



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025年5月13/20日

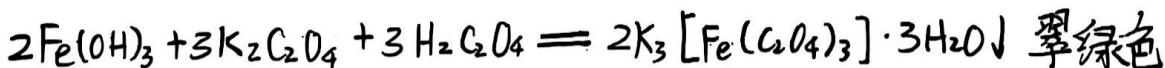
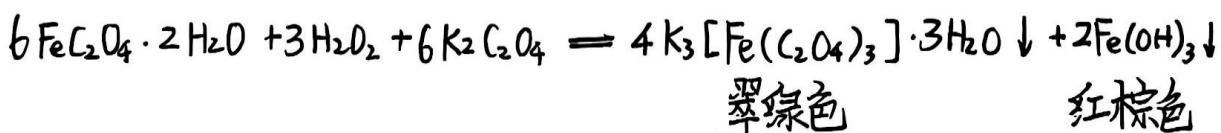
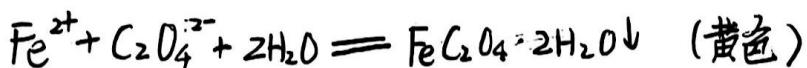
指导老师/助教: _____ 第1页

一、 实验目的

- (1). 了解配位化合物的概念。
- (2). 制备一种极具特色的配位化合物。
- (3). 使用蓝晒技术对产品进行光敏性测试。
- (4). 对所制备的化合物进行定性分析。
- (1). 了解3R规则的原则与应用。
- (2). 了解沉淀滴定的原理。
- (3). 学习莫尔法背后的原理。
- (4). 理解离子交换的原理和操作。
- (5). 测定三草酸合铁(Ⅲ)配离子电荷数。

二、 实验原理

- K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O又称铁(Ⅲ)草酸钾，是一种磁性有机金属配位化合物。它是一种强极性的翠绿色单斜晶体，易溶于水但难溶于乙醇。具有很强的光敏性，还可以作为各种化学反应的催化剂。
- Fe(NH₄)₂(SO₄)₂ · 6H₂O或 FeSO₄ · 7H₂O被用于制备此产品。该制备过程包含三个化学反应：首先是生成二价铁草酸盐沉淀(FeC₂O₄↓)第二步是H₂O₂对FeC₂O₄氧化反应，第三步生成K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O。





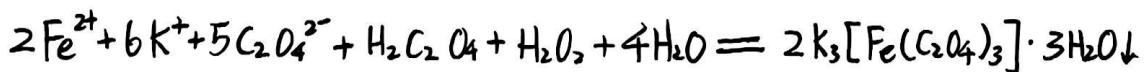
2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O的制备、光敏性及配离子电荷数测定

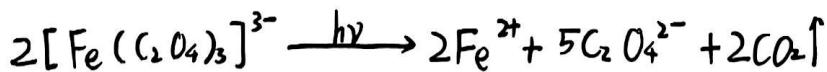
姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025年5月13/20日

指导老师/助教: _____ 第2页

总反应:



K₃[Fe(C₂O₄)₃]绿色溶液暴露在阳光下几小时后会形成FeC₂O₄而变成黄色。该配合物与光子发生反应，从而形成FeC₂O₄和CO₂，铁由+3价变为+2价 ⇒ 光还原。

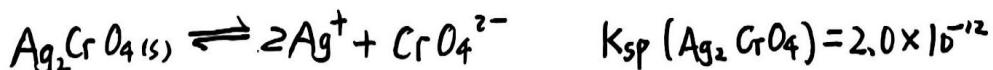
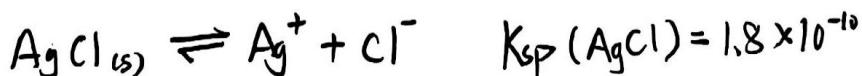


将一张滤纸浸入K₃[Fe(CN)₆]和K₃[Fe(C₂O₄)₃]混合液中可以制得一种蓝晒纸。当这张纸暴露在光线下时，Fe³⁺还原为Fe²⁺，并与K₃[Fe(CN)₆]反应生成普鲁士蓝，从而形成一种永久性的蓝白色蓝晒照片。

