

草酸亚铁制备及组分测定综合实验之更新探索

张利, 张卫, 韩莉, 宰建陶, 陈虹锦, 马荔*

上海交通大学化学与化工学院, 上海 200240

摘要: 在实验教学中, 增加综合性实验内容, 开设研究性、探索性和创新性综合实验是化学专业人才培养的重要组成部分。改革更新“草酸亚铁制备及组成测定”的实验方法, 并以此创新综合实验为例, 引导学生综合运用所学理论知识设计并优选实验方案。通过综合实验的训练, 加深学生对实验及科研方法的理解, 提高其实验技能及合作交流的能力。

关键词: 综合实验; 实验方法改进; 草酸亚铁制备和组分测定

中图分类号: G64; O6

Improvement of the Experiment of “Preparation and Composition Determination of Ferric Oxalate”

ZHANG Li, ZHANG Wei, HAN Li, ZAI Jiantao, CHEN Hongjin, MA Li *

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, P. R. China.

Abstract: In the laboratory teaching, it is an important part of the talent training goal for chemistry specialty to increase the comprehensive experimental content and set up the research-oriented, explorative and innovative experiments. Taking the experiment of “preparation and composition determination of ferric oxalate” as an example, by improving the experimental method, the students are guided to use comprehensively the theoretical knowledge to design the experimental scheme. Through the comprehensive experiment training, the students’ understanding of the experiment and scientific research methods is enhanced, and their experimental skills and ability of cooperation and communication are improved.

Key Words: Comprehensive experiment; Improvement of the experimental method; Preparation and composition determination of ferric oxalate

1 概述

无机与分析化学实验是一门重要的基础实验课程, 是化学近源类专业的必修课程。对于学生掌握基本实验技能、理解化学基本原理、培养综合能力和创新精神, 以及初步形成科研能力都起着重要的作用^[1]。在学生掌握基本实验技能后, 让学生完成一些综合设计性实验, 不仅能够使学生将基础化学理论知识和各种实验技能相结合, 还能培养学生提出问题、解决问题的综合实验能力^[2,3]。因此, 开发系列综合实验尤为重要。

草酸亚铁制备及组分测定实验是较典型的综合实验^[4]。已有的文献^[5,6]中, 讨论草酸亚铁制备的条件较多, 产品组分测定都是采用高锰酸钾滴定法, 先测 Fe^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的总量, 再用锌粉把 Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} , 再用高锰酸钾测定 Fe^{2+} 的含量。根据前后消耗高锰酸钾溶液的体积, 计算出 Fe^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的

收稿: 2018-10-15; 录用: 2018-10-31; 网络发表: 2018-11-14

*通讯作者, Email: mali@sjtu.edu.cn

基金资助: 上海交通大学教学发展基金(CTLD18B 0002)

质量分数, 进一步推算出草酸亚铁的化学式。

上述方法存在以下几个问题: 1) 高锰酸钾法滴定还原性物质需要在酸性环境下进行, 一般用硫酸溶液以保证滴定时的酸性环境。但实验证明, 若只加硫酸酸化, 因为生成的 Fe^{3+} 的干扰, 终点颜色不好判断。2) 此法中因需要使用过量锌粉, 所以后续实验中需要过滤去除多余的锌粉, 导致试样损失误差加大。3) 没有考虑到制备过程中生成的 Fe^{3+} 对铁含量测定的影响。

我们对此实验进行了部分改进, 以铁粉为原料制备硫酸亚铁铵, 在以其为原料合成草酸亚铁晶体后, 用更优化的高锰酸钾法和邻二氮菲分光光度法分别测定铁含量, 通过两种不同方法测定 Fe^{2+} 含量的对照, 让学生对综合实验的思考更深一步。

2 综合实验设计

2.1 草酸亚铁的制备^[5]

实验设计以 4 g 铁粉为原料, 先制得中间原料硫酸亚铁铵, 再称取 10 g 自制的 $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 固体于 250 mL 烧杯中, 加入 20 mL 去离子水和 5 滴 $3 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的硫酸, 加热使其溶解, 加入 30 mL 饱和草酸, 加热至沸(注意搅拌, 防止固体飞溅)。静置, 得黄色 $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 固体。用两层滤纸减压抽滤, 用温水和无水乙醇洗涤, 晾干或低温($<60^\circ\text{C}$)烘干, 称重。

