

# 中级无机化学实验



《中级无机化学实验》编写组

北京师范大学出版社

# 中级无机化学实验

《中级无机化学实验》编写组

北京师范大学出版社

## 内 容 简 介

为适应当前无机化学学科的发展和教学的需要，北京师范大学化学系无机教研室编写了这本中级无机化学实验参考书。本书共选编了二十四个实验，主要内容是：无机合成的典型方法；常见的分离、提纯无机物的方法及其应用范围；无机物组成、结构和有关常数的测定方法等。其中每个实验后均附有几个思考题供选用。本书可作综合大学、高等师范院校化学系高年级学生和研究生教学用书，亦可供从事无机化学研究的工作者参考。

## 中 级 无 机 化 学 实 验

《中级无机化学实验》编写组

\*

北京师范大学出版社出版  
新华书店北京发行所发行  
八九九二〇部队印刷厂印刷

\*

开本：787×1092 1/32 印张：7 字数：148千  
1984年12月第1版 1984年12月第1次印刷  
印数：1—10,000  
统一书号：13243·48 定价：0.80元

## 编 者 的 话

最近半个世纪以来，无机化学经历了长足地发展，不仅在无机化学理论和实用的研究上非常活跃，而且在研究无机物的实验方法上也与日俱增。与此同时在当前的无机化学教学内容中也添了不少新的测试方法的讲授，面对这一现实，为使培养出的同学能适应新形势的需要，利于学以致用，我们认为在化学系本科高年级同学中试设一门“中级无机化学实验”课，是值得考虑的和必要的。

该课程的设置目的可考虑为：

1. 适应当前无机化学学科的迅速发展，通过综合实验便于学生加深理解和综合运用无机化学的有关知识。

2. 在实验方法和技术训练上得到进一步提高。了解在研究无机物方面常用的合成方法、测试无机物性质、结构、有关常数（或参数）的手段。为进行毕业论文工作和毕业后从事有关无机化学领域内的工作奠定必要的基础。

3. 进一步培养同学严谨的科学态度，良好的实验素养以及分析和解决无机化学中有关问题的能力。

在上述三个目的中，应以培养学生的能力为主。为了开课的需要，我们整理出这本实验参考书。编入本书的各个实验系由我室多年来为本科高年级同学开设的“无机物研究法”、“无机合成”、“配位化学”等选修课的实验中筛选的。在编写的过程中，也参考了一些兄弟院校的有关讲义，从中吸取了某些有益的经验。在此顺致谢意。

编入的实验其重现性尚好，且其中的不少实验在我室1982年7月受教育部委托举办的“高师中级无机化学实验讨论班”上多次验证过。本书共选入二十四四个实验，其中有些是供选用的。实验内容的选用和实验顺序的安排当视届时的各校实际情况而定。本书于每个实验之后均附有几个思考题供选用，其中个别题目尚有一定的深广度，建议在阅读提供的有关参考资料后，再试行解答。

参加本书编写工作的均为我室的教师，具体执笔的同志姓名，在每个实验后注明。最后由陈伯涛、王世华同志整理定稿。

由于我们水平有限，书中的缺点和错误肯定不少，敬请读者们注意，并诚恳地希望提出宝贵的批评和指正。

北京师范大学化学系无机化学教研室  
《中级无机化学实验》编写组

# 目 录

编者的话

- 实验一 过二硫酸钾的制备..... ( 1 )
- 实验二 二碘化钆的合成..... ( 10 )
- 实验三 三氧化二钆的氯化 and 还原三氯化钆制备  
二氯化钆..... ( 25 )
- 实验四 低温法合成氨基钠..... ( 30 )
- 实验五 双(环戊二烯基)合铁(或称二茂铁)的制  
取..... ( 40 )
- 实验六 从混合氯化稀土中萃取提纯铈..... ( 45 )
- 实验七 离子型化合物的离子交换分离..... ( 52 )
- 实验八 pH 电位法测定乙酰丙酮铈(Ⅲ)配合物  
的稳定常数..... ( 62 )
- 实验九 极谱法测定稀土配合物的稳定常数..... ( 69 )
- 实验十 离子选择性电极测定甘氨酸合铜的稳定  
常数..... ( 81 )
- 实验十一 物理化学分析方法测定配合物组成及  
稳定常数..... ( 88 )
- 实验十二  $K[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的顺反异构体  
的制备和异构化速率常数及活化能的  
测定..... ( 97 )
- 实验十三 R-和 S- $[\text{Co}(\text{en})_3]\text{Br}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制  
备及 $[\alpha]_D^{25}$ 的测定..... ( 104 )

