



## 三氯化六氨合钴(III)的制备和性质

### 一、实验目的

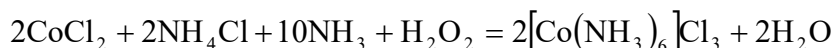
1. 掌握三氯化六氨合钴(III)的制备方法。
2. 了解含钴化合物的性质。
3. 通过分裂能 $\Delta$ 的测定判断配合物中心离子 d 电子的自旋情况和配合物的类型。

### 二、实验原理

根据标准电极电势可知,在通常情况下,三价钴盐不如二价钴盐稳定;相反,在生成稳定配合物后,三价钴又比二价钴稳定。因此,常采用空气或  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化二价钴配合物的方法来制备三价钴的配合物。

氯化钴(III)的氨配合物有多种,主要是三氯化六氨合钴(III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , 橙黄色晶体;三氯化一水五氨合钴(III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ , 砖红色晶体;二氯化一氯五氨合钴(III),  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ , 紫红色晶体等。制备条件不同时,可得不同的产物:在有活性炭为催化剂时,主要生成三氯化六氨合钴(III);在没有活性炭存在时,主要生成二氯化一氯五氨合钴(III)。

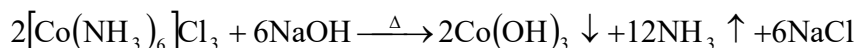
本实验以活性炭为催化剂,以过氧化氢为氧化剂,与含有氨和氯化铵的氯化钴溶液反应,制备三氯化六氨合钴(III)。反应方程式为:



20 °C 时,三氯化六氨合钴(III)是在水溶液中的饱和浓度为 0.26 mol/L,溶于稀 HCl 溶液后,通过过滤将活性炭除去,然后在高浓度的 HCl 溶液中析出晶体。反应方程式为:



配离子  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  很稳定,常温时遇强酸和强碱也基本不分解,但当强碱溶液煮沸时,该配离子易分解并放出氨。反应方程式为:



$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  配离子的中心离子 Co (III) 有 6 个 d 电子,通过配离子的分裂能 $\Delta$ 的测定并与其成对能  $P(21000\text{cm}^{-1})$  相比较,可以确定 6 个 d 电子在八面体场中属于低自旋排布还是高自旋排布,从而推断化合物的磁性。

在可见光区,由配离子的  $A$ - $\lambda$  曲线上能量最低的吸收峰所对应的波长 $\lambda$ ,通过下式可求得分裂能 $\Delta$ :

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

式中 $\lambda$ 为波长,单位是 nm。



### 三、实验仪器和试剂

仪器及材料：电子天平，磁力搅拌器，结晶皿，锥形瓶，量筒，烧杯，布氏漏斗，抽滤瓶，玻璃棒

试剂：活性炭（A.R.）（300 °C 烘 30 min 活化），氯化铵（A.R.），六水合氯化钴（A.R.），过氧化氢（A.R.），盐酸（A.R.），氨水（26%，A.R.）

溶液：6%过氧化氢溶液，2 mol/L 盐酸溶液，0.8 mol/L 盐酸溶液

### 四、实验步骤

#### 1. 三氯化六氨合钴(III)的制备

将 3.00 g  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 2.00 g  $\text{NH}_4\text{Cl}$  固体加入 150 mL 的锥形瓶中，加入 5 mL 去离子水，置于磁力搅拌器上，60 °C 水浴搅拌溶解（蓝紫色），稍冷后加入 0.2 g 经活化处理的活性炭，混合均匀。待反应液冷至室温后加入 7 mL 26% 的氨水溶液，混合均匀，溶液变为黑紫色，过程稍有放热。稍冷后将锥形瓶置于冰水浴中冷却，同时慢慢滴加 10 mL 6% 的  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液并摇晃均匀，此时放热较为明显，并有气泡释放，混合物变为棕黑色。然后将锥形瓶置于水浴中加热至 60 °C 左右，搅拌约 20 min 后用冰水浴彻底冷却（约 10 min），抽滤，得粗产物（不能用水洗涤！）。将滤饼转入 25 mL 0.8 mol/L 的盐酸溶液中，置于 85 °C 水浴搅拌溶解（为防止水分挥发，可在烧杯上盖上面皿，若加热时间过长，必要时可补加水），趁热抽滤。将滤液转入烧杯中，慢慢加入 4 mL 浓  $\text{HCl}$ ，放置约 3 min 后，再用冰浴彻底冷却 10 min，此时出现较多晶体，抽滤，晶体可用冷的 3 mL（约 2 滴管）的 2 mol/L 盐酸溶液洗涤一次，再用少量无水乙醇洗涤，抽干后转移至表面皿上后在空气中干燥，称重，记录产物质量，计算产率。产物转移到自封袋中备用，用于其吸光度的测定。

#### 2. 三氯化六氨合钴(III)分裂能的测定

（实验操作将在“可见光发射光谱与吸收光谱的测定”实验中进行）

取约 0.1 g 的  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$  溶于 20 mL 去离子水，以水作参比，卤钨灯为光源，测定 350-850 nm 波长下配合物的吸光度图。由图得到吸收峰所对应的波长，求出配合物的分裂能  $\Delta$ ，并与成对能比较，判断配合物中心离子 d 电子的自旋情况，画出 d 电子自旋态。

### 五、思考题

1. 实验中为什么向溶液中加入  $\text{H}_2\text{O}_2$  溶液后要在 60 °C 左右恒温一段时间？
2. 实验中两次加入  $\text{HCl}$  溶液的作用分别是什么？
3. 请查阅  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  和  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$  的稳定常数，结合实验事实，说明三氯化六氨合钴(III)的稳定性。

### 六、注意事项



粗产物沉淀溶于 25 mL 0.8 mol/L 的盐酸溶液后趁热过滤时，要做好过滤前的准备工作再加热水与沉淀；趁热过滤前，应检查产物是否全部溶解；一旦溶解，立即趁热、全部转移，若加热时间过长，因水蒸发会导致产物析出；若沸后再加热，产物仍未全溶，则加少许水，加热至全溶后过滤。

#### 参考资料

- [1] 崔爱莉，基础无机化学实验[M]，高等教育出版社，2007
- [2] 曹忠，张玲，基础化学实验(上)[M]，华中科技大学出版社，2009