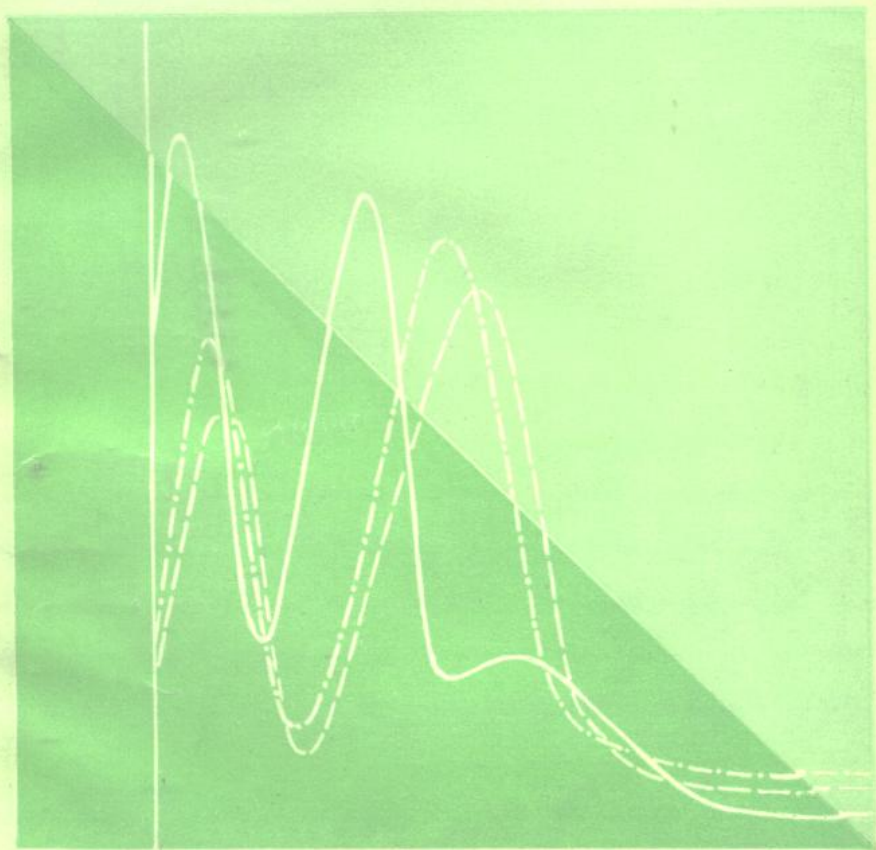


中级无机化学实验

南开大学化学系中级无机化学实验编写组 编



南开大学出版社

4,2057
390

中级无机化学实验

南开大学化学系中级无机化学实验编写组 编

南开大学出版社

中级无机化学实验

南开大学化学系中级无机化学实验编写组 编

南开大学出版社出版

(天津八里台南开大学校内)

邮编 300071 电话 3508542

新华书店天津发行所发行

天津宝坻第二印刷厂印刷

1995年12月第1版 1995年12月第1次印刷

开本:850×1168 1/32 印张:10.75

字数:265千 印数:1 1000

ISBN 7-310-00865-0
O·94 定价:11.00元

内 容 简 介

本书分实验和附录两大部分。共三十三个实验。内容包括合成实验、分离实验、性质实验、配合物生成常数的测定,动力学常数的测定,反应机理的研究、组成的确定和结构的研究。书后附有仪器的使用说明和常用数据表。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学系高年级学生和研究生的实验教材,并可供化学工作者参考。

前 言

由于各学科的深入发展和学科间的互相渗透,现代无机化学的研究领域已远远超出了纯无机化学的范围,高等院校无机化学专业的教学内容也随之不断更新和日益丰富。为适应发展的需要,我们编写了这册《中级无机化学实验》。

本书以无机合成化学、配位化学和无机物研究法作为主要内容。在选材上,既尽可能多地编入反映现代无机化学进展的实验,以利学生对现代无机化学基础理论理解的深化,并掌握无机物的现代研究方法及其实验技术;又适当编入了相当数量的基本实验,以顺应我国一些高等院校目前的实际情况。我们相信,学生通过本书内容的实践,在分析问题和解决问题的能力、独立工作能力以及进行化学研究的能力上,当有较大的提高。同时也希望,本书的编排能为使用者在内容选择上提供较大的回旋之地。

