标定

精确称取 0.15 克左右  $K_2Cr_2O_7$  基准试剂三份，分别置于 250ml 的锥型瓶中，加入 10-20ml 的蒸馏水使之溶解。加 2 克 KI，10ml 2mol/L 的盐酸，充分混合溶解后，盖好塞子以防止  $I_2$  因挥发而损失。在暗处放置 5 分钟，然后加 50ml 水稀释，用  $Na_2S_2O_3$  溶液滴定到溶液呈浅绿黄色时，加 2ml 淀粉溶液。继续滴入  $Na_2S_2O_3$  溶液，直至蓝色刚刚消失而  $Cr^{3+}$  绿色出现为止。记下  $Na_2S_2O_3$  溶液的体积，计算  $Na_2S_2O_3$  溶液的浓度。

##### 3、用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液标定 $I_2$ 溶液

分别移取 25.00mL  $Na_2S_2O_3$  溶液 3 份，分别加入 50mL 水，2mL 淀粉溶液，用  $I_2$  溶液滴定至稳定的蓝色不褪，记下  $I_2$  溶液的体积，计算溶液的浓度。

##### 4、维生素 C 片中抗坏血酸含量的测定

将准确称取好的维生素 C 片约 0.2 克置于 250mL 的锥形瓶中，加入煮沸过的冷却蒸馏水 50mL，立即加入 10ml 2mol/L HAc，加入 3ml 淀粉立即用  $I_2$  标准溶液滴定呈现稳定的蓝色。记下消耗  $I_2$  标准溶液的体积，计算 Vc 含量。（平行三份）

#### 五、思考题

1.测定维生素 C 的溶液中加入醋酸的作用是什么？

2.配制  $I_2$  溶液时加入 KI 的目的是什么？

#### 六、参考文献

- [1] 南京大学 .无机及分析化学(第四版).高等教育出版社.2006.7
- [2] 分析化学实验(第三版).武汉大学编.高等教育出版社.1994
- [3] 基础分析化学实验(第二版).北京大学出版社,1998

# 实验三 沉淀重量法测定钡

## (微波干燥恒重)

### 一、实验目的

- 1 了解测定  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中钡的含量的原理和方法。
- 2 掌握晶形沉淀的制备、过滤、洗涤、灼烧及恒重的基本操作技术。
- 3 了解微波技术在样品干燥方面的应用。

### 二、实验原理

$\text{BaSO}_4$  重量法，既可用于测定  $\text{Ba}^{2+}$  也可用于测定  $\text{SO}_4^{2-}$ 。

称取一定量的  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，以水溶解，加稀  $\text{HCl}$  溶液酸化，加热至微沸，在不断搅动的条件下，慢慢地加入稀、热的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ， $\text{Ba}^{2+}$  与  $\text{SO}_4^{2-}$  反应，形成晶形沉淀。沉淀经陈化、过滤、洗涤、烘干、炭化、灰化、灼烧后，以  $\text{BaSO}_4$  形式称量。可求出  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  中钡的含量。

微波干燥恒重法与传统方法不同之处是本实验使用微波干燥  $\text{BaSO}_4$  沉淀。与传统的灼烧干燥法相比，后者即可节省 1/3 以上的实验时间，又可节省能源。在使用微波法干燥  $\text{BaSO}_4$  沉淀时，包藏在  $\text{BaSO}_4$  沉淀中的高沸点的杂质如  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等不易在干燥过程中被分解或挥发而除去，所以在对沉淀条件和沉淀洗涤操作要求更加严格。沉淀时应将  $\text{Ba}$  将试液进一步稀释，并且使过量的沉淀剂控制在 20%—50% 之间，沉淀剂的滴加速度要缓慢，尽可能减少包藏在沉淀中的杂质。

### 三、主要试剂和仪器

主要试剂：

1.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
2.  $\text{HCl}$  ( $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
3.  $\text{AgNO}_3$  ( $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )
4.  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (A.R)

主要仪器：

1. 玻璃坩埚:G<sub>4</sub> 号或 P16 号;
2. 淀帚(1 把)
3. 循环水真空泵(配抽滤瓶);

#### 4. 微波炉

### 四、实验步骤

1. 玻璃坩埚的准备: 将两只洁净的坩埚放在微波炉于 500W 的输出功率(中高火)下进行干燥。第一次干燥 10min, 第二次灼烧 4min。每次干燥后放入干燥器中冷却 12~15min, 然后在分析天平上快速称量。两次干燥后所得质量之差若不超过 0.4mg, 即已恒重。

2. 沉淀的制备: 准确称取两份 0.4~0.6g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  试样, 分别置于 250mL 烧杯中, 加 150mL 水,  $3\text{mL } 2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  HCl 溶液, 搅拌溶解, 加热至近沸 ( $80\text{C}^0$  以上)。

另取 5~6mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  两份于两个 100mL 烧杯中, 加水 40mL, 加热至近沸, 趁热将两份  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液分别用小滴管逐滴地加入到两份热的钡盐溶液中, 并用玻璃棒不断搅拌, 直至两份  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液加完为止。待  $\text{BaSO}_4$  沉淀下沉后, 于上层清液中加入 1~2 滴  $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 仔细观察沉淀是否完全。沉淀完全后, 盖上表面皿(切勿将玻璃棒拿出杯外), 在蒸汽浴上陈化 1 小时, 其间要每隔几分钟搅动一次。

3. 准备洗涤液: 在 100mL 水中加入 3~5 滴  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 混匀

4. 称量形的获得:  $\text{BaSO}_4$  沉淀冷却后, 用倾泻法在已恒重的玻璃坩埚中进行减压过滤。滤完后, 用洗涤液洗涤沉淀 3 次, 每次用 15mL, 再用水洗一次。然后将沉淀转移到坩埚中, 并用玻棒“擦”“活”粘附在杯壁上的沉淀, 再用水冲洗烧杯和玻棒直至沉淀转移完全。最后用水淋洗沉淀及坩埚内壁数次(6 次以上)这时沉淀基本已洗涤干净(如何检验?)。继续抽干 2min 以上至不再产生水雾, 将坩埚放入微波炉进行干燥(第一次 10min, 第二次 4min), 冷却、称量, 直至恒重。根据  $\text{BaSO}_4$  的质量, 计算钡盐试样中钡的百分含量  $W_{\text{Ba}}(\%)$ 。

