

无机化学综合性实验

徐州师范大学化学系无机化学教研室

2004 年 11 月

实验一 配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的合成

一. 实验目的

1. 学习设计实验步骤、设计反应装置。
2. 巩固天平的使用、浓缩蒸发、抽滤和纯化等基本操作。
3. 提高产率 $\geq 50\%$

二. 实验原理

见实验步骤。

三. 仪器和试剂

1. 仪器

恒温磁力搅拌器	烧杯(500ml)	量筒(100ml)
双孔恒温水浴	吸滤瓶(250ml)	布氏漏斗
研钵		

2. 试剂

氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	过氧化氢CP	氯化铵CP
氨水 CP	丙酮 CP	盐酸 CP
乙醇 CP		

四、实验步骤

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的制备

在一只 500ml 烧杯内，将 8.3g 氯化铵溶解在 50ml 浓氨水中，置于恒温磁力搅拌器上。在不断搅动下，将 17g 研细的氯化钴分成若干小份，加到上述溶液中，应在前一份钴盐溶解后再加入下一份，生成一种黄红色的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 沉淀，同时放出热量。

以下操作必须在通风橱中进行。在不断搅拌下，慢慢滴入 13ml 30% H_2O_2 。反应结束后生成一种深红色的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ 溶液，再向此溶液慢慢注入 60ml 浓盐酸。在注入盐酸的过程中，反应混合物的温度上升，并有紫红色沉淀 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 产生，再将混合物放在蒸汽浴上，加热 15 分钟，冷却到室温，吸滤，用总量为 35ml 冰冷的水，将沉淀洗涤多次，然后用等体积冰冷的 $6\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 洗涤，再用少量乙醇洗涤一次，最后用丙酮洗涤一次，在 $100 \sim 120^\circ\text{C}$ 干燥 1~2 小时。计算产率，保留产品供下面实验用。

思考题

1. 写出合成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的化学反应方程式，试设计它们的组成推断方案。
2. 制备过程中，加 NH_4Cl 和 H_2O_2 各起什么作用。
3. 画出 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的结构示意式。

参考资料

- [1] G. Pass, H. Sutcliffe, *Practical Inorganic Chemistry*, 2nd Ed(1974).
- [2] 日本化学会编，新实验化学讲座(8) 无机化合物的合成(III)丸善株式会社(1975).
- [3] R.J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*(1977).

实验二 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的水合速率常数和活化能的测定

一. 实验目的

1. 了解分光光度计的使用, 以及比色法原理
2. 熟练掌握作图法求算活化能
3. 提高实验的准确性, 实验值误差 $\leq 5\%$

二. 实验原理

金属离子在水溶液中总是或多或少地与水结合的, 而且大多数的配合物在水溶液中也常以水作为配体, 因为在水溶液中 H_2O 可以取代配合物中更弱的配体。在金属离子的水溶液化学的研究中, 水合作用是必须考虑的。本实验就是测定 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 配合物水合作用的反应速率常数和活化能。

在酸性溶液中, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$ 中的 Cl^- 可以被 H_2O 所取代, 其反应如下:



一般取代反应可以有两种机理, 一种是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理, 在这种反应中决定的步骤是 $\text{Co}-\text{Cl}$ 键的断裂, 断裂的结果是 H_2O 分子很快进入配合物中 Cl^- 配体的位置; 另一种是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 机理, 在这种反应中 H_2O 分子首先进入配合物而形成很短暂的七配位中间体, 再由中间体很快失去 Cl^- 而形成产物。这两种反应机理是不相同的, $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应是一级反应, 它的反应速率为

$$v = k_1' [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] \quad (2-2)$$

$\text{S}_{\text{N}}2$ 反应是二级反应, 它的反应速率为:

$$v = k_2 [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] [\text{H}_2\text{O}] \quad (2-3)$$

如果这反应是在水溶液中进行, H_2O 是溶剂, $[\text{H}_2\text{O}]$ 跟 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}]$ 相比是大大地过量, 在实际反应中所消耗的 $[\text{H}_2\text{O}]$ 又是非常之小, 所以在反应过程中水的浓度基本上保持不变, 为一常数。这样(2-3)式可表示为:

$$v = k_2' [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}^{2+}] \quad (2-4)$$

其中 $k_2' = [\text{H}_2\text{O}]$ 称为表观速率常数。因此, 在水溶液中的水合作用的反应速率, 不管它是 $\text{S}_{\text{N}}1$ 反应还是 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应, 我们都可以按一级反应来处理, 并求得反应速率常数 k 。

设在(2-1)反应式中, 某瞬间配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的浓度为 c , 则它的反应速率为:

$$v = -\frac{dc}{dt} = k_1 c$$

$$-\frac{dc}{c} = k_1 dt$$

$$\text{积分得} \quad -\ln c = k_1 t + B \quad (2-5)$$

B为积分常数，由(2-5)式可知，若以 $-\ln c$ 对时间 t 作图，得到一直线，直线的斜率即为 k_1 。

由比尔定律 $E = \varepsilon c l$ 可知，若用光度法测得给定时间 t 时配合物的消光 E ，并以 $-\ln E$ 对 t 作图，也得到一直线，同样可以由直线的斜率求得 k_1 。

由于生成物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ 在 k_1 被测定波长也有吸收，所以测得的消光是反应物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]\text{Cl}_2$ 和生成物的消光之和。已知生成物在测定波长 550nm的摩尔消光系数为 $21.0\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ ，这样可求得在无限长时间它的消光 E_∞ ，故在某瞬间时配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的消光可以近似用 $E-E_\infty$ 来表示， E 为测得的总消光，以 $-\ln(E-E_\infty)$ 对 t 作图，得到一直线，由此直线的斜率可以求得反应速率常数 k 。

若测得不同温度时的水合速率常数 k ，就可以求得水合作用的活化能。

$$\lg \frac{k_2}{k} = \frac{E}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2-6)$$

式中 T 为绝对温度， R 为气体常数(其值为 $8.31\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$)， E 为活化能。

三、仪器和试剂

1. 仪器

721 型分光光度计	双孔恒温水浴	秒表
烧杯(50ml, 100ml)	锥形瓶(250ml)	容量瓶(100ml)

2. 试剂

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]\text{Cl}_2$ 硝酸CP

四. 实验步骤

1. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的制备 (实验一已完成)

2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的水合速率常数和活化能的测定

配制 250ml $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸溶液作溶剂，称取一定量 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5 \text{Cl}]\text{Cl}_2$ 晶体，配制成 $5\times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液 200ml，分装于两个 100ml容量瓶中。然后将两份溶液分别放进 60°C 和 80°C 的恒温水浴中，每间隔 5 分钟测一次消光值，当消光值变化缓慢时，可间隔 10 分钟测定一次，一直测定到消光值无明显变化为止，测定消光值时，以 $0.3\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸溶液为参比液，用 1cm比色皿在 550nm波长处进行测定。

五. 实验结果和处理

1. 不同时间的消光值

由 $E_{\infty} = \varepsilon c l = 21.00 \times c l$ 计算 E_{∞} 值($l = 1\text{cm}$).

t (min)	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50	55	60	70
消光值 E_{60}													
$-\ln(E_{60}-E_{\infty})$													
消光值 E_{80}													
$-\ln(E_{80}-E_{\infty})$													

2. 分别以 $-\ln(E-E_{\infty})$ 对 t 作图, 由所得的直线求出其斜率, 即为水合速率常数 k , 再由不同温度的 k 值求得水合作用的活化能。

思考题

1. 试说明以 $-\ln(E_{60}-E_{\infty})$ 对 t 作图得到一级反应速率常数的合理性。
2. 在酸催化水合反应中为什么用 HNO_3 而不用 HCl ?

