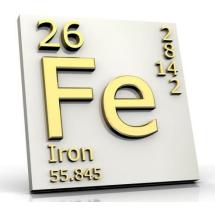
Железо, хром, марганец. Свойства, получение.

Железо

Металл, занимающий четвёртое место по распространённости в земной коре. Входит в состав следующих минералов: Магнитный железняк Fe₃O₄ Красный железняк (гематит) Fe₂O₂ Пирит FeS₂ Бурый железняк FeO(ОН) Сидерит FeCO₃

Получение железа

- 1. Восстановление оксида железа углём, водородом, угарным газом при нагревании.
- 2. Алюмотермия оксидов железа
- 3. Электрометаллургический способ





1. Восстановление оксида железа

FeO + H₂
$$\stackrel{t}{\longrightarrow}$$
 Fe + H₂O
FeO + C $\stackrel{t}{\longrightarrow}$ Fe + CO
FeO + CO $\stackrel{t}{\longrightarrow}$ Fe + CO₂

$$3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2 + Q$$

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2 - Q$$

$$FeO + CO = Fe + CO_2 + Q$$

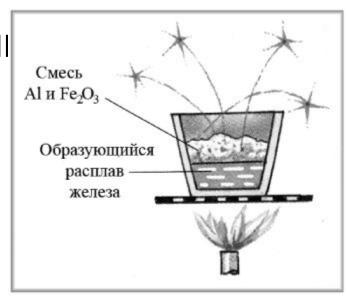


2. Алюмотермия

 $Fe_2O_3 + 2AI -> 2Fe + AI_2O_3$ Восстановление железа из его оксидов с помощью алюминия



Реакция идёт при нагревани



Производство чугуна и стали

Чугун – железоуглеродистый сплав, содержащий более 2% углерода. Кроме углерода, в нем всегда присутствуют кремний (до 4%), марганец (до 2%), а также фосфор и сера. Чугун является основным исходным материалом для получения стали, на что расходуется примерно 80-85% всего чугуна. Железные руды – основной исходный

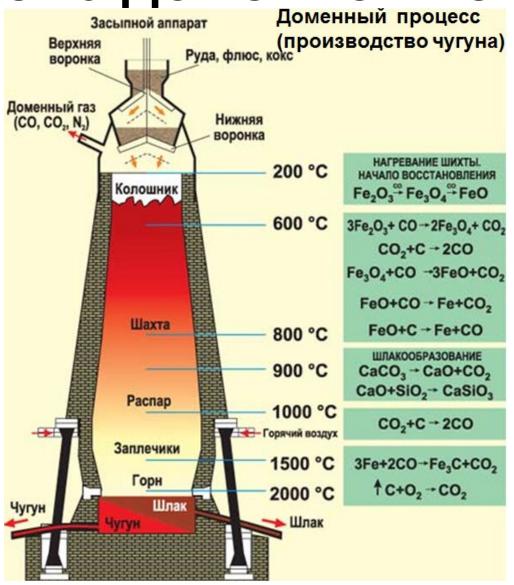
материал для выплавки чугуна.

Производство чугуна

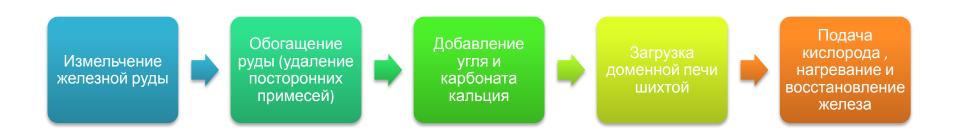
Для получения чугуна необходимо осуществить процессы восстановления железа из железных руд (минералов, содержащих железо).

Эти процессы осуществляются в так называемых «доменных печах». Это сооружение высотой до 100 м, и до 10 м в диаметре.

Схема доменной печи



Этапы производства чугуна



Нагревание угля без доступа воздуха (получение кокса)

- 1. Минералы железа перед производством размалывают (измельчают)
- 2. Удаляют из порошка примеси, которые называют «пустой породой». Остаток, содержащий максимальное количество железной руды называют «обогащённой породой»
- 3. Добавление карбоната кальция и угля к обогащённой породе. Полученную смесь называют «шихта»

ШИХТА = железная руда + C + CaCO₃

- 4. Уголь предварительно нагревают без доступа воздуха. В таких условиях уголь не окисляется и превращается в пористый продукт, который называют «коксом»
- 5. Шихту загружают в домну (печь) и наполняют её практически до краев.
- 6. Через нижнее отверстие в домну подают воздух, обогащённый кислородом и начинают нагревать шихту.

В нижней части домны кокс сгорает до углекислого газа. Эта реакция экзотермическая и от большого количества выделяющегося тепла, смесь разогревается до очень высокой температуры (1900о).

$$C + O_2 = CO_2 + 393,5 кДж.$$

При такой температуре углекислый газ восстанавливается коксом до угарного газа.

$$CO_2 + C = 2CO$$

Кокс – твёрдое вещество, СО – угарный газ.

Газы легче проникают через отверстия между частицами железной руды. Поэтому площадь контакта между реагентами в этом случае гораздо больше и следовательно процесс восстановления железа протекает быстрее.

Процессы восстановления протекают по реакциям обозначенным на схеме доменной печи (см) Чем больше температура реакции, тем сильнее идёт восстановление, т.е. в нижних слоях домны.

