

Хром, марганец

17.10.2020

Хром. Общая информация.

- Положение в Периодической системе: VIB 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 B
6
51,9961
1,56
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



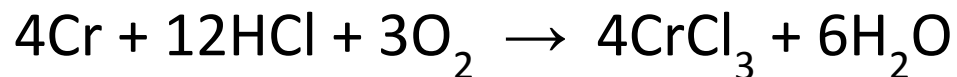
Хром. Получение

- 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
- $2\text{Cr} + 6\text{HCl(р-р)} \rightarrow 2\text{CrCl}_3$ (зеленая окраска) + 3H_2

или



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

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

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))

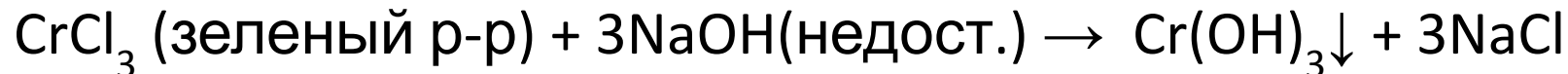
Получение хроматов:

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

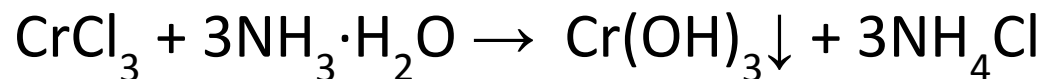
ХИМ. СВОЙСТВА Cr^{+3}

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

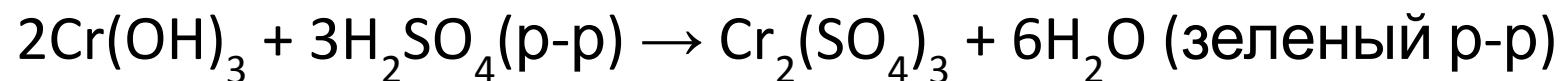
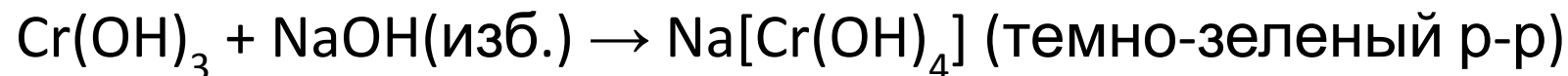
- Осаждение:



или



- Растворение:



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



CrCl_3



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

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

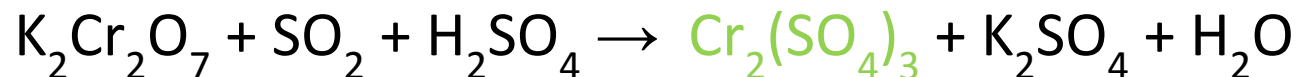


Na_2CrO_4 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

- Получение CrO_3 :
 $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.) $\rightarrow$ $2\text{CrO}_3 \downarrow$ (красный) + 2NaHSO_4 + H_2O

Хим. свойства Cr^{+6}

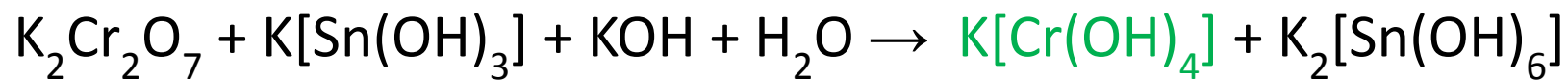
- Дихроматы – сильные окислители:
- В кислой среде восстанавливается до Cr^{3+} (зеленый р-р)



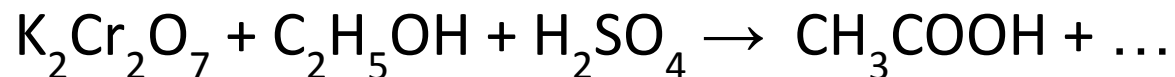
- В нейтральной (или слабокислой) среде восстанавливается до $\text{Cr}(\text{OH})_3$