参考资料

- [1] R.J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry* (1977).
- [2] S.C. Chan, K.Y. Hui, *J. Chem. Soc.*, 3207 (1965).
- [3] I.J. Herman, *J. Chem. Edu.*, **47** 231 (1970).

实验三 配合物键合异构体的红外光谱测定

一、实验目的

1. 通过 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ 的制备，了解配合物的键合异构现象；
2. 了解红外光谱的原理、仪器的使用及压片技术；
3. 进行波谱分析，找出特征振动峰 $\nu_{\text{N-O}}$ ，利用红外光谱图鉴别这两种不同的键合异构体。

二、实验原理

键合异构体是配合物异构现象中的一个重要类型。配合物的键合异构体是由同一个配体通过不同的配位原子跟中心原子配位而形成的多种配合物。真正的键合异构体是指配合物中的中心原子和配体组成完全相同，而只是与中心原子相结合的配位原子不同；另一种是由同一配体在与不同的中心原子形成配合物时：用不同的配位原子与中心原子相配位，这种异构体叫做配体键合异构体。通常把这两种异构体统称为键合异构体。如果一种配体中具有二个配位原子，则就有出现键合异构现象的可能。例如亚硝酸根离子和硫氰酸根离子都显示出这种异构现象，当亚硝酸根离子通过氮原子跟中心原子配位时，这种配合物叫做硝基配合物，而当亚硝酸根离子通过氧原子跟中心原子配位时，这种配合物叫做亚硝酸根配合物。同样，硫氰酸根离子通过硫原子去跟中心原子配位时，叫做硫氰酸根配合物，而通过氮原子跟中心原子配位时，叫做异硫氰酸根配合物。

红外光谱是测定配合物键合异构体的最有效的方法。每一基团都有它自己的特征频率，基团的特征频率是受其原子质量和键的力常数等因素所影响的，可用下式来表示：

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

式中 ν 为频率， k 为基团的化学键力常数， μ 为基团中成键原子的折合质量。由上式可知基团的化学键力常数 k 越大，折合质量 μ 越小，则基团的特征频率就越高。反之，基团的力常数越小，折合质量越大，则基团的特征频率就越低。当基团与金属离子形成配合物时，由于配位键的形成不仅引起了金属离子与配位原子之间的振动，这种振动被称为配合物的骨架振动，而且还影响配体中原来基团的特征频率。配合物的骨架振动直接反映了配位键的特性和强度，这样就可以通过骨架振动的测定直接研究配合物的配位键性质。但是，由于配合物中心原子的质量一般都比较小，而且配位键的力常数比较小。因此，这种配位键的振动频率都很低，

一般出现在 $200\sim 500\text{cm}^{-1}$ 的低频范围，这对研究配位键带来很大的困难。然而由于配合物的形成，配体中的配位原子与中心原子的配位作用会改变整个配体的对称性和配体中某些原子的电子云，同时还可能使配体的构型发生变化，这些因素都能引起配体特征频率的变化。因此，可以利用这种配体特征频率的变化来研究配位键的性质。

本实验是测定 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ 配合物的红外光谱，利用它们的谱图可以识别哪一个配合物是通过氮原子配位的硝基配合物，哪一个是通过氧原子配位的亚硝酸根配合物。亚硝酸根离子 (NO_2^-) 中的 N 或 O 原子与 Co^{3+} 配位对 N-O 键特征频率的影响是不同的，当 NO_2^- 以 N 原子配位形成 $\text{Co} \leftarrow \text{N} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 时，由于 N 给出电荷，使 N-O 键力常数减弱，为二个 N-O 键是等价的，则在二个 N-O 键之间键力常数的减弱是平均分配的，由于键力常数的减弱，而使 N-O 键的伸缩频率降低，在 1428cm^{-1} 左右出现特征吸收峰；当 NO_2^- 以 O 原子配位形成 $\text{Co} \leftarrow \text{O} \begin{matrix} \diagup \text{N} \\ \diagdown \text{O} \end{matrix}$ 时，则配位的 O-N 键力常数减弱，其特征吸收峰出现在 1065cm^{-1} 附近，而另一个没有配位的 O-N 键力常数比用 N 配位时的 N-O 键力常数大，故在 1468cm^{-1} 出现特征吸收峰。因此，我们可以从它们的红外光谱图来识别其键合异构体。

三. 仪器和试剂

1. 仪器

红外光谱仪	烧杯(100ml)	吸滤瓶(250ml)
布氏漏斗	长颈漏斗	量筒(100ml)

2. 试剂

亚硝酸钠(NaNO_2) CP	盐酸 CP	pH试纸(pH1~14)
氨水 CP	乙醇 CP	

三. 实验步骤

1. 键合异构体的制备

键合异构体(I)的制备

在 $15\text{ml } 2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氨水中溶解 $1.0\text{g} / [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (实验一的制备产物)，在水浴上加热使其全部溶解，过滤除去不溶物，滤液冷却后用 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸酸化到 pH 为 3-4，加入 1.5g 亚硝酸钠，加热使所生成的沉淀全部溶解，冷却溶液，在通风橱内向冷却液中小心注入 15ml 的浓盐酸，再在冰水中冷却使结晶完全，滤出棕黄色晶体，用无水乙醇洗涤，晾干，记录产量。

键合异构体(II)的制备

在 20ml水和 7ml浓氨水的混合液中溶解 1.0g $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ，在水浴上加热使其全部溶解，过滤除去不溶物，滤液冷却后，以 $4 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸中和溶液，使pH为 5-6，冷却后加入 1.0g亚硝酸钠，搅动使其溶解，再在冰水中冷却，有橙红色的晶体析出，过滤晶体，并用冰冷却的水和无水乙醇洗涤，在室温下干燥，记录产量。

二氯化亚硝酸根五氨合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}]\text{Cl}_2$ 不稳定，容易转变为二氯化硝基五氨合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_2]\text{Cl}_2$ 。因此，必须用新鲜制备的样品来测定其红外光谱。

2. 键合异构体的红外光谱测定

在 $4000\sim 700 \text{ cm}^{-1}$ 范围内，用KBr压片测定这两种异构体的红外光谱。

红外光谱仪为贵重精密仪器，操作时应严格按照说明书所规定的步骤进行。

五、实验结果和处理

1. 由测定的两种异构体的红外光谱图，标识并解释谱图中的主要特征吸收峰。

2. 根据两种异构体的红外光谱图，确认哪个是氮配位的硝基配合物，哪个是氧配位的亚硝酸根配合物。

思考题

1. 为何配合物中配位键的特征频率不易直接测定?
2. 若能测得配合物中配位键的特征频率，能否利用这种特征频率来鉴别上述两种键合异构体?在何种情况下，可以直接利用这种特征来鉴别键合异构体?

参 考 资 料

- [1] 日本化学会编，新试验化学讲座(8)，无机化合物的合成(III)(1975).
- [2] G.Pass and H.Sutcliffe, *Practical Inorganic Chemistry*, 2nd Ed., (1974).
- [3] R.B.Penland, *J.Amer.Chem.Soc.*, **78** 887(1956).
- [4] W.H.Hehman, *J.Chem.Edu.*, **51** 558(1974).
- [5] W.G. Jackson, et.al., *J.Chem.Edu.*, **58** 734(1981).
- [6] K.Nakamoto, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 1st Ed., P. 155 (1963).
- [7] K.Buger, *Coordination Chemistry: experimental methods*(1974).

