

南京大学教材出版资助金项目

新 编 中级无机化学实验

王伯康 主编

南京大学出版社

新 编
中级无机化学实验

王伯康 主编

*

南京大学出版社出版

(南京大学校内 邮编: 210093)

江苏省新华书店发行 江苏地质测绘印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 15.5 字数 387 千

1998 年 9 月第 1 版 1999 年 3 月第 2 次印刷

印数 1001—3000

ISBN 7-305-03243-3/O · 218

定价 19.80 元

(南大版图书若有印、装错误可向承印厂退换)

前 言

本教材是在《中级无机化学实验》(1984年高等教育出版社出版)的基础上,通过多年的教学实践不断补充和更新内容而编写成的实验教材。

本教材是以无机化学、配位化学为主要内容,同时适当增加了物理化学、结构化学、分析化学等方面的实验内容,这样有利于拓宽学生的知识面。所排实验大多数为适应我国实际情况的基础实验,此外,还编排了尽可能反映学科的前沿领域和近代科学技术发展的实验,以加深基础理论的理解和基本技能的掌握,并能了解和学习学科的新知识和先进的近代实验技术。

为实施全面的素质教育,加强学生能力的培养和训练,我们编写了较多的综合性和研究式实验。综合性实验是通过多种实验技术的综合应用来研究和测定化合物的组成和性质;研究式实验是要求学生独立完成资料查阅、实验方案制订、化合物的样品制备、性质测定和结构推断。通过这些实验使学生了解研究化合物的一般程序,培养和提高综合应用实验技术的能力,培养和提高学生分析问题、解决问题和独立进行化学研究工作的能力。

本教材共有48个实验,包括合成和分离实验;组成和性质测定实验,其中有稳定性、反应性、异构现象、热性质、电磁性质和结构测定;综合性和研究式实验。每个实验后都有参考资料,书后有附录。

本教材是我院化学系高年级学生用的综合化学实验的主要实验教材,亦可作为综合性大学和高等师范院校的大学生、研究生的无机化学或配位化学的实验教材,书中编入了较多的实验,以便各校根据具体情况,选用其中的有关实验内容。

本教材由王伯康主编,钱文浙、丁龙福、张世华、陈慧兰、颜怡春、黄孟健、张雪琴、余宝源等老师先后参加了部分实验的编写工作,附录中部分仪器的操作方法使用说明由中级化学实验室提供。在实验的编排和编写工作中得到院、系、室领导的支持和关心,并提出了宝贵意见,在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限,再加本教材中涉及多方面的知识和多种实验技术,这是我们实为力所难及的,不妥和错误之处在所难免,望批评指正。

编 者

于南京大学化学化工学院

1998.3.

目 录

实 验 部 分

一、合成和分离实验	(1)
实 验 一 二茂铁的合成	(1)
实 验 二 醋酸铬(Ⅱ)配合物的 Schlenk 装置合成	(4)
实 验 三 $[\Phi_3PH]_2[CoCl_4]$ 配合物的电化学合成	(7)
实 验 四 非化学计量化合物 Na_xWO_3 的高温制备	(9)
实 验 五 三氯三(四氢呋喃)合铬的合成	(12)
实 验 六 配合物的离子交换树脂分离	(15)
实 验 七 二茂铁及其衍生物的色层分离	(18)
实 验 八 钴锰的萃取分离	(22)
实 验 九 气相色谱分离检测三草酸根合钴酸钾的热分解产物	(26)
二、性质和结构测定实验	(30)
I. 组成和稳定性	(30)
实 验 十 光度法测定过氧化氢合钛(Ⅳ)配合物的组成和稳定常数	(30)
实 验 十一 pH 法测定甘氨酸合镍配合物的逐级稳定常数	(34)
实 验 十二 离子选择电极测定甘氨酸合铜的稳定常数	(41)
实 验 十三 循环伏安法测定配合物的稳定性	(45)
实 验 十四 ESR 谱测定 $VO(NCS)_n^{(2-n)+}$ 配合物的逐级稳定常数	(48)
II. 异构现象	(52)
实 验 十五 配合物几何异构体的制备、异构化速率常数和活化能的测定	(52)
实 验 十六 三乙二胺合钴配离子的光学异构体的制备、离析和旋光度测定	(56)
实 验 十七 配合物键合异构体的制备、鉴别和异构化速率常数测定	(61)
III. 反应性	(65)
实 验 十八 二氯化一氯五氨合钴配合物的水合速率常数和活化能的测定	(65)
实 验 十九 简易热天平测定二氧化硅和碳酸钠的固相反应速度	(68)
实 验 二十 影响酪氨酸酶酶促反应速度的因素	(70)
实 验 二十一 三草酸根合铁配离子的光化学反应	(76)
实 验 二十二 十二钨钴酸钾的制备及动力学测定	(81)
实 验 二十三 $[CoSalen]$ 配合物的制备和载氧作用	(84)
实 验 二十四 催化剂活性和选择性的测定	(87)
IV. 热化学性质	(90)
实 验 二十五 $Ni(Py)_4(SCN)_2$ 配合物的热分解机理测定	(90)
实 验 二十六 差热分析法测定碳酸氢钾的分解热	(94)
实 验 二十七 差动扫描量热法测定配合物脱水反应的动力学参数	(97)
实 验 二十八 孔性物质吸附等温线的测定	(101)

