



كلية العلوم

القسم :الكيمياء

السنة : الثالثة

المادة : كيمياء لا عضوية ٣

المحاضرة : الثالثة /عملي/

{{ مكتبة A to Z }}

مكتبة A to Z : Facebook Group

كلية العلوم ، كلية الصيدلة ، الهندسة التقنية

يمكنكم طلب المحاضرات برسالة نصية (SMS) أو عبر (What's app-Telegram) على الرقم 0931497960



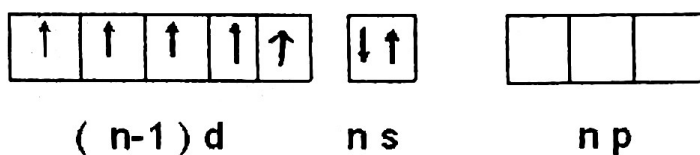
## الفصل السابع

### عناصر الفصيلة السابعة VIIB

#### فصيلة المنغنيز

#### 7-1- مقدمة :

تحتوي هذه الفصيلة العناصر التالية : المنغنيز Mn ، التكنسيوم Tc و الرينيوم Re ،  
و لها التركيب الإلكتروني :  $(n-1) d^5 ns^2$  .



تتميز عناصر هذه الفصيلة بالخواص التالية :

	<sup>25</sup> Mn	<sup>45</sup> Tc	<sup>75</sup> Re
الوزن الذري	54.93	99	186.2
الإلكترونات التكافؤية	3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>	4d <sup>5</sup> 5ds <sup>2</sup>	5d <sup>5</sup> ds <sup>2</sup>
نصف القطر الذري	1.30	1.36	1.73
نصف القطر الشاردي Mn <sup>7+</sup>	0.46	0.56	0.56
درجة الانصهار	1244	2200	3180

المنغنيز و أقرانه بالمقارنة مع العناصر P تشكل روابط على حساب الطبقة الإلكترونية الخارجية و الطبقة الإلكترونية ما قبل الخارجية d (n-1) , ns , np .  
درجات الأكسدة المميزة للمنغنيز هي : +7 , +4 , +2 الموافقة للتركيب الإلكتروني :  $d^0$  ,  $d^3$  ,  $d^5$  .

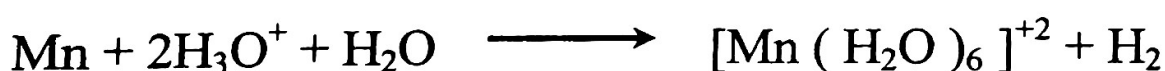
يوجد للمنغنيز مركبات بدرجات الأكسدة : +6 , +5 , +3 , +3 , 0 . أما التكنسيوم و الرينيوم فإن درجة الأكسدة العليا الثابتة (+7) .

الأعداد التساندية المميزة للمنغنيز في مركباته هي ( 6 , 4 ) أما التكنسيوم و الرينيوم فيأخذا أعداد التساند ( 9 , 8 , 7 ) .

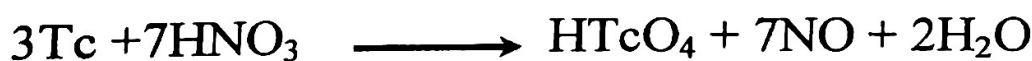
تتناقص الفعالية الكيميائية للمواد البسيطة من المنغنيز حتى الرينيوم ، ففي السلسلة الكهروكيميائية يتوضع المنغنيز فوق الهيدروجين أما التكنسيوم و الرينيوم فيقعان تحت الهيدروجين .

ينحل المنغنيز بفعالية في حمض الكبريت و حمض كلور الماء الممددين ، أما التكنسيوم و الرينيوم فينحلان في حمض الآزوت فقط .

عند تفاعل المنغنيز مع الحموض الممددة تتشكل الشرجية  $[Mn (H_2O)_6]^{+2}$  نظراً لثبات درجة الأكسدة +2 له :



أما التكنسيوم و الرينيوم فيشكلان مع حمض الآزوت الشرسبة الموافقة :



يتأكسد المنغنيز بسهولة نظراً لفعاليته العالية خاصة عندما يكون على شكل مسحوق وكذلك عند التسخين بوجود الأكسجين أو الكبريت أو الهالوجينات .

