



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 _____ 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.2.28 成绩 _____ 指导教师 _____

三氯化六氨合钴(III)合成和组成测定

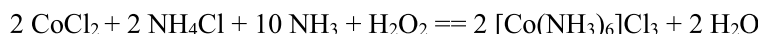
1 实验目的

- (1) 掌握三氯化六氨合钴的制备方法与原理，以及钴(II)、钴(III)化合物的性质
- (2) 熟悉氧化还原滴定法（间接碘量法）、酸碱滴定法及沉淀滴定法（莫尔法）的基本原理和操作条件
- (3) 学习水蒸汽蒸馏氨的装置搭建及实验操作技术。

2 实验原理

(一)制备原理

通常情况下，二价钴盐的稳定性远高于三价钴盐，但在配合物状态下，三价钴更为稳定。因此，可以通过空气或过氧化氢等氧化剂氧化不稳定的二价钴配合物来制备稳定的三价钴配合物。在没有活性炭存在的条件下，则主要生成三氯化五氨一水合钴(III)（砖红色），而在活性炭存在下制得的主要是三氯化六氨合钴(III)（橙黄色）。为得到合适的产物，本实验利用活性炭作为催化剂，在过量氨和氯化铵存在下，通过过氧化氢氧化氯化亚钴溶液来制备三氯化六氨合钴(III)。其反应方程式如下：



最终生成的固体产物中含有大量活性炭，我们可以将产物溶解于酸性溶液中实现分离，随后在高浓度盐酸条件下结晶得到纯品。

注意：三氯化六氨合钴(III)为橙黄色单斜晶体，20℃时在水中的溶解度比较低，仅为 $0.26 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；而在 215℃下 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 会发生配离子的内外界转移生成结构不同的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ （紫红色）；若进一步加热超过 250℃则被还原为 CoCl_2 。

(二)配合物的组成测定实验

在 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 溶液中存在如下的平衡：



从根据 $K_{\text{不稳}}$ 值可知， $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 离子非常稳定，在强碱（冷时）或强酸环境下几乎不分解，只有在加入强碱并加热至沸腾时才会分解：



其中， NH_3 可通过蒸馏法测定， Co(III) 则可通过间接碘量法测定。

先了解蒸馏法。利用蒸馏法蒸馏出的 NH_3 可用硼酸溶液吸收，生成的 H_2BO_3^- 是一种较强的碱，可通过 HCl 标准溶液滴定，滴定过程中可使用甲基红和溴甲酚绿混合指示剂指示终点。

注意：蒸馏氨时，沸腾后应改为小火，保持微沸状态，不可剧烈沸腾，以防喷溅及蒸气把少量碱带出。

HCl 标准溶液可通过硼砂 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 作基准物来进行标定，其优点是不易吸水、纯品易得，所以称量误差小。但当空气相对湿度小于 39% 时，硼砂易失去结晶水，因此需保存在相对湿度为 60% 的恒湿器中。滴定反应如下：

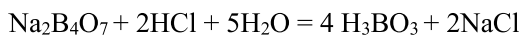


中心科学实验

实验报告

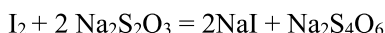
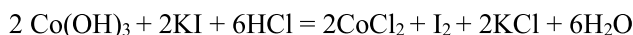
系 _____ 专业 _____ 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.2.28 成绩 _____ 指导教师 _____



使用甲基红和溴甲酚绿混合指示剂时，当 pH 为 5.1 时，甲基红显色而溴甲酚绿呈绿色，因为二者互为补色，所以观察到的颜色呈现浅灰色，这个反应的颜色变化很敏锐。

Co(III)的测量要用到碘量法，碘量法是利用 I_2 的氧化性和 I^- 的还原性来进行滴定的分析方法。反应过程如下



3 实验风险评估及预防措施

3.1 化学品危险性评估及应急措施

化学品名称：氯化钴、氯化铵、过氧化氢、浓盐酸、浓氨水、氢氧化钠、硼酸、硼砂、碘化钾、硫代硫酸钠，甲基红-溴甲酚绿指示剂等。其他物质：活性炭。

危险性：氢氧化钠溶液、浓盐酸具有腐蚀性，可对皮肤和黏膜造成刺激，钴离子甚至具有一定的致癌性，硼酸具有较强的毒性。过氧化氢在高温下易分解，可能引发爆炸。浓氨水具有刺激性气味，可刺激眼睛和呼吸道。

预防措施：在通风良好的环境下操作，避免化学品直接接触皮肤和眼睛。佩戴好实验服、护目镜、手套等个人防护装备。在使用过氧化氢时，控制加入速度，避免剧烈反应，切记冰浴反应。