本书共编入 33 个实验。内容包括:(1)合成实验;(2)分离实验;(3)性质实验;(4)配合物生成常数的测定;(5)动力学常数的测定;(6)反应机理的研究;(7)组成的确定和(8)结构的研究。每个实验都列有参考资料。书后附有常用数据表和仪器的使用说明。所用单位均为我国法定计量单位。全部实验都经过反复校验,并曾与有关兄弟院校广泛交流。它可作为综合性大学和高等师范大学无机化学专业的大学生及研究生的实验教材,也可作为有关院校和从事化学研究者的参考书。

本书由只秉文、刘占泉、张若桦、邵品西、陈敬堂、桂明德、郭德威、臧强石、樊春梅(以姓氏笔画为序)编成。于丽华、白令君、张泽民、周志芬、姚心侃、黄泽长、鲁建义、曹桂荣(以姓氏笔画为序)也参加了本书部分实验的编写工作。书稿统一由邵品西教授审定。

43503

在本书的编写过程中,始终得到中国科学院院士申泮文教授的关怀和大力扶持,在此,我们表示衷心的感谢。对闫世平热情为本书收集一些国外资料,对曾给予编者以关心和帮助的同事们,也一并致以谢意。

我们期望本书能为繁荣高等教育事业和促进高等院校实验教学的发展添砖加瓦,但限于水平,书中难免有不妥和错误之处,祈请专家和广大读者不吝指正。

编 者

目 录

实验部分

实验一	氯化锂的合成	(2)
实验二	单硫化铈的合成	(8)
实验三	无水三氯化铬的合成	(16)
实验四	四氯化钛的合成及提纯	(22)
实验五	离子交换法制备仲钨酸铵和三氧化钨	(28)
实验六	双(环戊二烯基)合铁的合成	(36)
实验七	四羧基双(η^5 -环戊二烯基)二铁(I)的制备	(41)
实验八	钴(III)-亚氨基二乙酸配合物的制备及其几何异构体的鉴别	(45)
实验九	二氯化一氯五氨合钴(III)配合物的制备及其组成的测定	(51)
实验十	d -[Co(phen) ₃] ³⁺ 的制备及其旋光度的测定	(58)
实验十一	载氧体模拟化合物的制备及其可逆载氧作用	(67)
实验十二	N,N'-二乙基二硫代氨基甲酸铁(III)和钴(III)配合物的合成及结构	(75)
实验十三	钴的大环配合物的合成及性质研究	(80)
实验十四	反相萃取色谱法分离钨和钽	(86)
实验十五	磷酸三丁酯(TBP)萃取硫氰酸钽的机理	(92)
实验十六	离子选择电极测定 Cu(II)与 <i>l</i> - α -天门冬酰胺在溶液中的配合平衡常数	(99)
实验十七	pH 法测定 [Ni(H ₂ NCH ₂ CO ₂) _n] ⁽²⁻ⁿ⁾⁺ 配合物逐级稳定常数	(110)
实验十八	pH 滴定曲线法测定 Cu(II)- <i>l</i> -丙氨酸配合物的稳定常数	(123)

实验十九	气相色谱法研究三(2,4-戊二酮基)合铬(Ⅲ)的 溴代反应	(132)
实验二十	高效液相色谱法研究配合物的配体交换反应动力学和 热力学关系	(138)
实验二十一	抑制剂、温度及 pH 对酪氨酸酶活性的影响	(147)
实验二十二	单板计算机对化学过程的实时检测	(156)
实验二十三	$d-d$ 光谱参数的测定	(165)
实验二十四	光谱化学序列的测定	(170)
实验二十五	配合物中含氧酸根的红外光谱分析	(174)
实验二十六	磁化率的测定	(182)
实验二十七	由磁化率的测量测定四配位镍(Ⅱ)配合物的 构型平衡	(191)
实验二十八	$\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TBP}$ 配合物的 ^1H NMR 波谱测定	(197)
实验二十九	铜(Ⅰ)配合物和自由基的电子自旋共振谱 (ESR)分析	(204)
实验三十	穆斯堡尔谱测定铁盐混合物中铁的含量和性质	(211)
实验三十一	热分析方法研究草酸钡的热分解过程	(218)
实验三十二	粉末晶体的 X 射线衍射图及其应用——物相定性 分析、指标化及晶胞参数测定	(227)
实验三十三	水盐体系的研究—— $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 三元体系	(236)

