

Хром, марганец

17.10.2020

Хром. Общая информация.

- Положение в Периодической системе: VIВ группа, 4-й период
- Электронная конфигурация: $[\text{Ar}]4s^13d^5$ (проскок электрона)
- Типичный переходный металл
- Основные степени окисления: +3 и +6, более редкие: +2, +4.
- Происхождение названия: от греч. «хрома» – цвет (богатство окрасок соединений).

VI В
6
51,9961 1,58 24 Cr ХРОМ 2 3 4 5 6
95,95 1,53 42 Mo МОЛИБДЕН 2 3 4 5 6
183,84 1,58 74 W ВОЛЬФРАМ 2 3 4 5 6

Хром. Применение

- Твердые, прочные, химически стойкие сплавы (в т.ч. нержавеющая сталь)
- Определение: легирование – добавление к металлу/сплаву примесей, улучшающих его функциональные свойства.
- Покрытия: инертные плёнки (Cr , Cr_2O_3), магнитные ленты (CrO_2), абразивы.
- Катализаторы полимеризации, дегидрирования, конверсии CO (Cr_2O_3 и смешанные оксиды).

Конверсия CO (р-я сдвига водяного газа) : $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$

- Лазеры: Al_2O_3 (корунд) с примесью Cr^{3+} (рубин, красный



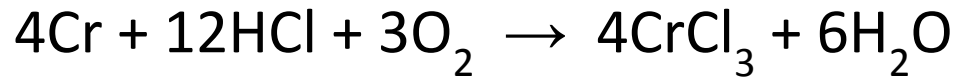
Хром. Получение

- Хром - 21-й элемент по распространенности в земной коре
- Основной минерал: FeCr_2O_4 (хромит, хромистый железняк)
- Основные добывающие страны: ЮАР, Казахстан, Индия, Турция
- Получение хрома:
 1. $4\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 8\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7\text{O}_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 8\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 8\text{CO}_2\uparrow$
(окислительная щелочная плавка)
 2. $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{p-p}) \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
 3. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{C} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CO}\uparrow$
 4. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{Al} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{Cr}$ (алюмотермия)
- Также: $\text{FeCr}_2\text{O}_4 + 4\text{C} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Fe} + 2\text{Cr}$ (феррохром) + $4\text{CO}\uparrow$
- Менее распространенный минерал: PbCrO_4 (крокоит)

ХИМ. СВОЙСТВА Cr⁰

- Находится левее водорода в ряду напряжений
- $2\text{Cr} + 6\text{HCl}(\text{p-p}) \rightarrow 2\text{CrCl}_3$ (зеленая окраска) + 3H_2

или



В отсутствие воздуха реакция идёт через образование CrCl_2 (голубая окраска)

- $\text{Cr} + \text{NaOH}(\text{p-p}) \rightarrow$ не идёт из-за пассивации
- $2\text{Cr} + 3\text{H}_2\text{O}(\text{пар}) \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2$

Реакции с простыми веществами (примеры):

- $4\text{Cr} + 6\text{O}_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 2\text{Cr}_2\text{O}_3$ $2\text{Cr} + 3\text{Cl}_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 2\text{CrCl}_3$
- $2\text{Cr} + 3\text{S} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Cr}_2\text{S}_3$. Cr_2S_3 может быть получен только в твердом виде!
- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{S} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{H}_2\text{S}\uparrow + 3\text{Na}_2\text{SO}_4$ (полный гидролиз)

ХИМ. СВОЙСТВА Cr^{+3}

- Cr_2O_3 – амфотерный оксид, но очень инертный
- С растворами кислот, щелочей, конц.кислотами Cr_2O_3 не реагирует
- Получение из него растворимых соединений – только путем сплавления:
 - $2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{NaHSO}_4 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
 - $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 2\text{NaCrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
($\text{NaCrO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$ (раствор))

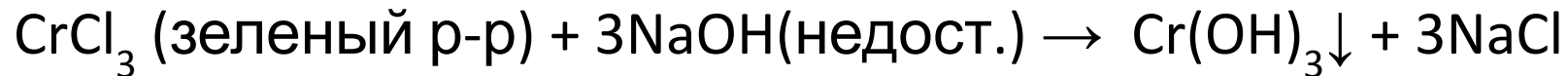
Получение хроматов:

- $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{KNO}_3 + 4\text{KOH} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + 3\text{KNO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$
(окислительная щелочная плавка)

