

钴^{III}亚氨基二乙酸配合物的合成、鉴别与性质研究

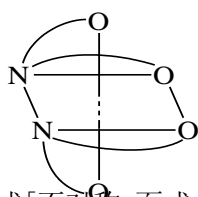
一、实验目的

1. 掌握双(亚氨基二乙酸根)合钴(III)酸钾的两种几何异构体的合成;
2. 掌握配合物的一般表征方法;
3. 掌握 ICP-AES 全谱直读光谱仪的基本结构和分析方法;
4. 了解配合物的电化学测量方法和电化学性能;
5. 学习运用离子交换法和分光光度法研究配合物几何异构体;
6. 根据化学原理对实验现象和实验结果进行合理的讨论与解释。

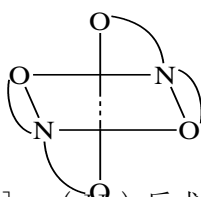
二、基本原理

钴(III)和亚氨基二乙酸形成 ML_6 型的配合物: $[\text{Co}(\text{OOCCH}_2\text{HNCH}_2\text{COO})_2]^-$ (用 IDA 代表亚氨基二乙酸根)。

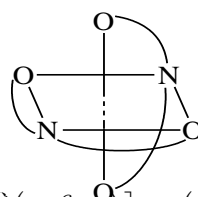
$[\text{Co}(\text{IDA})_2]^-$ 为八面体构型, 有三种可能的几何异构体, 由于张力的关系, 构型 III 处于较高的能量态, 因而不稳定的。因此, 合成时所得到的反式异构体将是面角式的, 而不是子午线式的, 这已被 NMR 谱所证实。



(I) 顺式[不对称-面式(*u-fac*-)]

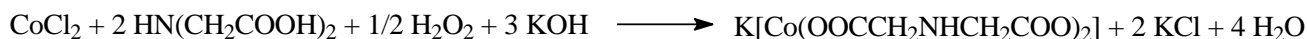


(II) 反式[对称-面式(*s-fac*-)]

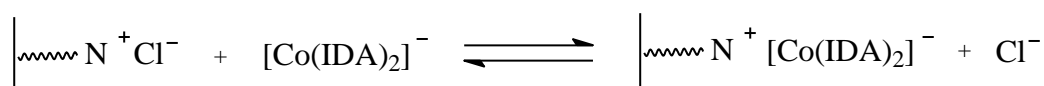


(III) 反式(子午线)[经式(*mer*-)]

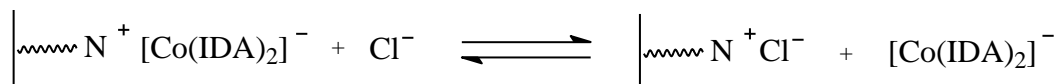
本实验将制备 Co(III) 和亚氨基二乙酸配合物的两种异构体: 顺式异构体和反式(面角)异构体。这两种异构体都有较深的颜色, 一为棕色, 另一为紫色, 究竟哪种异构体呈棕色, 哪种异构体为紫色, 可通过对离子交换色层的观察以及对可见光谱的分析, 再根据异构体分子模型进行推理判断, 即可得出正确的结论。



离子交换树脂是一种带有可交换基团的高分子化合物, 它由树脂骨架和交换基团两部分组成, 离子交换树脂按其所带交换基团的性质, 通常又分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂两大类。强碱性阴离子交换树脂都带有季胺基 $|\sim\text{N}^+\text{X}^-$, X^- 可以游离并和其它阴离子进行交换, 当 X^- 是 Cl^- 时, 就称为氯型强碱性阴离子交换树脂, 本实验用的就是这种树脂。当 $\text{K}[\text{Co}(\text{IDA})_2]$ 溶液通过氯型强碱性阴离子交换树脂时, 树脂(固相)上的 Cl^- 离子即和溶液(液相)中的阴离子 $[\text{Co}(\text{IDA})_2]^-$ 进行交换, 并在一定温度下达成交换平衡:



虽然顺式和反式异构体所带的电荷都一样，但由于极性不同，因而它们对树脂具有不同的亲和力，极性大的异构体对树脂的亲和力大，易被树脂吸附，极性小的异构体对树脂亲和力小，不易被树脂吸附。当用 NaCl 溶液淋洗同时吸附了两种异构体的树脂时，液相和固相间便发生如下的反应：