V. 电磁性质和结构	(106)
实验二十九 配合物的磁化率测定	(106)
实验三十 配离子的电荷测定	(112)
实验三十一 配合物的电子光谱	(116)
实验三十二 配合物的分光化学序测定	(119)
实验三十三 三乙酰丙酮合钴的 ¹ H 核磁共振谱测定	(123)
实验三十四 三乙酰丙酮合铝的 ¹³ C 核磁共振谱测定	(128)
实验三十五 VO(acac) ₂ 配合物的 ESR 谱测定	(131)
实验三十六 穆斯堡尔谱参数的测定	(134)
实验三十七 X 射线粉末衍射法物相分析	(139)
三、综合性和研究式实验	(147)
实验三十八 草酸根合铁(Ⅲ)酸钾的制备及其组成的确定	(147)
实验三十九 反-[Co(en) ₂ Cl ₂] ₃ [Fe(C ₂ O ₄) ₃]·4 $\frac{1}{2}$ H ₂ O 配合物的制备及其组成测定	(151)
实验四十 大环配合物[Ni(14),11-二烯-N ₂]I ₂ 的合成和特性	(154)
实验四十一 钴-甘氨酸配合物的合成及异构现象	(156)
实验四十二 六氟钒酸钾的 X 射线结构分析	(159)
实验四十三 二茂铁衍生物的合成、分离和鉴定	(171)
实验四十四 分子筛的制备及其物性测定	(173)
实验四十五 Cp ₂ TiCl ₂ 配合物的合成、鉴定与性质	(176)
实验四十六 金属羰基化合物的取代反应动力学和机理	(178)
实验四十七 未知配合物的合成和表征	(182)
实验四十八 配合物的合成、组成和性质测定	(184)

附录部分

一、常用数据表	(187)
附录 1-1 元素的原子量表	(187)
附录 1-2 气相色谱常用的聚合物固定相、担体、固定液的性质和用途	(189)
附录 1-3 常用离子交换树脂	(191)
附录 1-4 常用萃取剂	(192)
附录 1-5 常见基团和化学键的红外吸收特征频率	(195)
附录 1-6 磁化率、反磁磁化率和结构改正数	(199)
附录 1-7 核磁共振中质子化学位移的参考数据	(201)
附录 1-8 部分离子选择电极的特性	(202)
附录 1-9 水的饱和蒸气压	(203)
二、常用仪器和设备	(204)
附录 2-1 pXD-2 型通用离子计	(204)
附录 2-2 MF-1A 型多功能伏安仪	(206)
附录 2-3 UV-240 紫外-可见分光光度计	(209)
附录 2-4 IR-440 红外分光光度计	(213)
附录 2-5 102G 型气相层析仪	(217)
附录 2-6 LCT-1 型微量差热天平	(220)
附录 2-7 CTP-F82 型法拉第磁天平	(222)

附录 2-8	XD-3A X 射线衍射仪·····	(224)
附录 2-9	PMX-60 _{Si} 核磁共振谱仪·····	(229)
附录 2-10	FE1XG 电子自旋共振谱仪·····	(234)

实 验 部 分

一、合成和分离实验

实验一 二茂铁的合成

一、实验目的

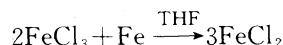
通过二茂铁的合成,掌握无机合成中无水无氧实验操作的基本技术。

二、原理

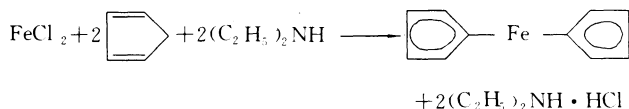
二茂铁是一种新型的配合物——有机过渡金属配合物,它具有独特的结构和键合方式,成键电子常显示高度的离域,所以也称为有机金属 π 配合物。这类化合物是在50年代以后才陆续发展起来的,由于它们的出现,不仅扩大了配合物的领域,促进了化学键理论的发展,而且在实用上也有很重要的用途。因此,这类化合物是当前化学中一个很活跃的领域。

二茂铁又名二环戊二烯合铁,具有夹心型结构,所以又叫做夹心型配合物。在二茂铁分子中,二价铁离子被夹在两个平面环之间,二价铁离子与环戊二烯环形成牢固的配位键。在固态时,两个环戊二烯环互为交错构型。在溶液中,两个环可以自由旋转。二茂铁还有芳草性,在环上能形成多种取代基的衍生物。

由环戊二烯基负离子和二价铁离子反应可以合成二茂铁。二茂铁的合成方法很多,本实验是采用无水无氧的合成方法。这种方法是无机合成中最常用的方法。在无水无氧的惰性气氛下,以四氢呋喃为溶剂,用铁粉将三氯化铁还原为氯化亚铁:



在二乙胺的存在下,氯化亚铁与环戊二烯反应而生成二环戊二烯合铁:



环戊二烯久存后会聚合为二聚体,使用前应重新蒸馏解聚为单体。

二茂铁在常温下为橙色晶体,有樟脑气味,熔点为 $173^\circ\text{C} \sim 174^\circ\text{C}$,沸点为 249°C ,高于 100°C 就容易升华。它能溶于苯、乙醚和石油醚等许多有机溶剂,基本上不溶于水,化学性质稳定。它在乙醇和乙烷中的紫外光谱于 $325\text{nm}(\epsilon=50)$ 和 440nm 处有极大的吸收值。

二茂铁及其衍生物已广泛用作火箭燃料添加剂,以改善其燃烧性能,还可用作汽油的抗震

剂、硅树脂和橡胶的热化剂、紫外光的吸收剂等。

三、仪器和试剂

1. 仪器

三颈烧瓶(250mL) 1只

烧瓶(100mL) 2只

烧瓶(250mL) 1只

真空干燥器 1只

吸滤瓶和布氏漏斗 各1只

回流冷凝管(30cm) 2只

干燥塔 2只

分馏柱(30cm) 1只

氮气钢瓶 1只

真空泵 1只

电动搅拌器 1只

2. 试剂

环戊二烯(C_5H_6) C.P.

