

化学工艺流程之钴和镍及其化合物



一、知识清单

钴和镍的常见化合价为+2 和+3，+3 价的钴在一般简单化合物中是不稳定的，但在某些配位化合物中却相当稳定。镍主要呈现+2 价，它的+3 价化合物较少见。

CoO 和 NiO：在隔绝空气的条件下，加热钴（II）或镍（II）的碳酸盐、草酸盐或硝酸盐能制得灰绿色的氧化钴（CoO）或暗绿色的氧化镍（NiO）。两者都能溶于酸性溶液中，但难溶于水，一般不溶于碱性溶液。若在空气中加热钴（II）或镍（II）的碳酸盐、草酸盐或硝酸盐，则分解生成四氧化三钴（Co₃O₄），因为在 670—770 K 空气中的氧气能使 +2 价钴转变为+3 价钴。

向钴（II）或镍（II）盐的水溶液中加入碱，可以得到相应的氢氧化物 Co(OH)₂ 或 Ni(OH)₂ 的沉淀，粉红色的 Co(OH)₂ 在空气中慢慢地被氧化为棕褐色的 Co(OH)₃，而绿色的 Ni(OH)₂ 不被空气中的氧所氧化。与 Fe(OH)₂ 不同，Ni(OH)₂ 的两性较显著，它既能溶于酸形成钴（II）盐，也溶于过量的浓碱溶液形成 [Co(OH)₄]²⁻ 离子，Ni(OH)₂ 则是碱性的。

在溶液的 pH 值大于 3.5 的条件下，向钴（II）盐溶液中加入强氧化剂如氯气、次氯酸钠等可制得 Co(OH)₃。向镍（II）盐的碱性溶液中加入氧化剂 Br₂，可制得 Ni(OH)₂。

Co(OH)₃ 和 Ni(OH)₃ 都是强氧化剂，同盐酸反应，都能将 Cl⁻ 氧化为 Cl₂，反应方程式为 2Co(OH)₃+6HCl=2CoCl₂+Cl₂↑+6H₂O。

氯化钴：分子中结晶水数目的不同，水合氯化钴显示不同的颜色：CoCl₂•6H₂O（粉红）、CoCl₂•2H₂O（紫红）、CoCl₂•H₂O（蓝紫）、CoCl₂（蓝）。蓝色的 CoCl₂ 在潮湿的空气中变为粉红色，因此，氯化钴可在变色硅胶干燥剂中用作指示剂和制显隐墨水。

硫酸镍：硫酸镍可利用金属镍同硫酸和硝酸的反应来制取，也可以将氧化镍或碳酸镍溶于稀硫酸中来制取，反应方程式分别为：2Ni+2HNO₃+2H₂SO₄=2NiSO₄+NO₂↑+NO↑+3H₂O、NiO+H₂SO₄=NiSO₄+H₂O、NiCO₃+H₂SO₄=NiSO₄+H₂O+CO₂↑。硫酸镍一般结晶成 NiSO₄•7H₂O，有时也有 NiSO₄•6H₂O 存在，它们都是绿色晶体。

一般钴盐都是以 Co²⁺ 存在与水溶液中，Co³⁺ 很不稳定，氧化性很强；和氨分子形成配位化合物后，[Co(NH₃)₆]²⁺ 不稳定易被氧化，而 [Co(NH₃)₆]³⁺ 则相当稳定，不易被还原。空气中的氧气能把 [Co(NH₃)₆]²⁺ 氧化成 [Co(NH₃)₆]³⁺，反应的方程式为 4[Co(NH₃)₆]²⁺+O₂+2H₂O=4[Co(NH₃)₆]³⁺+4OH⁻。用活性炭作催化剂，在含有 CoCl₂、NH₃ 和 NH₄Cl 的溶液中通入空气或加入过氧化氢，从溶液中可分离出橙黄色的三氯化六氨合钴（III）——