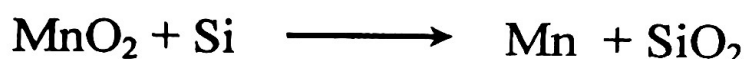
و المنغنيز ثابت في الهواء وذلك لتشكل طبقة من الأكسيد تمنع استمرار التفاعل.

أيضاً عند معالجة المنغنيز بحمض الآزوت البارد تتشكل طبقة كتيمة تقي المعدن،

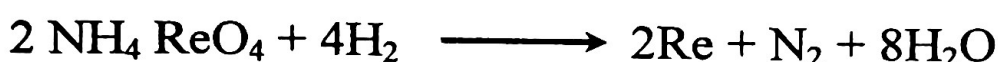
أما التكنسيوم و الرينيوم فلا تتفاعل مع أشباه المعادن إلا بالتسخين الشديد ، ففي درجة الحرارة  $400^{\circ}\text{C}$  يحترقان في جو من الأكسجين مشكلين الأكاسيد :

$\text{Re}_2\text{O}_7$  و  $\text{Te}_2\text{O}_7$  .

يمكن الحصول على المنغنيز بالتحليل الكهربائي لمحلول الكبريتات المائي أو إرجاع أكسيده بالسيليسيوم :



أما الرينيوم فيتحرق من تسخين المركب  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  في جو من الهيدروجين



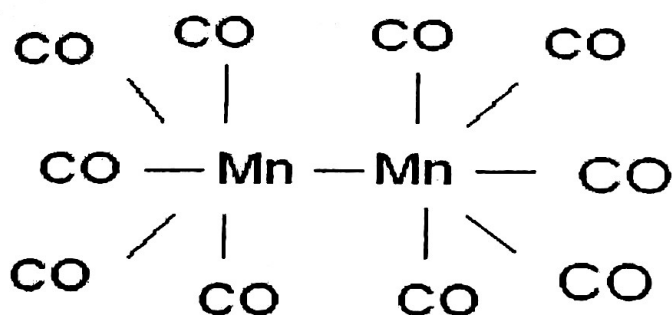
أما الحصول على التكنسيوم بكميات كبيرة فيتم عن طريق انشطار اليورانيوم ( نواتج الصناعة الذرية ) .

- مركبات المنغنيز و التكنسيوم و الرينيوم بدرجة الأكسدة ( 0 ) :

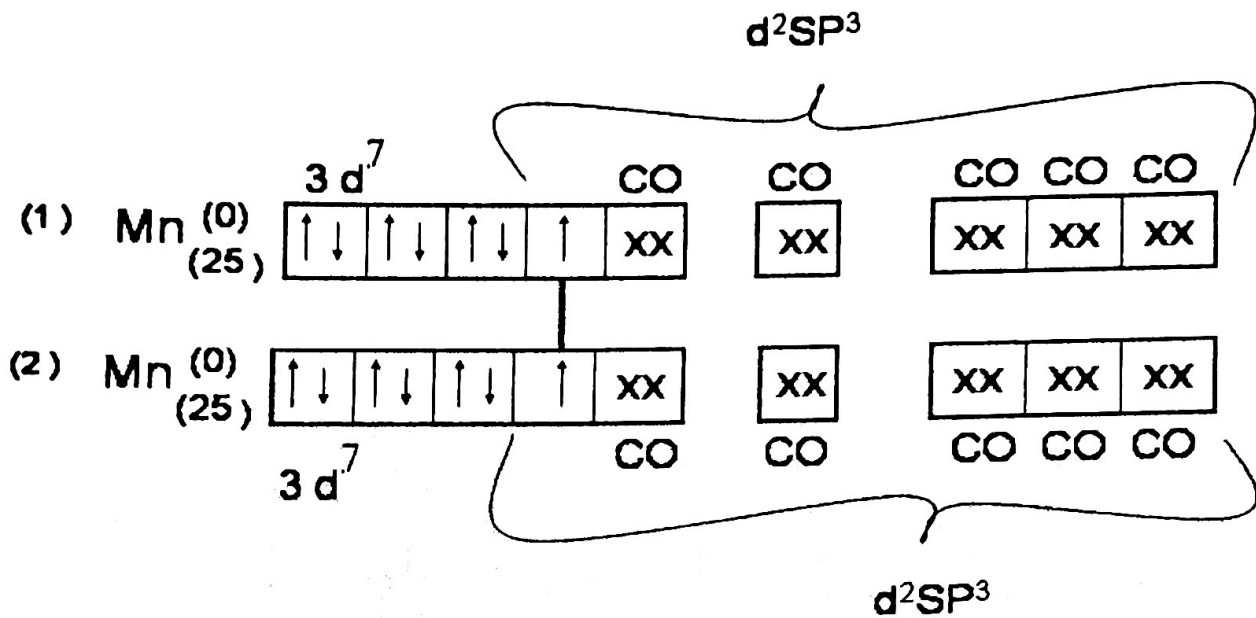
درجة الأكسدة ( 0 ) للعناصر - d تظهر في المركبات مع المرتبطات المانحة

