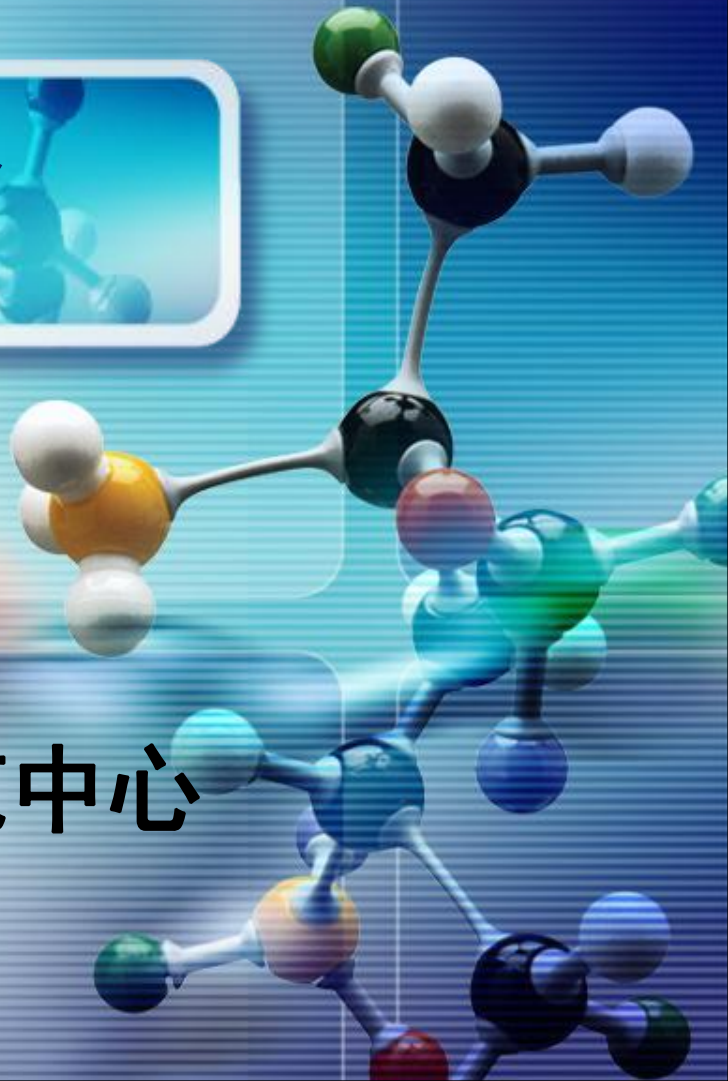
青岛科技大学
Qingdao University of Science & Technology

基础化学实验



基础化学实验中心

山东省省级实验教学示范中心

无机及分析化学实验

三草酸合铁(III)酸钾的合成及组成测定

一、实验目的

1. 学习制备三草酸合铁(III)酸钾的基本原理和操作方法。

2. 掌握高锰酸钾法测定铁及草酸根含量的方法和原理。

3. 掌握$SnCl_2$—$TiCl_3$联合还原法的基本原理，硫酸锰滴定液的组成及作用。

4. 综合训练无机合成、滴定分析的基本操作，掌握确定化合物组成的原理和方法。

二、实验原理

三草酸合铁(III)酸钾的制备

产物组成的定性分析（略）



产物组成的定量分析

- 结晶水的测定（略）
- Fe^{3+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 配位比的测定

二、实验原理

1. 制备三草酸合铁(III)酸钾

常见合成路线：

① $Fe \xrightarrow[(NH_4)_2SO_4]{H_2SO_4} (NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O \longrightarrow FeC_2O_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

② $(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O \longrightarrow FeC_2O_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

③ $FeSO_4 + K_2C_2O_4 + 2H_2O \longrightarrow FeC_2O_4 \cdot 2H_2O \longrightarrow K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

④ $Fe_2(SO_4)_3 + K_2C_2O_4 \rightarrow 2K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$