### 五、注意事项

1. 干、湿坩埚不可在同一微波炉内加热, 因炉内水分不挥发, 加热恒重的时间很短, 湿度的影响过大。并且, 本实验中, 可考虑先用滤纸吸去坩埚外壁的水珠, 再放入微波炉中加热, 以减少加热的时间;

2. 干燥好的玻璃坩埚稍冷后放入干燥器, 先要留一小缝, 半分钟后盖严, 用分析天平称量, 必须在干燥器中自然冷却至室温后方可进行;

3. 由于传统的灼烧沉淀可除掉包藏的  $\text{H}_2\text{SO}_4$  等高沸点杂质, 而用微波干燥时不能分解或挥发掉, 故应严格控制沉淀条件与操作规范。应把含  $\text{Ba}^{2+}$  的试液进一步稀释, 过量的沉淀剂  $\text{H}_2\text{SO}_4$  控制 20%~50%, 滴加  $\text{H}_2\text{SO}_4$  速度缓慢, 且充分搅拌, 可减少  $\text{H}_2\text{SO}_4$  及其他杂质被包裹的量, 以保证实验结果的准确度。

4. 坩埚使用前用稀 HCl 抽滤, 不用稀  $\text{HNO}_3$ , 防止  $\text{NO}_3^-$  成为抗衡离子。本实验中, 使用

后的坩埚可即时用稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  洗净，不必用热的浓  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。

## 六、思考题

1. 为什么要在稀热  $\text{HCl}$  溶液中且不断搅拌条件下逐滴加入沉淀剂沉淀  $\text{BaSO}_4$ ?  $\text{HCl}$  加入太多有何影响?
2. 为什么要在热溶液中沉淀  $\text{BaSO}_4$ ，但要在冷却后过滤? 晶形沉淀为何要陈化?
3. 什么叫倾泻法过滤? 洗涤沉淀时，为什么用洗涤液或水都要少量多次?
4. 什么叫灼烧至恒重?
5. 使用微波炉时有哪些注意事项?

### 参考文献:

1. 陈焕光、李焕然、张大经.分析化学实验[M].广州: 中山大学出版社,1998.165-169.
2. 金钦汉. 微波化学[M].北京: 科学出版社, 1999. 170.
3. 北京大学化学系分析化学教学组 .基础分析化学实验[M]. 北京:北京大学出版社, 1998.197-199.
4. 钱军、郭明、张晓晖. 微波炉灼烧  $\text{BaSO}_4$  沉淀好处多[J]. 大学化学, 1996, 11(1): 44.

## 实验四 工业废水中铬的价态的分析

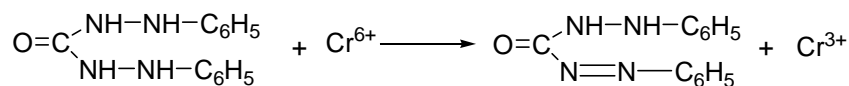
### 一、实验目的

1. 学会分光光度法测定废水中六价铬与三价铬含量的原理和方法。
2. 掌握分光光度计和吸量管的使用方法。
3. 掌握标准曲线法的实验技术。

### 二、实验原理

工业废水中铬的化合物的常见的价态有+6价和+3价两种。而+6价铬有致癌性，易被人体吸收并体内蓄积，因此认为+6价铬比+3价铬的毒性要大得多，为强毒性。另外，据研究，尽管+3价铬的毒性较低，对鱼类的毒性却很大。由于铬的毒性及危害与其价态有关，因此，测定水体系中铬的化合物必须进行不同价态铬的含量的分析。

分光光度法测定六价铬，常用二苯碳酰二肼(DPCI)作为显色剂。DPCI在酸性条件下( $1.0\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{H}_2\text{SO}_4$ )，可与Cr(VI)发生显色反应生成紫红色络合物，最大吸收波长为540nm左右，其摩尔吸光系数为 $2.6\times 10^4\sim 4.17\times 10^4\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。反应式为：



如将试样中的+3价铬先用高锰酸钾氧化成+6价的铬，再将总的铬含量减去上述所直接测得的+6价铬的含量，即得+3价铬的含量。

实验中， $\text{Mo}^{6+}$ 、 $\text{V}^{5+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 等有干扰，其中 $\text{Mo}^{6+}$ 干扰较小， $\text{Fe}^{3+}$ 的干扰可用加入磷酸的办法消除， $\text{V}^{5+}$ 与显色剂生成的干扰物的颜色则可通过发色后放置10-15分钟的办法消除。

### 三、主要仪器和试剂

主要试剂：

1. 铬标准贮备溶液( $0.100\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ )：准确称取0.2830g在 $110^\circ\text{C}$ 经2h干燥过的分析纯 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 于干燥小烧杯，溶解后定量转移至1000mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
2. 铬标准溶液( $3.0\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ )：准确移取Cr(VI)贮备液15.0mL于500mL容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。
3. 二苯碳酰二肼溶液(DPCI)：称取0.2g DPCI，用100mL 95%的丙酮溶解，再加入100mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:9)摇匀。贮于棕色瓶中，放入冰箱中保存，如试剂溶液变色，不宜使用。

4. 0.5%KMnO<sub>4</sub>
5. 10%NaNO<sub>2</sub>
6. 20%尿素溶液
7. 2.0mol/L 硫酸

主要仪器:

7200 型分光光度计,

50mL 容量瓶,

1cm 比色皿,

5mL, 10mL 吸量管。

#### 四、实验步骤

##### 1. 标准曲线的制作

准确移取 0.0,2.0,4.0,6.0,8.0,10.0 和 12.0mL 的 3.0 μg/mL 铬标准溶液,分别置于 50mL 容量瓶中,各加入 6.0mL 2mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 30mL 蒸馏水和 2.0mL 0.2%的 DPCI 溶液,摇匀,用水稀释至刻度,再次摇匀后,静置显色 5min,以试剂空白为参比,在 540nm 波长处测量各溶液的吸光度并绘制标准曲。

##### 2. 试样中铬含量的测定

###### (1) 水样中总 Cr 的测定

① 准确移取 25.00 mL 已处理过的废水样于 100 mL 的烧杯中,加入 2.0mol/L 硫酸 12 mL,滴加 0.5%KMnO<sub>4</sub> 溶液至红色不褪。小心加热至近沸,若加热时红色褪去,可补加 0.5%KMnO<sub>4</sub> 溶液使红色保持。然后冷却至室温,逐滴加入 10%NaNO<sub>2</sub> 溶液,使红色刚刚褪去,再加入 20%尿素溶液 1 mL 并搅拌 3-5 分钟,待气泡放尽,转至 100 mL 容量瓶中,用蒸馏水定容。

