

PREDMET: ODABRANA POGLAVLJA IZ HEMIJE za studente IV semestra rudarskog odseka
Profesor dr Aleksandra Kostić-Pulek

Predavanje br. VIII: ELEMENTI SPOREDNIH PODGRUPA PERIODNOG SISTEMA ELEMENATA (B GRUPA)-PRELAZNI METALI

Sadržaj časa:

1. Najznačajnije osobine i najznačajnija jedinjenja nekih elemenata VIB grupe (Cr)
2. Najznačajnije osobine i najznačajnija jedinjenja nekih elemenata VIIB grupe (Mn)
3. Uvežbavanje gradiva za test broj III

1. Najznačajnije osobine i najznačajnija jedinjenja hroma (Cr)

Elementi VIB grupe periodnog sistema su **hrom (Cr)**, **molibden (Mo)**, **wolfram (W)** i **raderfordijum (Rf)**.

a) nalaženje hroma u prirodi

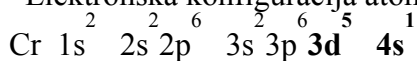
Po mestu nalaženja hrom je **litofilni** element i u litosferi je prisutan u sastavu različitih minerala. Sadržaj hroma u litosferi je $3 \cdot 10^{-2}$ % mas. Njegov najznačajniji mineral je **hromit**- $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$. Pored njega hrom se javlja i u obliku minerala **uvarovita** i $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ i **krokita** PbCrO_4 . Ima ga i u **vodama u prirodi** (morska voda sadrži $3 \cdot 10^{-4}$ % mas hroma) i u **živim organizmima**.

b) fizičke osobine hroma

Hrom je metal **srebrnasto-bele boje** sa plavkastom nijansom koja se može polirati do visokog sjaja i sa prostorno centriranom kubnom kristalnom rešetkom. Spada u **teško topljive metale** ($T_t = 1860^\circ \text{C}$) i ovako visoka temperatura topljena posledica je postojanja veoma jake hemijske veze u njegovoj kristalnoj rešetki koja se ostvaruje preko velikog broja valentnih elektrona (s-elektrona iz poslednjeg i d-elektrona iz predposlednjeg) nivoa. Spada u **teške metale** (gustina 7.2g/cm^3) **velike tvrdoće**.

c) hemijske osobine hroma

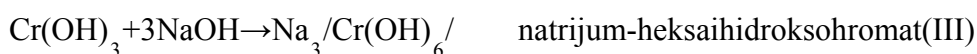
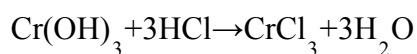
Elektronska konfiguracija atoma hroma je:



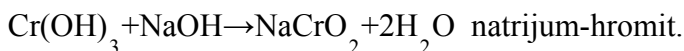
Ona pokazuje da hrom ima **6 valentnih elektrona** (5 d i 1 s-elektron) zbog čega je njegov **maksimalan oksidacioni broj +6**. Angažovanjem manjeg broja valentnih elektrona za ostvarivanje hemijske veze hrom gradi jedinjenja sa **oksidacionim**

brojevima +2,+3,+4 i +5 .Značajna jedinjenja hroma su sa oksidacionim brojem +2,+3 i +6 a **najstabilnija jedinjenja** su sa oksidacionim brojem +3.

Na **sobnoj temperaturi hrom je dosta inertan** što je posledica stvaranja **kompaktne oksidne opne** na njegovoj površini.Zbog postojanja ove opne hrom je ,na običnoj temperaturi,**postojan na dejstvo i vode i vazduha.Pri zagrevanju** njegova **reaktivnost raste** i on reaguje sa mnogim supstancama.Sa halogenim elementima daje **halogenide** različitog sastava ($\text{CrF}_2, \text{CrCl}_2, \text{CrJ}_2, \text{CrCl}_3$ itd.).Na povišenoj temperaturi reaguje sa kiseonikom dajući **hrom(III)-oksid- Cr_2O_3** koji je **amfoteran i u vodi nerastvoran**.Indirektnim putem daje i druge okside:**hrom(II)-oksid** – CrO koji spada u **bazne i u vodi nerastvorne okside** i **hrom(VI)-oksid** – CrO_3 . koji spada u **kisele i u vodi rastvorne okside**.Reakcijom soli hroma i baze dobijaju se hidroksidi hroma:**hrom(II)-hidroksid** - Cr(OH)_2 i koji je baznih i **hrom (III)-hidroksid** - Cr(OH)_3 koji je **amfoternih karakteristika** (rastvara se u kiselinama i u bazama):

