

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ  
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«РОССИЙСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ ДРУЖБЫ НАРОДОВ»  
ИМЕНИ ПАТРИСА ЛУМУМБЫ  
Факультет физико-математических и естественных наук  
Кафедра неорганической химии

Курсовая работа

ТЕМА: «Демонстрационные опыты VIIIВ группы. Железо, кобальт,  
никель»

Выполнила

Студентка Скурятина Анастасия Юрьевна

Группа НХМбд-03-22

Студ. билет №1032226568

Руководитель: Сафроненко М.Г., к.х.н., доцент

г. Москва

2023 г.

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	3
<b>I. Литературный обзор</b> .....	4
1.1. Понятие демонстрационных опытов в высшей школе .....	4
1.2. Общая характеристика железа, кобальта и никеля .....	5
1.3. Соединения железа(II), кобальта(II) и никеля(II) .....	8
1.4. Соединения железа(III).....	15
1.5. Демонстрационные опыты с соединениями железа, кобальта и никеля ..	18
<b>II. Экспериментальная часть</b> .....	21
2.1. Реактивы .....	21
2.2. Оборудование.....	21
2.3. Демонстрационные опыты .....	22
2.3.1. Химическая хирургия.....	22
2.3.2. Осаждение диметилглиоксимата никеля(II) .....	23
2.3.3. Халат-хамелеон.....	23
2.3.4. Раствор-хамелеон.....	24
2.3.5. Взаимодействие кристаллогидрата хлорида кобальта с металлическим магнием .....	25
<b>III. Выводы</b> .....	26
<b>IV. Литература</b> .....	27

## Введение

Химический эксперимент – это исключительно ценное и действенное средство для прочного усвоения знаний обучающихся, выработки навыков самостоятельной работы и умения применять полученные знания в производственной деятельности [1]. С развитием образования, росла необходимость модифицировать эксперименты в неорганической химии. Чуть более 100 лет назад были осуществлены первые шаги по внедрению в высшие учебные заведения демонстрационных опытов.

Демонстрационный опыт – это специфический метод обучения химии. Он является источником приобретаемых студентом знаний, средством предупреждения ошибок и заблуждений, коррекции знаний, способом проверки истинности гипотез [2].

Цель данной работы – изучить демонстрационные опыты в высшей школе и доказать их необходимость (на примере соединений железа, кобальта и никеля). Для этого поставлены следующие задачи:

1. Понять отличия демонстрационного опыта от лабораторного.
2. Изучить свойства соединений железа, кобальта и никеля.
3. Научиться применять эти знания для проведения демонстрационного опыта.
4. Провести демонстрационные опыты с соединениями данных металлов.



# **I. Литературный обзор**

## **1.1. Понятие демонстрационных опытов в высшей школе**

Демонстрационный химический эксперимент, выполняемый на лекционных вузовских занятиях по неорганической химии вносит существенный вклад в развитие методики обучения высшей школы в связи с наличием следующих действенных факторов:

1. Зрительное восприятие внешнего вида веществ, наблюдение за химическими реакциями, элементарными технологическими процессами и условиями, при которых они происходят, при включении основных органов чувств студента, наиболее полно и дидактически эффективно реализуется именно во время демонстрационного опыта по химии.
2. Дидактические принципы информативности, систематичности, научности, комплементарности и наглядности обучения в высшем учебном заведении через демонстрационный химический эксперимент проявляются наиболее ярко, способствуя успешности проектируемого и реализуемого учебного процесса.
3. Состав, структура и основные функции изучаемого объекта, процесса или явления, выделяемые с помощью демонстрационного химического опыта, являются дидактически значимыми элементами, необходимыми при формировании у обучающихся в высшей школе системного структурного функционального подхода к исследованию действительности [3].

Необходимо понимать, что лабораторный опыт разнится с демонстрационным тем, что второй как нельзя лучше иллюстрирует то или иное свойство изучаемого объекта и обычно запоминается надолго. Поэтому каждый опыт должен быть убедительным, наглядным и по возможности эффективным, - это, пожалуй, самое главное отличие демонстрационного опыта от классического [4].



Так как целью работы было проведение демонстрационных опытов с участием соединений триады железа, кратко остановимся на химии этих элементов.

## 1.2. Общая характеристика железа, кобальта и никеля

У элементов Fe-Co-Ni происходит заполнение электронами 3d-АО, что ведет к уменьшению числа неспаренных электронов и повышает устойчивость 3d-уровня (табл. 1) [5].

Таблица 1. Электронные конфигурации металлов.

	${}_{26}\text{Fe}$	${}_{27}\text{Co}$	${}_{28}\text{Ni}$
ЭК:	$[\text{Ar}]3d^64s^2$	$[\text{Ar}]3d^74s^2$	$[\text{Ar}]3d^84s^2$

СО:

Для Fe, Co, Ni наиболее характерны СО +II и +III. При этом, если для Fe СО +III более устойчива, то для Co СО +III приобретает устойчивость в октаэдрических комплексных соединениях благодаря образованию устойчивой  $3d^6$  конфигурации [5].

Набор возможных степеней окисления для всех трех элементов значительно шире, особенно для железа (0,1,2,3,4,5,6,8). В то время для кобальта (0,1,2,3,4,5) и никеля (0,1,2,3,4) [5].

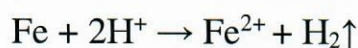
Если Fe(II) легко окисляется до Fe(III), то состояние Ni(II) – самое устойчивое. Окислительная активность Э(III) увеличивается в ряду Fe(III)<Co(III)<Ni(III). Для Fe(VI), Fe(VIII) и Ni(IV) характерны сильные окислительные свойства: Fe(VIII)>Fe(VI)>KMnO<sub>4</sub> [5].

