青岛科技大学
Qingdao University of Science & Technology

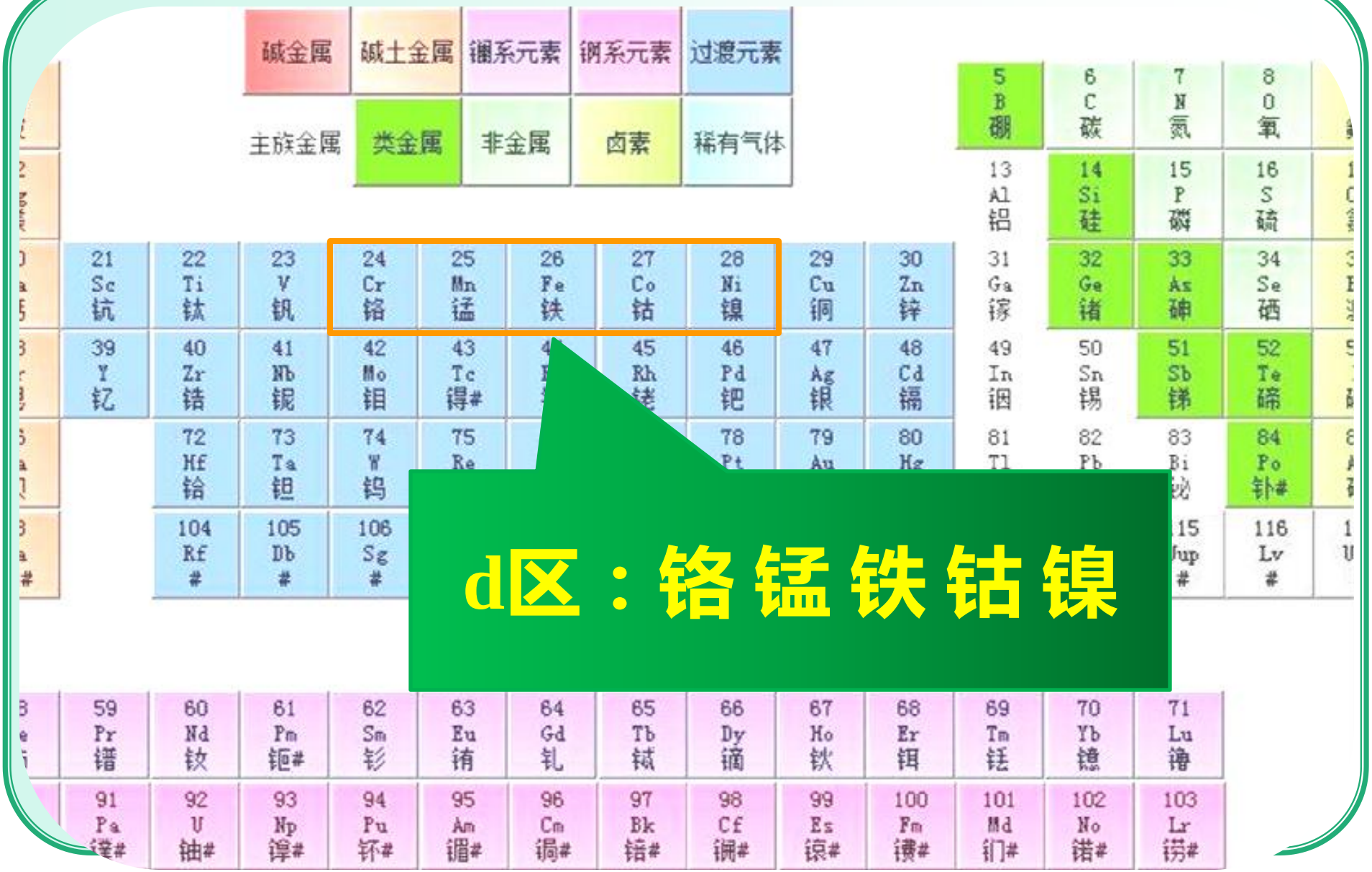
基础化学实验

基础化学实验中心

山东省省级实验教学示范中心



无机化学实验



一、实验目的

掌握锰、铬化合物的氧化还原性及介质的影响。

掌握锰、铬各价态相互转化的规律及转化条件。

掌握+2、+3价铁、钴、镍的氢氧化物的酸碱性、氧化还原性及制备。

掌握铁、钴、镍配合物的生成及其在离子鉴定中的应用。



二、实验原理

	VI B	VII B	VIII		
元素	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
第四周期	$3d^5 4s^1$	$3d^5 4s^2$	$3d^6 4s^2$	$3d^7 4s^2$	$3d^8 4s^2$
稳定氧化数	+3，+6	+2，+4，+6，+7	+2，+3	+2，+3	+2，+3
不稳定氧化数	+2	+3，+5			

三、实验内容

1. Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)氢氧化物的酸碱性

简明步骤	实验现象	反应式
(1) 两支试管分别: +10滴 0.1mol·L^{-1} $CrCl_3$ +1滴 2 mol·L^{-1} NaOH （注：NaOH滴时要慢，不能过量，否则溶解） ①上述沉淀 + 2滴 2mol·L^{-1} HCl ②上述沉淀+ 2滴2 mol·L^{-1} NaOH		$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$ $Cr(OH)_3 + H^+ \rightarrow [Cr(H_2O)_6]^{3+}$ $Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Cr(OH)_4]^-$ 或 CrO_2^-

三、实验内容

1. Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)氢氧化物的酸碱性

简明步骤	实验现象	反应式
