

基础化学实验



基础化学实验中心

山东省省级实验教学示范中心





基础化学实验

——三草酸合铁(III)酸钾的合成及组成测定

- 1、三草酸合铁(III)酸钾合成
- 2、三草酸合铁(III)酸钾组成测定
——高锰酸钾滴定法

一、实验目的



学习制备三草酸合铁(III)酸钾的基本原理和操作方法。

1

2

掌握高锰酸钾法测定铁及草酸根含量的方法和原理。

**综合训练无机合成、滴定分析的基本操作，
掌握确定化合物组成的原理和方法**

3

二、实验原理

01

制备三草酸合铁(III)酸钾

02

产物组成的定性分析

03

产物组成的定量分析

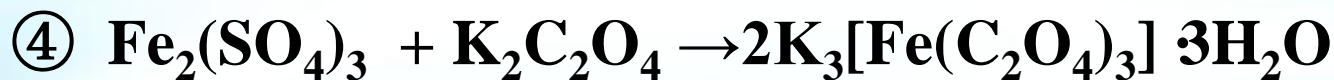
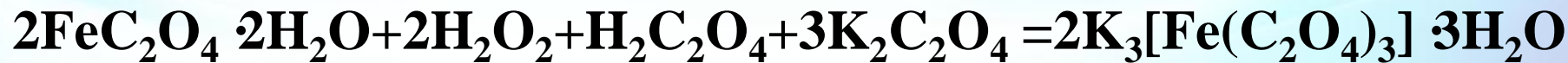
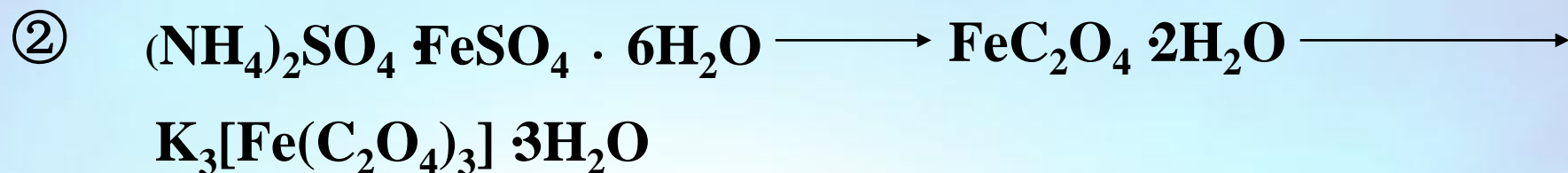
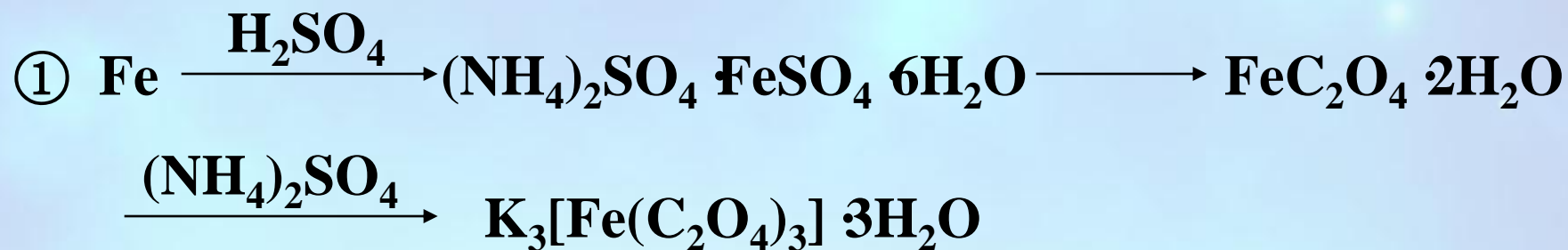
1) 结晶水的测定

