

无机化学实验

(高年级用)

金若水 邵翠琪 编著

复旦大学出版社

无机化学实验

(高年级用)

金若水
邵翠琪 编

复旦大学出版社

(沪)新登字202号

115.3

4.59

无机化学实验

(高年级用)

金若水 邵翠琪 编

复旦大学出版社出版

(上海国权路 579 号)

新华书店上海发行所发行 复旦大学印刷厂印刷

开本 850×1168 1/32 印张 5.375 插页 0 字数 134,000

1993 年 12 月第 1 版 1993 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—4,000

ISBN7-309-01276-3/O·129

定价: 4.00 元

内 容 提 要

本书是大学高年级学生用的无机化学实验教材，分六章共十一个实验。内容包括 20 种无机化合物的制备，两类无机反应体系动力学性质的考察，以及热分析、循环伏安技术、光化学反应技术、磁天平、红外光谱、紫外-可见光谱和电子自旋共振波谱等现代实验技术在研究无机物性质时的应用。为学生深入学习高等无机化学及其他化学课程打下实验方面的基础。

本书适用于综合性大学本科三年级和选读无机化学的四年级学生，也可供理工大学、高等师范院校相关专业的师生及有关研究人员和工程技术人员参考。

为纪念

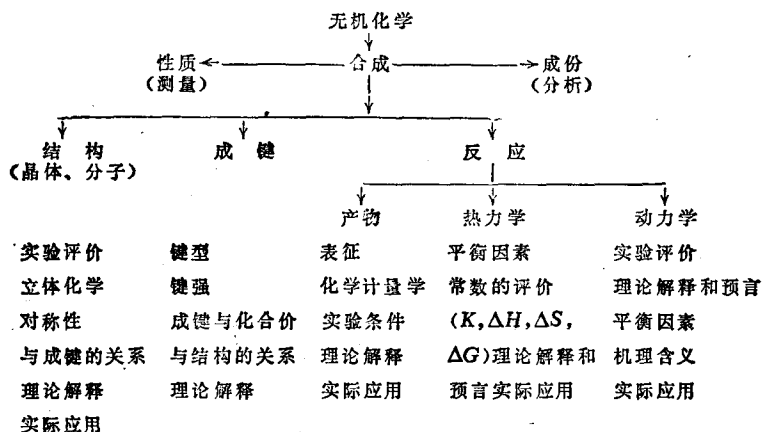
导师执教七十周年暨九十华诞

谨以此书

献给敬爱的顾翼东教授

编 者 的 话

在过去 40 年中, 无机化学的面貌发生了深刻的变化, 研究内容迅速扩展, 除经典配位化学外, 发展出有机金属化学、生物无机化学、分子多面体化学及无机材料化学等许多新兴领域; P 区元素化学的研究亦令人注目。大量现代实验手段的采用, 还有力地促进了对无机化合物的结构、成键和反应动力学的理论研究。1982 年, 美国亚利桑那州州立大学的 T. Moeller 教授在重新修订无机化学教材 *Inorganic Chemistry—a Modern Introduction* 一书时, 对现代无机化学的范围作了如下表解:



化学本质上是一门以实验为基础的学科。由表可见, 现代无机化学所涉及的实验范围也是相当广泛的, 它包括了无机化合物的合成、成份分析、性质测定, 以及无机化合物的结构和反应(产物的表征、热力学和动力学性质)等多方面的实验研究内容, 而且每一方面都要用到大量的现代实验技术和实验设备。要在范

在如此广泛的学科领域里从事研究工作，研究人员除了必须具备必要的理论基础外，还必须在实验技能上训练有素。

从教学的需要出发，要把化学专业的本科生培养成为合格的、知识和技能全面发展的、能从事多方面实际工作的化学研究人才，在高年级为他们开设一门水准稍高的无机化学实验课程也是势在必行。为此，复旦大学化学系从1987年起，把三年级无机化学和无机化学实验课程纳入化学专业本科教学计划。

无机化学实验（三年级）课程是一门基础实验课程。考虑到三年级学生已经受过普通化学、有机化学、分析化学（包括仪器分析）和物理化学等多方面的实验训练。本课程除了继续加强各先行实验课程中有关基本技能的严格训练外，拟把重点放在无机化合物的合成、表征和反应动力学三个方面，使学生接受训练的项目相对集中。希望学生通过本课程的学习，重点解决以下几个问题。

