

# 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

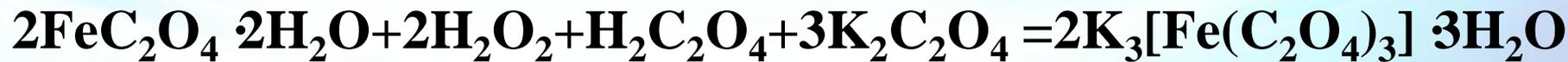
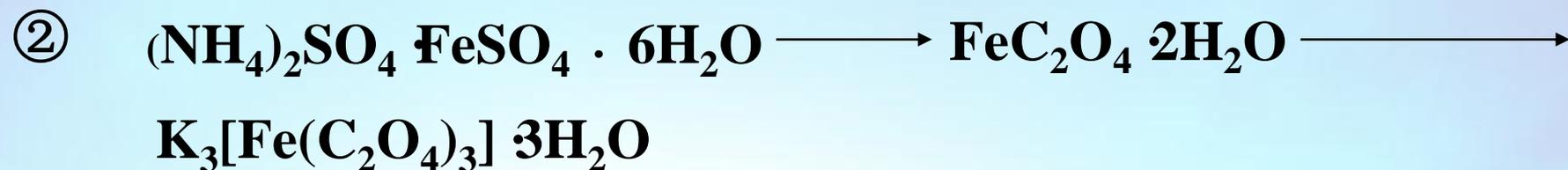
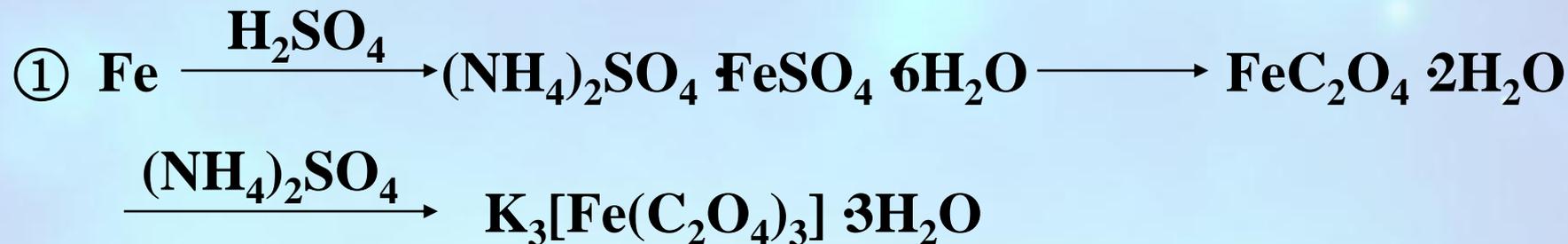
1) 结晶水的测定

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

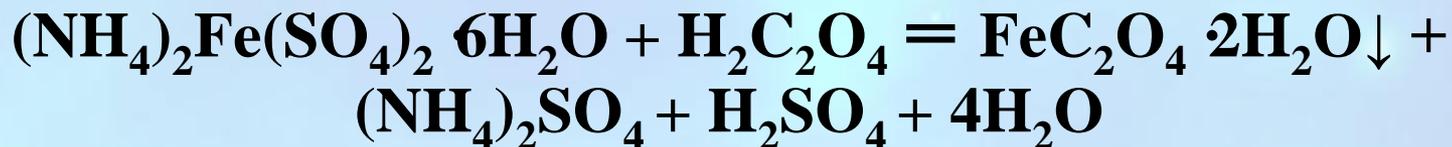
测定  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ，测定  $\text{Fe}^{3+}$ ， $\text{K}^+$  含量的测定

## 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。

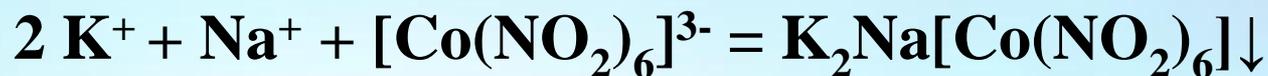


## 二、实验原理

### 2. 产物组成的定性分析

$\text{K}^+$  与  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  在中性或醋酸介质中，生成亮黄色的

$\text{K}_2\text{Na}[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$  沉淀。反应为：



$\text{Fe}^{3+}$  与  $\text{KSCN}$  反应生成血红色  $\text{Fe}(\text{SNC})_n^{3-n}$ ， $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  与  $\text{Ca}^{2+}$  生

成白色沉淀  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ ，可以判断  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  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 $110^{\circ}\text{C}$ 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) $\text{Fe}^{3+}$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量的测定

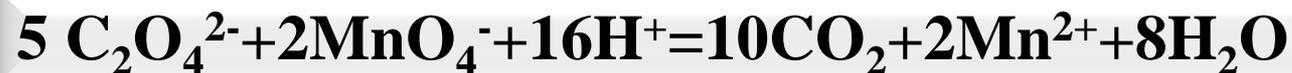
用 $\text{KMnO}_4$ 法测定 $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 含量，并确定 $\text{Fe}(\text{III})$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的配位比。



## 二、实验原理

### (2) $\text{Fe}^{3+}$ 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  $\text{MnSO}_4$  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 $\text{Fe}^{3+}$ ：