(2)$Mn(OH)_2$的生成和性质 取两支试管分别： +10滴0.1mol·L^{-1} $MnSO_4$ +5滴2mol·L^{-1}NaOH （如慢即被氧化成水合氧化锰生成棕色↓，难溶于酸碱） ①立即+2mol·L^{-1} HCl ②立即+2mol·L^{-1} NaOH		$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2\downarrow$ $4Mn(OH)_2 + O_2 \rightarrow 4MnO(OH) + 2H_2O$ $4MnO(OH) + O_2 + 2H_2O \rightarrow 4MnO(OH)_2\downarrow$ $Mn(OH)_2 + 2H^+ = Mn^{2+} + 2H_2O$

三、实验内容

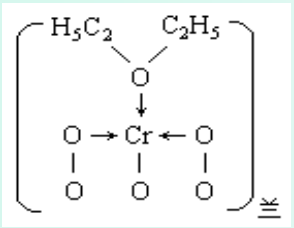
2. Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)的还原性

简明步骤	实验现象	反应式
(1) 1 ~ 2 滴 0.1mol·L^{-1} $CrCl_3$ + 6mol·L^{-1}NaOH ①使生成的沉淀又溶解后继续+2滴 6mol·L^{-1}NaOH（确保碱性） ②继续+3%H_2O_2并微热（也可不加热）		$Cr^{3+} + 3OH^- = Cr(OH)_3\downarrow$ $Cr(OH)_3 + OH^- \rightarrow [Cr(OH)_4]^-$ 或 CrO_2^- $2[Cr(OH)_4]^- + 3H_2O_2 + 2OH^- = 2CrO_4^{2-} + 8H_2O$



三、实验内容

2. Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)的还原性

简明步骤	实验现象	反应式
③冷却后 +0.5mL乙醚 + 6mol $L^{-1}HNO_3$酸化 （慢慢滴加），振摇  蓝色乙醚层	上层蓝色(乙醚层) 下层（水）	$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$ $Cr_2O_7^{2-} + 4H_2O_2 + 2H^+ =$ $2CrO_5 + 5H_2O$ $CrO_5 + (C_2H_5O)_2O =$ $CrO(O_2)_2(C_2H_5)_2O$ 如酸过多，则 $4CrO_5 + 12H^+ = 4Cr^{3+} + 7O_2\uparrow + 6H_2O$

Cr(Ⅵ)的存在形式与酸度有关。CrO_4^{2-} 与$Cr_2O_7^{2-}$存在转化平衡。
该实验是鉴定Cr(Ⅲ)的典型反应。过氧化铬CrO_5，也可写成$CrO(O_2)_2$