Восстановленное железо при температуре 1535 плавится и превращается жидкость. В нём растворяется кокс, и другие примеси, которые находились изначально в железной руде. Примеси (оксиды кремния и алюминия) ухудшают механические свойства продукта, поэтому их надо удалять. Именно для этой цели в состав шихты вносят карбонат кальция.

$$CaCO_3 + SiO_2 = CaSiO_3$$

 $CaCO_3 + Al_2O_3 = Ca(AlO_2)_2$

- Силикаты и другие примеси плавятся при более низкой температуре, чем чистое железо и всплывают на поверхность. Это шлак, который удаляют через нижнее отверстие в домне.
- Расплавленное железо частично вступает в реакцию с углеродом с образованием цементита (Fe3C)
- Частично углерод образует твёрдый раствор с железом. Таким образом получается **чугун.**

Полученный чугун (около 10%) используется для производства чугунных изделий (сковородки, утюги, моховики). Его называют «литейным». Оставшийся чугун (90%) переделывается в сталь. Чтобы получить сталь необходимо провести глубокое удаление углерода, серы, фосфора, кремния.

Чугун переделывается в сталь в конвертере, в который подается кислород. Он окисляет примеси. После удаления шлака получают сталь.

В последнее время всё шире в мире распространяется прямое восстановление железа с помощью метана:

 $3CH_4 + 4Fe_2O_3 = 8Fe + 3CO_2 + 6H_2O_3$ Полученный таким образом продукт содержит меньше примесей

Химические свойства железа

Железо в соединениях проявляет степени окисления +2 и +3. Менее устойчивая +6.

Железо вступает в реакции как с простыми так и со сложными веществами.

1. Взаимодействие с простыми веществами

$$2Fe + 3Cl_2 \stackrel{t^{\circ}}{=} 2FeCl_3$$

Хлорид железа (III)

$$3\text{Fe} + 2\text{O}_2 \stackrel{t^\circ}{=} \text{Fe}_3\text{O}_4(\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3)$$
 Оксид железа (II, III)

$$Fe + S \stackrel{t^{\circ}}{=} FeS$$

Сульфид железа (II)

$$3Fe + C \stackrel{t^*}{=} Fe_3C$$

 $3Fe + C \stackrel{t^*}{=} Fe_3C$ Карбид железа (цементит)

$$3$$
Fe + Si $\stackrel{t^{\circ}}{=}$ Fe₃Si Силицид железа

$$3Fe + 2P = Fe_3P_2$$

Фосфид железа (II)

Железо реагирует с простыми веществами неметаллами только при нагревании.

1. Во лажном воздухе железо подвергается коррозии и покрывается слоем ржавчины.

4Fe + 3O₂ + 6H₂O = 4Fe(OH)₃

O

Fe(OH)₃
$$\rightarrow$$
 Fe

O — H + H₂O

ржавчина



2. Раскалённое железо реагирует с водой.

$$3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\uparrow$$

Реакция протекает при **очень высокой температуре**, поэтому гидроксидов железа здесь не образуется, т.к. они разрушаются до оксидов.

3. Железо растворяется в разбавленных кислотах без нагревания

Fe + 2HCl = FeCl₂ + H₂
$$\uparrow$$

Fe + H₂SO₄ = FeSO₄ + H₂ \uparrow

HNO3 разб. восстанавливается или до NO или до нитрата аммония (зависит от соотношения реагентов и концентрации азотной кислоты)

$$Fe + 4HNO_3 = Fe(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2H_2O$$

разб. 25%

$$4\text{Fe} + 10\text{HNO}_3(2\%) \longrightarrow 4\text{Fe}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}_3$$

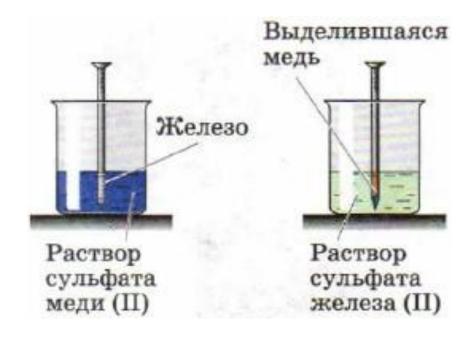
очень разб.

4. Железо пассивируется концентрированной азотной и серной кислотой и не реагирует с ними без нагревания.

$$\int_{0}^{\infty} 2Fe + 6H_{2}SO_{4} = Fe_{2}(SO_{4})_{3} + 3SO_{2} + 6H_{2}O_{3}$$

5. Железо вытесняет менее активный металл из раствора его соли:

$$Fe + CuSO_4 = FeSO_4 + Cu$$



Оксид железа (II) FeO

Твёрдое вещество чёрного цвета не растворимое в воде.

Проявляет основные свойства, растворяясь в кислотах

$$FeO + 2HCl = FeCl2 + H2O.$$





Оксид железа (II) FeO

Растворяясь в азотной кислоте проявляет восстановительные свойства

$$3\text{FeO} + 10\text{HNO}_3 =$$

= $3\text{Fe(NO}_3)_3 + \text{NO} + 5\text{H}_2\text{O}$

Оксид железа (II)

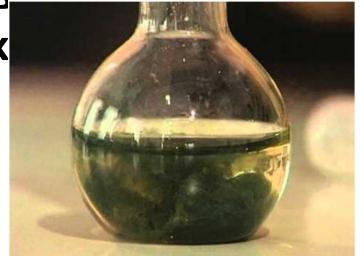


Гидроксид железа(II) Fe(OH)2

Твёрдое вещество ,белого с зеленоватым оттенком цвета не растворимое в воде

Проявляет основные свойства

 $Fe(OH)_2 + 2HCl = FeCl_2 + 2H_2O$

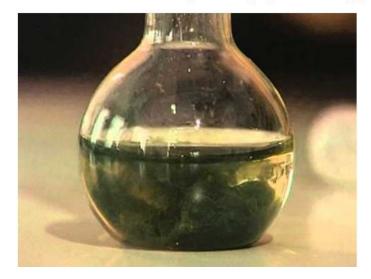


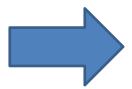
Соединения железа (II) проявляют восстановительные свойства и могут вступать в ОВР с окислителями.

$$Fe^{+2} - 1\bar{e} = Fe^{+3}$$

По этой причине свежеприготовленный гидроксид железа (II) окисляется кислородом

BO3L
$$^{+2}$$
 $^{+3}$ $^{+3}$ 4 Fe(OH)₂ + O₂ + 2H₂O = 4Fe(OH)₃.







