

# 三氯化六氨合钴(III)的制备及结构研究

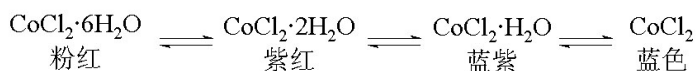
## 一、实验目的

1. 了解钴(II)、钴(III)化合物的性质, 加深理解配合物的形成对 Co(III)稳定性的影响。
2. 应用已学的无机制备、化学分析的基本知识和基本操作, 合成三氯化六氨合钴(III)。
3. 掌握电位分析法测定钴(III)配合物中的氯离子, 由此确定配合物中外界氯离子个数。
4. 掌握用可见光谱测定钴(III)配合物最大吸收峰, 由此测定配合物的分裂能。

## 二、实验原理

钴原子的价电子层结构为 $3d^7 4s^2$ , 由于 $3d$ 电子超过5个, 在通常情况下, 价电子全部参加成键的可能性不大, 因而, Co难以呈现与族数相对应的最高氧化值。一般条件下, Co表现为+2氧化值(Co(II)), 主要以氧化物、硫化物和常见酸的盐等形式存在。

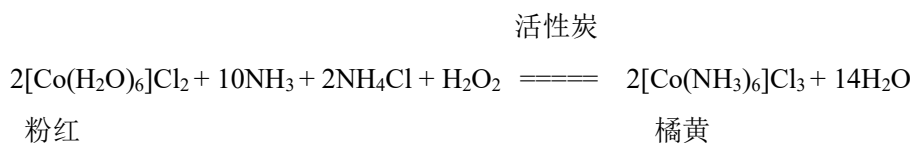
二氯化钴是一种重要的钴(II)盐, 它会因含结晶水数目不同而呈现不同的颜色。



蓝色无水二氯化钴在潮湿的空气中逐渐变为粉红色。变色硅胶就是在硅胶形成后用 $\text{CoCl}_2$ 溶液浸泡, 之后造粒、烘干而成。当变色硅胶由蓝变为粉红时, 说明硅胶已失去吸水能力, 如要继续使用, 则必须在403 - 423K烘干方可。稀 $\text{CoCl}_2$ 溶液也可制备显隐墨水, 稀的 $\text{CoCl}_2$ 溶液写在纸上几乎无色, 但用火一烤就会显示出无水 $\text{CoCl}_2$ 的蓝色。

Co(II)可以生成许多配合物, 它们可以是四面体的、八面体的或平面正方形。尽管 Co(II)比 Co(III) (简单离子状态) 稳定得多, 许多 Co(II)配合物很容易氧化成 Co(III)配合物。制备简单的  $\text{Co}^{3+}$  离子比较困难, 但 Co(III)的配合物却是容易制备的, 它们可以在适当配体的存在下将  $\text{Co}^{2+}$  空气氧化, 或对一个现成配合物中的配体进行取代来制备。Co(III)配合物的 6 个配体几乎总是处于八面体排布之中, 这些配体包括  $\text{CN}^-$ 、 $\text{NH}_3$ 、胺、水、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ 、 $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  和许多其他基团。Co(III)生成的配合物比其他元素都多。这个金属具有一种  $d^6$  构型, 并且大多数的配体都足够强而能使自旋配对, 这样就产生了较大的晶体场稳定化能。

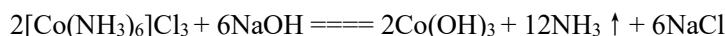
钴(II)与氯化铵和氨水作用, 经氧化后一般可生成三种产物: 紫红色的二氯化一氯五氨合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 晶体、砖红色的三氯化五氨一水合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 晶体、橘黄色的三氯化六氨合钴 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 晶体, 控制不同的条件可得不同的产物。本实验是以活性炭为催化剂, 在大量 $\text{NH}_3$ 和 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 存在下, 用 $\text{H}_2\text{O}_2$ 作氧化剂, 将Co(II)氧化为Co(III), 反应式为:



得到的固体粗产品中混有大量活性炭，可以将其溶解在酸性溶液中，过滤掉活性炭，在高的盐酸浓度下令其结晶出来。

本实验温度或反应物用量控制不好，很可能有紫红色或砖红色产物出现。T>293K时， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 在水中的溶解度为 $0.26\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 很稳定， $K_{\text{稳}}=1.6\times 10^{35}$ ，因此在强碱的作用下（冷时）或强酸作用下基本不被分解，只有加入强碱并在沸热的条件下才会按下形式分解：

煮沸



以氯离子选择性电极为指示电极，双液接甘汞电极为参比电极，插入试液中组成工作电池。在标准溶液和被测溶液中加入总离子强度调节缓冲液（TISAB），使溶液的离子强度保持恒定，并保持 pH 范围为 2~7。在此条件下所测得的电池电动势与被测氯离子浓度（在 $1\sim 10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ）的对数呈线性关系：

$$E = K' - \frac{2.303RT}{F} \lg c_{\text{Cl}^-} = K' + \frac{2.303RT}{F} \text{pCl} \quad (1)$$

