

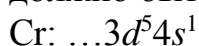
СОЕДИНЕНИЯ ХРОМА И МАРГАНЦА

Т. А. Колевич, Вадим Э. Матулис, Виталий Э. Матулис

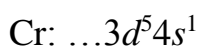
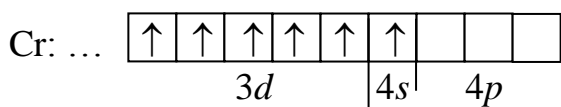
Строение атомов хрома и марганца

Химические элементы хром и марганец (атомные номера 24 и 25) располагаются в четвертом периоде, VIВ и VIIВ группах соответственно. Они относятся к семейству $3d$ -элементов, являются переходными металлами (переходные металлы – металлы В-групп).

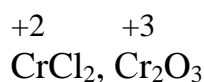
Хром – четвертый $3d$ -элемент. Может показаться, что в атоме хрома должно быть четыре d -электрона, но в действительности их пять:



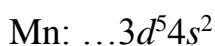
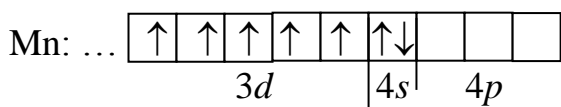
Такая электронная конфигурация атома хрома обусловлена тем, что полностью и наполовину заполненные энергетические подуровни характеризуются высокой стабильностью. Поэтому в атоме хрома электрон «проскакивает» с $4s$ - на $3d$ -подуровень. При этом формируется устойчивая наполовину заполненная $3d$ -оболочка:



Валентными электронами в атомах $3d$ -элементов являются электроны $3d$ - и $4s$ -подуровней. В атоме хрома имеется шесть валентных электронов, поэтому высшая степень окисления хрома равна +6. Действительно, известен оксид хрома(VI) CrO_3 . Кроме степени окисления +6, хром в соединениях может проявлять степени окисления +2 и +3:

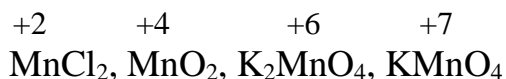


В атоме пятого $3d$ -элемента – **марганца** имеется 7 валентных электронов:

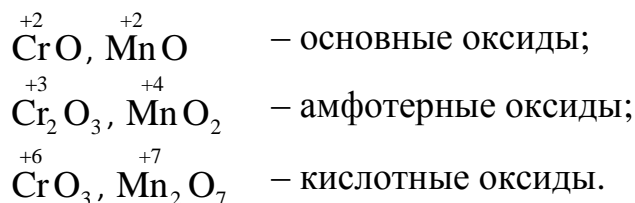


Высшая степень окисления марганца равна +7.

Кроме степени окисления +7, марганец в соединениях может проявлять степени окисления +2, +4 и +6:



С ростом степени окисления ослабевают основные свойства оксидов хрома и марганца и усиливаются их кислотные свойства:



Простые вещества

Хром и марганец – металлы серебристого цвета, тяжелые и тугоплавкие. Некоторые физические свойства хрома и марганца приведены ниже:

	<i>плотность, г/см³</i>	<i>температура плавления, °С</i>
Хром	7,19	1890
Марганец	7,44	1245



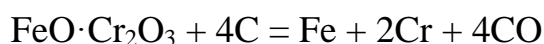
Хром



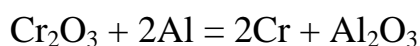
Марганец

Получение и применение

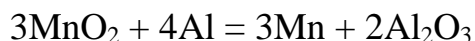
Сырье для производства хрома – *хромит* или *хромистый железняк* $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ восстанавливают углем и получают сплав железа с хромом *феррохром*, применяющийся при производстве нержавеющей стали. При записи уравнения реакции формулу хромистого железняка удобно представить в виде $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$:



Для получения чистого хрома феррохром сначала перерабатывают в Cr_2O_3 , который затем восстанавливают алюминием:



Марганец так же, как и хром, можно получить восстановлением из оксида алюминием:



Хром и марганец расположены в ряду активности перед водородом, но химическая активность их по отношению к окислителям невысокая. Основная причина – пассивация, связанная с образованием на поверхности хрома и марганца оксидных пленок, защищающих металлы. Например, хром используют для создания защитных покрытий. Хромирование металлических изделий защищает их от коррозии и придает им красивый внешний вид. Марганец входит в состав многих марок стали, сплавов цветных металлов.