Восстановительные свойства солей железа +2 проявляются в OBP:

$$10FeSO_4 + 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 =$$

$$= 5Fe_2(SO_4)_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Соединения Fe+2

Сильные восстановители

$$\begin{aligned} & \operatorname{Fe}_3 \operatorname{O}_4 + 10 \operatorname{HNO}_3 = 3 \operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_3)_3 + \operatorname{NO}_2 + 5 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \\ & \operatorname{FeBr}_2 + 6 \operatorname{HNO}_3 = \operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_3)_3 + \operatorname{Br}_2 + 3 \operatorname{NO}_2 + 3 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \\ & 3 \operatorname{FeCl}_2 + \operatorname{KNO}_3 + 4 \operatorname{HCl} = 3 \operatorname{FeCl}_3 + \operatorname{NO} + \operatorname{KCl} + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \\ & 3 \operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_3)_2 + 4 \operatorname{HNO}_3 = 3 \operatorname{Fe}(\operatorname{NO}_3)_3 + \operatorname{NO} + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \\ & 4 \operatorname{FeCl}_2 + 4 \operatorname{HCl} + \operatorname{O}_2 = 4 \operatorname{FeCl}_3 + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \\ & 10 \operatorname{FeSO}_4 + 2 \operatorname{KMnO}_4 + 8 \operatorname{H}_2 \operatorname{SO}_4 = \\ & = 5 \operatorname{Fe}_2 (\operatorname{SO}_4)_3 + 2 \operatorname{MnSO}_4 + \operatorname{K}_2 \operatorname{SO}_4 + 8 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \\ & 2 \operatorname{FeSO}_4 + \operatorname{H}_2 \operatorname{O}_2 + \operatorname{H}_2 \operatorname{SO}_4 = \operatorname{Fe}_2 (\operatorname{SO}_4)_3 + 2 \operatorname{H}_2 \operatorname{O} \end{aligned}$$

КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА КАТИОН ЖЕЛЕЗА (+2)

При взаимодействии бесцветного раствора соли железа (+2) с раствором гексоцианоферрата (III) калия появляется тёмно-синий осадок гексоцианоферрата (III) железа, который имеет название «турнбулева синь»

 $3\text{FeSO}_4 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4$

КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА КАТИОН ЖЕЛЕЗА (+2)

Гексоцианоферрат (III) калия имеет другое название «**красная кровяная**

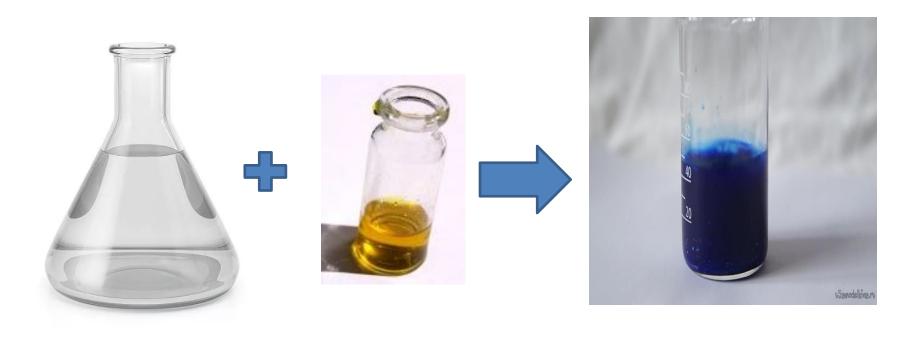
соль»

 $2K_3[Fe(CN)_6]$

В твёрдом агрегатном состоянии имост красный оттенок.

Водный раствор жёлтого цвета.

КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА КАТИОН ЖЕЛЕЗА (+2)



 $3\text{FeSO}_4 + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 \downarrow + 3\text{K}_2\text{SO}_4$

Оксид железа (III) Fe2O3

Нерастворимое в воде вещество бурого цвета

В отличие от оксида железа (II)

Проявляет слабые основные с свойства и больше

склонен к амфотерности



Амфотерные свойства оксида железа (III)

1. Растворяется в кислотах

$$Fe_2O_3 + 3H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

2. Твёрдый сплавляется со щелочами и карбонатами щелочных металлов

$$Fe_2O_3 + 2NaOH \stackrel{t^*}{=} 2NaFeO_2 + H_2O$$
 $Fe_2O_3 + Na_2CO_3 \stackrel{t^*}{=} 2NaFeO_2 + CO_2$
Феррит натрия

Магнитный железняк Fe₃O₄

Двойной оксид железа

FeO·Fe₂O₃

Растворяется в кислотах с образованием двух солей железа:

 $Fe_3O_4 + 8HCl = 2FeCl_3 + FeCl_2 + 4H_2O$ Азотная кислота его окисляет полностью до солей железа +3

 $Fe_3O_4 + 10HNO_3 = 3Fe(NO_3)_3 + NO_2 + 5H_2O$

Гидроксид железа (III)