3.2 设备危险性评估及应急措施

设备名称：锥形瓶、烧杯、漏斗、酒精灯（分解、蒸馏装置）抽滤装置、滴定管、水浴锅等。

危险性：抽滤装置、蒸馏装置在操作不当的情况下可能导致液体倒吸。

预防措施：使用设备前检查其完好性，确保安全。抽滤时正确安装设备，避免倒吸。加热蒸馏后先移开漏斗再熄灭酒精灯防止倒吸。加热后趁热打开锥形瓶瓶塞。

3.3 操作过程危险性评估及应急措施

过程：化学品的混合、加热、蒸馏、滴定等。

危险性：化学品混合可能发生剧烈反应，加热过程中可能发生液体沸腾溢出或设备破裂。蒸馏过程中可能发生液体倒吸。滴定过程中可能发生溶液溅出，造成腐蚀或伤害。

预防措施：在操作前了解化学品的性质和反应机理，明确实验操作过程。加热时控制温度，避免过热。蒸馏时正确安装冷凝管，避免倒吸。滴定时缓慢加入溶液，避免溅出。

4 实验部分

4.1 三氯化六氨合钴(III)的制备

在 100 mL 锥形瓶中加入、6 g 氯化铵、10 mL 水和 9 g 研细的氯化亚钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，加热使其溶解。随后加入 0.5 g 活性炭，冷却后加入 20 mL 浓氨水。将溶液进一步冷却至 10℃ 以下，缓慢加入 20 mL 6% 的过氧化氢。在水浴中加热至 60℃，恒温 20 分钟，然后用自来水冷却，再用冰水冷却。使用布氏漏斗



中心科学实验

实验报告

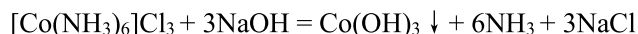
系 _____ 专业 _____ 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.2.28 成绩 _____ 指导教师 _____

抽滤，将沉淀溶于含有 3 mL 浓 HCl 的 80 mL 沸水中，趁热过滤。向滤液中缓慢加入 10 mL 浓 HCl，用冰水冷却，晶体析出后抽滤，用少量乙醇洗涤，抽干。将固体置于真空干燥器中干燥或在 105℃ 以下烘干，称量并计算产率。

4.2 三氯化六氨合钴(III)组成离子的定性鉴定

在沸热条件下，加入强碱使其分解：



取极少量(质量小于 0.01g)三氯化六氨合钴(III)合成产品溶解后再进行成分鉴定。

1. 氨的鉴定：在通风橱中操作，使湿润的石蕊试纸变蓝。
2. Cl^- 的鉴定：滴入硝酸酸化的硝酸银溶液，观察是否有沉淀生成。
3. 钴的鉴定：在通风橱中操作（若使用戊醇，因其有刺鼻气味，使用后需倒入通风橱中的回收瓶中）。

4.3 三氯化六氨合钴(III)的组成测定

1. 氨的测定

(1) 配制 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液（两人共用一份 HCl 溶液和滴定管）：取 30 mL $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液，稀释至 400 mL，得到 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液。

(2) 标定 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液（每人单独标定 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl）

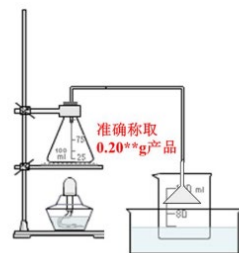
采用减量法准确称取 0.4-0.6g 硼砂试样两份，分别置于 250 mL 锥形瓶中，加入 50 mL 去离子水溶解后，加入 2 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂，用 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 溶液滴定至灰色，记录数据。

(3) 蒸馏法制备、吸收氨气

准确称取三氯化六氨合钴产品 0.2 g，放入实验室提供的具有口的 250 mL 锥形瓶中，加入 80 mL 水使其溶解，然后通过自己的玻璃漏斗加入 15 mL 10% NaOH 溶液（勿使 NaOH 沾到磨口）。在一个 150 mL 小烧杯（实验室提供）中加入 30 mL 20% 的硼酸溶液。

参考下图依序架好升降台、酒精灯、铁圈，并用烧瓶夹固定 250 mL 锥形瓶。用水润湿特制的锥形瓶塞上的出气弯管口和小漏斗颈（实验室提供），并用一支乳胶管分别连接。用水润湿锥形瓶塞的口，加塞在锥形瓶上并水封。倒置小漏斗并使漏斗口浸没 H_3BO_3 溶液中，固定好且勿完全贴到烧杯底，并将该气体接受烧杯放在装有冰水的 400 mL 烧杯中冷却。

加热样品溶液，沸腾后改用小火（微调即可，迟滞效应常导致倒吸），始终保持微沸状态 40 min，使溶液中的氨全部蒸出。结束蒸馏前先移开小漏斗，用去离子水冲洗小漏斗内外（洗涤液流入小烧杯中），再停止加热（防倒吸）。



