

第33届中国化学奥林匹克(决赛)实验题目

2019年12月1日 郑州

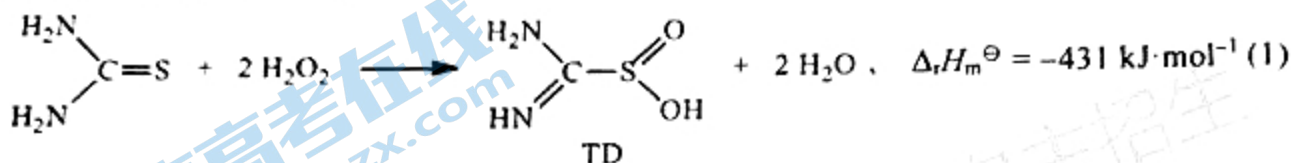
甲脒磺酸的制备及含量分析

一、实验原理

1. 甲脒磺酸的制备

甲脒磺酸, 又称为过氧化硫脒(TD), 分子量108.12, 是一种经济、安全的还原剂, 其外观为白色结晶粉末, 无吸湿性, 不溶于醇、醚等有机溶剂, 可溶于水(溶解度见表1), 纯品分解温度为126℃, 其水溶液随温度升高稳定性变差, 至100℃时迅速分解。

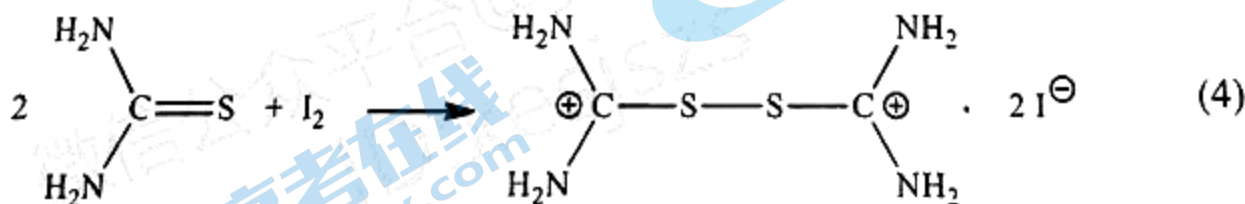
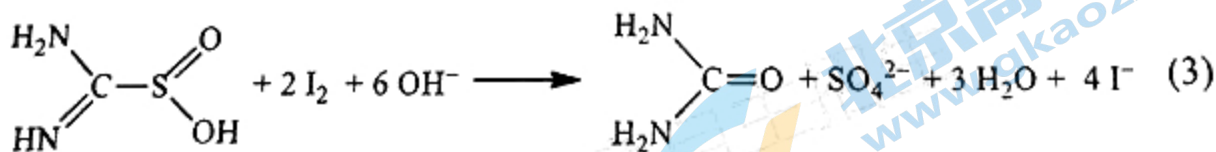
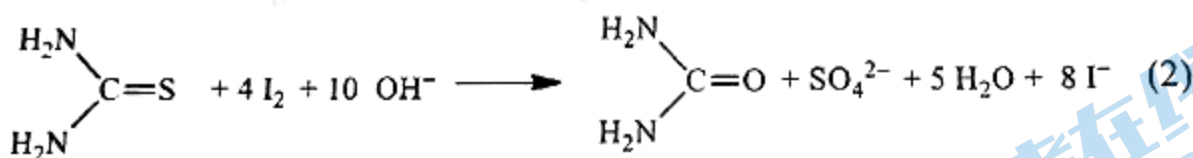
在低温(0~10℃)及弱酸性(pH 3~6)条件下, 硫脒(分子量76.12)和过氧化氢(分子量34.01)反应生成TD(反应式1):



2. TD含量分析

利用碘量法对产品含量进行分析。在弱碱性条件下, 硫脒和TD均与单质碘发生定量反应(反应式2, 3), 剩余的碘以硫代硫酸钠标液返滴定; 在酸性介质中, 碘只氧化硫脒(反应式4), 而不与TD反应, 根据样品消耗标准碘溶液体积计算得到硫脒含量。由弱碱性滴定结果中扣除硫脒含量, 得到TD含量。

反应式:



3. 实验中可能用到的相关数据

3.1 TD溶解度表(表1)

温度(℃)	0	5	10	15	20	30	40
溶解度 (g·L ⁻¹ 溶液)	13.50	16.34	19.50	22.79	26.70	36.90	51.40