实验十四	配合物键合异构体的红外光谱测定.....	( 109 )
实验十五	铬(Ⅲ)氯化物的水合异构体和性质测定.....	( 115 )
实验十六	离子交换法测定二草酸二水合铬(Ⅲ)酸根离子上的电荷数.....	( 123 )
实验十七	X 射线粉末法相分析.....	( 128 )
实验十八	X 射线粉末法指标化未知物.....	( 147 )
实验十九	电子光谱法确定部分光谱化学系列.....	( 158 )
实验二十	差热-热重法测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 DTA 及 TG 曲线.....	( 167 )
实验二十一	差热-热重分析法测定 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 热分解反应的活化能.....	( 180 )
实验二十二	配合物磁化率的测定.....	( 189 )
实验二十三	一(三苯基氧化磷)-二(二苯甲酰甲烷)硝酸铈(Ⅳ)配合物的合成和鉴定.....	( 202 )
实验二十四	$[\text{Co}^{\text{II}}(\text{Salen})]$ 配合物的制备和载氧作用.....	( 210 )

## 实验一 过二硫酸钾的制备

### 一、基本原理

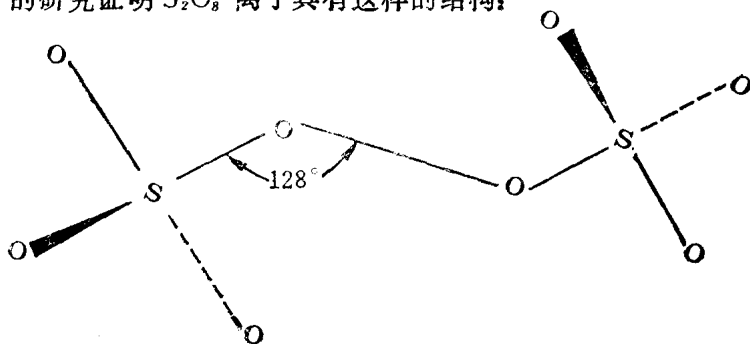
大批量化学物质的工业制备方法之一是通过众所周知的电解方法来进行的。如电解  $\text{NaCl}$  的水溶液可得到商业上重要的产品  $\text{NaOH}$ 、 $\text{Cl}_2$  和  $\text{H}_2$ ；电解无水熔融的  $\text{NaCl}$  可得到金属钠和  $\text{Cl}_2$ ；金属镁是通过电解  $\text{MgCl}_2$  得到等等。有时电解是制取某些化学物质的唯一方法。如制氟就是其中之一例。因为氟是已知的最强的氧化剂， $\text{F}^-$  不能被任何化学的氧化剂氧化为  $\text{F}_2$ ，但电解却容易氧化  $\text{F}^-$ ，通常是电解熔融的  $\text{KHF}_2$  来制  $\text{F}_2$ 。当产物难于分离的时候，电解也是常用的最好的合成方法。例如， $\text{CrCl}_2$  溶液可以用金属  $\text{Zn}$  还原  $\text{CrCl}_3$  的水溶液来制备。 $2\text{Cr}^{3+} + 6\text{Cl}^- + \text{Zn} \rightarrow 2\text{Cr}^{2+} + 6\text{Cl}^- + \text{Zn}^{2+}$ 。但是  $\text{CrCl}_2$  的水溶液会由于  $\text{ZnCl}_2$  的存在而不纯。为了防止沾污，可以通过电解得到纯的  $\text{CrCl}_2$  水溶液。 $2\text{CrCl}_3 \xrightarrow{\text{电解}} 2\text{CrCl}_2 + \text{Cl}_2$ 。同样也可用电解  $\text{EuCl}_3$  溶液来制取  $\text{EuCl}_2$  溶液。