2) Fe^{3+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的测定

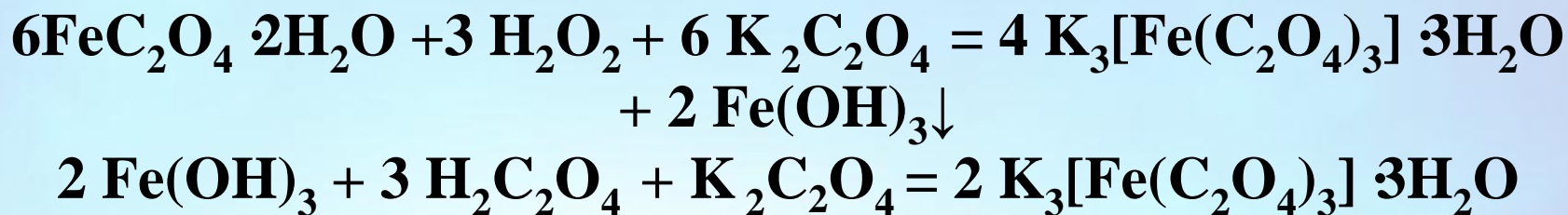
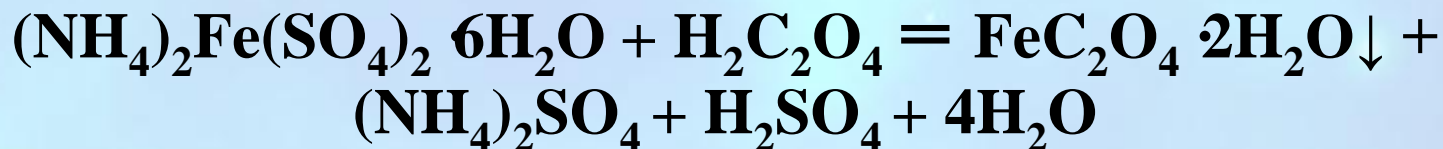
测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，测定 Fe^{3+} ， K^+ 含量的测定

二、实验原理

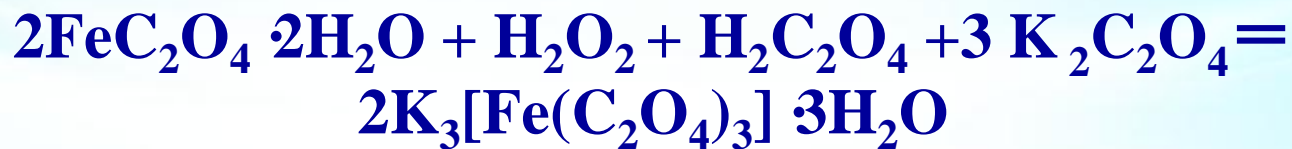
1. 制备三草酸合铁(III)酸钾



二、实验原理



后两步反应的总反应为



加乙醇，放置即可析出产物的结晶。

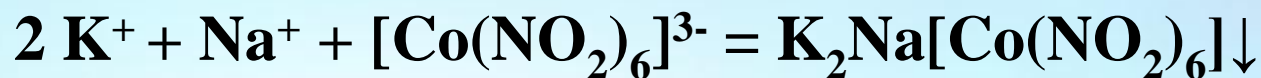


二、实验原理

2. 产物组成的定性分析

K^+ 与 $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 在中性或醋酸介质中，生成亮黄色的

$K_2Na[Co(NO_2)_6]$ 沉淀。反应为：



Fe^{3+} 与 $KSCN$ 反应生成血红色 $Fe(SNC)_n^{3-n}$ ， $C_2O_4^{2-}$ 与 Ca^{2+} 生

成白色沉淀 CaC_2O_4 ，可以判断 Fe^{3+} 、 $C_2O_4^{2-}$ 处于配合的内界

还是外界。



二、实验原理

3. 产物组成的定量分析

(1) 结晶水的测定

由于产物在 110°C 下烘1 h以上即可失去全部的结晶水，所以可以利用重量分析法测定结晶水的含量。

(2) Fe^{3+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的测定

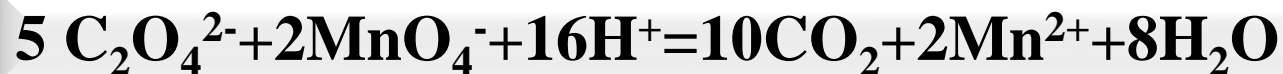
用 KMnO_4 法测定 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量，并确定 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配位比。



二、实验原理

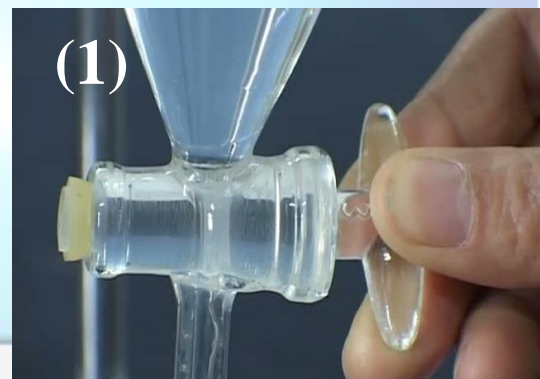
(2) Fe^{3+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的测定

① 测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$:



滴定条件: {
酸性介质
温度 $75 \sim 85^\circ\text{C}$
加入 MnSO_4 滴定液

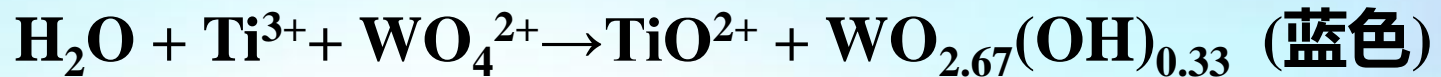
$$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} c_{\text{MnO}_4^-} \cdot \bar{V}_{\text{MnO}_4^-} \times 10^{-3}$$