三、实验内容

2. Cr(Ⅲ)、Mn(Ⅱ)的还原性

简明步骤	实验现象	反应式
(2)5滴 0.1mol·L^{-1} $MnSO_4$ +2mol·L^{-1}NaOH 置空气中		$Mn^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$ $Mn(OH)_2 + O_2 = MnO(OH)_2\downarrow$
(3)取一离心试管： +5滴 0.1mol·L^{-1} $MnSO_4$ +$NaBiO_3$ (s)$_{少许}$+6mol·L^{-1} HNO_3 振荡，水浴微热离心 （注：$NaBiO_3$相对Mn^{2+}的量应足够，否则紫色不明显）		$2Mn^{2+}+5NaBiO_3+14H^+=$ $2MnO_4^-+5Bi^{3+}+5Na^++7H_2O$ 该反应可用于鉴定Mn^{2+}

三、实验内容

3. Cr(Ⅵ)的转化平衡和氧化性

简明步骤	实验现象	反应式
(1)10滴0.1 mol·L^{-1} $K_2Cr_2O_7$ + 1滴2.0 mol·L^{-1} NaOH使呈碱性 +2~3滴2.0 mol·L^{-1} H_2SO_4使之酸化		$2\ CrO_4^{2-} + 2\ H^+ \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$
(2)10滴 0.1 mol·L^{-1} Na_2SO_3 +3滴0.1 mol·L^{-1}$K_2Cr_2O_7$ +2mol·L^{-1}H_2SO_4		$Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} + 8H^+ = 2Cr^{3+} + 3SO_4^{2-} + 4H_2O$

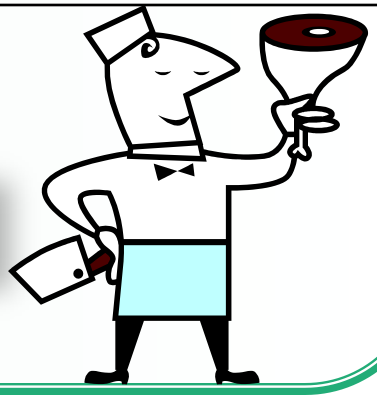
铬酸盐和重铬酸盐在水溶液中存在转化平衡。在酸性介质中，平衡向右移动，碱性介质中向左移动。

三、实验内容

4. Mn(IV)的生成和氧化性

简明步骤	实验现象	反应式
(1)10滴0.01 mol·L^{-1} $KMnO_4$ +0.1 mol·L^{-1} $MnSO_4$		$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2\downarrow + 4H^+$
(2)MnO_2 (少量)+10滴浓盐酸，微热,用湿润的淀粉KI试纸封口		$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$

实验室常用MnO_2与浓盐酸反应来制取氯气。



三、实验内容

5. Mn(VI)的生成和氧化还原稳定性

简明步骤	实验现象	反应式
(1)取一离心管， +10滴0.01 mol·L^{-1} $KMnO_4$ +5滴40%NaOH, +少许MnO_2 固体微热，搅动，静置，离心沉降		$2MnO_4^- + MnO_2 + 4OH^- = 3MnO_4^{2-} + 2H_2O$
(2)取出上层溶液 +3.0 mol·L^{-1} H_2SO_4		$3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 2H_2O$

由锰的电位图可知，在酸性介质中MnO_4^{2-}不能稳定存在。实际上，在中性或弱碱性介质中MnO_4^{2-}就可发生歧化反应，生成MnO_4^-和MnO_2。MnO_4^{2-}只有在极强碱条件下（pH > 13.5 ）才稳定。

三、实验内容

6. Mn(Ⅶ)的氧化性

简明步骤	实验现象	反应式
(1) 5滴0.1mol·L^{-1}Na_2SO_3 +2滴2mol·L^{-1}H_2SO_4 +1滴 0.01mol·L^{-1}$KMnO_4$ (注：在酸性介质中，要确保$KMnO_4$不过量，否则会生成棕色沉淀) (2)5滴 0.01mol·L^{-1}$KMnO_4$ +0.1mol·L^{-1}Na_2SO_3 (3)5滴 0.1mol·L^{-1}Na_2SO_3 +2滴40%NaOH +1滴0.01mol·L^{-1}$KMnO_4$		$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$ $2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O = 5MnO_2\downarrow + 4H^+$ $2MnO_4^- + SO_3^{2-} + H_2O = 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$ $2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- = 2\ MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$