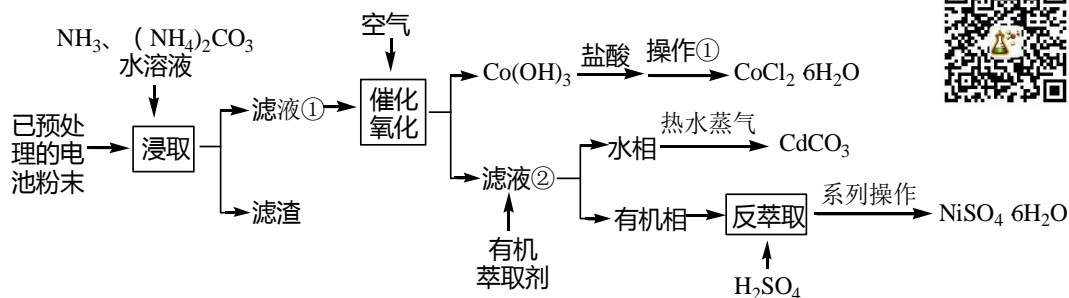
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ，反应的方程式分别为 $4\text{CoCl}_2 + 20\text{NH}_3 + 4\text{NH}_4^+ + \text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 4[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$
、 $2\text{CoCl}_2 + 10\text{NH}_3 + 2\text{NH}_4^+ + \text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{催化剂}} 2[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

将过量的氨水加入 Ni^{2+} 的溶液中，可形成 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 配离子。将 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 溶于 HBr 并加入过量的氨水，有紫色的三溴化六氨合镍（III）—— $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_3$ 析出。 $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 很稳定，不易被氧化。



二、精讲精练

1. 废旧可充电电池主要含有 Fe、Ni、Cd、Co 等金属元素，一种混合处理各种电池回收金属的新工艺如下图所示。



已知：Ⅰ. 滤液①中含有 $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 、 $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 $\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 等物质。

Ⅱ. 萃取和反萃取的反应原理分别为： $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+} + 2\text{HR} \rightleftharpoons \text{NiR}_2 + 2\text{NH}_4^+ + 4\text{NH}_3$ ， $\text{NiR}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{HR}$ 。

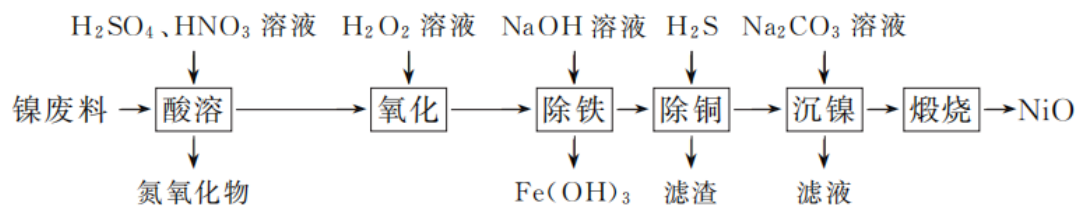
回答下列问题：

- 为了加快浸取速率，可采取的措施为_____（任写一条）。
- 浸取过程中 NH_3 和 NH_4^+ 的物质的量之和与 Ni、Cd、Co 浸取率的关系如下表所示，由表可知，可采用的最佳实验条件编号为_____。

编号	$n(\text{NH}_3) + n(\text{NH}_4^+)/\text{mol}$	Ni 浸取率/%	Cd 浸取率/%	Co 浸取率/%
①	2.6	97.2	88.6	98.1
②	3.5	86.0	98.8	86.7
③	4.8	98.4	98.8	94.9
④	5.6	97.7	85.1	96.8
⑤	9.6	95.6	84.1	96.1

- $\text{Co}(\text{OH})_3$ 与盐酸反应产生气体单质，该反应的化学方程式为_____。
- 操作①的名称为_____、过滤、洗涤。
- 向有机相中加入 H_2SO_4 能进行反萃取的原因为_____（结合平衡移动原理解释）。
- 将水相加热并通入热水蒸气会生成 CdCO_3 沉淀，并产生使红色石蕊试纸变蓝的气体，该反应的离子方程式为_____。
- 上述工艺流程中可能循环使用的物质为_____。
- 已知 $K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3) = 1.0 \times 10^{-12} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{NiCO}_3) = 1.4 \times 10^{-7} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ 。若向物质的量浓度均为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cd^{2+} 和 Ni^{2+} 溶液中滴加 Na_2CO_3 溶液（设溶液体积增加 1 倍），使 Cd^{2+} 恰好沉淀完全即溶液中 $c(\text{Cd}^{2+}) = 1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，此时是否有 NiCO_3 沉淀生成（列式并计算）。

