

实验参考报告

实验 11 配位化合物与配位平衡

实验目的:

1. 比较配合物与简单化合物和复盐的区别。
2. 了解配位平衡与沉淀反应、氧化还原反应、溶液酸碱性的关系。
3. 了解螯合物的形成条件。

实验原理:

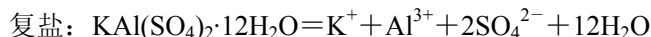
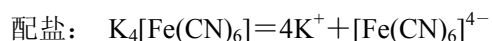
配位化合物(简称配合物)一般有内界和外界两部分。中心离子和配合体组成配合物的内界。在配合物的化学式中一般用方括号表示内界,方括号以外的部分为外界,例如:



配合物的内界和外界一般可用实验来确定。

中心离子和配位体组成的部分,可以是电中性的,也可以带有电荷,后者称为配离子。带有正电荷的称为配正(阳)离子,如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3]^{3+}$;带有负电荷的称为配负(阴)离子,如 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 。

由配离子组成的盐称为配盐,配盐与复盐不同。配盐电离出来的配离子一般较稳定,在水溶液中近有极少数部分电离称为简单离子,而复盐则全部电离为简单离子。例如:

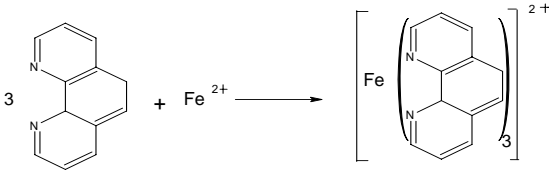


配离子在溶液中存在着电离平衡,如上第二式所示。配位平衡和酸碱平衡、沉淀平衡、氧化还原平衡一样,只是一种相对平衡状态。根据平衡移动的原理,如果改变溶液中某个离子的浓度,都会使原来的平衡发生移动。配位平衡与溶液的 pH 值、沉淀反应、氧化还原反应以及稀释作用等都有密切联系。

螯合物又叫内配合物,它是由中心离子和多基配位体配合而成的具有环状结构的配合物。螯合物的稳定性高,是目前应用最广的一类配合物。螯合物的环上有几个原子,就称为几元环,一般五元环或六元环的螯合物是比较稳定的。

实验内容:

实验内容	实验现象	解释及反应式
一、配合物的基本概念		
1、配合物与简单化合物的区别		
1d $\text{CuSO}_4 + 6\text{mol/LNH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 继续滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	有淡蓝色沉淀生成 沉淀溶解,溶液呈深蓝色	$\text{SO}_4^{2-} + 2\text{Cu}^{2+} + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 \downarrow$; $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4 + 8\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{OH}^- + \text{SO}_4^{2-} + 8\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_4^+$;
深蓝色溶液 + 1d NaOH 1d BaCl_2	无明显现象 有白色沉淀生成	配合物 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 中, Cu^{2+} 在配合物的内界,则 Cu^{2+} 不与少量 OH^- 反应; SO_4^{2-} 在外界,是游离离子,所以 $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$;
1d CuSO_4 + $\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ $\text{H}_2\text{O} + \text{BaCl}_2$	有淡蓝色沉淀生成 有白色沉淀生成	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow$ $\text{SO}_4^{2-} + \text{Ba}^{2+} = \text{BaSO}_4 \downarrow$
深蓝色溶液+无水乙醇	有深蓝色沉淀生成, 溶液无色	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4$ 难溶于乙醇,从溶液中析出