( مانحة - 6 ) و ( مانحة  $\pi$  ) مثل CO أول أكسيد الكربون . و مركبات المعادن مع CO هي كربونيلات المعادن .

فمن أجل عناصر فصيلة المنغنيز يعرف المركب  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  الذي له التركيب التالي :



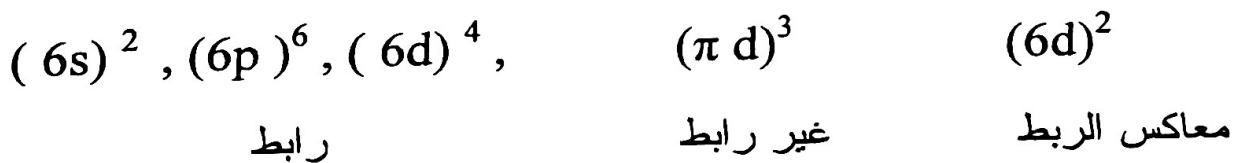
حيث تعتبر هذه المركبات ( ديامغناطيسية ) ويمكن كتابة التركيب الإلكتروني الموافق لها بدرجة الأكسدة (0) :  $Mn(0) d^7$  . حيث تدخل كل ذرة منغنيز بنمط تهجين  $d^2sp^3$  . ويحدث انتقال و تزاوج للإلكترونات كما يلي :



## - مركبات المنغنيز 0 و التكنسيوم و الرينيوم II :

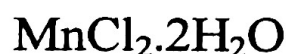
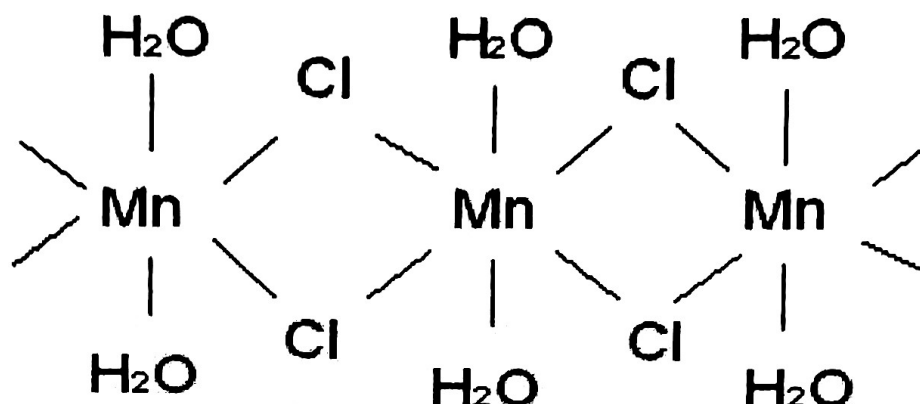
مركبات المنغنيز II تتميز بعدد تساندي ( 6 ) ثماني وجوه وهي بارامغناطيسية باستثناء سيانيداتها حيث تحوي خمسة إلكترونات فردية .

