Министерство образования и науки РФ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

«Новгородский государственный университет

имени Ярослава Мудрого»

Институт сельского хозяйства и природных ресурсов

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

**МАРГАНЕЦ**

***Методические указания к лабораторной работе***

Великий Новгород

2012

Марганец. Методические указания к лабораторной работе / Составители: В.П. Кузьмичёва, Е.А. Пчёлина – НовГУ, Великий Новгород, 2012 г. – 11 с.

Методические указания предназначены для изучения дисциплины «Неорганическая химия»

**СОДЕРЖАНИЕ**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| ВВЕДЕНИЕ | | 4 |
| 1 | ЦЕЛЬ РАБОТЫ | 4 |
| 2 | ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ | 4 |
|  | 2.1 Марганец | 4 |
|  | 2.2 Соединения марганца (II) | 5 |
|  | 2.3 Соединения марганца (III) | 5 |
|  | 2.4 Соединения марганца (IV) | 6 |
|  | 2.5 Соединения марганца (VI) | 7 |
|  | 2.6 Соединения марганца (VII) | 8 |
| 3 | ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ | 8 |
| 4 | ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ | 9 |
|  | 4.1 Соединения марганца (II) | 9 |
|  | 4.2 Соединения марганца (IV) | 9 |
|  | 4.3 Соединения марганца (VI) | 9 |
|  | 4.4 Соединения марганца (VII) | 10 |
| 5 | ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА | 10 |
| 6 | ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ | 10 |
| ЛИТЕРАТУРА | | 11 |

**ВВЕДЕНИЕ**

Марганец относятся к переходным элементам. Особенности переходных элементов определяются, прежде всего, электронным строением их атомов, во внешнем электронном слое которых содержатся, как правило два s-электрона. Невысокие значения энергии ионизации этих атомов указывают на сравнительно слабую связь внешних электронов с ядром. Именно поэтому переходные элементы в образуемых ими соединениях имеют положительную степень окисления и выступают в качестве характерных металлов, проявляя тем самым сходство с металлами главных подгрупп.

**1 ЦЕЛЬ РАБОТЫ**

Изучить способы получения и свойства соединений марганца.

**2 ОСНОВНЫЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ**

**2.1 Марганец**

Марганец (порядковый номер 25) принадлежит к элементам побочной подгруппы седьмой группы периодической системы. Конфигурация его валентных подуровней выражается формулой 3ds 4s2. Обладая семью валентными электронами, марганец может проявлять различные степени окисления: +2, +3, +4, +6, +7, которым соответствуют оксиды Mn2+O, Мn3+2O3, Mn4+O2, Mn6+O3, Mn7+2O7. Марганцовистый ангидрид MnO3 в виде индивидуального соединения не выделен.

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

усиление основных свойств

Mn(OH)2, Mn(OH)3, Mn(OH)4 H2MnO4, HMnO4

усиление кислотных свойств

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 взаимордействуют с ним. При этом серная кислота восстанавливается, в основном, до диоксида серы, а главным продуктом восстановления азотной кислоты является диоксид азота.

Порошковообразный 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.

**2.2 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 буреет вследствие взаимодействия с кислородом, практически протекающего по уравнению:

2Mn(OH)2+ O2=Mn2O3+2H2O

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:

3MnSO4+2KClO3+12KOH при сплавлении 3K2MnO4+2KCl+3K2SO4+6H2O

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

2MnSO4 + 5PbO2+6HNO3=2HMnO4+3Pb(NO3)2+2PbSO4+2H2O

**2.3 Соединения марганца (III)**

Черный триоксид марганца Mn2O3 существует в двух изомерных формах:

O

О=Mn-O-Mn=O и Mn Mn =O

O

Первая из них может быть получена в лаборатории покаливанием 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.

**2.4 Соединения марганца (IV)**

Диоксид марганца MnO2 – наиболее устойчивый при обычных условиях оксид марганца. Он, как и отвечающий ему гидроксид Mn(OH)4 , практически нерастворим в воде.