Студнеобразное нерастворимое в воде вещество бурого цвета



Гидроксид железа (III) амфотерен

1. Растворяется в кислотах

$$Fe(OH)_3 + 3HCl \approx FeCl_3 + 3H_2O$$

 $2Fe(OH)_3 + 3H_2SO_4 \approx Fe_2(SO_4)_3 + 6H_2O$

2. Сплавляется со щелочами и карбонатами щелочных металлов:

$$Fe(OH)_3 + NaOH \xrightarrow{CПЛАВЛЕНИЕ} NaFeO_2 + 2H_2O$$

$$2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \stackrel{\text{сплавление}}{=} 2\text{Na}\text{FeO}_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$$

Гидроксид железа (III) амфотерен

3. В отличие от железа, оксида железа (III) растворяется в концентрированных растворах щелочей только при длительном нагревании:

При этом образуются комплексные соли с координационным числом железа 4 или 6

Тетра-
натрия
$$fe(OH)_3 + NaOH = Na[Fe(OH)_4]$$
 $Fe(OH)_3 + OH^- = [Fe(OH)_4]^ fe(OH)_3 + 3NaOH = Na_3[Fe(OH)_6]$ $Fe(OH)_3 + 3OH^- = [Fe(OH)_6]^{3-}$

Соединения железа Fe+3

Соединения железа (III) проявляют окислительные свойства и могут вступать в ОВР с восстановителями.

$$Fe^{+3} + 1\bar{e} = Fe^{+2}$$

Соединения Fe+3

Слабые окислитеполучить нельзя

При действии сильных окислителей проявляют восстановительные свойства и переходят в соединения железа(VI) (ферраты), которые устойчивы только в щелочной среде

КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА КАТИОН ЖЕЛЕЗА (+3)

При взаимодействии желтоватого раствора соли железа (+3) с раствором гексоцианоферрата (II) калия появляется тёмно-синий осадок гексоцианоферрата (II) железа, который имеет название «берлинская лазурь»

 $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow + 12\text{KCl}$

КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА КАТИОН ЖЕЛЕЗА (+3)

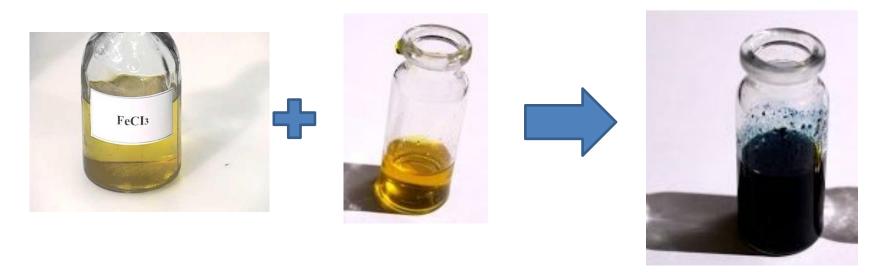
Гексоцианоферрат (II) калия имеет другое название «жёлтая кровяная сол

 $K_4[Fe(CN)_6]$

В твёрдом агрегатном состоянии имеет жёлтый оттенок.

Водный раствор жёлтого цвета.

КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА КАТИОН ЖЕЛЕЗА (+3)



 $4\text{FeCl}_3 + 3\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] = \text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \downarrow + 12\text{KCl}$

КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА КАТИОН ЖЕЛЕЗА (+3)

Ещё одна реакция для идентификации катиона железа Fe+3 это взаимодействие с раствором роданида аммония (тиоционатом аммония) с образованием ярко-красного раствора тиошионата

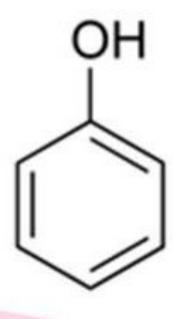
железа (III)

 $FeCl_3 + 3NH_4CNS \neq Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl$

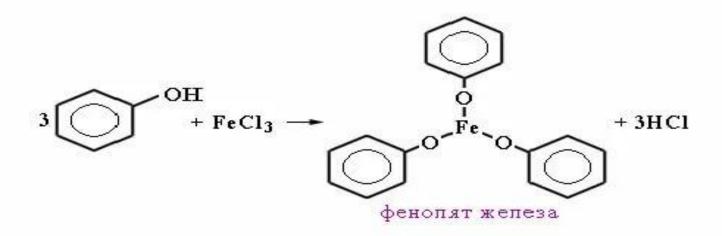
КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА КАТИОН ЖЕЛЕЗА (+3)

Хлорид железа (III) используется для идентификации органических соединений из класса фенолы. Формула фенола

C₆H₅OH



Фенол даёт реакцию с хлоридом железа (III) с образованием сине-фиолетового продукта фенолята железа





Хлорид железа может быть использован для идентификации практически всех органических соединений содержащих фенольные гидроксилы.

