

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

Факультет естественных наук и природных ресурсов
Кафедра химии и экологии

ХРОМ, МАРГАНЕЦ

Методическое руководство к лабораторной работе

Великий Новгород
2006

**Методическое руководство к лабораторной работе:
«Хром, марганец»**

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

Великий Новгород, 2006 г., 12 с.

ЧАСТЬ 1

Хром и его соединения

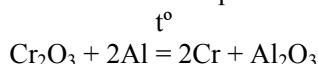
Хром относится к переходным d-элементам и находится в побочной подгруппе VI группы периодической системы элементов. Его порядковый номер 24. Электронная конфигурация валентных подуровней хрома: $3d^5 4s^1$.

В соответствии с электронной структурой хром может проявлять степень окисления от +1 до +6. Наиболее устойчивы соединения хрома /III/ и хрома /VI/. При обычных температурах могут быть получены и соединения хрома /II/.

На воздухе поверхность хрома покрывается слоем оксидной пленки, которая не растворяется в воде и кислотах и предохраняет металл от коррозии. Благодаря этому свойству для защиты металлических изделий от коррозии применяют покрытие хромом.

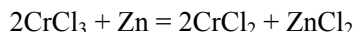
Образованием защитной оксидной пленки объясняется и тот факт, что хром не растворяется в растворах кислот, анион которых выступает как окислитель.

Металлический хром можно получить алюмотермическим способом:

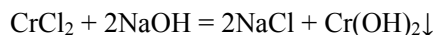


I Соединения хрома /II/

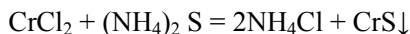
Известны соли хрома /II/: CrSO_4 , $\text{Cr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и др. Хлорид хрома /II/ можно получить восстановлением хлорида хрома /III/ из подкисленного водного раствора цинком:



Получается CrCl_2 также при взаимодействии хрома с соляной кислотой в атмосфере водорода. При действии щелочи на раствор CrCl_2 выделяется гидроксид хрома /II/, который проявляет только слабые основные свойства:



Сульфид хрома /II/ не гидролизует из-за низкой растворимости и может быть получен из водного раствора солей хрома /II/:

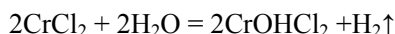


Хром в степени окисления +2 – сильный восстановитель.

Подкисленным водным раствором CrCl_2 иногда пользуются для поглощения кислорода:

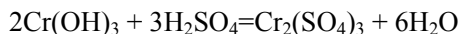


Он вытесняет также водород из воды по реакции:



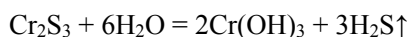
2 Соединения хрома /III/

Оксид хрома /III/ нерастворим ни в воде, ни в кислотах. Отвечающий ему гидроксид $\text{Cr}(\text{OH})_3$ амфотерен.

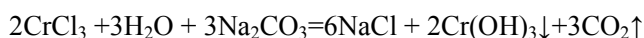




Соли типа KCrO_2 –хромиты – можно рассматривать как производные метахромистой кислоты HCrO_2 . Соли этой кислоты и соли, в состав которых входит катион трехвалентного хрома, подвержены сильному гидролизу. При нагревании растворов гидролиз усиливается. Соли хрома /III/ и слабых кислот нацело гидролизуются:



Добавка в раствор соли трехвалентного хрома другой соли, содержащей анион слабой кислоты, ведет к выпадению из раствора гидроксида хрома /III/ (совместный гидролиз):



Хром в степени окисления +3 может быть восстановителем. Он легко окисляется в щелочной среде хлором, бромом, пероксидом водорода с образованием хроматов:



В азотнокислой среде хром /III/ окисляется такими окислителями как хлорат, перманганат и висмутат калия до дихромовой кислоты:

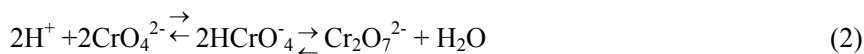


3 Соединения хрома /VI/

Триоксид хрома CrO_3 /хромовый ангидрид/ легко растворяется в воде с образованием раствора хромовой / H_2CrO_4 и дихромовой ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) кислот. В растворе имеет место следующее равновесие:



или в ионной форме:

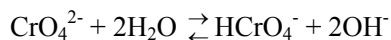


Соли хромовой и дихромовой кислот называются соответственно хроматами и дихроматами.