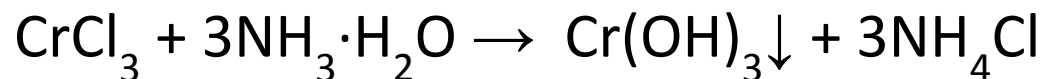
ХИМ. СВОЙСТВА Cr^{+3}

- $\text{Cr}(\text{OH})_3$ – амфотерный гидроксид. Серый или зеленый (из-за непостоянства состава)

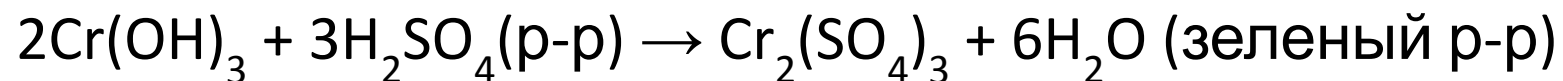
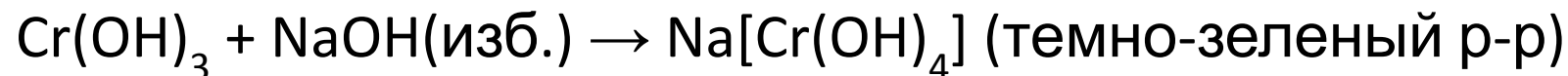
- Осаждение:



или



- Растворение:



CrCl_3



$\text{Na}[\text{Cr}(\text{OH})_4]$

- $\text{Cr}(\text{OH})_3$ в растворе NH_3 не растворяется.

ХИМ. СВОЙСТВА Cr^{+6}

- $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, двухромовая кислота – сильная кислота. Её соли – дихроматы (бихроматы)
- H_2CrO_4 , хромовая кислота – неустойчива в растворе. Её соли – хроматы
- $2\text{Na}_2\text{CrO}_4$ (желтый р-р) + H_2SO_4 (р-р) \rightarrow $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (оранжевый р-р) + Na_2SO_4 + H_2O
- $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (оранжевый р-р) + 2NaOH (р-р) \rightarrow $2\text{Na}_2\text{CrO}_4$ (желтый р-р) + H_2O



Na_2CrO_4

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

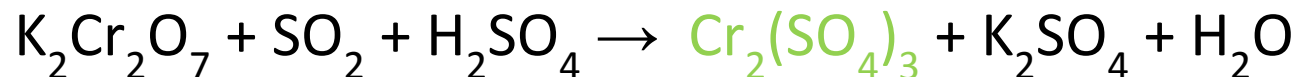
- Получение CrO_3 :



Хим. свойства Cr⁺⁶

- Дихроматы – сильные окислители:

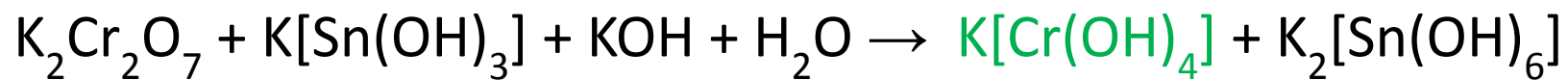
- В кислой среде восстанавливается до Cr³⁺ (зеленый р-р)



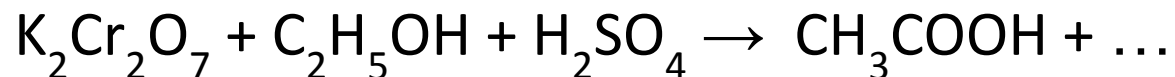
- В нейтральной (или слабокислой) среде восстанавливается до Cr(OH)₃



В щелочной среде восстанавливается до [Cr(OH)₄]⁻ (темно-зеленый р-р-)