Оксид железа (II)

1. Разложение гидроксида в атмосфере инертного газа без доступа кислорода Fe(OH), = FeO + H,O (при нагревании)

2. Восстановление из смешанного оксида железа:

$$Fe_3O_4 + CO \stackrel{t^*}{=} 3FeO + CO_2 \uparrow$$

Гидроксид железа (II)

Из солей железа +2 БЕЗ ДОСТУПА ВОЗДУХА

 $FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$

Оксид железа (III)

1. Обжиг пиприта

2. Разложение гидроксида железа (III)

$$2\text{Fe}(OH)_3 \stackrel{t^*}{=} \text{Fe}_2O_3 + 3H_2O;$$

Гидроксид железа (III)

Из солей железа +3 ДОСТУП ВОЗДУХА ВОЗМОЖЕН

 $FeCl_3 + 3NaOH = Fe(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$

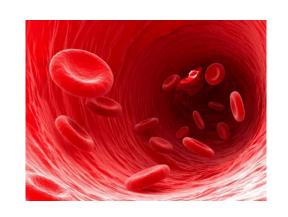
Ферраты

Соли содержащие феррат ион FeO₄⁻². Соответствуют железной кислоте H₂FeO₄ Как правило окрашены в фиолетовый цвет. С солями бария образуют фиолетовый осадок феррата бария

BaFeO₄

Биологическое значение железа

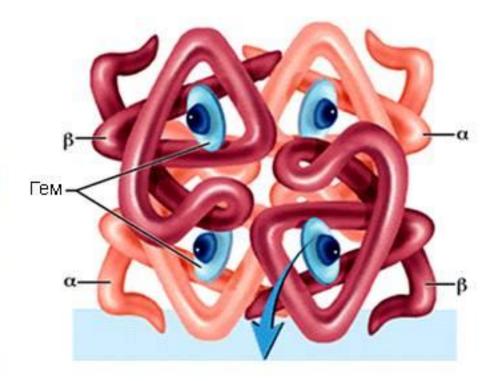
Железо является макроэлементом, который входит в состав гемоглобина – белка, который транспортирует кислород от лёгких до тканей и углекислый газ от тканей к лёгким. Гемоглобин состоит из двух частей.



Глобина – белковой части и небелковой части – гема, в составе которого находится железо.

Гемоглобин находится в составе эритроцитов крови (красные кровяные клетки)





СТРУКТУРА ГЕМА

Строение гемоглобина

Получение марганца

1. Восстановление углеродом или кремнием оксидов марганца

$$MnO_2 + Si = Mn + SiO_2$$
.

2. Алюмотермия

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 4Al_2O_3 + 9Mn$$
.

3. Электролиз раствора MnSO4

Химические свойства

Марганец окрашен в светло-серый цвет, а порошок его в чёрный цвет. На воздухе покрывается оксидной плёнкой, поэтому вступает в химические реакции только в мелкораздробленном состоянии.

Mn проявляет степени окисления +2; +4;+6;+7 в соединениях.





1. Взаимодействие с простыми веществами

1. Марганец реагирует с кислородом с образованием различных оксидов, состав которых зависит от температуры

$$Mn + O_2 = MnO (MnO_2, Mn_2O_3, Mn_3O_4)$$

1. Взаимодействие с простыми веществами

2. Марганец реагирует с другими неметаллами при нагревании

$$Mn + S = MnS$$
 (а также MnS_2)
 $3Mn + N_2 = Mn_3N_2$

С хлором реагирует без нагревания: Mn + Cl2 = MnCl2

Взаимодействие со сложными веществами

1. С водой реагирует марганец медленно при комнатной температуре, при нагревании быстрее.

$$Mn + 2H_2O = Mn(OH)_2 + H_2$$

2. Растворяется в разбавленных кислотах неокислителях без нагревания:

$$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2$$

 $Mn + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2$

Взаимодействие со сложными веществами

3. Растворяется в горячих концентрированных азотной и серной

$$Mn + 2H_2SO_4 = MnSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

 $Mn + 4HNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

На холоду марганец пассивируется этими кислотами

4. Разбавленная азотная кислота расті $_{3Mn \, + \, 8HNO_3 \, \rightarrow \, 3Mn(NO_3)_2 \, + \, 2NO \, \uparrow \, + 4H_2O}$

Взаимодействие со сложными веществами

5. Взаимодействие со щелочными расплавами окислителей

$$Mn + KClO_3 + 2KOH = K_2MnO_4 + KCl + H_2O$$

6. Взаимодействие с растворами солей

$$Mn + CuSO_4 = MnSO_4 + Cu$$

7. Взаимодействие с оксидами металлов

$$3Mn + Fe_2O_3 \stackrel{t}{=} 3MnO + 2Fe$$

Оксиды и гидроксиды марганца

Кислотно-основные характеристики оксидов и гидроксидов марганца

MnO Основный оксид	Мп ₂ О ₃ Основный оксид	MnO ₂ Амфотерный оксид	MnO ₃ Кислотный оксид	Mn ₂ O ₇ Кислотный оксид
Мп(ОН) ₂ Слабое основание	Мп(ОН) ₃ Слабое основание	Мп(ОН) ₄ Амфотерный гидроксид	H ₂ MnO ₄ Слабая кислота, существует только в водном растворе	HMnO ₄ Сильная кислота, неустойчива

УСИЛЕНИЕ КИСЛОТНЫХ СВОЙТСВ

УСИЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ

Оксиды марганца

Сравнительная характеристика физических свойств

Название	Формула	Температура плавления	Температура кипения	Цвет
Оксид марганца(II)	MnO	1780 °C	3127 °C	зелёный
Оксид марганца(II,III)	Mn ₃ O ₄	1590 °C	2627 °C	коричневый
Оксид марганца(II,IV)	Mn ₅ O ₈			
Оксид марганца(III)	Mn ₂ O ₃	940 °C (разл.)		тёмно-коричневый
Оксид марганца(IV)	MnO ₂			бурый
Оксид марганца(VI)	MnO ₃			
Оксид марганца(VII)	Mn ₂ O ₇	5,9 °C		тёмно-зелёный

Гидроксид марганца (II) Mn(OH)2

Светло-розовые кристаллы нерастворимые в воде. На воздухе окисляясь темнеет. Проявляет основные $CE^{-\frac{1}{2}}$ $CE^{-\frac{1}{2}}$ $CH^{-\frac{1}{2}}$ $CH^{-\frac{1}{2$