② 准确吸取上述溶液 0.50 mL 于 50 容量瓶中,依次加入 2.0mol/L 硫酸 6.00 mL,0.2% 的 DPCI 溶液 2.00mL,用蒸馏水定容,摇匀,放置 5 分钟。

③ 以 1 步中的试剂空白为参比,在 540nm 波长处测量其吸光度,从标准曲线上查出对应的 Cr(VI)浓度,计算水样中 Cr 的含量 (mg·mL<sup>-1</sup>)。

###### (2) 水样中 Cr<sup>6+</sup>的测定

① 准确移取 25.00 mL 已处理过的废水样于 100 mL 的容量瓶中,加入 2.0mol/L 硫酸 12 mL,用蒸馏水定容。

② 准确吸取上述溶液 0.50 mL 于 50 容量瓶中,依次加入 2.0mol/L 硫酸 6.0 mL,0.1%

的 DPCI 溶液 2.00mL，用蒸馏水定容，摇匀，放置 5 分钟。

③ 以 1 步中的试剂空白为参比，在 540nm 波长处测量其吸光度，从标准曲线上查出对应的 Cr(VI)浓度，计算水样中 Cr 的含量 ( $\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ )。

(3) 水样中总的  $\text{Cr}^{3+}$ 测定

将总 Cr 减去  $\text{Cr}^{6+}$ 的含量即为  $\text{Cr}^{3+}$ 的含量。

## 五、注意事项

1. 本法选用于测定较  $\text{Cr}^{6+}$ 的含量，如果水样有色及浑浊时，可采用活性炭吸附法或沉淀分离法进行预处理
2.  $\text{Cr}^{6+}$ 与二苯碳酰二肼反应时，显色酸度一般控制在 0.05~0.3 mol/L，以 0.2mol/L 时显色最好。显色前，水样应调至中性显色时，温度和放置时间对显色有影响，在温度 15 摄氏度,5~10min 时颜色即稳定。

## 六、思考题

1. 为什么水样采集后，要在当天进行测定？
2. 在制作标准系列和水样显色时，加入 DPCI 溶液后，为什么要立即摇匀或边加边摇？
3. 测定总铬时，加入  $\text{KMnO}_4$  溶液，如溶液颜色褪去，为何还要继续补加  $\text{KMnO}_4$  溶液？
4. 本实验中哪些溶液的量取需要准确？哪些不必要很准确？
5. 使用分光光度计应注意什么问题？比色皿透光面为什么一定要干净？

## 参考文献：

1. 《分析化学实验》 武汉大学主编，第四版
2. 《水质污染分析》水利出版社，1978： 147
3. 《环境分析化学》湖南人民出版社，1974， 269

# 实验五 方案设计

## 一、设计目的

1. 培养学生查阅文献的能力
2. 巩固理论课中学过的知识，将所学的知识应运于实际
3. 培养学生独立思考、分析和解决问题的能力
4. 进一步体会理论与实践的关系
5. 掌握设计实验的思路，培养学生创新思维和科研技能

## 二、可供设计的题目

1. 盐酸和氯化铵混合溶液中各组分含量的测定
2. 混合碱中各组分含量的测定
3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  -  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  混合溶液中各组分浓度测定
4. 鸡蛋壳中钙含量的测定
5.  $\text{Bi}^{3+}$ - $\text{Fe}^{3+}$ 混合溶液中  $\text{Bi}^{3+}$ 和  $\text{Fe}^{3+}$ 含量的测定
6.  $\text{HAc}$ - $\text{HCOOH}$  混合液中各组分含量的测定
7.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  混合物中铁含量的测定
8. 盐酸和氯化钡混合液中各组分的测定
9. 氯化钡溶液浓度测定（不用重量法）

## 三、设计要求

1. 要求教师组织管理好实验进程，在条件允许的情况下，尽可能为实验提供便利。
2. 根据教师提供的题目，学生选择自己感兴趣的实验内容，将题目报给老师。可以是一种测定对象，尝试多种方法；也可以选择多个题目。
3. 要求独立查阅资料，独立设计方案，独立进行实验。但提倡同学之间相互交流，特别是做相同题目的同学，可以在课下、课上讨论，也可和老师讨论，一起归纳总结，待老师指导后，分头实施方案，进行实验。但是必须独立撰写实验报告，报告格式按照《分析化学》期刊上论文发表的格式。为设计实验提供的药品、试剂和仪器的清单将张贴在实验室黑板上。

## 四、分析方案内容及要求

- 1) 分析方法及原理



- 2) 所需试剂和仪器
- 3) 实验步骤
- 4) 实验结果的计算式
- 5) 实验中应注意的事项
- 6) 参考文献

实验结束后，要写出实验报告，其中除分析方案的内容外，还应包括下列内容：

- (1) 实验原始数据
- (2) 实验结果
- (3) 实际做法与分析方案不一致，应重新写明操作步骤，改动不多的可加以说明
- (4) 对自己设计的分析方案的评价及问题的讨论

**参考文献：**

- 1.武汉大学主编 分析化学实验（第四版），高等教育出版社，2001年5月。
- 2.北京大学主编 基础分析化学实验（第二版），高等教育出版社，2000年3月。
- 3.武汉大学主编 分析化学（第四版），高等教育出版社，2000年3月。
- 4.武汉大学主编 分析化学实验（第三版），高等教育出版社，1994年5月。
- 5.孙成主编 环境监测实验，科学出版社，2003年2月。
- 6.南京大学主编 无机及分析化学实验（第四版），高等教育出版社，2006年7月。

## 实验六 明矾[KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O]的制备

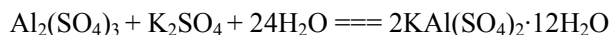
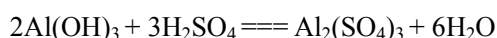
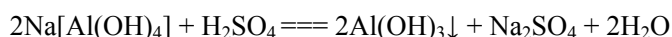
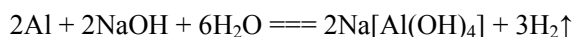
### 实验目的

- 1.了解明矾的制备方法；
- 2.认识铝和氢氧化铝的两性；
- 3.练习和掌握溶解、过滤、结晶以及沉淀的转移和洗涤等无机制备中常用的基本操作和测量产品熔点的方法。