Близость атомных (0.126, 0.125, 0.124) и ионных радиусов (<sup>+2</sup>: 0.080, 0.078, 0.074; <sup>+3</sup>: 0.067, 0.064, 0.062), энергий ионизации (7.89, 7.87, 7.63) и электроотрицательностей (1.64, 1.70 и 1.75) обуславливает большую схожесть в свойствах элементов и их однотипных соединений (оксидов, гидроксидов, солей и др.) [5].

По атомным радиусам, ЭИ, ЭО Fe, Co, Ni относятся к металлам средней химической активности, склонных к образованию комплексных соединений [5].

## Химические свойства простых веществ

Согласно общей характеристике термодинамические и кинетические факторы действуют согласованно, что обуславливает высокую реакционную способность железа по сравнению с кобальтом и никелем. При комнатной температуре в компактном виде железо не взаимодействует ни с кислородом, ни с водой, однако во влажном воздухе медленно ржавеет, покрываясь коричневой коркой гидратированного оксида  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  – ржавчины. Реакция с перегретым водяным паром приводит к образованию железной окалины  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , которая при более высокой температуре восстанавливается водородом до оксида  $\text{FeO}$ . Этим способом раньше получали водород, используя в качестве сырья железный лом. Железо легко растворяется в разбавленных кислотах: соляной, серной, бромоводородной и иодоводородной [6, 7]:

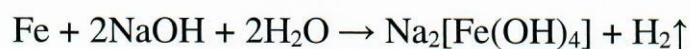


Очень разбавленную (2-3%) азотную кислоту железо медленно восстанавливает до нитрата аммония. Восстановительная атмосфера, обеспечиваемая выделением водорода или образованием ионов аммония, стабилизирует железо в степени окисления +2. В то же время в растворах азотной и серной кислот средних концентраций железо окисляется до солей железа(III) [6]:



Для протекания этих реакций требуется нагревание. Холодные концентрированные растворы кислот-окислителей: серной и азотной, а также хромовая смесь пассивируют металл [6, 7].

Железо устойчиво к действию даже расплавленных щелочей, однако при кипячении порошка металла с концентрированным раствором щелочи в инертной атмосфере образуются синие растворы, из которых кристаллизуются тетрагидроксоферраты(II) [6]:



При нагревании железо активно взаимодействует со многими неметаллами. В кислороде оно сгорает с образованием железной окалины



$\text{Fe}_3\text{O}_4$ , с хлором дает хлорид  $\text{FeCl}_3$ , с серой — сульфид  $\text{FeS}$ . Взаимодействие железа с бромом для получения трибромид  $\text{FeBr}_3$  проводят при температуре  $200\text{ }^\circ\text{C}$ ; повышение температуры вызывает частичную термическую диссоциацию продукта до бромид  $\text{FeBr}_2$ . Иодид железа(III) прямым синтезом получить не удастся, реакция приводит к образованию  $\text{FeI}_2$ , а при избытке иода – смешанного иодида железа(II, III)  $\text{Fe}_3\text{I}_8$ . При внесении в атмосферу фтора куска железа его поверхность покрывается пленкой фторида  $\text{FeF}_3$ , которая предохраняет металл от дальнейшего окисления. Порошок железа во фторе сгорает [7].

С углеродом железо образует карбид  $\text{Fe}_3\text{C}$  — цементит. Он представляет собой серые тугоплавкие кристаллы (температура плавления  $1770\text{ }^\circ\text{C}$ ). Структура цементита предполагает образование растворов замещения путем замены атомов углерода на азот или кислород и атомов железа на марганец, хром и другие металлы. Цементит инертен к воде и раствору уксусной кислоты. Концентрированная соляная кислота разлагает цементит с выделением водорода и смеси углеводородов [7].

В отличие от железа кобальт и никель не подвержены коррозии даже при хранении на влажном воздухе. Однако мелкодисперсный порошок кобальта, полученный разложением оксалата, пирофорен – он самораскаляется на воздухе. При нагревании на воздухе стружка металлов сначала медленно окисляется, а при температуре примерно  $1000^\circ\text{C}$  сгорает, образуя оксиды  $\text{NiO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . При высокой температуре оба металла легко соединяются с серой, превращаясь в сульфиды  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ , реагируют с кремнием, фосфором, углеродом [6, 7].

В кислотах кобальт и никель растворимы значительно труднее железа – реакция обоих металлов с соляной и разбавленной серной кислотами протекает очень медленно и приводит к образованию солей двухзарядных катионов [7].

Проще всего их перевести в растворимое состояние разбавленной азотной кислотой:





или горячей концентрированной серной кислотой. Концентрированная азотная кислота пассивирует оба металла. Щелочи с кобальтом и никелем не реагируют [5-7].

### 1.3. Соединения железа(II), кобальта(II) и никеля(II)

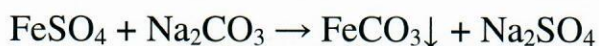
#### Соединения железа(II)

Оксид железа(+2) встречается в природе в виде минерала вюстита. Он растворяется в кислотах, но устойчив в щелочных растворах. Слабую амфотерность с явным преобладанием основных свойств иллюстрируют его реакции с оксидами активных металлов. Так, при сплавлении с оксидом натрия образуется феррит(+2)  $\text{Na}_4\text{FeO}_3$ , в структуре которого присутствуют плоско-треугольные ионы  $\text{FeO}_3^{4-}$ . При нагревании на воздухе это вещество легко окисляется, превращаясь в магнетит или гематит. При пиролизе оксалата железа(+2) образуется мелкодисперсный вюстит:



На воздухе продукт реакции самораскаляется [5-8].