附录部分

1. 仪器的基本结构和操作	(243)
1.1 岛津 IR-408 型红外光谱仪	(243)
1.2 岛津 UV-240 型分光光度计	(247)
1.3 JES-FEIXG 型电子自旋共振谱仪	(255)
1.4 JNM-PMX 60 型 ^1H 核磁共振谱仪	(258)
1.5 D/MAX-RA 型 X 射线衍射仪	(264)
1.6 单板计算机检测系统及汇编语言源程序的编制	(270)
1.7 岛津 LC-4A 型高效液相色谱仪	(277)
1.8 MS-500 型穆斯堡尔谱仪	(282)

1.9.4.1 型示差精密热天平	(286)
1.10 岛津 GC-9A 型气相色谱仪和 C-R3A 色谱数据处理机	(296)
2. 常用数据表	(302)
2.1 元素原子量表	(302)
2.2 不同温度下水的饱和蒸汽压	(305)
2.3 常用热电偶的规范和校正物的相变温度	(307)
2.4 常用萃取剂和稀释剂的物理性质	(309)
2.5 国产离子交换树脂的名称、型号及主要性能	(314)
2.6 离子和配体的反磁性	(316)
2.7 摩尔(原子)磁化率和结构磁化率	(320)
2.8 常用基团和化学键的红外吸收特征频率	(321)
3. 其它	(324)
3.1 粉末衍射卡(Powder Diffraction File, JCPDS)简介	(324)
3.2 粉末衍射卡(PDF)检索手册简介	(327)
3.3 pH1~13 缓冲溶液的配制	(330)

实 验 部 分

实验一 氢化锂的合成

一、实验目的

1. 了解碱金属氢化物合成的一般方法；
2. 掌握高温常压氢化反应的实验知识和一些无水操作技术。

二、基本原理

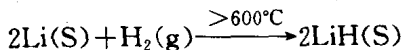
碱金属氢化物是具有负氢离子(H^-)的离子型化合物。它们通常是用碱金属与氢气在高温下直接反应制备。

氢化锂 LiH 为玻璃状无色透明固体,但不纯的产物呈灰色或蓝色,面心立方晶格,熔点 $692 \pm 2^\circ\text{C}$,密度 $0.772\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。遇光迅速变成灰色。常温下在干燥空气中稳定,但对水非常敏感,与水作用即迅速分解生成氢氧化锂和氢气,同时放出大量的热。因此粉末状氢化锂在高温空气可能因分解热而自燃。与醇也能发生类似的反应,生成醇化锂和氢气,但反应要缓和得多。所以处理粉末状氢化锂时,保持干燥的环境是十分必要的。

氢化锂微溶于乙醚和类似的溶剂中,它可用于有机还原反应,同时也是制备其他氢化物如 LiAlH_4 等最方便的试剂。

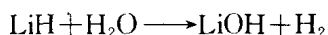
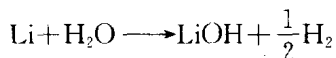
1kg 氢化锂与水作用时,以每分钟 500L 的速度放出氢气 2817L,因此它也可作为方便的氢源。

在高温下,熔融金属锂可与氢气直接化合而产生氢化锂。



基标准生成自由能 $\Delta G_f^\circ = -67.61\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,标准生成热 $\Delta H_f^\circ = -90.56\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。氢化锂产物纯度可用恒压量气法和酸碱滴定法联合测定。

氢化锂及未反应的金属锂与水作用生成氢氧化锂和氢气,其反应式如下:



设样品中 LiH 的摩尔数为 x , Li 的摩尔数为 y , 水解产生氢气的摩尔数为 n_{H_2} , LiOH 的摩尔数为 n_{LiOH} , 则根据反应可得方程:

$$x + \frac{1}{2}y = n_{\text{H}_2} \quad (1-1)$$

$$x + y = n_{\text{LiOH}} \quad (1-2)$$

用量气法测出氢气体积 V_{H_2} , 由气体方程可得:

$$n_{\text{H}_2} = \frac{(P - P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot V_{\text{H}_2}}{R \cdot T} \quad (1-3)$$