三、实验内容

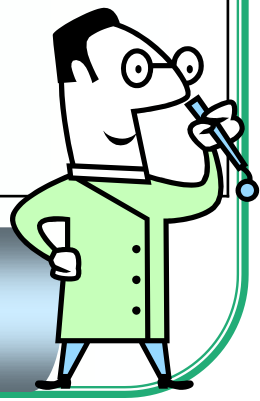
7. Fe(II)、Co(II)、 Ni(II)氢氧化物的生成和性质

简明步骤	实验现象	反应式
(1)$Fe(OH)_2$的生成和性质：	易被氧化，现象不易观察	
(2)$Co(OH)_2$的生成和性质： 取三支试管分别： + 5滴0.1mol $L^{-1}CoCl_2$ +2mol $L^{-1}NaOH$ 振摇或微热 +滴加6mol $L^{-1}NaOH$		$Co^{2+} + C1^- + OH^- = Co(OH)C1\downarrow$ $Co(OH)C1 + OH^- = Co(OH)_2\downarrow + C1^-$
上述三支试管分别： ①滴加2mol $L^{-1}HC1$		$Co(OH)_2 + 2H^+ \rightarrow Co^{2+} + H_2O$
②滴加2mol $L^{-1}NaOH$		$Co(OH)_2 + OH^- \rightarrow Co(OH)_4^{2-}$
③静置数分钟		$4Co(OH)_2 + O_2 + 2H_2O = 4\ Co(OH)_3\downarrow$

三、实验内容

7. Fe(II)、Co(II)、 Ni(II)氢氧化物的生成和性质

简明步骤	实验现象	反应式
(3) $Ni(OH)_2$的生成和性质： 取三支试管分别 +5滴 0.1mol·$L^{-1}$$NiSO_4$ +2mol·L^{-1}NaOH		$Ni^{2+} + 2OH^- = Ni(OH)_2\downarrow$
①滴加2mol·L^{-1}HC1		$Ni(OH)_2 + 2H^+ = Ni^{2+} + 2H_2O$
②滴加2mol·L^{-1}NaOH		
③静止数分钟		



Fe(II)、Co(II)、Ni(II)氢氧化物的还原性逐渐减弱

三、实验内容

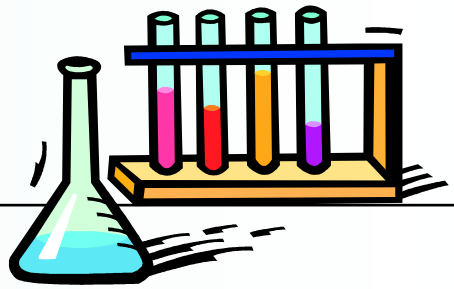
8. Fe(Ⅲ)、Co(Ⅲ)、Ni(Ⅲ)氢氧化物的制备和性质

简明步骤	实验现象	反应式
(1) $Fe(OH)_3$的生成和性质： 2滴 0.1mol·$L^{-1}$$FeCl_3$ +2滴2mol·L^{-1}NaOH 继续+10滴2mol·L^{-1}HCl		$Fe^{3+} + 3OH^- = Fe(OH)_3\downarrow$ $Fe(OH)_3 + 3H^+ = Fe^{3+} + 3H_2O$

三、实验内容

8. Fe(Ⅲ)、Co(Ⅲ)、Ni(Ⅲ)氢氧化物的制备和性质

简明步骤	实验现象	反应式
(2)$Co(OH)_3$的生成和性质： 5滴0.1mol·$L^{-1}$$CoCl_2$ +4滴溴水 +2mol·L^{-1}NaOH 在沉淀上滴加浓HC1，用湿润的KI-淀粉试纸封口 （注:若Co^{2+} 氧化不彻底，则该实验有时出现天蓝色）		$2Co^{2+} + Br_2 + 6OH^- = 2Co(OH)_3\downarrow + 2Br^-$ $Co(OH)_3 + 6HCl =$ $2CoCl_2 + Cl_2\uparrow + 6H_2O$