При растворении железа в разбавленной серной или хлорной кислоте образуются бледно-зеленые растворы, содержащие гексааква-ионы  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Другие соли железа(+2) получают восстановлением солей железа(+3) железом или по реакциям обмена. Ион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  лишь слабой степени подвержен гидролизу ( $K_{г1} = 3,2 \cdot 10^{-10}$ ), о чем свидетельствует выпадение осадка среднего карбоната при действии соды [6-8]:

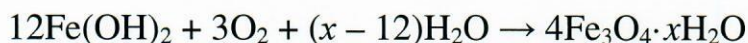


Гидроксид железа(+2) выпадает в виде белого осадка при добавлении щелочей к растворам солей железа(+2), если реакцию проводят в инертной атмосфере с использованием воды, не содержащей растворенного кислорода. Осаждение гидроксида железа(+2) вследствие его высокой основности ( $\text{p}K_b = 3,9$ ) происходит в среде, близкой к нейтральной. Слабая амфотерность гидроксида железа(+2) проявляется лишь в очень крепких щелочных

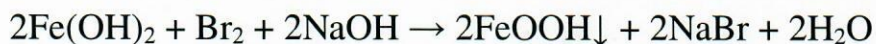


растворах, при  $\text{pH} > 13,5$  он начинает медленно растворяться, образуя гидроксокомплексы  $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_6]^{4-}$  [6, 7].

Все соединения железа(+2) — сильные восстановители и на воздухе легко окисляются. Белый осадок гидроксида железа(+2) практически мгновенно темнеет, превращаясь в грязно-зеленый, который содержит железо(+2) и железо(+3) [5-8]:



При длительном стоянии на воздухе цвет осадка становится бурым из-за полного окисления железа. Если использовать гипохлорит, пероксид водорода или бромную воду, можно сразу получить оксигидроксид железа(+3) [6]:



В инертной атмосфере при комнатной температуре гидроксид железа(+2) постепенно разлагается на магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  и водород, при быстром нагревании до  $200\text{ }^\circ\text{C}$  обезвоживается, превращаясь в вюстит  $\text{FeO}$  [6, 7].

Железо(+2) образует соли почти со всеми кислотами, кроме азотистой, поскольку нитриты восстанавливаются ионом  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{NO}$  при комнатной температуре. В водном растворе ионы  $\text{Fe}^{2+}$  окисляются кислородом воздуха, о чем свидетельствует появление желто-коричневой окраски [6]:



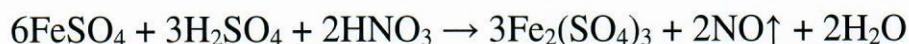
Крупнокристаллические соли более устойчивы к окислению. Наиболее известна соль Мора  $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  — двойной сульфат железа(+2)-аммония. Высокая устойчивость соли Мора к окислению и выветриванию объясняется развитой системой водородных связей между ионами аммония и молекулами воды, входящими в координационную сферу железа в виде гексааква-ионов  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  [5-8].

В лабораториях сульфат железа(+2) — часто используемый реактив. Из раствора эта соль кристаллизуется в виде гептагидрата  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , называемого железным купоросом. Бледно-голубые кристаллы этого кристаллогидрата, в отличие от соли Мора, при хранении выветриваются, превращаясь в белый порошок, и на воздухе постепенно желтеют вследствие



окисления Fe(+2). Выветривание железного купороса объясняется тем, что в его структуре присутствует одна молекула внешнесферной воды, которая легко покидает кристаллическую решетку, поэтому формулу этого вещества следует записывать в виде:  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  [6].

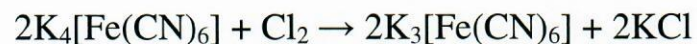
Соли железа(+2) — сильные восстановители. Они обесцвечивают подкисленный раствор перманганата калия, хлорную и бромную воду, восстанавливают дихромат до солей хрома(+3). Для окисления ионов  $\text{Fe}^{2+}$  удобно использовать азотную кислоту [6]:



При действии на соли железа(+2) избытком аммиака осаждается гидроксид железа(+2). Аммиакаты железа(+2) могут быть получены лишь в неводных средах, а в водном растворе они необратимо гидролизуются [6]:



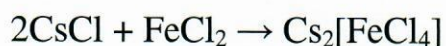
Низкоспиновые комплексы железа образует только с лигандами сильного поля — цианидом, дипиридиллом и фенантролином. Благодаря конфигурации  $t_{2g}^6$  с полностью заселенными  $t_{2g}$ -орбиталями в этих комплексах сочетается высокая термодинамическая и кинетическая устойчивость. Гексацианоферрат(+2) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  известен как желтая кровяная соль. По токсичности она в силу несколько большей инертности уступает аналогичному комплексу железа(+3)  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  — красной кровяной соли. В отличие от простых солей железа(+2) гексацианоферрат(+2) устойчив в присутствии кислорода, но может быть окислен хлором [6]:



Взаимодействие ионов железа(+2) с анионами красной кровяной соли или ионов железа(+3) с анионами желтой кровяной соли приводит к образованию так называемой «сини» состава  $\text{KFeFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ; это координационный полимер, в котором атомы железа(+2) и железа(+3) связаны цианидными мостиками. Интенсивная окраска этого вещества объясняется переходами электронов от  $\text{Fe}^{2+}$  к  $\text{Fe}^{3+}$  по цианидным мостикам [6].



Известно несколько тетраэдрических высокоспиновых комплексов железа(+2) (галогенидных), образующихся в неводных средах [6]:

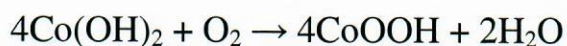


В галогенидах железа(+2) по сравнению с аналогичными соединениями железа(+3) степень ионности связи более высокая. Фторид железа(+2) — белый тугоплавкий порошок, не растворяется в воде. Другие галогениды железа растворимы в воде и гигроскопичны [6, 7].

### **Соединения кобальта(II)**

Степень окисления +2 наиболее устойчива для кобальта. Электронная конфигурация  $d^7$ , которую он приобретает в этом состоянии, и сравнительно низкая энергия расщепления обеспечивают существование парамагнитных октаэдрических комплексов с конфигурацией  $t_{2g}^5 e_g^2$  [6, 7].