式中: P 为测定时的大气压;

$P_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水蒸气的压力;

T 为测定环境的温度;

R 为气体常数;

V_{H_2} 为产生氢气的体积。

用标准酸滴定水解后的溶液可求出 n_{LiOH} :

$$n_{\text{LiOH}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{1000} \quad (1-4)$$

解联立方程式(1-1)、(1-2)可求出 x , 则样品中氢化锂重量百分含量为:

$$\text{LiH}\% = \frac{x \cdot M_{\text{LiH}} \cdot 100}{G} \quad (1-5)$$

式中: G 为样品的重量。

三、仪器和试剂

1. 仪器

合成氢化锂装置(见图 1-1)

恒压量气仪(见图 1-2)

大气压计

干燥箱

铜研钵

2. 试剂

金属锂

乙醚

AR

钢瓶氮气

钢瓶氢气

汞

熔融氯化钙

分子筛

二氧六环

AR

盐酸

AR

甲基橙

四、实验步骤

1. 溶液配制

(1) $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 标准溶液

量取 9mL 浓盐酸, 加入水中稀释至 1L, 用氢氧化钠标准溶液进行标定。

(1) 0.1% 甲基橙指示剂

(3) 5 : 1 二氧六环水溶液

2. LiH 的合成

反应在图 1-1 的装置中进行。钢制的两端具有水冷却外套的反应管, 管口用带橡皮垫的螺纹封盖密封。进气口一端连接氯化钙和分子筛干燥塔及氢气钢瓶。出气口一端和一根高度约 80cm 的内径较细的厚壁玻璃管相连; 玻璃管下端插入作为安全汞封的汞

瓶内,连接汞封。安全瓶及水封并用橡皮管导至室外。

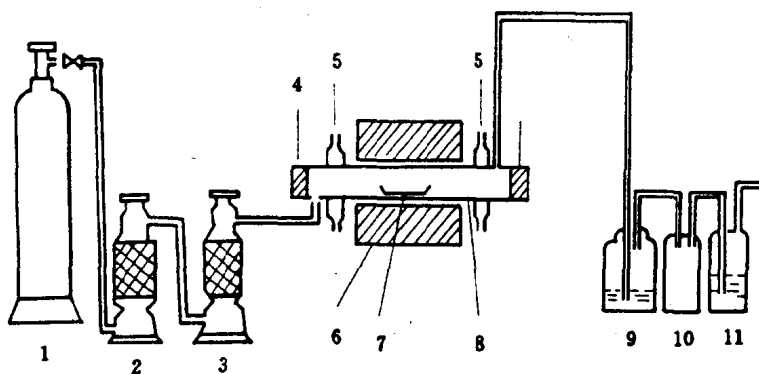


图 1-1 合成氢化锂实验装置图

- | | |
|-----------|-----------|
| 1. 氢气钢瓶 | 2. 氧化钙干燥塔 |
| 3. 分子筛干燥塔 | 4. 螺纹封盖 |
| 5. 水冷却套 | 6. 管式炉 |
| 7. 铁舟 | 8. 反应管 |
| 9. 汞封 | 10. 安全瓶 |
| 11. 水封 | |

用镊子取出一块金属锂,在矿物油中用小刀刮去表面的氧化物,在滤纸上沾去附着的液体,在天平上称取 3~3.5g,于乙醚中略加浸润后,置于事先经过酸洗,并在 800°C 氢化过的洁净铁舟中,迅速将舟推入反应管中部,管口拧紧螺纹封盖使其密封。缓慢通入氢气以置换体系中的空气,用肥皂水检查密封处是否漏气。通氢气片刻后,点燃用排水取气法收集到的尾气,若爆鸣声暗哑,则说明空气已基本排除。通电使反应管加热,当温度到达约 600°C 时,即有吸氢现象(汞封冒泡速度减慢,吸气猛烈时,汞面有可能上升,应及时增大氢气流速以保持体系略呈正压)。在 700~720°C 保温 20min 反应即可完成。随后关闭电源,减低氢气流速至每秒 2~