无水三氯化铁($FeCl_3$) C.P.

环己烷 C.P.

石油醚 C.P.

金属钠

四氢呋喃(C_4H_8O) C.P.

二乙胺 C.P.

氢氧化钾 C.P.

铁粉 C.P.

四、实验步骤

1. 无水氯化亚铁的制备

取一只 250mL 三颈圆底烧瓶,在一个口颈上装一只回流冷凝管,另一个口颈作为通入氮气口,在中间口颈上装电动搅拌器,整个装置如图 1-1 所示。

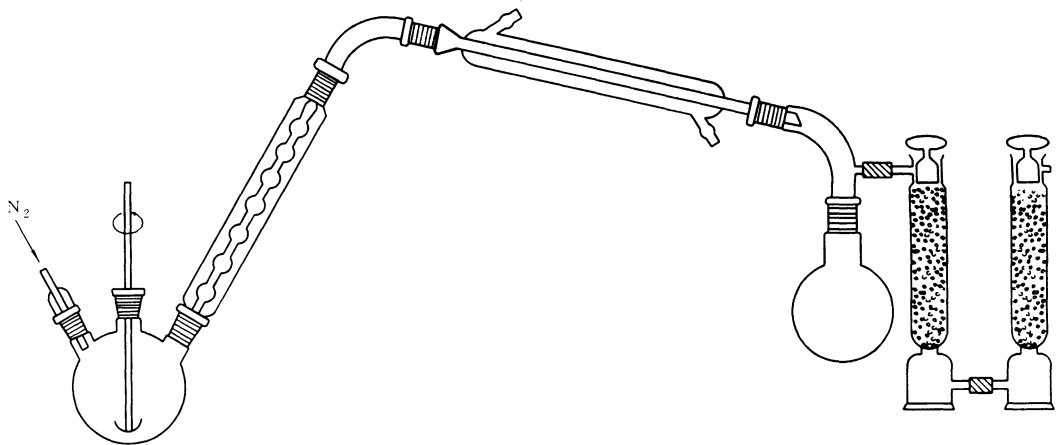


图 1-1 氯化亚铁和二茂铁的制备装置

通入干燥氮气,将三颈烧瓶内的空气逐尽,并用电吹风机在装置外部吹热气,使整个系统进一步干燥。冷却后,将 100mL 纯净而干燥的四氢呋喃加入到三颈烧瓶中,搅拌并分批加入无水三氯化铁 27g 和细的纯铁粉 4.5g。在不断通入氮气以维持平衡气流的条件下,将混合物搅动回流 4.5h。

2. 环戊二烯的解聚

利用上述搅动回流期间,将环戊二烯蒸馏而制得单体。在 100mL 烧瓶内盛有约 70mL 环戊二烯,烧瓶口上装一只分馏柱,柱外包石棉绳,在柱顶装上蒸馏头(并附有温度计)和冷凝管,装置如图 1-2 所示。加热蒸馏,收集 44℃ 的馏份约 45mL,馏出液密封后放在液氮中以备待用。

3. 二茂铁的合成

在制备无水氯化亚铁的回流结束以后,用减压蒸馏蒸出四氢呋喃,待残留物近干时停止加热。取下尾部的接收瓶(所收集的四氢呋喃要回收经处理(附一)后再用),接上空接收瓶并继续通入氮气。用冰水冷却反应瓶,在残留物中加入 45mL 新蒸馏的环戊二烯和 100mL 二乙胺,在继续通入氮气的情况下,强烈搅动 4h。然后用减压蒸馏蒸出过量的胺。再用若干份(每份 20mL)新蒸馏过的石油醚来回流提取残留物中的二茂铁。用布氏漏斗趁热过滤,并将滤液蒸发近干,所得产物即为二茂铁。最后用戊烷或环己烷,将产物重结晶,产物经真空干燥后,称重并计算其产率。

产物可以通过所测得的红外光谱图与标准谱图(见附二)对照来鉴定。

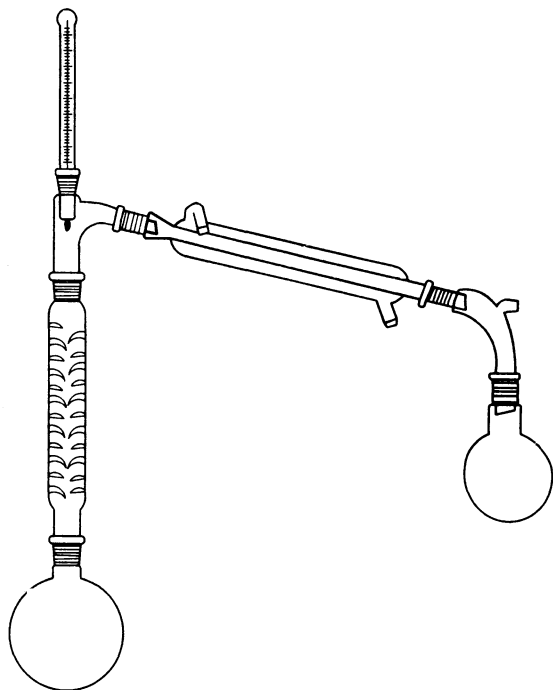


图 1-2 环戊二烯的解聚装置

思考题

1. 在本实验中合成二茂铁时为什么要求严格的无水无氧条件?
2. 试分析影响二茂铁产率的因素。如何提高它的合成产率?