根据由氯标准溶液所绘制的工作曲线，可求出待测液中的氯离子的浓度，由此进一步说明钴（III）配合物中外界氯离子的个数。

晶体场理论认为，在八面体场中，d轨道分裂成两组，一组是能量较高的 $e_g$ 轨道，另一组是能量较低的 $t_{2g}$ 轨道，这两组轨道之间的能量差 $\Delta E$ ，称为分裂能 $\Delta_o$ ，如下图所示：

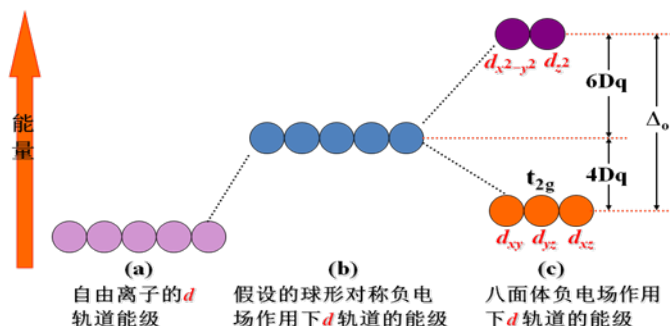


图1

处于能量较低的 $t_{2g}$ 轨道上的电子，吸收一定波长的可见光时，就会在分裂的d轨道之间跃迁，即由 $t_{2g}$ 轨道跃迁到 $e_g$ 轨道，称为d-d跃迁。配离子的颜色就是从入射光中去掉被吸收的光，剩下波长的可见光所呈现的颜色。d电子所吸收的能量等于 $e_g$ 轨道与 $t_{2g}$ 轨道之间的能量差（ $E_{e_g} - E_{t_{2g}}$ ），亦即等于配离子分裂能 $\Delta$ 的大小：

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta \quad (2)$$

不同 $d^n$ 电子和不同构型的配合物的电子光谱是不同的。因此，计算分裂能 $\Delta$ 的方法也各不相同。在八面体中 $d^1$ 、 $d^4$ 、 $d^6$ 、 $d^9$ 电子的电子光谱只有一个简单的吸收峰，其 $\Delta$ 值直接由吸收峰位置的波长计算，故其分裂能 $\Delta_o$ 可利用分光光度法测定配合物的最大吸收峰波长 $\lambda_{\text{max}}$ 、根据下式计算得到：

$$\Delta_o = \frac{1}{\lambda} \times 10^7 (\text{cm}^{-1}) \quad (3)$$

比较测得的 $\Delta_o$ 与电子成对能 $E_p$  ( $21000\text{cm}^{-1}$ )，确定钴(III)配合物中钴的 d 电子在八面体场中属于低自旋还是高自旋排布。

### 三、实验内容

1. 制备 Co(III)配合物
2. 电位分析法测定钴(III)配合物中外界氯离子
3. 可见光谱法测定钴(III)配合物的分裂能

### 四、试剂和仪器

#### 1. 主要试剂和原料

氯化钴 (AR)、氯化铵 (AR)、活性炭、氨水 ( $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、盐酸 ( $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、 $\text{H}_2\text{O}_2$  (6%, 30%)、NaOH (20%)、EDTA 标准溶液 ( $0.0100\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、 $\text{ZnCl}_2$  标准溶液、六亚甲基四胺 (30%)、二甲酚橙 (0.2%)、总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB)、氯离子标准溶液

#### 2. 主要实验仪器

电子天平，恒温水浴槽，真空泵，恒温干燥箱，分光光度计台，电位计（含参比电极和氯离子选择性电极）、磁力搅拌器、磁力搅拌子，布氏漏斗、吸滤瓶，容量瓶，烧杯，表面皿，移液管 (25mL, 10mL)、洗耳球，量筒、称量瓶、胶头滴管、玻璃棒

### 五、实验步骤

#### 1. 制备 Co(III)配合物

在锥形瓶中加入 4g 氯化铵  $\text{NH}_4\text{Cl}$  和 8mL 水，置于煤气灯上加热溶解，再加入 6g 二氯化钴  $\text{CoCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，溶解后趁热加入 0.4g 活性炭，用水冷却后，加入  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  氨水 27mL，进一步用冰水冷却到 283K 以下，逐滴加入 6% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  7mL，充分搅拌后，在水浴上加热至  $60^\circ\text{C}$  左右，恒温 20 分钟。以冰浴冷却到 273K 左右后吸滤。不必洗涤沉淀，直接把沉淀溶于 50mL 沸水中（水中含 3.4mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl），趁热吸滤，将 13.5mL  $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl 慢慢加入滤液中，即有大量橘黄色晶体析出。冰水浴冷却后吸滤。将洗过并吸滤干的晶体转移至洁净表面皿， $90^\circ\text{C}$  烘 30min。称重（精确至 0.1g），计算产率。

#### 2. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 中的 Co(III)含量测定

(1)  $0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的配制与标定

称取  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  6.3g 置于 400mL 烧杯中，加入约 0.05g  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ，用新鲜煮沸经冷却的去离子水溶解并稀释到 500mL，保存于棕色瓶中，在暗处放置一周后再标定浓度。