(4) 测定氨含量

在小烧杯中加入 2 滴甲基红-溴甲酚绿混合指示剂，用 $0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 HCl 标准溶液滴定至灰色，记录数据。计算 NH_3 的百分含量，并与理论值进行比较。

2. 钴的测定

将蒸馏出氨后的样品溶液冷却，打开瓶塞，将锥形瓶内壁溅附的液珠全部冲洗至样品溶液中。加入 1g 固体碘化钾（KI），摇晃使其溶解，再加入 12 mL $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 盐酸溶液，置于暗处静置约 10 分钟。随后加入适量去离子水，使溶液总体积约为 100 mL。使用 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）溶液（实验室已



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 _____ 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.2.28 成绩 _____ 指导教师 _____

标定，需记录数据）滴定至淡黄色，加入 3 mL 0.1% 淀粉溶液，继续滴定至溶液呈现粉红色为止。计算钴的百分含量，并与理论值进行比较。

3. Cl⁻ 含量的测定

可通过莫尔法进行测定——参考实验：海水中卤素离子总量的测定。

由于被测样品 ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$) 本身呈橙黄色，且滴定过程中会有沉淀生成，导致终点颜色变化不明显，难以准确判断滴定终点。因此，本实验假设产品纯度为 100%，则通过以下公式计算氯含量：

$$\text{Cl}\% = 100\% - \text{Co}\% - \text{NH}_3\%$$

根据对钴、氨和氯的分析结果，计算 $\text{NH}_3:\text{Co}$ （摩尔比），并推导出产品的化学式。

5 结果与讨论

5.1 合成与定性检验

产物为橙黄色的细小针状晶体（左图），质量为 5.76 g，理论产量为 10.12 g，计算产率为 56.9%。



对产物进行定性检测，步骤如下：

	操作	现象	结论
溶解样品	取样品配成溶液，加入强碱 NaOH，煮沸	产生黑色沉淀	分解产生了氢氧化钴(III)
氨的鉴定	煮沸分解时在试管口放置湿润的石蕊试纸	试纸变蓝	有氨气生成
Cl ⁻ 的鉴定	在分解完成后的清液中加入硝酸和硝酸银溶液	产生白色沉淀	样品中存在氯离子
钴的鉴定	分解完成后依次加入浓盐酸，硫氰酸铵和戊醇	有机层变蓝（上方右图）	样品中存在钴离子

5.2 定量检测

实验室标定的 $c_{\text{硫代硫酸钠}} = 0.04836 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$



中心科学实验

实验报告

系 _____ 专业 _____ 学号 _____ 姓名 _____

日期 2025.2.28 成绩 _____ 指导教师 _____

标定 HCl 溶液	1	2
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O 质量(g)	0.4326	0.4131
滴定体积(mL)	14.80	13.82
c _{HCl} (mol · L ⁻¹)	0.1532	0.1567
c 平均(mol · L ⁻¹)	0.1550	
平均相对偏差	1.161%	
样品名称	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	
样品质量(g)	0.2004	
滴定体积(mL)	25.80(测定 NH ₃ 含量)	
	20.00(测定 Co 含量)	
n(NH ₃)/mol	3.999×10^{-3}	
n(Co)/mol	9.672×10^{-4}	
计算 n(Cl)/mol	2.122×10^{-3}	
n(Co): n(NH ₃): n(Cl)	1:4.13:2.19	

实验中测得组成与理想差异较大,但产品的外观、性质与理想相符。主要原因为以下几点:

- 产品的纯度不为 100%;
- 测定氨的装置设计不够合理,气体不能被完全吸收;
- 测定钴的滴定终点比较难以判断。

直接测定 Cl 的方法:取一定产物分解,分解步骤和测定氨时一致;分解完成后过滤并用水洗涤多次,取滤液加入硝酸和重铬酸钾,使用硝酸银滴定。

6 思考题

1.在制备过程中,为什么在溶液中加入过氧化氢后要在 60℃恒温一段时间?产品为何要在 100℃以下烘干?温度过高有何影响?

加快反应速率,并提供足够的活化能。若温度过高,产物可能会分解。

2.在制备过程中,加入过氧化氢和浓盐酸时都要求慢慢加入,为什么?

缓慢加入的目的是为了控制反应速率和体系温度,防止发生副反应,从而提高产率和产物纯度。

3.要使[Co(NH₃)₆]Cl₃合成产率高,你认为哪些步骤是比较关键的?为什么?

1.加入活性炭以促进[Co(NH₃)₆]Cl₃的生成。2.确保有足量的浓氨水和氯化铵,以实现充分配位。3.控制干燥温度不超过 100℃,防止产物分解。4.慢慢加入 10 mL 浓盐酸至滤液中,并用冰水冷却,以确保产物充分析出。5.缓慢加入过氧化氢充分反应。