### 实验原理

铝屑溶于浓氢氧化钠溶液，可生成可溶性的四羟基合铝(III)酸钠 Na[Al(OH)<sub>4</sub>]，再用稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 调节溶液的 pH 值，将其转化为氢氧化铝，使氢氧化铝溶于硫酸生成硫酸铝。硫酸铝能同碱金属硫酸盐如硫酸钾在水溶液中结合成一类在水中溶解度较小的同晶的复盐，此复盐称为明矾[KAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·12H<sub>2</sub>O]。当冷却溶液时，明矾则以大块晶体结晶出来。

制备中的化学反应如下：



### 实验仪器与试剂

烧杯，量筒，普通漏斗，布氏漏斗，抽滤瓶、表面皿，蒸发皿，酒精灯，台秤，毛细管，提勒管等。

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(3mol·L<sup>-1</sup>)，NaOH(s)，K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s)，铝屑，pH 试纸(1~14)。

### 实验步骤

1. 制备 Na[Al(OH)<sub>4</sub>]：在台秤上用表面皿快速称取固体氢氧化钠 2g，迅速将其转移至 250mL 的烧杯中，加 40mL 水温热溶解。称量 1g 铝屑，切碎，分次放入溶液中。将烧杯置于热水浴中加热（反应激烈，防止溅出！）。反应完毕后，趁热用普通漏斗过滤。
2. 氢氧化铝的生成和洗涤：在上述四羟基合铝酸钠溶液中加入 8mL 左右的 3mol·L<sup>-1</sup>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，使溶液的 pH 值为 8~9 为止（应充分搅拌后再检验溶液的酸碱性）。此时溶液中生成大量的白色氢氧化铝沉淀，用布氏漏斗抽滤，并用热水洗涤沉淀，洗至溶液 pH 值为 7~8 时为止。
3. 明矾的制备：将抽滤后所得的氢氧化铝沉淀转入蒸发皿中，加 10mL1:1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，再加

15mL 水，小火加热使其溶解，加入 4g 硫酸钾继续加热至溶解，将所得溶液在空气中自然冷却，待结晶完全后，减压过滤，用 10mL1:1 的水-酒精混合溶液洗涤晶体两次；将晶体用滤纸洗吸干，称重，计算产率。

4. 产品熔点的测定及性质试验：将产品干燥，装入毛细管中。把毛细管放入提勒管中，控制一定升温速度，测量产品的熔点。测量两次，取平均值。

另取少量产品配成溶液，设法证实溶液中存在  $\text{Al}^{3+}$ ， $\text{K}^{+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  离子。

### 注意事项

1. 第(2)步用热水洗涤氢氧化铝沉淀一定要彻底，以免后面产品不纯。
2. 制得的明矾溶液一定要自然冷却得到结晶，而不能骤冷。

### 思考题

1. 本实验是在哪一步中除掉铝中的杂质的？
2. 用热水洗涤氢氧化钠沉淀时，是除去什么离子？
3. 制得的明矾溶液为何采用自然冷却得到结晶，而不采用骤冷的办法？

### 参考资料

1. 中美教师合编《新化学实验》，天津科学技术出版社，1984
2. (美) B.A. 苏迪著，刘光泽《单晶生长》，科学出版社，1979
3. 张克从著，《近代晶体学基础》，下册，科学出版社，1987
4. 罗古风编，《晶体学导论》，地质出版社，1985，11-25

## 实验七 由锌焙砂制备硫酸锌

### 实验目的

- 1.了解从粗硫酸锌溶液中，除去铁、铜、镍、和镉等杂质离子的原理和方法。
- 2.进一步提高分离、纯化和制备无机物的实验技能。

### 基本原理

硫酸锌是合成锌钡白的主要原料之一。它是由锌精矿焙烧后的锌焙砂或其它含锌原料，经过酸浸、氧化、置换和再次氧化等化学反应，除去杂质后得到的。

本实验以锌焙砂为原料，除了含 65%(m)左右的 ZnO 外还含有铁、铜、镉、钴、砷、锑和镍等杂质。在用稀硫酸浸取过程中，锌的化合物和上述一些杂质都溶入溶液中。在微酸性条件下，用  $\text{KMnO}_4$  将  $\text{Fe}^{2+}$  氧化为  $\text{Fe}^{3+}$ ，其中  $\text{As}^{3+}$  和  $\text{Sb}^{3+}$  随同  $\text{Fe}^{3+}$  的水解而被除去。 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$  和  $\text{Ni}^{2+}$  等杂质用锌粉置换除去（除  $\text{Co}^{2+}$  和二次氧化步骤本实验省略）。经净化后的溶液蒸发浓缩，制得硫酸锌晶体。

### 仪器和药品

托盘天平，温度计。

$\text{H}_2\text{SO}_4(3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ ， $\text{KMnO}_4(0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ ， $\text{KSCN}(20\%(\text{m}))$ ， $\text{Na}_2\text{S}(1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ ， $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}(2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ ， $\text{HNO}_3(2\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3})$ ， $\text{H}_2\text{O}_2(3\%(\text{m}))$ ，丁二酮肟(1%(m))，锌焙砂，ZnO， $\text{NaBiO}_3(\text{s})$ 。

### 实验步骤

- 1.浸出：称取 10.0g 锌焙砂于烧杯中，加入约  $15\text{cm}^3$  水，再加入所需量的  $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  (比理论量多加  $3\text{cm}^3$ )。加热反应 20-25min，分离除去不溶物。
- 2.净化：加热上述溶液至近沸，用少量 ZnO 调节溶液的酸度到应控制得 pH 值(用精密 pH 试纸检查)，滴加  $0.1\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{KMnO}_4$  使溶液呈现浅红色。取清液检验  $\text{Fe}^{3+}$  除尽后，再加热溶液至沸数分钟(如果  $\text{KMnO}_4$  过量太多，可滴加 3%(m)的  $\text{H}_2\text{O}_2$  至溶液刚褪色)。取清液检验  $\text{Mn}^{2+}$  除尽后，过滤。溶液加热至 333-343K，加入少量锌粉，搅拌 7-8min，取清液检验  $\text{Ni}^{2+}$  除尽后<sup>①</sup>，再取几滴清液，滴加到  $0.5\text{cm}^3$   $0.3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的 HCl 溶液中，再滴加入饱和  $\text{H}_2\text{S}$  水，若无黄色沉淀说明  $\text{Cd}^{2+}$  也除尽，过滤。
- 3.浓缩结晶：将溶液蒸发浓缩，冷至室温，抽干，称重。
- 4.产品质量检验：取约 1g 产品溶于  $5\text{cm}^3$  水中，分别检验  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$  和  $\text{Cd}^{2+}$  是否存在，说明产品的纯度。