K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O溶液中配位阴离子可以被阴离子交换。配位阴离子与树脂上Cl⁻交换，被吸附在树脂上，Cl⁻被取代后进入溶液中。

$$z\text{RN}^+\text{Cl}^- + X^{z-} = (\text{RN}^+)zX^{z-} + z\text{Cl}^-$$

Cl⁻浓度可以用莫尔法检测。AgNO₃作为滴定剂，K₂CrO₄作为指示剂。当所有Cl⁻被滴定时达到滴定终点。之后多余的Ag⁺与CrO₄²⁻反应形成砖红色的Ag₂CrO₄↓（判断终点）



最终电荷数计算: $\bar{z} = \frac{n_{\text{Cl}^-}}{n_{\text{complex}}}$

三、课前思考题



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: / 实验时间: 2025 年 5 月 13/20 日

指导老师/助教: / 第 3 页

(1). 为何所有的 FeC_2O_4 都需要被氧化? 如何判断所有的 FeC_2O_4 是否都已氧化? 简要说明。

答: 因为 $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 中铁为 +3 价, 也只有三价铁才可以与草酸根配位形成配合离子, 将 FeC_2O_4 完全氧化以保证产物的纯度和组成符合要求。可以观察颜色, FeC_2O_4 为黄色沉淀, 完全氧化转换后的 $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 为绿色溶液, 由此可以判断是否都氧化。此外, 还可以取少量溶液, 加入 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液检验是否存在 Fe^{2+} , 由此判断是否都已氧化。

(2). 如果在制备产品时加入的 H_2O_2 过量或不足, 会发生什么情况, 简要描述一下。

答: 过量: 多余的 H_2O_2 会与实验中的 $H_2C_2O_4$ 或 $K_2C_2O_4$ 反应, 从而影响产品的产率与质量。不足: 无法将 FeC_2O_4 黄色沉淀完全转化, 铁存在以二价形式存在的离子, 从而无法再与 $C_2O_4^{2-}$ 配位, 也会降低产品产率。

(3). 将酸度调节至 pH 值为 4 时, 是否需要添加 $H_2C_2O_4$ 或 $K_2C_2O_4$? 简要解释。

答: 若溶液 pH 小于 4, 则加入 $K_2C_2O_4$ 调节 pH; 溶液 pH 大于 4 时, 加入 $H_2C_2O_4$ 调节 pH。因为 $H_2C_2O_4$ 电离产生 H^+ 呈酸性, 而 $K_2C_2O_4$ 水解呈碱性。



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: / 实验时间: 2025 年 5 月 13/20 日

指导老师/助教: _____ 第 4 页

(1). 沉淀滴定的指示剂工作原理是怎样? 简要解释.

答: 由于指示剂离子与被滴定离子同 ~~沉淀至~~ Ag^+ 形成沉淀的溶度积不同, Ag_2CrO_4 溶解度比 $AgCl$ 大, 因此 Ag^+ 会先与 Cl^- 反应沉淀, 待 Cl^- 沉淀完全再与 CrO_4^{2-} 反应。同时 Ag_2CrO_4 砖红色沉淀对比 $AgCl$ 白色沉淀现象明显, 便于观察终点。

(2). 列出莫尔法的要求并简要解释一下.

答: ① 控制指示剂用量, CrO_4^{2-} 用量直接影响 Mohr 法的准确度。

CrO_4^{2-} 浓度过高终点提前且 CrO_4^{2-} 自身黄色影响观察; CrO_4^{2-} 浓度过低, 终点滞后 ②. 溶液酸度控制: 酸度过高时 CrO_4^{2-} 生成弱电解质 H_2CrO_4 或 $Cr_2O_7^{2-}$, 致使 CrO_4^{2-} 浓度降低, Ag_2CrO_4 沉淀延迟; 酸度过低, 则生成 Ag_2O 沉淀 ③. 滴定时应剧烈振摇: 释放出被 $AgCl$ 沉淀吸附的 Cl^- , 防止终点提前。

(3). 列出得到良好的测量结果的关键步骤.

答: ①. 阴离子交换后一定要洗交换树脂 2-3 次使 Cl^- 收集完全

②. 使用树脂时注意其事项, 保证离子交换完全.

③. 使用的容器一定要用去离子水洗净

④. 加入的 K_2CrO_4 用移液枪加入, 注意控制用量.