二、实验原理

1. 制备三草酸合铁(III)酸钾

反应方程式：

$$(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O + H_2C_2O_4 = FeC_2O_4\cdot 2H_2O\downarrow + (NH_4)_2SO_4 + H_2SO_4 + 4H_2O \quad (1)$$

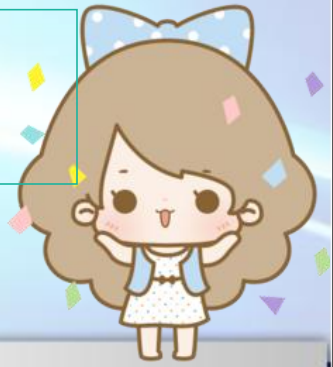
$$6FeC_2O_4\cdot 2H_2O + 3H_2O_2 + 6K_2C_2O_4 = 4K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O + 2Fe(OH)_3\downarrow \quad (2)$$

$$2Fe(OH)_3 + 3H_2C_2O_4 + K_2C_2O_4 = 2K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O \quad (3)$$

(2)式 + (3)式

$$2FeC_2O_4\cdot 2H_2O + H_2O_2 + H_2C_2O_4 + 3K_2C_2O_4 = 2K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$$

放置即可析出产物的结晶（放置时间短需加乙醇）。



二、实验原理

2. 产物组成的定性分析（略）

◆ K^+ ：鉴定试剂为$Na_3[Co(NO_2)_6]$（中性或醋酸介质）

$$2\ K^+ + Na^+ + [Co(NO_2)_6]^{3-} = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow$$（亮黄色）

◆ Fe^{3+}：鉴定试剂为KSCN

$$Fe^{3+} + n\ SCN^- = Fe(SNC)_n^{3-n}$$（血红色）

◆ $C_2O_4^{2-}$与Ca^{2+} 生成白色沉淀CaC_2O_4

根据现象可以判断Fe^{3+}、 $C_2O_4^{2-}$ 处于配合物的内界还是外界。

二、实验原理

3. 产物组成的定量分析

(1) 结晶水的测定（略）

由于产物在110℃下烘 1 h以上即可失去全部的结晶水，所以可以利用重量分析法测定结晶水的含量。

(2) Fe^{3+} 和$C_2O_4^{2-}$配位比的测定

用$KMnO_4$法测定$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$中Fe(Ⅲ)和$C_2O_4^{2-}$的配位比。

二、实验原理

3. 产物组成的定量分析

(2) Fe^{3+}和$C_2O_4^{2-}$配位比的测定

① 测定$C_2O_4^{2-}$：

滴定反应：$5\ C_2O_4^{2-} + 2MnO_4^- + 16H^+ = 10CO_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$

滴定条件
- 酸度（？）
- 温度（？）
- 滴定速度（？）
- 滴定终点（？）
- 加入$MnSO_4$滴定液（？）

二、实验原理

3. 产物组成的定量分析

(2) Fe^{3+}和$C_2O_4^{2-}$配位比的测定

① 测定$C_2O_4^{2-}$：

$$5\ C_2O_4^{2-}+2MnO_4^-+16H^+=10CO_2+2Mn^{2+}+8H_2O$$

$MnSO_4$滴定液

- H_2SO_4：提供酸性介质。
- H_3PO_4：与Fe^{3+}配位，形成$Fe(PO_4)_2^{3-}$，将Fe^{3+}的黄色掩盖，利于终点观察。
- $MnSO_4$：降低$\varphi_{Mn(Ⅲ)/Mn(Ⅱ)}$，避免MnO_4^-与Cl^-发生诱导反应。

$$n_{C_2O_4^{2-}}=\frac{5}{2}c_{MnO_4^-}\cdot\overline{V}_{MnO_4^-(1)}\times10^{-3}$$