Окислительно-восстановительные свойства

	CHOVICION		
Степень окисления марганца	Свойства соединений	Уравнения реакций	
+2	Проявляют окислительно-вос- становительную двойственность, но восстановительные свойства преобладают. Под действием сильных окислителей в кис- лотной среде превращаются в кислоты H_2MnO_4 и $HMnO_4$, в щелочной — в их соли, в нейт- ральной — в MnO_2	$= { m K_2MnO_4} + 2{ m KBr} + { m K_2SO_4} + 2{ m H_2O}$ $3{ m Mn(NO_3)_2} + 2{ m KMnO_4} + 2{ m H_2O} = { m EMnO_2} + 4{ m HNO_3} + 2{ m KNO_3}$ $2{ m Mn(OH)_2} + 2{ m H_2O} + { m O_2} = { m BO3ДУX}$ $= 2{ m Mn(OH)_4}$ (точнее, оксогидроксид марганца(IV) MnO(OH) ₂) ${ m Mn(OH)_2} + { m Br_2} = { m MnO_2} + 2{ m HBr}$	
	ляют при действии сильных восстановителей		

+4	Обладают выраженными окис- лительными свойствами	$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$ $MnO_2 + H_2O_2 + H_2SO_4 =$ $= MnSO_4 + 2H_2O + O_2$ $MnO_2 + 2FeSO_4 + 2H_2SO_4 =$ $= MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O$
	При действии более сильных окислителей проявляют восстановительные свойства: в кислотной среде образуются производные марганца(VII) (перманганаты малиново-фиолетового цвета); в щелочной среде — производные марганца(VI) (манганаты зеленого цвета)	$2\text{MnO}_2 + 3\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 =$ $= 2\text{HMnO}_4 + 3\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + 4\text{KOH} + \text{O}_2 \stackrel{t}{=}$ $= 2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + \text{KNO}_3 \stackrel{\text{СПЛАВЛ}}{=}$ $= \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + \text{KNO}_3 \stackrel{\text{СПЛАВЛ}}{=}$ $= \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $2\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{NaOH} \stackrel{\text{СПЛАВЛ}}{=}$ $= 3\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

Степень окисления марганца	Свойства соединений	Уравнения реакций
+6	Сильные окислители, особенно в кислотной среде	$K_2MnO_4 + 8HCl =$ $= MnCl_2 + 4H_2O + 2Cl_2 + 2KCl$
	При действии более сильных окислителей проявляют восста- новительные свойства	$\begin{aligned} 2 \mathbf{K}_2 \mathbf{M} \mathbf{n} \mathbf{O}_4 + \mathbf{C} \mathbf{l}_2 &= \\ &= 2 \mathbf{K} \mathbf{M} \mathbf{n} \mathbf{O}_4 + 2 \mathbf{K} \mathbf{C} \mathbf{l} \end{aligned}$
	В растворах слабых кислот и в нейтральной среде диспропор- ционируют	$3K_2MnO_4 + 2CO_2 =$ $= MnO_2 + 2KMnO_4 + 2K_2CO_3$ $3K_2MnO_4 + 2H_2O =$ $= MnO_2 + 2KMnO_4 + 4KOH$

		I I
+7	Сильные окислители, в зависимости от рН среды перманганат ион MnO_4^- (раствор малиновофиолетового цвета) может восстанавливаться: в кислотной среде — до марганца(II) (бесцветный раствор);	$\begin{aligned} 2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 &= \\ &= 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 5O_2 \uparrow + 8H_2O \\ 2KMnO_4 + 10FeSO_4 + \\ &+ 8H_2SO_4 = 2MnSO_4 + K_2SO_4 + \\ &+ 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O \\ 2KMnO_4 + 8H_2SO_4 + 5Zn &= \\ &= 2MnSO_4 + K_2SO_4 + \end{aligned}$
	в нейтральной — до марган- ца(IV) (осадок бурого цвета);	$+5 \text{ZnSO}_4 + 8 \text{H}_2 \text{O}$ $2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{Mn} (\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2 \text{O} =$ $= 5 \text{MnO}_2 \downarrow + 4 \text{HNO}_3 + 2 \text{KNO}_3$ $2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{K}_2 \text{SO}_3 + \text{H}_2 \text{O} =$ $= 2 \text{MnO}_2 \downarrow + 3 \text{K}_2 \text{SO}_4 + 2 \text{KOH}$
	в щелочной — до марганца(VI) (раствор зеленого цвета) При нагревании КМпО ₄ разлагается	$= K_2SO_4 + 2K_2MnO_4 + H_2O$

ı

Хром

Основные минералы, содержащие хром:

```
крокоит PbCrO_4 уваровит Ca_3Cr_2(SiO_4)_3 хромистый железняк Fe(CrO_2)_2
```

Металлический хром – блестящий серебристо-белый металл. В соединениях хром проявляет степени окисления





Получение хрома

1. Алюмотермия

$$\operatorname{Cr_2O_3} + 2\operatorname{Al} \stackrel{t}{=} 2\operatorname{Cr} + \operatorname{Al_2O_3}.$$

2. Кремнетермия

$$2\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_3 + 3\operatorname{Si} + 3\operatorname{CaO} \stackrel{t}{=} 4\operatorname{Cr} + 3\operatorname{CaSiO}_3$$
.