四、 实验步骤



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

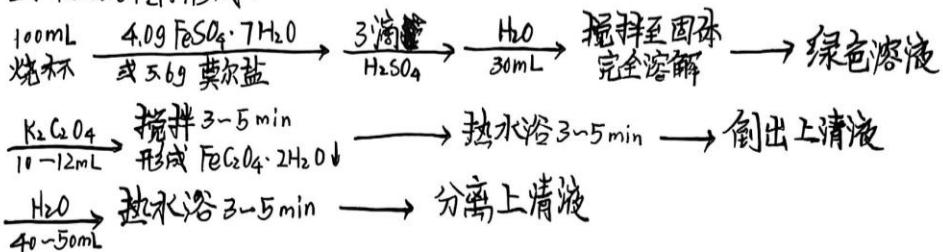
实验名称: K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025年5月13/20日

指导老师/助教: _____ 第5页

1. 制备 K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O

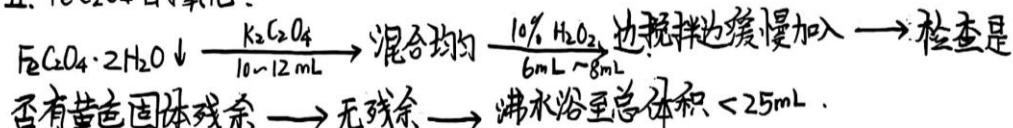
I. FeC₂O₄ 的形成.



ps. 确保水浴温度低于50℃, 用温度计监测温度.

且洗涤柠檬黄沉淀两次, 倾析法弃去上清液.

II. FeC₂O₄ 的氧化.



ps. 严格控制加入的K₂C₂O₄, 过多K₂C₂O₄会与H₂O₂反应

不要加入过多H₂O₂, 强搅拌保证FeC₂O₄氧化完全

加热溶液选取沸水浴保证安全.

III. 形成 K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O



ps. 直接加热烧杯必须加入沸石

仔细小心地控制加入的H₂C₂O₄或K₂C₂O₄的量当调节pH为4时过量可能导致白晶形成.

结晶前保证溶液清澈透明翠绿色.

加入乙醇后立即有晶体析出, 小心加热直至晶体溶解.

2. 蓝晒照片.



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025 年 5 月 13/20 日

指导老师/助教: _____ 第 6 页

以下流程在暗处进行.

(1). 用 100mL 烧杯混合 5mL 0.2 mol/L $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ 溶液与 5mL 0.2 mol/L $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液。漏刷均匀在滤纸上。

(2). 在滤纸上放置一个黑白负片(反色后的胶片), 用夹子夹住, 在灯下曝光
约 10 min.

(3). 用自来水冲洗照片, 以去除残留的感光剂, 浸泡在 0.3% 的 H_2O_2 溶液中再用清水冲洗, 除去残留的 H_2O_2 。不用 H_2O_2 处理照片会变黄。

(4). 吸水纸将照片吸干, 蓝晒照片制作完成。

1. 搭建实验装置

交换柱 离子交换树脂 $\xrightarrow{H_2O}$ 洗涤树脂至没有 Cl^- $\xrightarrow{\text{设置 } 50mL \text{ 容量瓶}}$

ps: 多次清洗树脂直到无 Cl^- 且不要使其干燥或有气泡

2. 交换收集

100mL 烧杯 $\xrightarrow[\text{0.20 - 0.24g}]{\text{产品}}$ $\xrightarrow{H_2O}$ 搅拌至溶解完全 \longrightarrow 移液 \longrightarrow 调节流速

\longrightarrow 收集在 50mL 容量瓶 $\xrightarrow{H_2O}$ 清洗烧杯和玻璃棒 2~3 次 $\xrightarrow{H_2O}$ 洗树脂至无 Cl^-

\longrightarrow 加液标定至刻度线。

ps. 不要用过多水溶解产品

3. 准备 0.04 mol/L 标准 $AgNO_3$ 溶液

100mL 烧杯 $\xrightarrow[\text{0.30 - 0.35g}]{AgNO_3}$ $\xrightarrow{H_2O}$ 搅拌至完全溶解 \longrightarrow 50mL 棕色容量瓶

$\xrightarrow{H_2O}$ 标定至刻度线 \longrightarrow 振摇。

ps. 所有玻璃器皿必须被完全洗干净并用去离子水, 否则 $AgNO_3$ 溶液浑浊。



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: $K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025 年 5 月 13/20 日