3.2 硫脒溶解度表(表2)

温度(℃)	0	5	10	15	20	40	60	80	100
溶解度 (g/100g水)	4.90	6.29	7.50	9.47	13.7	30.7	70.9	138	233

二、仪器、试剂和材料

1. 实验用品

名称	规格	数量	名称	规格	数量
磁力搅拌器	RCT BS025	1 台	容量瓶	250 mL	1 个
隔膜真空泵	20 L·min ⁻¹	1 台	移液管	25 mL	2 个
量筒	10 mL	2 个	碘量瓶	250 mL	4 个
	100 mL	3 个	滴定管	50 mL	1 支
三颈圆底烧瓶	250 mL	1 个		2 mL	1 支
砂芯布氏漏斗	80 mm	1 个	滴定台和蝴蝶夹		1 套
抽滤瓶	250 mL	1 个	玻璃棒	200 mm	4 根
烧杯	100 mL	1 个	洗耳球		1 个
	250 mL	1 个	洗瓶	500 mL	1 个
	600 mL	1 个			
加料玻璃漏斗	125 mL	1 个	口罩	3M	1 个
恒压滴液漏斗	50 mL	1 个	防护镜		1 付
不锈钢药匙	200 mm	1 个	水浴盆	φ180 mm	2 个
搅拌磁子	40 mm	1 个	十字夹和万用夹		1 套
	30 mm	1 个	剪刀		1 只
	20 mm	1 个	废液烧杯	800 mL	1 个
移液管架		1 个	pH 试纸		1 本
培养皿	φ100 mm	1 付	记号笔		1 支
称量瓶	30×50	1 个	标签纸		若干
温度计	-30~100℃	1 支	滤纸条		若干
温度计套管	19#	1 个			

2. 公用仪器和材料

红外干燥箱，每个考场 4 个，放在边台上，附近有隔热手套；

电子台秤，每个考场 2 个，放在边台上；分析天平，每个考场 6 个，放在天平台上；

丁腈手套、称量纸、刻度滴管、自封口样品袋放在边台上。

3. 试剂

名称	规格	备注
SC(NH ₂) ₂	AR	实验室已称好，放置营员实验处
HCl	1:1	250 mL 试剂瓶
I ₂ 标准溶液	浓度见考场黑板	500 mL 棕色试剂瓶
H ₂ SO ₄	1:8	250 mL 试剂瓶
Na ₂ S ₂ O ₃ 标准溶液	浓度见考场黑板	250 mL 试剂瓶
淀粉溶液	5 g·L ⁻¹	125 mL 滴瓶
NaHCO ₃ 溶液	10 g·L ⁻¹	1000 mL 试剂瓶
无水乙醇	AR	公用，放在水槽边，由监考教师取 35 mL 给营员
H ₂ O ₂ (wt 30%)	ρ = 1.11 g·cm ⁻³	公用，放在水槽边
NaHCO ₃ 固体	AR	公用，台秤边
冰盐水冷浴液		公用，整理箱内

4. 安全及废弃物回收

名称	位置	名称	位置
急救药箱	黑板旁	有机废液回收桶	实验室内(公用)
洗眼器	水池旁边	反应废液回收桶	实验室内(公用)
喷淋器	实验室走廊	容量分析废液回收桶	实验室内(公用)
消防箱	实验室门旁	固体化学试剂回收杯	实验室内(公用)
		碎玻璃回收桶	实验室走廊(公用)
		一般固体废物回收桶	实验室内(公用)