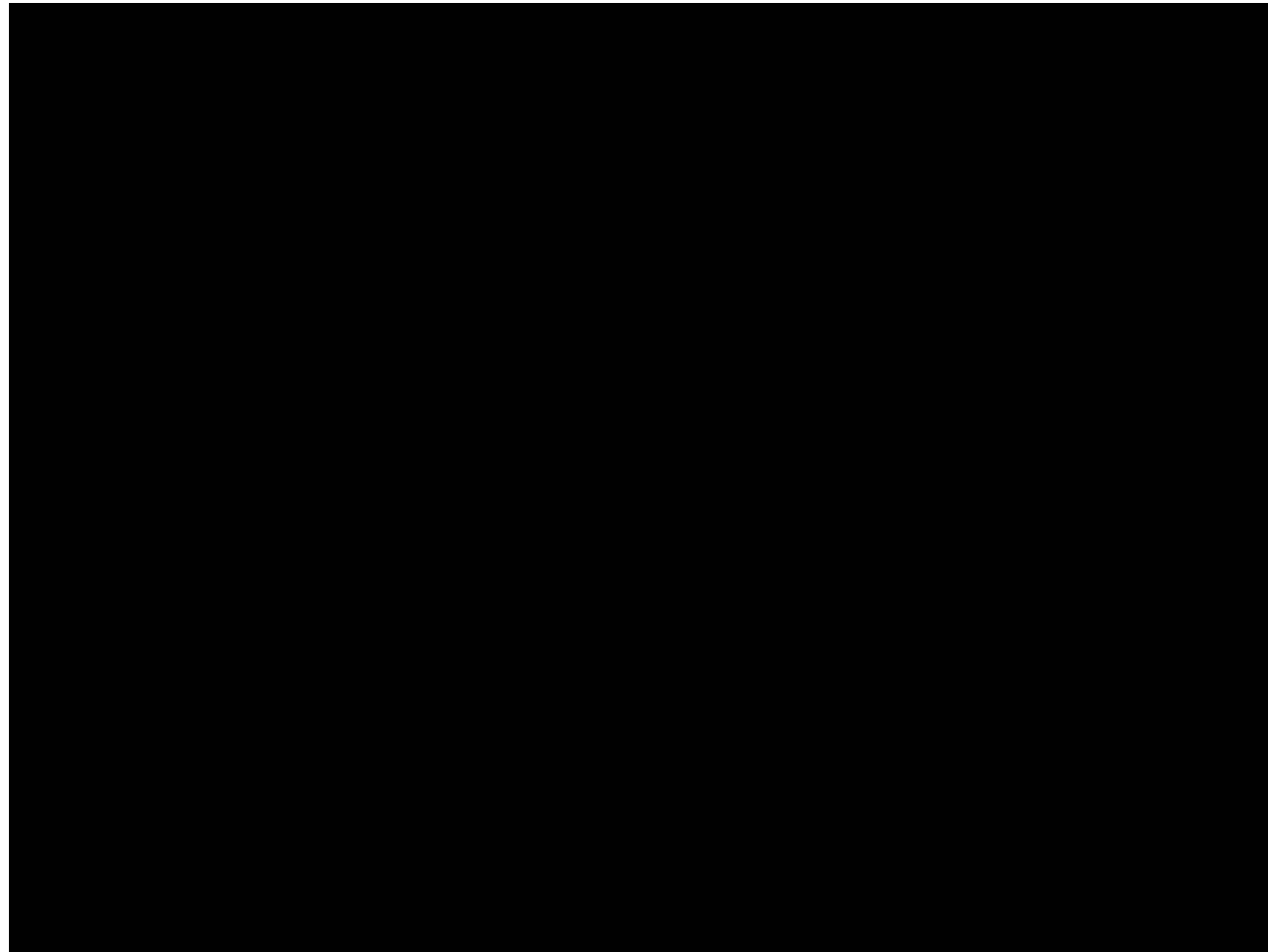
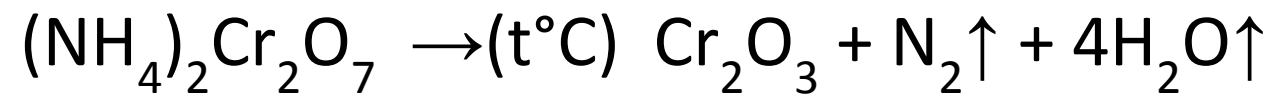
- Дихроматы окисляют спирты, альдегиды, алкены, алкины и т.п.:



Задание для самостоятельного выполнения:

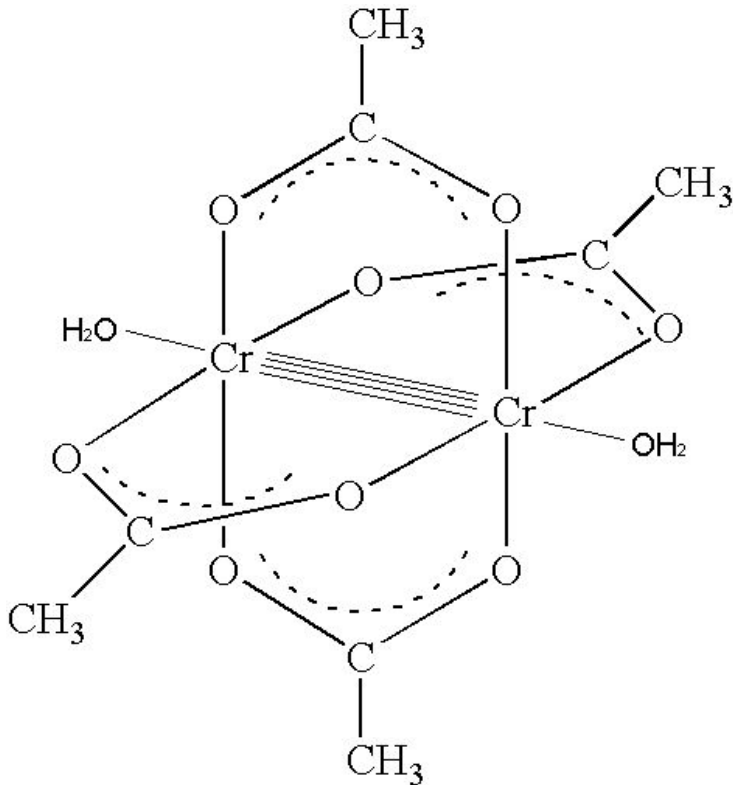
Уравнять реакции методом электронного баланса или полуреакциями!

«Химический вулкан»



Другие необычные реакции:

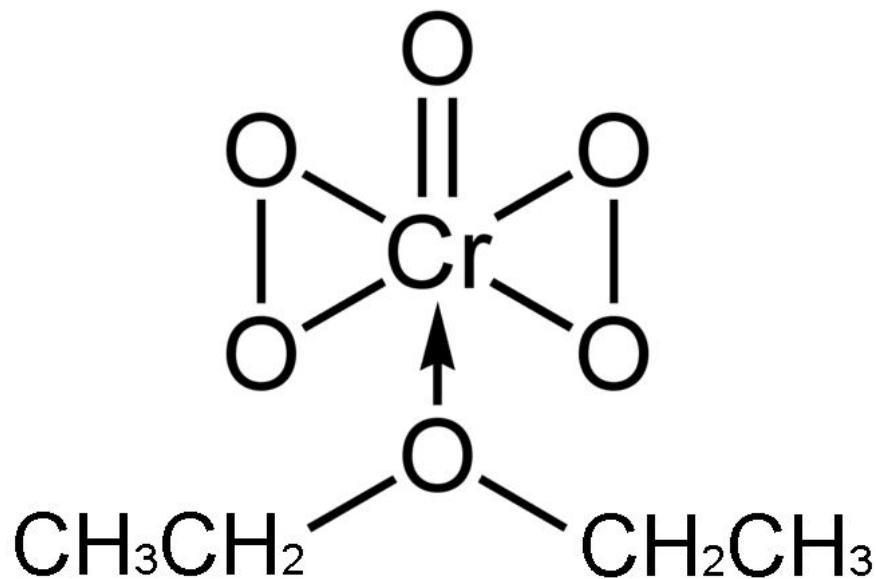
- $\text{Cr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2$ (голубой р-р) + $\text{H}_2\uparrow$ (без доступа кислорода)
- $2\text{CrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (постепенно даже в отсутствие воздуха). Но:
- $2\text{CrCl}_2 + 4\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow [\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]\downarrow$ (темно-красный осадок) + 4NaCl



Комплекс вида «китайский фонарик» или «педальное колесо»

Другие необычные реакции:

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \{\text{CrO}_5\}$ (голубая окраска) + $\text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
- $\{\text{CrO}_5\} + \text{эфир} \rightarrow \text{CrO}_5 \cdot \text{эфир}$ (экстракция в органический слой)



«Пероксид
хрома»
(Cr остается в +6)



Марганец. Общая информация.

- Положение в Периодической системе: VII B группа, 4-й период
- Электронная конфигурация: $[\text{Ar}]4s^23d^5$
- Основные степени окисления: +2, +4, +6, +7.
- Происхождение названия: неясно. По одной из версий, от «Магнисия» - названия греческой провинции, где с древности обнаруживали марганцевую руду (MnO_2 , ныне пиролюзит).