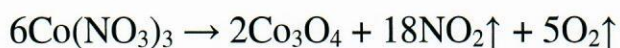
Низкая энергия стабилизации октаэдрическим окружением приводит к энергетической близости между октаэдрическими и тетраэдрическими комплексами; отсюда следует легкость взаимных переходов между ними. Часто об изменении координационного числа металла легко судить по переходу одной окраски в другую. Катион гексааквакобальта(+2)  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  придает твердым солям и растворам розовую окраску. При добавлении щелочи из растворов солей кобальта(+2) выделяется основная соль, превращающаяся затем в бледно-розовый осадок амфотерного гидроксида  $\text{Co}(\text{OH})_2$  ( $pK_b$  4,4), у которого преобладают основные свойства. В избытке щелочи осадок  $\text{Co}(\text{OH})_2$  растворяется, образуя темно-синие растворы, содержащие тетрагидроксикобальтаты(+2)  $[\text{Co}(\text{OH})_4]^{2-}$ . На воздухе розовый осадок гидроксида кобальта(+2) постепенно становится коричневым вследствие окисления [6]:



Потенциал окисления кобальта(+2) в кобальт(+3) сильно зависит от кислотности среды. В отличие от солей железа(+2) соединения кобальта(+2) устойчивы к окислению кислородом в нейтральной и кислой средах. При прокаливании на воздухе гидроксида кобальта(+2) и его солей (нитрата,



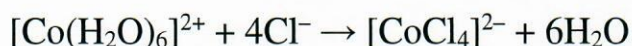
сульфата, карбоната) получают черный порошок смешанного оксида  $\text{Co}_3\text{O}_4$  [6]:



Это вещество благодаря присутствию ионов  $\text{Co}^{3+}$  выступает в роли окислителя [6]:



Комплексные соединения кобальта(+2) менее устойчивы, чем комплексы кобальта(+3). Они лабильны и поэтому легко вступают в реакции замещения. При одновременном присутствии в растворе двух лигандов, у одного из которых прослеживается тенденция к образованию тетраэдрических комплексов, а у другого — октаэдрических, устанавливается равновесие, которым легко управлять, изменяя концентрацию реагентов или температуру. Так, при добавлении соляной кислоты к розовому раствору хлорида кобальта окраска становится синей из-за образования хлоридного комплекса [6]:



*розовый*

*синий*

При разбавлении водой раствор вновь приобретает розовый цвет, а последующее нагревание, а также добавление спирта или ацетона опять приводит к появлению синей окраски. [6]

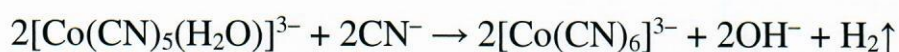
Амминокомплексы образуются при добавлении избытка аммиака к раствору соли кобальта(+2). Выпадающий сначала синий осадок основного хлорида при дальнейшем прибавлении аммиака растворяется, образуя грязно-желтый раствор. Кристаллическую соль гексаамминкобальта(+2) получают взаимодействием безводного галогенида с газообразным аммиаком [6]:



При растворении продукта реакции в воде часть молекул аммиака замещается на воду, поскольку аммиакат кобальта(+2) сравнительно мало устойчив. Подобно большинству других комплексов кобальта(+2) аммиакат кобальта неустойчив к окислению и на воздухе превращается в аммиачные комплексы кобальта(+3) [6].



При действии цианида калия на растворы солей кобальта(+2) образуются зеленые растворы, из которых кристаллизуются пурпурные соли, содержащие диамагнитный ион  $[\text{Co}_2(\text{CN})_{10}]^{6-}$  с терминальными цианидными группами и связью металл—металл. В растворе этот анион расщепляется на два пентацианида, а шестое место в координационной сфере кобальта(+2) занимает молекула воды. Зеленый пентацианоаквакобальтат(+2)  $[\text{Co}(\text{CN})_5(\text{H}_2\text{O})]^{3-}$  принадлежит к числу низкоспиновых октаэдрических комплексов кобальта(+2) с конфигурацией  $t_{2g}^6 e_g^1$ . Потеря кобальтом(+2) единственного электрона, расположенного на разрыхляющей  $e_g$ -орбитали, настолько энергетически благоприятна, что этот комплекс проявляет очень сильные восстановительные свойства, медленно разлагая воду с выделением водорода [6, 7]:



### **Соединения никеля(II)**

Степень окисления +2 – самая устойчивая для никеля. Многие соединения никеля(+2) по строению, физическим и некоторым химическим свойствам напоминают аналогичные соединения кобальта(+2), что объясняется близостью ионных радиусов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Однако, в отличие от соединений кобальта у никеля соединения гораздо более устойчивы к окислению и не окисляются на воздухе даже в сильнощелочных средах [6, 7].

При действии щелочей на водные растворы солей никеля выпадает яблочно-зеленый студенистый осадок гидроксида  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ . Несмотря на ослабление основных свойств в ряду Fe–Co–Ni, выражаемое в последовательном уменьшении констант основности, гидроксид никеля(+2), в отличие от гидроксида кобальта(+2), не растворяется даже в концентрированных щелочах. Никелаты(+2), например  $\text{BaNiO}_2$ ,  $\text{Ba}_3\text{NiO}_4$ , получены только методом твердофазного синтеза. При действии на растворы солей никеля карбонатов щелочных металлов в осадок выпадает основная соль:





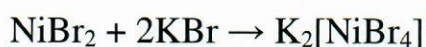
В этих условиях кобальт также дает основную соль, а железо — средний карбонат [6].