二、实验原理

3. 产物组成的定量分析

(2) Fe^{3+}和$C_2O_4^{2-}$配位比的测定

② 测定Fe^{3+}：

$SnCl_2$-$TiCl_3$联合还原法，先将Fe^{3+}还原为Fe^{2+}，再用$KMnO_4$标准溶液滴定。

预处理：$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$

$H_2O + Fe^{3+}$(剩余) $+ Ti^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + TiO^{2+}$

$H_2O + Ti^{3+}$(剩余) $+ WO_4^{2-} \rightarrow TiO^{2+} + WO_{2.67}(OH)_{0.33}$ (蓝色)

加水稀释后：

$4Ti^{3+}$（剩余）$+ O_2 + H_2O \rightarrow 4TiO^{2+} + 4H^+$

$WO_{2.67}(OH)_{0.33} + O_2 + H_2O \rightarrow WO_4^{2-}$ (蓝色消失)

二、实验原理

3. 产物组成的定量分析

(2) Fe^{3+} 和 $C_2O_4^{2-}$ 配位比的测定

② 测定 Fe^{3+} ：

滴定反应式：$5\ C_2O_4^{2-}+2MnO_4^-+16H^+=10CO_2+2Mn^{2+}+8H_2O$

$5\ Fe^{2+}+MnO_4^-+8H^+=5\ Fe^{3+}+Mn^{2+}+4H_2O$

$$n_{C_2O_4^{2-}}=\frac{5}{2}c_{MnO_4^-}\overline{V}_{MnO_4^-(1)}\times10^{-3}$$

$$n_{Fe^{3+}}=5c_{MnO_4^-}(\overline{V}_{MnO_4^-(2)}-\overline{V}_{MnO_4^-(1)})\times10^{-3}$$

③ 配位比的测定 $n_{C_2O_4^{2-}}:n_{Fe^{3+}}=?$

三、实验步骤



1. 三草酸合铁(III)酸钾的制备

（1）制备$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ (2) 氧化 (3) 生成配合物

2. 产品组成的定性分析（不做）

（1）K^+的鉴定 (2) Fe^{3+}的鉴定 (3) $C_2O_4^{2-}$的鉴定

3. 产品组成的定量分析

(1)水分的测定（不做）

(2) Fe^{3+}与$C_2O_4^{2-}$的配位比测定

试液的配制；$C_2O_4^{2-}$的测定；Fe^{3+} 的测定

三、实验步骤

1. 三草酸合铁(III)酸钾的制备

（1）制备$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$：

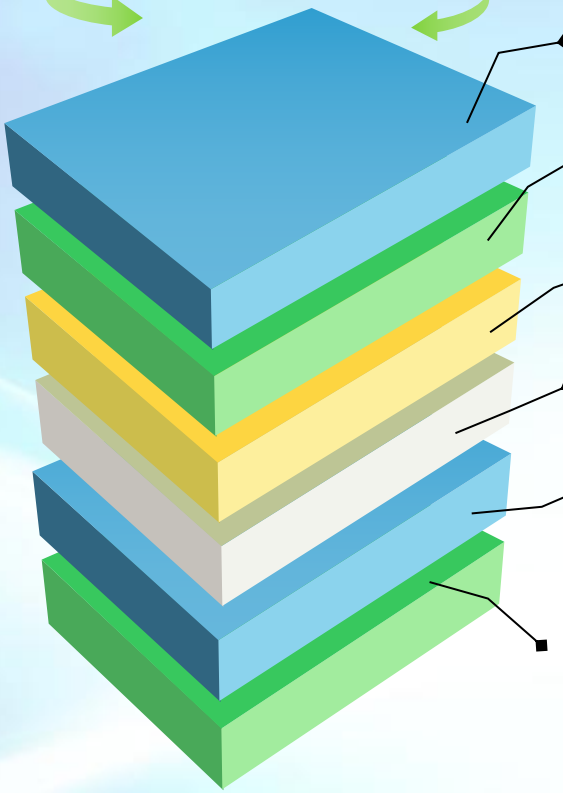
- 称取5.0 g自制的$(NH_4)_2SO_4 \cdot FeSO_4 \cdot 6H_2O$固体于100 mL烧杯中
- 加入40 mL去离子水和5~6滴2 $mol \cdot L^{-1} H_2SO_4$溶液
- 加热使其溶解
- 向此溶液中加入2.0 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$固体
- 在不断搅拌下加热至沸，析出$FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$黄色沉淀
- 静置，尽量使沉淀沉降，倾出上清液
- 在沉淀上加入约20 mL去离子水
- 搅拌并温热洗涤沉淀，静置后倾出上清液
- 再洗涤沉淀2次，以除去可溶性杂质
- 最后尽可能倾净清液