المعقدات ثمانية الوجوه المرتفعة اللف الذاتي للمنغنيز الثنائي ، تملك التركيب الإلكتروني

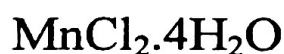
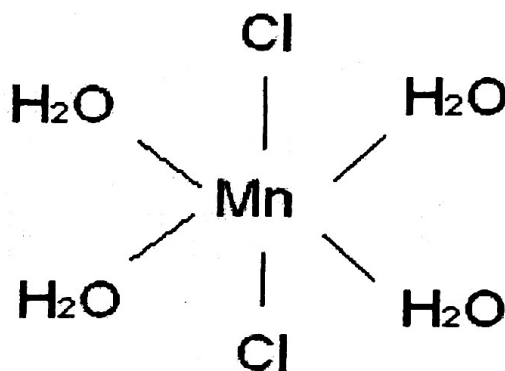


أغلبية مركبات المنغنيز II جيدة الانحلال بالماء و تشكل معقدات لها الشكل  $[Mn(H_2O)]^{+2}$  ، حيث تتحقق الإحاطة السداسية في معقدات المنغنيز II

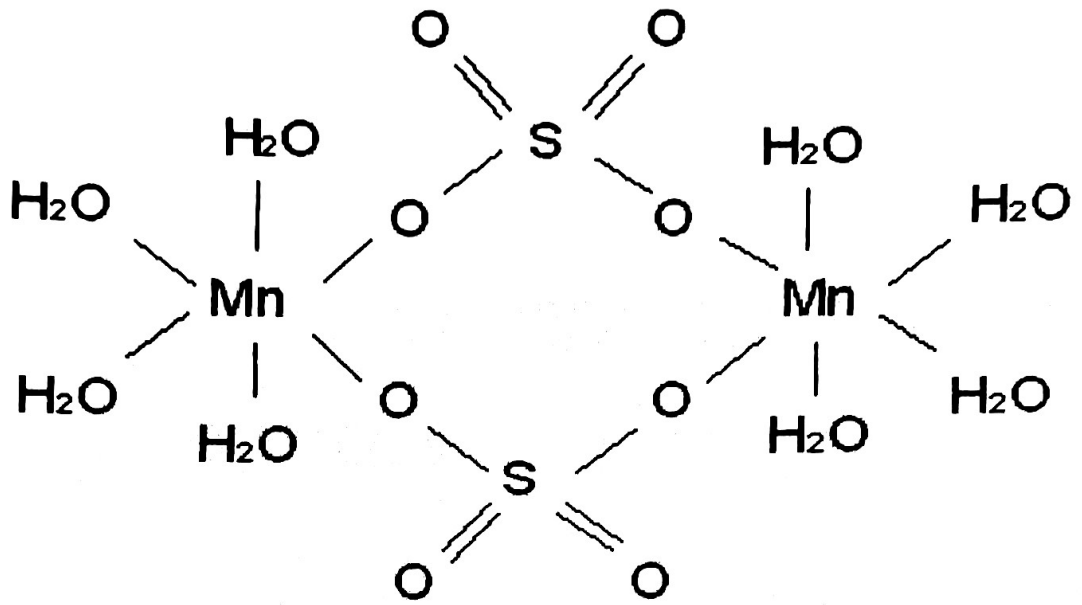
على حساب جزيئات الماء و أيضاً على حساب الشرسبات مثل :  $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  الذي يأخذ الشكل :



و أيضاً  $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  حيث يأخذ الشكل :



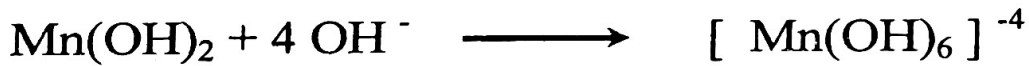
أما في المركب  $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  فإن الشاردة  $(\text{SO}_4)^{-2}$  تلعب دور جسر رابط بين شاردتي منغنيز  $(\text{Mn})^{+2}$  :