5. 相关化学品安全技术说明

硫脲: 不慎接触到皮肤, 用洗手液和大量水清洗; 不慎溅入眼中, 用洗眼器小心清洗。

TD: 不慎接触到皮肤, 用洗手液和大量水清洗; 不慎溅入眼中, 用洗眼器小心清洗。

H_2O_2 : 具有腐蚀性, 不慎接触, 立即用大量流动水冲洗。

三、实验步骤

1. TD的制备

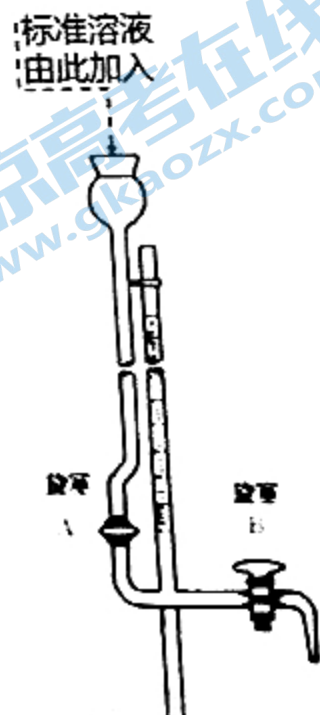
用提供的仪器及材料搭建反应装置。在三颈圆底烧瓶中加入适量水, 搅拌下加入硫脲(8.00 g); 将冰盐水浴加入水浴盆中, 磁力搅拌冰盐水浴, 当烧瓶内体系温度降至 $5^{\circ}C$, 通过恒压滴液漏斗滴加适量 H_2O_2 溶液进行反应(控制反应温度维持在 $10^{\circ}C$ 以下)。反应过程中pH维持在3~6范围(必要时用固体 $NaHCO_3$ 调节)。滴加完毕, 结晶陈化5 min, 用隔膜真空泵及抽滤装置抽滤, 记录母液体积; 滤饼用35 mL无水乙醇荡洗。继续抽干至漏斗下端无液滴流出, 固体产品转移至培养皿, 晾至无明显液渍(可用滤纸条检验)。置于红外干燥箱干燥10 min(箱门敞开), 称重。

2. 产品含量分析

(1) 称取约0.3 g产品(精确至0.1 mg), 置于烧杯中, 加水溶解, 转移至250 mL容量瓶中, 稀释定容。用移液管移取25.00 mL上述溶液置于已预先加入50 mL $NaHCO_3$ 溶液的碘量瓶中, 加入25.00 mL碘标准溶液, 盖好瓶塞, 水封。在暗处放置5 min后, 加入10 mL实验室提供的 H_2SO_4 溶液酸化, 用 $Na_2S_2O_3$ 标准溶液滴定至浅黄色, 加入3 mL淀粉指示液, 继续滴定至蓝色消失(保持15秒)即为终点, 记录消耗的标准溶液体积。平行测定三份, 同时进行空白试验。

(2) 称取约1 g产品(精确至0.1 mg), 置于碘量瓶中, 加入50 mL水, 50 mL HCl溶液, 使样品完全溶解, 再加入5 mL淀粉指示液, 立即使用微量滴定管(如右图所示)滴加碘标准溶液, 终点为浅蓝色, 记录消耗的体积。平行测定三份。

3. 实验结束后, 将合成的产品放于自封口样品袋内, 贴上标签(标注营号、姓名)交至监考老师。



四、回答问题

1. 如果制得的产品中含有不溶于水的黄色物质, 该物质可能是什么? 如何避免它的产生?
2. 在测定产品含量时, 使用 $10\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 $NaHCO_3$ 溶液保持介质碱度。能否用相同浓度的 $NaOH$ 溶液代替之? 简述理由。

评分细则

实验卷面总分为 100 分

1. TD 的制备, 60 分

1) 无产品本部分不得分;

2) TD 产量, 60 分:

统计所有营员的产品产量 (产品质量/g × TD 含量), 找出最高产量 (排除超出理论值的数据, 理论值的计算按照公式 1), 该产量为标准, 得 60 分; 营员的产品产量低于最高产量, 得分按照公式(2)计算; 营员的产品产量高于最高产量, 得分按照公式(3)计算。

$$\text{产量理论值/g} = \frac{\text{硫脲质量/g} \times 108.1/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}}{78.1/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}} - \text{母液体积/mL} \times 1.95 \times 10^{-2}/\text{g} \cdot \text{mL}^{-1} \quad (1)$$

注: TD 在母液中的溶解度以 10 °C 溶解度数据为准

$$(\text{产品产量/g} - \text{最高产量/g}) \times 60 \quad (2)$$

$$(2 - \text{产品产量/g} - \text{最高产量/g}) \times 60 \quad (3)$$

2. 含量分析 32 分

2.1 TD 分析结果的表述

以质量分数表示的 TD 含量 (X_1) 按式 (4) 计算:

$$X_1 = \frac{(V_0 - V_1)c \times 0.02703}{m \times \frac{25}{250}} \times 100 - 2.840X_2 \quad (4)$$

式中: V_0 — 滴定空白试验溶液消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, mL;

V_1 — 滴定试验溶液消耗的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积, mL;

c — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度, mol/L;

0.02703— 与 1.00mL $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ [$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=1.000$ mol/L] 相当的以克表示的 TD 的质量;

