

对 Cl^- 检验过程中 SO_4^{2-} 是否干扰的实验探究

浙江省台州市台州一中 318000 王琛

一、发现问题

在教学中普遍认为 CO_3^{2-} 会干扰 Cl^- 的检验,但滴加稀硝酸即可排除干扰。但有 SO_4^{2-} 存在时,应先加过量的 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 除去 SO_4^{2-} 后,再用 AgNO_3 溶液和稀硝酸检验 Cl^- 。

但是让笔者感到困惑问题是:①为什么教材上在 Cl^- 的检验中回避了 SO_4^{2-} 可能产生的干扰及如何排除干扰的说明。②在大量的习题中也是只要出现加 AgNO_3 生成白色沉淀,再加稀硝酸沉淀不溶解,即可得出有 Cl^- 存在。这样处理是不是不够严谨呢?

二、探究过程

为了搞清楚问题,做了如下实验:

实验 1: 用实验室配好的用来检验 Cl^- 的硝酸银稀溶液(浓度未知),滴加到 0.1 mol/L 的

Na_2SO_4 溶液中,在不断的滴加硝酸银溶液的过程中始终没有出现 Ag_2SO_4 白色沉淀。

对本实验的预计,是会产生沉淀的,但是自始至终都没有沉淀出现。难道是 0.1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液的 SO_4^{2-} 浓度太小了?接着做了实验 2。

实验 2: 用实验室配好的检验 Cl^- 的硝酸银稀溶液(浓度未知),滴加到饱和的 Na_2SO_4 溶液中,在不断的滴加硝酸银溶液的过程中也没有出现明显的沉淀现象。

这是什么原因?后来用光束照射,发现有丁达尔效应,原来生成了胶体。但是为什么没有产生明显的沉淀呢?查阅资料后,得到 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.2 \times 10^{-5}$, $K_{\text{sp}}(\text{AgCl}) = 1.56 \times 10^{-10}$,既然 SO_4^{2-} 浓度已经足够大,那么难道是实验室用来检

验 Cl^- 的硝酸银稀溶液(浓度未知),滴加到 0.1 mol/L 的

喷泉的长久观察,如图 2 所示。迅速打开止水夹,可看到烧瓶内形成美丽的喷泉,逐渐上升的液面上白雾茫茫(盐酸小液滴),烧杯中紫色的水到达烧瓶后变为红色,为红色喷泉。过一段时间后烧瓶内的水又变成了无色(这是由于未完全燃烧的氯气溶于水产生的次氯酸具有漂白作用,使溶液的红色被氧化漂白的缘故)。当烧瓶中液面上升到烧瓶容积的一半左右,关闭导气管的止水夹,停止实验,反应停止。再将导气管插入盛有 2% NaOH 溶液的烧杯中(烧杯内事先滴入 1 滴~2 滴酚酞溶液),打开止水夹,可以继续形成喷泉实验,气体溶解,喷泉不再产生。

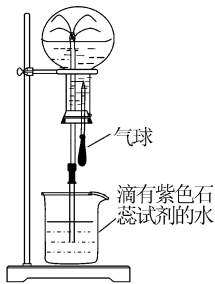


图 2

四、注意事项

1. 装置的气密性要好,将燃着的尖嘴插入氯气中时动作要快,否则不仅达不到环保和绿色的要求,还影响喷泉实验的效果。

2. 产生的氢气气流要平稳,点燃时火焰高度以 1 cm~1.5 cm 为宜。

3. 在氢气燃烧的过程中要特别注意,当火焰快要熄灭时应立即停止通入氢气,确保氯气过量。

4. 连接烧瓶和制氢气装置的乳胶管的长度,以点燃氢气伸进烧瓶时乳胶管弯曲后不堵为宜。

五、实验分析

1. 本实验方案可以引导学生对氯气的主要性质进行一系列的探究,涉及氯气的氧化性、与氢氧化钠的反应以及氯化氢的溶解性等。

2. 通常做氢气在氯气中的燃烧实验是用带尖嘴的弯导管通入氢气点燃,再将弯导管伸入到盛有氯气的敞口集气瓶中观察,操作简单,现象明显,但在燃烧过程中有大量的氯气和氯化氢气体外逸,容易造成环境污染。

3. 本实验在密闭的条件下进行,大大减少了氯气和氯化氢气体的逸出。缺点是操作比较复杂,对教师的操作能力有较高的要求。

(收稿日期:2017-04-10)

验 Cl^- 的硝酸银溶液浓度太小了? 于是接着做了如下实验3。

实验3: 配制了 2 mol/L、0.5 mol/L、0.1 mol/L、0.01 mol/L 的 AgNO_3 溶液, 分别滴加 2 滴~3 滴到 1 mL 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中。发现滴加 2 mol/L 的 AgNO_3 溶液的试管中出现了大量沉淀, 滴加 0.5 mol/L 的 AgNO_3 溶液的试管中有少量沉淀生成, 滴加 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液只看到些许的浑浊, 滴加 0.01 mol/L 的 AgNO_3 溶液的试管中基本没有出现沉淀现象。