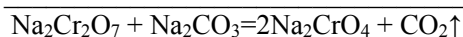
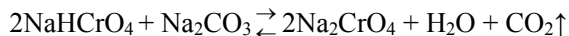
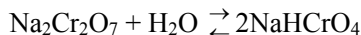
Согласно уравнению (2) водные растворы дихроматов имеют кислую реакцию:



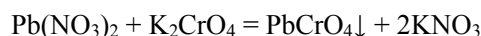
Водные же растворы хроматов имеют щелочную реакцию:



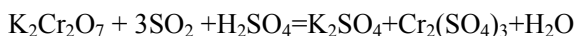
Следовательно, чтобы перевести хромат в дихромат, нужно подкислить раствор, а чтобы перевести дихромат в хромат, нужно добавить в раствор щелочь или карбонат щелочного металла:



Хроматы щелочных металлов, как уже отмечалось выше, могут быть получены окислением хрома /III/ в щелочной среде такими окислителями как хлор, бром, пероксид водорода. Хроматы тяжелых металлов плохо растворимы в воде и поэтому могут быть получены обменной реакцией:



Дихромат щелочного металла в кислой среде проявляет сильные окислительные свойства:



Сильными восстановителями производные Cr(VI) могут восстанавливаться в нейтральной и слабощелочной среде:

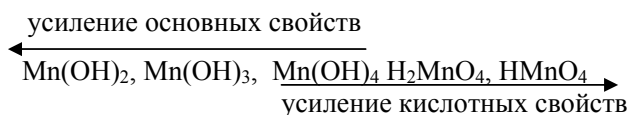


ЧАСТЬ 2

Марганец и его соединения

Марганец /порядковый номер 25/ принадлежит к элементам побочной подгруппы седьмой группы периодической системы. Конфигурация его валентных подуровней выражается формулой $3d^5 4s^2$. Обладая семью валентными электронами, марганец может проявлять различные степени окисления: +2, +3, +4, +6, +7, которым соответствуют оксиды Mn^{2+}O , $\text{Mn}^{3+}_2\text{O}_3$, Mn^{4+}O_2 , Mn^{6+}O_3 , $\text{Mn}^{7+}_2\text{O}_7$. Марганцовистый ангидрид MnO_3 в виде индивидуального соединения не выделен.

С ростом степени окисления основные свойства гидроксидов марганца ослабевают, а кислотные усиливаются.



Это связано с тем, что с возрастанием степени окисления положительный заряд атома марганца увеличивается, а его радиус уменьшается. В результате этого напряженность электрического поля вблизи атома марганца возрастает, что приводит к

усилению связи марганец-кислород и к более сильному отталкиванию протонов гидроксидов.

Свободный марганец – довольно активный металл серебристого цвета. В ряду напряжений он расположен между магнием и цинком, поэтому он легко растворяется в разбавленных кислотах /даже в сравнительно слабых, например, в уксусной/, вытесняя водород и образуя соли двухвалентного марганца. Концентрированные серная и азотная кислоты на холоду пассивируют марганец, но при нагревании взаимодействуют с ним. При этом серная кислота восстанавливается, в основном, до диоксида серы, а главным продуктом восстановления азотной кислоты является диоксид азота.

Порошкообразный марганец уже при обычной температуре медленно разлагает воду, вытесняя из неё водород. Однако компактный металл устойчив к действию воды. Это объясняется тем, что на воздухе марганец покрывается тонкой пленкой оксида, предохраняющего металл от дальнейшего окисления.

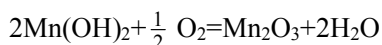
С галогенами марганец взаимодействует даже без нагревания, а с серой, азотом, фосфором – при повышенных температурах.

Соединения марганца /II/

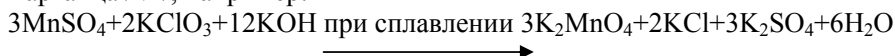
Зеленоватый порошок оксида марганца MnO может быть получен прокаливанием карбоната марганца /II/. Легко растворяясь в кислотах, он образует соли марганца /II/, которые в кислой среде относятся к наиболее устойчивым производным марганца.

При действии щелочей на растворы солей марганца /II/ выпадает в виде белого осадка дигидроксид марганца Mn(OH)₂, обладающий основными свойствами.