三、实验步骤

1. 三草酸合铁(III)酸钾的制备

(2) 氧化：



在上述沉淀中，加入15 mL去离子水得到悬浊液

边搅拌边加入3.5 g $K_2C_2O_4 \cdot H_2O$固体，

置水浴中加热至40℃

在不断搅拌并维持溶液温度约40℃下

滴加12~15 mL6% H_2O_2

滴加完后，加热溶液至沸以除去过量的H_2O_2
（加热时间不宜过久）

三、实验步骤

1. 三草酸合铁(III)酸钾的制备

(3) 生成配合物：

保持上述溶液75℃左右近沸状态，分批慢慢加入1.0~1.2 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$固体至体系呈翠绿色透明溶液。

若溶液略带黄色，应继续缓慢加入少量$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$，使溶液呈翠绿色，溶液体积应控制在25~30 mL

测量溶液pH，若pH小于3.0，应滴加1:1氨水，使溶液pH 保持在3.0~3.5。

若有混浊现象可趁热将溶液过滤，滤液于小烧杯中。

溶液冷却放置过夜，待析出晶体后用*倾析法*分离出晶体，在滤纸上吸干，称重并计算产率，将晶体置于*暗处避光*保存。

三、实验步骤

2. 产品组成的定性分析（不做）

（1）K^+的鉴定：

在试管中加入少量产物，用去离子水溶解，加入1.0 mL $Na_3[Co(NO_2)_6]$溶液，放置片刻，观察现象。

（2）Fe^{3+}的鉴定：

在试管中加入少量产物，用去离子水溶解。另取一只试管，加入少量$FeCl_3$溶液。各加入2滴 0.1 mol·L^{-1} KSCN溶液，观察现象。在装产物的试管中加入3滴 2.0 mol·L^{-1} H_2SO_4溶液，再观察溶液颜色的变化，解释实验现象。

（3）$C_2O_4^{2-}$的鉴定：

在试管中加入少量产物，用去离子水溶解。另取一只试管，加入少量$K_2C_2O_4$溶液。各加入2滴0.5 mol·$L^{-1}$$CaCl_2$溶液，观察现象。

三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

(1) 水分的测定（不做）

准确称取0.5～0.6 g自制的$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$晶体于已恒重的坩埚中，放入烘箱在110 ℃干燥1 h，放入干燥器中冷却至室温，称量。再在110 ℃干燥20 min，再冷却，称量。直至恒重。根据称量结果，计算每克无水化合物所对应的含结晶水的物质的量。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

（2） Fe^{3+}与$C_2O_4^{2-}$的配位比测定

① 试液的配制

- 称取自制产品约2 g于称量瓶中，放入烘箱于110℃干燥1.5~2 h，放入干燥器内冷却。
- 称取已干燥的$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$晶体 1~1.5 g于小烧杯中，加去离子水溶解，定量转移至250 mL容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