Для химии никеля(+2) не характерны восстановительные свойства, о чем говорит, например, возможность получения его кристаллических солей с таким сильным окислителем, как пербромат. Гидроксид никеля(+2), в отличие от гидроксида кобальта, не окисляется пероксидом водорода, а реагирует лишь с более сильными окислителями, например с гипохлоритом. При действии на соли никеля избытком концентрированного раствора аммиака образуется фиолетовый раствор, содержащий катионы гексаамминникеля [6, 7]:

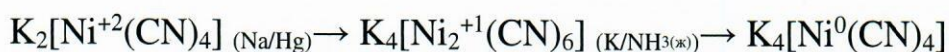


Никель образует аммиакаты гораздо легче, чем марганец, железо и кобальт: константы устойчивости амминокомплексов существенно возрастают в ряду 3d-элементов. Для элементов конца 3d-ряда характерно высокое сродство к «мягким» центрам, таким как сера и азот. Гексааммиакаты легко кристаллизуются при наличии в растворе объемного аниона, например, иодида [6].

С объемными лигандами слабого поля никель(+2) образует высокоспиновые тетраэдрические комплексы. Среди них наиболее изучены галогенидные соединения, которые легко кристаллизуются из растворов в присутствии объемных катионов [6]:



Никель образует плоско-квадратные комплексы преимущественно с лигандами сильного поля, вызывающими значительное расщепление, например желтый тетрацианоникелат(+2)  $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ . Восстановление этого комплекса амальгамой натрия, а затем калием в жидком аммиаке приводит к последовательному восстановлению никеля [6]:



Комплекс никеля(+1) представляет собой дидерный кластер со связью металл-металл [6].



Соли никеля(2+) вступают в реакции с органическими растворителями, например с диметилглиоксимом  $\text{HON}=\text{C}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_3)\text{C}=\text{NOH}$  (ДМГ) (реактив Чугуева). При его взаимодействии с солями никеля(II) в присутствии гидрата аммиака образует внутрикомплексный (хелатный) комплекс - диметилглиоксимат никеля красного цвета (см. опыт №2) [5].

#### 1.4. Соединения железа(III)

Степень окисления +3 соответствует электронной конфигурации  $3d^5$ . В неорганических солях и в большинстве комплексных соединений реализуется высокоспиновое состояние  $t_{2g}^3e_g^2$  с пятью неспаренными электронами. Повышенная устойчивость такой электронной конфигурации обуславливает низкую вероятность перехода электронов с одной орбитали на другую и, как следствие, слабую окраску. Ион  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  придает солям (например, железоаммонийным квасцам  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) бледно-аметистовый цвет [6].

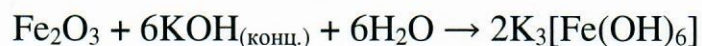
Смешанный оксид железа(+2,+3) магнетит  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  со структурой обращенной шпинели – черный ферромагнитный порошок. В этом оксиде все ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и половина ионов  $\text{Fe}^{3+}$  расположены в октаэдрических пустотах анионной подрешетки, а другая половина ионов  $\text{Fe}^{3+}$  — в тетраэдрических:  $\text{Fe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{3+}]_4\text{O}_4$ . Он взаимодействует с растворами кислот, образуя соли железа(+2) и (+3) [6-8]:



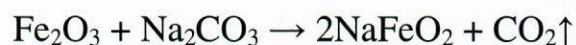
Для оксида железа(+3) наиболее устойчив красный гематит  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Он обладает низкой реакционной способностью и парамагнитен. Гематит образуется при дегидратации оксогидроксида железа(+3), при разложении железного купороса при 700–800 °С. При окислении магнетита кислородом образуется желтая ферримагнитная модификация оксида железа(+3), которая сохраняет характерную для магнетита структуру шпинели и обладает высокой реакционной способностью. В природе она встречается в виде минерала маггемита ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) [6-8].



Маггемит легко растворяется в растворах кислот и медленно в концентрированных щелочах, что свидетельствует о его амфотерности с преобладанием основных свойств [6]:



Гематит переводят в раствор сплавлением с щелочами или карбонатами [6]:



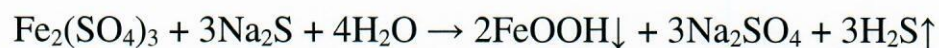
Образующиеся ферриты при выщелачивании водой полностью гидролизуются до коричневого осадка гидроксида переменного состава, который со временем превращается в оксигидроксид  $\text{FeOOH}$  [6, 7].

Соединения железа(+3) в водных растворах устойчивы к окислению и восстановлению. Соли железа(+3) в растворах сильно гидролизованы. При гидролизе происходит депротонирование координированных молекул воды или замещение их на мостиковые  $\text{OH}$ -группы, т. е. поликонденсация [6]:

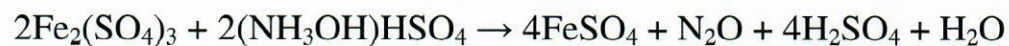


Все это приводит к понижению симметрии окружения и появлению окраски, вызванной полосой переноса заряда. Гидролиз часто заканчивается образованием золя гидроксида железа, поэтому водные растворы многих солей железа(+3) имеют характерный желто-коричневый цвет. В присутствии ацетат-ионов может быть получен оксоацетат  $[\text{Fe}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6](\text{CH}_3\text{COO})$  [6].

Соли слабых кислот (сульфид, карбонат, сульфит, селенит) не могут быть выделены из водного раствора вследствие полного необратимого гидролиза [6]:



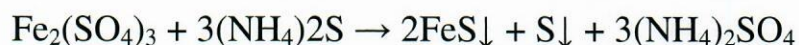
Окислительные свойства соединений железа(+3) проявляются в кислотной среде в присутствии сильных восстановителей – иодида, сульфита, сульфида, гидразина, а также малоактивных металлов (меди, свинца) [6]:







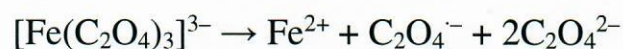
При смешении ионов  $\text{Fe}^{3+}$  с водными растворами сульфидов, помимо гидролиза, важно учитывать возможность реакций с электронным переносом. Скорость взаимно усиливающегося гидролиза снижается при уменьшении pH раствора сульфида. Поэтому при замене сульфида натрия на сульфид аммония выпадает черный осадок, преимущественно состоящий из сульфида железа [6]:



Железо(+3) тяготеет к хелатирующим кислород-донорным лигандам, таким как ацетилацетонат или оксалат. Зеленые кристаллы триоксалатоферрата(+3) калия кристаллизуются из растворов солей железа в присутствии избытка оксалат-ионов [5-7]:



На свету продукт желтеет вследствие внутримолекулярного окислительно-восстановительного превращения [6]:



Комплексообразование понижает окислительную активность железа(+3), так как комплексы железа(+2) с  $d^6$ -конфигурацией термодинамически более устойчивы [6].