2. 以镍废料(主要成分为镍铁合金, 含少量铜)为原料, 生产 NiO 的部分工艺流程如下:



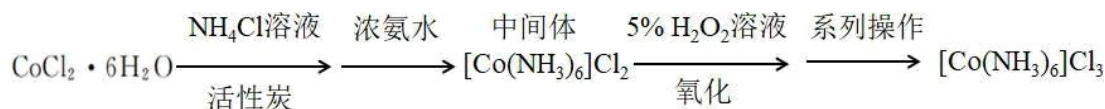
已知: 下表列出了几种金属离子生成氢氧化物沉淀的 pH(开始沉淀的 pH 按金属离子浓度为 1.0 mol L^{-1} 计算)。

氢氧化物	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_2$	$\text{Ni}(\text{OH})_2$
开始沉淀的 pH	1.5	6.5	7.7
沉淀完全的 pH	3.3	9.9	9.2



- (1) “酸溶”时 Ni 转化为 NiSO_4 , 该过程中温度控制在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 的原因是_____。
- (2) “氧化”时, Fe^{2+} 参加反应的离子方程式为_____。
- (3) “除铁”时需控制溶液的 pH 范围为_____。
- (4) “滤渣”的主要成分为_____(填化学式)。
- (5) “沉镍”时得到碱式碳酸镍[用 $x\text{NiCO}_3 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2$ 表示]沉淀。
 - ①在隔绝空气条件下, “煅烧”碱式碳酸镍得到 NiO, 该反应的化学方程式为_____。
 - ②“沉镍”时, 溶液 pH 增大, 碱式碳酸镍中 Ni 元素含量会增加, 原因是_____。

3. 三氯化六氨合钴(III)—— $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 是合成其他含钴配合物的重要原料。在活性炭的催化作用下, 通过氧化二氯化六氨合钴(II)得到三氯化六氨合钴(III)制备流程如下:



资料:

① 钴离子常见价态有+2、+3 价, Co(II) 离子能在水溶液中稳定存在, 但 Co(III) 离子不能稳定存在, 只能以固态或络合物形式(如 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$)稳定存在溶液中。



② Co^{2+} 在 $\text{pH}=9.4$ 时完全沉淀为 $\text{Co}(\text{OH})_2$

(1) 实验中需要将 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 晶体研细, 其目的是: _____。

(2) 在加入浓氨水前先加入大量 NH_4Cl 溶液, 请结合平衡原理解释原因_____。

(3) 在“氧化”过程中需水浴控温在 $50\sim 60^\circ\text{C}$, 温度不能过高, 原因是_____。

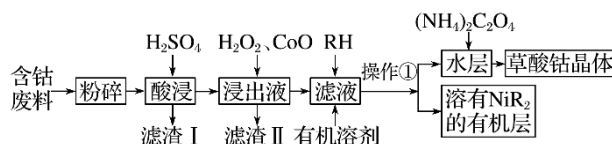
(4) 写出“氧化”过程中反应的离子方程式_____。

(5) 为测定产品中钴的含量, 进行下列实验:

① 称取样品 4.000 g 于烧瓶中, 加水溶解, 加入足量的 NaOH 溶液, 加热至沸 $15\sim 20 \text{ min}$, 将 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 完全转化为 $\text{Co}(\text{OH})_3$, 冷却后加入足量 KI 固体和 HCl 溶液, 充分反应一段时间后, 将烧瓶中的溶液全部转移至 250.00 mL 容量瓶中, 加水定容, 取其中 25.00 mL 试样加入到锥形瓶中;

② 用 $0.1000 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定, 溶液变为浅黄色后, 加入淀粉溶液作指示剂继续滴定至终点, 重复 2 次实验, 测得消耗 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 溶液的平均体积为 15.00 mL 。(已知: $2\text{Co}^{3+} + 2\text{I}^- = 2\text{Co}^{2+} + \text{I}_2$, $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$)。通过计算确定该产品中钴的含量_____。

