

无机及分析化学实验报告

实验名称 三氯化六氨合钴(Ⅲ)的制备及组成测定#10

学 院 中德学院

专 业 班 生物工程类国际班 231

姓 名 王子熹

学 号 5231560006

实验日期 2023.12.1

同组实验者 孙以晨

一、实验目的要求:

1. 学习分子间化合物的制备方法;
2. 加深理解配合物的形成对三价钴稳定性的影响;
3. 学习水蒸气蒸馏的操作;
4. 进一步掌握无机合成的基本步骤和熟练掌握容量分析的基本操作技术;
5. 了解 Co^{2+} , NH_3 , Cl^- 等各组分的定量分析;
6. 开阔视野, 灵活应用基础实验知识及技能, 设计综合实验方案。

二、实验原理:

<1> Co 为正三价离子, $d^5 sp^3$ 内轨型配合物。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 为橙黄色单斜晶体, 20°C 在水中的溶解度为 $0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子是很稳定的, 其 $K_{\text{稳}} = 1.6 \times 10^{31}$, 因此在冷的强碱作用下或强酸作用下基本不被分解, 只有加入强碱并在煮沸的条件下才分解。

<2> Co^{3+} 在酸性溶液中具有很强的氧化性, 易与还原剂作用生成 Co^{2+} 。在水溶液中, Co^{3+} 稳定, Co^{3+} 易氧化放出 O_2 ($\varphi^\circ(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.84 \text{ V} > \varphi^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$)。但在有配合剂氨水存在时会形成配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ $\varphi^\circ(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = 0.1 \text{ V}$, 故 Co^{2+} 很容易被氧化为 Co^{3+} 而得到较稳定 $\text{Co}(\text{III})$ 配合物。因此, 常采用空气或 H_2O_2 氧化 Co^{2+} 配合物的方法, 来制备 Co^{3+} 配合物。

<3> 氯化钴(II)的氨合物: 三氯化六氨合钴(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 橙黄色 ²三氯化一水五氨合钴(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 砖红 ³二氯化一氨五氨合钴(III) $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 紫红。制备三氯化六氨合钴(III)的条件是: 以活性炭为催化剂, 在氨和氯化铵存在下的氯化钴(II)溶液中, 用 H_2O_2 作氧化剂 $2\text{CoCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 10\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ 将粗产物溶解在酸性溶液中除去其中混有的催化剂, 再抽滤去活性炭, 然后在较浓的 HCl 存在下使产物结晶析出。所得产品 $K_{\text{稳}} = 2.2 \times 10^{34}$ 。过量强碱且煮沸的条件下分解 $2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 6\text{NaOH} \xrightarrow{\text{煮沸}} 2\text{Co}(\text{OH})_3 + 12\text{NH}_3 \uparrow + 6\text{NaCl}$

<4> 利用上述反应可以测定配合物的组成: ①用过量标准酸吸收反应逸出的氨, 再用标准碱反滴剩余的酸, 根据加入标准酸和消耗标准碱的体积和浓度, 即可测出氨的含量 ②配合物溶解后, 游离的 Cl^- 离子与 AgNO_3 标准溶液作用, 定量生成 AgCl 沉淀, 由 AgNO_3 标准溶液的消耗量和浓度, 可以计算样品中 Cl^- 离子的含量 ③配合物经完全分解反应后的溶液, 在酸性介质中与 KI 作用, 定量析出 I_2 , 用标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定, 根据消耗标准 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的体积和浓度, 即可计算 Co 的含量。 $\text{Co}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{I}^- = \text{Co}^{2+} + \frac{1}{2}\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$

三、实验步骤和现象 (定量分析实验只需写实验步骤):

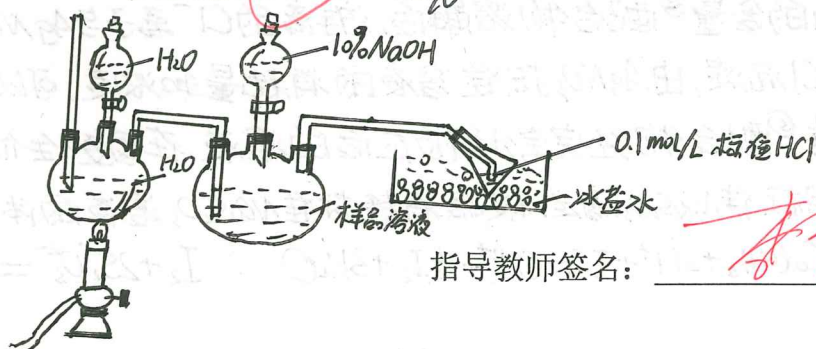
<实验一> 制备三氯化六氨合钴(III)