Хромированный светильник

Напомним, что ***хром не реагирует с концентрированными серной и азотной кислотами без нагревания.*** Это же свойство присуще железу и алюминию.

Вопросы и задания

1. *В каком периоде периодической системы элементов находятся хром и марганец? К какому семейству химических элементов они относятся? Почему 3d-элементы являются элементами четвертого периода?*
2. *Сколько неспаренных электронов имеется в основном состоянии атомов хрома и марганца? Что такое «проскок электрона»?*
3. *Электроны каких энергетических подуровней являются валентными в атомах хрома и марганца?*
4. *Какие интервалы степени окисления возможны для хрома и марганца? Чем это обусловлено?*
5. *Перечислите основные физические свойства хрома и марганца. Где применяются эти металлы?*
6. *Рассчитайте массовые доли железа и хрома в феррохроме, который образуется в результате восстановления хромита углем. Напишите уравнение протекающей реакции. (Ответ 67,5 %)*

Соединения хрома и марганца в различных степенях окисления

Наиболее характерные степени окисления хрома в его соединениях +2, +3 и +6. Хром в переводе с греческого означает «цвет». Такое название этот элемент получил, благодаря разнообразной палитре цветов своих соединений. Так, соединения хрома(II) голубого цвета ($\text{CrCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$); хрома(III) – зеленого ($\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); хрома(VI) – желтого (K_2CrO_4), оранжевого ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) и красного (CrO_3).



Хлорид хрома(III) $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$



Хромовый ангидрид CrO_3

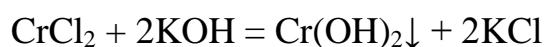


Хромат калия K_2CrO_4



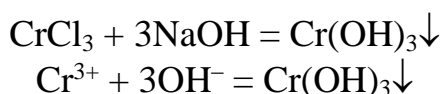
Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Оксид хрома(II) **CrO** – порошок черного цвета, легко окисляющийся кислородом воздуха до Cr_2O_3 . CrO – основной оксид. Соответствующий ему гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_2$ (желтый осадок) может быть получен действием раствора щелочи на раствор CrCl_2 в инертной атмосфере:

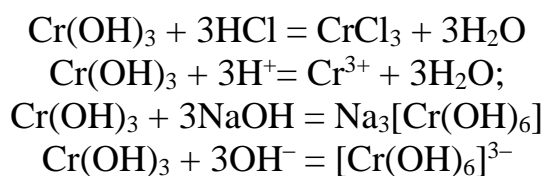


Гидроксид хрома(II) растворяется в кислотах и не растворяется в растворах щелочей, то есть является основным гидроксидом.

Оксид хрома(III) Cr_2O_3 – порошок зеленого цвета. Cr_2O_3 – амфотерный оксид. Соответствующий ему гидроксид $Cr(OH)_3$ образуется при действии щелочей на растворимые соли хрома(III) в виде рыхлого оливково-зеленого осадка:

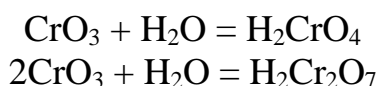


Гидроксид хрома(III) является амфотерным гидроксидом. Амфотерные свойства $Cr(OH)_3$ проявляются в том, что он легко растворяется и в кислотах, и в щелочах:

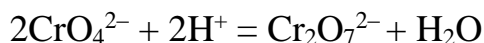


Напомним, что амфотерные свойства присущи также $Be(OH)_2$, $Zn(OH)_2$, $Al(OH)_3$.

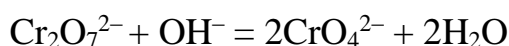
Оксид хрома(VI) CrO_3 является типичным кислотным оксидом, его другое название – *хромовый ангидрид*. Хромовый ангидрид – порошок темно-красного цвета, расплывающийся на воздухе. В результате его взаимодействия с водой образуются хромовая кислота H_2CrO_4 и дихромовая кислота $H_2Cr_2O_7$.