1. 掌握无机化合物制备和合成的基本技术，初步学会在无水无氧条件下进行实验操作的基本技能。
2. 学会使用磁天平、红外光谱仪、紫外-可见分光光度仪、电子自旋共振波谱仪、循环伏安仪、热重及差热分析仪等现代实验设备，并用它们对无机化合物进行表征，及作动力学参数的测量。

开一门课就得有教材。按理说，实验教学的内容要不断更新，也还要有一定的灵活性。一本教材难免有把内容框死的危险。但是从目前教学的实际情况出发，编写一份教材还是有必要的。

编写本教材的指导思想是：宁可少些，但求好些。根据前人成功的经验，我们觉得：一门实验课程，内容不能搞得过于庞杂、实验个数也不宜过多，但每个实验都应使学生受到多方面的训练。同时，一门实验课程不应是单个实验的简单组合，应该从既定的教学目标出发，形成一个体系，使学生通过整门课程，在实验技能上受到连贯性的训练。为此，我们对课程的内容作了一

定的设计,并从大量的资料中选择了本教材采用的十一个实验。选择原则如下。

1. 除动力学部分外,每个实验都必须包含合成与表征两个方面的内容,但工作量不能搞得太大,务必使学生能在教学计划规定的教学时数内从容地完成实验。
2. 实验操作和基本技能的训练项目要相对集中,重要的实验技术要同时安排几个实验里,让学生反复训练。
3. 制备和合成的对象不能过于经典,要有一定的新鲜感,使学生能联系现代无机化学理论(包括结构、成键和动力学理论)对实验结果进行分析和思考。

根据总体设想,通过十一个实验在合成和测试技术上进行系统训练的项目,以及每个实验中希望学生作理论思考的主题,列于表一。

本教材在编写时,按测试技术将十一个实验分成六章,这样做便于对有关测试技术的基本原理作统一介绍,而有关合成及反应的技术和原理则在每个实验中再作比较详细的叙述,以紧扣实验内容。在实验时发给学生的必读外文资料,本教材不再收集,仅列出主要参考书目。

由于本书不是手册,只是一本教材。在内容取舍上不可能做到面面俱到,只包括了一些具有代表性的、典型意义的实验,希望学生能做到“学其一而反其三”。更为广泛和深入的内容,读者可查阅无机合成手册及有关参考资料。为此,本书最后附有无机化学常用手册及杂志目录。

*

*

*

自复旦大学化学系决定把无机化学实验课程纳入教学计划后,无机化学教研室决定由邵翠琪和张忠举负责收集资料、编制实验大纲,经无机化学教研室全体成员的多次研究及讨论,从1985年开始,在邵翠琪主持下组成由金松林、朱思三、王韵华、刘本耀、王年英等参加的实验筹备小组。通过两年准备,实验课程于1988年春季为学生开出,由金松林主持,经过四届学生的实践,

表一 本书的实验技术及理论思考主题表

实 验 名 称	合成及反应技术	测试技术	理 论 思 考 主 题
一、镍(II)络合物的磁化率	常规合成	磁化率	成键和立体化学
二、醋酸亚铬水合物的合成	无氧条件下合成	磁化率	金属-金属四重键
三、二茂铁的合成	无水无氧条件下合成	红外光谱、磁化率	夹层π络合物的结构和成键
四、铬(III)的带四面体配体络合物的制备及红外光谱	常规、定向合成	红外光谱	分子对称性与分子振动
五、双甘氨酸合铜(II)水合物顺反异构体的制备及红外鉴定	动力学控制合成	红外光谱	几何异构现象
六、Co(III)-乙二胺-甘氨酸络合物的制备和结构鉴别	温度控制合成	紫外-可见光谱、红外光谱	分子对称性与电子光谱、键合异构现象
七、Ni(II), Fe(II), Co(III)络合物的配体取代反应		紫外-可见光谱	配体取代反应机理及有关理论
八、三草酸合铁(III)络离子的光化学反应	光化学反应技术	紫外-可见光谱	电荷迁移光谱及光化学反应
九、循环伏安法研究 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 体系		循环伏安技术	电子转移反应及其机理
十、Freny 盐的制备与 ESR 谱	低温合成	电子自旋共振波谱	非金属顺磁性化合物的成键
十一、12-氧硅酸的制备和性质	常规合成、萃取分离	重量、差热分析、红外光谱、紫外-可见光谱	前过渡元素的杂多酸及其结构