### 思考题

1. 本实验的锌焙砂约含 65%(m)的 ZnO, 试计算用  $3\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液浸取 10g 锌焙砂时, 需用  $\text{H}_2\text{SO}_4$  多少  $\text{cm}^3$ ?
2. 用上述稀  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浸取锌焙砂后的溶液, 若含  $\text{Zn}^{2+}140\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ , 试计算  $\text{Zn}^{2+}$  开始沉淀时的 pH? 并拟定本实验除  $\text{Fe}^{3+}$  时最合适的 pH 值。
3. 用  $\text{KMnO}_4$  氧化  $\text{Fe}^{2+}$  为  $\text{Fe}^{3+}$  时, 在酸性和微酸性条件下, 反应产物是否一样? 试写出它们的反应式。
4. 如何定性鉴定硫酸锌溶液中是否存在  $\text{Fe}^{2+}$ (或  $\text{Fe}^{3+}$ )和  $\text{Mn}^{2+}$ ?
5. 用锌粉置换法除去硫酸锌溶液中的  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 和  $\text{Ni}^{2+}$ 时, 如果检验  $\text{Ni}^{2+}$ 已除尽, 是否可以认为  $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ 也已除尽?

### 参考资料

1. 株洲冶炼厂《冶金读本》编写组,《锌的湿法冶炼》, 湖南人们出版社, 1973, 73
2. 徐金法,《有色金属》, 1981.1, 8

## 实验八 硝酸钾溶解度的测定与提纯

### 实验目的

1. 学习硝酸钾溶解度的粗略测定方法。
2. 绘制溶解度曲线, 了解  $\text{KNO}_3$  溶解度与温度的关系, 并利用有关这方面的知识, 对粗的  $\text{KNO}_3$  进行提纯。

### 实验要求

1. 自行设计实验方案, 测定  $\text{KNO}_3$  在不同温度下的溶解度 (本次实验  $\text{KNO}_3$  的用量要求 7—8g), 并绘制出  $\text{KNO}_3$  的溶解度曲线。
2. 本实验用的粗硝酸钾中含有约 5% (m) 的氯化钠, 要求利用  $\text{KNO}_3$  和  $\text{NaCl}$  与温度的关系提纯 10g 硝酸钾。
3. 纯化后的产品要年进行质量鉴定 (检查  $\text{Cl}^-$ )。

### 提示

盐类在水中的溶解度是指在一定温度下它们在饱和水溶液中的浓度, 一般以每百克水中溶解盐的质量(g)来表示. 测定溶解度一般是将一定量的盐加入一定量的水中, 加热使其完全溶解, 然后令其冷却到一定温度 (在不断搅拌下) 至刚有晶体析出, 此时的溶液浓度就是该温度下的溶解度.

### 思考题

1. 测定溶解度时, 硝酸钾的量及水的体积是否需要准确? 测定装置应选用什么样的玻璃器皿较为合适?
2. 在测定溶解度时, 水的蒸发对本实验有何影响? 应采取什么措施?
3. 溶解和结晶过程是否需要搅拌?
4. 纯化粗的硝酸钾应采取什么样的操作步骤?

### 参考资料

美.M.J.西思科等著,《化学实验》,人民教育出版社,1981,80

## 实验九 三草酸合铁酸钾的合成和组成分析

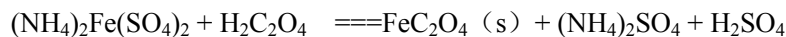
### 实验目的

1. 了解三草酸合铁(III)酸钾的合成方法。
2. 掌握确定化合物化学式的基本原理和方法。
3. 巩固无机合成、滴定分析和重量分析的基本操作

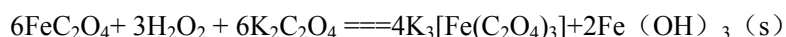
### 实验原理

三草酸合铁(III)酸钾  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$  为亮绿色单斜晶体, 易溶于水而难溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。受热时, 在  $110^\circ C$  下可仅失去结晶水, 到  $230^\circ C$  即分解。该配合物为光敏物质, 光照下易分解。

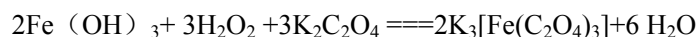
本实验首先利用  $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$  与  $H_2C_2O_4$  反应制取  $FeC_2O_4$



在过量  $K_2C_2O_4$  存在下, 用  $H_2O_2$  氧化  $FeC_2O_4$  即可制得产物



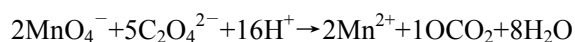
反应中同时产生的  $2Fe(OH)_3$  可加入适量的  $H_2C_2O_4$  也将其转化为产物



利用如下的分析方法可测定该配合物各组分的含量, 通过推算便可确定其化学式。

1. 用重量分析法测定结晶水。
2. 用高锰酸钾法测定草酸根含量。

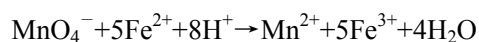
其原理为: 草酸根在酸性介质中可被高锰酸钾定量氧化。反应式:



用已知浓度的高锰酸钾标准溶液滴定草酸根, 由消耗高锰酸钾的量, 便可求出与之反应

的草酸钾的量。

3. 铁含量的测定。先用还原剂把铁离子还原为亚铁离子，再用高锰酸钾标准溶液滴定亚铁离子。反应式：



由消耗高锰酸钾的量，计算出亚铁离子的量。

4. 钾含量的确定。由草酸根、铁含量的测定可知每克无水盐中所含铁和草酸根的物质的量  $n_1$  和  $n_2$ ，则可求得每克无水盐中所含钾物质的量  $n_3$ 。当每克盐各组分的  $n$  已知，并求出  $n_1$ ， $n_2$ ， $n_3$  的比值，则此化合物的化学式就可确定。

## 实验用品

仪器 分析天平、烘箱、容量分析仪器

试剂  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ( $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )， $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (饱和)， $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (饱和)， $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $\omega$ 为 0.05)， $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  ( $\omega$ 为 0.95 和 0.5)， $\text{KMnO}_4$  标准溶液 ( $0.02\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )， $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (s) Zn 粉，丙酮  $\text{NaC}_2\text{O}_4$  基  $\text{H}_2\text{SO}_4(2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$