三、实验内容

8. Fe(Ⅲ)、Co(Ⅲ)、Ni(Ⅲ)氢氧化物的制备和性质

简明步骤	实验现象	反应式
(3)$Ni(OH)_3$的制备和性质： 5滴0.1mol $L^{-1}NiSO_4$ +4滴溴水 +2mol $L^{-1}NaOH$		$2Ni^{2+} + Br_2 + 6OH^- \rightarrow Ni(OH)_3\downarrow + 2Br^-$
在沉淀上滴加浓HC1，用湿润的KI淀粉试纸封口		$2Ni(OH)_3 + 6HC1 \rightarrow 2NiCl_2 + Cl_2\uparrow + 6H_2O$



Fe(III)、Co(III)、Ni(III)氢氧化物的氧化性逐渐增强。

三、实验内容

9. 铁盐的水解和氧化还原性

简明步骤	实验现象	反应式
(1)检验$FeSO_4$溶液的pH (2)检验$FeCl_3$的酸碱性，用其水解性解释下述现象 用500mL烧杯取一杯浊水（可用泥水），加2~5 mL 0.l mo1 L^{-1} $FeCl_3$溶液，匀速搅拌2分钟，静止		$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow$
(3)Fe^{2+}的还原性 5滴$FeSO_4$ +0.01 mo1 L^{-1} $KMnO_4$		$5Fe^{2+} + MnO_4^{2-} + 8H^+ =$ $Mn^{2+} + 5Fe^{3+} + 4H_2O$
(4)Fe^{3+}的氧化性 2滴0.1 mol L^{-1}KI + 5滴1.0 mol $L^{-1}FeCl_3$		$2Fe^{3+} + 2I^- = 2Fe^{2+} + I_2$

三、实验内容

10. 铁、钴、镍的配合物

简明步骤	实验现象	反应式
(1)氨配合物 ① 2滴 0.1 mol·L^{-1} $FeCl_3$ +5滴 2.0 mol·L^{-1}氨水		$Fe^{3+} + 3NH_3 \cdot H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4^+$
② 5滴 0.5 mol·L^{-1} $CoCl_2$ +4滴 l.0 mo1·L^{-1} NH_4Cl +6.0 mo1·L^{-1}氨水，振荡， +6.0 mo1·L^{-1}氨水至沉淀溶解 静置一段时间		$CoCl_2 + NH_3 \cdot H_2O = Co(OH)Cl\downarrow + NH_4Cl$ $Co(OH)Cl + 6NH_3 \cdot H_2O = [Co(NH_3)_6]^{2+} + OH^- + Cl^- + 6H_2O$ $4[Co(NH_3)_6]^{2+} + O_2 + 2H_2O = 4[Co(NH_3)_6]^{3+} + 4OH^-$



三、实验内容

10. 铁、钴、镍的配合物

简明步骤	实验现象	反应式
(1)氨配合物 ③ 3滴 0.5 mol·L^{-1} $NiSO_4$ +3滴 2.0 mol·L^{-1} 氨水微热 +4滴 NH_4Cl +4滴 6.0 mol·L^{-1} 氨水		$2NiSO_4 + 2NH_3 \cdot H_2O =$ $Ni_2(OH)_2SO_4\downarrow + (NH_4)_2SO_4$ $Ni_2(OH)_2SO_4 + 10NH_3 + 2NH_4^+ =$ $2[Ni(NH_3)_6]^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$



三、实验内容

10. 铁、钴、镍的配合物

简明步骤	实验现象	反应式
(2)硫氰配合物、Fe^{3+}、Co^{2+}离子的鉴定 ① 3滴 0.1 mol·L^{-1} $FeCl_3$ +2滴 0.1 mol·L^{-1} KSCN ② 5滴 0.1 mo1·L^{-1} $CoCl_2$ +KSCN（少量固体）+丙酮		$Fe^{3+} + n\ SCN^- =$ $[Fe(SCN)n]^{3-n}$ (n = 1~6)， $Co^{2+} + 4SCN^- = [Co(SCN)_4]^{2-}$