一般电解法多用于制备较高或较低氧化态的化合物，如高价含氧酸盐及含氧化合物  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{ClO}_3^-$ 、 $\text{AgO}$  等以及低氧化态过渡金属化合物如  $\text{Ti}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$  的化合物等。最近在非水体系中用电解法直接合成低价金属配合物[如  $\text{In(I)}$  的配合物]、有机金属化合物等方面有了较大的发展，为无机物的合成打开了新的途径。

在本实验中，是用电解  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{K}_2\text{SO}_4$  水溶液（或



KHSO<sub>4</sub>水溶液)的方法来制备过二硫酸钾。通过X光衍射的研究证明S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>离子具有这样的结构:



四个氧原子围绕一个S原子排列成四面体。在电解液中主要含有K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>和HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>离子。电流通过溶液后:

阴极的反应是  $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$

阳极的反应是  $2\text{HSO}_4^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$

实际上,在阳极形成S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>的机理是较复杂的,对它的认识还不是很清楚的。一般认为在酸性溶液中最初可能是HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>放电,在中性溶液中是SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>放电。而在SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>放电过程中在电极上有中间吸附体的形成过程。

酸性:  $2\text{HSO}_4^- = 2\text{HSO}_4 + 2\text{e}$

$2\text{HSO}_4 = \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{H}^+$

中性:  $\text{SO}_4^{2-} + (\text{S}) \rightleftharpoons (\text{S})\text{SO}_4^- + \text{e}$

$2(\text{S})\text{SO}_4^- = (\text{S})\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

$(\text{S})\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \rightleftharpoons (\text{S}) + \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$

(S)代表电极, (S)SO<sub>4</sub><sup>-</sup>、(S)S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>代表在电极上的中间吸附体。

据最近报道认为 pH 值对电极反应并无影响，否定了  $\text{HSO}_3^-$  参加反应的可能性。只是  $\text{SO}_3^{2-}$  在阳极放电。由此可见， $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  形成的机理目前尚在研究中。

在阳极除了以上的反应外， $\text{H}_2\text{O}$  变为  $\text{O}_2$  的氧化反应也是明显的。 $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \quad E^\circ = 1.23\text{V}$ 。从标准电极电位来看  $\text{HSO}_3^-$  的氧化反应先发生， $\text{H}_2\text{O}$  的氧化反应也随之而发生。实际上从水里放出  $\text{O}_2$ ，需要电位比 1.23V 更大。这是由于水的氧化反应是一个很慢的过程，从而使得这个半反应为不可逆的。这个动力学上的慢过程，需要外加电压（超电压）。无论怎样，这个慢反应的速度受发生这个氧化反应的电极材料影响极大。氧在 1M KOH 溶液中在不同阳极材料上的超电压如下：

阳极	超电压 (V)
Ni	0.87
Cu	0.84
Ag	1.14
Pt	1.38

这些超电压不能很好地重现是与材料的来源有关的。但是它们的差别使人想到在缓慢的氧化反应中，电极参加了反应。确实，超电压是人们所熟悉的，但对它的了解还是较少的。对于化学家的合成目的来说，正是由于氧的超电压使物质在水中的氧化反应可以进行。如果  $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$  电极反应没有超电压的话，物质在水中的氧化反应便不能实现。因为注意到了氧在 Pt 上的高的超电压，所以在  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的制备中，Pt 将作为阳极材料。

为了使  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  最大限度地生成，并使  $\text{O}_2$  的生成限制在