对树脂亲和力小的异构体必然先被淋洗下来，而另一个则随后才能被淋洗下来，这样就在树脂柱上形成层次分明的色带(色层)。

很显然，我们根据对色层次序的观察，就可判断出具有何种颜色的异构体极性大，再根据分子模型便可判断出在所合成的异构体中，哪一种是顺式的，那一种是反式的。

具有正八面体对称性的反磁性 Co(III) 配合物，通常在可见光区有两个吸收带，它们分别被指派为：(I) $^1T_{1g} \leftarrow ^1A_{1g}$ (低频区，400-800nm)；(II) $^1T_{2g} \leftarrow ^1A_{1g}$ (高频区，300-400nm)。当配合物的对称性降低时，谱带将会发生分裂。配合物 $[\text{Co}^{\text{III}}\text{A}_4\text{B}_2]$ 的顺式异构体 (C_{2v} 对称性) 和反式异构体 (D_{4h} 对称性) 的光谱研究指出：(1) 反式异构体的谱带 I 分裂成 I_a 和 I_b 两个谱带；(2) 顺式异构体的谱带 I 所分裂成的两个谱带间隔很小，在谱图上常常看不到明显分开的两个峰，只是谱带 I 变得不对称或以肩峰形式出现；(3) 两种异构体谱带 II 均观察不到分裂，但顺式异构体谱带 II 的最大吸收移向频率更低的波区(与反式异构体相比)。

根据所测得的紫色和棕色两种几何异构体的电子光谱图，并和配合物 $[\text{Co(EDTA)}]^-$ 的谱图相比，即可进一步推断它们分别属何种几何构型。

通过 ICP 测定、X-射线衍射晶体解析可推断配合物的组成、结构及相关性能。通过电化学测量了解配合物的电化学性能。

三、仪器和试剂

1、仪器：可见-紫外分光光度计；X-射线衍射仪；ICP-AES 全谱直读光谱仪；电导率仪；电磁搅拌；恒温水浴槽；离子交换柱。

2、试剂：亚氨基二乙酸(CP)；六水合二氯化钴(AR)；过氧化氢(30% AR)；95%乙醇(AR)；氯化钠(AR)；乙二胺四乙酸二钠(EDTA) (AR)；氯型强碱性阴离子交换树脂(80~100 目)；氢氧化钠(AR)；盐酸(AR)；硝酸银(AR)。

四、实验步骤

1、棕色异构体的制备：在 50mL 锥形瓶中将 0.8g KOH 溶于 6mL 水，加 1g 亚氨基二乙酸，溶解后，加 0.8 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，使其完全溶解。加 0.5 mL 30% H_2O_2 ，不断摇荡 3~4min 后，将反应混合物置于 80℃ 水浴锅内，盖上表面皿，加热 1 小时。取出常温静置 3 小时，析出棕色针状产物。常温常压过滤，产品空气中干燥，称重并计算产率。

2、紫色异构体的制备：在 50 mL 烧杯中将 0.8g KOH 溶于 4mL 水，加 1g 亚氨基二乙酸，溶解后，加 0.8 g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，使其完全溶解。将该溶液置于 10~12℃ 的冷水浴中，电磁搅拌下于 2~3min 内逐滴加入 2.5mL 15% 的 H_2O_2 ，加毕保持在 10~12℃ 下继续搅拌 3 小时 (不能超过 12℃)，有紫色产物析出。再在 10~12℃ 温度静置半小时后，用布氏漏斗减压抽滤，产品空气中干燥，称重并计算产率。

3、离子交换分离

(1) 树脂装柱：取一支直径为 10mm，长度为 200mm 的特制玻璃管 (类似于碱式滴定管)，底部垫上玻璃砂隔板 (或玻璃棉)，以防树脂流失。将浸泡于 5%NaOH 溶液中的约 40 mL 树脂装入洗净的柱中，使之自然沉降，待树脂高度达 120~140mm 时即可。注意液面要高于树脂面。