В щелочной среде восстанавливается до $[\text{Cr}(\text{OH})_4]^-$ (темно-зеленый р-р-)



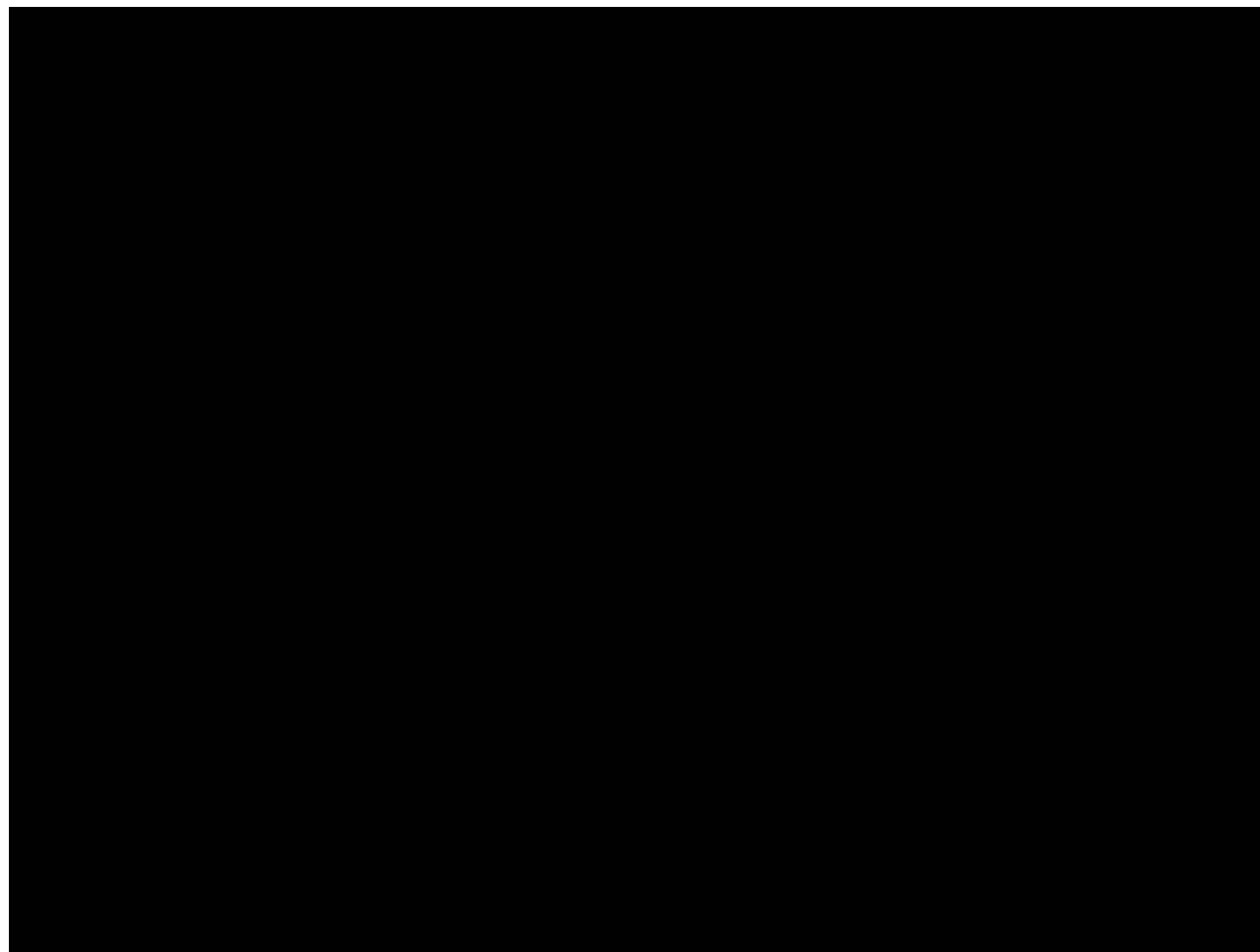
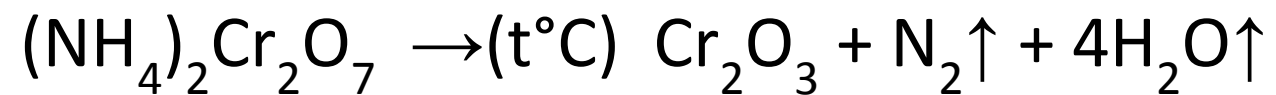
- Дихроматы окисляют спирты, альдегиды, алкены, алкины и т.п.:



Задание для самостоятельного выполнения:

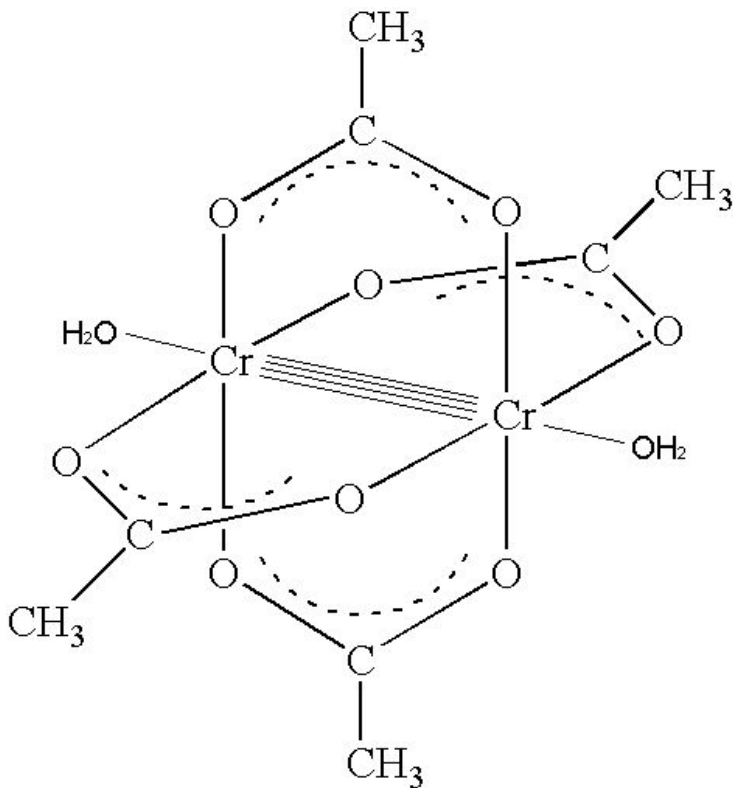
Уравнять реакции методом электронного баланса или полуреакциями!

«Химический вулкан»



Другие необычные реакции:

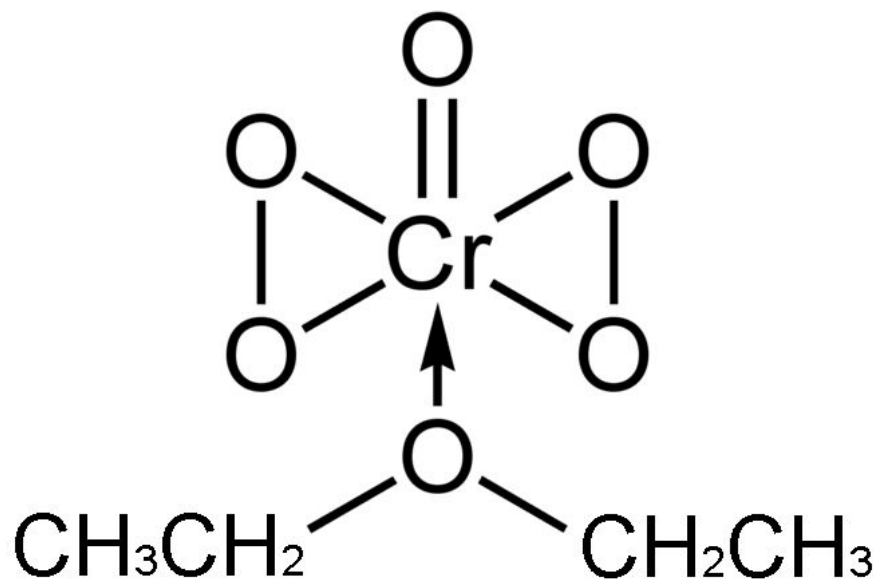
- $\text{Cr} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{CrCl}_2$ (голубой р-р) + $\text{H}_2\uparrow$ (без доступа кислорода)
- $2\text{CrCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Cr}(\text{OH})\text{Cl}_2 + \text{H}_2\uparrow$ (постепенно даже в отсутствие воздуха). Но:
- $2\text{CrCl}_2 + 4\text{CH}_3\text{COONa}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



Комплекс вида «китайский фонарик» или «педальное колесо»

Другие необычные реакции:

- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \{\text{CrO}_5\} \text{ (голубая окраска)} + \text{K}_2\text{SO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$
- $\{\text{CrO}_5\} + \text{эфир} \rightarrow \text{CrO}_5 \cdot \text{эфир}$ (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 (пиролюзит)
- Основные добывающие страны: ЮАР, Австралия, Китай
- Получение марганца:
$$\text{MnO}_2 + 2\text{C} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Mn} + 2\text{CO} \quad (\text{«дешевый» способ})$$
$$3\text{MnO}_2 + 4\text{Al} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Mn} \quad (\text{алюмотермия, «дорогой» способ})$$
- 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

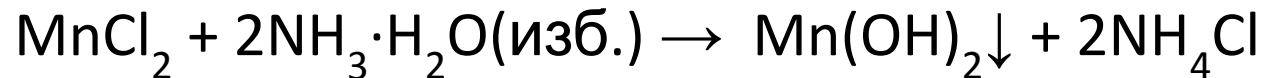
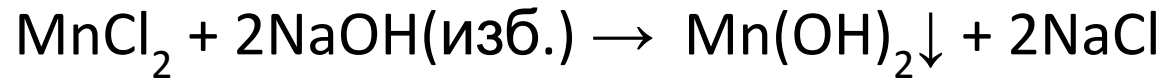
Хим. свойства Mn^0

- Находится левее водорода в ряду напряжений
- $\text{Mn} + 2\text{HCl}(\text{p-p}) \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\uparrow$
- $\text{Mn} + \text{NaOH}(\text{p-p}) \rightarrow \text{не идёт}$ (Mn не амфотерен)
- Чистый Mn медленно подвергается коррозии в воде:
$$\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\uparrow$$
- $\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц.}) \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ (пассивация нехарактерна)
- Взаимодействие с простыми веществами:
 - $3\text{Mn} + 2\text{O}_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{Mn}_3\text{O}_4$ (смешанновалентный оксид)
 - $\text{Mn} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{MnCl}_2$
 - $\text{Mn} + \text{S} \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{MnS}$

Хим. свойства Mn^{+2}

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

- Осаждение $\text{Mn}(\text{OH})_2$:



- Но! $\text{Mn}(\text{OH})_2$ быстро окисляется на воздухе:



- $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в растворе NH_3 не растворяется



Окисление
 $\text{Mn}(\text{OH})_2$

Хим. свойства Mn^{+2}

Осадки с катионом Mn^{2+} :