На воздухе дигидроксид марганца постепенно бурее вследствие взаимодействия с кислородом, практически протекающего по уравнению:



Эта реакция может служить примером проявления соединениями марганца /II/ восстановительных свойств при действии на них окислителей. В сильно щелочной среде окисление марганца /II/ может приводить к образованию манганатов – производных марганца /VI/, например:

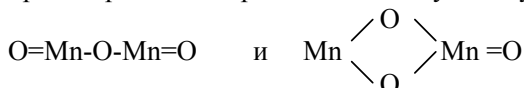


Сильные окислители, такие как диоксид свинца PbO₂, окисляют марганец /II/ до марганцовой кислоты HMnO₄ или её солей:



Соединения марганца /III/

Черный триоксид марганца Mn₂O₃ существует в двух изомерных формах:



Первая из них может быть получена в лаборатории прокаливанием диоксида марганца на воздухе, вторая – окислением оксида марганца MnO кислородом воздуха. Как показывает структурная формула, вторая форма триоксида марганца представляет собой производное марганца /II/ и марганца /IV/, то есть по своей химической природе является солью марганца /II/ и метамарганцеватистой кислоты H₂MnO₃ (манганит Mn(II)).

Соответствующий гидроксид Mn(OH)₃ нерастворим в воде и проявляет слабо выраженные основные свойства.

Все соли марганца /III/ малоустойчивы. В кислом растворе легко восстанавливаются до солей марганца /II/. В нейтральном растворе гидролизуются с образованием гидроксида марганца /III/ $Mn(OH)_3$, быстро переходящего на воздухе в $Mn(OH)_4$.

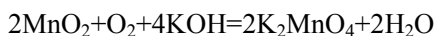
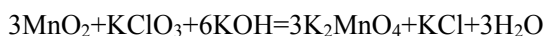
Соединения марганца /IV/

Диоксид марганца MnO_2 – наиболее устойчивый при обычных условиях оксид марганца. Он, как и отвечающий ему гидроксид $Mn(OH)_4$, практически нерастворим в воде.

Диоксид марганца MnO_2 , в котором марганец находится в промежуточной степени окисления +4, проявляет окислительно-восстановительную двойственность. В кислой среде он действует как довольно сильный окислитель, на чем основан, например, один из способов получения хлора:

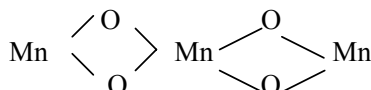


В щелочной же среде /особенно при сплавлении со щелочами/ в присутствии окислителей марганец /IV/ окисляется до марганца /VI/, образуя темно-зеленые соли марганцовистой кислоты H_2MnO_4 (манганаты):

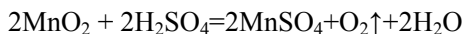


Гидроксид марганца /IV/ $Mn(OH)_4$ проявляет амфотерные свойства, причем как кислотная, так и основная функции выражены весьма слабо.

Соли, отвечающие $Mn(OH)_4$ как кислоте /манганиты/, неустойчивы и исключением в этом отношении можно считать минерал гаусманит Mn_3O_4 , который следует рассматривать как соль марганца /III/ и ортомарганцеватистой кислоты (H_4MnO_4):



Благодаря окислительным свойствам марганца /IV/ соли его, отвечающие основной функции $Mn(OH)_4$, легко разлагаются. Так, хлорид марганца /IV/ образуется при взаимодействии диоксида марганца с концентрированной соляной кислотой в качестве промежуточного продукта, который разлагается с выделением свободного хлора. Сульфат марганца /IV/ в водных растворах тоже неустойчив. Поэтому взаимодействие диоксида марганца с концентрированной серной кислотой протекает, в основном, по суммарному уравнению:

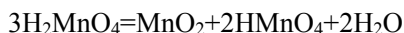


К характерным свойствам диоксида марганца относится его способность оказывать каталитическое действие на протекание многих химических реакций /например, разложение бертолетовой соли, разложение пероксида водорода/.

Соединения марганца /VI/

Оксид марганца в составе MnO_3 в свободном состоянии не выделен. Отвечающий ему гидроксид H_2MnO_4 проявляет свойства кислоты /марганцовистая кислота/. Соли этой кислоты - манганаты – получаются, как указано выше, окислением соединений марганца /III/ или марганца /IV/ в щелочной среде.