<p>2、配合物与复盐的区别</p> <p>$K_3[Fe(CN)_6]+1d NH_4SCN$</p> <p>$NH_4Fe(SO_4)_2+1d NH_4SCN$</p>	<p>无现象</p> <p>血红色</p>	<p>$K_3[Fe(CN)_6]$配合物中, Fe^{3+}在配合物的内界; 而 $NH_4Fe(SO_4)_2$是复盐, 溶解后溶液中有大量的游离 Fe^{3+}离子, 可与 NH_4SCN反应。</p> <p>$Fe^{3+}+nSCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_n]^{3-n}$</p>
<p>二、配位平衡的移动</p> <p>1、配离子之间的转化</p> <p>2d $FeCl_3+1d NH_4SCN$</p> <p>再加 1d NH_4F</p> <p>再加饱和 $(NH_4)_2C_2O_4$ (草酸铵)</p> <p>至溶液变为黄绿色</p> <p>2、配位平衡与沉淀溶解平衡</p> <p>1d $AgNO_3+1d KCl$</p> <p>滴加 $NH_3 \cdot H_2O$至沉淀溶解</p> <p>再加 KBr</p> <p>滴加 $Na_2S_2O_3$至沉淀消失</p> <p>3、配位平衡和氧化还原反应</p> <p>1d $FeCl_3+1d$饱和 $(NH_4)_2C_2O_4$</p> <p>+1d KI+数滴 CCl_4</p> <p>1d $FeCl_3+1d$蒸馏水</p> <p>+1d KI+数滴 CCl_4</p> <p>4、配位平衡和酸碱反应</p> <p>深蓝色溶液 (硫酸四氨合铜)</p> <p>逐滴加入稀硫酸至溶液呈酸性</p>	<p>溶液呈血红色</p> <p>血红色褪去</p> <p>黄绿色</p> <p>有白色沉淀生成</p> <p>沉淀溶解,溶液无色</p> <p>有淡黄色沉淀生成</p> <p>沉淀溶解,溶液无色</p> <p>CCl_4层无色</p> <p>CCl_4层紫红色</p> <p>深蓝色溶液变为浅蓝色</p>	<p>$Fe^{3+}+nSCN^- \rightleftharpoons [Fe(SCN)_n]^{3-n}$</p> <p>$[Fe(SCN)_n]^{3-n} + F^- \rightleftharpoons [FeF_6]^{3-} + nSCN^-$</p> <p>$[FeF_6]^{3-} + 3 C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_3]^{3-} + 6F^-$</p> <p>$Ag^+ + Cl^- \rightleftharpoons AgCl \downarrow$</p> <p>$AgCl + 2 NH_3 \cdot H_2O \rightleftharpoons [Ag(NH_3)_2]^+ + Cl^- + 2 H_2O$</p> <p>$[Ag(NH_3)_2]^+ + Br^- \rightleftharpoons AgBr \downarrow$</p> <p>$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$</p> <p>$Fe^{3+} + 3C_2O_4^{2-} \rightleftharpoons [Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$</p> <p>$Fe^{3+}$在配合物的内界, 不是游离离子; 氧化性能下降。</p> <p>$2Fe^{3+} + 2I^- = I_2 + 2Fe^{2+}$, I_2溶于 CCl_4层显紫红色</p> <p>$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + 4H^+ \rightleftharpoons Cu^{2+} + 4NH_4^+$</p>
<p>三、螯合物的形成</p> <p>1、自制的硫氰酸铁溶液+EDTA</p> <p>四氨合铜络阳离子溶液+EDTA</p> <p>2、1d $FeSO_4+2d$邻菲罗啉(在微酸性中反应)</p> <p>3、1d 硫酸镍+1d 氨水+1d 二乙酰二肟(pH 为 5~10)</p>	<p>溶液从血红色变为黄色</p> <p>深蓝色变浅蓝色</p> <p>溶液显橙红色</p> <p>有桃红色的沉淀形成</p>	<p>$[Fe(SCN)_n]^{3-n} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons FeY^- + nSCN^- + 2H^+$</p> <p>$[Cu(NH_3)_4]^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CuY^{2-} + 2NH_4^+ + 2NH_3$</p> <p>$Fe^{2+}$的特征反应, 可用于鉴定 Fe^{2+}</p> <div style="text-align: center;">  </div> <p>Ni^{2+}的特征反应, 可用于鉴定 Fe^{2+}</p>

		$\text{Ni}^{2+} + 2 \begin{array}{c} \text{OH}-\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{OH}-\text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{N} \\ \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{N}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{O} \end{array} + 2\text{H}^+$
<p>小结：螯合物由于螯合环的存在，呈现螯合效应，因此稳定性更高。</p>		
<p>四、设计实验 以 $\text{Cu}^{2+} + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 平衡为基础，用实验证明使此配位平衡向左移动，可有多少种办法？写出简要实验步骤、现象、结论及解释。</p>		

思考与讨论

1、配盐和复盐有何区别？如何区分硫酸铁铵和铁氰化钾这种物质？

答：（1）配盐和复盐区别在于：组成配离子的中心离子和配体，在晶体及溶液中绝大部分以配离子的形式存在。复盐的阴阳离子在晶体或溶液中是以简单离子的形式存在。

（2）判断某化合物是否是配合物，可采用最简单的定性检验金属离子的方法。

取少量硫酸铁铵和六氰合铁酸钾于两支试管中，各滴加 1 滴 NH_4SCN ，若溶液变成血红色，则为硫酸铁铵；不变则为六氰合铁酸钾

2、总结本实验所观察到的现象，说明有那些因素影响配位平衡。

答：本实验涉及的影响配位平衡因素有：（1）离子浓度，（2）溶液的 pH 值，（3）沉淀反应，（4）氧化还原反应。

3、实验中所用的EDTA是什么物质？它与金属离子形成配离子有何特点？写出 Fe^{2+} 与EDTA形成配离子的结构式。

答：EDTA, ethylene diamine tetraacetate 乙二胺四乙酸，用 H_4Y 表示。由于它在水中的溶解度较小，通常使用的是其二钠盐， $\text{EDTA}\cdot 2\text{Na}$ ，也简称EDTA；它有 6 个配位原子（2 个氮原子，4 个氧原子）。EDTA配位能力很强，和金属离子键合时，形成具有 5 个螯合环的很稳定的 1:1 型螯合物，如： $[\text{Fe}(\text{EDTA})]^{2-}$ ，其结构式为：

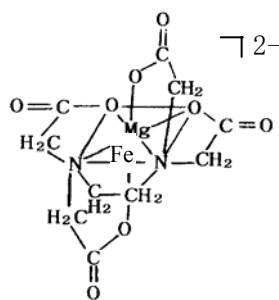


图 2-5 EDTA与 Fe^{2+} 形成的配合物