4. 用含钴废料(主要成分为 Co, 含有一定的 Ni、 Al_2O_3 、Fe、 SiO_2 等)制备草酸钴晶体($\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)的工业流程如图。已知：①草酸钴晶体难溶于水；②RH 为有机物(难电离)。



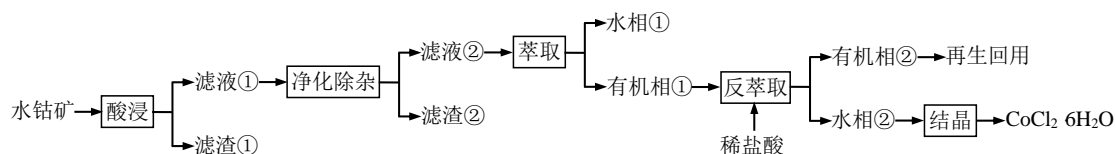
(1) H_2O_2 是一种绿色氧化剂, 写出加入 H_2O_2 后发生反应的离子方程式: _____。

(2) 加入氧化钴的目的是_____。

(3) 草酸钴晶体分解后可以得到多种钴的氧化物(其中 Co 的化合价为 +2、+3), 取一定量钴的氧化物, 用 $280\text{mL } 5\text{mol L}^{-1}$ 盐酸恰好完全溶解, 并得到 CoCl_2 溶液和 2.24 L (标准状况)黄绿色气体, 由此可确定该钴氧化物中 Co、O 的物质的量之比为_____。

(4) 实验室可以用酸性 KMnO_4 标准液滴定草酸根离子($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), 测定溶液中 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 的浓度, 写出此反应的离子方程式: _____; KMnO_4 标准溶液常用硫酸酸化, 若用盐酸酸化, 会使测定结果_____(填“偏高”“偏低”或“无影响”)。

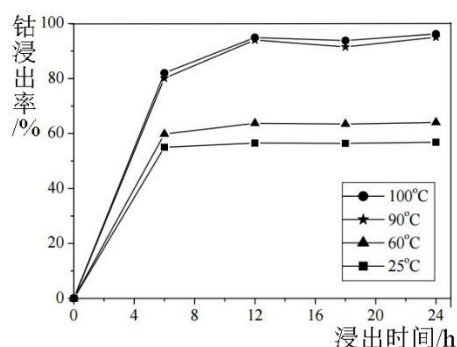
5. 钴被誉为战略物资，有出色的性能和广泛的应用。以水钴矿（主要成分为 Co_2O_3 、 CoO 、 CuO 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 NiO 和 SiO_2 等）为原料制备 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的工艺流程如图所示：



回答下列问题：

I. “酸浸”

- (1) 钴的浸出率随酸浸时间、温度的变化关系如下图所示。综合考虑成本，应选择的最佳工艺条件为_____、_____；滤渣①的主要成分为_____。



- (2) Co_2O_3 与浓硫酸反应生成 CoSO_4 ，化学方程式为_____。

II. “净化除杂”分三步完成：

- (3) 除铁：加入适量 Na_2SO_4 固体，析出淡黄色晶体黄钠铁矾 $\text{Na}_2\text{Fe}_6(\text{SO}_4)_4(\text{OH})_{12}$ ，离子方程式为_____。
- (4) 除钙、镁：加入适量 NaF ，当 Mg^{2+} 恰好完全被除去（离子浓度等于 $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ）时， $c(\text{Ca}^{2+}) = \text{_____} \text{ mol L}^{-1}$ （取两位有效数字）。已知： $K_{\text{sp}}(\text{MgF}_2) = 7.4 \times 10^{-11}$ ， $K_{\text{sp}}(\text{CaF}_2) = 1.5 \times 10^{-10}$ 。
- (5) 除铜：加入适量 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ，发生反应 $2\text{CuSO}_4 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{S} \downarrow + \text{S} \downarrow + 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ ，该反应的还原产物为_____。