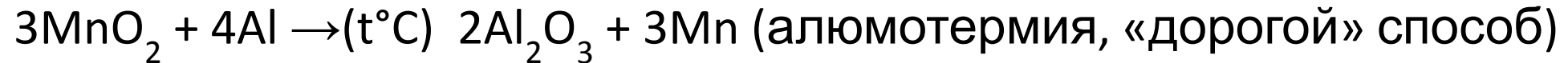
VII B
7
54,9380 1,52 25 Mn МАРГАНЕЦ 2 3 4 5 6 7
[98]
1,51 43 Tc ТЕХНЕЦИЙ 2 4 5 6 7
186,207 1,54 75 Re РЕНИЙ 2 3 4 5 6 7

Марганец. Применение

- Легирование стали (износостойкие стали, ферромарганец)
- Легирование алюминия (алюминиевые банки, кровельные листы и т.п.)
- Окислители и катализаторы окисления в органической химии (MnO_2 , смешанные оксиды, KMnO_4), в т.ч. и в промышленных процессах.
- Литий-марганцевые аккумуляторы (большая мощность тока и стабильность)

Марганец. Получение

- 15-й элемент по распространенности в земной коре
- Основной минерал: MnO_2 (пирролюзит)
- Основные добывающие страны: ЮАР, Австралия, Китай
- Получение марганца:



- Другие минералы: Mn_3O_4 (гаусманит), MnCO_3 (родохрозит), $\text{MnO}(\text{OH})$ (манганит) и т.д.
- Марганец является значительной примесью в железных рудах. Ферромарганец (сплав Fe с Mn) получают напрямую из железомарганцевых руд

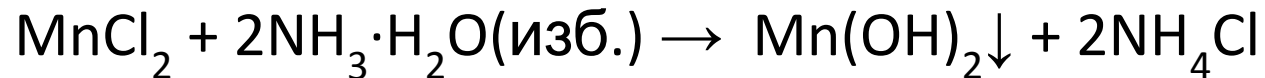
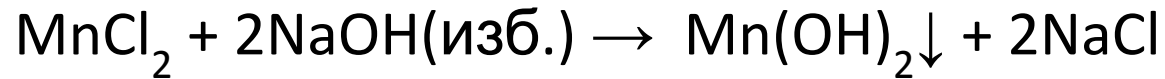
ХИМ. СВОЙСТВА Mn^0

- Находится левее водорода в ряду напряжений
- $Mn + 2HCl(p-p) \rightarrow MnCl_2 + H_2\uparrow$
- $Mn + NaOH(p-p) \rightarrow$ не идёт (Mn не амфотерен)
- Чистый Mn медленно подвергается коррозии в воде:
$$Mn + 2H_2O \rightarrow Mn(OH)_2 + H_2\uparrow$$
- $Mn + 2H_2SO_4(конц.) \rightarrow MnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$ (пассивация нехарактерна)
- Взаимодействие с простыми веществами:
 - $3Mn + 2O_2 \xrightarrow{(t^\circ C)} Mn_3O_4$ (смешанновалентный оксид)
 - $Mn + Cl_2 \xrightarrow{(t^\circ C)} MnCl_2$
 - $Mn + S \xrightarrow{(t^\circ C)} MnS$

Хим. свойства Mn^{+2}

- $Mn(OH)_2$ – основной гидроксид, но в воде нерастворим
- С растворами кислот реагирует, с р-рами щелочей – нет.
- $Mn(OH)_2 + 2HCl \rightarrow MnCl_2 + 2H_2O$
- $Mn(OH)_2 + NaOH(\text{изб.}) \rightarrow \text{не идёт}$

- Осаждение $Mn(OH)_2$:



- Но! $Mn(OH)_2$ быстро окисляется на воздухе:



- $Mn(OH)_2$ в растворе NH_3 не растворяется

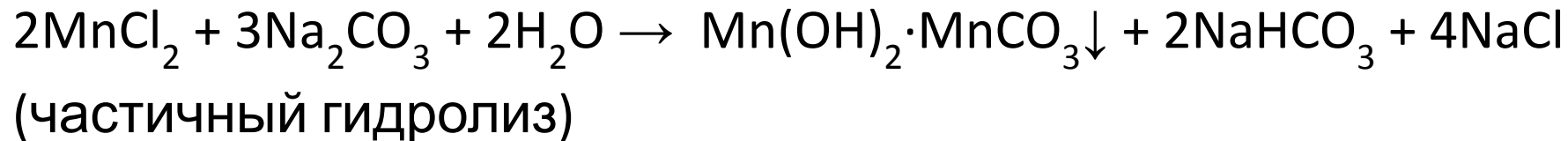


Окисление
 $Mn(OH)_2$

Хим. свойства Mn^{+2}

Осадки с катионом Mn^{2+} :