$\text{SnCl}_2$ - $\text{TiCl}_3$ 联合还原法，先将 $\text{Fe}^{3+}$ 还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ，再用 $\text{KMnO}_4$ 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 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液滴定试液中 $\text{Fe}^{2+}$ 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 总量，根据 $\text{KMnO}_4$ 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 $\text{KMnO}_4$ 标准溶液的量( $V_{\text{MnO}_4^-}$ (1))，可计算出 $\text{Fe}^{3+}$ 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 $\text{Fe}^{3+}$ 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)  $\text{K}^+$ 的鉴定 (2)  $\text{Fe}^{3+}$ 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)  $\text{Fe}^{3+}$ 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； $\text{Fe}^{3+}$ 的测定

(3)  $\text{K}^+$ 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 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ :

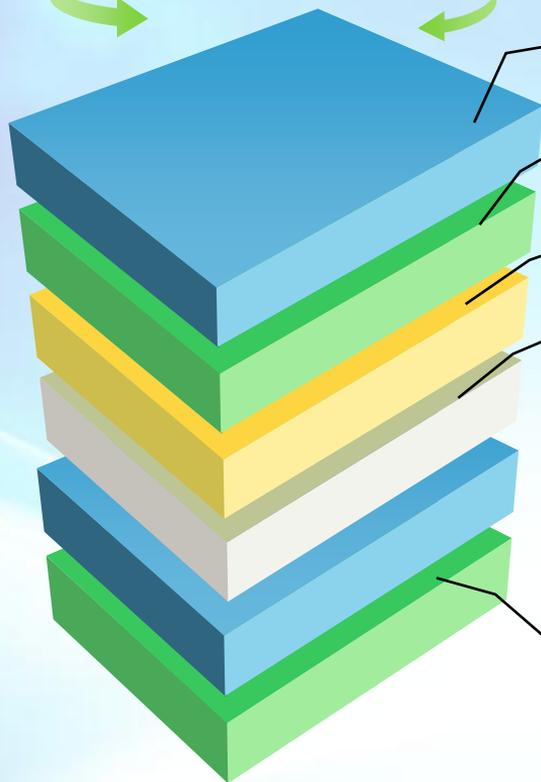
- 称取5.0 g自制的 $(\text{NH}_4)_2 \text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体于100 mL烧杯中
- 加入40 mL去离子水和5~6滴 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液
- 加热使其溶解
- 向此溶液中加入2.0 g  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体
- 在不断搅拌下加热至沸，析出 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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  $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$  固体，

置水浴中加热至40℃

在不断搅拌并维持溶液温度约40℃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  $75^{\circ}\text{C}$  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 °C干燥1 h，放入干燥器中冷却至室温，称量。再在110°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) $\text{Fe}^{3+}$ 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 $110^\circ\text{C}$ 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) $\text{Fe}^{3+}$ 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  $\text{MnSO}_4$ 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 $\text{KMnO}_4$ 体积并计算的含量。



# 三、实验步骤

## 3. 产品组成的定量分析

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

#### ③ $\text{Fe}^{3+}$ 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  $6 \text{ mol L}^{-1}$  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%  $\text{SnCl}_2$ 溶液至**淡黄色**（注意不要过量），此时大部分 $\text{Fe}^{3+}$ 已被还原为 $\text{Fe}^{2+}$ ，
- 继续加入1 mL 2.5%  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液，滴加6%  $\text{TiCl}_3$ 溶液，使溶液出现**蓝色**，再过量一滴，以保证溶液中 $\text{Fe}^{3+}$ 完全被还原。



# 三、实验步骤

## 3. 产品组成的定量分析

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

#### ③ $\text{Fe}^{3+}$ 的测定:

- 加入0.4%  $\text{CuSO}_4$ 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 $\text{TiCl}_3$ 氧化完全。
- $\text{Fe}^{3+}$ 还原后，加入 $\text{MnSO}_4$ 滴定液10 mL，用 $0.01 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{KMnO}_4$ 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 $\text{KMnO}_4$ 体积并计算 $\text{Fe}^{3+}$ 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

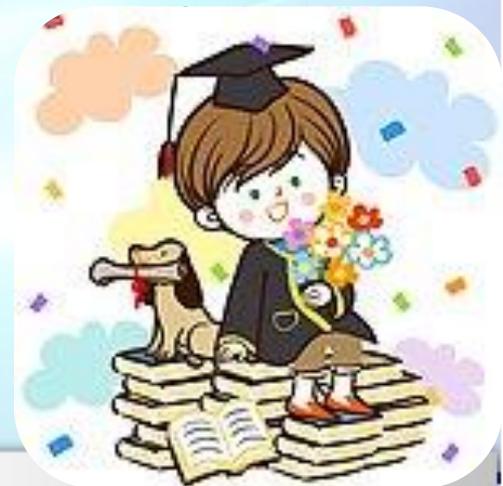
$$n_{Fe^{3+}} : n_{C_2O_4^{2-}} = \frac{\bar{V}_{MnO_4^- (1)}}{2(\bar{V}_{MnO_4^- (2)} - \bar{V}_{MnO_4^- (1)})}$$

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 $\text{Fe}^{2+}$ ，滴加 $\text{SnCl}_2$ 应慢且振摇，不宜过量；
- 2.滴加 $\text{TiCl}_3$ 必须振摇且过量一滴；
- 3.除Ti (III) 时应加水稀释；
- 4.加入 $\text{MnSO}_4$ 滴定液；
- 5.酸度：强酸性介质，否则 $\text{MnO}_2$ 生成；
- 6.温度： $60^\circ\text{C} < T < 90^\circ\text{C}$ ；
- 7.第一滴 $\text{KMnO}_4$ 不褪色，不能滴加第二滴，滴定速率慢、快、慢；
8. $\text{KMnO}_4$ 不应沿瓶壁流下；
- 9.读数的方法；
- 10.注意卫生。

谢谢

！