3. Электролиз растворов солей

Взаимодействие с простыми веществами

Хром реагирует с простыми веществами только при нагревании, так как покрывается прочной оксидной плёнкой, которая разрушается при высокой

Tem $\frac{4\text{Cr} + 3\text{O}_2 = 2\text{Cr}_2\text{O}_3}{2\text{Cr} + 3\text{S} = \text{Cr}_2\text{S}_3}$ $2\text{Cr} + \text{N}_2 = 2\text{CrN}$ $2\text{Cr} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{CrCl}_3$

Взаимодействие со сложными веществами

1. Хром вступает в реакцию с парами воды

$$2Cr + 3H_2O = Cr_2O_3 + 3H_2\uparrow$$

2. С кислотами неокислителями реагирует по разному в зависимости от

$$\begin{array}{ll} {\rm Cr} + 2{\rm HCl} = {\rm CrCl}_2 + {\rm H}_2 \uparrow & {\rm B\, otcyтствиe\, O}_2 \\ {\rm Cr} + \ {\rm H}_2 {\rm SO}_4 = {\rm CrSO}_4 + {\rm H}_2 \uparrow & {\rm pas6.} \\ 4{\rm Cr} + 12{\rm HCl} + 3{\rm O}_2 = 4{\rm CrCl}_3 + 6{\rm H}_2 {\rm O} & {\rm B\, присутствии\, O}_2 \end{array}$$

Взаимодействие со сложными веществами

3. Хром растворяется в азотной разбавленной кислоте на холоду

$$Cr + 4HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + NO + 2H_2O$$

4. С концентрированными кислотами окислителями реагирует только при нагревании (пассивируется на холоду)

$$Cr + 6HNO_3 = Cr(NO_3)_3 + 3NO_2 + 3H_2O$$
 конц.

$$2\text{Cr} + 6\text{ H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$$

Взаимодействие со сложными веществами

5. Хром взаимодействует со щелочными растворами окислителей, образуя раствор хромата жёлтого цвета

$$Cr + KClO_3 + 2KOH = K_2CrO_4 + KCl + H_2O$$

6. Взаимодействие с солями (вторая реакция идёт при нагревании)

$$Cr + CuSO_4 = CrSO_4 + Cu$$

 $Cr + 2CrCl_3 = 3CrCl_2$

Оксид хрома (II)

Чёрное кристаллическое вещество нерастворимое в воде.

Получить его можно окисляя амальгамированный хром на воздухе. $2Cr + O_2 = 2CrO$

Является основным оксидом.

$$CrO + 2HCl = CrCl_2 + H_2O$$
 (в отсутствие воздуха)

Гидроксид хрома (II)

Нерастворимый в воде гидроксид жёлтого цвета, проявляющий основные свойства

Основный гидроксид: $Cr(OH)_2 + 2HCl = CrCl_2 + 2H_2O$ $Cr(OH)_2 \stackrel{t}{=} CrO + H_2O$ (в отсутствие O_2)



Оксид хрома (III)

Амфотерный твёрдый оксид зелёного цвета нерастворим в воде.



Получение

$$\begin{aligned} &4\text{Cr} + 3\text{O}_2 \overset{t}{=} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 \\ &2\text{Cr}(\text{OH})_3 \overset{t}{=} \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \\ &(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \overset{t}{=} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \\ &4\text{Cr}\text{O}_3 \overset{t}{=} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}_2 \\ &K_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} \overset{t}{=} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 \\ &K_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{C} \overset{t}{=} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \\ &+ \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_3 \\ &4\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \overset{t}{=} 2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 12\text{NO}_2 + 3\text{O}_2 \end{aligned}$$





• Разложение дихромата аммония «химический вулкан»

Амфотерные свойства Cr₂O₃

1. Растворяется в кислотах

$$Cr_2O_3 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$$

2. Сплавляется со шеломами, образуя хромиты

$$\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3 + 2\mathrm{NaOH} \stackrel{\mathrm{cплавление}}{=\!=\!=\!=} = 2\mathrm{NaCrO}_2 + \mathrm{H}_2\mathrm{O}$$

3. Сплавляется с карбонатами щелочных металлов, образуя хромиты

$$\operatorname{Cr}_2\operatorname{O}_3 + \operatorname{Na}_2\operatorname{CO}_3 \stackrel{\operatorname{cплавление}}{=} = 2\operatorname{NaCrO}_2 + \operatorname{CO}_2$$

С водным раствором щёлочи образуется комплексная соль – гексагидроксохромат (III) натрия

$$Na_3[Cr(OH)_6]$$

Гидроксид хрома (III)

Амфотерный гидроксид, нерастворимый в воде серо-зелёного цвета, но растворимый в кислотах и щелочах (и сплавляется со щелочами)

 $egin{align*} & ext{Амфотерный гидроксид:} \ & 2 ext{Cr(OH)}_3 + 3 ext{H}_2 ext{SO}_4 = \ & = ext{Cr}_2 (ext{SO}_4)_3 + 6 ext{H}_2 ext{O} \ & ext{Cr(OH)}_3 + 3 ext{NaOH} = \ & = ext{Na}_3 [ext{Cr(OH)}_6] \ & ext{Cr(OH)}_3 + ext{NaOH} = \ & = ext{Na[Cr(OH)}_4] \ & ext{Cr(OH)}_3 + ext{NaOH} \stackrel{ ext{CIIЛавление}}{= ext{NaCrO}_2 + 2 ext{H}_2 ext{O} \ & ext{O}_2 + 2 ext{H}_2 ext{O} \ & ext{O}_3 + 2 ext{H}_2 ext{O}_3 \ & ext{O}_3 + 2 ext{H}_2 ext{O}_3 \ & ext{O}_3 + 2 ext{H}_3 ext{O}_3 \ & ext{O}_3 + 2 ext{O}_3 + 2 ext{O}_3 \ & ext{O}_3 + 2 ext{O}_3 + 2 ext{O}_3 \ & ext{O}_3 + 2 ext{O}_3 \ & ext{O}_3 + 2 ext{O}_3 + 2 ext{O}_3 \ & ext{O}_3 + 2 ext{O}_3 + 2 ext{O}_3 \ & ext{O}_3$