这个实验结果说明, Ag^+ 浓度对生成 Ag_2SO_4 沉淀的影响非常大。由于 $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = c^2(\text{Ag}^+) \cdot c(\text{SO}_4^{2-})$, Ag^+ 浓度对生成沉淀的影响是平方倍, 这个结果与理论是相符的。那么, 是否可以得出初步结论: 用浓度较小的 AgNO_3 溶液, SO_4^{2-} 的存在不会对 Cl^- 的检验产生干扰, 用浓度较大的 AgNO_3 溶液, SO_4^{2-} 的存在会对 Cl^- 的检验产生干扰。为了进一步说明问题, 进行了理论计算, 结果见表1。

表1 不同浓度的 AgNO_3 液对 SO_4^{2-} 的

	最小理论检出浓度			
	mol/L			
AgNO_3 浓度	2	0.5	0.1	0.01
稀释后的 Ag^+ 浓度	0.2	0.05	0.01	0.001
SO_4^{2-} 最小理论检出浓度	0.0003	0.0048	0.12	12

(说明: 设 AgNO_3 溶液滴加到溶液中后, 浓度稀释为原来的 1/10)

以上结果表明, 当 AgNO_3 浓度为 0.01 mol/L 时, SO_4^{2-} 最小检出浓度为 12 mol/L, 在一般情况下 SO_4^{2-} 浓度不会达到这么大的值, 基本可排除对 Cl^- 的干扰。而当 AgNO_3 浓度为 0.1 mol/L 时, SO_4^{2-} 最小检出浓度为 0.12 mol/L, 也就是说把 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液滴加到 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中时大部分的 Ag^+ 应该沉淀下来了, 这与实验3中“只看到些许的浑浊”的现象产生了矛盾。为什么生成的沉淀会不明显呢?

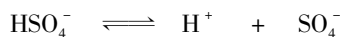
考虑到硝酸银是强酸弱碱盐, 检测了 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液的 pH 约为 4~5 之间, 难道溶液的酸度, 对生成沉淀有影响? 查阅资料可知, 硫酸的二步电离是不完全的, 其 $K_{\text{a}2} = 1.0 \times 10^{-2}$, 猜测有可能因为部分生成了 AgHSO_4 导致生成的 Ag_2SO_4 沉淀量减少, 于是又做了实验。

实验4: 往实验3生成的沉淀中滴加稀硝酸, 发现滴加 0.5 mol/L 的 AgNO_3 溶液的试管中沉淀基本消失, 滴加 2 mol/L 的 AgNO_3 溶液在加了较多稀硝酸后沉淀也大量溶解, 改为滴加浓度较大的硝酸后沉淀很快消失。

从实验4可看出, 滴加浓度较大的硝酸, 更容易使沉淀溶解, 因此进行了如下计算:

滴加 2 滴 1 mol/L 的 AgNO_3 溶液到 1 mL 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中, 要使沉淀溶解, H^+ 浓度必须达到多大? [设此时 Ag^+ 浓度稀释为 0.1 mol/L, SO_4^{2-} 浓度与 HSO_4^- 浓度之和为 1 mol/L, 已知硫酸的 $K_{\text{a}2} = 1.0 \times 10^{-2}$, $K_{\text{sp}}(\text{Ag}_2\text{SO}_4) = 1.2 \times 10^{-5}$]

Ag_2SO_4 沉淀恰好溶解时的 $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.2 \times 10^{-5} / 0.1^2 = 1.2 \times 10^{-3}$, 由



$$1 - 1.2 \times 10^{-3} = c(\text{H}^+) + 1.2 \times 10^{-3}$$

得: $c(\text{H}^+) \approx 0.83 \text{ mol/L}$

从以上的计算结果, 可近似得出滴加 2 滴 1 mol/L 的 AgNO_3 溶液到 1 mL 1 mol/L 的 Na_2SO_4 溶液中, 要使生成的 Ag_2SO_4 沉淀溶解, H^+ 浓度要达到 0.83 mol/L 以上, 大致是此时溶液中 Ag^+ 浓度的 8.3 倍。按以上方法可以粗略的估算, 当溶液中 H^+ 浓度是 Ag^+ 浓度的 10 倍左右时, 可使生成的 Ag_2SO_4 沉淀溶解。

三、解决问题

综上所述, 得出对 Cl^- 检验过程中 SO_4^{2-} 是否会产生干扰的初步结论: 当 AgNO_3 浓度较小, 如 0.01 mol/L 时, SO_4^{2-} 对 Cl^- 检验的干扰基本可以忽略, 因为 SO_4^{2-} 浓度必须很大才会有 Ag_2SO_4 沉淀出现; 当 AgNO_3 浓度大于 0.01 mol/L 时, 可通过加适量的稀硝酸或少量浓度稍大的硝酸溶液, 即可排除 SO_4^{2-} 对 Cl^- 检验的干扰。至此, 考虑到 Ag^+ 对 Cl^- 检验的灵敏度很高, 实验室配制的用来检验 Cl^- 的硝酸银溶液浓度一般较小, 所以笔者认为 SO_4^{2-} 对 Cl^- 检验的干扰是完全可以排除的, 因此教材上在 Cl^- 的检验过程中回避 SO_4^{2-} 可能产生的干扰, 也是合理的。

(收稿日期: 2017-01-10)