二、实验原理

② 测定 Fe^{3+} ：

SnCl_2 - TiCl_3 联合还原法，先将 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} ，再用 KMnO_4 标准溶液滴定。



加水稀释后：



二、实验原理

滴定：在酸性介质中，用 KMnO_4 标准溶液滴定试液中 Fe^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 总量，根据 KMnO_4 标准溶液的消耗量($V_{\text{MnO}_4^-}$ (2))和测定 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 时消耗的 KMnO_4 标准溶液的量($V_{\text{MnO}_4^-}$ (1))，可计算出 Fe^{3+} 的含量。

滴定反应式： $5\text{Fe}^{2+} + \text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ = 5\text{Fe}^{3+} + \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$

$$n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{5}{2} c_{\text{MnO}_4^-} \bar{V}_{\text{MnO}_4^-}(1) \times 10^{-3}$$

$$n_{\text{Fe}^{3+}} = 5c_{\text{MnO}_4^-} (\bar{V}_{\text{MnO}_4^-}(2) - \bar{V}_{\text{MnO}_4^-}(1)) \times 10^{-3}$$

最后，根据 $n_{\text{Fe}^{3+}} : n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{w_{\text{Fe}^{3+}}}{55.8} : \frac{w_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}{88.0}$ 可确定 Fe^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配合比。



二、实验原理


③ K^+ 含量的测定

由测得的 H_2O 、 $Fe(III)$ 和 $C_2O_4^{2-}$ 的含量可计算出 K^+ 的含量。



三、实验步骤

1. 三草酸合铁(III)酸钾的制备
(1) 制备 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (2) 氧化 (3) 生成配合物



2. 产品组成的定性分析
(1) K^+ 的鉴定 (2) Fe^{3+} 的鉴定 (3) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的鉴定

3. 产品组成的定量分析

(1) 水分的测定

(2) Fe^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配位比测定

试液的配制； $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的测定； Fe^{3+} 的测定

(3) K^+ 含量的测定

三、实验步骤

1. 三草酸合铁(III)酸钾的制备

(1) 制备 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

- 称取5.0 g自制的 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体于100 mL烧杯中
- 加入40 mL去离子水和5~6滴 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液
- 加热使其溶解
- 向此溶液中加入2.0 g $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体
- 在不断搅拌下加热至沸，析出 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 黄色沉淀
- 静置，尽量使沉淀沉降，倾出上清液
- 在沉淀上加入约20 mL去离子水
- 搅拌并温热洗涤沉淀，静置后倾出上清液
- 再洗涤沉淀2次，以除去可溶性杂质
- 最后尽可能倾净清液



三、实验步骤

1. 三草酸合铁(III)酸钾的制备

(2) 氧化:



在上述沉淀中，加入15 mL去离子水得到悬浊液

边搅拌边加入3.5 g $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 固体，

置水浴中加热至 40°C

在不断搅拌并维持溶液温度约 40°C 下

滴加完后，加热溶液至沸以除去过量的 H_2O_2
(加热时间不宜过久)

三、实验步骤

1. 三草酸合铁(III)酸钾的制备

(3) 生成配合物:

保持上述溶液 75°C 左右近沸状态，分批慢慢加入 $1.0\sim 1.2\text{ g}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体至体系呈翠绿色透明溶液。

若溶液略带黄色，应继续缓慢加入少量 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，使溶液呈翠绿色，溶液体积应控制在 $25\sim 30\text{ mL}$

测量溶液 pH，若 pH 小于 3.0，应滴加 1:1 氨水，使溶液 pH 保持在 3.0~3.5。

若有混浊现象可趁热将溶液过滤，滤液于小烧杯中。

溶液冷却放置过夜，待析出晶体后用倾析法分离出晶体，在滤纸上吸干，称重并计算产率，将晶体置于暗处避光保存。

三、实验步骤

2. 产品组成的定性分析

(1) K^+ 的鉴定:

在试管中加入少量产物，用去离子水溶解，加入 1.0 mL $Na_3[Co(NO_2)_6]$ 溶液，放置片刻，观察现象。

(2) Fe^{3+} 的鉴定:

在试管中加入少量产物，用去离子水溶解。另取一只试管，加入少量 $FeCl_3$ 溶液。各加入2滴 $0.1 \text{ mol L}^{-1} KSCN$ 溶液，观察现象。在装产物的试管中加入3滴 $2.0 \text{ mol L}^{-1} H_2SO_4$ 溶液，再观察溶液颜色的变化，解释实验现象。



三、实验步骤

2. 产品组成的定性分析

(3) $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的鉴定:

在试管中加入少量产物，用去离子水溶解。另取一只试管，加入少量 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 溶液。各加入2滴 $0.5 \text{ mol L}^{-1}\text{CaCl}_2$ 溶液，观察现象。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