(2) 树脂的处理 (参见附一)：将 50 mL 的 5%NaOH 溶液加入树脂柱，待液面降至与树脂面相切时，用纯水淋洗，至流出液为中性。然后将 50 mL 的 5%盐酸溶液加入树脂，待液面降至与树脂面相切时，用纯水淋洗，至流出液为中性。再依次使用 5%NaOH、 H_2O 、5%HCl、 H_2O ，交替重复洗涤 2 次，至此树脂的处理即告完成待用。

(3) 异构体的分离：称取 0.03g 紫色异构体和 0.04g 棕色异构体，溶于 4mL 水中。将制备好的溶液沿管壁缓缓加入交换柱中，当心不要搅动树脂。以每 7~10s 一滴的速度，让溶液缓慢流下。当树脂负载后 (液面与树脂面相切)，加 3mL 水冲洗。然后，用 0.1M 的 NaCl 溶液淋洗，淋洗速度为 7~10s 一滴。一直淋洗到柱中出现明显的色层 (棕色和紫色)，等待收集。分别收集色层中棕色和紫色部分流出液各 5 mL，以作光谱测定使用。在收集时，应收集各色层的中间 (颜色最深) 部分，以便得到浓度较大的各异构体的溶液。

(4) 树脂柱后处理：收集棕色和紫色部分流出液后，将控制阀全部打开，继续用 0.1M 的 NaCl 溶液淋洗，将柱内的异构体全部洗出，柱内无色。然后用纯水冲洗柱子，至流出液不含 Cl^- 离子时为止 (AgNO_3 溶液检查)。

4、可见-紫外光谱的测定

(1) $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}[\text{Co}(\text{EDTA})]$ 溶液配制：称取 0.1189g $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，溶解于 10mL 水，然后加入 0.1862g EDTA，待溶解后再加 1~2 滴 30% 的 H_2O_2 溶液，加热赶去未反应的 H_2O_2 ，稀释至 100mL。

(2) 可见光谱的测定：在 400~800nm 的波长范围内，以纯水为参比，在岛津 UV-2600 紫外可见分光光度计上，分别测绘所收集的棕色、紫色溶液及 $\text{Na}[\text{Co}(\text{EDTA})]$ 溶液的吸收光谱图。

5、ICP-AES 全谱直读光谱 ICP 光谱仪测定与分析 (参见附二)。

6、电化学测量与分析 (参见附三)。

7、晶体结构的解析。

五、思考题

1、棕色异构体制备过程中，表面皿为什么要扣着放？如果放置错误会出现什么后果？

- 2、经离子交换树脂柱分离后出现何种现象？根据分离结果，依据原理分析判断两种产物各属何种异构体。
- 3、作出可见-紫外光谱图，并对光谱图进行指派，依据原理分析判断两种产物各属何种异构体。
- 4、从电化学测量结果中分析 $K[Co(IDA)_2]$ 电极过程的可逆性及有否吸附发生？
- 5、根据晶体数据作出两个产物的晶体结构图。

附一：树脂的预处理

各种离子交换树脂都会夹杂着合成过程生成的低聚物、反应试剂、溶胀剂以及催化剂等杂质。由于树脂内部的不规则多孔结构，彻底洗去这些杂质很费事。即使出厂时已经洗净，但在包装、转运、存放过程中，也还会引入杂质，或陆续地释放出杂质。因此在使用前，都需要经过洗涤，并转变为指定的离子型式。

一般强酸性及弱酸性阳离子交换树脂是以 Na 型供应的，强碱性阴离子交换树脂以 Cl 型，弱碱性阴离子交换树脂往往以 OH 或 Cl 型供应，这些离子的亲合力都不大，很容易转变为其它型式。进行树脂洗涤时，一般都可以用 3~5 倍于树脂体积的 5% HCl、H₂O、5% NaOH、H₂O，依次交替重复洗涤 2~3 次。另外，预处理最后一次是用酸还是碱，取决于使用时所要求的离子型式。