Этим кислотам соответствуют соли – хроматы и дихроматы. Соли хромовой кислоты и их растворы имеют желтый цвет, дихромовой – оранжевый. Интересно, что в зависимости от кислотности среды возможны взаимопревращения хроматов и дихроматов. Так, при подкислении желтого раствора хромата калия $KCrO_4$ раствор становится оранжевым, что свидетельствует о превращении хромата в дихромат:

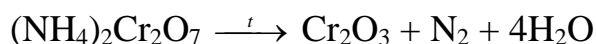


Добавление щелочи к раствору дихромата калия изменяет его цвет на желтый, что свидетельствует о превращении дихромата в хромат:



Солью дихромовой кислоты является дихромат аммония $(NH_4)_2Cr_2O_7$ – порошок ярко-оранжевого цвета. Если его насыпать на керамическую поверхность горкой и сверху поджечь, протекает очень эффектная реакция разложения, напоминающая извержение вулкана.

Уравнение реакции, протекающей при извержении «химического вулкана»:



Этот опыт необходимо проводить под тягой, так в ходе реакции образуются мелкие частицы Cr_2O_3 . Следует отметить, что соединения хрома, а также большинство соединений других переходных металлов, являются весьма токсичными, и при работе с ними следует соблюдать особую осторожность. Соединения хрома(VI) обладают выраженными окислительными свойствами, рассмотрению которых посвящен отдельный параграф.

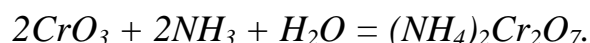
Вопросы и задания

1. Какие степени окисления характерны для хрома в его соединениях? Приведите примеры соединений. Какого они цвета и где применяются?
2. После прокаливания 10,08 г соединения состава $(\text{NH}_4)_2\text{X}_2\text{O}_7$ образовалось 6,08 г оксида элемента X, в котором степень окисления X равна +3. Установите элемент X.
3. В лаборатории неорганической химии химического факультета БГУ перед юным химиком Васей была поставлена задача, синтезировать дихромат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ массой 3,8 г.

Вася выполнял синтез, руководствуясь следующей методикой:

Приготовьте 45 %-ный (по массе) раствор оксида хрома(VI) и прилейте к нему по каплям при постоянном перемешивании 10 %-ный (по массе) раствор аммиака. Мольное соотношение аммиака и оксида хрома(VI) должно быть 1:1. Полученный в ходе реакции раствор оранжевого цвета упарьте на водяной бане до появления на его поверхности кристаллов, а затем охладите. Выпавшие кристаллы отделите от раствора, высушите и взвесьте.

а) Определите степени окисления атомов в дихромате аммония. При смешивании растворов оксида хрома(VI) и аммиака протекает реакция:



- б) Какую массу оксида хрома(VI) и какой объем воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) необходимо взять Васе для приготовления 45 %-ного раствора, из которого можно получить 3,8 г дихромата аммония? (Ответ 3 г и 3,67 см³)

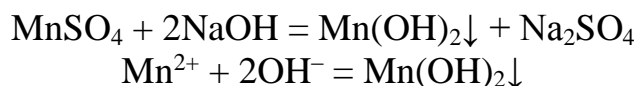
В лаборатории Вася нашел только 25 %-ный (по массе) раствор аммиака, плотность которого равна 0,91 г/см³.

в) Какие объемы 25 %-ного раствора аммиака и воды ($\rho = 1 \text{ г/см}^3$) необходимо взять Васе для приготовления 10 %-ного раствора, из которого можно получить 3,8 г дихромата аммония? (Ответ 2,24 см³ и 3,06 см³)

Соединения марганца

Марганец в соединениях может проявлять степени окисления от +2 до +7. Наиболее известны соединения Mn(II) и Mn(IV), а также «марганцовка» KMnO₄, в которой степень окисления марганца максимальна и составляет +7.