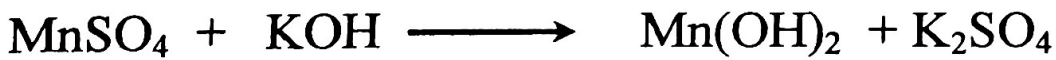
الأكسيد  $MnO$  كما الهيدروكسيد  $Mn(OH)_2$  يتفاعل بسهولة مع الحموض مشكلاً شاردة معقدة موجبة من الشكل :



أما مع القلويات فيتم التفاعل مع التسخين المستمر كما في المعادلة التالية :



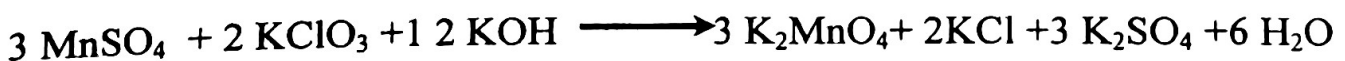
لا يتفاعل  $MnO$  مع الماء ، ويتم الحصول على الهيدروكسيد  $Mn(OH)_2$  من تفاعل الأملاح الثنائية مع القلويات :



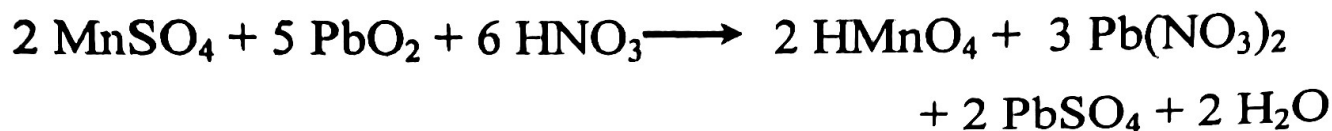
يتأكسد  $Mn(OH)_2$  بالهواء بسهولة حتى يسود الراسب :



بوجود المؤكسدات القوية في الوسط القلوي يتأكسد  $Mn^{+2}$  إلى  $Mn^{+6}$  معطياً شاردة المنغنات  $MnO_4^{-2}$  وفق المعادلة :



أما في الوسط الحمضي فتتأكسد  $Mn^{+2}$  إلى  $Mn^{+7}$  وفق المعادلة :



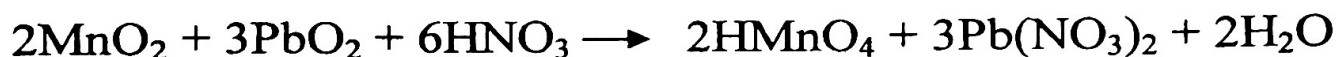
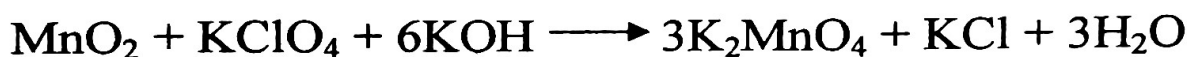
- مركبات عناصر الفصيلة IV :

ثاني أكسيد المنغنيز  $MnO_2$  مادة صلبة سوداء وهو مركب ثابت للمنغنيز و مؤكسد قوي ، يؤكسد حمض كلور الماء وفق المعادلة :



عند التسخين ينحل  $MnO_2$  ويشكل معقدات للشاردة  $Mn^{+4}$  .

عند تفاعل مركبات المنغنيز IV مع مؤكسدات أقوى تتشكل مركبات المنغنيز VI و VII مثال :



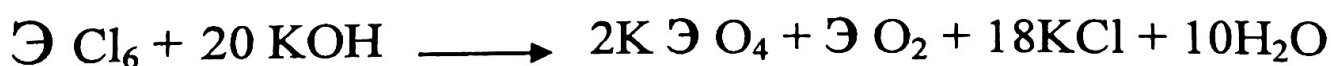
- المركبات بدرجة الأكسدة VI :