附二：ICP-AES 测定钴^{III}亚氨基二乙酸配合物中的 K 和 Co

一、基本原理

ICP-AES 全谱直读光谱仪可以进行各类样品中多种微量元素的同时测定，尤其是对水溶液中多种微量元素的测定它是一种极有竞争力的分析方法。本实验采用的是美国 Thermo Jarrell Ash 公司的 IRIS Advantage 全谱直读光谱仪。该仪器采用 CID 固体成像器件作为检测器。CID 检测器兼有相板和光电倍增管的双重优点，它具有 262,144 个感光单元，并且每个感光单元都可以单独地接收光信号。它可以检测 165-800nm 波长范围内的所有谱线，这些谱线被同时采集、测量和储存。当样品经雾化器雾化并由载气带入等离子体光源中的分析通道时就会被蒸发、原子化、激发、电离并产生辐射跃迁。激发态原子或离子发出的特征辐射经过分光后照射到 CID 的不同感光单元上，在这些感光单元中就会产生电荷积累，电荷积累的快慢与谱线的发射强度成正比。如果分析物在蒸发时没有发生化学反应，并且等离子体光源中谱线的自吸收效应亦可忽略时，谱线强度就与分析物浓度之间存在着简单的线性关系，由此即可测出样品中分析物的含量。这种方法简便、快速、准确。

二、仪器操作参数及试剂

IRIS Advantage 全谱直读光谱仪（高频功率 1150W；冷却气流量 15L/min；辅助气流量 0.5L/min；载气压力 24psi）；蠕动泵（转速 100 转/min；溶液提升量 1.85ml/min）；Compiq 计算机（17" 显示器，hp 彩色喷墨打印机）；十万分之一电子天平一台；20 μg/ml K、Co 的 1.2mol/L HCl 标准溶液；二次蒸馏水；50

或 100ml 烧杯 1 个；100ml 容量瓶 1 个。

三、配制溶液

在十万分之一的电子天平上准确称取样品 10mg，将其置于 50 或 100ml 烧杯中进行溶解，然后转移至 100ml 容量瓶中，定容后摇匀。

四、实验步骤

1. 打开电源开关（通常仪器一直都处在通电状态，以使光室温度保持在华氏 90 ± 0.5 度。此时为关机状态）。

2. 打开显示器、计算机和打印机。

3. 运行 ThermoSPEC 软件，建立分析方法。

4. 去掉炬管室和高频发生器顶部排风口处的盖子，打开排风。

5. 打开氩气钢瓶调节分压表压力为 0.5Mpa。

6. 打开 TECooler 开关（可听到风机和水泵声）。

7. 打开监视温度，当 $CID < -35^{\circ}\text{C}$ $FPA > 5^{\circ}\text{C}$ 时，进行硬复位。

8. 将进样管放入溶液中，装好泵管夹。

9. 设置驱气时间为 150 秒，点火。然后调节泵管夹位置使吸管刚好不进液为最佳。等离子体点燃后应立即检查出液管是否出液，如不出液调节泵夹使废液流出。

10. 用高标溶液对谱峰。

11. 等离子体点燃半小时后可进行分析。一般先做标样，用二次蒸馏水作低标 $20 \mu\text{g/ml}$ 的 K、Co 标准溶液作高标。然后做未知样。在整个操作过程中应经常观察雾室是否积水。如有存水可通过吸管间断地放入一些空气来排除。