## 实验步骤

### (一) 三草酸合铁(III)酸钾的合成

#### 1. 草酸亚铁的合成

称取 5g 硫酸亚铁铵固体放在 250mL 烧杯中，然后加 15mL 蒸馏水和 5-6 滴  $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，加热溶解后，再加入 25mL 饱和草酸溶液，加热搅拌至沸，然后迅速搅拌片刻，防止飞溅。停止加热，静置。待黄色晶体  $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  沉淀后倾析，弃去上层清液，加入 20mL 蒸馏水洗滌晶体，搅拌并温热，静置，弃去上层清液，即得黄色晶体草酸亚铁。

#### 2 三草酸合铁(III)酸钾的合成

往草酸亚铁沉淀中，加入饱和  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶液 10mL，水浴加热 313K，恒温下慢慢滴加 3%的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液 20mL，沉淀转为深棕色。边加边搅拌，加完后将溶液加热至沸，然后加入 8mL 饱和草酸溶液，沉淀立即溶解，溶液转为绿色。趁热抽滤，滤液转入 100mL 烧杯中，



加入 95%的乙醇 10mL，混匀后冷却，可以看到烧杯底部有晶体析出。为了加快结晶速度，晶体完全析出后，抽滤，用乙醇 10mL 淋洗并抽干。固体产品置于一表面皿上，置暗处晾干。称重，计算产率。

(二) 组成分析将所得产物用研钵研成粉状，贮存待用。

### 1. 结晶水的测定

(1) 将二个 $\phi 2.5\text{cm} \times 4.0\text{cm}$  的称量瓶放入烘箱中，在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 1 小时，然后置于干燥器中冷至室温，称量。重复上述操作至恒重（即两次称量相差不超过  $0.3\text{mg}$ ）。

(2) 精确称取  $0.5\sim 0.6\text{g}$  产物两份，分别放入两个已恒重的称量瓶中。置于烘箱中，在  $110^\circ\text{C}$  下干燥 1 小时，再在干燥器中冷至室温，称量。重复干燥、冷却、称量等操作，直至恒重。

根据称量结果，计算结晶水含量（每克无水盐所对应结晶水的  $n$ ）。

### 2. 草酸根含量的测定

#### (1) 浓度为 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{KMnO}_4$ 溶液的配制

称取配制  $300\text{mL}$  浓度为  $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KMnO}_4$  溶液所需的固体  $\text{KMnO}_4$ （用什么天平称量？），置于  $400\text{mL}$  烧杯中，加入约  $200\text{mL}$  去离子水，加热至沸，以使固体溶解。冷却后，将溶液倒入棕色试剂瓶中，稀释至约  $300\text{mL}$ ，摇匀。在暗处放  $6\sim 7$  天（使水中的还原性杂质与  $\text{KMnO}_4$  充分作用）后，用玻璃砂芯漏斗过滤。除去  $\text{MnO}_2$  沉淀。滤液贮存在棕色试剂瓶中，摇匀后即可标定和使用。

#### (2) 浓度为 $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{KMnO}_4$ 溶液的标定

精确称取（用什么天平称量？）三份  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ （每份  $0.15\sim 0.18\text{g}$ ，分别放入  $250\text{mL}$  锥形瓶中，并加入  $50\text{mL}$  水。待  $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  溶解后，加入  $15\text{mL}$  浓度为  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。从滴定管中放出约  $10\text{mL}$  待标定的  $\text{KMnO}_4$  溶液到锥形瓶中，加热至  $70\sim 85$ （不高于  $85^\circ\text{C}$ ），直到紫红色消失。再用  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定热溶液，直到微红色在  $30$  秒内不消失。记下消耗的  $\text{KMnO}_4$  溶液体积，计算其准确浓度。

#### (3) 草酸根含量的测定

将合成的  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  粉末在  $110^\circ\text{C}$  下干燥  $1.5\sim 2.0$  小时，然后放在干燥器中冷却、备用。

精确称取  $0.18\sim 0.22\text{g}$  干燥过的  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  样品三份，分别放入三个  $250\text{mL}$  锥形瓶中，加入  $50\text{mL}$  水和  $15\text{mL}$  浓度为  $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定（方法与（2）相

同), 计算每克无水化合物所含草酸根的  $n_1$  值。

滴定完的三份溶液保留待用。

### 3. 铁含量的测定

在 2 (3) 所保留的溶液中加入还原剂锌粉, 直到黄色消失。加热 (2 分钟以上) 溶液, 使  $\text{Fe}^{3+}$  还原为  $\text{Fe}^{2+}$ , 过滤除去多余的锌粉。滤液放入另一干净的锥形瓶中, 洗涤锌粉, 使  $\text{Fe}^{2+}$  定量转到滤液中, 再用  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至微红色。计算所含铁的  $n_2$  值。

由测得的  $n_1$  和  $n_2$  值。计算所含钾的  $n_3$  值, 进而可求算化合物的化学式。

## 注意事项

1. 水浴  $40^\circ\text{C}$  下加热, 慢慢滴加  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。以防止  $\text{H}_2\text{O}_2$  分解。

2. 在抽滤过程中, 勿用水冲洗粘附在烧杯和布氏滤斗上的绿色产品。

## 思考题

1. 能否用  $\text{FeSO}_4$  代替硫酸亚铁铵来合成  $\text{K}_3\text{Fe}[(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ ? 这时可用  $\text{HNO}_3$  代替  $\text{H}_2\text{O}_2$  作氧化剂, 写出用  $\text{HNO}_3$  作氧化剂的主要反应式。你认为用哪个作氧化剂较好? 为什么?

2. 根据三草酸合铁 (III) 酸钾的合成过程及它的 TG 曲线, 你认为该化合物应如何保存?

3. 在三草酸合铁 (III) 酸钾的制备过程中, 加入 15 mL 饱和草酸溶液后, 沉淀溶解, 溶液转为绿色。若往此溶液中加入 25mL 95%乙醇或将此溶液过滤后往滤液中加入 25mL 95%的乙醇, 现象有何不同? 为什么? 并说明对产品质量有何影响?

4. 用高锰酸钾标准溶液测定草酸根的含量时, 为什么要加入硫酸并加热?

5. 高锰酸钾滴定法的特点是什么?