درجة الأكسدة VI للمنغنيز ثابتة في شاردة المنغنات  $MnO_4^{-2}$  وهي خضراء غامقة في المحاليل المائية ، توجد فقط في الوسط القلوي الشديد ، أما في الوسط القلوي الضعيف فتتفكك على اعتبار  $\exists$  عنصر من الفصيلة السابقة :



عند تفاعل  $\exists O_3$  و  $\exists F_6$  و  $\exists Cl_6$  مع القلويات يتشكل الملح الموافق

$\exists O_2$  مثال :



و مركبات المنغنيز مؤكسدات قوية ، و عند تأثير مؤكسدات أقوى عليها تتحول إلى البرمنغنات :

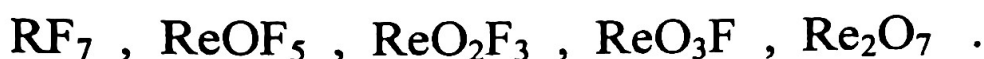




- المركبات بدرجة الأكسدة VII :

يزداد ثبات المركبات بدرجة الأكسدة VII للمغنيز و التكلسيوم و الرينيوم أثناء الانتقال من Mn ← Re .

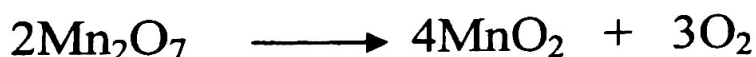
حيث يعرف من أجل المغنيز VII فقط المركبين  $\text{MnO}_2$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  أما من أجل الرينيوم فتعرف المركبات :



يتم الحصول على  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  من تأثير حمض الكبريت الكثيف على البرمنغنات وفق المعادلة :

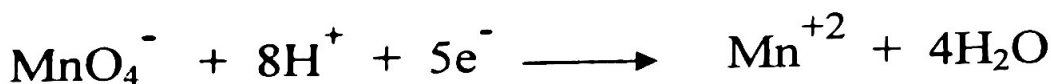


إلا أنه يتفكك مصحوباً بانفجار :

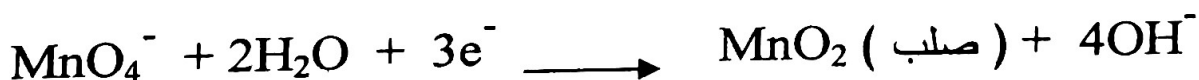


- تأثير الوسط على إرجاع البرمنغنات :

تتحول شاردة البرمنغنات في الوسط الحمضي إلى شاردة المغنيز II :



و في وسط قلوي ضعيف أو معتدل : تتحول شاردة البرمنغنات إلى شاردة المغنيز IV :



أما في الوسط القلوي الشديد : فتتحول شاردة البرمنغنات إلى شاردة المنغنات :



تتفكك البرمنغنات بالحرارة حيث تحصل أكسدة و إرجاع ذاتية للمغنيز :



و تابع التسخين ما دام أن الكتلة لم تتصلب . ما الصهارة الناتجة ؟  
أضف إلى الصهارة الناتجة 4 مل من الماء للحصول على محلول منغنات الصوديوم و  
اخفظها للتجارب التالية .

اكتب معادلة التفاعل لأكسدة ثاني أكسيد المنغنيز بنترات البوتاسيوم في وسط قلوي حتى  
 $\text{Na}_2\text{MnO}_4$  ، إلى أي مركب تحولت نترات البوتاسيوم ؟

### 7-2-6- الخواص المؤكسدة و المرجعة للمنغنيز VI :

- اقسم المحلول الناتج من التجربة السابقة ستة أقسام و ضعها في ستة أنابيب
- أضف إلى الأنبوب الأول عدة نقاط من محلول ممدد لحمض الخل .
  - أضف إلى الأنبوب الثاني 1 - 2 مل من محلول كبريت الصوديوم ، لاحظ تشكل  
راسب و تغير لون المحلول .
  - أضف إلى الأنبوب الثالث محلول حمض من كبريتيت الصوديوم و سخن بلطف .
  - أضف إلى الأنبوب الخامس بالتتقيط ماء الكلور حتى تغير اللون .
  - أضف إلى الأنبوب السادس محلول مشبع لكلوريد الباريوم . لاحظ تشكل الراسب .
- اكتب معادلات التفاعلات السابقة ؟ .