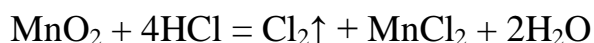
Оксид марганца(II) **MnO** – основной оксид. Соответствующий гидроксид можно получить действием щелочей на растворы солей марганца(II):



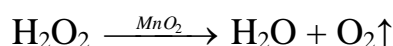
Гидроксид марганца(II) не растворяется в избытке щелочи, что свидетельствует об основных свойствах данного гидроксида. Осадок гидроксида марганца(II) на воздухе быстро темнеет и приобретает бурую окраску вследствие окисления кислородом воздуха. Соли марганца(II) – вещества бледно-розового цвета, растворимые в воде, например: MnCl₂·4H₂O, MnSO₄·7H₂O.

Из соединений марганца(IV) наиболее известен оксид **MnO₂** темно-коричневого цвета, который встречается в природе в виде минерала *пирролюзита*, являющегося сырьем для получения марганца.

Оксид марганца(IV) – амфотерный оксид, кроме этого, он проявляет окислительные свойства, его используют в лаборатории для получения хлора окислением хлороводорода. Для этого нагревают смесь MnO₂ с концентрированной соляной кислотой, при этом выделяется газообразный хлор:



Диоксид марганца используется в качестве катализатора промышленных процессов. В его каталитических свойствах легко убедиться, добавив несколько крупинок MnO₂ к раствору пероксида водорода, при этом происходит бурное выделение кислорода вследствие каталитического разложения H₂O₂:



Оксид марганца(VII) Mn_2O_7 – кислотный оксид. Ему соответствует марганцевая кислота $HMnO_4$. Наиболее известная соль марганцевой кислоты – перманганат калия $KMnO_4$ («марганцовка»), представляющий собой кристаллический порошок фиолетового цвета, растворимый в воде. Растворы перманганата калия ярко окрашены в фиолетовый цвет. Окраска заметна даже в очень разбавленных растворах. Раствор перманганата калия бледно-розового цвета используются в качестве дезинфицирующего средства.



Перманганат калия $KMnO_4$



Растворение перманганата калия в воде

Из соединений марганца(VI) отметим манганат калия K_2MnO_4 – порошок зеленого цвета, образующийся при термическом разложении перманганата калия:



При мойке пробирки, в которой осуществлялось разложение перманганата калия, можно наблюдать зеленую окраску образующегося раствора K_2MnO_4 и темно-коричневый осадок MnO_2 . Как видно, палитра цветов соединений марганца не уступает таковой для соединений хрома.

Вопросы и задания

- 1. Какие степени окисления характерны для марганца в его соединениях? Приведите примеры соединений.*
- 2. Как изменяется характер оксидов и гидроксидов хрома и марганца с увеличением степени окисления атома металла в данных соединениях? Приведите примеры.*
- 3. В диоксиде марганца степень окисления металла равна +4, то есть данное соединение, в принципе, может проявлять в окислительно-восстановительных реакциях свойства как окислителя, так и восстановителя. Какое из этих свойств более характерно для MnO_2 ? Приведите пример.*

4. В пробирку массой 5,60 г налили 5,50 мл раствора пероксида водорода с массовой долей 28,8 % и плотностью 1,18 г/мл. Затем в пробирку малыми порциями внесли 0,100 г оксида марганца(IV). При этом наблюдалось интенсивное выделение газа. Через некоторое время масса пробирки оказалась равной 11,39 г.

а) Приведите уравнение реакции, протекающей в описанном эксперименте.

б) Какой объем при н. у. займет выделившийся газ?

в) Рассчитайте массовую долю пероксида водорода в оставшемся растворе. (Ответ 2,99 %)

Окислительные свойства соединений хрома и марганца в высшей степени окисления

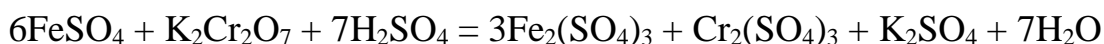
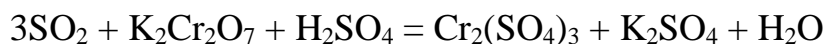
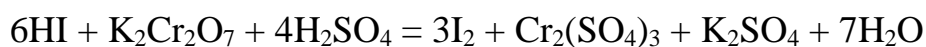
Соединения марганца и хрома, в которых эти элементы находятся в высшей степени окисления, обладают выраженными окислительными свойствами, проявляющимися при взаимодействии с различными восстановителями. Этот вопрос рассматривался в материалах лекции «Важнейшие окислители и восстановители».