最小程度，调整电解的条件以增加氧的超电压是有利的。因为超电压随电流密度增加而增大，所以采用较高的电流。同样，假如电解在低温下进行，反应速度变小，同时水被氧化这个慢过程的速度也会变小，这就增加了氧的超电压，所以低温对  $S_2O_8^{2-}$  的形成是有利的。最后，提高  $HSO_4^-$  浓度，使  $K_2S_2O_8$  的产量最大。由于这些原因， $HSO_4^-$  的电解将采用 (1) Pt 电极；(2) 高电流密度；(3) 低温；(4) 饱和的  $HSO_4^-$  溶液。由于精心考虑了以上这些因素，可以用电解来大规模地制备和提纯化学物质。

在任何电解制备中，总有对产物不利的方面，就是产物在阳极产生扩散到阴极又被还原为原来的物质。所以一般阳极和阴极必须分开，或用隔膜隔开。在这个实验中，阳极产生的  $S_2O_8^{2-}$  将向阴极扩散，它很快减少并且变为  $HSO_4^-$  了。幸好  $K_2S_2O_8$  在水中的溶解度不大，它在到达阴极以前就从溶液中沉淀出来。Pt 阳极将采用直径较小的丝，已知 Pt 丝的直径和它同  $HSO_4^-$  溶液接触的长度可以计算电流密度：

$$\text{电流密度} = \frac{\text{安培}}{\text{阳极面积}}$$

这个电解反应的电流密度要求是  $2.0A/cm^2$ 。流过阳极的安培数对于给出的这个电流密度应该是足够的。

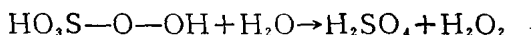
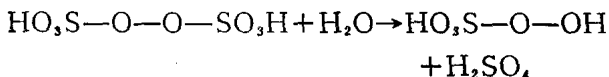
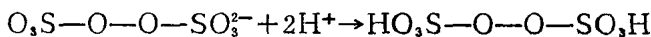
根据法拉第电解定律可以计算电解合成产品的理论产量和产率：

$$\begin{aligned} \text{理论产量} &= \frac{\text{流过的库仑}}{96500 \text{库仑}} \times (\text{产物的电化当量}) \\ &= \frac{I \times t}{96500} \times (\text{产物的电化当量}) \end{aligned}$$

因为有副反应，所以实际产量往往比这个克数少。通常要求的产率，在电化学中称为电流效率。

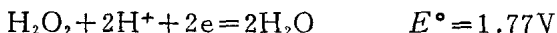
$$\text{产率} = \text{电流效率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

过二硫酸根离子的盐比较稳定，但在酸性溶液中产生  $\text{H}_2\text{O}_2$ ：

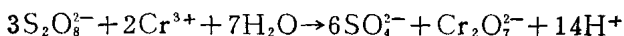


在某些条件下反应可能停留在中间产物过一硫酸  $\text{HO}_3\text{SOOH}$  这一步。但是工业上为制备  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，是用蒸馏出  $\text{H}_2\text{O}_2$ ，而迫使反应完成的。

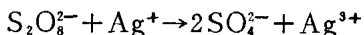
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  离子是已知最强的氧化剂之一，它甚至比  $\text{H}_2\text{O}_2$  还强。



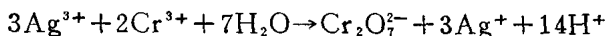
它可以把很多元素氧化为它们的最高氧化态。例如， $\text{Cr}^{3+}$  可被氧化为  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。



此反应较慢，加入  $\text{Ag}^+$  则被催化。 $\text{Ag}^+$  催化反应的动力学指出最初阶段是  $\text{Ag}^+$  变为非常活泼的  $\text{Ag}^{3+}$  的氧化反应：



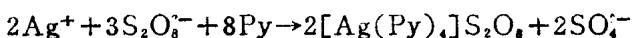
然而  $\text{Ag}^{3+}$  同  $\text{Cr}^{3+}$  作用生成  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  是很快的，而且使  $\text{Ag}^+$  再生：