指导老师/助教: _____ 第 7 页

4. 滴定

150mL 锥形瓶 $\xrightarrow[10.00\text{mL}]{\text{收集液}}$ $\xrightarrow[10\text{mL}]{H_2O}$ $\xrightarrow[1.0\text{mL}]{K_2CrO_4}$ 用 $AgNO_3$ 溶液滴定

→ 溶液变为粉色 → 记录体积 → 重复 2 次。

ps. 使用移液枪加入 1.0 mL K_2CrO_4

滴定终点为粉色而不应是砖红色，接近终点慢滴

五、 数据记录表

$Fe(II)$ salt /g	产量/g	外观	理论产量/g	产率/%
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 4.01	3.01	翠绿色晶体	7.08	42.5%
<u>带</u>				

Table Determination of the charge number of trioxalatoferrate complex io

trial	1	2	3
$m(\text{product})/g$	0.2001		
$m(AgNO_3)/g$	0.3503		
$V_1(AgNO_3)/mL$	1.35	0.52	1.86
$V_2(AgNO_3)/mL$	7.27	6.48	7.80
$\Delta V(AgNO_3)/mL$	5.92	5.96	5.94

$$c(KCl) = 0.0122 \text{ mol/L} \quad c(AgNO_3) =$$

product 1: 0.2178 g $\quad AgNO_3: 0.3280 \text{ g}$

13.4 mL $\quad 22.6 \text{ mL}$

Mine 13.0 mL $\quad 20.0 \text{ mL}$

5 mL $AgNO_3$ 5 mL 收集液。



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025年5月13/20日

指导老师/助教: _____ 第8页

V₁(NH₄SCN): 0.10 mL 0.20 mL 1.70 mL
V₂(NH₄SCN): 1.65 mL 1.70 mL 3.15 mL 带

六、关键步骤及注意事项

1. 制备草酸亚铁时要确保温度低于50℃，防止产生为草酸分解。
2. 要洗涤柠檬黄沉淀2次，且采用倾析法弃去上清液。
3. 在整个制备过程中应当严格控制加入的K₂C₂O₄的量，不宜加入过多，否则会增大后续药品用量。
4. 应当缓慢多次加入H₂O₂溶液，加入后要充分搅拌保证FeC₂O₄氧化充分。
5. 实验中加热溶液时如直接加热必须添加沸石防止爆沸。
6. 加入H₂C₂O₄和K₂C₂O₄调节pH时必须控制pH在4，注意不要过量，否则会结晶析出白晶。
7. 使用阴离子交换树脂时一定要注意填充交换柱的操作规范，要充分洗涤至没有Cl⁻离子且整个交换柱中树脂没有气泡。
8. 使用莫尔法时一定要注意所有器皿用去离子水洗涤干净，否则AgNO₃极易产生沉淀。
9. 使用莫尔法滴定时最后滴定终点应为粉色而非砖红色，接近终点时应当慢慢滴定。

七、分析、讨论和总结

1. 数据处理

1) 三水合三草酸合铁酸钾的制备

本次实验我选取的是用FeSO₄制备K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O，数据记录如下（表1），记录可知由于自然冷却结晶产率略有偏低。

表1 K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O产品的制备

含铁盐/g	产量/g	理论产量/g	产率/%	外观
FeSO ₄ · 7H ₂ O 4.01	3.01	7.08	42.5	翠绿色晶体

$$\text{理论产量: } m_{\text{理论}} = \frac{4.01}{278} \times 491 = 7.08g.$$

$$\text{因此, 产率为 } w = \frac{m_{\text{实际}}}{m_{\text{理论}}} \times 100\% = \frac{3.01}{7.08} \times 100\% = 42.5\%$$

2) 配离子电荷数测定



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025年5月13/20日

指导老师/助教: _____ 第9页

① 通过使用莫尔法来滴定, 实验数据记录如下(表2)。

表2 莫尔法测定配离子电荷数

trial	1	2	3
<i>m(product)/g</i>		0.2001	
<i>m(AgNO₃)/g</i>		0.3503	
<i>V₁(AgNO₃)/mL</i>	1.35	0.52	1.86
<i>V₂(AgNO₃)/mL</i>	7.27	6.48	7.80
$\Delta V(\text{AgNO}_3)/\text{mL}$	5.92	5.96	5.94
<i>z(product)</i>	2.98	3.00	2.99
$\bar{z}(\text{product})$		2.99	
<i>ρ(purity)/%</i>		99.6	
$\bar{d}_r/\%$		0.07	