\*- يمكن الحصول على المنغنات أيضاً بصهر 0.1 غ من كلورات البوتاسيوم مع  
0.2 غ من هيدروكسيد البوتاسيوم و التسخين حتى الانصهار ، ثم إضافة 0.1 غ من  
 $\text{MnO}_2$  و التحريك بواسطة قضيب زجاجي و التسخين مدة 2 - 5 دقائق.

بعد التبريد عالج الصهارة بالماء . المحلول المتشكل ذو لون أخضر ، ضعه في أنابيب  
زجاجية و أغلقها .

### 7-2-7- مركبات المنغنيز VII :

آ - التفكك الحراري لبرمنغنات البوتاسيوم :

ضع من 3 - 4 بلورات من برمنغنات البوتاسيوم في أنبوب وثبته على حامل معدني بشكل أفقي مائل ، وسخنه على لهب ضعيف حتى تمام التفكك .

ما الغاز المنطلق ؟ و ما المادة المتشكلة ؟

— بعد التبريد أضف قليلاً من الماء إلى الأنبوب ، لاحظ لون المحلول الناتج ؟

ما المادة المنحلة ؟ وما المادة الباقية على شكل راسب ؟

اكتب معادلات التفاعل .

ب - أكسيد المنغنيز VII :

ضع بضع بلورات من برمنغنات البوتاسيوم في جفنه ، ثم اسحقها جيداً ، أضف بالماصة من 2 - 3 نقطة من حمض الكبريت المركز ، اغمس نهاية قضيب زجاجي في المحلول الناتج ثم أدخله في فنان يحوي إيتير إيتيلي ، ثم لاحظ اشتعاله .

ج - الخواص المؤكسدة لمركبات المنغنيز VII :

1 - تأثير الوسط على عملية إرجاع برمنغنات البوتاسيوم :

- خذ ثلاثة أنابيب اختبار و ضع في كل منها 0.5 مل من برمنغنات البوتاسيوم ، أضف إلى الأول 0.5 مل من محلول حمض الكبريت ، و إلى الثاني 0.5 مل ماء ، و إلى الثالث 0.5 مل من هيدروكسيد البوتاسيوم . حرك المحاليل السابقة و أضف إلى كل أنبوب من الأنابيب 1 مل من محلول كبريتيت الصوديوم .

ما نواتج إرجاع برمنغنات البوتاسيوم و ألوانها ؟ أكتب معادلات التفاعلات الحاصلة .  
كرر التجارب السابقة مع يوديد البوتاسيوم . وسخن الأنبوب الثاني ، ثم أضف إلى كل من الأنابيب الثلاثة 0.5 مل بنزول ، رج الأنابيب و اتركها تهدأ .

لاحظ و استنتج ؟ اكتب معادلات التفاعل .

2 - أكسدة كبريتات المنغنيز II :

أضف 0.5 مل بالتنقيط محلول برمنغنات البوتاسيوم إلى أنبوب يحوي 1 مل من كبريتات المنغنيز ، و لاحظ ظهور راسب و تغير PH الوسط . ( ضع قطعة من ورق عباد الشمس الأزرق ) ما الوسط الناتج ؟ اكتب معادلة التفاعل .

3 - أكسدة الماء الأكسجيني :

ضع 0.5 مل من محلول البرمنغنات ، وأضف إليه 0.5 مل من محلول حمض الكبريت 2N ثم أضف إلى المزيج السابق 0.5 مل من محلول الماء الأكسجيني 10% . ما الغاز المنطلق ؟ كيف تتغير درجة أكسدة المنغنيز ؟

اكتب معادلة التفاعل .

4 - أكسدة الكحول ببرمنغنات البوتاسيوم بوسط حمضي وبوسط قلوي :

خذ أنبوبي اختبار و ضع في كل منها 0.5 مل من برمنغنات البوتاسيوم ثم أضف :

- إلى الأول 0.5 مل من محلول حمض الكبريت 2N .