2.840— 硫脲换算为 TD 的系数;

m — 试样质量, g;

X_2 — 按公式 (5) 测出的硫脲含量, %。

2.2 硫脲分析结果的表述

以质量分数表示的硫脲含量 (X_2) 按式 (5) 计算:

$$X_2 = \frac{Vc \times 0.07612}{m} \times 100 \quad (5)$$

式中: V — 滴定试验溶液消耗的碘标准溶液的体积, mL;

$c(1/2 I_2)$ — 碘标准溶液的浓度, mol·L⁻¹;

0.07612—与 1.00 mL 碘标准溶液 [$c(1/2 I_2) = 1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$] 相当的以克表示的硫脲的质

量;

m — 试样质量, g;

2.3 含量分析结果评分细则 (总分 32 分)

2.3.1 计算公式与计算结果: 12 分

(1-1). 总含量公式: 计算过程 (含公式) 正确得 2 分, 结果正确 (含有效数字) 得 1 分;

(1-2). 硫脲含量计算公式: 计算过程 (含公式) 正确得 2 分, 结果正确 (含有效数字) 得 1 分;

(1-3). TD 含量计算公式: 计算过程 (含公式) 正确得 5 分, 结果正确 (含有效数字) 得 1 分;

注: 只有结果 (无计算过程) 不得分。

2.3.2 含量最终表达: 12 分

TD 含量在 $(98.0\% \leq X_1 \leq 99.0\%)$ 之间得 12 分;

TD 含量在 $(96.0\% \leq X_1 < 98.0\%, 99.0\% < X_1 \leq 101.0\%)$ 之间得 8 分;

TD 含量在 $(94.0\% \leq X_1 < 96.0\%, 101.0\% < X_1 \leq 102.0\%)$ 之间得 4 分;

TD 含量在 $(90.0\% \leq X_1 < 94.0\%, 102.0\% < X_1 \leq 103.0\%)$ 之间得 2 分;

TD 含量 $X_1 < 90.0, X_1 > 103.0\%$ 得 1 分;

无 TD 含量, 0 分。

2.3.3 容量分析精密度: 8 分

(3-1) TD 平行测定结果 (5 分)

TD 平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%, 得 5 分;

TD 平行测定结果的绝对差值不大于 0.4%, 得 4 分;

TD 平行测定结果的绝对差值不大于 1.0%, 得 2 分;

TD 平行测定结果的绝对差值大于 1.0%, 得 0 分;

式中： V — 滴定试验溶液消耗的碘标准溶液的体积，mL；

$c(1/2 I_2)$ —碘标准溶液的浓度， $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；

0.07612—与 1.00 mL 碘标准溶液 $[c(1/2 I_2)] = 1.000 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 相当的以克表示的硫脲的质

量；

m —试样质量，g；

2.3 含量分析结果评分细则（总分 32 分）

2.3.1 计算公式与计算结果：12 分

(1-1). 总含量公式：计算过程（含公式）正确得 2 分，结果正确（含有效数字）得 1 分；

(1-2). 硫脲含量计算公式：计算过程（含公式）正确得 2 分，结果正确（含有效数字）得 1 分；

(1-3). TD 含量计算公式：计算过程（含公式）正确得 5 分，结果正确（含有效数字）得 1 分；

注：只有结果（无计算过程）不得分。

2.3.2 含量最终表达：12 分

TD 含量在 $(98.0\% \leq X_1 \leq 99.0\%)$ 之间得 12 分；

TD 含量在 $(96.0\% \leq X_1 < 98.0\%, 99.0\% < X_1 \leq 101.0\%)$ 之间得 8 分；

TD 含量在 $(94.0\% \leq X_1 < 96.0\%, 101.0\% < X_1 \leq 102.0\%)$ 之间得 4 分；

TD 含量在 $(90.0\% \leq X_1 < 94.0\%, 102.0\% < X_1 \leq 103.0\%)$ 之间得 2 分；

TD 含量 $X_1 < 90.0, X_1 > 103.0\%$ 得 1 分；

无 TD 含量，0 分。

2.3.3 容量分析精密度：8 分

(3-1) TD 平行测定结果（5 分）

TD 平行测定结果的绝对差值不大于 0.2%，得 5 分；

TD 平行测定结果的绝对差值不大于 0.4%，得 4 分；

TD 平行测定结果的绝对差值不大于 1.0%，得 2 分；

TD 平行测定结果的绝对差值大于 1.0%，得 0 分；