实验步骤	实验现象	解释	备注
将9g研细的氯化钴 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和6g氯化铵加入至100mL水,加热溶解	固体溶解,紫红色溶液,加热后溶液变为深蓝色	-	-
稍冷,加0.5g活性炭,加热煮沸	有气泡产生,黑色碳漂浮	-	催化剂 \rightarrow 活性炭
冷却后,加20mL浓氨水,进一步冷却至 10°C 以下,缓慢加入20mL 60g/L H_2O_2 溶液。在60°C的恒温水浴加热20min	溶液冷却后变黑,加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 后,变棕红色	$2\text{CoCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 10\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	H_2O_2 过量,作氧化剂 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 (20^\circ\text{C})$ 溶解度 0.26mol.
流水冷却,冰水浴冷却,减压过滤	有橙黄色晶体析出	产生 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	-
将沉淀溶于含有30mL浓HCl的80mL沸水,趁热过滤	沉淀溶解,溶液变为橙红色,滤饼黑色	粗产物溶解在酸性溶液中可除去其中催化剂,再抽滤去活性炭	-
滤液中加入10mL HCl,再以冷水冷却,即有晶体析出,等吸出完全后,减压过滤,并用少量 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 洗涤抽干	有橙黄色晶体析出	在较浓的HCl和低温下,产物可结晶析出	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 帮助去除反应生成的杂质
将固体置于真空干燥器中干燥或在 10°C 以下烘干,称量计算产率	滤饼为橙黄色绵密粉末	-	产量: 3.0132g 产率: 22.5%

<实验二> 三氯化六氨合钴(III)组成的测定

9.3558
237.78

(2-1) 氨的测定: 用减量法精确称取所得产品0.1g左右, 用少量水溶解, 完全转入250mL三口烧瓶中, 加入10mL 10% NaOH溶液。在另一洁净的锥形瓶中准确加入40mL 0.1mol/L HCl标准溶液吸收, 安装水蒸气蒸馏装置如图, 加热水蒸汽发生器, 产生的蒸汽加热样品溶液蒸出的氨通过导管被HCl标准溶液吸收。约1h左右可将氨全部蒸出, 用pH试纸加以检验。取出并拔掉插入HCl溶液中的导管, 用少量水将导管内外可能黏附的溶液洗入锥形瓶内。以酚酞为指示剂, 用0.1mol/L NaOH标准溶液反滴定过量的HCl溶液。根据加入的HCl溶液体积及浓度和滴定所用NaOH标准溶液的体积和浓度, 计算样品中氨的质量分数, 与理论值比较。氨的质量分数计算式如下: $\text{NH}_3\% = \frac{(C_{\text{HCl}}V_{\text{HCl}} - C_{\text{NaOH}}V_{\text{NaOH}}) \times 17.03}{1000 \times m} \times 100\%$



指导教师签名: _____

(2-2) 钴的测定: 精确称取0.1g左右的产品于250mL锥形瓶中, 加20mL水溶解。加入10mL 10% NaOH溶液。将锥形瓶放在水浴上加热, 间断振荡, 待氨全部被赶走冷却, 加入1g碘化钾固体及10mL 6mol·L⁻¹ HCl溶液, 放置暗处5min左右。用0.01mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃溶液滴定至溶液呈浅黄色, 加入5滴新制1g·L⁻¹的淀粉溶液, 再滴至蓝色消失, 溶液为淡粉红色即为终点。反应式:

$$2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{H}^+ + 3\text{I}^- = 2\text{Co}^{2+} + \text{I}_2 + 6\text{H}_2\text{O}, \quad \text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$$

计算式 $\text{Co}\% = \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times 58.93}{1000 \times m} \times 100\%$

(2-3) 氯的测定: 莫尔法。准确称取样品0.2g于小烧杯中, 加适量水溶解, 完全转入250mL容量瓶中, 准确移取25mL样液, 以2mL 5% K₂CrO₄为指示剂, 在不断摇动下, 滴入0.01mol·L⁻¹ AgNO₃标准溶液, 直至溶液呈砖红色, 即为终点(土黄色时已到终点, 再加半滴)。记下AgNO₃标准溶液的体积, 记算式: $\text{Cl}\% = \frac{C \times V \times 35.45}{100m} \times 100\%$, 其中: C、V分别是AgNO₃标液的浓度和体积, m为样品重。