## 参考资料

1. 周锦兰主编 《实验化学》 华中科技大学出版社。

2. 胡满成等主编《化学基础实验》 科学出版社 2002.8。

3. 武汉大学主编《分析化学实验》 第四版高等教育出版社 2001.5。

4. 南京大学主编《无机及分析化学实验》 第四版高等教育出版社 2006.7。

# 实验十 过氧化钙的制备及含量分析

## 实验目的

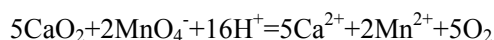
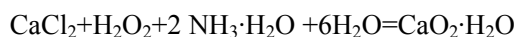
- 1.掌握制备过氧化钙的原理及方法。
- 2.掌握过氧化钙含量的分析方法。
- 3.巩固无机制备及化学分析的基本操作。

## 实验原理

过氧化钙为白色或淡黄色结晶粉末，室温下稳定，加热到 300℃可分解为氧化钙及氧，难溶于水，可溶于稀酸生成过氧化氢。

过氧化钙可用氯化钙与过氧化氢及碱反应，或氢氧化钙、氯化铵和过氧化氢反应来制取。在水溶液中析出的为  $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ，再与 150℃左右脱水干燥，即得产品。

过氧化钙含量分析可利用在酸性条件下，过氧化钙与酸的反应生成过氧化氢，用标准  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定，而测得其含量。



## 仪器试剂

分析天平，酸式滴定管， $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ ， $\text{H}_2\text{O}_2(\text{W}$  为 0.30)， $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{浓})$ ， $\text{HCl}(2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ， $\text{MnSO}_4(0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ， $\text{KMnO}_4$  标准溶液 ( $0.02\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

## 实验步骤

### 1.过氧化钙的制备

称取  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} 7.5\text{g}$ ，用 10mL 水溶解，加入 25mL w 为 0.30 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液，边搅边滴入 5mL 浓  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ，再加入 25mL 冷水，放冷水中冷却半小时。过滤，用少量的冷水洗涤晶体 2-3 次，晶体抽干后，取出置于烘箱内在 150℃下烘干 0.5-1h。冷却后称重，计算产率。

### 2.过氧化钙含量分析

准确称取 0.15g 左右产物两份，分别置于 250mL 烧杯中，各加入 50mL 蒸馏水和 15mL ( $12\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  $\text{HCl}$  溶液使其溶解，再加入 1ml ( $0.05\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )  $\text{KMnO}_4$  标准溶液滴定至溶液呈微红色，30s 内不褪色即为终点。计算  $\text{CaO}_2$  的质量分数。若测定值相对平均偏差大于 0.2%，则需再测一份

## 注意事项

1.  $\text{H}_2\text{O}_2$  有强烈的腐蚀作用，称取时使用手套。
2. 滴定时一定要保证 30s 内不褪色为准，避免返色，影响分析。

### 思考题

1. 所得产物的主要杂质是什么？如何提高产品的产率与纯度？
2.  $\text{KMnO}_4$  是还原滴定中最常用的氧化剂之一，该滴定通常在酸性溶液中进行，一般常用稀硫酸。本实验为何不用稀硫酸？用稀盐酸代替稀硫酸对测定结果有无影响？如何证实？

### 参考文献

1. 南京大学编《无机及分析化学实验》（第三版）北京：高等教育出版社，1998.61-63
2. 张利明等. 无机化学实验. 北京：人民卫生出版社，2003.

# 实验十一 由煤矸石制备硫酸铝及产品分析

## 实验目的

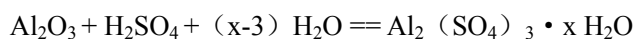
1. 通过以固体废弃物煤矸石和工业硫酸为原料制备硫酸铝，增强学生利用“废物”生产化工产品及保护环境意识，并掌握制备无机化合物的一些基本操作规则。
2. 了解氧化铝、硫酸铝的性质并通过产品分析，掌握配合滴定的原理和方法。
3. 了解降低杂质铁的一些基本方法和原理

## 实验原理

煤矸石是煤生产过程中副产的固体废弃物，约占煤产量的3%~10%。如何变废为宝以及综合利用煤矸石是化学工作者、环境保护工作者研究的重要课题之一。

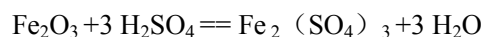
煤矸石中一般含C 10%~30%，SiO<sub>2</sub> 30%~50%，Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10%~30%，Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.5%~5%，碳酸盐~5%，水分~5%，为使其中的较多的转化为活性的γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，需在973±50K焙烧，若温度太低达不到活化的目的，温度太高则得到酸中难以转化成硫酸铝的α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。

当Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>反应时，主反应式如下：



X = 6、10、14、16、18

主要副反应如下：



通常的硫酸铝产物结晶为无色单斜晶体的18水合物。此外煤矸石中的钙、镁、钛等金属氧化物也不同程度的与H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>反应，生成相应的硫酸盐。产品中含杂质硫酸铁较高时，颜色发黄。

反应时煤矸石粉应该过量，以使产品不含游离酸，且使原料硫酸被充分利用。

## 仪器和药品

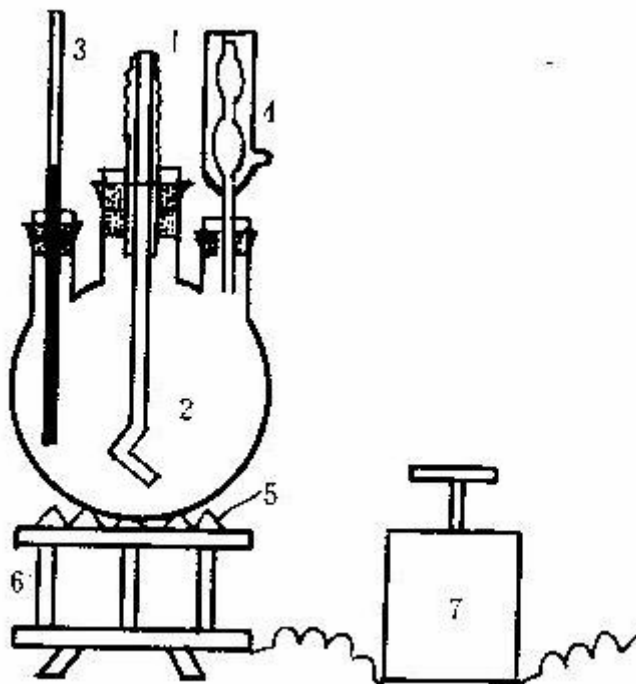
马福炉，电动搅拌器，分析天平，托盘天平，调压变压器，电炉，三颈瓶，温度计，回流冷凝器，滴定管，烧杯（50mL），量筒（250mL,10mL），布氏漏斗，吸滤瓶，容量瓶，锥形瓶（250mL），移液管（25mL,10mL），蒸发皿，石棉网，瓷盘，PH试纸，精密pH试纸，滤纸。