实验四 配离子电荷的测定

一. 实验目的

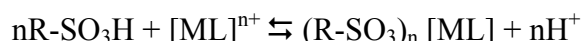
1. 掌握离子交换测定配离子电荷的原理和方法；
2. 掌握电导率仪的使用。

二. 实验原理

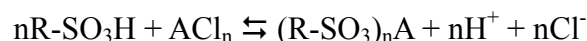
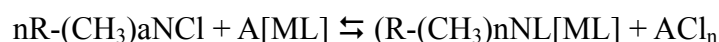
配离子电荷的测定对于了解配合物的结构和性质有着重要的作用，最常用的测定方法是离子交换法和电导法。

离子交换树脂是一种高分子聚合物，其骨架是苯乙烯和二乙烯苯的聚合物，在骨架上引入可交换的活性基团，整个树脂可用简式R-X来表示。根据引入活性基团的不同，离子交换树脂可分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂。常用的阳离子交换活性基团有-SO₃H、-COOH，常用的阴离子交换活性基团有-N(CH₃)₃Cl、-NH₂等。

离子交换反应是一种可逆反应。当含有配阳离子(以[ML]ⁿ⁺表示)的溶液通过阳离子交换树脂时，配阳离子与树脂发生交换反应而放出H⁺：



交换出的H⁺可以用标准碱来滴定，从而可算出交换的H⁺量；当含有配阴离子(以[ML]ⁿ⁻表示)的溶液分别通过阴离子交换树脂和阳离子交换树脂时，配阴离子与树脂发生交换反应，最后也放出H⁺：



交换出的H⁺可以用标准碱来滴定，从而算出其含量。由此可见，离子交换树脂交换出的H⁺量完全取决于配离子的浓度和其电荷。从已知摩尔数的配离子所交换出H⁺的摩尔数与配离子电荷的关系为：

$$\text{配离子的电荷} = \frac{H^+\text{的摩尔数}}{\text{配离子的摩尔数}} \quad (4-1)$$

若把一系列已知电荷的物质配制成一定摩尔浓度的溶液，让溶液通过离子交换树脂，交换出的H⁺则用标准碱来滴定，它所需标准碱的体积与物质的电荷成正比。这样以物质的电荷数与滴定碱的体积作图，可以得到一直线关系。再将与上述物质相同摩尔浓度的配合物溶液，通过离子交换树脂，此配合物与树脂交换出的H⁺也用同样的标准碱来滴定，根据滴定所消耗标准碱的体积，从标准曲线上找出相对应的电荷，即为配离子的电荷数。这种离子交换树脂中和滴定法是测定配离子电荷的最简单而有效的方法。

电导法是测定配离子电荷的另一种常用方法。电导就是电阻的倒数，用 L 来表示，单位为 Ω^{-1} 。溶液的电导是该溶液传导电流能力的量度。在电导池中，电导 L 的大小与两电极之间的距离 l 成反比、与电极的面积 S 成正比：

$$L = K \frac{S}{l} \quad (4-2)$$

K 称为电导率或比电导，即 l 为 1cm、 S 为 1cm^2 时溶液的电导，也就是 1cm^2 溶液中所含的离子数和该离子的迁移速度所决定的溶液的导电能力。因此，电导率 K 与电导池的结构无关。

电解质溶液的电导率 K 随溶液中离子的数目不同而变化，即溶液的浓度不同而变化。因此，通常用摩尔电导 Λ_M 衡量电解质溶液的导电能力，摩尔电导 Λ_M 定义为 1 摩尔电解质溶液置于相距为 1cm 的两电极间的电导，摩尔电导与电导率之间有如下关系：

$$\Lambda_M = K \times 1000 / C \quad (4-3)$$

C 为电解质溶液的摩尔浓度。

如果测得一系列已知离子数物质的摩尔电导 Λ_M ，并和被测配合物的摩尔电导 Λ_M 相比较，即可求得配合物的离子总数，或直接测定其配离子的摩尔电导 Λ_M ，由 Λ_M 的数值范围来确定其配离子数，从而可以确定配离子的电荷数。25℃时，在稀的水溶液中电离出 2、3、4 和 5 个离子的 Λ_M 范围为：

离子数:	2	3	4	5
摩尔电导/ $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	118~131	235 ~277	408~435	523~560

三. 仪器和试剂

1. 仪器

DDS—11A 型电导仪	碱式滴定管(50m)	酸式滴定管(50mi)
玻璃交换柱(1~20m1)	分液漏斗(60m1)	移液管(10m1)
容量瓶(250,100ml)	锥形瓶(950mi)	烧杯(100, 60m1)
量筒(100m1)		

2. 试剂

732 阳离子交换树脂	717 阴离子交换树脂	0.01mol·L ⁻¹ HCl
氢氧化钠(NaOH) AR	改良甲基橙指示剂	酚酞指示剂
硝酸银溶液	邻苯二甲酸氢钾	高氯酸 AR

四. 实验步骤

1. 碱标准溶液的配制

称取一定量的氢氧化钠固体配制 250ml 浓度为 $1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的溶液, 然后用酸标准溶液来标定。

2. 树脂的预处理

将市售的离子交换树脂用水多次洗涤, 除去可溶性杂质, 再用蒸馏水浸泡几小时, 使其充分溶胀。然后, 再用 5 倍于树脂体积的 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 和 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 溶液交替处理, 最后用蒸馏水洗涤。

3. 树脂的装柱和转型

将上述处理过的树脂和蒸馏水一起慢慢装入交换柱中, 在树脂之间不要有气泡和空隙, 以免影响交换效率。每支交换柱装入 15ml 树脂, 然后分别用 $100 \text{ ml } 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液流经交换柱, 使阳离子树脂完全转为 H^+ 型, 使阴离子树脂完全转为 Cl^- 型。最后用蒸馏水洗涤, 洗到阳离子交换柱的流出液用 pH 试纸检验 pH 到 6 为止。洗到阴离子交换柱的流出液用 AgNO_3 溶液检验到没有白色沉淀为止。

4. 树脂的再生

吸附交换液后的阳离子交换树脂用 30ml $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液来淋洗, 把树脂上所吸附的阳离子洗脱下来, 同时使树脂转为 H^+ 型; 吸附交换液后的阴离子树脂也用 30ml $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$ 溶液来淋洗, 把树脂吸附的阴离子洗脱下来, 搞后用 30ml $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$ 溶液来淋洗, 使树脂转为 Cl^- 型, 以便树脂继续循环使用。

5. 配离子电荷的测定

本实验是测定配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 和 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中配离子的电荷 (实验一的合成产物)。

配制 100ml $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的上述配合物的溶液, 吸取 10ml $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 溶液, 稀释到约 40ml, 以 $1 \text{ ml} / \text{min}$ 的流速经过阳离子交换柱, 流出液接入锥形瓶中, 再用 20ml 蒸馏水淋洗树脂, 流出液接入同一锥形瓶中, 流出液用 NaOH 标准溶液来滴定, 记录终点时所消耗 NaOH 溶液的体积。同样吸取 10ml $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 以同样的条件通过阴离子-阳离子交换柱, 流出液同样以 NaOH 标准溶液来滴定, 并记录其滴定体积。

吸附着配离子的树脂, 经再生和转型处理后, 可以继续使用 (方法见树脂的再生)。

6. 电导法测定配离子的电荷

配制 100ml $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 、 $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液, 测定其溶液 25°C 时的电导率。