2.2 Fe^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的总量测定方法的改进

在用 KMnO_4 氧化法测定草酸亚铁化学式的实验中, 测定 Fe^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的总量时, 摒弃文献^[5]中仅用 $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶解并酸化样品的的方法, 改用硫磷混合酸酸化样品, 磷酸的加入可以生成无色的 $[\text{Fe}(\text{HPO}_4)]^+$, 以使滴定的终点更容易判断, 减小滴定产生的误差。具体实验方案如下: 准确称取 1.8–2.0 g 样品, 溶于 25 mL 1:1 的 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$ ($2.5 \text{ mol} \cdot \text{mL}^{-1}$) 溶液中, 在水浴中加热(水浴近沸)溶解, 冷却后转移至 250 mL 容量瓶中, 定容备用。准确移取 25.00 mL 待测液至锥形瓶中, 加入 20 mL $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_3\text{PO}_4$, 用 KMnO_4 溶液滴定, 至浅粉色。

2.3 Fe^{2+} 含量的测定方法的改进

由于 KMnO_4 氧化法测定铁含量时, 是在测定 Fe^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的总量之后, 再向溶液中加入锌粉, Fe^{3+} 还原成 Fe^{2+} 后, 再用 KMnO_4 继续滴定。

Zn 粉加入后, 发生的反应有:



为了保证反应式(2)中的 Fe^{3+} 全部转化成 Fe^{2+} , 必须使 Zn 粉大大地过量。带来的后果有两个: 反应过程中, 单质的 Zn 有可能会活化, 在后续的滴定中消耗 KMnO_4 溶液, 因此剩余的 Zn 粉必须通过过滤的方法进行分离, 这不仅使实验步骤增多, 同时还带来了 Fe^{2+} 损失的可能性。

另一方面, 在实际滴定 Fe^{2+} 过程中消耗的 KMnO_4 溶液体积只是测总量时的三分之一, 即只有 7 mL 左右, 计算可知单次测定的相对误差约为 0.28%, 远远大于容量分析方法中的单次测定误差不超过 0.1% 的要求^[7]。

为此我们采用邻二氮菲分光光度法测定样品中的铁含量, 并与 KMnO_4 氧化滴定法进行比对。具体实验方案如下: 取上述容量瓶内的待测样品溶液 2.50 mL 稀释至 250 mL 容量瓶中, 作为待测液。按照《实验化学(上册)》^[8]中“邻二氮菲分光光度法测定铁含量”的方法进行样品中铁含量的测定。做好标准曲线后进行样品测定, 配制显色的溶液时, 不需要加盐酸羟胺, 保证测定的是样品中 Fe^{2+} 的量, 而不是总铁量。此法测合成草酸亚铁样品中的亚铁含量, 不仅避免了过滤引起的样品损失, 而且排除掉制备过程中产生的 Fe^{3+} 的影响, 实验结果更加精准。

根据分光光度法测出的铁含量, 推算出在测 Fe^{2+} 和 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的总量时 Fe^{2+} 消耗的 KMnO_4 溶液的用量, 再算出 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 消耗 KMnO_4 溶液的用量, 根据所得数据计算出 Fe^{2+} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 H_2O 的质量分数,

然后推断出草酸亚铁的化学式。

3 结果与讨论

我们将改进后测定自制草酸亚铁产品的方法与传统的 KMnO_4 氧化滴定法进行了对照, 10 组不同学生的测定结果见表 1。

表 1 经典 KMnO_4 氧化滴定法与改进后方法的测定结果对照表

测定方法	$n(\text{Fe}^{2+}) : n(\text{C}_2\text{O}_4^{2-})$									
	1 组	2 组	3 组	4 组	5 组	6 组	7 组	8 组	9 组	10 组
传统 KMnO_4 氧化滴定法	1.171	1.210	0.872	1.281	1.254	1.156	0.853	1.183	0.842	1.22
加盐酸羟胺	1.083	1.112	1.011	1.156	1.248	1.083	1.021	1.053	1.081	1.16
改进后方法	1.071	1.082	0.951	1.132	1.112	1.005	0.962	1.021	0.971	1.06

从表 1 可以推断出合成产品中 Fe^{2+} 与 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的物质的量比约为 1 : 1, 但改进后的测定方法均比传统 KMnO_4 氧化滴定法测定的数据更接近理论数值, 误差更小。从表 1 还可以看出, 在用邻二氮菲分光光度法测铁含量时, 在测定样品中加入盐酸羟胺测定出的铁含量比不加盐酸羟胺时略高, 再考虑到合成过程中可能发生的氧化过程, 所以我们选定, 在分光光度法测样品中铁含量时不加入盐酸羟胺还原剂, 这样测出来的结果才是产品中 Fe^{2+} 的含量而不是总铁量, 从而进一步提高测定的准确度。