(1) 水分的测定

准确称取0.5~0.6 g自制的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体于已恒重的坩埚中，放入烘箱在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥1 h，放入干燥器中冷却至室温，称量。再在 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥20 min，再冷却，称量。直至恒重。根据称量结果，计算每克无水化合物所对应的含结晶水的物质的量。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

(2) Fe^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配位比测定

① 试液的配制

- 称取自制产品约2 g于称量瓶中，放入烘箱于 110°C 干燥1.5~2 h，放入干燥器内冷却。
- 称取已干燥的 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 晶体 1~1.5 g于小烧杯中，加去离子水溶解，定量转移至250 mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

(2) Fe^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配位比测定

② $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的测定:

● 从上述容量瓶中吸取3份25.00 mL试液分别置于锥形瓶中，加入5 mL MnSO_4 滴定液及5 mL $1 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液，加热至75~85℃，用 $0.01 \text{ mol L}^{-1} \text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定至微红色，且0.5 min不褪色即为终点。记下 KMnO_4 体积并计算的含量。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

(2) Fe^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配位比测定

③ Fe^{3+} 的测定:

- 从上述容量瓶中吸取3份25.00 mL试液分别置于锥形瓶中，加入10 mL 6 mol L^{-1} HCl溶液，加热至 $75\sim 85^\circ\text{C}$ （此时溶液为**深黄色**），
- 然后**趁热**滴加5% SnCl_2 溶液至**淡黄色**（注意不要过量），此时大部分 Fe^{3+} 已被还原为 Fe^{2+} ，
- 继续加入1 mL 2.5% Na_2WO_4 溶液，滴加6% TiCl_3 溶液，使溶液出现**蓝色**，再过量一滴，以保证溶液中 Fe^{3+} 完全被还原。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

(2) Fe^{3+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配位比测定

③ Fe^{3+} 的测定:

- 加入0.4% CuSO_4 溶液2滴（作催化剂），加水20 mL，冷却振荡直至蓝色褪去，以确保过量的 TiCl_3 氧化完全。
- Fe^{3+} 还原后，加入 MnSO_4 滴定液10 mL，用 0.01 mol L^{-1} KMnO_4 标准溶液滴定约4 mL后，加热溶液至 $75\sim 85^\circ\text{C}$ ，随后继续滴定至溶液呈微红色，且0.5 min不褪色即为终点。记下消耗 KMnO_4 体积并计算 Fe^{3+} 的含量。数据填入表7.5。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

(3) K^+ 含量的测定:

根据 (1)、(2) 测定结果, 计算出 K^+ 的含量。



四、实验数据记录与处理

1. 计算 $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 的产率。

2. 计算 Fe^{3+} 与 $C_2O_4^{2-}$ 的配位比。

根据

$$n_{Fe^{3+}} : n_{C_2O_4^{2-}} = \frac{\bar{V}_{MnO_4^- (1)}}{2(\bar{V}_{MnO_4^- (2)} - \bar{V}_{MnO_4^- (1)})}$$

求出

$$n_{C_2O_4^{2-}} : n_{Fe^{3+}}$$

3. 计算出三草酸合铁(III)酸钾中结晶水的数目。

4. 写出自制三草酸合铁(III)酸钾的分子式。



四、实验数据记录与处理

表1 $n_{\text{Fe}^{3+}} : n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$ 的测定

实验编号	I	II	III
$m(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O})/\text{g}$			
$c_{(\text{KMnO}_4)}/\text{mol L}^{-1}$			
$V_{(\text{KMnO}_4)}$ 终读数/mL			
$V_{(\text{KMnO}_4)}$ 初读数/mL			
$V_{1(\text{KMnO}_4)}/\text{mL}$			
$V_{1(\text{KMnO}_4)}/\text{mL}$			
$V_{(\text{KMnO}_4)}$ 终读数/mL			
$V_{(\text{KMnO}_4)}$ 初读数/mL			
$V_{2(\text{KMnO}_4)}/\text{mL}$			
$V_{2(\text{KMnO}_4)}/\text{mL}$			
$n_{\text{Fe}^{3+}} : n_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}$			

五、注意事项

- 1.测 Fe^{2+} ，滴加 SnCl_2 应慢且振摇，不宜过量；
- 2.滴加 TiCl_3 必须振摇且过量一滴；
- 3.除Ti(III)时应加水稀释；
- 4.加入 MnSO_4 滴定液；
- 5.酸度：强酸性介质，否则 MnO_2 生成；
- 6.温度： $60^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$ ；
- 7.第一滴 KMnO_4 不褪色，不能滴加第二滴，滴定速率慢、快、慢；
8. KMnO_4 不应沿瓶壁流下；
- 9.读数的方法；
- 10.注意卫生。

谢谢

！