(2-4) 产品实验式的计算: 由以上分析可得钴、氯、氮的质量百分含量, 计算其摩尔比, 写出产品最简式。

<实验三> 实验中各标准溶液的配制与标定

(3-1) 0.1mol·L⁻¹ HCl标准溶液的标定: 在电子分析天平上, 准确称取已在170℃下烘干的无水Na₂CO₃ 3份, 置于3只250mL锥形瓶中, 加水约30mL, 温热, 摇动使之溶解, 以甲基橙为指示剂, 以0.1mol·L⁻¹ HCl标准溶液滴定至溶液由黄色变为橙色, 即为终点。记下HCl标准溶液的耗用量, 重复3次, 计算HCl浓度。

(3-2) 0.1mol·L⁻¹ NaOH标准溶液的标定: 准确称取3份已在105~110℃烘干1h以上的邻苯二甲酸氢钾(A.R.), 每份1~1.5g, 放入250mL锥形瓶中, 用50mL煮沸后刚刚冷却的水使之溶解(可微热)冷却后加入2滴酚酞指示剂, 用NaOH标准溶液滴定至溶液呈微红色30s内不退, 即为终点。

(3-3) 0.01mol·L⁻¹ AgNO₃标准溶液的配制与标定: 配制: ① 0.01mol·L⁻¹ NaCl标准溶液的配制: 精确称取预先在400℃下干燥的0.15g左右基准NaCl于小烧杯中, 加少量水溶解, 完全转移至250mL容量瓶中, 加水稀释至刻度, 摇匀。② 0.01mol·L⁻¹ AgNO₃标准溶液的配制: 在台秤上称取169g AgNO₃溶解于水中, 稀释至1L, 摇匀, 储存于棕色试剂瓶中。③ 0.01mol·L⁻¹ AgNO₃标准溶液的标定: 准确移取25mL 0.0100mol·L⁻¹ NaCl标准溶液于250mL锥形瓶中, 加1mL 5% K₂CrO₄溶液, 在不断摇动下用AgNO₃标准溶液滴, 直至溶液由黄色变为稳定的砖红色, 即为终点。同时作空白实验, 计算式 $C_{\text{AgNO}_3} = \frac{C_{\text{NaCl}} V_1}{V - V_0}$, 其中V滴定AgNO₃, V₁: NaCl体积 V₀: 空白滴定AgNO₃

(3-4) ① 0.01mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃溶液的配制: 称取1.39 Na₂S₂O₃·5H₂O溶于50mL新煮沸的纯水中, 加入约0.1g Na₂CO₃, 冷却后, 保存于棕色细口瓶中, 放暗处1-2周后再进行标定。② 0.01mol·L⁻¹ Na₂S₂O₃溶液的标定: 可用KIO₃, K₂Cr₂O₇作基准物, 通常用KIO₃, 其反应式: $\text{IO}_3^- + 5\text{I}^- + 6\text{H}^+ = 3\text{I}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ 析出碘再用Na₂S₂O₃滴定: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = \text{S}_4\text{O}_6^{2-} + 2\text{I}^-$

指导教师签名: _____

(下转P6)

四、实验数据记录及处理:

表一: 钴的测定

项目	I	II	III
称量瓶+样品(前)/g	13.4315	13.3285	13.2174
称量瓶+样品(后)/g	13.3285	13.2174	13.1085
样品质量/g	0.1030	0.1111	0.1089
$C_{Na_2S_2O_3}/mol \cdot L^{-1}$	0.01062		
$V_{Na_2S_2O_3}(\text{前})/mL$	0.02	0.00	0.00
$V_{Na_2S_2O_3}(\text{后})/mL$	33.32	35.79	36.03
$\Delta V_{Na_2S_2O_3}/mL$	33.30	35.79	36.03
Co质量分数%	20.23%	20.16%	20.29%
Co质分均值%	20.23%		
个别测定偏差%	0.00%	-0.07%	+0.06%
平均偏差%	0.04%		
相对平均偏差%	2%		

表二: 氯的测定

项目	I	II	III
称量瓶+样品(前)/g	13.1053		
称量瓶+样品(后)/g	12.9039		
样品质量/g	0.2014		
$C_{AgNO_3}/mol \cdot L^{-1}$	0.009045		
$V_{AgNO_3}(\text{前})/mL$	0.00	0.01	0.04
$V_{AgNO_3}(\text{后})/mL$	22.34	22.36	22.31
$\Delta V_{AgNO_3}/mL$	22.34	22.35	22.27
Cl质量分数%	35.57%	35.58%	35.46%
Cl质分均值%	35.54%		
个别测定偏差%	0.03%	0.04%	-0.08%
平均偏差%	0.05%		
相对平均偏差%	1.4% = 1%		