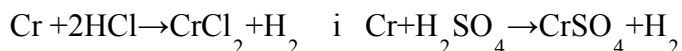


Pri alkalnom topljenju (reakcijom u čvrstoj fazi) nastaju soli metahromaste kiseline – metahromiti za koje je uobičajeno da se nazivaju hromiti (ne metahromiti):



Na povišenoj temperaturi hrom reaguje sa:sumporom dajući **sulfide** ,fosforom dajući **fosfide**,azotom dajući **nitride**,ugljenikom dajući **karbide** i nastala jedinjenja su promenljivog sastava($\text{Cr}_3\text{P}, \text{CrP}, \text{CrN}, \text{Cr}_2\text{N}, \text{Cr}_2\text{C}, \text{CrS}, \text{Cr}_2\text{S}_3$ itd.).

Rastvara se polako ,na običnoj temperaturi, u razblaženim rastvorima kiselina čiji anjoni nemaju oksidaciona svojstva :



Brzina rastvaranja hroma u ovim kiselinama raste na povišenoj temperaturi.Hrom se ne rastvara u azotnoj kiselini zbog stvaranja sloja kompaktnog i u vodi nerastvornog oksida na njegovoj površini.Zbog toga se hrom koristi kao prevlaka na drugim metalima da bi se oni zaštitili od korozije a i da bi dobili dekorativni izgled (hromiranje).

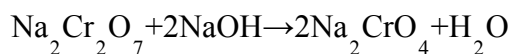
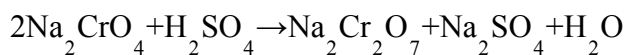
U svom **najstabilnijem oksidacionom stanju,+3**,hrom postoji u obliku **katjona** soli kiseoničnih kiselina ($\text{Cr(NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}, \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ itd.) i dvojnim solima-stipsama opšte formule $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}, \text{NH}_4^+$).U vodenim rastvorima ovih soli hroma postoji **hidratizani jon hroma Cr^{3+}** koji je **zelene ili ljubičaste boje** u zavisnosti od **broja molekula vode** u nastalom hidratu. U ovom oksidacionom stanju

hrom može da bude u sastavu i **anjona** soli kiselina hroma, **hromita** (npr NaCrO_2 i KCrO_2).

U **oksidacionom stanju +6** hrom ulazi i u sastav kiselina hroma i njihovih soli. Kisljine hroma sa ovim oksidacionim stanjem nastaju rastvaranjem kiselog oksida CrO_3 u vodi i njihov se sastav moze prikazati opštom formulom $\text{H}_2\text{Cr}_n\text{O}_{3n+1}$ (n=1,2,3 i 4). Najznačajnije kisljine hroma su: **hromna**- H_2CrO_4 u kojoj je n=1 (**jaka dvoprotonska kisljina**) koja daje soli **hromate** i **hidrogenhromate** i **dihromna**- $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (**još jača dvoprotonska kisljina**) u kojoj je n=2 koja daje soli **dihromate** i **hidrogenhidromate**. Nastajanje ovih kiselina se može prikazati jednačinama reakcija:



Većina **hromata** je **nerastvorna u vodi** (izuzetak hromati alkalnih metala) i zato ih ima u litosferi. U **čvrstom stanju hromati su žute boje**. **Vodeni rastvori rastvorljivih hromata** su takodje **žute boje** i ova boja potiče od hromatnog jona CrO_4^{2-} . **Većina dihromata** u **čvrstom stanju** a i **vodeni rastvoru** rastvornih dihromata, ima **narandžasto-crvenu boju** koja potiče od **dihromatnog jona** $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Hromati u kiselj sredini prelaze u dihhromate a dihhromati u baznoj sredini prelaze u hromate:



Hrom gradi **kompleksna jedinjenja sa koordinacionim brojem +4 i 6**:
 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{Br}_2]$, $[\text{K}_2\text{CrCl}_4]$, $[\text{K}_4\text{Cr}(\text{CN})_6]$, $[\text{K}_2\text{CrF}_4]$, $[\text{K}_3\text{CrF}_6]$,
 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3]$, $[\text{K}_3\text{Cr}(\text{CN})_6]$ / itd.