五、实验结果和处理

1. 离子交换法测定电荷

由滴定配离子经交换后的流出液所用 NaOH 溶液的体积, 在标准曲线上找出其体积所对应的电荷数, 即为配离子的电荷。或根据(4-1)式计算配离子的电荷。

2. 电导法测定电荷

(1) 配离子溶液的电导率

配离子	电导率	摩尔电导	离子数	配离子电荷
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$				
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)]^{3-}$				

(2) 由测得配合物溶液的电导率, 根据(4-3)式算出其摩尔电导 Λ_M , 由 Λ_M 的数值范围来确定其离子数, 从而可确定配离子的电荷。

思考题

1. 在测定 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的电荷时, 是否要用新配制的溶液来测定?为什么?
2. 在测定配阴离子的电荷时, 能否直接使含有配阴离子的溶液通过阳离子树脂来测定与配阴离子相对应而且电荷相等的阳离子电荷, 从而可知配阴离子的电荷?
3. 测定溶液的电导率时, 溶液的浓度范围是否有一定要求?为什么?

参考资料

- [1] 武井秀一, 长岛弘三, (日) 化学教育 **28**, 82(1980).
[2] R.J.Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry* p,17 (1977).

实验五 pH 法测定甘氨酸合镍配合物的稳定常数

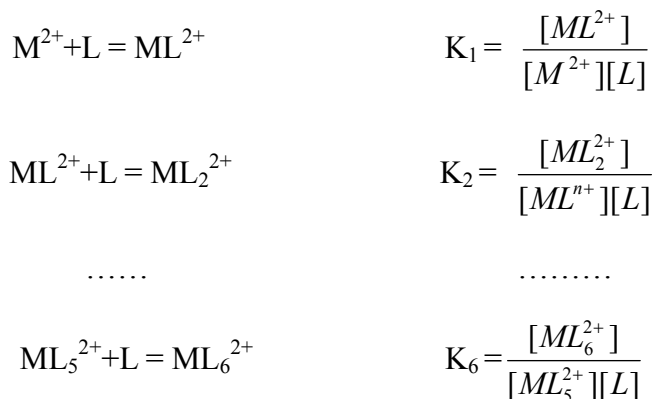
一. 实验目的

1. 掌握使用 pH 计和自动电位滴定仪。
2. 掌握该方法的基本原理和计算方法（作图法和计算机程序法）。
3. 提高实验的准确性，力求达到： $\text{PKa} \approx 10^9$ ， $\lg K_{\text{稳}} \approx 10^{15}$ 。

二. 实验原理

在测定配合物稳定常数所使用的各种方法中，电位法应用得最为广泛，而且所得数据也最精确。pH 法是电位法的一种，它是根据当配体是弱酸或弱碱时，在形成配合物的过程中，溶液的 pH 发生变化，从 pH 的变化可以算出配体平衡浓度，从而可计算配合物的稳定常数。由于 pH 法的设备简单，操作方便。因此得到了广泛的应用。

配合物虽有各种几何构型，但在溶液中第一过渡系列金属离子 M^{2+} 总是形成 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 形式的八面体配合物。若在这水溶液中加入更强的配体 L，则 L 将逐步取代 H_2O 而形成一系列配合物： $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5\text{L}]^{2+}$ 、 $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_4\text{L}_2]^{2+}$ 、...、 $[\text{ML}_6]^{2+}$ 。由于水溶液中水的浓度基本上是一常数，所以在平衡和平衡常数的表达式中将 H_2O 消去而简写成：



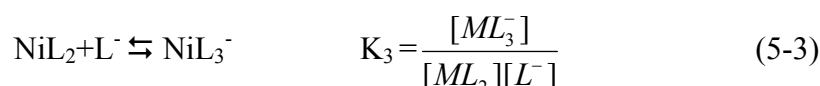
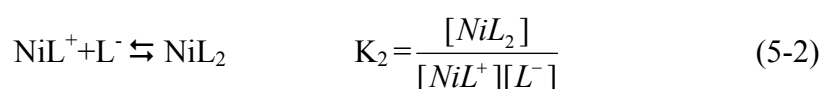
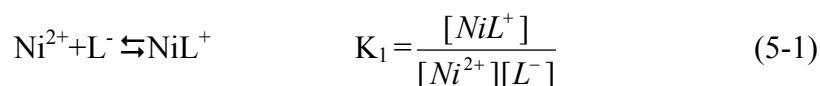
上式中的 K_1 、 K_2 、... K_6 称为逐级稳定常数。配合物的稳定常数有时用积累常数 β 来表示。它与逐级稳定常数 K 的关系为：

$$\begin{array}{l} \beta_1 = K_1 \\ \beta_2 = K_1 \cdot K_2 \\ \dots\dots \\ \beta_6 = K_1 \cdot K_2 \dots K_6 \end{array}$$

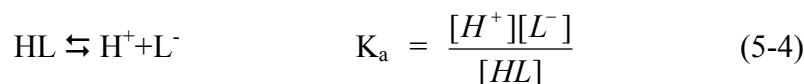
必须指出，热力学平衡是指平衡时各组份活度的函数，而计算复杂体系的活度系数是十分困难的，溶液中离子强度不同，其组份浓度即使相同，活度系数亦

不同。因此，在实际研究中常固定溶液的离子强度，用平衡时各组份的浓度代替活度，这样得到的平衡常数称为浓度形成常数，离子强度不同，浓度形成常数也不同，所以有时又称条件形成常数。文献中列举的配合物稳定常数一般是指浓度常数。

本实验是测定甘氨酸合镍配合物的逐级稳定常数。由于甘氨酸(用 HL 表示)是二齿配体，可通过和与配位而形成配合物，则在体系中有以下的配位平衡：



此外，体系中还有甘氨酸的离解平衡：



K_a 是甘氨酸的离解常数

由上述各式可知，由于 Ni^{2+} 与HL形成配合物而使体系中 H^+ 浓度发生变化。因此，可以利用pH计测量该体系中 H^+ 浓度的变化来计算配合物逐级稳定常数 K_1 、 K_2 、 K_3 。

为计算 K_1 、 K_2 、 K_3 ，我们可利用生成函数 \bar{n} 来求得。 \bar{n} 定义为每个金属离子所配位的配体的平均数，在本实验的体系中：

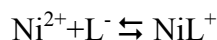
$$\begin{aligned} \bar{n} &= \frac{\text{配位的L摩尔数}}{\text{总的Ni}^{2+}\text{摩尔数}} = \frac{[\text{NiL}^+] + 2[\text{NiL}_2] + 3[\text{NiL}_3^-]}{[\text{Ni}^{2+}] + [\text{NiL}^+] + [\text{NiL}_2] + [\text{NiL}_3^-]} \\ &= \frac{K_1[\text{L}^-] + 2K_1K_2[\text{L}^-]^2 + 3K_1K_2K_3[\text{L}^-]^3}{1 + K_1[\text{L}^-] + K_1K_2[\text{L}^-]^2 + K_1K_2K_3[\text{L}^-]^3} \quad (5-5) \end{aligned}$$