表三: $AgNO_3$ 标准溶液的配制与标定

项目	I	II	III
称量瓶+NaCl(前)/g	17.3428		
称量瓶+NaCl(后)/g	17.1785		
NaCl质量/g	0.1643		
$V_{AgNO_3}(\text{末})/mL$	31.11	31.14	31.05
$V_{AgNO_3}(\text{初})/mL$	0.04	0.10	0.01
$\Delta V_{AgNO_3}/mL$	31.07	31.04	31.04
$C_{AgNO_3}/mol \cdot L^{-1}$	0.009039	0.009048	0.009048
$\bar{C}_{AgNO_3}/mol \cdot L^{-1}$	0.009045		
个别测定偏差%	-0.000006	+0.000003	+0.000003
平均偏差%	0.000004		
相对平均偏差%	0.4%		

表四: $Na_2S_2O_3$ 溶液的配制与标定

项目	I	II	III
称量瓶+ KIO_3 (前)/g	19.6410		
称量瓶+ KIO_3 (后)/g	19.5390		
M_{KIO_3}/g	0.1020		
$V_{Na_2S_2O_3}(\text{末})/mL$	26.91	26.96	26.93
$V_{Na_2S_2O_3}(\text{初})/mL$	0.01	0.00	0.00
$\Delta V_{Na_2S_2O_3}/mL$	26.90	26.96	26.93
$C_{Na_2S_2O_3}/mol \cdot L^{-1}$	0.01063	0.01061	0.01062
$\bar{C}_{Na_2S_2O_3}/mol \cdot L^{-1}$	0.01062		
个别测定偏差%	+0.00001	-0.00001	0.00000
平均偏差%	0.000006		
相对平均偏差%	1%		

$$C_{Na_2S_2O_3} = \frac{6M_{KIO_3} \times \frac{25.00}{1000}}{M_{KIO_3} \times V_{Na_2S_2O_3}} \times 1000$$

指导教师签名: 

五、实验结果:

一、产物性状:橙黄色晶体

产量: 3.0132g

产率: 22.5%

三、 $\text{NH}_3\%$ = 44.23% 26.0176四、分子式: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_7]\text{Cl}_2$ 二、 $\bar{C}_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.01062 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $\bar{C}_{\text{AgNO}_3} = 0.009045 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 35.5 $\text{Cl}\% = 35.54\%$ 1.001159 $\text{Co}\% = 20.23\%$ 0.56285

上述数据相对平均偏差:

分别为: 1‰, 0.4‰, 1.4‰, 2‰

六、实验讨论及思考:

<1>在制备过程中,在溶液加 H_2O_2 , 60℃恒温一段时间,溶液加10mL浓 HCl ,用冷的稀盐酸洗涤产品的原因.

恒温是为了将溶液中的 Co^{3+} 氧化为 Co^{4+} ,加浓 HCl 是为了将过量的 H_2O_2 分解掉,并为反应提供 Cl^- 离子,用冷的稀 HCl 洗涤可以去除未反应的 NH_3 和 NH_4Cl ,同时提高纯度

<2>为了使合成三氯化合钴(III)产率高,哪些步骤是比较关键的?

煮沸20min,确保反应完全 2 温控,会影响产物纯度 3 10mL浓 HCl , Cl^- 同离子效应析出产物

<3>若钴的分析结果偏低,可能的因素? 钴含量测定还有什么分析方法?

1 滴定未完全; 加热过度,使部分样品分解; 滴定管未用标准液润洗 etc.

2 配位法滴定

1分

实验成绩:

教师签名:

日期: 2013.12.20

(上接P3)

③在分析天平上用减量法准确称取约0.19 KIO_3 于小烧杯中,加少量水溶解,完全转入250mL容量瓶中,用水定容至刻度,摇匀用移液管准确移取25mL该溶液于250mL碘量瓶中,加入4mL 10% KI溶液,1mL $6\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液,摇匀后,立即用 $0.01\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至淡黄色,然后加入1%淀粉溶液3~5滴至溶液呈深蓝色,继续滴定至蓝色刚好褪去时为终点。记录 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 体积读数,平行滴定3次。根据消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的体积数,计算出 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液的浓度。

<实验四> 注意事项:

- (4-1)三氯化六氨合钴(III)的制备中,注意,一定要缓慢加入 H_2O_2 ,加入 H_2O_2 后的溶液要在 60°C 恒温20min,确保过量的过氧化氢能完全分解。
- (4-2)在氨含量测定的水蒸汽蒸馏时,注意装置的密封性和安全性,确保氨完全分解和被吸收液完全吸收。