Jedinjena hroma su veoma otrovna.

2. Najznačajnije osobine i najznačajnija jedinjenja mangana (Mn)

Elementi VIIB grupe periodnog sistema elemenata su: **mangan (Mn)**, **tehnecijum (Tc)**, **renijum (Re)** i **borijum (Bh)**.

a) nalaženje mangana u prirodi

Prema mestu nalaženja u prirodi mangan spada u **litofilne** i **hidrofilne** elemente. U litosferi je u sastavu različitih minerala prilično rasprostranjen (0,1% mas.). Najrasprostranjeniji su **oksidni minerali** mangana i to pre svih mineral **piroluzit**- MnO_2 a potom minerali **kurnakit** Mn_2O_3 i **manganit** $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Mangan se javlja i u sastavu: silikatnog minerala **braunita** $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$, karbonatnog minerala **rodohrozita** MnCO_3 i drugih minerala.. U **morskoj vodi** ga ima $2 \cdot 10^{-3}$

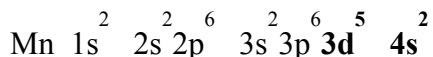
mas.%.Mangan ulazi u sastav **živih organizama**

b)fizičke osobine mangana

Metal **srebrnasto-bele boje**.Javlja se u obliku **četiri alotropske modifikacije** koje,na p_{at} ,postoje u različitim intervalima temperature i koje jedna u drugu prelaze na sledećim temperaturama : α - Mn (prostorno centrirana kubna rešetka- gustine $7,44\text{g/cm}^3$) u β -Mn (takodje prostorno centrirana kubna rešetka-gustine $7,29\text{g/cm}^3$) na 710°C , β -Mn u γ -Mn (površinski centrirana kubna rešetka-gustine $6,37\text{g/cm}^3$) na temperaturi 1090°C , γ -Mn u δ -Mn (prostorno centrirana kubna rešetka-gustine $6,28\text{g/cm}^3$)na temperaturi 1137°C .Spada u **tvrde i teško topljive** metale ($T_t=1245^\circ\text{C}$) i visoka temperatura topljenja posledica je jake hemijske veze u njihovoj kristalnoj rešetki koja se ostvaruje s elektronima spoljasnijeg i d-elektronima predposlednjeg enegetskog nivoa.Po izgledu je sličan gvoždju ali je od njega tvrdji i krtiji.

c)hemijske osobine mangana

Elektronska konfiguracija atoma mangana je:



Ona pokazuje da mangan ima **7 valentnih elektrona** (2 s i 5 d-elektrona) čijim angažovanjem postiže **maksimalno oksidaciono stanje +7**.Jonizacioni potencijali mangana ,od I-VII su:7,43;15,64;33,7;51,2;72,4;95,3 i $119,2\text{eV}$ a njegov koeficijent elektronegativnosti je 1,5 .Angažovanjem manjeg broja elektrona mangan postiže **oksidaciona stanja +2,+3,+4,+5 i +6**.**Stabilna jedinjenja** mangana su sa oksidacionim stanjem **+2,+4 i +7**.

Mangan je na **sobnoj temperaturi** zbog obrazovanja kompaktne oksidne opne na njegovoj površini **dosta postojan**.Sa povećanjem temperature njegova reaktivnost raste.Sa vodonikom ne gradi jedinjenja.Sa halogenim elementima reaguje direktno i daje ,u vodi dobro rastvorna ,jonska jedinjenja **halogenide** MnX_2 (izuzetak u vodi malo rastvoran MnF_2) a indirektnim putem daje i MnF_3 (mangan(III)-fluorid)i MnF_4 (mangan(IV)-fluorid).Mangan ne daje halogenide sa visim oksidacionim stanjem.