由(5-5)式可知，若知道了 \bar{n} 和 $[\text{L}^-]$ ，就可以求得 K_1 、 K_2 、 K_3 。

由 \bar{n} 和 $[\text{L}^-]$ 来计算稳定常数的方法也较多，这里仅介绍本实验所用的两种方法。

1. 半 \bar{n} 法

若体系中仅存在以下一种平衡：



当 $[\text{NiL}^+] = [\text{Ni}^{2+}]$ 时，由(5-1)式可得 $\lg K_1 = -\lg[\text{L}^-] = \text{p}[\text{L}^-]$ ，这里根据 \bar{n} 的定义， $\bar{n} = 0.5$ 。

若体系中仅存在 $\text{NiL}^+ + \text{L}^- \rightleftharpoons \text{NiL}_2$ 这种平衡，当 $[\text{NiL}^+] = [\text{NiL}_2]$ 时，由(5-2)式可得 $\lg K_2 = \text{p}[\text{L}^-]$ ，这时 $\bar{n} = 1.5$ 。同样可以得到当 $\lg K_3 = \text{p}[\text{L}^-]$ 时， $\bar{n} = 2.5$ 。

所以只要求得 \bar{n} 和 $[\text{L}^-]$ ，并以 \bar{n} 为纵坐标， $\text{p}[\text{L}^-]$ 为横坐标作图，图中 $\bar{n} = 0.5$ 、 1.5 、 2.5 所对应的 $\text{p}[\text{L}^-]$ ，即为 $\lg K_1$ 、 $\lg K_2$ 、 $\lg K_3$ 。

2. Rossetti 图解法

若以积累稳定常数 β_1 、 β_2 、 β_3 代替(5-5)式中的 K_1 、 K_2 、 K_3 ，则

$$\bar{n} = \frac{\beta_1[\text{L}^-] + 2\beta_2[\text{L}^-]^2 + 3\beta_3[\text{L}^-]^3}{1 + \beta_1[\text{L}^-] + \beta_2[\text{L}^-]^2 + \beta_3[\text{L}^-]^3} \quad (5-6)$$

重排(5-6)式得：

$$\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[\text{L}^-]} = \beta_1 + \frac{(2-\bar{n})[\text{L}^-]}{(1-\bar{n})} \beta_2 + \frac{(3-\bar{n})[\text{L}^-]^2}{(1-\bar{n})} \beta_3 \quad (5-7)$$

取 \bar{n} 在 0.2~0.8 范围内的实验数据，以 $\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[\text{L}^-]}$ 对 $\frac{(2-\bar{n})[\text{L}^-]}{(1-\bar{n})}$ 作图得一直线。直

线的截距为 β_1 ，斜率为 β_2 。再以所得的截距 β_1 代入(7)式，并用 $\frac{(2-\bar{n})[\text{L}^-]}{(1-\bar{n})}$ 除等式

两边，重排得：

$$\frac{\bar{n} - (1-\bar{n})\beta_1[\text{L}^-]}{(2-\bar{n})[\text{L}^-]^2} = \beta_2 + \frac{(3-\bar{n})}{(2-\bar{n})} [\text{L}^-] \beta_3 \quad (5-8)$$

取 \bar{n} 在 1.1~1.7 范围内的实验数据，以 $\frac{\bar{n} - (1-\bar{n})\beta_1[\text{L}^-]}{(2-\bar{n})[\text{L}^-]^2}$ 对 $\frac{(3-\bar{n})}{(2-\bar{n})} [\text{L}^-]$ 作图得一直

线。直线的截距为 β_2 ，斜率为 β_3 。这样由 β_1 、 β_2 、 β_3 就可求得 K_1 、 K_2 、 K_3 。

在本实验中 \bar{n} 可以通过甘氨酸的总浓度 c_L 、甘氨酸的平衡浓度 $[\text{HL}]$ 、甘氨酸

根的浓度 $[L^-]$ 以及的 Ni^{2+} 总浓度求得：

$$\bar{n} = \frac{c_L - [HL] - [L^-]}{c_{Ni^{2+}}} \quad (5-9)$$

由(5-4)式可得：

$$[L^-] = K_a[HL]/[H^+] \quad (5-10)$$

溶液中甘氨酸的平衡浓度 $[HL]$ 为：

$$[HL] = c_{H^+} + [OH^-] - [H^+] \quad (5-11)$$

式中 c_{H^+} 为外加 HNO_3 的浓度， $[H^+]$ 为游离的 H^+ 浓度， $[OH^-]$ 为 H_2O 离解出的 H^+ 浓度。

以(5-11)式代入(5-10)式得：

$$[L^-] = \frac{K_a}{[H^+]} (c_{H^+} + [OH^-] - [H^+]) \quad (5-12)$$

由测定滴定过程中溶液的pH值，根据 $pH = -\lg \alpha_{H^+} = -\lg[H^+] - \lg\gamma_{\pm}$ ， $\lg[OH^-] = pH - pK_w + \lg\gamma_{\pm}$ ，求出 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$ 。当离子强度 $\mu = 0.10$ 时， $25^\circ C$ 时的 $K_w = 1.615 \times 10^{-14}$ ，平均活度系数按 $-\lg\gamma_{\pm} = \frac{0.50Z_1Z_2\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}} - 0.10\mu$ 计算，其中 Z_1 、 Z_2 分别为惰性电解质的正负离子电荷的绝对值。 c_{H^+} 为外加酸的浓度是已知值，所以只要知道 K_a ，就可以从(5-12)求出一定pH值的 $[L^-]$ 。

以(5-11)、(5-12)式代入(5-9)式得：

$$\bar{n} = \frac{c_L - (1 + K_a/[H^+])(c_{H^+} + [OH^-] - [H^+])}{c_{Ni^{2+}}} \quad (5-13)$$

由(5-13)式可知，若知道了 K_a ，即可求得 \bar{n} 值。这样得到了 $[L^-]$ 和 \bar{n} ，就可计算稳定常数。

本实验中还需测定甘氨酸的离解常数 K_a ，它是通过已知浓度的 $NaOH$ 溶液滴定甘氨酸来求得，由于电荷平衡：

$$[L^-] + [OH^-] = [H^+] + [Na^+]$$

$$\text{则} \quad [L^-] = [H^+] + [Na^+] - [OH^-] \quad (5-14)$$

溶液中总的甘氨酸浓度为：

$$c_L = [HL] + [L^-] \quad (5-15)$$

把(5-14)、(5-15)式代入(5-4)式，整理后得：

$$\text{pK}_a = -\lg[H^+] + \lg \frac{c_L - ([Na^+] + [H^+] - [OH^-])}{[Na^+] + [H^+] - [OH^-]} \quad (5-16)$$

上式中 $[Na^+]$ 和甘氨酸总浓度 c_L 都是已知的，通过pH测量可算出 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ ，这样就可以求得 K_a 。

三. 仪器和试剂

1. 仪器

pHs-3 型酸度计	电磁搅拌器	容量瓶(25 mL)
容量瓶(50 mL)	烧杯(400 mL)	刻度移液管(10 mL)
酸式滴定管(50 mL)	碱式滴定管(50 mL)	

2. 试剂

氯化镍($NiCl_2 \cdot 6H_2O$) AR	硝酸 AR	硝酸钾 AR
0.1000 M NaOH 标准溶液	甘氨酸 AR	氢氧化钠 AR

四. 实验步骤

1. 溶液的配制

(1) 0.2 M KNO_3 溶液

称取一定量硝酸钾，溶解在 250 mL 水中使浓度为 0.2 M。

(2) 0.1 M HNO_3 溶液

吸取一定量浓硝酸，溶于 100 mL 水中使其浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，并用 0.1000 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 标准溶液标定其浓度。