Большинство комплексов железа(+3) высокоспиновые. Примером низкоспинового комплекса служит красная кровяная соль – гексацианоферрат(+3) калия. Это вещество препаративно получают по обменной реакции [6]:

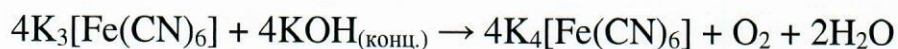


Красная кровяная соль проявляет окислительные свойства, хотя ее стандартный потенциал почти в 2 раза ниже, чем у аква-иона железа(+3) [6].

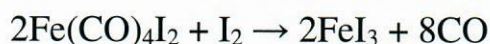
Обе комплексные формы железа – окисленная и восстановленная – не претерпевают изменений в растворах разной кислотности. В то же время для



многих восстановителей потенциал зависит от рН. Поэтому сильно повышая щелочность среды, удастся существенно понизить потенциал восстановителя и окислить воду [6]:



Галогениды железа(+3) в обычных условиях – твердые вещества, растворимые в воде. Их водные растворы интенсивно окрашены благодаря вхождению галогенид-ионов в координационную сферу железа и из-за гидролиза, который при длительном кипячении протекает необратимо. Для получения безводных галогенидов проводят синтез из простых веществ, а также галогенирование смеси гематита с углем. Устойчивость галогенидов к внутримолекулярному электронному переносу понижается с увеличением восстановительной активности галогена. Механизм электронного переноса включает взаимодействие с растворителем, поэтому иодид железа  $\text{FeI}_3$  в водном растворе неустойчив. Он может быть получен при взаимодействии иодокарбонила железа с иодом в гексане на свету [6]:



## 1.5. Демонстрационные опыты с соединениями железа, кобальта и никеля

### Железный вулкан Лемери

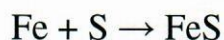
Французский химик, аптекарь и врач Никола Лемери в 1673г. наблюдал нечто похожее на вулкан, когда, смешав в железной чаше 2 г железа в виде опилок и 2 г порошкообразной серы, дотронулся до смеси сильно нагретой стеклянной палочкой. Буквально через несколько секунд из смеси начали вылетать частицы черного цвета, а сама она, сильно увеличившись в объеме, так разогрелась, что начала светиться (рис.1).

Вулкан Лемери – результат взаимодействия железа и серы [9]:



Рисунок 1. Вылет и свечение сульфида железа(II) (вулкан Лемери).



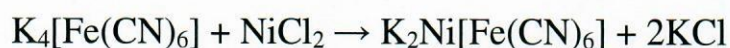


Эта реакция сопровождается значительным выделением энергии в форме теплоты [9].

### Цианоферратные кустарники Ломоносова

Русский физикохимик Михаил Васильевич Ломоносов в 1750 г. занялся разработкой способа получения синей краски, известной в то время как «берлинская лазурь». Химическая формула этого соединения, уточненная уже в наши дни, -  $\text{KFe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , гексацианоферрат(III) железа (II) калия. Попутно Ломоносов изучал взаимодействие желтой и красной кровяных солей, гексацианоферрата(II) и гексацианоферрата(III) с различными солями других металлов [9].

Изумительные «растения», похожие на нитевидные «водоросли» или ветки «подводного кустарника», вырастают в сосудах при взаимодействии в водном растворе гексацианоферратов калия с хлоридом или сульфатом никеля(II), кобальта(II). Для этого в раствор 30-50 г желтой кровяной соли – гексацианоферрата(II) калия  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  в 1 л воды добавляют два-три кристаллика этих солей [9]:



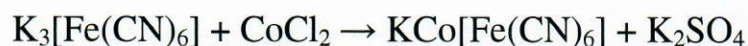
Появление водных «растений» связано с реакциями, в которых выпадают в осадок малорастворимые комплексные соли типа  $\text{K}_2\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  или  $\text{K}_2\text{Ni}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  (рис. 2). Эти соединения покрывают внесенные кристаллики полупроницаемой пленкой. Через пленку просачивается вода из раствора. Давление под пленкой возрастает, в некоторых местах она прорывается, и там начинают расти длинные изогнутые «трубочки» - «ветки диковинных



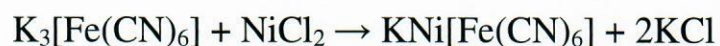
Рисунок 2. Цианоферратный кустарник из соли никеля(II).

растений. Рост будет продолжаться до тех пор, пока не израсходуется весь кристалл внесенной соли [9].