4 课程设计

我们在给学生设计这个综合实验时, 不是直接给出具体的实验方案, 而是先给出一些目标和要求, 让学生自主查阅文献资料, 自己设计实验方案, 鼓励学生尽可能设计不同的测定铁含量的方法。然后组织学生集中讨论各自的设计方案, 从理论上比较各种方法的优缺点。学生根据讨论情况可以优化修订自己的实验方案, 然后再进入实验室完成实验。鼓励学生用两种不同方法进行测定铁的含量。通过实践, 让学生学会如何选择最优的实验方案, 而不是简单告诉学生一个既定好的实验方案。

通过这样的综合实验, 学生的独立思考能力, 提出问题、解决问题的能力, 创新能力, 理论与实践相结合的能力都有显著提高。

4.1 实验目标和要求

1) 拟定实验步骤、制备 3 g 干燥的草酸亚铁固体(以铁粉、草酸等为原料)。【参考三草酸合铁酸钾制备】

2) 如何尽快得到干燥的固体, 在过滤和洗涤操作过程中应注意什么?

3) 草酸亚铁的组成测定。【参考 COD 测定、Fe 含量测定】

主要测定铁和草酸根的比例, 注意给出详细的实验步骤、计算实验中的数据, 列出实验记录的表格, 写明参考文献。

4.2 集体讨论

学生在设计实验方案时往往存在一些问题, 如: 只有理论方法, 没有具体可操作的实验数据; 各种实验数据的选择不知道依据; 还原剂的选取不考虑对后续实验的影响; 影响实验精度的因素考虑不全面; 优化实验方案的意识不强等。因此实验前需要集中讨论实验方案; 集体讨论时, 除了学生的自由讨论, 还要提示学生注意讨论以下问题:

1) 用 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KMnO_4 溶液滴定, 称取样品质量大约是多少? 依据是什么?

2) 氧化还原滴定法测定各组分的过程中是要酸化的, 用什么酸比较好, 为什么?

3) 为什么滴定在 $65-85^\circ\text{C}$ 时进行?

- 4) 测定铁有哪些方法? 你认为采用哪一种方法更方便?
- 5) 测定铁, 如果采用滴定法是需要前处理的, 用哪一种还原剂较好?
- 6) 测定铁, 如果是邻二氮菲分光光度法测定, 称取草酸亚铁的量(配制 250 mL 容量瓶)是多少? 依据是什么? 实际样品中 Fe^{2+} 测定与标准曲线制作时配制溶液有何区别?
- 7) KMnO_4 不是基准物, 所以在使用的時候, 必须标定。怎样标定? 【参考 COD 测定和 Fe 含量测定】

5 结语

针对课程的培养目标, 通过教学设计和学生的自主学习, 改进后的草酸亚铁综合实验, 不仅提高了方法的准确性, 还融入了仪器分析中的痕量分析。让学生通过一个实验, 更好、更全面地加深对实验及科研方法的理解, 提高其实验技能及合作交流的能力。在实验操作方面, 不仅训练了蒸发浓缩、溶液配制、晶体析出、常压及减压过滤、标准溶液标定、待测液的滴定、实际样品处理等基本操作, 还学习了如何筛选、优化、确定实验方案, 为自己将来独立开展科研创新实验打下坚实的基础。经过了十年的实践, 该实验已成为学生喜欢的, 具有一定挑战性的实验, 取得了良好的教学效果。

2011 年我们基础化学实验中心承办了上海市大学生化学实验竞赛工作, 我们将实验经过了多次研讨和试验, “草酸亚铁的制备和组成测定”最后成为实验竞赛中的“无机与分析化学实验”考题, 得到了参赛教师和学生的好评。

在此基础上, 我们又进一步设计了一个大型的 Fe 元素的系列实验, 此处不再赘述。

参 考 文 献

- [1] 李力. 化学工程与装备, **2011**, No. 4, 192.
- [2] 黄品梅, 黄道平, 梁锦. 实验室研究与探索, **2010**, 29 (6), 95.
- [3] 张小林, 周美华, 李茂唐. 实验室技术与管理, **2007**, 24 (2), 94.
- [4] 宗汉兴. 化学基础实验. 杭州: 浙江大学出版社, 2009: 135.
- [5] 郑明花, 金京一. 高师理科学刊, **2011**, 31 (1), 105.
- [6] 任铁强, 孙悦, 乔庆生. 化工科技, **2008**, 16 (4), 14.
- [7] 陈虹锦, 谢少艾, 张卫. 无机与分析化学. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2008: 273.
- [8] 陈虹锦, 马荔, 黄孟娇. 实验化学(上册). 北京: 科学出版社, 2007: 205.