Диоксид марганца MnO2 , 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:

MnO2 + 4HCl = MnCl2 + Cl2 + 2H2O

В щелочной же среде (особенно при сплавлении со щелочами) в присутствии окислителей марганец (IV)окисляется до марганца (VI), образуя темно-зеленые соли марганцовистой кислоты H2MnO4 (манганаты):

3MnO2+KClO3+6KOH=3K2MnO4+KCl+3H2O

2MnO2+O2+4KOH=2K2MnO4+2H2O

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 Mn3O4, который следует рассматривать как соль марганца (II) и ортомарганцеватистой кислоты (H4MnO4):

O O

Mn Mn Mn

O O

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. При действии на диоксид марганца неокисляющих кислот нельзя получить соли марганца (IV). Даже серная кислота, в отличие от HCl, не проявляющая свойств восстановителя, всё же при взаимодействии с MnO2 понижает степень окисления марганца (H2O – восстановитель в среде серной кислоты):

2MnO2 + 2H2SO4=2MnSO4+O2↑+2H2O

(φ0MnO2/Mn2+ =1,23 В; φ0O2/H2O=1,23-0,059рН).

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

**2.5 Соединения марганца (VI)**

Оксид марганца в составе MnO3 в свободном состоянии не выделен. Отвечающий ему гидроксид Н2MnO4 проявляет свойства кислоты (марганцовистая кислота). Соли этой кислоты - манганаты – получаются, как указано выше, окислением соединений марганца (II) 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:

3H2MnO4=MnO2+2HMnO4+2H2O

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

3K2MnO4 +3H2SO4=2HMnO4+MnO2+3K2SO4+2H2O

Гидролиз манганатов также сопровождается их диспропорционированием:

3K2MnO4 +2H2O= MnO2+2KMnO4+6KOH

Именно поэтому щелочные растворы магнатов при разбавлении их водой образуют перманганаты и выпадающий в осадок диоксид марганца MnO2. 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 (II). Однако под действием сильных окислителей они могут быть окислены до степени окисления +7, например:

2K2MnO4 + Br2=2KMnO4+2KBr

**2.6 Соединения марганца (VII)**

Марганцовый ангидрид – Mn2O7  - темно-зеленая маслянистая жидкость, которая образуется при действии концентрированной серной кислоты на перманганат калия. Mn2O7 крайне неустойчив и при слабом нагревании или при ударе взрывается с образованием оксида марганца (IV) и кислорода. Mn2O7 очень сильный окислитель. Например, этиловый спирт и другие органические вещества при соприкосновении с ним воспламеняются.

НMnО4 – 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 (II) , в нейтральной и слабо щелочной – до диоксида марганца, а в сильно щелочной – до манганатов:

в кислой среде: MnO4- +5+8H+ =Mn2++4H2O

в нейтральной среде: MnO4- +3+2Н2О=MnO2+4OH-

в щелочной среде: MnO4- + = MnO42-

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

3MnSO4 +2KMnO4+2H2O=5MnO2+K2SO4+2H2SO4

Перманганат калия термически неустойчив: при нагревании выше 2400 он разлагается по схеме:

2KMnO4 =K2MnO4+MnO2+O2↑

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:

4KMnO4 +4KOH=4K2MnO4 +O2 +2H2O

**3 ТРЕБОВАНИЯ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ**

Следует аккуратно работать с реактивами: внимательно читать этикетки, держать склянки с растворами закрытыми, не путать пробки, не выливать обратно в склянки неиспользованные растворы реактивов. Строго соблюдать рекомендации по проведению опытов.

Опыты с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить только в вытяжном шкафу. Остатки кислот и щелочей сливать в специальную емкость.

При нагревании растворов в пробирке пользоваться держателем и всегда держать пробирку так, чтобы её отверстие было направлено в сторону от работающего и его соседей по рабочему столу.

**4 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

**4.1 Соединения марганца (II)**

**Опыт 1**

*Дигидроксид марганца и его свойства*

Взяв в качестве исходного вещества раствор соли Mn2+, 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.