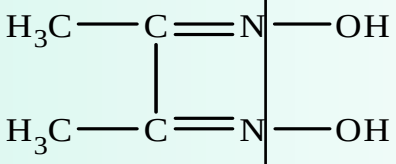
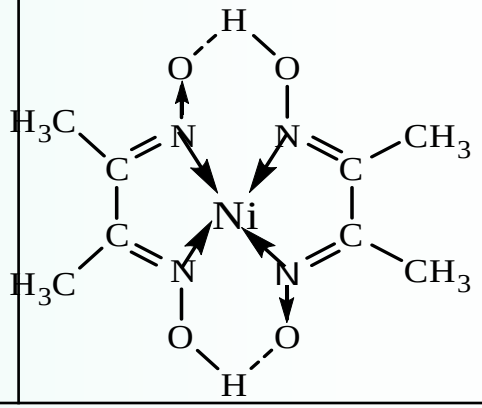
三、实验内容

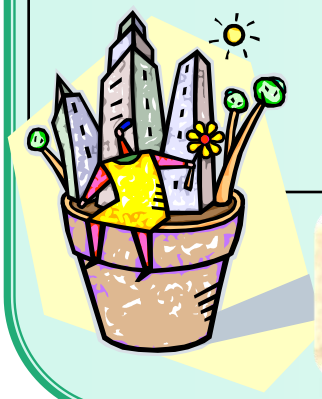
11. Fe^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}的鉴定

简明步骤	实验现象	反应式
(1)Fe^{2+}的鉴定 5滴Fe^{2+}+2.0 mL水 +1~2滴$K_3[Fe(CN)_6]$ (2)Fe^{3+}的鉴定 3滴Fe^{3+}+2.0 mL水 +1~2滴$K_4[Fe(CN)_6]$		$K^+ + Fe^{2+} + [Fe(CN)_6]^{3-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$ $K^+ + Fe^{3+} + [Fe(CN)_6]^{4-} = KFe[Fe(CN)_6]\downarrow$

三、实验内容

11. Fe^{2+}、Fe^{3+}、Ni^{2+}的鉴定

简明步骤	实验现象	反应式
(3) Ni^{2+}的鉴定 3滴 $NiSO_4$ + NH_4Cl +5滴 2.0 mo1 L^{-1} 氨水 +1滴 1% 的丁二酮肟的酒精溶液		$Ni^{2+} + 2$  ═══  $+ 2H^+$



此沉淀溶于强酸、强碱和很浓的氨水，故鉴定Ni^{2+}应在有NH_4^+存在的氨性介质中。

三、实验内容

12. Fe^{3+}、Co^{2+}、Ni^{2+} 的混合离子鉴定



混合离子

过量氨水

$Fe(OH)_3\downarrow$

+HCl

Fe^{3+}

+KSCN

血红色(示有Fe^{3+})

清液

+HCl

Co^{2+}、Ni^{2+}

过量NaOH

清液

+HCl

Co^{2+}

+KSCN

丙酮

丙酮层蓝色(示有Co^{2+})

沉淀

$+H^+$

Ni^{2+}

丁二酮肟

鲜红色沉淀(示有Ni^{2+})

四、注意事项

试剂瓶勿动，只动滴管；

实验结束后洗净试管，试剂瓶按顺序摆放整齐，台面擦净。



产生有毒、有害气体的实验应在通风橱中做;

严格控制试剂用量；

小滴管一一对应，不要张冠李戴；

五、思考与讨论

刚配制的$CrCl_3$水溶液为绿色，随着时间的推移，逐渐转变为紫色，为什么?

向含有三种阴离子的混合溶液中滴加$AgNO_3$溶液至不再有沉淀析出为止，过滤，当用稀HNO_3处理沉淀时，砖红色沉淀溶解得橙色溶液，但仍有白色沉淀。滤液呈紫色，用H_2SO_4酸化后加入Na_2SO_3，则紫色渐消失。指出上述溶液中含有哪三种阴离子，并写出有关反应方程式。

谢谢！