12. 确认所有分析工作完成后，用二次水冲洗 5 分钟，熄灭等离子体。然后将吸管从溶液中取出放入空烧杯中（此时为待机状态）。

13. 点击点火快捷键中的 SHUTDOWN 按钮。

14. 关闭 TECooler 开关。

15. 等 CID 温度升至室温后关闭氩气。

16. 关闭排风，盖好炬管室和高频发生器顶部排风口。

17. 进行分析结果的后处理。

18. 关闭打印机、计算机和显示器。

五、数据处理

根据计算机给出的结果计算出钴^{III}亚氨基二乙酸配合物中 K 和 Co 的百分含量，并对结果进行分析。

六、思考题

1. ICP-AES 的分析对象是什么？
2. ICP-AES 分析方法的优点是什么？
3. IRIS Advantage 全谱直读光谱仪的先进之处是什么？

附三：循环伏安法判断 $K[Co(IDA)_2]$ 的电极过程

一、实验目的

1. 掌握用循环伏安法判断电极过程可逆性的方法。
2. 学会使用循环伏安仪。
3. 学会峰电流及峰电位的测量。

二、基本原理

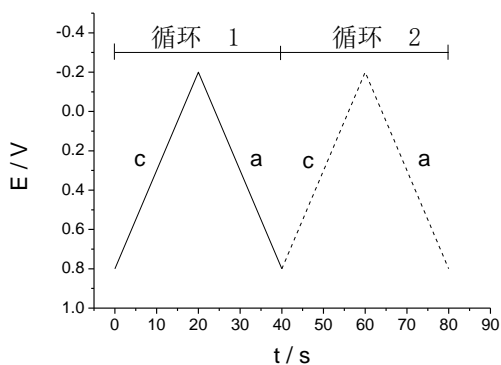


图 1. 循环伏安法中电位—时间关系曲线

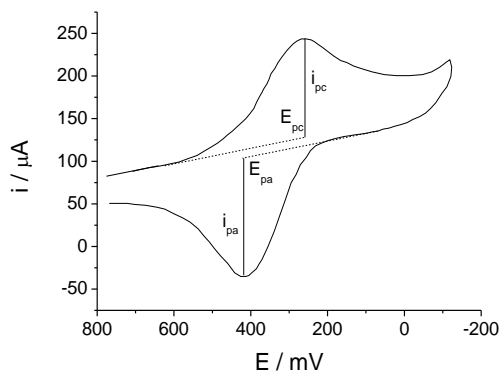


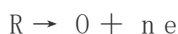
图 2. 循环伏安图

循环伏安法是在电解池上施加一个三角波电压（图 1），记录电流电压曲线，所得到的极化曲线如图 2。

当电极进行阴极化时（图 1 中 c 段曲线），若溶液中存在氧化态物质 O，电极上将发生还原反应：



反向扫描时（图 1 中 a 段曲线），电极上生成的还原态 R 将发生氧化反应：



在可逆电极反应条件下，在 25℃ 时峰电流可由 Randles-Sevcik 方程表示如下：

$$i_p = 269n^{3/2}AD^{1/2}v^{1/2}C^b$$

式中 A 为电极面积 (cm^2)，D 为扩散系数 (cm^2/s)，v 为扫描速率 (V/s)， C^b 为电活性物质浓度 (mol/L)， i_p 为峰电流 (A)。可见峰电流与电活性物质的扩散系数，体浓度以及扫描速率等因素有关。由 i_p 与 $v^{1/2}$ 的关系还可以判断电极过程是否有吸附发生。若无吸附，两者的关系应为一直线。

从循环伏安图可确定氧化峰峰电流 i_{pa} 和还原峰峰电流 i_{pc} ，氧化峰峰电位 E_{pa} 和还原峰峰电位 E_{pc} 的值（如

图 2)。对于可逆体系，在 25℃时，氧化峰峰电位 E_{pa} 与还原峰峰电位 E_{pc} 之差：

$$\Delta E = E_{pa} - E_{pc} = 0.058/n$$

氧化峰峰电流与还原峰峰电流之比：

$$i_{pa} / i_{pc} = 1$$

条件电位：

$$E^{0'} = (E_{pa} + E_{pc}) / 2$$

且 E_p 与 v 无关。

而在不可逆电对中，两峰电位相距较远，并且 ΔE_p 随 v 增大而增大。对完全不可逆的体系，在循环伏安曲线上只出现一个峰。

三、仪器和试剂

1. 仪器：XJP-821(B)型新极谱仪；x-y 函数记录仪；电磁搅拌器；玻璃碳电极；铂电极和饱和甘汞电极；超声波清洗器。

2. 试剂：0.5mol/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液；0.5mol/L 的 Na_2SO_4 溶液； $K[Co(IDA)_2]$ 配合物(实验二合成的产品)。

四、实验步骤

1. 玻碳电极的预处理：用 $\alpha-Al_2O_3$ 粉先后用 1.0, 0.3, 0.05 μm 粒度在平板玻璃或抛光布上分别进行抛光。每次抛光后，先洗去表面污物，再移入超声水浴中清洗，每次 2 ~ 3 分钟，重复三次，直至清洗干净。最后用乙醇、稀酸和水彻底洗涤，得到一个平滑光洁的、新鲜的电极表面待用。