准确称取已烘干的  $\text{KBrO}_3$  基准物若干克（自行计算用量）置于 250mL 烧杯中，加少量水溶解后，定量转移至 250mL 容量瓶中，稀释至刻度，摇匀。

用移液管吸取  $\text{KBrO}_3$  溶液 25.00mL 于 250mL 锥形瓶中，加入 20%KI 3mL， $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$  5mL，摇匀后立即用待标定的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定至淡黄色，加入 0.2%淀粉溶液 5mL，继续用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  滴定至蓝色恰好消失，即为终点。

### (2) 碘量法测定配合物中 Co(III)含量

用减量法精确称取 0.3-0.4g 左右（精确至 0.0001g）的产品于 250mL 锥形瓶中，加 50mL 水溶解。加 10%NaOH 溶液 15mL。将锥形瓶放在煤气灯上加热至沸，并维持沸腾状态 10-15 分钟。待氨全部赶走后冷却，加入 20%KI 3mL 及 10mL  $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCl}$  溶液，于暗处（柜橱中）放置 5 分钟左右，用  $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  标准  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  溶液滴定至浅黄色，加入 2mL 0.2%淀粉溶液后，再滴定至蓝色消失，呈浅粉红色即达到终点。

## 3. 电位分析法测定钴(III)配合物中外界氯离子

### 1) 氯离子系列标准溶液的配制

$\text{pCl}_1 = 1$  标样的配制 用移液管吸取 10.00mL  $1.00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  氯离子标准溶液(实验室提供)放入 100mL 容量瓶中，再移入 10.00mL 总离子强度调节缓冲液，用去离子水稀释至刻度并摇匀。

$\text{pCl}_2 = 2$  标样的配制 吸取  $\text{pCl}_1 = 1$  的标准溶液 10.00mL 放入另一 100mL 容量瓶中，加入总离子强度调节缓冲液 9.00mL，用去离子水稀释至刻度并摇匀。

$\text{pCl}_3 = 3$ ， $\text{pCl}_4 = 4$  的标准溶液用同样方法，依次配制。

### 2) 氯离子系列标准溶液平衡电动势的测定

将指示电极和参比电极浸入去离子水中清洗电极至电动势值达 250mV 以上，若一次清洗达不到要求，可以反复换水清洗至电动势值达 250mV 以上。

将标准溶液系列逐个转入小烧杯中，将指示电极和参比电极浸入被测液中，在搅拌情况下，在电位计上由稀到浓测定各标准溶液的电动势（mV）。

### 3) 试样中氯离子含量的测定

准确称取 0.5g 左右（精确至 0.0001g）的产品于小烧杯中，加水溶解，并定量转移至 250mL 容量瓶中，配制成 250mL 溶液。准确移取 25.00mL 上述 Co(III)溶液，放入 100mL 容量瓶中，加入 10.00mL 总离子强度调节缓冲液，稀释至刻度，摇匀，以测定标准溶液电动势的方法测定其电动势。

根据实验数据计算氯离子的物质的量（计算公式自拟），并计算配合物外界氯离子的个数。

## 3. 可见光谱法测定钴(III)配合物的分裂能

1) 准确移取 25.00mL 步骤 2 3) 中配制的 Co(III)溶液，放入 50mL 容量瓶中，加水稀释

至刻度，摇匀。

2) 用分光光度计以去离子水作为参比，在波长 400 ~ 560nm 范围内分别测定上述溶液的吸光度。粗测时，每隔 20nm 测一次吸光度数据；细测在接近峰值附近，每隔 5nm 测一次数据，记录全部数据。注意每次改变波长都要用参比液调节透光率“T”为“0%”和“100%”。

3) 以吸光度为纵坐标，波长为横坐标，画出配合物的吸收曲线，找出  $\lambda_{\max}$  并根据公式(3) 计算  $\Delta_o$ 。

综合上述实验内容，在实验报告纸上记录实验的相关数据，并由实验数据推断钴配合物的组成。

## 六、思考题

1. 将氯化钴加入氯化铵与浓氨水的混合液中，可以发生什么反应，主要生成哪些配合物？
2. 在制备过程中，加过氧化氢将 Co(II) 氧化为 Co(III)，而在滴定分析时，加过氧化氢将 Co(III) 还原为  $\text{Co}^{2+}$ ，试解释原因。(  $E^\theta_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1.84\text{V}$ ,  $E^\theta_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2} = 0.695\text{V}$ ,  $E^\theta_{\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1.776\text{V}$ ,  $E^\theta_{\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}} = 0.1\text{V}$  )
3. 在电位分析中，测定氯离子时为什么用双液接甘汞电极？“双液”是哪二种液体？
4. 晶体场分裂能的大小主要与哪些因素有关？请按从小到大的顺序写出配体  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{CO}$  的光谱化学序列。
5. 要使本实验制备的产品产率高，你认为哪些步骤是比较关键的？为什么？