

## Лабораторная работа №11

Железо, кобальт, никель

**Целью работы** является исследование свойств металлов семейства железа; получение и исследование свойств соединений железа, кобальта и никеля.

**Оборудование:** штатив с реактивами, пробирки, микрошпатель, спиртовка, пробиркодержатель, индикаторная бумага, фильтровальная бумага.

Железо, кобальт, никель — *d*-элементы (металлы) восьмой группы периодической системы. Они близки по физическим и химическим свойствам, поэтому их изучают совместно как "семейство железа".

В электрохимическом ряду напряжений эти металлы расположены в средней части, до водорода. Они взаимодействуют с соляной и разбавленной серной кислотой с выделением водорода и окислением до двухвалентного состояния. В концентрированных серной и азотной кислотах металлы пассивируются, что позволяет концентрированную  $H_2SO_4$  перевозить в железных цистернах. С разбавленной азотной кислотой железо и кобальт взаимодействуют с образованием  $Fe(NO_3)_3$  и  $Co(NO_3)_3$ , а никель — с образованием  $Ni(NO_3)_2$ . Никель устойчив к действию щелочных растворов и расплавов; железо и кобальт взаимодействуют с концентрированными (>50%) растворами щелочей при нагревании, что свидетельствует об их слабой амфотерности.

Для всех трёх элементов в соединениях характерна степень окисления +2, однако соединения двухвалентного железа, как гидроксид, так и соли, окисляются до трёхвалентного состояния кислородом воздуха. Соединения кобальта (II) и никеля (II) устойчивее подобных соединений железа; например, соединения никеля (II) окисляются до никеля (III) действием более сильных, чем кислород, окислителей:  $H_2O_2$ ,  $NaClO$  и т. п. Из этого следует, что соединения кобальта (III) и никеля (III) обладают окислительными свойствами. Действительно, эти свойства наблюдаются при взаимодействии  $Ni(OH)_3$  и  $Co(OH)_3$  с соляной кислотой: вместо обменных идут окислительно-восстановительные реакции с выделением хлора и образованием  $NiCl_2$  и  $CoCl_2$ .

Окислительные свойства соединений железа (III) выражены слабее: они не выделяют хлор из соляной кислоты, но с йодоводородной кислотой HI и её солями (йодидами) окислительно-восстановительные реакции с образованием йода возможны. Окислительные свойства солей железа (III) также можно наблюдать при их взаимодействии с сульфидами щелочных металлов и аммония: в этих реакциях железо (III) восстанавливается с сульфид-ионами до двухвалентного состояния и наблюдается образование FeS и серы.

Для железа, кобальта и никеля характерно существование большого числа комплексных соединений. Особенно интересно наблюдать образование окрашенных амминокомплексных соединений кобальта и никеля и цианоккомплексных соединений железа: берлинской лазури и турнбулевой сини. Современными исследованиями установлено, что их состав одинаков, а разная окраска обусловлена различным строением этих веществ.

Железо отличается от кобальта и никеля существованием ферратов — соединений в степени окисления +6. Их получают в щелочных средах действием сильных окислителей ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{NaClO}$  и т. п.) на гидроксид железа (III). Все ферраты — сильные окислители.

## **Опыт 1. Взаимодействие металлов с кислотами**

В четыре пробирки поместите по одному кусочку железной стружки. В три пробирки внесите по 5 капель 2 н. растворов соляной, серной и азотной кислот. В четвертую пробирку внесите 4 капли концентрированной серной кислоты. Пробирку с концентрированной серной кислотой осторожно нагрейте. Наблюдайте происходящие реакции.

В каждую пробирку добавьте по одной капле раствора роданида калия, который является качественным реактивом на ионы железа (+3). Убедитесь в том, что в соляной и разбавленной серной кислоте образуются ионы железа (+2), а в азотной и концентрированной серной кислоте (при нагревании) — ионы железа (+3).

**В отчёте** опишите опыт, напишите уравнения реакций и сформулируйте общий вывод о взаимодействии железа с кислотами.

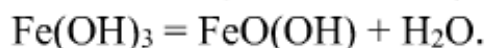
## **Опыт 2. Получение и исследование свойств гидроксидов железа (II), кобальта (II) и никеля (II)**

### **2.1. Гидроксид железа (II)**

Растворы солей железа (II) никогда не готовят заранее, так как они легко окисляются кислородом воздуха. Поэтому в опытах используется наиболее устойчивая кристаллическая двойная соль — соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или её раствор, который готовится непосредственно перед опытом (в пробирку насыпают один микрошпатель соли Мора и растворяют в 6–8 каплях воды). В уравнениях реакций вместо формулы соли мора можно пользоваться формулой сульфата железа (II).

Получите раствор соли Мора (насыпьте в пробирку один микрошпатель соли Мора и растворите в 6 каплях воды). Добавьте по каплям 2 н. раствор щёлочи до выпадения осадка  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Обратите внимание на цвет полученного гидроксида. Наблюдайте постепенный

переход окраски осадка в бурый цвет вследствие окисления гидроксида железа (II) в гидроксид железа (III), формулу которого следует записывать в виде  $\text{FeO}(\text{OH})$ , т. к. катион железа (+3) обладает сильным поляризующим действием, следствием которого является протекание в момент образования  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  реакции



**В отчёте** напишите уравнения реакций: а) образования гидроксида железа (II); б) его окисления в гидроксид железа (III) под действием кислорода воздуха и воды; в) превращения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в гидроксид оксожелеза (III).

## 2.2. Гидроксид кобальта (II)

В две пробирки внесите 6 капель раствора хлорида кобальта (II) и добавьте по каплям раствор щёлочи. Реакция протекает ступенчато. Сначала появляется синий осадок основной соли  $\text{CoOHCl}$ , который затем становится розовым, что указывает на образование гидроксида кобальта (II).

Одну пробирку оставьте на воздухе, а в другую прибавьте 2–3 капли 3%-го раствора перекиси водорода. Пробирку с гидроксидом кобальта (III) используйте в опыте 3.

**В отчёте** опишите опыт и напишите уравнения реакций. В какой из полученных пробирок наблюдается окисление гидроксида кобальта (II)?

## 2.3. Гидроксид никеля (II)

В три пробирки поместите по 6 капель раствора соли никеля (II) (хлорида никеля) и добавьте по каплям раствор щёлочи до выпадения осадка  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Отметьте цвет осадка. Первую пробирку оставьте на воздухе, во вторую добавьте 2–3 капли 3%-го раствора  $\text{H}_2\text{O}_2$ , а в третью — 1 каплю хлорной воды. Пробирку с гидроксидом никеля (III) используйте в опыте 3.

**В отчёте** опишите опыт и напишите уравнения реакций. В какой из полученных пробирок наблюдается окисление гидроксида кобальта (II)?

По опытам 2.1–2.3 сделайте **общий вывод** об изменении восстановительных свойств соединений в ряду  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  —  $\text{Co}(\text{OH})_2$  —  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

### **Опыт 3. Окислительные свойства $\text{Co}(\text{OH})_3$ и $\text{Ni}(\text{OH})_3$**

#### **ОПЫТ ПРОВОДИТЬ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ!**

На осадки гидроксидов кобальта (III) и никеля (III), полученных в опытах 2.2 и 2.3 соответственно, подействуйте концентрированной соляной кислотой. Смочите фильтровальную бумагу раствором йодида калия, прикройте пробирку смоченной бумагой. Наблюдайте образование йода на бумаге.

**В отчёте** опишите опыт. Напишите уравнения реакций а) взаимодействия гидроксидов кобальта (III) и никеля (III) с соляной кислотой; б) образования йода на фильтровальной бумаге. Сделайте вывод об изменении окислительных свойств соединений в ряду  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  —  $\text{Co}(\text{OH})_3$  —  $\text{Ni}(\text{OH})_3$ .

### **Опыт 4. Окислительно-восстановительные свойства соединений железа (II) и железа (III)**

#### **4.1. Восстановительные свойства ионов $\text{Fe}^{2+}$**

В пробирку поместите 6 капель раствора дихромата калия, подкислите разбавленной серной кислотой (5–6 капель), затем добавьте один микрошпатель кристаллического сульфата железа (II). Наблюдайте изменение окраски раствора.

**В отчёте** напишите уравнение реакции, уравняйте её методом полуреакций. Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, приведенных в таблице, определите, возможно ли окисление солей  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  дихроматом калия

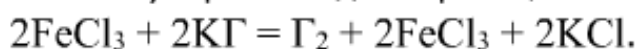
возможно ли окисление солей  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  дихроматом калия. Сделайте вывод о восстановительных свойствах ионов  $\text{Fe}^{2+}$  в сравнении с ионами  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ .

Таблица

| Элемент | Полуреакция  | $\varphi^\circ, \text{В}$ |
|---------|--|---------------------------|
| Железо  | $\text{Fe} - 2e^- = \text{Fe}^{2+}$  | -0,44                     |
|         | $\text{Fe}^{2+} - e^- = \text{Fe}^{3+}$  | +0,77                     |
|         | $\text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - e^- = \text{Fe}(\text{OH})_3$                      | -0,56                     |
|         | $\text{Fe}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^- - 3e^- = \text{FeO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$   | +0,72                     |
| Кобальт | $\text{Co} - 2e^- = \text{Co}^{2+}$  | -0,28                     |
|         | $\text{Co}^{2+} - e^- = \text{Co}^{3+}$  | +1,81                     |
|         | $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - e^- = \text{Co}(\text{OH})_3$                      | +0,17                     |
| Никель  | $\text{Ni} - 2e^- = \text{Ni}^{2+}$  | -0,25                     |
|         | $\text{Ni}^{2+} - e^- = \text{Ni}^{3+}$  | > +2                      |
|         | $\text{Ni}(\text{OH})_2 + \text{OH}^- - e^- = \text{Ni}(\text{OH})_3$                      | +0,49                     |
| Другие  | $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$                                   | +0,40                     |
|         | $\text{Cl}_2 + 2e^- = 2\text{Cl}^-$  | +1,36                     |
|         | $\text{Br}_2 + 2e^- = 2\text{Br}^-$  | +1,07                     |
|         | $\text{I}_2 + 2e^- = 2\text{I}^-$  | +0,54                     |
|         | $\text{S}^{2-} - 2e^- = \text{S}$  | -0,48                     |
|         | $\text{H}_2\text{S} - 2e^- = \text{S} + 2\text{H}^+$                                       | +0,14                     |
|         | $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$               | +1,51                     |
|         | $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6e^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ | +1,33                     |

#### 4.2. Окислительные свойства ионов $\text{Fe}^{3+}$

Используя значения окислительно-восстановительных потенциалов полуреакций, приведенных в таблице, определите, какой галоген можно получить в молекулярном виде по реакции



Проведите реакцию получения этого галогена.

**В отчёте** опишите опыт и сделайте вывод об окислительных свойствах соединений железа (III).

## Опыт 5. Гидролиз солей железа

### 5.1. Гидролиз $\text{FeSO}_4$ и $\text{FeCl}_3$

С помощью универсального индикатора определите водородный показатель растворов сульфата железа (II) и хлорида железа (III).

Налейте в пробирку раствор хлорида железа (III). Пробирку подогрейте на спиртовке, определите значение водородного показателя раствора. Сравните значения водородного показателя нагретого и холодного растворов.

**В отчёте** опишите опыт. Напишите уравнения гидролиза обеих солей. Какая из них и почему в большей степени подвергается гидролизу? Мотивируйте ответ, используя представления о поляризующих свойствах катионов. Напишите уравнения гидролиза хлорида железа (III) при нагревании. Чем объясняется различие в значениях pH холодного и нагретого раствора этой соли?

### 5.2. Совместный гидролиз $\text{FeCl}_3$ и карбоната натрия

К 3–4 каплям раствора хлорида железа (III) прибавьте по каплям раствор карбоната натрия. Наблюдайте выпадение бурого осадка гидроксида железа (III) и выделение газа.

**В отчёте** укажите, какой газ выделяется. Объясните, почему в присутствии карбоната натрия гидролиз хлорида железа (III) идёт до конца. Напишите уравнение реакции.

## Опыт 6. Получение и исследование свойств сульфидов железа



### 6.1. Сульфид железа (II)

В двух пробирках приготовьте раствор сульфата железа (II) (один микрошпатель сульфата растворите в 6 каплях воды). В одну пробирку добавьте две капли сероводородной воды, в другую — две капли раствора сульфида натрия.

**В отчёте** опишите опыт. Объясните, почему сульфид железа (II) не выпадает при действии  $\text{H}_2\text{S}$ , но образуется при действии  $\text{Na}_2\text{S}$ . Подтвердите вывод математическими расчётами. Напишите уравнения реакций образования  $\text{FeS}$ .

### 6.2. Действие $\text{H}_2\text{S}$ и $\text{Na}_2\text{S}$ на соли железа (III)

В две пробирки поместите 3–4 капли раствора  $\text{FeCl}_3$ . В первую добавьте две капли сероводородной воды, во вторую — две капли раствора сульфида натрия. Наблюдайте образование в обеих пробирках коллоидной серы. Отметьте, что при действии сульфида натрия образуется, кроме серы, осадок сульфида железа (II), тогда как при действии  $\text{H}_2\text{S}$  такой осадок не выпадает.