这些反应的细节尚不很清楚，但是由于  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  中原有的

O—O 团的分解，得到高活性的  $\text{SO}_4^{2-}$  阴离子的原子团继续进行氧化反应，使  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的氧化很快地进行。

$\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  的强氧化能力已经被利用制备 Ag 的特殊的氧化态 +2 的合成方面。可以合成  $[\text{Ag}(\text{Py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$  配合物，



阳离子  $[\text{Ag}(\text{Py})_4]^{2+}$  具有平面正方形的几何构型，类似于  $\text{Cu}(\text{Py})_4^{2+}$  的形状。[Py = Pyridine =  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  (吡啶)]

## 二、实验部分

### 1. 仪器与试剂：

仪器：

直流电源	碘量瓶
碱滴定管	Pt 丝电极 (1cm 长，直径 0.64mm)
Pt 薄电极	烧杯 (1000ml)
抽滤瓶	布氏漏斗
大口径试管 (35mm 直径，15cm 高)	

试剂：

$\text{KHSO}_4$ , 40g	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 标准溶液
KI (A.R)	碎冰 1500g
冰醋酸	30% $\text{H}_2\text{O}_2$
吡啶 (A.R)	95% $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 25ml
KI 溶液	$\text{MnSO}_4$ 溶液
乙醚 10ml	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液
$\text{AgNO}_3$ 溶液	

### 2. 实验步骤：

(1)  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的合成：

溶解 60g  $\text{KHSO}_4$  于 120ml 水中，然后冷至  $-4^\circ\text{C}$  左右，倾

泻100ml至大试管中。装配Pt丝阳极和Pt薄阴极，调节两极间的合适距离，并使之固定，如图1-1所示。

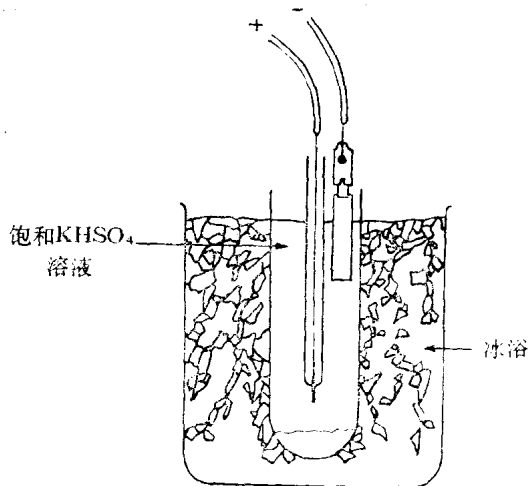


图1-1 制 $K_2S_2O_8$ 的电解装置

将试管放入1000ml烧杯里，周围用冰盐浴冷却。通电约2 A，1.5—2 h。 $K_2S_2O_8$ 的白色晶体会聚集在试管底部。待 $HSO_4^-$ 将耗尽时电解反应就慢多了。由于电解时溶液的电阻使电流产生过量的热，以致需要在电解时，每隔半小时在冰浴中补充冰，必须使温度保持在 $-4^{\circ}C$ 左右。反应结束以后，关闭电源并记录时间。抽滤 $K_2S_2O_8$ 晶体，在垂熔漏斗中进行抽滤，收集晶体，不能用水洗。抽干后，先用

95%乙醇，再用乙醚洗涤晶体。抽干后，在保干器中干燥一至两天，一般得产物1.5—2g。若产量少于1.5—2g则需加入新的 $\text{HSO}_7$ 溶液再进行电解。

### (2) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的反应

配制自制的 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的饱和溶液。大约用0.75g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶在尽量少的水中。将 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液同下列各种溶液反应，注意观察每个试管里发生的变化？

①与酸化了的KI溶液反应（微热）。

②与酸化了的 $\text{MnSO}_4$ 溶液（需加入1滴 $\text{AgNO}_3$ 溶液）反应（微热）。

③与酸化了的 $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液（需加入1滴 $\text{AgNO}_3$ 溶液）反应（微热）。

④与 $\text{AgNO}_3$ 溶液反应。

⑤用30%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液做以上①—④实验，与 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 作对比。