60目以下的煤矸石粉，工业硫酸，1:1HCl，0.1%聚丙烯酰胺，1:1的氨水，10%磺基水杨酸，0.01mol·L<sup>-1</sup> EDTA标准溶液，0.025mol·L<sup>-1</sup> EDTA标准溶液，HAC—NaAC缓冲溶液（PH=4~5），0.025mol·L<sup>-1</sup> CuSO<sub>4</sub>标准溶液，0.1%PAN指示剂，20%KF溶液，

铝标准溶液( $0.001\text{g mL}^{-1}$ )铁标准溶液( $0.001\text{g mL}^{-1}$ ), NaCl—NaOH 洗液(30gNaCl,5gNaOH 配成 1000mL 溶液)。

### 实验步骤

1.按图安装装置。



2.焙烧：称取 60 目以下的煤矸石粉(约 100g, 含水量 $973 \pm 50\text{K}$ )焙烧 2 小时(若煤矸石中含硫量较高时, 炉膛内的烟应用管道导出室外), 自然冷却后备用。

3.硫酸浸取：将计量的 50%的工业硫酸加入三颈瓶中(一般理论产量为 60%~70%), 在搅拌下加入焙烧好的煤矸石粉, 用少量水冲洗好瓶口, 装好温度计, 然后加热至 373K 左右(冷凝器中有回流液)。反应一段时间后, 若反应物粘稠, 可补加适量的水以维持反应的正常进行。反应约 2 小时, 当 PH 值为 2.5 时, 停止反应, 加入 250mL 水趁热倒入烧杯中, 加入 0.1%的聚丙烯酰胺(中性)溶液 5mL, 搅拌约 1 分钟, 静置 20 分钟。

4.过滤

先将静置后的清液倒入铺好滤纸的布氏漏斗中吸滤, 而后再倒入渣吸滤, 用热水(约 333K)洗涤 3 次。

5.浓缩

将滤液浓缩至大量起泡沫为止(约 383K), 倒入瓷盘中, 冷却后即为用户, 称重, 计算产率。

6.产品分析

(1) 氧化铁的测定 (EDTA 容量法):

准确称取 2.5000g 产品于 250mL 烧杯中, 加蒸馏水溶解, 移入 100mL 容量瓶中, 用少量水洗涤烧杯 3 次, 洗涤液加入容量瓶并稀释至刻度, 摇匀, 待测。移取待测液 10mL 于 250mL 锥形瓶中, 加 1: 1 盐酸 2mL, 煮沸 2 分钟, 加入 50mL 蒸馏水, 用 1: 1 氨水调节 pH 值约为 1.5~2.0(用精密试纸检验), 加入 10% 磺基水杨酸溶液 3 滴, 加热至 333~343K, 用 0.01mol/L EDTA 标准溶液滴定至试液由紫红色变为亮黄色或无色。试液保留, 供测定铝用。

氧化铁含量按下式计算:

$$\text{Fe}_2\text{O}_3 \% = \frac{T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{EDTA}} \times V_1}{G \times \frac{V_2}{250}} \times 100$$

式中  $T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{EDTA}}$  为 1mLEDTA 标准溶液相当于氧化铁的克数;  $V_1$  为滴定时消耗的 EDTA 标准溶液的体积 (mL);  $V_2$  为移取待测液的体积 (mL);  $G$  为试样重 (g)。

(2) 氧化铝的测定:

在滴定完铁的试液中, 准确加入 0.025mol/L EDTA 标准溶液 25ml, 用 1: 1 的氨水调节 pH 值约 4.5 (用精密试纸检验), 加 pH 值 4~5 的 HAc-NaAc 缓冲溶液 15mL, 加水稀释到 150mL, 煮沸 3 分钟, 加入 0.1% PAN 指示剂 15 滴, 用 0.025mol/L 硫酸铜标准溶液趁热滴定至试液由黄色变为稳定的鲜红色或者紫色时, 不计读数, 再加 20% 氟化钾溶液 20mL, 煮沸 2 分钟, 用 0.025mol/L 硫酸铜标准溶液滴定至试液由黄色变为稳定的紫红色或蓝紫色即为终点。

氧化铝含量按下式计算

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \% = \frac{T_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4} V_1}{G \times \frac{V_2}{250}} \times 100$$

式子中:  $T_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4}$  为 1ml 硫酸铜标准溶液相当与氧化铝的克数;  $V_1$  为第二次滴定时消耗硫酸铜标准溶液的体积 (mL);  $V_2$  移取待测液的体积 (mL);  $G$  为试样重 (g)。

滴定度:

$$T_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EDTA}} = \frac{V_1 \times C}{V_2 - V_3} \quad \text{g/mL}$$

式中  $V_1$  为移取铝标准溶液的体积 (mL);  $V_2$  为加入 EDTA 标准溶液的体积 (mL);  $V_3$  为

回滴过量 EDTA 标准溶液所消耗的硫酸铜标准溶液的体积 (mL); C 为 1mL 铝标准溶液含氧化铝重 (g)。

$$T_{\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{EDTA}} = \frac{V_1 \times C}{V_2} \text{ g/mL}$$

式中  $V_1$  为移取铁标准溶液的体积 (mL);  $V_2$  为滴定时消耗 EDTA 标准溶液的体积 (mL); C 为 1mL 铁标准溶液含三氧化铁重 (g)

**错误! 未定义书签。**  $T_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CuSO}_4} = T_{\text{Al}_2\text{O}_3/\text{EDTA}}$

#### [注]

- 1.若实验室没有回流冷凝器, 可用长颈漏斗代替, 但需向漏斗中补加被蒸发掉的水分, 以维持反应的正常进行。
- 2.本实验中原料用量可减半进行

#### 思考题

- 1.若煤矸石中  $\text{Al}_2\text{O}_3$  的含量为 20%, 试计算反应中理论上应加 50%的硫酸多少毫升?
- 2.如何去除产品中的铁杂质? 本实验采用了哪些方法?
- 3.请你设计一种由煤矸石制备结晶氯化铝的实验方案

#### 参考文献

- 1.天津市化工研究院等编。无机盐工业手册(下册)北京: 化学工业出版社, 1979. 214~219
- 2.邓良辉《化学世界》 1979, 4: 100~102