Pri **zagrevanju** mangan reaguje sa kiseonikom i daje **oksidi**: MnO **mangan(II)-oksid**, Mn_2O_3 **mangan(III)-oksid**, MnO_2 **mangan(IV)-oksid** i Mn_2O_7 (**mangan(VII)-oksid**).Oksidima mangana sa porastom oksidacionog broja opada bazni a raste kiseli karakter: **MnO i Mn_2O_3 su bazni, MnO_2 je amfoterni a Mn_2O_7 je kiseli oksid**.Svi osim zadnjeg su u vodi nerastvorni i u litosferi prisutni kao minerali. Mn_2O_7 je **anhidrid permanganove kiseline**(HMnO_4) koja spada u **jake,jednoprotonske kiseline,dobro rastvorne u vodi** i u vodenom rastvoru postoji do koncentracije 20%.U slobodnom stanju ova kiselina nije dobijena.

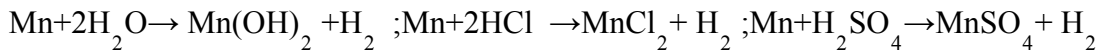
Hidroksidi mangana se dobijaju reakcijom izmedju njegovih soli i baza i to su :

$\text{Mn}(\text{OH})_2$ –**mangan(II)-hidroksid**, $\text{Mn}(\text{OH})_3$ i **mangan(III)-hidroksid** i $\text{Mn}(\text{OH})_4$ **mangan(IV)-hidroksid**. Prva dva hidroksida spadaju u **bazne** treći spada u **amfoterne hidrokside**.

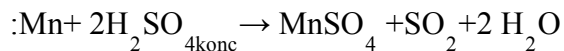


Mangan na povišenoj temperaturi reaguje sa sumporom dajući **sulfid** i **disulfid** (MnS , MnS_2), sa **azotom** dajući **nitride** (MnN , Mn_4N , Mn_3N_2), sa **fosforom** dajući **fosfide** (MnP , MnP_3 , Mn_2P , Mn_3P), sa ugljenikom dajući **karbide** (Mn_3C , Mn_5C_2 , Mn_7C_3)

Mangan može da reaguje sa **vodenom parom** i sa **razblaženim kiselinama**:



Rastvara se u **koncentrovanoj sumpornoj kiselini** pri zagrevanju



i u razblaženoj azotnoj kiselini:



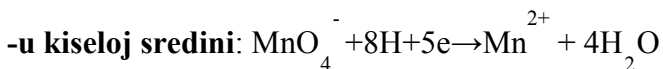
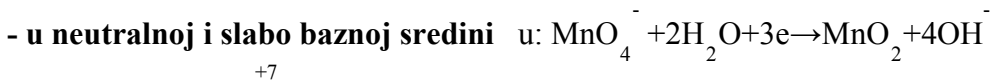
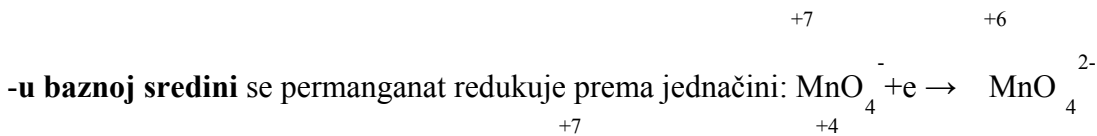
Mangan sa oksidacionim **brojem +2** gradi mnoge **stabilne soli kiseoničnih kiselina** koje su većinom **dobro rastvorne u vodi** i iz vodenog rastvora se izdvajaju u obliku ²⁺ kristalohidrata npr. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i dr. U **vodenom rastvoru je Mn jon hidratisan**, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, i ima bledo ružičastu boju. **Nerastvorne soli** mangana sa ovim oksidacionim brojem su **karbonati i fosfati**: MnCO_3 i $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2$.

Soli mangana sa oksidacionim **brojem +3** su **nepostojane**.