Свободная марганцовистая кислота неустойчива. При получении ее действием кислот на щелочные растворы манганатов она диспропорционирует в соответствии с уравнением:



При подкислении щелочного раствора манганата серной кислотой, суммарная реакция выражается уравнением:

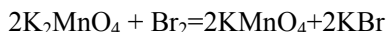


Гидролиз манганатов также сопровождается их диспропорционированием:



Именно поэтому щелочные растворы манганатов при разбавлении их водой образуют перманганаты и выпадающий в осадок диоксид марганца MnO_2 . Однако в сильно щелочной среде гидролиз манганатов подавляется и здесь они довольно устойчивы.

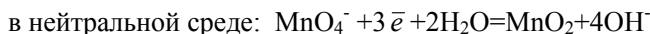
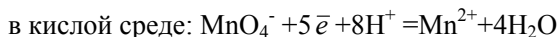
Манганаты – сильные окислители, восстанавливающиеся в щелочной среде и нейтральной до диоксида марганца, а в кислой – до солей марганца /III/. Однако под действием сильных окислителей они могут быть окислены до степени окисления +7, например:



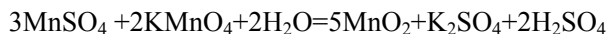
Соединения марганца /VII/

Марганцовый ангидрид – Mn_2O_7 - темно-зеленая маслянистая жидкость, которая образуется при действии концентрированной серной кислоты на перманганат калия. Mn_2O_7 крайне неустойчив и при слабом нагревании или при ударе взрывается с образованием оксида марганца (IV) и кислорода. Mn_2O_7 очень сильный окислитель. Например, этиловый спирт и другие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются.

$HMnO_4$ – марганцовая кислота – известна только в растворах и проявляет сильно выраженные кислотные свойства. Как сама кислота, так и её соли – перманганаты – принадлежат к сильным окислителям. Продукты восстановления перманганатов различны в зависимости от реакции среды: В кислой среде восстановление идет до солей марганца /III/, в нейтральной и слабо щелочной – до диоксида марганца, а в сильно щелочной – до ? манганатов:



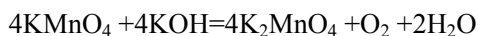
Одна из характерных для перманганатов реакций – взаимодействие их в нейтральном водном растворе с солями марганца /III/ в результате которого образуется диоксид марганца (реакция сопропорционирования):



Перманганат калия термически неустойчив: при нагревании выше 240° он разлагается по схеме:



Эта реакция используется для получения в лабораторных условиях кислорода. Превращение перманганатов в манганаты с выделением кислорода может самопроизвольно происходить и в сильно щелочных растворах, что связано с упомянутой выше устойчивостью манганатов в щелочной среде. Это превращение выражается следующим уравнением:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1 Соединения хрома

1.1 Получение оксида хрома /III/

Поместить в сухую пробирку несколько кристаллинов дихромата аммония и нагреть до разложения.

Отметить происходящие явления и изменение цвета вещества. Написать уравнение реакции разложения дихромата аммония, учитывая, что вместе с оксидом хрома /III/ образуются азот и вода.

1.2 Получение гидроксида хрома /III/ и его свойства

На соль Cr^{3+} подействовать раствором аммиака. Полученный осадок разделить на две части. На одну часть подействовать раствором щелочи, на другую – разбавленной соляной кислотой до полного растворения осадка. Какие свойства гидроксида хрома /III/ проявляются в этом опыте? Написать уравнения соответствующих реакций.

1.3 Гидролиз сульфата хрома

В пробирку с 2-3 каплями раствора лакмуса прибавлять по каплям раствор сульфата хрома до изменения окраски лакмуса. Написать молекулярное и ионные уравнения гидролиза $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Как можно уменьшить гидролиз данной соли? Как усилить его?

1.4 Окисление соединений Cr (III)

Из водного раствора соли Cr^{3+} осадить $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и растворить его небольшом избытке щелочи. К полученному щелочному раствору тетрагидроксохромата (III) калия прибавить несколько капель 3% раствора H_2O_2 и нагреть до перехода зеленой окраски раствора в желтую, что указывает на образование в растворе хромат-ионов CrO_4^{2-} .