2. $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液的循环伏安图

(1) 峰高与浓度的关系

分别移取 0.5mol/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液 0.2、0.4、0.6、0.8、1.0ml 于 5 个 50ml 容量瓶中，各加入 0.5mol/L 的 Na_2SO_4 溶液 10ml，用蒸馏水稀释至刻度后摇匀，倒入电解池中。然后依次由稀到浓对每个溶液进行循环伏安扫描：插入电极，接通电解池通路，按动扫描键，打开记录仪，分别记录从 +0.8 ~ -0.2V 的循环伏安曲线。完成扫描后，按动停扫键使之停扫，断开电极通路，换下一个溶液。

(2) 峰高与扫速的关系

取 0.5mol/L 的 $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液 1.0ml 和 0.5mol/L 的 Na_2SO_4 溶液 10ml 于 50ml 容量瓶中，用蒸馏水稀释至刻度后摇匀，倒入电解池中。插入电极，接通电解池通路，按动扫描键，打开记录仪，分别记录扫描速度为 20, 40, 60, 80, 100, 200mV/s 的循环伏安曲线。

3. $K[Co(IDA)_2]$ 溶液的循环伏安图

准确称取 0.2g $K[Co(IDA)_2]$ 配合物，并加入 10ml 0.5mol/L Na_2SO_4 溶液于 50ml 容量瓶中，用蒸馏水

稀释至刻度后摇匀。将配制好的溶液倒入电解池中，插入电极，通 N_2 除 O_2 10 分钟，然后，接通电极，分别以扫速 20, 40, 60, 80, 100, 200mV/s 记录从 +0.2~-1.4V 的循环伏安曲线。

五、结果处理

1. $K_3[Fe(CN)_6]$ 溶液的循环伏安图

(1) 峰高与浓度的关系

从各浓度的循环伏安图上读取 i_{pa} 、 i_{pc} 、 E_{pa} 、 E_{pc} 值并计算出 i_{pa}/i_{pc} 、 ΔE_p 和 $E^{0'}$ 值填入下表：

C (mol/L)						
i_{pc} (μA)						
i_{pa} (μA)						
i_{pa}/i_{pc}						
E_{pc} (mV)						
E_{pa} (mV)						
ΔE_p (mV)						
$E^{0'}$						

依上面数据，在坐标纸上作 $i_{pc} \sim C$ 和 $i_{pa} \sim C$ 的关系曲线。

(2) 峰高与扫速的关系

读取各扫速曲线的 i_{pc} 、 i_{pa} 、 E_{pa} 、 E_{pc} 值并计算出 i_{pa}/i_{pc} 、 ΔE_p 和 $E^{0'}$ 值填入下表：

v (mV/s)						
$v^{1/2}$						
i_{pc} (μA)						
i_{pa} (μA)						

i_{pa}/i_{pc}						
E_{pc} (mV)						
E_{pa} (mV)						
ΔE_p (V)						
$E^{0'}$						

依上面的数据，在坐标纸上作 $i_{pc} \sim v^{1/2}$ 和 $i_{pa} \sim v^{1/2}$ 的关系曲线。

2. $K[Co(IDA)_2]$ 溶液的循环伏安图

读取各扫速曲线的 i_{pc} 、 E_{pc} 值填入下表

v (mV/s)						
$v^{1/2}$						
$\log v$						
i_{pc} (μA)						
E_{pc} (mV)						

依上面的数据，在坐标纸上作 $i_{pc} \sim v^{1/2}$ ， $E_{pc} \sim \log v$ 的关系曲线。

六、注意事项

- 1、指示电极表面必须仔细清洗，否则严重影响循环伏安图图形*。
- 2、每次扫描之间，为使电极表面恢复初始条件，应将电极提起后再放入溶液中或搅拌溶液并待溶液静置一段时间后再扫描。

* 鉴定玻碳电极表面的方法：观测 $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ 在中性电解质水溶液中的循环伏安曲线。如果可逆性很好，说明此玻碳电极经处理后，其表面已达到清洁和活化的要求。若出现可逆性差的波，则必须重新处理，直到达到要求。