III. “萃取和反萃取”

- (6) “水相①”中的主要溶质是 Na_2SO_4 和_____（写化学式）。
- (7) 实验室称取 100 g 原料（含钴 11.80 %），反萃取时得到浓度为 0.036 mol L^{-1} 的 CoCl_2 溶液 5 L，忽略损耗，钴的产率 = _____（产率 = $\frac{\text{产物中元素总量}}{\text{原料中该元素总量}} \times 100\%$ ）。

参考答案：

1. (1) 搅拌（答适当升温、增大浸取剂的浓度均得分）

(2) ③

(3) $2\text{Co}(\text{OH})_3 + 6\text{HCl} = 2\text{CoCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + 6\text{H}_2\text{O}$

(4) 蒸发浓缩 冷却结晶

(5) 根据 $\text{NiR}_2 + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2\text{HR}$ 可知，加入 H_2SO_4 ， $c(\text{H}^+)$ 增大，平衡向右移动

(6) $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \xrightarrow{\Delta} \text{CdCO}_3\downarrow + 4\text{NH}_3\uparrow$

(7) NH_3 、有机萃取剂

(8) Cd^{2+} 恰好完全沉淀时， $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3)}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{1.0 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-5}} = 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，

$Q = c(\text{Ni}^{2+}) \cdot c(\text{CO}_3^{2-}) = 0.1 \times 1.0 \times 10^{-7} = 1.0 \times 10^{-8} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} < K_{\text{sp}}(\text{NiCO}_3) = 1.4 \times 10^{-7} \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2}$ ，因

此不会生成 NiCO_3 沉淀 (3 分) [或 Cd^{2+} 恰好完全沉淀时， $c(\text{CO}_3^{2-}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{CdCO}_3)}{c(\text{Cd}^{2+})} = \frac{1.0 \times 10^{-12}}{1.0 \times 10^{-5}}$

$= 1.0 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ， $c(\text{Ni}^{2+}) = \frac{K_{\text{sp}}(\text{NiCO}_3)}{c(\text{CO}_3^{2-})} = \frac{1.4 \times 10^{-7}}{1.0 \times 10^{-7}} = 1.4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，因此不会生

成 NiCO_3 沉淀]

2. (1) 温度低于 70°C ，反应速率降低，温度高于 80°C ， HNO_3 分解(或挥发)加快

(2) $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

(3) $3.3 \leq \text{pH} < 7.7$

(4) CuS

(5) ① $x\text{NiCO}_3 \cdot y\text{Ni}(\text{OH})_2 \xrightarrow{\text{煅烧}} (x+y)\text{NiO} + x\text{CO}_2\uparrow + y\text{H}_2\text{O}$ ② $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 中 Ni 含量高于

NiCO_3 ，pH 越大，碱式碳酸镍中 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 比例增大

3. (1) 增大晶体的表面积，加快反应的速度

(2) NH_4Cl 溶于水电离出的 NH_4^+ ，增大溶液中 $c(\text{NH}_4^+)$ ，使 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ 电离平衡逆移降低 $c(\text{OH}^-)$ ，防止加氨水时溶液中 $c(\text{OH}^-)$ 过大使钴(II)离子沉淀

(3) 温度过高会导致 H_2O_2 大量分解，降低产率

(4) $2\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+} + 2\text{OH}^-$

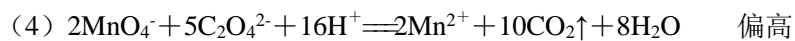
(5) 22.125%

4. (1) $2\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$

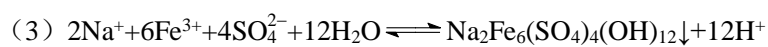
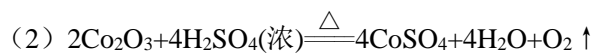
(2) 调节溶液 pH

(3) 6 : 7





5. (1) 6h、90℃；或者 12h、90℃； SiO_2 （二氧化硅）



(4) $2.0 \times 10^{-5} (\text{mol L}^{-1})^{-1}$

(5) Cu_2S 、 S

(6) NiSO_4

(7) 钴萃取率 = $\frac{0.036 \text{ mol L}^{-1} \times 5 \text{ L} \times 59 \text{ g mol}^{-1}}{100 \text{ g} \times 11.80 \%} \times 100 \% = 90 \%$