**Опыт 2**

*Получение сульфида марганца и его окисление на воздухе*

К раствору соли Mn2+ прилить раствор сульфида аммония (сульфида натрия). Обратить 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.

**4.2 Соединения марганца (IV)**

**Опыт 1**

*Окислительные свойства MnO2*

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

**Опыт 2**

*Восстановительные свойства MnO2*

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?

**4.3 Соединения марганца(VI)**

**Опыт 1**

*Влияние среды на устойчивость манганата калия*

Сплав, полученный в опыте 2 (4.2), 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.

**Опыт 2**

*Получение манганата калия*

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).

**4.4 Соединения марганца (VII)**

В две пробирки налить раствор перманганата калия и подкислить его серной кислотой. В одну пробирку прилить раствор сульфата железа (II), в другую – сульфита натрия. То же проделать с нейтральным и сильно щелочным растворами перманганата калия. Написать уравнения реакций. Сделать вывод о влиянии реакции среды на характер восстановления перманганата.

**5 ТРЕБОВАНИЯ К СОДЕРЖАНИЮ И ОФОРМЛЕНИЮ ОТЧЕТА**

Отчет должен быть оформлен в соответствии с общими требованиями к текстовым документам (СТО 1.701-2010).

По каждому опыту необходимо описать наблюдаемые явления и сделать теоретическое объяснение в выводе.

Уравнения реакций должны быть составлены в молекулярном и ионном виде (коэффициенты в уравнениях ОВР расставляйте с помощью метода ионно-электронного баланса).

**6 ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ**

1. Как изменяются кислотно-основные свойства оксидов и гидроксидов от Mn 2+  до Mn7+?

2. Напишите уравнения химических реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) Mn+F2→ | 7) MnO2+H2SO4конц→ |
| 2) Mn+HCl→ | 8) MnO2+KClO3+KOH→ |
| 3) Mn+HNO3→ | 9) MnO2+K2SO3+H2SO4→ |
| 4) MnCl2+NaOH+Br2→ | 10) K2MnO4+CH3COOH→ |
| 5) MnS+O2+H2O→ | 11) K2MnO4+Cl2+KOH→ |
| 6) Mn(NO3)2+NaBiO3+HNO3→ |  |

3. Устойчивы ли водные растворы KMnO4 при длительном хранении? Дайте обоснованное объяснение.

4. Допишите уравнения химических реакций:

|  |  |
| --- | --- |
| 1) KMnO4+MnSO4+H2O→ | 4) MnO3F+H2O→ |
| 2) KMnO4+K2S+H2SO4→  3) MnSO4+PbO2+H2SO4→ | t0C  5) NaMnO4+NaOHконц→ |
|  | 6) KMnO4+H2SO4конц→ |

5. Взаимодействие пиролюзита с избытком хлористого аммония при 7000С можно использовать для получения безводного хлорида марганца (II). Напишите уравнения реакции.

6. При кипячении суспензии оксида марганца (IV) в концентрированной соляной кислоте с добавленным в неё диоксидом свинца раствор окрашивается в фиолетово-красный цвет. Напишите уравнение реакции.

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Ахметов, Н.С.  Общая и неорганическая химия: Учеб.для вузов / Н. С. Ахметов. - 7-е изд.,стер. - М.: Высшая школа, 2008. – 742 с.
2. Ахметов, Н.С.  Лабораторные и семинарские занятия по общей и неорганической химии: Учеб.пособие для студентов ун-тов,хим.-технол.и пед.вузов / Н. С. Ахметов, М. К. Азизова, Л. И. Бадыгин. - 5-е изд.,испр. - М.: Высшая школа, 2003(2002). – 366 с.
3. Гельфман, М.И. Неорганическая химия: Учеб.для вузов / М. И. Гельфман, В. П. Юстратов. - 2-е изд.,стер. - СПб.: Лань, 2009. – 527 с.
4. Практикум по неорганической химии: Учебное пособие для студ. высш. уч. заведений / В.А. Алешин, К.М. Дунаев, А.И. Жиров и др; под ред. Ю.Д. Третьякова.- М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 384 с.