⑥过二硫酸四吡啶合银(Ⅰ)  $[\text{Ag}(\text{Py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$ 的合成。

加1.4ml分析纯吡啶至3.2ml含有1.6g  $\text{AgNO}_3$ 的溶液中，搅拌。将此溶液加入至135ml含有2g  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的溶液中，放置30min。有沉淀生成，抽滤，用尽可能少量水洗涤黄色产品，在保干器中干燥。计算产率，记录红外光谱（研碎 $[\text{Ag}(\text{Py})_4]\text{S}_2\text{O}_8$ ，用润滑油调制样品后拍摄）。

### (3) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的鉴定

$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 可用下述方法分析：在碘量瓶中溶解0.25g样品在30ml水中，加入4gKI，用塞子塞紧，振荡。溶解碘化物以后至少静置15min，加入1ml冰醋酸，用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液滴定析出的碘。至少分析两个样品，计算电流效率（注意

这个产品的纯度不是100%)。

### 三、思考题

1. 分析制备  $K_2S_2O_8$  中电流效率降低的主要原因。
2. 比较  $S_2O_8^{2-}$  与  $H_2O$  的标准电极电位值, 你能预言  $S_2O_8^{2-}$  可以氧化  $H_2O$  为  $O_2$  和  $H^+$  吗? 实际上这个反应能发生吗? 为什么能或为什么不能?
3. 写出电解  $KHSO_4$  水溶液时发生的全部反应。
4. 为什么在电解液中阳极和阴极不能靠得很近。
5. 如果用  $Cu$  丝代替  $Pt$  丝作阳极, 仍能生成  $K_2S_2O_8$  吗? 解释原因。
6. 为什么不能电解  $K_2SO_4$ , 而能电解  $KHSO_4$  来制备  $K_2S_2O_8$  呢?

### 四、参考资料

1. D.M. Adams and J.B. Raynor: *Advance of Practical Inorganic Chemistry*, John Wiley and Sons Ltd., London, p.122. (1965).
2. A. House, *Chem. Rev.*, 62, 185(1962).
3. L. Jolly, *Synthetic Inorganic Chemistry* Prentice-Hall New Jersey, p.74-85, 143. (1960).
4. J. Chang, R.F. Large, and G. Popp, *physical Methods of Chemistry*, Vol. I. Part I B, A. Weissberger and B Rossiter, Eds., John Wiley and Sons, Inc., (1971).
5. L. Laube and C.D. Schmulbach, *Progress in Inorganic Chemistry*. 14, 65(1971).

(黄佩丽 阎于华)

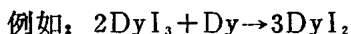


## 实验二 二碘化钐的合成

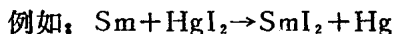
### 一、基本原理

稀土变价化合物有很多特殊的性质，如 Sm、Eu 等二价稀土硫酸盐不溶于水，因而可以利用此性质与其它稀土元素分离。另外在结构、光学、电学等方面都有一些特殊的性能，因此对变价化合物的研究无论在理论上，还是在实际上都很有意义。所以近年来，人们对此方面的研究很重视，并已广泛开展工作。二碘化钐在1906年已有人合成过，但从最基本性质的描述来看有些是不正确的。1930年采用 SmI<sub>2</sub>，在真空下热分解（800—900℃）得到 SmI<sub>2</sub><sup>[1]</sup>。六十年代制备了 EuI<sub>2</sub>、YbI<sub>2</sub> 并进行了结构的研究。总结归纳稀土金属二碘化物的制备方法有以下几种：

1. 用锌或与碘化物相应的金属还原三价（或较高价）碘化物。



2. 置换法：M + HgI<sub>2</sub> → MI<sub>2</sub> + Hg (M = Sm、Eu、Yb)



3. 歧化法：在高温和有一定温度梯度及压力梯度的条件下进行下列反应：



此方法必须控制以下副反应不发生。