1.5 Хроматы и дихроматы

а) Налить в пробирку 2-3 мл раствора дихромата калия. В другую пробирку налить такое же количество раствора хромата калия и подкислить разбавленной H_2SO_4 . Сравнить цвет растворов в обеих пробирках.

К раствору дихромата калия прибавить раствор щелочи. Обратит внимание на изменение окраски раствора. Объяснить причину наблюдаемых явлений.

б) Определить с помощью лакмуса среду в растворах хромата и дихромата калия. Объяснить различия в характере среды.

1.6 Окислительные свойства соединений Cr (VI)

К подкисленному серной кислотой раствору дихромата калия /1-2мл/ добавить несколько капель раствора иодида калия. Отметить изменение цвета раствора. Доказать с помощью раствора крахмала образование свободного иода. Написать уравнение реакции.

2 Соединения марганца

2.1 Соединения Mn (II)

а) Дигидроксид марганца и его свойства

Взяв в качестве исходного вещества раствор соли Mn^{2+} , получить $Mn(OH)_2$ /отметить цвет полученного осадка/ и изучить его свойства: отношение к кислороду воздуха, к кислотам и щелочам. Описать наблюдаемое и написать уравнения реакций.

б) Получение сульфида марганца и его окисление на воздухе.

К раствору соли Mn^{2+} прилить раствор сульфида аммония. Обратит внимание на цвет и растворимость осадка в кислотах. Можно ли осадить сульфид марганца /II/ сероводородной водой? Написать уравнения реакций: получение сульфида марганца, окисление сульфида марганца (II) кислородом воздуха в присутствии воды, учитывая, что при этом получается гидроксид Mn (IV) и выделяется свободная сера.

2.2 Соединения Mn (IV)

а) Окислительные свойства MnO_2

Налить в пробирку 1-2 мл концентрированного раствора HCl и насыпать щепотку диоксида марганца. Содержимое пробирки нагреть / в вытяжном шкафу/. По цвету и запаху определить, какой газ выделяется. Написать соответствующее уравнение реакции.

б) Восстановительные свойства MnO_2

Смешать в пробирке несколько кристалликов диоксида марганца с избытком твердого нитрата калия и едкого калия. При работе с твердыми щелочами соблюдать осторожность.

Смесь нагреть до сплавления. Какую окраску приобретает сплав. Что образуется.

Сплав сохранить!

Как зависят окислительно-восстановительные свойства диоксида марганца от реакции среды?

2.3 Соединения Mn (VI)

а) Сплав, полученный в опыте 2.2 б, растворить в воде.

Налить в две пробирки по 1 мл полученного раствора манганата калия. В одной пробирке раствор сильно разбавить водой, в другой – слегка подкислить. Что происходит? Объяснить причину протекания реакций и написать их уравнения.

б) К 3-4 мл перманганата калия прилить 1 мл концентрированного раствора щелочи и нагреть до появления зеленой окраски. Сделать вывод о влиянии реакции среды на устойчивость соединений Mn (VI) и Mn (VII).

2.4 Соединения Mn (VII)

В три пробирки налить раствор перманганата калия и подкислить его серной кислотой. В одну пробирку прилить раствор сульфата железа /III/, в другую – сульфата натрия, в третью сероводородной воды. То же проделать с нейтральным и сильно щелочным растворами перманганата калия. Написать уравнения реакций. Сделать вывод о влиянии реакции среды на характер восстановления перманганата.

Требования к отчёту по лабораторной работе

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

Контрольные вопросы

1. В чем можно растворить хром?
2. Какое влияние окажут ионы бария на равновесие:
$$2\text{H}^+ + \text{CrO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O}$$
3. Что такое «хромовая смесь»?
4. Закончить уравнения окислительно-восстановительных реакций:
$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$$
$$\text{NaMnO}_4 + \text{NaCrO}_2 \rightarrow \dots$$
$$\text{CrCl}_3 + \text{NaBiO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{BiCl}_3 + \dots$$
5. Сравнить окислительные молярные массы эквивалента перманганата калия в различных средах. В какой среде окислительная емкость перманганата наибольшая?
6. Написать уравнения реакций, в которых диоксид марганца играет роль
а) восстановителя, б) окислителя.
7. Закончить уравнения следующих окислительно-восстановительных реакций:
$$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$$
$$\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{KOH} \rightarrow \dots$$

Литература

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