(3) $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸溶液

称取一定量甘氨酸，配制 25 mL $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸溶液。

(4) $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $NiCl_2$ 溶液

精确称取一定量的氯化镍，配制 50 mL $4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化镍溶液。

(5) $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液

称取一定量的氢氧化钠，配制 100 mL $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液，并用上述已标定的 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液标定其浓度。

(6) $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸钠溶液

精确称取配制 25 mL $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸钠所需的甘氨酸，注入中和甘氨酸所需的 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液，然后稀释到 25 mL。

2. 甘氨酸离解常数的测定

在 400 mL 烧杯中，加入 100 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钾溶液、90mL水和 10 mL $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸。在搅拌下，用 $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH标准溶液来滴定，每次加入 0.5mL，在每次加入NaOH溶液后，测定溶液的pH值，一直滴定到甘氨酸全部中和为止。记录加入NaOH溶液的体积和相应的pH值(取滴定范围在 20~80%之间的各点计算 pK_a 值)。

3. 甘氨酸合镍配合物逐级稳定常数的测定

在 400 mL 烧杯中注入 100 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸钾溶液、10mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝酸溶液、65mL水、25 mL $0.04 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化镍溶液。在搅拌下，用 $0.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸钠溶液来滴定。每次注入 0.2 mL，一直滴完 10 mL甘氨酸钠溶液为止。记录每次加入甘氨酸钠溶液的体积和相应的pH值。

五. 实验结果和计算

1. 甘氨酸在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KNO_3 溶液中的离解常数

将注入不同NaOH溶液的体积和相应的pH值记录于下表，并按(5-15)、(5-16)式计算得到的 c_L 和 pK_a 也列入下表，取的平均值。

NaOH 溶液浓度_____ 甘氨酸浓度_____ 测定温度_____

NaOH 溶液体积(mL)	pH	$\lg[\text{H}^+]$	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	c_L	$[\text{Na}^+]$	pK_a

2. 甘氨酸合镍逐级稳定常数的计算

(1) 半 \bar{n} 法

把每次滴定的甘氨酸钠溶液的体积和相应的pH值记录于下表，并把(5-12)、(5-13)式分别计算出不同pH值时的 $[\text{L}^-]$ 和 \bar{n} 也列入下表：

$c_{\text{Ni}^{2+}}$ _____ HNO_3 浓度_____ 加入 HNO_3 溶液体积_____

甘氨酸钠的体积(mL)	pH	$[\text{H}^+]$	$[\text{OH}^-]$	c_L	$K_a/[\text{H}^+]$	\bar{n}	$[\text{L}^-]$	$\text{p}[\text{L}^-]$

以 \bar{n} 为纵坐标，为 $\text{p}[\text{L}^-]$ 横坐标作图，在 \bar{n} 为 0.5、1.5、2.5 所对应的 $\text{p}[\text{L}^-]$ 即为

$\lg K_1$ 、 $\lg K_2$ 、 $\lg K_3$ 。

(2) Rossetti 图解法

由所得的 \bar{n} 和 $[L^-]$ 值, 根据(5-7)式以 $\frac{\bar{n}}{(1-\bar{n})[L^-]}$ 对 $\frac{(2-\bar{n})[L^-]}{(1-\bar{n})}$ 作图得一直线。

直线的截距为 β_1 。由所得的 β_1 , 根据(8)式以 $\frac{\bar{n} - (1-\bar{n})\beta_1[L^-]}{(2-\bar{n})[L^-]^2}$ 对 $\frac{(3-\bar{n})}{(2-\bar{n})}[L^-]$ 作图得

一直线。直线的截距为 β_2 , 斜率为 β_3 。由 β_1 、 β_2 、 β_3 可求得 K_1 、 K_2 、 K_3 。

思 考 题

1. 试比较由半 \bar{n} 法和Rossetti图解法求得的 K_1 、 K_2 、 K_3 何者精确? 为什么?
2. 配制 100 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 甘氨酸和 100 mL $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ Cu^{2+} 离子混合液, 用 NaOH调节至pH为 7, 计算 Cu^{2+} 、 CuL^+ 和 CuL_2 对起始 Cu^{2+} 的百分率。 pK_a 采用自己测定的数值。

参 考 资 料

- [1] R. J. Angelici, *Synthesis and Technique in Inorganic Chemistry*. (1977).
- [2] W. B. Guenther, *J. Chem. Edu.*, **44**, 46, (1967).
- [3] N. C. Li, J. M. White, R. L. Roest, *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 5218, (1956).

实验六 硫酸亚铁铵的制备

一. 实验目的

1. 根据有关原理及数据, 设计并制备复盐硫酸亚铁铵 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

(铁铵矾、摩尔盐)，并计算产率和鉴定产品质量，从中学习有关物质用量的计算，巩固提高溶液的配制等基本技能技巧。

2. 进一步掌握天平、真空泵等仪器的使用方法和操作要领，进一步熟练水浴加热、溶解、过滤、蒸发、结晶等基本操作。

3. 学习目视比色分析法测定杂质含量。

二. 实验原理

1. 产品认识：硫酸亚铁铵 ($\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是浅蓝色晶体，在空气中不易被氧化，比硫酸亚铁（绿矾）要稳定，所以在分析化学中可以作为基准物质使用，用来直接配制标准溶液或标定未知溶液的浓度。

2. 实验反应原理：金属铁屑溶于稀硫酸可以制得硫酸亚铁稀溶液， $\text{Fe} +$



产物 FeSO_4 与实际参加反应的 Fe 、 H_2SO_4 的物质的量是相等的。

3. 产品沉淀析出原理：① 在制得硫酸亚铁稀溶液中，加入与 FeSO_4 等物质量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 固体，使之形成 FeSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的浓的混合溶液。

② 由于硫酸亚铁铵溶解度比硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、硫酸铵都要小，所以在浓度很大的硫酸亚铁（绿矾）、硫酸铵混合溶液中不会有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 或 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 沉淀析出，而只会有 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 结晶沉淀出来。

③ 所以对 FeSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的浓混合溶液加热、浓缩，冷却到室温时，复盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体就会大量析出

4. 产品纯度的比色分析原理：溶液中所含有色离子杂质的量相同则溶液的颜色也就相同

三. 实验仪器和试剂

1. 仪器

锥形瓶(250mL)	布氏漏斗	吸滤瓶	玻璃漏斗
漏斗架	蒸发皿	表面皿	水浴锅
比色管	比色管	架循环多用真空泵台秤	

2. 试剂

$\text{H}_2\text{SO}_4(3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Na}_2\text{SO}_4(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	
$\text{HCl}(3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\text{KSCN}(1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	95%乙醇	铁屑
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	pH试纸	滤纸	不同浓度的 Fe^{3+} 的标准溶液三份

【基本操作】水浴加热 (No.24-27、22)、溶解 (No.80)、过滤 (No.80-84)、

蒸发 (No.85)、结晶 (No.85)、天平使用和操作 (No.43-51) 等。

四. 实验方案设计

【方案之一】: 硫酸的量固定, 以硫酸的用量作为实际反应用量的依据, 不要用碳酸钠去除油污, 视铁屑来源及所含杂质能否与硫酸反应而定。

【方案之二】: 铁屑的量固定, 铁屑的量作为实际反应用量的依据;