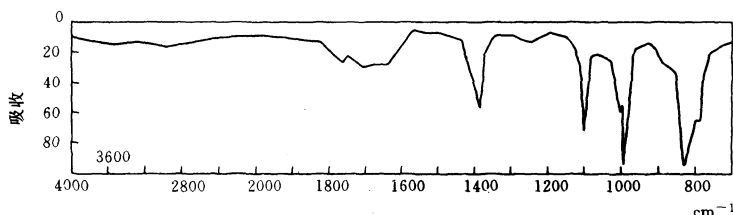
参考资料

- [1] G. Wilkinson. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954;76(1970)
- [2] G. Pass, H. Sutcliffe. *Practical Inorganic Chemistry*, 1974
- [3] 乔治·勃劳尔著,任泽人译. 无机制备化学手册(上册),北京:化学工业出版社,1959

附一 四氢呋喃除水处理

本实验要求严格的无水无氧条件,因此对所用的溶剂四氢呋喃必须进行除水处理。取约 150mL 四氢呋喃于 250mL 圆底烧瓶中,分批加入少量固体氢氧化钾,浸泡一天,总加入量应视溶剂的含水量而定。然后加入金属钠片浸泡 4h,经过滤后,再蒸馏收集沸点为 66℃ 的馏出液约 100mL 停止蒸馏,馏出液密封后待用。

附二 二茂铁的红外标准谱图



附图 1-1 二茂铁的红外标准谱图

实验二 醋酸铬(Ⅱ)配合物的 Schlenk 装置合成

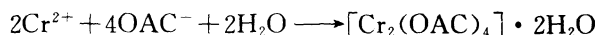
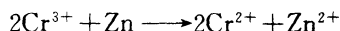
一、实验目的

1. 通过醋酸铬(Ⅱ)配合物的 Schlenk 装置合成,掌握空气敏感物质合成的操作技术。
2. 通过醋酸铬(Ⅱ)配合物的磁化率测定,了解其磁化学特性。

二、原理

对空气敏感物质的合成及其操作方法是现代无机化学的重要实验技术,其中最简便而广泛应用的是 Schlenk 装置,它是通过双通路活塞交叉地抽真空和导入惰性气体,以排除装置内的空气,这样来进行化合物的合成、产物的过滤和洗涤等操作。

醋酸铬(Ⅱ)配合物($[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)中的 $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 极易被氧化为 $\text{Cr}(\text{Ⅲ})$,其颜色由砖红色逐渐变为灰绿色,所以配合物的合成必须在隔绝空气的无氧条件下进行。由 Cr^{3+} 还原得到 Cr^{2+} 再使 Cr^{2+} 和 NaOAC 反应制得 $[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物,其反应为:



醋酸铬(Ⅱ)配合物的结构如图 2-1 所示, Cr 原子的配位数为 6。

纯的醋酸铬(Ⅱ)配合物是砖红色粉末晶体。 $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 是 d^4 电子构型,在弱场 OAC^- 作用下单个 $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 具有 4 个未成对电子,则它的 μ_{eff} 应为 4.90 B. M.,但由于 $[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是双核配合物, $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ - $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 之间有电子-电子的相互偶合作用,所以该配合物的磁性远小于单个 $\text{Cr}(\text{Ⅱ})$ 的磁性,故可通过磁化率的测定来衡量所合成配合物的纯度。

多核配合物的磁性不同于单核配合物,不等于各个中心离子磁性的加和。在多核配合物中的中心离子为顺磁性离子时,中心离子之间存在电子-电子的相互磁交换作用,这种磁交换作用的性质和大小与配合物的诸性质(如成键性质、构型、磁性等)有关。双核配合物中两中心离子之间的磁交换作

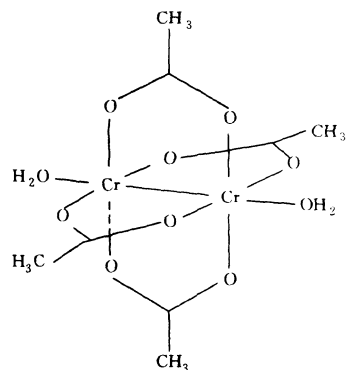


图 2-1 $[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结构

用的自旋 H (Hamiltonian) 算符为:

$$\tilde{H} = -2J\mathbf{s}_1 \cdot \mathbf{s}_2 \quad (2-1)$$

式中 s_1, s_2 分别为中心离子的自旋量子数; J 为磁交换作用积分常数, J 的符号和大小表示两中心离子之间磁交换作用的方向和强度, $J > 0$ 表示两中心离子之间为铁磁性相互作用, $J < 0$ 表示两中心离子之间为反铁磁性相互作用, J 值越大, 表示磁交换相互作用越强。

