

銅、鈷錯合物的合成

目的 藉銅、鈷錯合物的製備，以了解錯合離子的一些基本性質。

原理 配位化合物的合成及性質的研究在無機化學領域中，是最引人注意且感興趣的，這類化合物又稱錯合物（complex），乃是由錯合離子所形成的鹽類。所謂錯合離子是指由中心金屬離子，與其他極性分子（如： NH_3 ）或其他離子（如： Cl^- ）鍵結所形成的離子，而此類鍵結乃是經由配位共價鍵，通常較一般的共價鍵為弱，大部份錯合離子的中心金屬為含有未填滿的 d（或 f）軌域的過渡金屬。在本實驗中，我們將嘗試合成兩個配位化合物：

A. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 水合硫酸四銨銅
Tetraamminecopper (II) sulfate monohydrate

B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 氯化六銨鈷
Hexaamminecobalt (III) chloride

上述化合物中，括號內的為錯合離子，用以表示 NH_3 與金屬形成鍵結。在本實驗中，錯合離子的合成乃是利用取代反應進行。將欲鍵結的配位基（ligand）取代另一原已與中心金屬離子鍵結的配位基，由於反應通常是在水溶液中進行，因此原先與金屬離子鍵結的配位基即是水分子，當溶液中加入取代配位反應物時，會導致配位交換反應進行，如反應(式 1) 所示：



許多錯合離子的形成反應，反應速率都非常迅速，因此最後所形成的產物都是熱力學上較穩定的錯合離子，這類反應符合化學平衡定律，因此我們只需藉改變反應的條件就可以很容易地控制反應進行的方向。以反應(式 1) 為例，只要溶液中 NH_3 維持一定的高濃度，就可確定反應向右進行，相反的，如果降低 NH_3 濃度，例如：在溶液中加入酸，使 NH_3 變成 NH_4^+ 而無法鍵結，則可迫使反應改向左進行，而使 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ 再度生成。任何可以進行快速配位交換反應的錯合離子，如反應(式 1)，我們稱之為「易取代」（substitution labile）。

大部分，但絕非所有的錯合離子都是易取代的，有些錯合離子，包括其中一個在本實驗要合成的鈷錯合物，其配位交換速率相當緩慢，這類錯合離子，我們稱之為「不易取代」(substitution inert)。這類錯合離子在取代反應中的形成乃是藉動力學的控制而非熱力學的穩定。改變反應的條件，須加催化劑。藉不同錯合離子的相對形成速率差異而改變反應產物的形成。在本實驗裡，我們將使用活性碳作催化劑以合成配位化合物 B 之錯合離子，如果沒有催化劑，最後合成的錯合離子產物將是 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$ ，在反應過程中，Co(III)化合物可藉 NH_3 配位而使錯合物穩定。

大部分錯合離子，不管在溶液中或固體形態，都具有顏色，此乃由於配位基所形成的配位場，導致 d-軌域分裂，而有 $d \rightarrow d$ 軌域電子躍遷所致，要確定一錯合離子的取代穩定性，最方便的方法便是在錯合離子溶液中，加入一良好的錯合配位基而觀察溶液的顏色變化，我們可利用此方法觀察所合成錯合離子的相對取代反應速率。

器材 100 mL 燒杯，250 mL 燒杯，10 mL 量筒，50 mL 量筒，抽氣過濾瓶，秤量紙，保鮮膜，布氏漏斗，濾紙 4 張/組，恆溫水槽(60°C)，棉手套

藥品 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， NH_4OH ，35% H_2O_2 ，95% 乙醇，活性碳， NH_4Cl ， HCl

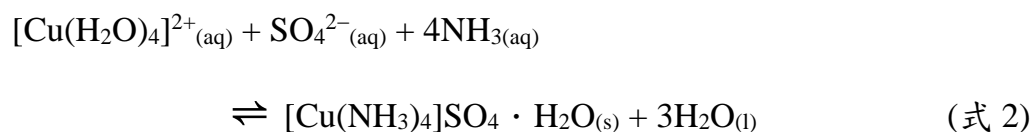
注意事項：

本實驗使用 15 M NH_3 、12 M HCl 及 35% H_2O_2 ，這些試劑均有腐蝕性。因此須小心操作，避免這些試劑接觸到皮膚，也不要吸到這些試劑的蒸氣，如果不小心將以上試劑濺到身體或衣服，立即以水徹底沖洗 15 分鐘以上。

實驗步驟

A. $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成

合成方法如下列方程式所示：

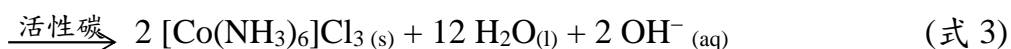
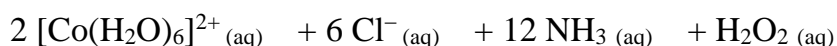


1. 在天平上稱取約 1.0 g 的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，可使用稱量紙或燒杯稱重之，重量精確紀錄下來。將硫酸銅固體置入 100 mL 燒杯內，加入 2.5 mL 的水，並加熱使固體溶解後再冷卻至室溫。

2. 在通風櫃中加入 15 M NH_4OH 溶液，每次約 1 mL，並且攪拌使試劑混合均勻，直到剛開始時所產生的沉澱物完全溶解為止（溶液的顏色由藍白色轉變成深藍色）。此時溶液中所有的 Cu^{2+} 都將以 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ 的錯合離子存在。
3. 加入 2.5 mL 的 95% 乙醇到溶液中，使之形成深藍紫色的 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 沉澱。用布氏漏斗過濾之（濾紙需事先稱重並作記號），再加入 2 次各 2 mL 的 95% 乙醇清洗漏斗中的固體；持續抽氣數分鐘，讓乙醇能將晶體中的 H_2O 、 NH_4OH 經抽氣過濾一起帶走及乾燥晶體，停止抽氣。
4. 小心地從漏斗中取出濾紙及沉澱物，置於乾淨的錶玻璃上，放進烘箱（ 70°C ）中烘乾，等完全乾燥後，取出恢復至室溫，再稱其重量。