（2） Fe^{3+}与$C_2O_4^{2-}$的配位比测定

② $C_2O_4^{2-}$的测定：

- 从上述容量瓶中吸取3份25.00 mL试液分别置于锥形瓶中，加入5 mL $MnSO_4$滴定液及5 mL l mol·L^{-1} H_2SO_4溶液，加热至75~85℃，用0.01mol·L^{-1} $KMnO_4$标准溶液滴定至微红色，且0.5 min不褪色即为终点。记下消耗的$KMnO_4$溶液的体积V_1。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

(2) Fe^{3+}与$C_2O_4^{2-}$的配位比测定

③ Fe^{3+} 的测定：

- 从上述容量瓶中吸取3份25.00 mL试液分别置于锥形瓶中，加入10 mL 6 mol·L^{-1}HCl溶液，加热至75~85℃（此时溶液为深黄色），
- 然后趁热滴加5% $SnCl_2$溶液至淡黄色（注意不要过量），此时大部分Fe^{3+}已被还原为Fe^{2+}，
- 继续加入l mL 2.5% Na_2WO_4溶液，滴加6% $TiCl_3$溶液，使溶液出现蓝色，再过量一滴，以保证溶液中Fe^{3+}完全被还原。



三、实验步骤

3. 产品组成的定量分析

（2） Fe^{3+}与$C_2O_4^{2-}$的配位比测定

③ Fe^{3+} 的测定：

- 加入0.4％$CuSO_4$溶液2滴（作催化剂），加水20 mL，冷却振荡直至蓝色褪去，以确保过量的$TiCl_3$氧化完全。
- Fe^{3+} 还原后，加入$MnSO_4$滴定液10 mL，用0.01 mol·L^{-1} $KMnO_4$标准溶液滴定约4 mL后，加热溶液至75~85 ℃，随后继续滴定至溶液呈微红色，且0.5 min不褪色即为终点。记下消耗$KMnO_4$溶液的体积V_2。



四、数据记录与处理

1. 计算$K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O$的产率。

2. 计算$C_2O_4^{2-}$与Fe^{3+}的配位比。

$$n_{C_2O_4^{2-}} : n_{Fe^{3+}} = \frac{\overline{V}_1}{2(\overline{V}_2 - \overline{V}_1)}$$

四、数据记录与处理

表1 $n_{C_2O_4^{2-}}$ ：$n_{Fe^{3+}}$ 的测定

实验编号	Ⅰ	Ⅱ	Ⅲ
$m(K_3[Fe(C_2O_4)_3]\cdot 3H_2O)$/g			
c ($KMnO_4$)/mol·L^{-1}			
V($KMnO_4$)终读数/mL			
V($KMnO_4$)初读数/mL			
V_1($KMnO_4$)/mL			
$\overline{V_1}$ ($KMnO_4$)/mL			
V($KMnO_4$)终读数/mL			
V($KMnO_4$)初读数/mL			
V_2 ($KMnO_4$)/mL			
$\overline{V_2}$ ($KMnO_4$)/mL			
$n_{C_2O_4^{2-}}$ ：$n_{Fe^{3+}}$			

五、注意事项

1. 测Fe^{2+}，滴加$SnCl_2$应慢且振摇，不能过量；

2. 滴加$TiCl_3$必须振摇且过量一滴；

3. 加入$MnSO_4$滴定液；

4. 酸度：强酸性介质，否则MnO_2生成；

5. 温度： 75℃~85℃；

6. 第一滴$KMnO_4$不褪色，不能滴加第二滴， 滴定速率慢、快、慢；

7. $KMnO_4$不应沿瓶壁流下；

8. 有色溶液读数的方法；

9. 注意卫生。

六、思考题

1. 为什么氧化时温度不能太高（保持在40℃）？

2. 为什么在配位过程中，需缓慢加入$H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$，并保持温度在75℃~85℃附近？

3. $MnSO_4$滴定液的组成及作用是什么？

4. $SnCl_2$还原剂过量后有何影响？怎样补救？

5. 根据三草酸合铁(III)酸钾的性质，应如何保存该化合物？

谢谢观看