计算可得配制的AgNO₃理论浓度为: $c(\text{AgNO}_3) = \frac{m(\text{AgNO}_3)}{M(\text{AgNO}_3) \cdot V} = \frac{0.3503}{170 \times 0.050} = 0.041 \text{ mol/L}$

$$n(\text{complex}) = \frac{0.2001}{5 \times 491} = 8.15 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$\text{AgNO}_3 \text{的用量反映了氯离子的用量, 因此 } z_1 = \frac{n_1(\text{Cl}^-)}{n(\text{complex})} = \frac{0.041 \times 5.92 \times 10^{-3}}{8.15 \times 10^{-5}} = 2.98$$

$$z_2 = \frac{n_1(\text{Cl}^-)}{n(\text{complex})} = \frac{0.041 \times 5.96 \times 10^{-3}}{8.15 \times 10^{-5}} = 3.00, \quad z_3 = \frac{n_1(\text{Cl}^-)}{n(\text{complex})} = \frac{0.041 \times 5.94 \times 10^{-3}}{8.15 \times 10^{-5}} = 2.99$$

$$\bar{z} = \frac{z_1 + z_2 + z_3}{3} = \frac{2.98 + 3.00 + 2.99}{3} = 2.99, \text{ 可知配离子电荷数近似为3.}$$

产品纯度: $\rho = \frac{m}{m_0} \times 100\% = \frac{5.94 \times 0.041 \times 10^{-3}}{3 \times 0.2001/5} \times 491 \times 100\% = 99.6\%$ 制得产品纯度很高。

相对平均偏差: $\bar{d}_r = \frac{\bar{d}}{\bar{z}} \times 100\% = \frac{\frac{0.01}{2.99} + \frac{0.01}{2.99} + 0}{2.99 \times 3} \times 100\% = 0.07\%$ 偏差较小。

② 自行设计实验方案中通过使用佛尔哈德法来滴定, 对实验数据记录分析如下:

小组两者混合溶液有: 混合产品物质的量 $n = \frac{1}{491 \times 50} \times (0.2001 \times 13.0 + 0.2178 \times 13.4)$

每次滴定取5mL有 $n(\text{complex}) = \frac{n}{26.4} \times 5 = 4.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

混合AgNO₃溶液浓度为: $c(\text{AgNO}_3) = \frac{\frac{0.3280}{170 \times 50} \times 22.6 + \frac{0.3503}{170 \times 50} \times 20.0}{42.6 \times 10^{-3}} = 0.0398 \text{ mol/L}$

$z_1 = \frac{n_1(\text{Cl}^-)}{n(\text{complex})} = \frac{0.0398 \times 5 \times 10^{-3} - 1.55 \times 0.05 \times 10^{-3}}{4.26 \times 10^{-5}} = 2.85$, 同理可计算: $z_2 = 2.91$, $z_3 = 2.97$



2024–2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025年5月13/20日

指导老师/助教: _____ 第10页

$$\bar{z} = \frac{z_1+z_2+z_3}{3} = \frac{2.85+2.91+2.97}{3} = 2.91, \text{ 近似为3, 配离子电荷数为3.}$$

2. 误差分析

根据上述实验数据和计算所得的K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O产品的制备产率略微偏低，但使用莫尔法测定配离子电荷数结果较为精确，产品纯度高；探究使用佛尔哈德法的准确度稍低，误差分析如下

- 1) 由于使用冷却结晶自然析出K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O晶体，因此产率偏低，但得到外观规则的大晶体。
- 2) 产品的纯度很高也有可能是因为滴定过程中最后对滴定终点的判断有误差，导致滴定剂加入的量略有偏多。
- 3) 实验过程中对仪器的洗涤可能存在不充分的情况，因此导致在使用AgNO₃滴定时有误差。
- 4) 使用双方溶液混合时对体积的计算较为粗略，直接使用量筒测量，没有精准量取。
- 5) 双方混合后的AgNO₃溶液没有放置在暗处或者棕色器皿中，可能存在其部分见光分解。
- 6) 使用佛尔哈德法对滴定终点的判断较为困难，主要是掩蔽剂对AgCl沉淀的掩蔽无法判定是否完全，由此无法判断是未反应完全还是未掩蔽完全。

3. 讨论与总结

根据佛尔哈德法测定的电荷数结果，可以通过一下几点改进提升实验结果的准确度：

- 1) 混合两者的溶液时尽量选取移液管精确地称量体积，以方便更准确的计算。
- 2) 选取更加适用的有机溶液作为掩蔽剂。
- 3) 不适用掩蔽剂，将先前产生的AgCl沉淀除去之后再进行后续滴定。

思考：在制备产品的过程中选取的直接冷却自然结晶的方式所得到的产品为较大的晶体，品质较高，但是产率偏低，这再一次让我对“高品质对应着低产量”有了深刻认识。同时使用棕色滴定管装取AgNO₃溶液时一定要注意洗涤滴定管时要用去离子水，若用自来水洗涤加入后产生沉淀会堵塞滴定管。由于滴定管管径较细，倒液时发现容易移除，因此也可以尝试使用一个细玻璃棒引流，使溶液沿着管内壁流下，这样也不容易产生空柱或气泡。

八、课后思考题

- (1) 如何制备得到大而美的K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O晶体？



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025年5月13/20日

指导老师/助教: _____ 第11页

答: 在调节完pH之后适量加入乙醇溶液, 若有少量晶体立刻析出应当加热使其溶解, 再将溶液放置在室温中待其自然冷却结晶, 可以制备较大的晶体。若要外观更加规整, 可以加入一小块K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O晶体作为晶种, 由此可以制备单个较大的晶体。

(2) 为什么K₂CrO₄溶液应该精确加入? 简要解释一下。

答: 因为K₂CrO₄溶液自身就有一定的颜色, 加入的量过少会导致使用更多的AgNO₃溶液来滴定, 使得滴定终点滞后; 若加入的量过多则会使的滴定终点提前, 同时CrO₄²⁻离子自身的颜色会干扰滴定终点判断。因此必须准确控制加入的量。

九、附录

以下为制备K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O过程中逐渐产生晶体实验现象图片(图1)和制备得到的晶体(图2)



图1 逐渐析出翠绿色晶体



图2 过滤所得的晶体



2024-2025学年春夏学期《无机及分析化学实验》实验报告

实验名称: K₃[Fe(C₂O₄)₃] · 3H₂O的制备、光敏性及配离子电荷数测定

姓名/同组同学: _____ 实验时间: 2025 年 5 月 13/20 日

指导老师/助教: _____ 第 12 页

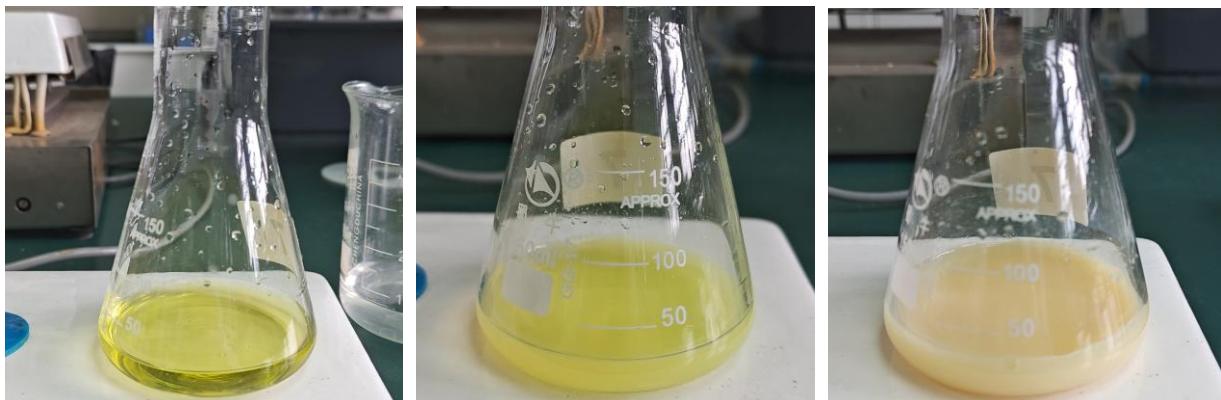


图3 使用莫尔法滴定过程中溶液的变化

评分项目	学术规范	书写工整	写作表达	数据结果和分析讨论	课前和课后思考题	总分
分值	30 分	10 分	10 分	30 分	20 分	100 分
得分/分						
评语						