Розовато-красный «кустарник» вырастает, когда в раствор 100-150 г хлорида кобальта (II)  $\text{CoCl}_2$  в 1 л воды добавить кристаллики красной кровяной гексацианоферрата(III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Его появление вызвано реакцией образования малорастворимого гексацианоферрата(III) кобальта(II) калия  $\text{KCo}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  [9]:



Зеленые тонкие «водоросли» с синеватым оттенком появляются, если в водный раствор хлорида никеля(II)  $\text{NiCl}_2$  (30-50 г в 1 л воды) опустить кристаллик гексацианоферрата(III) калия  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Они образуются по реакции [9]:





## II. Экспериментальная часть

### 2.1. Реактивы

При проведении демонстрационных опытов использовались следующие реактивы:

- гексагидрат хлорида кобальта(II) (х.ч., производитель – «Acros organics», США, г. Нью-Джерси) (опыты №3, 4, 5);
- гексагидрат хлорида никеля(II) (ч., ГОСТ 4038-61, производитель – «Реахим», г. Ставрополь) (опыт №2);
- кристаллогидрат хлорида железа(III) (ч., ГОСТ 4147-74, изм. 1,2, дата изготовления: 17.10.2017г., производитель – «Химмед», г. Москва) (опыт №1);
- тиоционат калия (ч.д.а., ГОСТ 4139-75 с изм. 1, дата изготовления: 12.2012г., производитель – «Химмед», г. Москва) (опыт №1);
- фторид натрия (ч.д.а., ГОСТ 4463-76 с изм. №1, дата изготовления: 06.1988г., производитель – «Реахим») (опыт №1);
- 1% раствор диметилглиоксима (опыт №2);
- ацетон (ос.ч., партия №3, соответствует: ТУ 2633-012-29483781-2009, дата изготовления: 14.04.2014г., «Химмед», г. Москва) (опыт №4);
- порошок металлического магния (опыт №5).

### 2.2. Оборудование

При проведении демонстрационных опытов использовалось следующее оборудование:

- пробирки;
- широкий стакан;
- халат;
- стеклянная палочка.

## 2.3. Демонстрационные опыты

### 2.3.1. Химическая хирургия

В основе опыта лежат реакции (1) взаимодействия хлорида железа(III) и тиоцианата калия и (2) взаимодействия полученного в первой тритиоцианатотриакважелеза(III) и фторида натрия:



Заранее приготовили растворы хлорида железа(III)  $\text{FeCl}_3$  (10 г соли в 90 мл воды), тиоцианата калия  $\text{KNCS}$  (5 г соли в 95 мл воды) и фторида натрия  $\text{NaF}$  (5 г соли в 95 мл воды).

Поскольку опыт демонстрационный, то провели его на участке кожи на руке от локтевого сгиба до ладони, а реактивы представили в виде медицинских растворов. Сначала смочили ватку «спиртом» (на самом деле раствором тиоцианата калия) и смазали ею руку (рис. 3). Потом продезинфицировали «скальпель» (стеклянную палочку) «йодом». В роли йода выступил раствор хлорида железа(III)  $\text{FeCl}_3$ . Сделали «надрез» и увидели, как по проведенному «скальпелем» участку кожи, обработанному «спиртом», потекла «кровь» (рис. 4). Затем «заживили рану». Взяли раствор фторида натрия  $\text{NaF}$  и смазали «рану». «Кровь» исчезла, а под ней оказалась здоровая кожа (рис. 5) [9].



*Рисунок 3. Рука, смоченная тиоцианатом калия.*



*Рисунок 4. Рука, смазанная хлоридом железа(III).*



*Рисунок 5. Рука, смоченная фторидом натрия.*

Цвет  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NCS})_3]$  очень похож на цвет крови – яркий насыщенный красный цвет. Фторидные ионы при взаимодействии с тиоцианатными



комплексами железа дают очень прочный бесцветный комплекс тетрафтородиакваферрат(III)-ион [9].

### 2.3.2. Осаждение диметилглиоксимата никеля(II)

В основе опыта лежит качественная реакция для определения ионов  $\text{Ni}^{2+}$ :



Для опыта заранее приготовили раствор 0,05 М раствор хлорида никеля(II) из никеля двухлористого.

В бокал с раствором хлорида никеля(II) прибавили 1% спиртовой раствор диметилглиоксима. Выпал окрашенный в малиновый цвет осадок диметилглиоксимата никеля(II) (рис. 6) [4]:

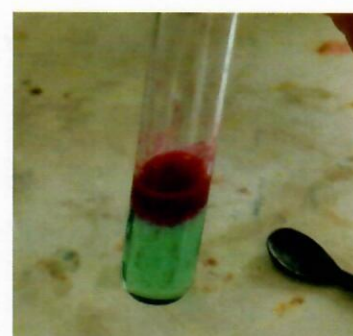
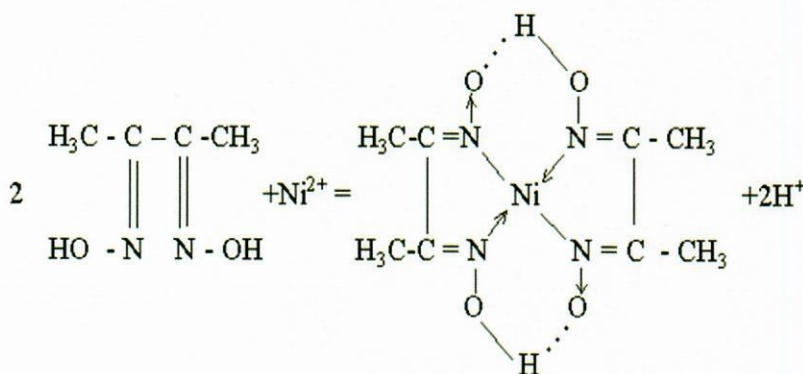
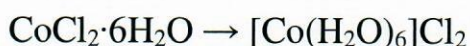


Рисунок 6.  
Образование сверху раствора малинового осадка.

### 2.3.3. Халат-хамелеон

В основе опыта лежит реакция превращения гексагидрата хлорида кобальта в аквакомплекс:



и реакция, в ходе которой хлорид гексааквакобальта(II) образуется в хлорид тетрааквакобальта(II) и наоборот:



Растворили в стакане воды две чайные ложки гексагидрата хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , намочили полученным розовым раствором белый халат и высушили его на батарее. Халат стал голубым. После того, как на халат брызнули водой из пульверизатора, в местах скопления влаги он снова стал бледно-розовым (рис. 7) [9].