U oksidacionom **stanju +4** mangan gradi **soli kiseoničnih kiselina u kojima je katjon** (to su **nestabilna jedinjenja**-npr. $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$) ili ulazi u **sastav anjona soli-manganita** (npr. K_2MnO_3 kalijum-manganit, BaMnO_3 barijum-manganit).

U **oksidacionom stanju +5** mangan se nalazi u sastavu **anjona soli-manganata** (npr. K_3MnO_4 –kalijum-manganata(V)). **Isti naziv** imaju i soli mangana sa oksidacionim **brojem +6** (npr. K_2MnO_4 kalijum-manganat(VI)).

Soli u kojima mangan ulazi u **sastav anjona** i ima **oksidacioni broj +7 su permanganati** i predstavljaju važna jedinjenja mangana, npr. KMnO_4 –kalijum-permanganat. Vodeni rastvori permanganata su ljubičasto obojeni i ljubičasta boja potiče od permanganatnog jona (MnO_4^-). **Permanganati su jaka oksidaciona sredstva**, posebno kalijum-permanganat. U zavisnosti od pH sredine u kojoj se reakcija odigrava produkti oksidacionog dejstva permanganata su različitog sastava:



Mangan gradi **kompleksna jedinjenja sa oksidacionim brojevima: +2, +3, +4 i +7.** Kompleksna joni koji sadrže mangan sa oksidacionim brojem +2 su karakteristični za ovaj element: MnF_6^{4-} , MnCl_4^{2-} , MnBr_4^{2-} , MnJ_4^{2-} , Mn(CN)_4^{4-} , Mn(CNS)_6^{4-} , MnCl_5^{2-} , Mn(CN)_6^{2-} , MnF_6^{2-} , MnCl_6^{2-} . Pored njih mangan gradi kompleksne jone u kojima ima i druge oksidacione brojeve: MnCl_5^{2-} , Mn(CN)_6^{3-} , MnF_6^{2-} , MnCl_6^{2-} itd.

Pitanja

1. Napisati elektronsku konfiguraciju hroma i označiti koji elektroni su valentni elektroni. Koja oksidaciona stanja ima hrom u svojim jedinjenjima i koje oksidaciono stanje je najstabilnije?
2. Napisati formule i nazive oksida hroma i navesti kakve su kiseljo-bazne karakteristike i rastvorljivost u vodi svakog od njih.
3. Napisati formule i nazive hidroksida hroma, navesti kakve su njihove osobine (amfoterni, bazni) i rastvorljivost u vodi.
4. Napisati formule i nazive kiselina hroma i prikazati njihovu elektrolitičku disocijaciju.
5. Napisati formule kalijum-hromata i kalijum-dihromata I prikazati njihovu elektrolitičku disocijaciju.
6. Na čemu je zasnovana upotreba hroma za zaštitu metala (hromiranje) od korozije?
7. Napisati nazive sledećih kompleksnih jedinjenja hroma: $\text{Cr(NH}_3)_4\text{Cl}_2$, $\text{Cr(NH}_3)_4\text{Br}_2$, K_2CrCl_4 , $\text{K}_4\text{Cr(CN)}_6$, KCrF_4 , K_3CrF_6 , $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6\text{Cl}_3$.
8. Napisati elektronsku konfiguraciju atoma mangana i označiti koji elektroni su valentni elektroni. Koja oksidaciona stanja ima mangan u svojim jedinjenjima? Dati po jedan primer (formulu i naziv) jedinjenja za svako oksidaciono stanje.
9. Napisati formule i nazive oksida mangana i navesti kakve su kiseljo-bazne karakteristike i rastvorljivost u vodi svakog od njih.
10. Napisati formule i nazive hidroksida mangana i navesti kakve su njihove kiseljo-bazne osobine.
11. Napisati formulu kalijum-permanganata i prikazati njegovu elektrolitičku disocijaciju. Da li je ovo jedinjenje oksidaciono ili redukciono sredstvo?
12. Do kog oksidacionog stanja se mangan iz permanganatnog jona redukuje u: a) baznoj, b) neutralnoj i c) kiseljoj sredini?
13. Napisati nazive sledećih kompleksnih jona mangana:

