

Федеральное агентство по образованию
Федеральное государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
Новгородский государственный университет им. Ярослава Мудрого

Факультет естественных наук и природных ресурсов
Кафедра химии и экологии

ЖЕЛЕЗО, КОБАЛЬТ, НИКЕЛЬ

Методическое руководство к лабораторной работе

Великий Новгород
2006

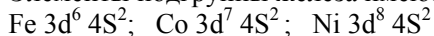
**Методическое руководство к лабораторной работе:
«Железо, кобальт, никель»**

Составители: к.х.н., доцент В.П. Кузьмичева.

Великий Новгород, 2006 г., 8 с.

Элементы IV периода восьмой группы железо, кобальт, никель в металлическом состоянии и в виде соединений обнаруживают между собой очень большое сходство, поэтому эти элементы всегда рассматривают совместно и выделяют их в подгруппу железа.

Элементы подгруппы железа имеют следующие электронные конфигурации:



В своих устойчивых соединениях элементы этой группы проявляют степени окисления +2, +3. Для железа приблизительно одинаково характерны обе степени окисления. В простых солях кобальт редко проявляет степень окисления +3, но в комплексных соединениях эта степень окисления для кобальта наиболее характерна. Никель в соединениях проявляет преимущественно степень окисления +2.

Из этих элементов только железо окисляется до степени окисления +6 (фerrаты).

Дальнейшее описание свойств элементов подгруппы железа приводится ниже по степени их окисления.

Степень окисления 0

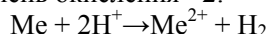
Нулевая степень окисления проявляется элементами в свободном состоянии, а также в некоторых комплексных соединениях элементов подгруппы железа с нейтральными лигандами NO, CO и т.д.

Элементы подгруппы железа в свободном состоянии проявляют характерные металлические свойства. Значения стандартных электродных потенциалов этих элементов:

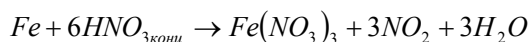


указывают на то, что железо, кобальт и никель в ряду напряжений расположены до водорода и вытесняют его из кислых растворов. Скорость растворения металлов зависит от концентрации кислоты, чистоты и степени измельченности металла.

При растворении металлов в кислотах образуются соли, в которых элементы подгруппы железа проявляют степень окисления +2:



Интересно отметить, что взаимодействие железа на холоду с разбавленной азотной кислотой приводит к образованию нитрата железа (II). В концентрированной азотной кислоте на холоду железо практически не растворяется из-за образования плотной плёнки оксида железа (III). Защитный слой очень хрупок и пассивное состояние железа легко нарушается. При нагревании железо растворяется с образованием нитрата железа (III):

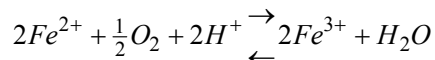


Степень окисления +2

Образуемые двухвалентными катионами соли сильных кислот почти все хорошо растворимы в воде. Водные растворы этих солей показывают слабокислую реакцию вследствие гидролиза.

Гидратированные ионы окрашены: Fe^{2+} - бледнозелёный, Co^{2+} - розовый, Ni^{2+} - ярко-зелёный. При обезвоживании солей окраска их меняется. Особенно резко это проявляется в случае $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Постепенное замещение молекул воды во внутренней сфере этого комплекса на хлорид-ион приводит к изменению окраски от розовой до сине-фиолетовой при упаривании растворов или при добавлении к ним веществ, способствующих дегидратации, например, $\text{CaCl}_{2(\text{тв})}$ или спирта.

Растворы солей железа (II) всегда содержат ионы Fe^{3+} вследствие окисления ионов Fe^{2+} кислородом, растворенным в воде:



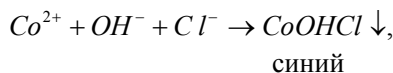
Большое значение для скорости процесса имеет реакция среды: чем выше концентрация ионов водорода, тем медленнее идет окисление.

Связывание ионов Fe^{2+} в комплексные ионы стабилизирует степень окисления +2. Так, растворы гексациано- (II)-феррата калия (желтая кровяная соль) вполне устойчивы по отношению к кислороду.

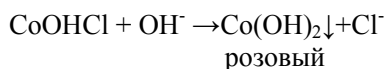
Соли Co^{2+} и Ni^{2+} в водных растворах устойчивы.

Гидроксиды $Fe(OH)_2$ и $Co(OH)_2$ получаются при действии щелочей на растворы соответствующих солей; нерастворимы в воде.

Реакция получения $Co(OH)_2$ идет в 2 стадии: сначала образуется осадок основной соли:



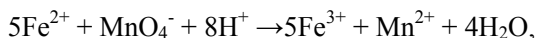
а затем при избытке щелочи образуется $Co(OH)_2$:



На воздухе осадок постепенно буреет вследствие окисления $Co(OH)_2$ в $Co(OH)_3$.

Белый гидроксид Fe^{2+} может быть получен при полном отсутствии кислорода. Обычно при действии на раствор соли Fe^{2+} щелочи выпадает осадок промежуточного между $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$ состава.

Восстановительная способность ионов в ряду $Fe^{2+}-Co^{2+}-Ni^{2+}$ уменьшается. Fe^{2+} легко окисляется не только в щелочной, но и в кислой среде.:

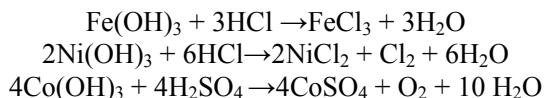


тогда как Ni^{2+} и Co^{2+} в кислой среде устойчивы к действию окислителей. Только в щелочной среде Ni^{2+} окисляется галогенами и другими сильными окислителями:

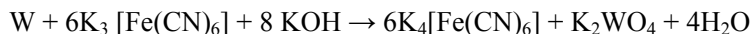


Степень окисления +3

При переходе по ряду Fe-Co-Ni трехвалентное состояние элементов становится всё менее характерным, а окислительные свойства ионов Fe^{3+} , Co^{3+} и Ni^{3+} усиливаются, что видно из уравнений следующих реакций:



Образование комплексных ионов стабилизирует трехвалентное состояние кобальта и никеля. Напротив, гексациано-(III)-феррат калия является сильным окислителем, особенно в щелочной среде:



Гидроксиды кобальта III и никеля III могут быть получены окислением соответствующих гидроксидов Co (II) и Ni (II). Гидроксид железа III осаждается щелочами из растворов солей железа (III).

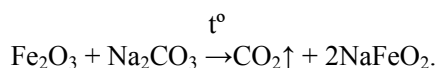
В воде $\text{Fe}(\text{OH})_3$ практически нерастворим ($\text{ПР}=6,8 \cdot 10^{-38}$). Свежеприготовленный гидроксид железа III быстро растворяется в кислотах, проявляя основной характер. Наряду с этим он проявляет признаки кислотных свойств, так как заметно растворяется в горячих концентрированных растворах сильных щелочей.

Отвечающие очень слабо выраженной кислотной функции $\text{Fe}(\text{OH})_3$ соли-ферриты – известны как в гидратированном, так и в безводном состояниях:

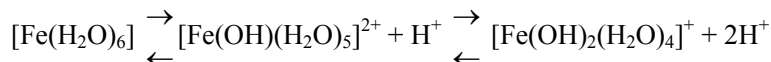


Гексагидроксоферрат натрия кристаллизуется из растворов в виде $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{OH})_6] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Красный безводный феррит натрия образуется при сплавлении Fe_2O_3 со щелочью или карбонатом натрия:



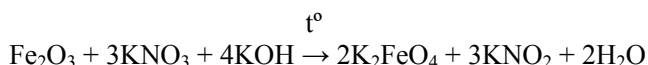
Так как $\text{Fe}(\text{OH})_3$ более слабое основание, чем $\text{Fe}(\text{OH})_2$, то соли Fe^{3+} более гидролизваны, чем соответствующие соли Fe^{2+} . Гидратированный ион $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ бесцветен. Возникновение при стоянии характерной бурой окраски растворов солей иона Fe^{3+} связано с внедрением во внутреннюю сферу аквакомплекса гидроксильных ионов при протекании процесса гидролиза:



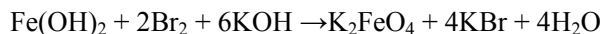
При подкислении этих растворов окраска исчезает.

Другие степени окисления

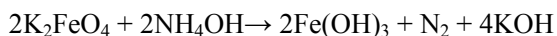
Железо сравнительно легко окисляется до шестивалентного состояния с образованием ферратов при сплавлении оксидов железа с нитратами щелочных металлов и щелочами:



Ферраты могут быть получены окислением $\text{Fe}(\text{OH})_2$ или $\text{Fe}(\text{OH})_3$ бромом в щелочной среде:



Свободная железная кислота и соответствующий ей ангидрид не получены. При подкислении растворов ферратов происходит выделение кислорода, причем железо восстанавливается до железа III. Все ферраты являются очень сильными окислителями. Например, аммиак окисляется ими до свободного азота:



Экспериментальная часть

- Цель работы: 1 Изучение способов получения и свойств соединений железа, кобальта и никеля
2 Ознакомление с качественными реакциями на ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в водных растворах.

1 Железо и его соединения

1.1 Качественные реакции на ионы Fe^{2+} , Fe^{3+} .

- а) В три пробирки налить по 1-2 мл свежеприготовленного раствора FeSO_4 . Затем к этим растворам добавить по 1-2 мл растворов KSCN , $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Отметить характерные реакции для иона двухвалентного железа. Следует иметь в виду, что в растворе FeSO_4 могут обнаруживаться ионы Fe^{3+} . Чем это объясняется?
б) Повторить предыдущие реакции с раствором FeCl_3 . Записать молекулярные и краткие ионные уравнения характерных реакций для Fe^{3+} .

1.2 Получение гидроксида железа (II) и его свойства.

К свежеприготовленному раствору (2-3 мл) FeSO_4 прилить такой же объем щелочи. Отметить цвет осадка в момент его образования и наблюдать постепенное изменение цвета осадка в воздухе.

На полученный осадок подействовать хлорной водой, наблюдать растворение осадка и образование темно-красного феррата калия. Написать уравнения соответствующих реакций.

1.3 Окислительные свойства соединений Fe^{3+} .

В пробирку с раствором (2-3 мл) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ прилить немного сероводородной воды. Написать молекулярное и ионное уравнения.

Содержимое пробирки разделить на две части. Одну испытать на присутствие ионов Fe^{2+} , другую – на присутствие Fe^{3+} .

1.4 Количественный метод определения ионов Fe^{2+} в водных растворах.

Соединения Fe^{2+} легко окисляются перманганатом калия в кислой среде.

В коническую колбу на 250 мл получить у лаборанта 10 мл раствора соли Fe^{2+} в кислой среде и титровать рабочим раствором перманганата калия.

Изменение цвета раствора в момент окончания титрования происходит от светло-зеленого до розового.

Определить содержание Fe^{2+} в 1 л раствора по известной C_{H} (KMnO_4)

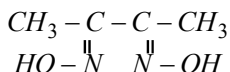
2 Кобальт, никель и их соединения

2.1 Качественная реакция на Co^{2+} .

Прилить к 1-2 мл раствора соли Co^{2+} 1-2 мл уксусной кислоты, 5 мл раствора нитрита калия KNO_2 и потереть стеклянной палочкой о стенки пробирки. При этом образуется желтый кристаллический осадок гексанитро- (III) – кобальтата калия $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$. Составить уравнение реакции.

2.2 Качественная реакция на Ni^{2+} .

В пробирку к 2-3 каплям раствора NiSO_4 прибавить 3-5 капель раствора NH_4OH и 2-3 капли 1%-ного спиртового раствора диметилглиоксима (реактив Чугаева).



Наблюдать образование яркого красного осадка внутрикомплексного соединения – диметилглиоксимата никеля.

2.3 Получение и свойства гидроксидов кобальта и никеля.

- а) Налить в одну пробирку (№1) 1-2 мл раствора CoCl_2 , в другую (№2) – такой же объем раствора NiSO_4 . В каждую пробирку прилить по 1-2 мл раствора щелочи. Отметить цвета образующихся осадков.
При действии щелочи на соль Co^{2+} сначала образуется основная соль.
Содержимое пробирки № 1 нагреть, отметить цвет образующегося $\text{Co}(\text{OH})_2$.
Написать соответствующие уравнения реакций получения $\text{Co}(\text{OH})_2$ и $\text{Ni}(\text{OH})_2$.
Содержимое пробирок оставить для следующих опытов.
- б) Осадок пробирки № 1 разделить на две части. К одной прилить немного концентрированного раствора щелочи, к другой – кислоты. Что наблюдается?
Написать уравнения реакций.
При растворении $\text{Co}(\text{OH})_2$ в концентрированной щелочи образуются ионы $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$.
На воздухе $\text{Co}(\text{OH})_2$ переходит в $\text{Co}(\text{OH})_3$, что заметно по изменению цвета осадка от розового до бурого.
- в) **Под тягой** К 1-2 мл раствора CoCl_2 прилить 5-6 мл бромной воды и 1-2 мл раствора щелочи. Наблюдать образование бурного осадка. Составить уравнение реакции.
- г) **Под тягой** К осадку пробирки № 2 (из опыта «а») прибавить: немного бромной воды. Написать уравнение реакции образования $\text{Ni}(\text{OH})_3$.

2.4 Комплексные соединения кобальта и никеля

- а) К 1-2 мл раствора CoCl_2 прилить концентрированный раствор NH_4SCN для получения раствора, окрашенного в синий цвет. Написать уравнение реакции образования комплексной соли Co^{2+} , в которой лигандами являются ионы CNS^- , координационное число $\text{Co}^{2+}=4$, внешнюю сферу образуют ионы NH_4^+ . Написать уравнение реакции диссоциации этой соли.
Раствор комплексной соли разбавьте в пробирке водой. Изменение окраски раствора в синей на розовую происходит вследствие образования нового комплексного иона $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$.
- б) К 2-3 мл раствора NiSO_4 прилить избыток раствора аммиака. Получается раствор сине-фиолетового цвета комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$.
К полученному раствору прилить насыщенный раствор KBr . Наблюдать выпадение осадка фиолетового цвета комплексной соли $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Br}_2$. Написать уравнения реакций.

Требования к отчету по лабораторной работе

1. Написать молекулярные и ионные уравнения всех химических реакций.
2. По каждому опыту должны быть описаны наблюдаемые явления и сделано теоретическое объяснение в выводе.
3. Отчет должен быть выполнен аккуратно и представлен на проверку в срок.

Контрольные вопросы

1. Написать уравнения реакций между железом и разбавленной и концентрированной серной кислотой.
2. Написать уравнение гидролиза FeCl_3 в молекулярной и ионной форме.
Почему гидролиз солей Fe^{3+} идет глубже, чем гидролиз солей Fe^{2+} ?
3. Вычислить M_3 ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) для реакций, при которых $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.
4. Какова степень окисления и координационное число Ni в солях $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]\text{SO}_4$; $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$.
5. Какова степень окисления Co в солях $\text{K}_4[\text{Co}(\text{CN})_6]$ и $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$?
6. Составить уравнение реакции
 $\text{Co} + \text{HNO}_3(\text{разб.}) \rightarrow \text{Co}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO} + \dots$
7. К раствору NiCl_2 добавлен избыток аммиака. Какое соединение образуется?
8. Почему при нагревании раствора FeCl_3 окраска темнеет, а при добавлении кислоты светлеет?

Литература

- 1 Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия. М.: Высшая школа, 1998, 639 с.
- 2 Хаускрофт К., Констебл Э. Современный курс общей химии. В 2-х т. - М.: Мир, 2002. т 1 - 540 с, т 2 – 528 с.
- 3 Шрайвер Д., Эткинс П. Неорганическая химия. В 2-х т.- М: Мир, 2004. – т 1 – 679 с, т 2 – 486 с.
- 4 Воробьева и др. Практикум по неорганической химии. Учебное пособие – М.: изд-во Московского университета, 1984. – 288 с.