B. $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的合成（不做，直接找老師領取 0.1g 做 C 步驟）

合成方法如下列方程式所示：



1. 取 5 mL 的 CoCl_2 水溶液（含 1.8g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ）置於 100 mL 的燒杯中，加入 1.2 g NH_4Cl 、0.1 g 活性碳和 5 mL 蒸餾水。加熱此混合液，使溶液內的物質能充分混合，至 NH_4Cl 溶解，但活性碳無法溶解。
以下步驟請在通風櫃中操作：
2. 將燒杯放置於冰浴中冷卻，慢慢的加入 5 mL 15 M NH_3 ，攪拌溶液使混合均勻，然後邊攪拌邊逐滴的加入 5 mL 35% H_2O_2 ，讓反應進行直至冒泡較為緩和，將燒杯置於 60°C 左右的恆溫水浴中，維持在 60°C 左右持續加熱約 20 分鐘，並不時攪拌溶液。（趁空檔作 A 部分的合成）
3. 將燒杯從溫水浴中取出，再放入冰浴中冷卻 5 分鐘，攪拌促進粗產物結晶，以 Büchner 漏斗過濾，倒棄濾液，將固體及濾紙從漏斗中小心地取出，再將濾紙上的固體輕輕的刮到原來的 100 mL 燒杯中，而殘留在濾紙上的固體則用 50 mL 的蒸餾水沖洗至燒杯中，使固體收集完全（含活性碳）。
4. 加入 2 mL 的 12 M HCl 至上一步驟的 100 mL 燒杯中，攪拌並加熱到沸騰。（因為要收集濾液，故須確實刷洗抽氣過濾瓶，並用蒸餾水潤洗之。）穿上棉手套拿起熱的燒杯並立刻趁熱過濾混合液，此時活性碳應殘留在

漏斗內的濾紙上，而濾液應該是橘黃色的。

5. 將濾液倒入 250 mL 燒杯中，並加入 8 mL 12 M HCl。放置於冰浴中冷卻至少 15 分鐘，冷卻過程中可攪拌數分鐘以促進 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的橘黃色結晶形成（趁空檔作 A 部分的合成）。
6. 用布氏漏斗抽氣過濾（濾紙須事先稱重並作記號）以分離晶體，取 5 mL 95% 乙醇倒入原來的燒杯中，以沖洗殘留在燒杯中的晶體。
7. 停止抽氣，加入 5 mL 95% 乙醇，靜置約 10 秒，再繼續抽氣，讓酒精能將晶體中的 H_2O 及 HCl 經抽氣過濾一起帶走，持續抽氣數分鐘以便乾燥晶體。
8. 將產物及濾紙置於乾淨的錶玻璃上，放進烘箱（ 70°C ）中烘乾，待完全乾燥後，取出恢復至室溫，再稱其重量。

C. 錯合離子的相對反應度測驗

1. 分別加入 5 mL 蒸餾水於 2 支試管中，各取約 0.1 g 所合成的 A、B 錯合物（ $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ）分別倒入試管溶於水中。
2. 觀察溶液的顏色並記錄下來，再分別加入 3 滴 12 M HCl，觀察顏色變化，仔細記錄結果。
3. 做完 C 部份後，將產物 A 與兩支試管交給老師評分。

銅、鈷錯合物的合成

實驗報告

組別: _____ 組員簽名: _____

結果 (網底的空格為觀察或記錄之數據, 其餘則填入計算數據)

A、B. 銅、鈷錯合物的合成

化合物	A. 分子式	分子量 (g / mol)	B. 分子式	分子量 (g / mol)
起始物	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	249.7	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	237.9
錯合物	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	245.7	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$	267.4

計算所製備化合物的理論值及產率, 二個合成物的金屬離子均為限量試劑, 分子式及分子量請參考上表。

錯合物	$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$
起始物的重量 (g)		
濾紙重 (g)		
濾紙加錯合物重 (g)		
錯合物重 (g)		
理論產量 (g) = $\frac{\text{起始物重}}{\text{起始物的分子量}} \times$ 錯合物的分子量	計算過程:	計算過程:
產率百分比 (%) = $\frac{\text{錯合物重}}{\text{理論產量}} \times 100\%$	計算過程:	計算過程:

C. 有關錯合物反應度的觀察及判斷

錯合物	[Cu(NH ₃) ₄]SO ₄ · H ₂ O	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
固體顏色		
水溶液顏色		
加入 HCl 後顏色		
結論： 根據以上的顏色變化結果，判斷錯合物的反應度是(1)易取代(2)不易取代	顏色變化： _____色→_____色 本錯合物的反應度是： ()	顏色變化： _____色→_____色 本錯合物的反應度是： ()

問題

1. 請畫出(1)銅、(2)鈷錯合物的結構式。

(1) 銅錯合物	(2) 鈷錯合物

2. 為何大部分過渡金屬錯合離子都有顏色？

3. 本實驗中加入 95% C₂H₅OH 其功用何在？

4. 以莫耳數的數據說明，合成 A 部分銅的錯合物[Cu(NH₃)₄]SO₄ · H₂O 時，為何起始物 CuSO₄ · 5H₂O 為限量試劑？

討論紀錄 (可另外使用報告紙書寫)