反映良好。1988年暑期,受国家教委的委托,我们举办了一期无机化学实验讨论班,在此期间广泛听取了兄弟院校同行们的意见。他们对于本课程的肯定之言,使我们倍受鼓舞,在此深表谢意。

在本教材编写过程中受到校教务处、系领导和教研室历届领导的大力支持,在实验准备过程中还得到校分析测试中心郭时清,以及本教研室蔡瑞芳、卫景德、马彭年的具体协助,仅在此致以衷心的感谢。

本教材在1990年由金若水、邵翠琪整理定稿。由于我们水平有限,在教材中难免有谬误及不足之处,望读者批评指正。

编 者

1991.1

目 录

编者的话	i
------	---

I 磁 化 率..... 1

实验一 镍(Ⅱ)络合物的磁化率	8
实验二 醋酸亚铬水合物的合成	16

II 红 外 光 谱.....23

实验三 二茂镍的合成	44
实验四 铬(Ⅲ)的带四面体配体络合物的制备 及红外光谱	51
实验五 双甘氨酸合铜(Ⅱ)一水合物顺、反异构体的制备 及红外鉴定	57

III 紫 外-可 见 光 谱60

实验六 钴(Ⅲ)-乙二胺-甘氨酸络合物的制备 和结构鉴别	70
实验七 Ni(Ⅱ), Fe(Ⅱ), Co(Ⅲ)络合物的 配体取代反应	75
实验八 三草酸合铁(Ⅲ)络离子的光化学反应	81

IV 循环伏安技术 87

实验九 循环伏安法研究 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 体系 91

V 电子自旋共振谱 96

实验十 Fremy 盐的制备及 ESR 谱的测定 105

VI 热 分 析 109

实验十一 12-钨硅酸的制备及性质 116

附 录

附录一 无水无氧实验操作系统 121

附录二 ESR 波谱仪简介及 ESR 谱图模拟 125

附录三 UV-240 型分光光度计的使用方法 129

附录四 7400 型红外分光光度计的使用方法 131

附录五 LCT-2 型微量差热天平简介及使用方法 132

附录六 磁化率、反磁磁化率和结构改正值 135

附录七 IBM-PC 微机数据处理程序 (BASIC 语言) 137

附录八 简正振动及其按对称性的分类 150

附录九 有关无机化学实验的主要参考书目 157

磁 化 率

许多无机物在外磁场作用下会显示不同程度的磁性。物质的磁学性质和它们的结构有关。测量物质的磁性是研究物质结构的基本手段之一，因而也是研究无机物结构的一种基本手段。

一、物质在磁场中的行为

按传统观念，置于磁场 H 中的物质，会感应出一个附加磁场 H' 。这种现象称为磁化。可以磁化的物质称为磁介质。在磁场中，磁介质内部的磁场强度称为磁感应强度 B ，

$$B = H + H' = H + 4\pi I$$

式中 I 称为物质的磁化强度，此式对一切磁介质都成立。

物质按其在外磁场作用下表现出来的磁性分为铁磁性物质和非铁磁性物质两大类。铁磁性物质的 H' 常比 H 大，当外磁场消失后磁性并不消失，呈现出滞后现象。非铁磁性物质的 H' 常比 H 小，其磁性随外磁场的消失而消失。我们这里将重点讨论非铁磁性物质的磁学性质。

非铁磁性物质的磁化强度与外磁场强度 H 成正比

$$I = \kappa H$$

其中 κ 称为物质的体积磁化率，是一个描述物质易于磁化程度的无量纲数值。其意义是物质在单位外磁场强度作用下所产生的磁化强度的大小和方向。视磁化强度方向的不同，非铁磁性物质又分为反磁性物质和顺磁性物质两类。磁化强度与外磁场强度的方向相反时， $\kappa < 0$ ，称为反磁性物质；磁化强度与外磁场强度的方向相同时， $\kappa > 0$ ，称为顺磁性物质。

物质的反磁性和顺磁性，归根结底是由物质内部带电粒子的运动所引起的。我们知道构成物质的原子、离子和分子都是由带正电的原子核和带负电的电子所组成的，而原子核和电子都在高速地运动着。除了电子围绕原子核的轨道运动外，带电的原子核和电子还在作自旋运动，带电粒子的这些运动都会产生磁矩。通常核自旋所产生的磁矩是电子自旋产生的磁矩的 10^{-3} ，在物质的磁性研究中是可以忽略的。所以物质的磁性根本上是由电子的运动所引起的。