【方案之三】: 铁屑, 硫酸的量同时固定, 视二者的量的多少与比例再确定以何种物质的量作为实际反应用量的依据。

五. 实验步骤

1. 方案之一的实验步骤

(1) FeSO₄溶液的制备

在台秤上称取铁屑 4.5-5.0(±0.2)g, (铁屑中不含可与硫酸反应的杂质, 因而不需要碱洗去除油污)直接放入 250 mL锥形瓶中, 然后向锥形瓶中加入 20 mL的 H₂SO₄ (3.0mol · L⁻¹)溶液, 放在水浴中加热, 直到没有气泡放出, 趁热用布氏漏斗减压抽滤或普通漏斗过滤, 滤液盛于另一 250mL锥形瓶中, 将残渣洗净后用滤纸吸干后称其重量。

因为所称铁的质量是 4.5-5.0g (0.08-0.09 mol), 所加硫酸的物质的量为:

$$n(\text{H}_2\text{SO}_4) = 3\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 20\text{ml} \times 10^{-3}\text{L/ml} = 0.06\text{mol}$$

则铁屑一定会有剩余, (实际参加反应的铁的质量是 $0.06 \times 56 = 3.36\text{g}$), 所以此时可以认为所加的硫酸已经全部被作用掉。所加硫酸的量 0.06 mol 就是实际参加反应的物质的量, 就是进行有关计算的依据。由反应方程式可知:



因此需要称取的 (NH₄)₂SO₄的质量为:

$$W[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4] = 0.06 \times 132 = 7.92\text{g}$$

并可以知道理论上可生成FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O的质量 (理论产量) 为:

$$W[\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}] = 0.06 \times 392 = 23.5\text{g}$$

实验完成后, 用实际生成的FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O晶体的质量除以理论产量 23.5g所得到的值就是实验产率。

注意: ① 在水浴中加热时, 锥形瓶中应不断加入去离子水, 以保持溶液的原有体积。

② 在硫酸与铁屑作用时会产生H₂及大量有毒气体(如H₂S、PH₃等)要注意通风。

(2) FeSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 溶液的配制

在台秤上称取硫酸铵晶体 7.92g,加入到盛有 FeSO_4 溶液的 250 ml锥形瓶中去,不断震荡使其完全溶解,若不能完全溶解可以再加入一些去离子水。(也可以在烧杯中配成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 的饱和溶液后再与 FeSO_4 溶液混合。)用试纸测定混合溶液的pH值,再用 $3.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸调节溶液的pH=1-2,使保持溶液保持有较大的酸度,可以尽量减少亚铁离子的氧化,从而减少 Fe^{3+} 的生成,提高产品的纯度和质量。

这时候加入的硫酸只起到调节酸度的作用,而不会对溶液性质或产品质量、产量有任何影响。如果在过滤时如果有铁屑没有除净,则新加入的硫酸会与之反应生成 FeSO_4 ,使实际产量大大增加,甚至大于理论产量而导致产率大于 100%。

(3) $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体的制备

① 将 FeSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 混合溶液放在水浴中加热蒸发,直到表面出现晶膜为止,然后静置使其自然冷却到室温,或更低的温度,就可以得到 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的晶体。

② 将已有晶体析出的溶液经抽滤后,将母液再一次水浴加热处理。所得晶体用 95%乙醇淋洗 2-3 遍后,转移到表面皿上,晾干后称重(此重量就是实际产量),并计算产率。

(4) 用目视比色法测定 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体的产品质量等级

目视比色法是测定产品中杂质含量的常用方法,在确定杂质含量后便能定出产品的等级。将产品配成溶液,与各个标准溶液进行比色,如果产品溶液的颜色比某一标准溶液的颜色浅,就可确定杂质含量低于该标准溶液中的含量,即低于某一规定限度,所以这种方法又称为限量分析。本实验中只做 $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 中 Fe^{3+} 的限量分析。

测定产品中 Fe^{3+} 杂质含量溶液的配制:

① 含氧较少的去离子水的准备:取 100 ml 去离子水放在 250ml 锥形瓶中置石棉网上小火加热 10 min,即成含氧较少的去离子水,冷却待用。

② 在天平上称量产品 1.00g 在锥形瓶或烧杯中用 10-15 ml 含氧较少的去离子水溶解,然后再加入 2 ml HCl 和 0.5 ml KSCN 溶液,再用含氧较少的去离子水稀释到 25 ml。

③ 将②中所配溶液与三份由教师配好供同学使用的 Fe^{3+} 标准溶液进行对比,然后确定自己所制产品的等级。

Fe³⁺标准溶液中产品等级和Fe³⁺的含量

溶液编号与产品等级	杂质含量	产品中Fe ³⁺ 质量分数
I 级	25ml溶液中含有Fe ³⁺ 0.05mg	0.005%
II 级	25ml溶液中含有Fe ³⁺ 0.10mg	0.010%
III 级	25ml溶液中含有Fe ³⁺ 0.20mg	0.020%

2. 方案之二的实验步骤

(1) 油污的除去

在台秤上称取铁屑 1.5(±0.2)g, 放入锥形瓶中, 加入 20mL Na₂CO₃(1.0 mol · L⁻¹) 溶液, 小火加热约 10min 以除去铁屑表面的油污。用倾析法除去碱液, 然后用水将铁屑洗 2-3 遍。实际上, 根据分析可知, 当设计方案中铁屑的用量过剩时, 这一步的工作是完全可以不做的。当设计方案中铁屑的用量不足时, 例如称 1.5g 铁屑, 则油污的除去这一工作就是非做不可的了。否则会因为实际参加反应的铁屑不足 1.5g, 却以 1.5g 为标准进行了计算, 导致理论产量偏高, 产率偏低。这个设计方案比设计方案之一虽然要麻烦费事, 好处是可以节约硫酸的用量, 同时让学生有一个这方面的基本操作的练习机会。

(2) 硫酸亚铁稀溶液的配制

在盛有洗净铁屑的锥形瓶中加入 20 mL 的 H₂SO₄(3.0 mol · L⁻¹) 溶液, 放在水域中加热, 直到没有气泡放出, 趁热用布氏漏斗减压抽滤或普通漏斗过滤, 滤液盛于另一 250mL 锥形瓶中, 将残渣洗净后用滤纸吸干后称其重量。

说明: ① 若残渣数量太少就可以不称量甚至不过滤。实际参加反应的铁的物质
的量 $n_{\text{Fe}} = 1.5/56 \text{ mol} = 0.02679 \text{ mol}$ 。(与之对应的所需 (NH₄)₂SO₄ 的质量
= 132 × 0.02679 = 3.54 g 理论上可生成 FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O 晶体的质量
= 392 × 0.02679 = 10.5 g)

② 若残渣数量值得称量, 则实际参加反应的铁的质量 $W = 1.5\text{g} - \text{残渣}$
质量。实际参加反应的铁的物质
的量 $n_{\text{Fe}} = W/56 \text{ mol}$; 假设残渣质量 = 0.3 g,
则 $n_{\text{Fe}} = 1.2/56 \text{ mol} = 0.02143 \text{ mol}$ 。由于酸是过量的, 所以这个数值就是所消耗
的酸的物质的量, 也就是进行产率计算的依据标准——生成 FeSO₄ 的物质的量(与
之对应的所需 (NH₄)₂SO₄ 的物质的量, 所生成的硫酸亚铁铵的物质的量)。

所需 (NH₄)₂SO₄ 的质量 $W = 132 \times 0.02143 = 2.84 \text{ g}$

理论上可生成 FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O 晶体的质量 $W = 392 \times 0.02143 = 8.4 \text{ g}$