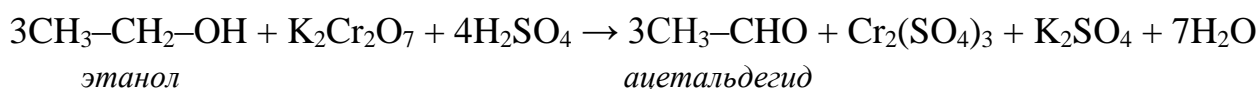
Высшими степенями окисления хрома и марганца являются +6 и +7 соответственно. Эти степени окисления хром и марганец имеют в описанных выше соединениях: оксиде хрома(VI) (CrO_3), хромате и дихромате калия (KCrO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$); перманганате калия (KMnO_4).

В лабораторной практике часто используемыми окислителями являются дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и перманганат калия KMnO_4 . Окислительные свойства этих солей наиболее выражены в кислой среде, для создания которой обычно используется серная кислота.

Раствор дихромата калия в концентрированной серной кислоте называется **хромовая смесь** и используется в химических лабораториях для мытья посуды. Этот раствор обладает очень сильными окислительными свойствами. После обработки хромовой смесью и промывки водой на поверхности посуды не остается практически никаких загрязнений. По мере использования цвет хромовой смеси из оранжевого постепенно переходит в зеленый, свидетельствующий о восстановлении хрома(VI) до хрома(III), при этом хромовая смесь утрачивает свойство эффективно очищать поверхности.

Подкисленный раствор дихромата калия окисляет многие вещества, при этом хром(VI) восстанавливается до соединений хрома(III):





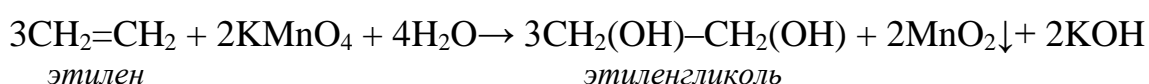
Еще более сильным окислителем является перманганат калия. Окислительно-восстановительной реакцией является реакция его термического разложения, в результате которой марганец восстанавливается до соединений Mn(IV) и Mn(VI), а кислород окисляется до простого вещества:



В реакции получения хлора окислением хлороводорода марганец восстанавливается до Mn(II):



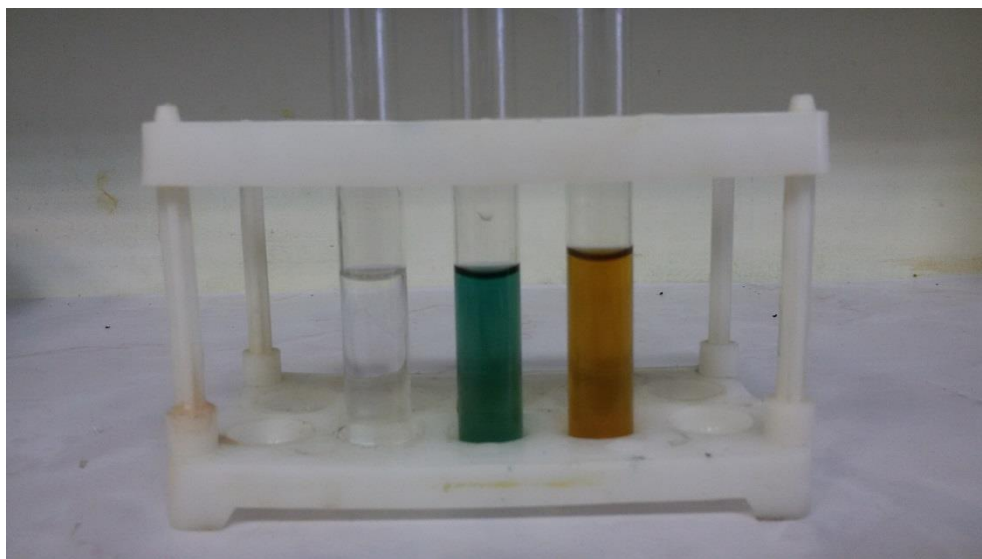
Еще один пример проявления окислительных свойств перманганата калия: при пропускании этилена через раствор перманганата калия происходит его обесцвечивание. При этом исчезает фиолетовое окрашивание раствора и в нем образуются хлопья бурого цвета, представляющие собой MnO₂, то есть в нейтральной среде марганец восстанавливается до $\overset{+4}{\text{Mn}}$. Уравнение реакции:



Как видно, перманганат калия проявляет окислительные свойства по отношению к самым различным веществам как в присутствии, так и в отсутствие кислоты, при этом марганец образует продукты, в которых он имеет различные степени окисления.

Наиболее наглядным проявлением этого свойства перманганата калия является его взаимодействие с раствором сульфита натрия в различных средах.

Для проведения этого опыта в три пробирки наливаем примерно по 5 см³ розового раствора перманганата калия, затем в *первую* пробирку добавляем 1-2 см³ 10 % раствора серной кислоты, во *вторую* – 1-2 см³ 10 % раствора гидроксида натрия, в третьей пробирке будет только раствор перманганата калия. Затем к содержимому каждой из трех пробирок добавляем по 5 см³ 10% раствора сульфита натрия. В первой пробирке происходит обесцвечивание раствора, во второй раствор становится изумрудно-зеленым, в третьей раствор приобретает желтоватый цвет, затем в нем образуются бурые хлопья.

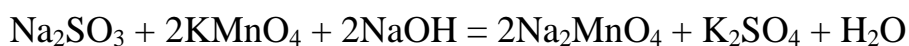


Таким образом, в результате взаимодействия совершенно одинаковых веществ (перманганата калия и сульфита натрия) образуются различные продукты. В кислой среде марганец восстанавливается до Mn^{+2} , в щелочной до Mn^{+6} , в нейтральной – до Mn^{+4} . Уравнения протекающих реакций.

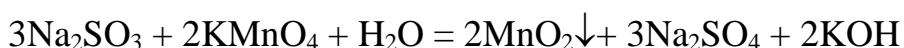
- 1) *Кислая среда.* Продуктом восстановления марганца в кислой среде является сульфат марганца(II). Соли марганца(II) имеют бледно-розовую окраску. В разбавленном растворе она практически незаметна:



- 2) *Щелочная среда.* В щелочной среде марганец восстанавливается до манганат-иона, имеющего зеленую окраску, марганец в манганат-ионе имеет степень окисления +6:



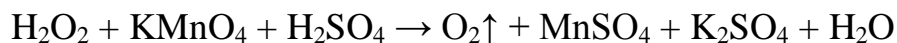
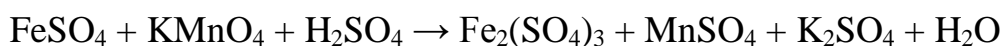
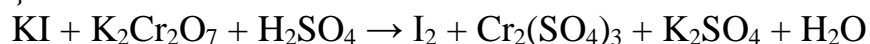
- 3) *Нейтральная среда.* В нейтральной среде марганец восстанавливается до оксида марганца(IV), имеющего бурый цвет и выпадающего в виде осадка:



В итоге можно заключить, что соединения хрома и марганца в высших степенях окисления обладают ярко выраженными окислительными свойствами, что предполагает их использование в качестве эффективных окислителей как неорганических, так и органических соединений.

Вопросы и задания

1. Приведите примеры соединений хрома и марганца в высших степенях окисления. Какого они цвета и где применяются? Почему эти соединения в окислительно-восстановительных реакциях могут быть только окислителями?
2. Используя метод электронного баланса расставьте коэффициенты в схемах окислительно-восстановительных реакций:



3. Перманганат калия в присутствии серной кислоты может окислить этанол до уксусной кислоты. Составьте уравнение данной реакции, на основе метода электронного баланса.
4. Щавелевая кислота является простейшей двухосновной карбоновой кислотой. Из ее названия очевидно, что она содержится в листьях щавеля. Щавелевая кислота легко окисляется раствором перманганата калия, подкисленным серной кислотой до оксида углерода(IV). Составьте уравнение данной реакции, на основе метода электронного баланса.