- 1. $\text{MnCl}_2 + (\text{NH}_4)_2\text{S} \rightarrow \text{MnS}\downarrow$ (розовый, «телесный») + $2\text{NH}_4\text{Cl}$
- Сульфид марганца(II) растворяется в сильноокислой среде:
- $\text{MnS} + 2\text{HCl}(20\% \text{ p-p}) \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}\uparrow$
- 2. $\text{MnCl}_2 + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{MnCO}_3\downarrow$ (розовый) + $2\text{NaCl} + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- При использовании средних карбонатов образуются оснОвные соли:
$$2\text{MnCl}_2 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \cdot \text{MnCO}_3\downarrow + 2\text{NaHCO}_3 + 4\text{NaCl}$$

(частичный гидролиз)



MnS

Окисление до Mn^{+7} сильными окислителями:

- $2\text{MnSO}_4 + 5\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HMnO}_4$ (фиолетовый p-p) + $2\text{H}_2\text{SO}_4 + 5\text{O}_2$

Хим. свойства Mn^{+4}

- MnO_2 в щелочах не растворяется, с кислотами реагирует как окислитель. Сильный окислитель!
- $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}(\text{конц.}) \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{MnO}_2 + 4\text{HNO}_3(\text{конц.}) \rightarrow 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow (!!!)$
- MnO_2 является источником и для получения KMnO_4 :
$$\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \xrightarrow{(t^\circ\text{C})} \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{CO}_2$$

(окислительная щелочная плавка!) Затем:
$$2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KCl} \text{ (в щелочной среде)}$$

или
$$2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{(электролиз)}} 2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\uparrow + 2\text{KOH}$$

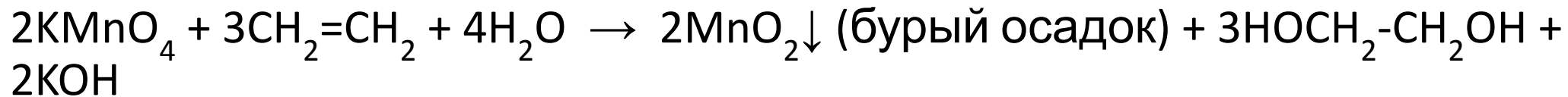
Хим. свойства Mn^{+7}

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

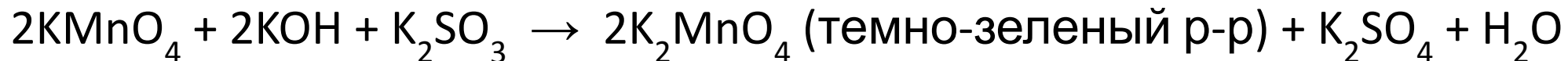
- В кислой среде перманганат восстанавливается до Mn^{2+}



- В нейтральной среде перманганат восстанавливается до MnO_2

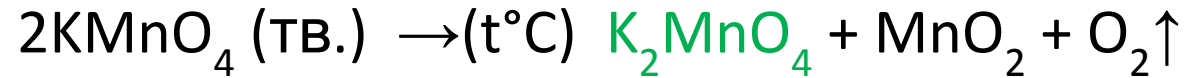


- В щелочной среде перманганат восстанавливается до MnO_4^{2-} (до манганата)

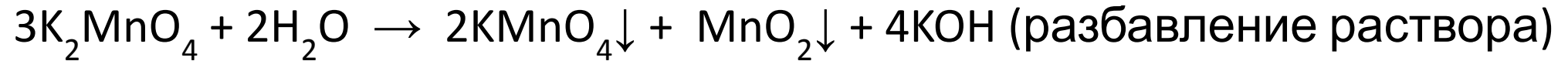


Хим. свойства Mn^{+7}

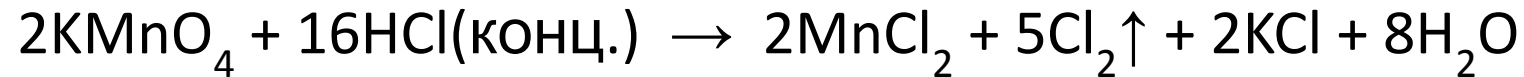
- Получение кислорода:



- 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!