当物质分子内的电子都以自旋反平行的方式互相配对，因而不含未成对电子时，由于电子的自旋磁矩互相抵消，分子不呈磁性。但在外磁场作用下，因电子的轨道运动在外磁场方向上产生 Larmor 进动，会感应出一个与外磁场反向的诱导磁矩。所以这类物质的 $\kappa < 0$ ，常呈反磁性。在物质分子中含有未成对电子时，分子本身具有永久磁矩 μ_m 。在无外磁场存在时，由于分子的热运动，大量分子磁矩的统计值 $\Sigma \mu_m = 0$ 。但在外磁场作用下，一方面这些分子磁矩在外磁场中将被迫转向，其磁矩方向和外磁场方向相同；另一方面电子的轨道运动也会在外磁场方向产生 Larmor 进动而感应出与外磁场反向的诱导磁矩。所以这类物质的附加磁场是上述两种作用的总结果。由于顺磁效应比反磁效应大得多，通常分子内含未成对电子的物质 $\kappa > 0$ ，就呈顺磁性。

在 CGS 制中磁场强度的单位是 Oe (Oersted)，磁感应强度的单位为 Gs (Gauss)，两者量纲相同。而在我国的法定计量单位制中：磁场强度的单位为 $A \cdot m^{-1}$ ；磁感应强度的单位为 T (Tesla)。它们间的关系为：

$$1 \text{ Oe} = 7.9578 \times 10^3 \text{ A} \cdot \text{m}^{-1}; \quad 1 \text{ Gs} = 10^{-4} \text{ T}$$

化学上常用质量磁化率 χ_m 或摩尔磁化率 χ_M 描述物质的磁性，它们与体积磁化率 κ 之间的关系分别为：

$$\chi_M = \frac{\kappa}{d} \quad \chi_m = M \chi_M = \frac{\kappa M}{d}$$

式中 d 为物质的密度 (单位: $g \cdot cm^{-3}$)， M 为物质的分子量。所

以 χ_m 和 χ_M 的单位分别为 $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ 。物质的摩尔磁化率又是其顺磁磁化率 χ_P 和反磁磁化率 χ_D 之和,

$$\chi_M = \chi_P + \chi_D$$

二、反磁磁化率的加和性

绝大多数分子都以自旋反平行的电子对共价成键, 这些分子的总自旋磁矩为零, 它们必然是反磁性的, 大多数有机化合物都是如此。

Pascal 分析了大量有机化合物的摩尔反磁磁化率 χ_D , 发现它有加和性。若对每种原子和结构单元 (如双键、苯环等) 都指定一个数值, 称其为摩尔原子磁化率 χ_A 和结构磁化率 χ_B , 那末分子的磁化率就等于两者之和:

$$\chi_D = \sum n_A \chi_A + \sum n_B \chi_B$$

式中 n_A 为分子中摩尔磁化率为 χ_A 的原子数; n_B 为分子中结构磁化率为 χ_B 的结构单元数。

早期反磁磁化率主要用于研究有机分子的结构。目前已扩展到研究反磁性过渡金属络合物以及金属原子簇化合物的金属—金属键, 如实验二的醋酸亚铬水合物; 并在过渡金属络合物顺磁磁化率研究中作校正用, 如实验三的二茂镍。常见原子、离子的摩尔磁化率、配体的反磁磁化率以及结构磁化率改正值见附录六。

三、顺磁磁化率与分子磁矩

对于分子具有永久磁矩的顺磁性物质, 若假定分子间无相互作用, 可以从统计力学导出摩尔顺磁磁化率 χ_P 同分子永久磁矩 μ_m 之间的关系: ^[1,2]

$$\chi_P = \frac{N \mu_m^2}{3kT}$$

式中 N 为 Avogadro 常数, k 为 Boltzmann 常数, T 为热力学温度。这就把微观的分子磁矩和宏观的磁化率联系了起来。从实验测得 χ_M 后, 便可求出 μ_m

$$\chi_M = \frac{N\mu_B^2}{3kT} + \chi_D$$

$$\mu_m = 2.828 \sqrt{(\chi_M - \chi_D)T} \text{ (B.M.)}$$

式中 B.M. 表示以 Bohr 磁子 μ_B 为单位, $\mu_B = 9.274 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ 。

由量子力学导出分子磁矩的表示式为

$$\mu_m = g \sqrt{J(J+1)} \beta$$

式中 β 为 Bohr 磁子。若用 Bohr 磁子为单位, 则

$$\mu_m = g \sqrt{J(J+1)}$$

式中 J 为电子的总角动量量子数。当状态的总轨道角动量量子数为 L , 总自旋角动量量子数为 S 时, J 可取 $L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$ 等值; g 为 Landé 因子, 简称 g 因子:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