- 1. $MnCl_2 + (NH_4)_2S \rightarrow MnS\downarrow$ (розовый, «телесный») + $2NH_4Cl$
- Сульфид марганца(II) растворяется в сильноокислой среде:
- $MnS + 2HCl(20\% \text{ p-p}) \rightarrow MnCl_2 + H_2S\uparrow$
- 2. $MnCl_2 + 2NaHCO_3 \rightarrow MnCO_3\downarrow$ (розовый) + $2NaCl + CO_2\uparrow + H_2O$
- При использовании средних карбонатов образуются оснОвные соли:



Окисление до Mn^{+7} сильными окислителями:

- $2MnSO_4 + 5O_3 + 3H_2O \rightarrow 2HMnO_4$ (фиолетовый p-p) + $2H_2SO_4 + 5O_2$



MnS

Хим. свойства Mn^{+4}

- MnO_2 в щелочах не растворяется, с кислотами реагирует как окислитель. Сильный окислитель!
- $MnO_2 + 4HCl(\text{конц.}) \rightarrow MnCl_2 + Cl_2\uparrow + H_2O$
- $2MnO_2 + 4HNO_3(\text{конц.}) \rightarrow 2Mn(NO_3)_2 + 2H_2O + O_2\uparrow (!!!)$
- MnO_2 является источником и для получения $KMnO_4$:
 $MnO_2 + KNO_3 + K_2CO_3 \xrightarrow{(t^\circ C)} K_2MnO_4 + KNO_2 + CO_2$
(окислительная щелочная плавка!) Затем:
 $2K_2MnO_4 + Cl_2 \rightarrow 2KMnO_4 + 2KCl$ (в щелочной среде)
или
 $2K_2MnO_4 + 2H_2O \xrightarrow{(\text{электролиз})} 2KMnO_4 + H_2\uparrow + 2KOH$

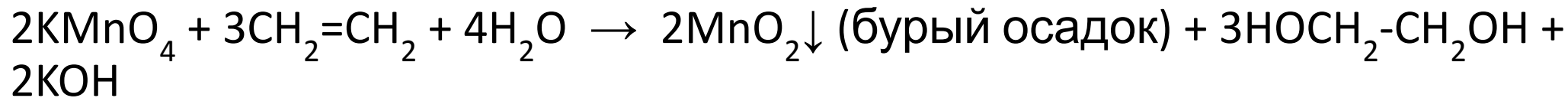
Хим. свойства Mn^{+7}

- HMnO_4 – сильная кислота. Растворы фиолетовые (как и у ее солей).
Её соли – перманганаты. Сильный окислитель!

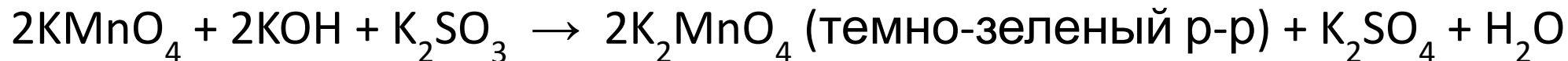
- В кислой среде перманганат восстанавливается до Mn^{2+}



- В нейтральной среде перманганат восстанавливается до MnO_2



- В щелочной среде перманганат восстанавливается до MnO_4^{2-} (до манганата)

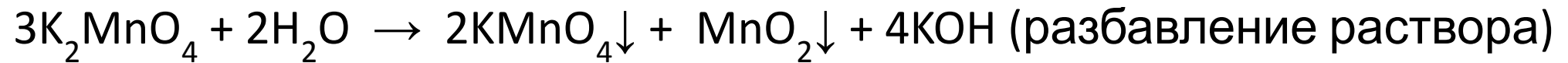


Хим. свойства Mn^{+7}

- Получение кислорода:



- K_2MnO_4 устойчив только в твердом виде или в щелочной среде, кислота H_2MnO_4 не существует:



- Получение Cl_2 :



- Получение Mn_2O_7 :



«Гейзер»



Успехов!