磁交换作用积分常数 J 值不能由实验直接求得, 理论计算又有很大困难, 目前主要通过理论模型与变温磁化率数值的拟合过程来评估 J 值。通过所研究体系的自旋 H 算符推导出含有 J 的理论磁化率表示式 $\chi_{\text{理}}$, 再与实验测定该体系在不同温度下的磁化率 $\chi_{\text{实}}$, 用最小二乘法使 $\chi_{\text{理}}$ 与 $\chi_{\text{实}}$ 拟合, 求得 J, g 等磁参数。

本实验是测定醋酸铬(Ⅱ)配合物的室温磁化率, 由室温磁化率的值来说明配合物中 $\text{Cr}(\text{II})$ 离子之间的电子偶合情况与所合成配合物的纯度。

三、仪器与试剂

1. 仪器

法拉第磁天平 1 台

简单的 Schlenk 装置(图 2-2)

磁力搅拌器 1 台

N_2 气钢瓶 1 只

恒压漏斗(250mL) 1 只

量筒(100mL) 1 只

烧杯(250mL) 1 只

锥形瓶(250mL) 1 只

培养皿(6cm) 1 只

磨口小试管(10mL) 1 只

2. 试剂

三氯化铬($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) C. P.

浓盐酸 C. P.

醋酸钠(NaOAc) C. P.

Zn 片 C. P.

乙醇(95%) C. P.

四、实验步骤

1. 在烧瓶 I 中装入 24g(0.30mol)醋酸钠和磁搅拌子, 并按图 2-2 连结好 Schlenk 装置。

2. N_2 气在 A 处通入, 由 B 处通过液封逸出。在通 N_2 气情况下, 在 C 处加入 60mL H_2O , 并继续通 N_2 气 20min 以除去 H_2O 中的 O_2 。

3. 关闭活塞 B, 在 A 处用水泵抽真空, 使除 O_2 的 H_2O 流入烧瓶 I 中, 搅拌使 NaOAc 溶解形成醋酸钠溶液。

4. 再通 N_2 气, 打开活塞 B, 在 C 处加入三氯化铬溶液(13g(0.049mol) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于

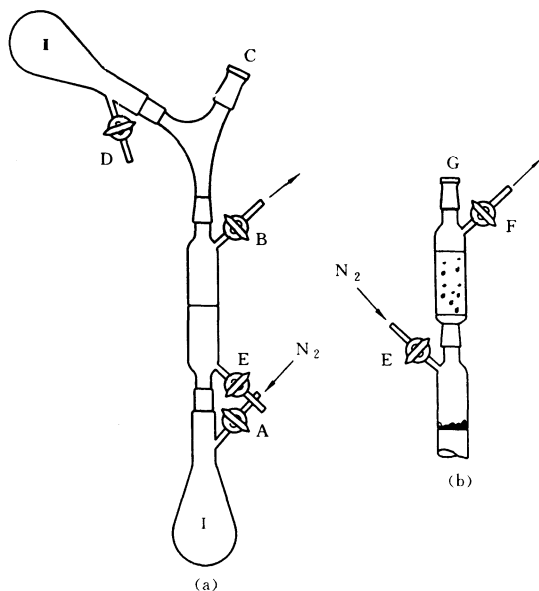


图 2-2 Schlenk 装置

50mLH₂O), 然后加入 8g 锌片(剪成小片加入), 再在 C 处用恒压滴液漏斗慢慢滴加 25mL 盐酸(不能滴加太快, 以免反应太快使溶液从活塞 B 处冲出), 让其反应使整个溶液呈透明的纯兰色, 以示 Cr³⁺ 已全部还原为 Cr²⁺, 与此同时, 加热 NaOAC 溶液到 60℃~70℃, 这时关闭活塞 B, 并从 A 处抽真空, 在搅拌情况下, 使 Cr²⁺ 溶液滴入烧瓶 I 中的 NaOAC 溶液中, 这时有砖红色沉淀产生, 再继续搅拌 10min。

5. 倒转 Schlenk 装置, 在 D 处抽真空, 过滤产物, 移去烧瓶 I, 装上充 N₂ 气的除 O₂ 管(图 2-2 b)。在通 N₂ 气情况下, 在 G 处加入 60mLH₂O, 继续通 N₂ 15min, 以除去 H₂O 中的 O₂, 然后关闭 F, 在 E 处慢慢抽真空, 使除 O₂ 的 H₂O 进入产物。再在 D 处通 N₂ 气, E 处抽真空, 使产物与 H₂O 充分混合。关闭活塞 E, 在 D 处抽真空, 过滤产物。

6. 同样方法用 30mL 乙醇洗涤产物, 并抽干产物, 将干燥后的产物装入试管, 并用塞子塞紧(在干燥产物时, 若有部分产物变为灰绿色, 应立即将它除去, 以免蔓延)。

7. 磁化率测定

以摩尔盐为标样, 按附录 2-7 中的操作步骤测定配合物的室温磁化率。

五、实验结果和计算

1. 配合物重量: 产率:

2. 磁化率测定结果

室温: °C

电 流 (A)	吊蓝读数 (mV)	ΔV_B	吊蓝+标样 (mV)	ΔV_{B+r}	吊蓝+试样 (mV)	ΔV_{B+S}
0						
10						

按下式计算 $[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 配合物的克磁化率 χ_s :

$$\chi_s = \frac{9500}{T+1} \times \frac{W_r}{\Delta V_{B+r} - \Delta V_B} \times \frac{\Delta V_{B+S} - \Delta V_B}{W_s}$$

式中 W_r, W_s 分别为标样和试样的质量读数。

摩尔磁化率的计算: $\chi_M = \chi_s \cdot M$

Cr²⁺ 的磁化率计算:

$$\chi''_M = \frac{1}{2} \chi'_M = \frac{1}{2} \left[\chi_M - \left(\sum n_A \chi_A + n_B \lambda_B \right) \right]$$

Cr²⁺ 的有效磁矩 (μ_{eff}):

$$\mu_{\text{eff}} = 2.88 \sqrt{\chi''_M \cdot T}$$

由 μ_{eff} 值可求得 n , 由 n 值来评估 Cr(II)-Cr(II) 之间的电子偶合情况, 并评述配合物的纯度。

思 考 题

1. 如何从测定的磁化率来说明 $[\text{Cr}_2(\text{OAC})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 是双核结构。
2. 试说明影响法拉第磁天平测定的因素, 它与常用的古埃天平有何异同?

参 考 资 料

- [1] C. G. Young. *J. Chem. Educ.* 1988; 65(918)
[2] W. L. 乔利著, 李彬等译. 无机化合物的合成与鉴定, 北京: 高等教育出版社, 1986
[3] 上野景平. キレート化学(2), 構造篇[Ⅱ], 南江堂, 1976

实验三 $[\Phi_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物的电化学合成

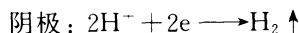
一、实验目的

通过 $[\Phi_3\text{PH}]_2[\text{CoCl}_4]$ 配合物的电化学合成, 掌握电化学合成的基本实验技术。

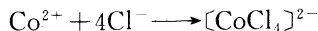
二、原理

配合物及金属有机化合物的电化学性质已有广泛的研究, 但其电化学合成研究得不多。电化学合成是最简单和直接得到氧化还原的方法, 即利用电能来进行电化学反应, 使电子从一个体系得到或失去来进行合成的方法, 这种合成方法不需要氧化剂或还原剂存在而进行氧化还原反应。这样所得产物不受外来其它物种的影响而纯度高; 在合成过程中利用电势大小可方便地控制合成反应的进行; 同时电化学合成还可制备其它方法所不能制得的许多化合物, 因此, 电化学合成技术已受到人们的广泛重视。

电化学合成要有合适的电流密度、电解质组成和温度等实验条件。本实验是用电化学合成来制备四氯合钴(Ⅱ)磷盐配合物, 以乙腈为溶剂, 其中加入一定量三苯基膦。同时加入少量浓盐酸增加其电导能力, 以铂丝为阴极, 以金属钴片为阳极, 在阳极原位氧化, 使钴变为离子, 在阴极放出氢气, 其电极反应为:



Co^{2+} 与电解质中的 Cl^- 反应生成四氯合钴离子, 再与电解质中的 $\Phi_3\text{P}$ 与 H^+ 反应的生成物 $\Phi_3\text{PH}^+$ 反应而形成产物, 其反应为:



浓缩反应溶液可得深兰色产物。

电解过程的电流效率(E_F)定义为金属减少的摩尔数与通过电量的法拉第数(F)之比, 即

$$E_F = \frac{\Delta W/M}{It/F}$$

式中 ΔW 为钴的减少量; M 为钴的摩尔质量; I 为电流强度(A); t 为电解时间(s); F 为法拉第常数(96500)。由 E_F 的数值可进一步确定阳极反应的化学计量关系。

$[\Phi_3\text{PH}]_2(\text{CoCl}_4)$ 配合物是典型的四面体构型, 它的电子光谱在 590nm 和 690nm 处有两个吸收峰, 其摩尔消光系数 ϵ_M 约为 6×10^2 , 配合物的红外光谱在 1100cm^{-1} 、 730cm^{-1} 处有 P—H 的弯曲振动的特征峰, 因此, 可通过电子光谱、红外光谱的测定来表征所合成的配合物。

三、仪器与试剂

1. 仪器

直流稳压电源(10V,100mA)	1 台	铂丝电极	2 支
薄膜旋转蒸发器	1 台	量筒(100mL)	1 只
长形烧杯(100mL)	1 只	砂蕊漏斗及吸滤瓶	各 1 只
刻度移液管(10mL)	1 支	培养皿(6cm)	1 只

2. 试剂

三苯基膦(Φ_3P)	C. P.	乙腈	C. P.
浓盐酸	C. P.	Co 片(99%以上)	3cm×1cm
N_2 气		乙醚	C. P.

四、实验步骤

1. 在长形烧杯的电解池内装入 50mL~60mL 乙腈,再加入 4mL 浓盐酸和 1.0g 三苯基膦,轻轻搅动使其全部溶解呈均匀的溶液。

2. 把准确称重的钴片悬挂在铂丝上作为电解池的阳极,然后按图 3-1 接上直流稳压电源并接通电源,调节电压为 5V,电流在 35mA~50mA 范围内恒流。电解 80min。

3. 在整个电化学反应过程中,观察其溶液的颜色变化,并随时把电流恒定在某一定值,因随电化学反应的进行, H^+ 浓度会变小而影响电流数值。

4. 电解结束后,取下阳极钴片,用乙腈洗涤后干燥称重。

5. 电解液在薄膜旋转蒸发器中除去溶剂,得深蓝色的 $[\Phi_3PH]_2[CoCl_4]$ 配合物沉淀。过滤产物,并用乙醚洗涤除去过剩的三苯基膦。

6. 配合物的表征

以乙腈为溶剂,配制 25mL 配合物浓度为 $10^{-3}mol \cdot dm^{-3}$ 的溶液,测定其电子光谱。

用 KBr 压片测定配合物的红外光谱。

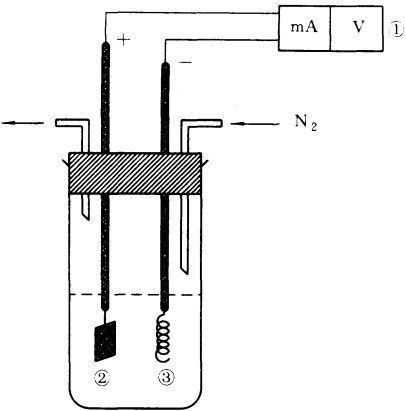


图 3-1 电解装置
① 直流稳压电源; ② 钴片; ③ 铂丝

五、实验结果和处理

1. 电解钴的质量

$W_{\text{电解前}}:$ $W_{\text{电解后}}:$

$\Delta W = W_{\text{电解前}} - W_{\text{电解后}}$

2. 配合物的合成产率

$[\Phi_3PH]_2[CoCl_4]$ 质量:

产率 =

3. 电流效率 E_F

$E_F =$

4. 由配合物的电子光谱图, 可得:

λ_1 : _____ nm, λ_2 : _____ nm

$\epsilon_M =$

5. 由配合物的红外光谱图, 标识其主要吸收峰, 并说明配合物中的特征基团。

思 考 题

1. 由实验中所得的 E_F 值, 如何说明本电化学合成中的电极反应?
2. 试用本实验以外的其它方法来表征 $[\Phi_3PH]_2[CoCl_4]$ 配合物。

参 考 资 料

- [1] G. Oldham, D. G. Tuck. *J. Chem. Educ.*, 1982;59(420)
- [2] W. J. Gearg. *Coord. Chem. Rev.*, 1971;7(81)
- [3] G. Oldnam. *Inorg. Nucl. Letter*, 1980;16(469)

实验四 非化学计量化合物 Na_xWO_3 的高温制备

一、实验目的

1. 掌握高温制备的一般实验方法。
2. 了解非化学计量化合物的概念及其性质。
3. 用 X 射线衍射分析测定非计量化合物 Na_xWO_3 的组成。

二、原理

按照化学的基本定律, 每个化合物都有一定的组成, 即每个化合物的组分元素的质量之间都有一定的比, 不管化合物怎样复杂, 它们的组成都可以用确定的数字表示出来。但是随着科学技术的发展, 近年来合成了一些化合物, 其组分元素的质量之间并没有一定的比, 即它们的组成不符合化学的定组成定律, 这类化合物被称为非化学计量化合物。这是无机化学中的一个新领域。

本实验中要制备的非化学计量化合物是 Na_xWO_3 , 式中 $0 < x < 1$ 。其它碱金属和钙、锶、钡、铝、铜、银、稀土、氢离子、铵离子等也都能在 WO_3 中形成非化学计量化合物。 Na_xWO_3 通常称为钠钨青铜, 因为它的典型制备产物呈现出像青铜那样的金属橙红色, 故有青铜之称。钠钨青铜具有典型的金属性质, 除了有鲜艳的金属光泽外, 还有良好的导电性能和与温度无关的顺磁性。

钠钨青铜的颜色随着 Na_xWO_3 中 x 值的变化而不同, 当 x 值几乎等于 1 时呈金黄色。随着钠含量的逐渐降低即 x 值逐渐变小时, 颜色逐渐变为橙红色、红色、紫色和兰色, 所有这些颜色都具有鲜艳的金属光泽。随着 x 值的变化, 还使 Na_xWO_3 的晶体结构发生变化, 当 $x < 0.1$ 时, 这时的结构是纯的 WO_3 结构(图 4-1 a), a 图是理想的 WO_3 结构, 它由 WO_6 八面体组成, 该八面体与邻近的八面体共有氧原子作为顶角。这样每个钨原子与另一个钨原子共有相邻的

6 个氧原子,因而总的原子比率是 1 个钨原子比 3 个氧原子。当 $0.1 < x < 0.35$ 时, Na_xWO_3 结构为四方晶体(图 4-1 b),该图是这种晶体结构的俯视图,四方单位晶胞含有 10 个钨原子和数目不等的钠原子,钠原子的多少取决于 x 值。当 $0.35 < x < 1$ 时, Na_xWO_3 结构为有缺陷的钙钛矿结构(图 4-1 c),在该结构中钠原子占据 WO_3 中十二个配位位置中的一部分,当 $x=1$ 时,即为计量化合物 NaWO_3 ,其结构为真正的钙钛矿结构(图 4-1 d)。

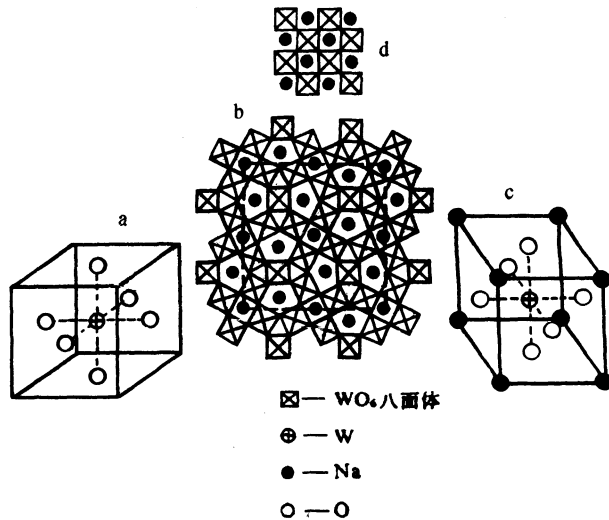
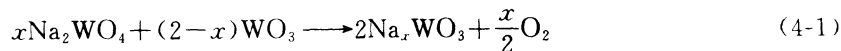