**В отчёте** объясните, почему в обеих пробирках образуется сера и почему  $\text{FeS}$  образуется только при действии сульфида натрия.

## Опыт 7. Комплексные соединения железа, кобальта и никеля

### 7.1. Получение турнбулевой сини и берлинской лазури

Приготовьте в пробирке раствор сульфата железа (II) (один микрошпатель сульфата растворите в 6 каплях воды). Добавьте к раствору одну каплю красной кровяной соли  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наблюдайте образование осадка комплексного соединения, тривиальное название которого — "турнбулева синь".

**В отчёте** напишите уравнение реакции в молекулярной и ионной формах. Приведите номенклатурные названия обоих соединений.

Поместите в пробирку 2–3 капли раствора хлорида железа (III) и добавьте одну каплю жёлтой кровяной соли  $K_4[Fe(CN)_6]$ . Наблюдайте выпадение осадка комплексного соединения, тривиальное название которого — "берлинская лазурь".

**В отчёте** напишите молекулярное и ионное уравнения образования комплексного соединения, приведите его номенклатурное название.

Отметьте, что современные исследования показали идентичность состава турнбулевой сини и берлинской лазури, которые отличаются только строением комплексов (см. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия. Часть вторая, раздел III, глава 8).

### 7.2. Аквакомплекс кобальта (II) и его разрушение

Капельницей с хлоридом кобальта (II) нарисуйте на фильтровальной бумаге спираль. Подсушите бумагу до почти полного исчезновения рисунка, а затем подогрейте на пламени спиртовки, пока рисунок не станет видимым. Обратите внимание на последующее обесцвечивание рисунка при охлаждении бумаги.

**В отчёте** опишите и объясните опыт, имея в виду, что простые ионы  $Co^{2+}$  имеют синюю окраску, а аквакомплексные  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$  — розовую.

### 7.3. Амминокомплексное соединение кобальта (II)

К 6 каплям хлорида кобальта (II) прибавьте по каплям 25%-ый раствор аммиака до выпадения осадка гидроксида кобальта (II). Полученный осадок растворите в избытке аммиака. Наблюдайте изменение окраски раствора вследствие окисления полученного комплексного соединения кобальта (II) в комплексное соединение кобальта (III) кислородом воздуха.

Прилейте в пробирку раствор сульфида натрия (2–3 капли), наблюдайте выпадение осадка.

**В отчёте** опишите опыт. Укажите, какое вещество выпадает в виде

наблюдайте выпадение осадка.

**В отчёте** опишите опыт. Укажите, какое вещество выпадает в виде осадка при приливании сульфида натрия. Напишите уравнения реакций: а) образования аминокомплексного соединения кобальта (II); б) его окисления кислородом воздуха; в) взаимодействия аминокомплекса кобальта (III) с сульфидом натрия.

Сделайте вывод об устойчивости степеней окисления +2 и +3 для кобальта в некомплексных и комплексных соединениях, имея в виду, что обычные соединения (соли) кобальта (II) кислородом воздуха не окисляются, и только гидроксид кобальта (II) окисляется очень медленно.

Также укажите причину разрушения аминокомплекса кобальта (III) сульфидом натрия, используя значение константы нестойкости комплекса ( $4 \cdot 10^{-5}$ ) и произведения растворимости  $\text{CoS}$  ( $4 \cdot 10^{-21}$ ).

#### **7.4. Аминоккомплексное соединение никеля (II)**

К 6 каплям раствора соли никеля (хлорида никеля) прибавьте гидроксид натрия. Наблюдайте выпадение осадка. Прибавьте по каплям 25%-ый раствор аммиака до растворения осадка вследствие образования комплексного соединения. Отметьте, как изменяется при этом цвет раствора. Добавьте к полученному раствору 2–3 капли раствора сульфида натрия. Наблюдайте выпадение осадка

**В отчёте** опишите опыт. Укажите, какое вещество выпадает в виде осадка при приливании сульфида натрия. Приведите уравнения реакций образования аминокомплексного соединения никеля (II) и его взаимодействия с сульфидом натрия. Объясните причину разрушения комплекса сульфидом натрия, используя значения константы нестойкости комплекса ( $2 \cdot 10^{-5}$ ) и произведения растворимости  $\text{NiS}$  ( $1,4 \cdot 10^{-24}$ ).

По опыту 7 сформулируйте **общий вывод** о свойствах катионов железа, кобальта и никеля в реакциях комплексообразования.