Получение гидроксидов хрома

Гидроксиды хрома получаются путём добавления щёлочи в к растворам солей хрома

$$CrCl_2 + 2NaOH = Cr(OH)_2 + 2NaCl$$
 $CrCl_3 + 3NaOH = Cr(OH)_3 \downarrow + 3NaCl$
 $Cr_2(SO_4)_3 + 6NH_3 \cdot H_2O =$
 $2Cr(OH)_3 \downarrow + 3(NH_4)_2SO_4$

Или используют необратимый гидролиз солей хрома:

$$\operatorname{Cr}_2 \operatorname{S}_3 + 6\operatorname{H}_2 \operatorname{O} = 2\operatorname{Cr}(\operatorname{OH})_3 \downarrow + 3\operatorname{H}_2 \operatorname{S}^{\uparrow}$$

CrO₃ оксид хрома

Кристаллическое вещество красного цвета, кислотного характера. Растворяется в воде и образует две

$$CrO_3 + H_2O = H_2CrO_4$$
 Хромовая кислота избыток $2CrO_3 + H_2O = H_2Cr_2O_7$ Дихромовая кислота недостаток

Pear $CrO_3 + 2KOH = K_2CrO_4 + H_2O$

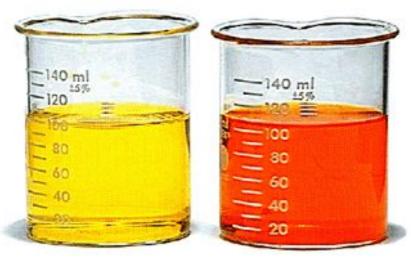
Хроматы и дихроматы

Соли хромовой и дихромовой кислот.

Хроматы существуют только в щелочной среде (жёлтого цвета соли).

Дихроматы в кислой среде (оранжевого цвета соли).





Окислительно-восстановительные свойства

Степень окисления хрома	Свойства соединений	Уравнения реакций
+2	Восстановители, легко окисляют- ся в соединения хрома(III)	$4 \text{CrCl}_2 + \text{O}_2 + 4 \text{HCl} = 4 \text{CrCl}_3 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ $4 \text{Cr(OH)}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O} = 4 \text{Cr(OH)}_3$ келтый
+3	Проявляют как окислительные, так и восстановительные свойства	$\begin{aligned} &2 \text{CrCl}_3 + \text{H}_2 \overset{t}{=} 2 \text{CrCl}_2 + 2 \text{HCl} \\ &2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{H}_2 \text{S} \overset{t}{=} 2 \text{CrS} + \text{S} + 6 \text{HCl} \\ &2 \text{CrCl}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}_2 + 10 \text{KOH} = 2 \text{K}_2 \text{CrO}_4 + 6 \text{KCl} + 8 \text{H}_2 \text{O} \\ &\text{Cr}_2 \text{O}_3 + \text{KClO}_3 + 4 \text{KOH} \overset{t}{=} 2 \text{K}_2 \text{CrO}_4 + \text{KCl} + 2 \text{H}_2 \text{O} \\ &\text{Cr}_2 \text{O}_3 + 2 \text{Na}_2 \text{CO}_3 + 3 \text{KNO}_3 \overset{\text{CILITABJIEHUE}}{=} \\ &= 2 \text{Na}_2 \text{CrO}_4 + 3 \text{KNO}_2 + 2 \text{CO}_2 \\ &\text{Cr}_2 \text{O}_3 + 3 \text{Br}_2 + 10 \text{NaOH} = \\ &= 2 \text{Na}_2 \text{CrO}_4 + 6 \text{NaBr} + 5 \text{H}_2 \text{O} \\ &2 \text{K[Cr(OH)}_4] + 3 \text{Br}_2 + 8 \text{KOH} = \\ &= 2 \text{K}_2 \text{CrO}_4 + 6 \text{KBr} + 8 \text{H}_2 \text{O} \end{aligned}$

Окислительно-восстановительные свойства

+6	Сильные окислители	$K_2Cr_2O_7 + 3SO_2 + H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + H_2O_4$ $2K_2CrO_4 + 3K_2SO_3 + 5H_2O =$
		$= 2Cr(OH)_3 + 3K_2SO_4 + 4KOH$ $K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 =$ $= Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$
		$2K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2 + 2KCl + 7H_2O$

+2CrO Cr(OH), Основание

 ± 3 Cr₂O₃ Основный оксид Амфотерный оксид $Cr(OH)_3 \equiv H_3CrO_3$ Амфотерный гидроксид

+6 CrO₃ Кислотный оксид H_2CrO_4 , $H_2Cr_2O_7$ Кислоты.

Ослабление основных свойств

Усиление кислотных свойств

КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА ХРОМАТ ИОН

С солями бария хроматы образуют хромат бария - жёлтого цвета осадок

$$\operatorname{CrO}_4^{2-} + \operatorname{Ba}^{2+} = \operatorname{Ba}\operatorname{CrO}_4^{2-} \downarrow$$
. желтый



КАЧЕТСВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА ХРОМАТ ИОН

С солями серебра хроматы образуют хромат серебра – осадок кирпичного цвета

$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 \rightarrow Ag_2CrO_4 \downarrow + 2KNO_3$$