视基谱项多重性分裂能的不同, 分子磁矩有以下三种不同的情况:

(1) 当 $L-S$ 耦合较大时, 基谱项的多重性分裂值 $\Delta E \gg kT$, 如稀土离子, g 不能简化。分子磁矩 μ_m 为:

$$\mu_m = \left(1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \right) \sqrt{J(J+1)}$$

(2) 当 $L-S$ 耦合较小时, 基谱项的多重性分裂值 $\Delta E \ll kT$, 如 $Z < 30$ 的过渡元素, 分子磁矩可用简化公式计算:

$$\mu_m = \sqrt{L(L+1) + 4S(S+1)}$$

(3) 在 $L-S$ 耦合被破坏的情况下, 如在配体场中的第一过渡系元素, 轨道运动对磁矩不作贡献时, $L=0, g=2$, 分子磁矩的计算式可进一步简化为:

$$\mu_m = 2\sqrt{S(S+1)} = \sqrt{4S(S+1)} = \sqrt{n(n+2)}$$

其中 n 为分子中未成对电子数。此时分子磁矩完全由未成对电子的自旋所贡献, 由此很容易推算出 n 值。

对第一过渡系元素, 只有在配体场中基谱项是非简并(A项)或双重简并(E项)的情况下, 忽略轨道磁矩才是正确的。当在配

体场中基谱项是三重简并(T项)时,轨道运动就对磁矩有贡献^[3],表 I-1 列出了 $3d^1$ 到 $3d^{10}$ 组态在 O_h 和 T_d 场中分裂后的基谱项。由表可见,在弱八面体配位场中的 d^1, d^2, d^6, d^7 组态和四面体场中的 d^3, d^4, d^8, d^9 组态,轨道将对磁矩有贡献。

表 I-1 d^n 构型在八面体和四面体配位场中的基谱项

	d^1	d^2	d^3	d^4	d^5	d^6	d^7	d^8	d^9	d^{10}
O_h 场	${}^2T_{2g}$	${}^3T_{1g}$	${}^4A_{1g}$	3E_g	${}^6A_{1g}$	${}^1T_{2g}$	${}^4T_{1g}$	${}^3A_{2g}$	2E_g	${}^1E_{1g}$
	${}^2T_{1g}$	3E_g	${}^4A_{1g}$	${}^3T_{1g}$	${}^2T_{2g}$	${}^1A_{1g}$	2E_g	${}^3A_{2g}$	2E_g	${}^1A_{1g}$
T_d 场	2E	3A_2	4T_1	3T_2	6A_1	1E	4A_2	3T_1	2T_2	1A_1

实验一研究的各种 $Ni^{2+}(3d^8)$ 配合物,就反映了这种情况:

1. 平面四方形配合物: 基谱项 ${}^2B_{2g}$; $n=0, \mu_m=0$;
2. 八面体配合物: 基谱项 ${}^3A_{2g}$; $n=2, \mu_m=2.8 \sim 3.3 B.M$;
3. 四面体配合物: 基谱项 3T_1 ; $n=2, \mu_m=3.25 \sim 3.9 B.M$ 。

四、用 Gouy 法测定物质的磁化率

测定物质摩尔磁化率 χ_M 的方法很多,最常用的是 Gouy 磁天平法。此法装置简单、易于操作,缺点是样品用量较大。其装置示于图 I-1,将圆柱形玻璃样品管 2 悬挂在天平的一臂上,使样品的底部正处于电磁铁两极 1 的中心,该处磁场强度最大(H)。样品管(要足够长,在 15 cm 以上)的另一端位于磁场强度很弱(H_0)的区域。若样品管的截面为 A ,样品高度为 h ,密度

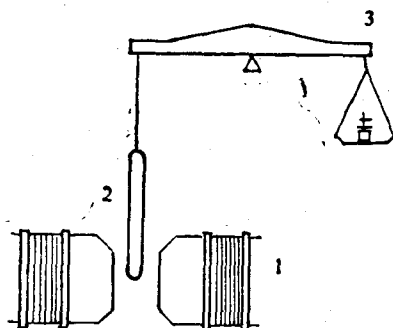


图 I-1 磁天平

1. 电磁铁 2. 样品管 3. 天平