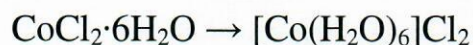


*Рисунок 7. Сохнувший халат после вымачивания в гексагидрате хлорида кобальта*

Объяснение изменений цвета состоит в том, что при нагревании розовый гексагидрат хлорида кобальта  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  фактически это – хлорид гексааквакобальта  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$  – теряет часть воды, превращается в хлорид тетрааквакобальта  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$  голубого цвета. При увлажнении две молекулы воды возвращаются на место, и халат опять становится розовым [9].

#### **2.3.4. Раствор-хамелеон**

В основе опыта лежит реакция превращения гексагидрата хлорида кобальта в аквакомплекс:



и реакция, в ходе которой хлорид гексааквакобальта(II) образуется в хлорид тетрааквакобальта(II) и наоборот:



Заранее приготовили концентрированный раствор хлорида кобальта, поместили его в стакан. Затем постепенно приливали ацетон до получения раствора ярко-синего цвета (рис. 8). Произошло образование комплексной соли хлорида кобальта. Разбавление водой снова привело к образованию розового раствора [10].



*Рисунок 8. Образование синего раствора в ацетоновом слое.*

Происходит изменение цвета с розового на синий, т.к. ацетон – гигроскопичная жидкость, поглощающая две молекулы воды из гексааквакомплекса, превращая его в тетрааквакомплекс.

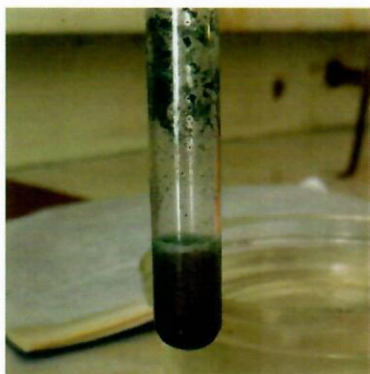


### 2.3.5. Взаимодействие кристаллогидрата хлорида кобальта с металлическим магнием

В основе опыта лежит реакция, которая показывает, что кристаллогидраты в ряде случаев можно рассматривать как аквакислоты: вода кристаллогидратов обнаруживает кислотные свойства – взаимодействует с металлами, которые вытесняют водород [10]:



Для опыта заранее растворили  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  в воде, затем внесли его в колбу и втрое меньшее по объему количество металлического магния. Закрыв колбу пробкой сильно встряхнули ее несколько раз и быстро укрепили в штативе, вытащили пробку. Через 30-40 сек началась бурная реакция. Колба нагрелась, содержимое ее стало сине-фиолетового цвета, из колбы вышел газ: водород и водяной пар (рис. 9 и 10) [10].



*Рисунок 9. Образование фиолетового раствора.*



*Рисунок 10. Образование синеватого раствора.*

Цвет содержимого пробирки изменился на фиолетово-синий, так как магний прореагировал с молекулами воды кристаллогидрата. Оттенки фиолетового могут присутствовать в виду не полного отщепления молекул воды от хлорида кобальта, соответственно, из-за образования фиолетового дигидрата хлорида кобальта:



### **III. Выводы**

1. Изучили химические свойства соединений триады железа, убедились, что они подходят для проведения демонстрационных опытов.
2. Изучили отличия демонстрационных опытов от лабораторных, адаптировали классические опыты в показательные.
3. Доказали необходимость проведения демонстрационных экспериментов в курсе «Неорганическая химия» и важность развития этой методики обучения, поскольку такие эксперименты приводят к повышению уровня творческой и практической подготовки студентов.



## IV. Литература

1. Казанцева, Е. Ю. Химический эксперимент в техническом вузе / Е. Ю. Казанцева // Современные наукоемкие технологии. — 2020. — №10. — С. 182-186.
2. Грученко Г.И. Демонстрационный химический эксперимент / Грученко Г.И. [Электронный ресурс] // Химия: [сайт]. — URL: <https://him.1sept.ru/article.php?ID=200602405> (дата обращения: 10.04.2023).
3. Каримов М.Ф. Химический эксперимент и его роль в развитии дидактики высшей школы / М.Ф. Каримов. // Башкирский химический журнал. — 2008. — Том 15. №1. — С. 94-97.
4. Субботина Н.А., Алешин В.А., Знаменков К.О. Демонстрационные опыты по неорганической химии: учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / Н.А. Субботина, В.А. Алешин, К.О. Знаменков; под ред. Ю.Д. Третьякова. — М.: Издательский центр «Академия», 2008. — 288с.
5. Молодкин, А. К., Есина, Н. Я., Венсковский, Н. У. Химия переходных элементов / А. К. Молодкин, Н. Я. Есина, Н. У. Венсковский — Москва: РУДН, 2007 — 365 с.
6. Шевельков, А. В., Дроздов, А. А., Тамм, М. Е. Неорганическая химия. Учебник / А. В. Шевельков, А. А. Дроздов, М. Е. Тамм — Москва: Лаборатория знаний, 2021 — 591 с.
7. А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М.Спиридонов, Неорганическая химия: в 3-х т. / под ред. Ю. Д. Третьякова. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 2 : учебник для студ. высш. учеб. заведений / [А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М.Спиридонов]. — М.: Издательский центр «Академия», 2007. — 400 с.
8. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2-х томах. Т. 2 / Гринвуд Н., Эрншо А. ; пер. с англ. — Москва: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008 — 670с.

9. Степин, Б. Д., Аликберова, Л. Ю. Занимательные задания и эффектные опыты по химии / Б. Д. Степин, Л. Ю. Аликберова — Москва: Дрофа, 2002 — 432 с.

10. Иванова, М. А., Кононова, М. А. Химический демонстрационный эксперимент / М. А. Иванова, М. А. Кононова — Москва: Высшая школа, 1969 — 248 с.