3 个气泡,使反应管冷却到 50°C 以下,停止供氢,用氮气吹出残余氢气,取出产物,迅速放在干燥箱用研钵捣碎,于磨口瓶中保存。

3. 产品分析

在单臂天平上快速称取氢化锂 $0.09\sim 0.10\text{g}$ 于磨口锥形瓶中,立即塞上塞子。将恒压量气仪(见图 1-2)各液面调节至起始端

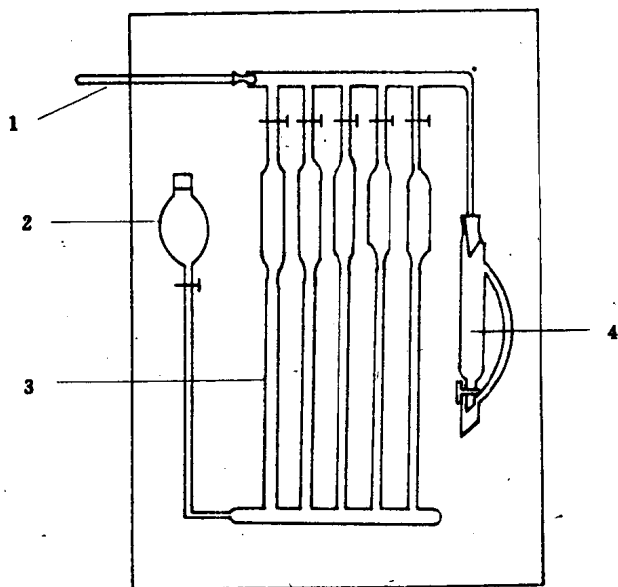


图 1-2 恒压量气仪

- | | |
|--------|---------|
| 1. 温度计 | 2. 水准瓶 |
| 3. 量气管 | 4. 恒压漏斗 |

面,将装有样品的锥形瓶接入仪器,缓慢滴加 5 : 1 二氧六环水溶液,反应完毕后读取产生氢气的体积 V_{H_2} ,溶液用 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准酸滴至甲基橙的变色终点。读取消耗酸的体积 V_{HCl} 将所得数据代入式(1-1)、(1-5)中求解。

五、数据处理

1. 写出 LiH 的产量、产率。
2. 求出 LiH 的纯度。计算方法见式(1-1)~(1-5)。

六、参考资料

- [1] H·F·克留契尼柯夫著,朱传征等译《无机合成》,上海科学技术文献出版社,108(1989)
- [2] 日本化学会编,曹惠民,包文滢,安家驹译,《无机化合物合成手册》,第一卷,化学工业出版社,398(1983)
- [3] 南开大学化学系无机教研组,化学通报,第10期,13(1959)

(只秉文,桂明德)

实验二 单硫化铕的合成

一、实验目的

本实验通过一硫化铕的合成,使学生学会利用气固反应合成无机化合物的一般方法。

二、基本原理

单硫化铕(EuS)是稀土硫化物之一,它是具有 NaCl 型晶格的高分子化合物,有较高的比电阻,它不仅可作为熔点高于 2000°C 的高温半导体材料和居里温度为 18K 的铁磁材料,而且也是制备其他类型铕的硫化物的原料,正因如此,它的制备方法和应用研究引起了广泛的注意和重视。

单硫化铕的制备方法主要有下列五种:

序号	化学反应式
1	$\text{Eu} + \text{S} \longrightarrow \text{EuS}$
2	$\text{Eu}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + 2\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 2\text{EuS} + 2\text{CO}_2 \uparrow + 2\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \uparrow$
3	$\text{Eu}_2(\text{SO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{EuS} + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_2 \uparrow$
4	$\text{EuCl}_2 + \text{S} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{EuS} + 2\text{HCl} \uparrow$
5	$2\text{Eu}_2\text{O}_3 + 6\text{H}_2\text{S} \longrightarrow 4\text{EuS} + 6\text{H}_2\text{O} \uparrow + \text{S}_2 \uparrow$

本实验选用在氢气气氛中用 H_2S 硫化草酸铕的方法制取 EuS,因为:1. 草酸铕是制取铕化合物过程中的中间产品;2. 草酸铕在 620°C 左右分解,生成的 Eu_2O_3 活性好,能在较低的温度和 H_2S 反应生成 EuS。其主要反应历程可能如下: