



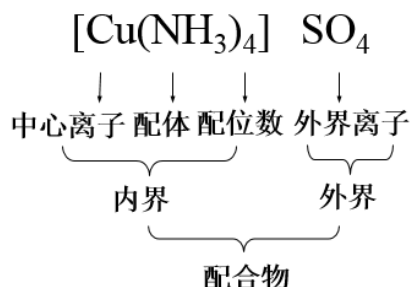
## 三草酸根合铁(III)酸钾的制备、性质和组成分析

### 一、实验目的

1. 掌握三草酸根合铁(III)酸钾的制备方法和性质。
2. 练习溶解、沉淀、过滤等操作。
3. 了解简单盐与配合物分子的区别，能通过实验区分配合物分子的内界、外界。

### 二、实验原理

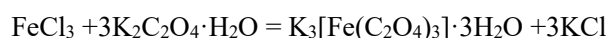
配位化合物简称为配合物，是由提供孤对电子对的配体与接受孤对电子对的中心离子（或原子）以配位键相结合而形成的化合物。以硫酸铜氨为例，配合物的组成如下所示：



配合物分子由内界和外界组成，其特点是：内界具有一定的稳定性，在水中难以解离，可像一个简单离子那样参加反应；内界和外界以离子键相结合，在水中可几乎完全解离。

#### （一）三草酸根合铁(III)酸钾的制备方法

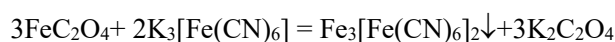
三草酸根合铁(III)酸钾是制备负载型活性铁催化剂的主要原料，也是一种很好的有机反应催化剂，因而具有工业生产价值。制备三草酸根合铁(III)酸钾有多种合成路线，本实验采用三氯化铁和草酸钾直接反应法来制备，主要反应为：



产物  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  为翠绿色晶体，溶于水（0 °C 时的溶解度：4.7 g/100g，100 °C 时的溶解度：117.7 g/100 g），难溶于乙醇、丙酮等有机溶剂。加热至 110 °C 能失去结晶水，230 °C 能发生分解。

#### （二）三草酸根合铁(III)酸钾的感光性质

该配合物对光敏感，在日光直射或强光下分解能生成黄色的草酸亚铁，遇铁氰化钾可生成滕氏蓝，反应式分别为：





如在上述反应中加入适量硫酸铝，可以起到固色的作用。因此，在实验室中可用三草酸根合铁(III)酸钾作为原料，进行感光实验。另外，由于它具有光化学性质，能定量进行化学反应，常被用作化学光量计材料，来测量发光强度。

### (三) 三草酸根合铁(III)酸钾内、外界的确

#### 1. 确定 $K^+$ 、 $C_2O_4^{2-}$ 在配合物分子中的位置

表 1 游离  $K^+$ 、 $C_2O_4^{2-}$  的鉴定

试 剂 \ 样 品	$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$	$K_2C_2O_4$
四苯硼钠溶液 ( $NaB(C_6H_5)_4$ )	难溶盐 $KB(C_6H_5)_4$ 晶体析出	难溶盐 $KB(C_6H_5)_4$ 晶体析出
$CaCl_2(aq)$	无现象	$CaC_2O_4\downarrow$

#### 2. 确定 $Fe^{3+}$ 在配合物分子中的位置

表 2 游离  $Fe^{3+}$  的鉴定

试 剂 \ 样 品	$K_3[Fe(C_2O_4)_3]$	$FeCl_3$
$KSCN(aq)$	无现象	血红色出现

### 三、实验仪器和试剂

仪器及材料：电子天平，磁力搅拌器，结晶皿，烧杯，量筒，玻璃棒，试管，布氏漏斗，抽滤瓶，三角漏斗，滤纸，搅拌子

试剂：一水合草酸钾 (A.R.)，三氯化铁 (A.R.)，四苯硼钠 (A.R.)、硫氰酸钾 (A.R.)，氯化钙 (A.R.)，铁氰化钾 (A.R.)，硫酸 (A.R.)，硫酸铝 (A. R.)

溶液：0.1 mol/L 硫氰酸钾 (KSCN) 溶液，3 mol/L 硫酸溶液，0.1 mol/L 三氯化铁溶液，0.5 mol/L 氯化钙溶液，0.4 g/mL 三氯化铁溶液， $6 \times 10^{-3}$  mol/L 四苯硼钠溶液，饱和草酸钾溶液

### 四、实验步骤

#### 1. 三草酸根合铁(III)酸钾的制备

称取 6.00 g 草酸钾放入 100 mL 烧杯中，加入搅拌子及 10 mL 去离子水，置于磁力搅拌器上，水浴（设置 100 °C）加热使草酸钾全部溶解，边搅拌边加入 4 mL 0.4 g/mL 三氯化铁水溶液。（提示：稍加热或搅拌后草酸钾溶解，无色。加入深黄色的氯化铁后溶液呈淡绿色，并随氯化铁加入量增加而加深。）将此溶液在冰水中冷却，即有绿色晶体析出，待析出完全



后 (约 10 min), 用布氏漏斗减压过滤得粗产品。

将粗产品溶解在约 10 mL 的去离子水中 (100 mL 烧杯), 水浴加热至晶体完全溶解后, 趁热过滤 (预先折好菊花滤纸并预热三角漏斗)。将滤液在冰水浴中冷却约 10 min, 此时有较多晶体析出 (提示: 在冰水中冷却后, 会有绿色晶体析出, 若无晶体析出, 可用玻棒摩擦烧杯内壁促使晶体析出)。继而对重结晶产物进行抽滤, 并用少量乙醇洗涤晶体后, 转移至表面皿上, 空气中干燥, 称重, 记录产物质量, 计算产率。

## 2. 三草酸根合铁(III)酸钾的感光性质

按 0.1 g  $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 、0.1 g  $K_3[Fe(CN)_6]$ 、0.1 g 硫酸铝加 2 mL 去离子水的比例在 25 mL 烧杯中配成溶液, 并涂在滤纸上即为感光纸。用不透光的纸板 (可剪成各种图案) 进行部分遮盖感光纸后, 在日光或氙灯下照射数分钟, 曝光部分逐渐变蓝, 用自来水淋洗掉未感光部分溶液, 烘干后可得到相应的图案。

## 3. 确定配合物分子的内外界原子

### (1) 检定 $K^+$ 是否在配合物分子的外界

在试管中取少量产物加入 10 滴去离子水溶解, 另取一支试管加入 1 滴饱和草酸钾溶液及 9 滴去离子水, 各加入 2~3 滴四苯硼钠溶液, 振荡, 1~2 min 后观察现象并解释。

### (2) 检定 $Fe^{3+}$ 是否在配合物分子的外界

在试管中取少量产物加 5 滴去离子水溶解, 另取一支试管加入 5 滴 0.1 mol/L 的  $FeCl_3$  溶液, 各加 1 滴 0.1 mol/L 的 KSCN 溶液, 观察现象。再在装有产物溶液的试管中加入 1 滴 3.0 mol/L 的硫酸溶液, 观察溶液颜色有何变化, 解释实验现象。

### (3) 检定 $C_2O_4^{2-}$ 是否在配合物分子的外界

在一支试管中加入少量产物并加入 10 滴去离子水溶解, 另取一支试管加入 5 滴饱和草酸钾溶液, 在两支试管中分别加入 0.5 mol/L 的氯化钙水溶液各 2 滴, 观察并解释实验现象。

## 五、思考题

1. 试用三草酸合铁(III)酸钾设计一个化学光量计。
2. 本实验中热过滤的目的是什么?
3. 除了浓缩、冷却外, 还有什么方法可促使三草酸根合铁(III)酸钾晶体从母液中析出?

## 六、注意事项

减压过滤操作要规范。尤其注意在抽滤过程中, 勿用水冲洗粘附在烧杯和布氏滤斗上的



少量绿色产品，否则，将大大影响产量。

### 参考资料

- [1] 徐瑞云等，物理化学实验[M]，上海交通大学出版社，2009
- [2] 胡荣祖等，现代化学基础丛书，热分析动力学[M]，科学出版社，2008
- [3] 袁书玉等，无机化学实验[M]，清华大学出版社，1996
- [4] 徐光宪等，物质结构[M]，高等教育出版社，1987

附：

菊花滤纸参照如下示意图折叠：

滤纸两次对折后，竖起其中一面（图 4 中 021'），撑开，将其棱 01'下压至原 02 的位置，并压平，得新的折痕 03 及 03'（图 5），即将该部分一分为二。将 031'3'面朝下放置在桌面，竖起 01 棱，用同样的方法，将其一分为二。重复上述步骤，直至折叠完成。