图 4-1 Na_xWO_3 的晶体结构

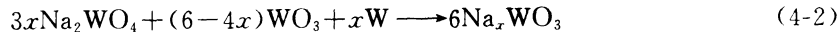
a. 理想的 WO_3 晶体结构; b. 四方晶体的俯视图; c. 立方钙钛矿结构; d. 真正的钙钛矿结构

Na_xWO_3 化合物中的 x 值(即钠含量)是由合成条件所决定的。钠可以在高温下扩散进入晶格或由晶格中扩散出来而使钠含量发生变化。 Na_xWO_3 化合物可以在 $800\text{ }^\circ\text{C} \sim 1200\text{ }^\circ\text{C}$ 还原钨酸钠和三氧化钨的熔融混合物来制得,还原可以用氢气、电解、二氧化钨或金属等进行,本实验用最方便的电解还原法。

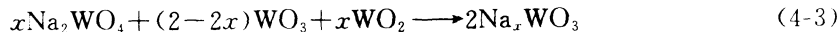
电解还原反应可以用下列方程式表示:



金属钨还原反应为:



二氧化钨还原反应为:



由上述反应式可知,钠钨青铜中的钠含量即 x 值,是还原剂的用量和熔融盐中 Na 与 W 比二者的函数,实际中要得到给出的 x 值,钠量要超过方程式中所需要的量。反应完成后,冷却熔融体,未反应的物质可溶于稀碱或草酸溶液中,这样钠钨青铜可以洗出。本实验中要求的 x 值为 $0.35 < x < 1$,产物是立方钙钛矿晶体,这样做 X 射线衍射分析较为简单。这种钠钨青铜晶体的晶胞常数 a 与钠含量 x 呈线性关系:

$$a = 3.7845 + 0.0820x \quad (4-4)$$

式中 a 的单位为 Å。因此,通过测定钠钨青铜的 X 射线衍射图可以求出该晶体的晶胞常数 a ,由此可计算出 x 值。

钠钨青铜中的钠含量还可用化学分析、热重分析等方法来测定。

本实验中除 X 射线衍射仪外,仪器设备都较为简单,而实验内容却涉及到高温合成、熔融盐的结晶、融盐中的氧化还原及非化学计量化合物等方法和概念。

三、仪器和试剂

1. 仪器

X 射线衍射仪 1 台

整流器(3A) 1 只

研钵 1 只

坩埚炉 1 只

制备装置(见图 4-2)

烧杯(250mL) 2 只

2. 试剂

钨酸钠(Na_2WO_4) C. P.

三氧化钨(WO_3) C. P.

草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) C. P.

盐酸 C. P.

氨水 C. P.

四、实验步骤

1. 钠钨青铜的制备

按所规定的钠钨比,称取一定量的钨酸钠和三氧化钨,配制约 40g 重的混合物。钠钨比在 0.85 至 1.40 之间较合适。在研钵中把混合物研细,充分混合均匀后装入小坩埚,再将小坩埚放入另一较大坩埚中,以备小坩埚破裂时,接纳熔融物。然后放入坩埚炉中加热到 850°C ,等混合物呈清晰的熔融物时,插入两电极进行电解还原(如图 4-2 所示)。电解时阴极电流密度为 $300\text{mA}/\text{cm}^2 \sim 500\text{mA}/\text{cm}^2$ (较低的电流密度得到较大的晶体),同时阳极有氧气放出。有时在电解过程中会形成枝状的晶体,这样会产生短路,阳极的氧气将停止逸出。遇到这种情况,应立即用石英棒移去枝状物,否则会使电极烧断。电解 1h 后将电极从熔融体中取出,并冷却熔融体。

将熔融体注入 200mL 15% 的草酸溶液中,并在 $80^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ 加热 2h,以除去过量的反应物,这时可得到鲜艳的玫瑰色晶体,晶体再依次用水、稀盐酸和稀氨水洗涤,在 110°C 烘干并称重。

2. 钠钨青铜的 X 射线衍射分析

将制得的钠钨青铜晶体研细,然后在 X 射线衍射仪上用 Cu 靶或 Mo 靶测定它的 X 射线衍射图。

五、实验结果和计算

1. 计算产率

2. 由 X 射线衍射图计算 Na_xWO_3 中的 x 值

由实验测得的 X 射线衍射图确定满足布拉格方程的入射角 θ ,然后对衍射图指标化,由下式:

$$a = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \sqrt{H^2 + K^2 + L^2}$$

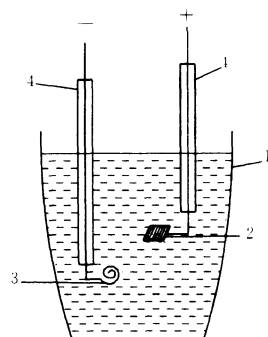


图 4-2 钠钨青铜的制备装置

1. 瓷坩埚($\varnothing 4\text{cm}$);
2. 铂电极($1.0\text{cm}^2 \sim 1.5\text{cm}^2$);
3. 镍铬丝(或铂丝)电极(螺旋形 $\varnothing 1.3\text{cm}$);
4. 石英管