以下几个步骤与设计方案一基本相同, 只是 (NH₄)₂SO₄ 的用量不同, 其余不赘

述。

说明：① 本实验课时需用 6 课时，分两次完成。一般同学第一次可以做到配好 FeSO_4 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 硫酸亚铁和硫酸铵混合溶液，也有的同学可以进一步做到对该溶液加热浓缩，浓缩过的溶液经一个较长时间的静置，可以获得较大颗粒的晶体，在这种情况下制得的晶体其纯度是相当高的，一定是一级产品，而在快速加热后获得的晶体则颗粒较小，是微晶体，所含杂质也较多。经一周静置获得大颗粒晶体的同学，应首先将大颗粒晶体取出，然后再对母液进行水浴加热处理，产品鉴定只对这一部分微晶体产品进行就可以了，对大颗粒晶体不用进行比色分析。

② 同学应对实验中可能出现的问题有充分的准备。对影响产品质量数量的因素要有充分的认识。当产品质量太差或产率太低时，要能够找到原因，可能时要予以补做或修正。

③ 实验总体时间长，碱洗、反应、蒸发浓缩等所用时间都很漫长，同学要有思想准备，要有耐心，要集中注意力，对有些可以交叉的步骤要合理安排，以最大限度的利用上课时间。

1. 教学基本要求

- (1) 根据有关原理及数据设计并制备复盐硫酸亚铁铵；
- (2) 进一步掌握水浴加热、溶解、过滤、蒸发、结晶等基本操作；
- (3) 了解检验产品中杂质含量的一种方法——目视比色法。

2. 教学内容

- (1) 复盐硫酸亚铁铵的性质和用途；
- (2) 复盐硫酸亚铁铵的制备原理；
- (3) 检验产品中杂质含量的目视比色法的原理及操作；
- (4) 方案设计及注意事项、实验成败的关键；
- (5) 水浴加热、溶解、过滤、蒸发、结晶等基本操作。

实验七 资源的循环利用—从实验废料制备铬黄颜料

一. 实验目的

1. 培养学生环境保护责任感和资源要循环利用的科学发展观；
2. 要求学生自己检索资料、设计方案（包括原理、实验步骤、所用仪器、试剂、

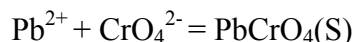
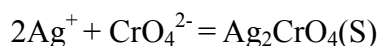
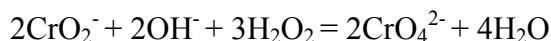
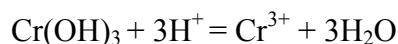
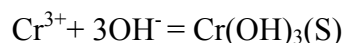
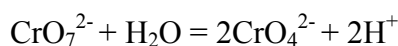
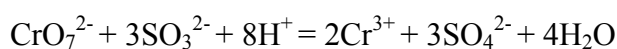
材料等), 互相讨论, 教师审阅后, 独立完成该实验, 制出产品、分析结果, 写出实验报告;

3. 通过以上过程, 巩固所学的基本操作、实验方法、技能技巧等实验知识, 从而培养学生的创新能力、科学研究方法等综合素质。

二. 实验原理

铬是第一类污染物, 总铬的排放浓度为 1.0mg/L, 六价铬为 0.5mg/L (GB8987-88)。六价铬易导致肺癌、鼻咽癌等癌症, 对人体的健康有极大的危害。

无机化学实验中有多种形态的含铬废物的产生, 主要来源于以下化学反应:



通过处理以上废弃物, 使之生成难溶的黄色铬酸铅沉淀, 按照颜料的要求, 加工成铬黄颜料, 同时使二次废水达到排放要求。

三. 仪器和药品

1. 仪器:

GBC932AA 型原子吸收分光光度计, 766-3 型远红外快速干燥箱、4 号玻璃砂芯坩埚、吸滤装置、干燥器、坩埚钳、移液管(25mL)、滴定管 (50mL)。

2. 药品:

硫酸亚铁铵标准溶液 0.05mol/L (由准备室标定)

二苯胺磺酸钠(0.2%水溶液)、NaOH(6mol/L)、HAC(6mol/L)、HNO₃(6mol/L)、Pb(NO₃)₂(0.03mol/L)、H₂O₂ (3%)、Na₂S (0.1mol/L)、NaCl(0.1mol/L)。

四. 实验内容

1. 分析测试废物中的铬含量——硫酸亚铁铵容量法

实验回收的废物由废液和废渣组成。首先离心分离, 然后对废液和废渣中的铬分别处理。

(1) 废液中铬的处理。废液中既含有三价铬，也含有六价铬，必须把三价铬转化成六价铬。

用移液管移取 25mL 废液，倒入 150mL 烧杯中，逐滴加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ ，使溶液刚产生混浊，再过量 20~25 滴，直至澄清。逐滴加入 15mL 3% H_2O_2 溶液，盖上表面器，小心加热防爆沸，当溶液变为亮黄色时，再煮沸 15-20 分钟，务必赶尽剩余的 H_2O_2 ，按以上操作，处理其余的废液得溶液 A，备用。

(2) 废渣的处理。将废渣用尽量少的 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$ 溶液，加热至 $70\text{-}80^\circ\text{C}$ ，滴加 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaCl}$ 至 Ag^+ 沉淀完全，趁热用布氏漏斗过滤。滤渣得 AgCl ，用于回收银，同时得滤液 B。

(3) 合并溶液 A 和滤液 B，得混合液 C。

2. 铬黄颜料的制备

(1) 铬黄颜料的晶型要求

铬酸铅只有以一定的晶型沉淀出来，才具有颜料的性能。在制备过程中，稳定晶型，控制晶体粒度，降低酸溶性铅含量，是铬黄颜料生产工艺的三大关键。中铬黄在沉淀过程中最初形成的是斜方晶体，由于温度的升高和系统中维持铬酸根离子的过剩而转化为所需的单斜晶体，只有这种晶型中才会使中铬黄呈现浅红相黄色。

(2) 混合液 C 中铬含量的测定（由实验准备室测定）

混合液 C 中铬含量的测定，用硫酸亚铁铵容量法，以二苯胺磺酸钠为指示剂，滴定至试液变紫色的为终点，计算出铬含量。

(3) 制备

调整铬酸溶液浓度为 $0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。用移液管取试液 50ml 于小烧杯中，逐滴加入 $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HAc}$ 溶液，使试液从亮黄色转变为橙色，再多加 7-8 滴。在沸腾情况下，逐滴加入 50ml $0.03\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。注意： $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 溶液加入的速度开始要慢一些，始终保持反应在微沸状态，否则会使 PbCrO_4 沉淀颗粒太小而穿过玻璃砂芯造成实验失败。检验沉淀完全，并多加几滴 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ，继续微沸 5 分钟。

先用倾泻法过滤，沉淀用热水洗涤数次，然后转移到玻璃砂芯坩埚中，抽干后^[1]，将玻璃砂芯坩埚放入 120°C 烘箱中干燥一小时，转移入干燥器中冷却后称重。玻璃砂芯坩埚，应预先洗净放入 120°C 烘箱烘干 1 小时，放入干燥器中冷却后，然后用分析天平称重。计算产率并分析讨论。

思考题

1. 本实验的主要意义何在？
2. 在什么条件下，使 Cr(III)离子氧化成 Cr(VI) 铬酸盐？
3. 为什么必须将剩余的氧化剂 H_2O_2 全部赶走？
4. 制备铬黄颜料的三个关键工艺条件是什么？

[注] 最后的废水用GBC932AA型原子吸收光光计测定铅，符合排放标准后排放，若不符合标准，向滤液中加 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}$ 溶液使铅沉淀完全后排放。