- إلى الثاني 0.5 مل من محلول قلوي 2N .

أضف إلى الأنبوب الأول 0.5 مل من الكحول الإيثيلي ، سخن المزيج على لهب ضعيف ، و لاحظ تغير اللون ، كيف تغيرت درجة أكسدة المنغنيز ؟

أضف إلى الأنبوب الثاني 0.5 مل من الكحول الإيثيلي و لاحظ الإرجاع التدريجي للبرمنغنات في البداية حتى المنغنات ثم إلى ثاني أكسيد المنغنيز  $MnO_2$  . لاحظ تغير لون المحلول . اكتب معادلات تفاعل :

إرجاع شاردة البرمنغنات بالكحول الإيثيلي في الوسط الحمضي وإرجاع شاردة البرمنغنات إلى شاردة المنغنات في الوسط القلوي ثم إلى  $MnO_2$  ، آخذاً بالاعتبار أن الكحول يتأكسد حتى ألدهيد إيثيلي.

5 -أكسدة الغلوكوز: أضف إلى قليل من محلول برمنغنات البوتاسيوم المركز محلولاً قلويّاً ثم قليلاً من محلول الغلوكوز. كيف يتغير لون المحلول ؟ اكتب معادلة التفاعل

6 - أكسدة كبريتيد الصوديوم :

ضع في أنبوب اختبار 1 مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم و 0.5 مل من محلول حمض الكبريت الممدد ثم أضف 1 مل من محلول كبريتيد الصوديوم سخن المحلول قليلاً ، كيف يتغير لون المحلول ؟ ما الراسب المتشكل .  
اكتب معادلة التفاعل .

7 - أكسدة كل من  $\text{FeSO}_4$  و  $\text{H}_2\text{S}$  و  $\text{H}_2\text{SO}_3$  :

خذ ثلاثة أنابيب و ضع في كل منها 1 مل من محلول برمنغنات البوتاسيوم ، ثم حمّض المحلول بـ حمض الكبريت ، ثم أضف :

- إلى الأول كبريتات الحديد II .

- إلى الثاني محلول  $\text{H}_2\text{S}$  .

- إلى الثالث محلول  $\text{H}_2\text{SO}_3$  .

كيف تتغير ألوان المحاليل ؟ اكتب معادلات التفاعل .

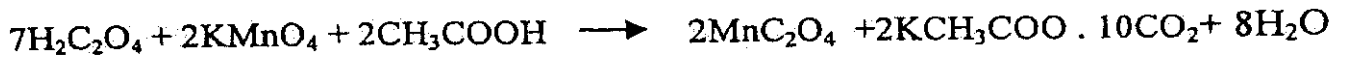
هل النتائج هي ذاتها عند إضافة  $\text{H}_2\text{S}$  في المحلول المعتدل أو القلوي و الحمضي لبرمنغنات البوتاسيوم ؟

7-2-8 - تحضير أوكزالات المنغنيز II : ( $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

حضر محلولاً مشبعاً من حمض الحماض و برمنغنات البوتاسيوم ، و ذلك بحل 2.34 غرام من حمض الحماض  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ، و 1.5 غرام من برمنغنات البوتاسيوم ، ضعها في ورق ثم أضف إلى الدورق 20 مل ماء و سخن المحلول حتى الغليان ثم أضف إلى المحلول الساخن من 4 - 5 نقاط حمض الخل . صب 10 مل ماء إلى ورق برمنغنات البوتاسيوم و سخن حتى الدرجة 60 مئوية .

أضف محلول البرمنغنات الساخن إلى محلول حمض الحماض حتى ظهور لون وردي ضعيف و ثابت ، أغلق الحوجلة وضع المحلول جانباً .

بعد بدء تشكل الراسب افتح الحوجلة و افصل السائل عن الراسب بحذر ، اسكب في الحوجلة ثلاثة أضعاف الراسب ماء مقطراً ورج الراسب ، أغلق الحوجلة و اترك السائل يهدأ من جديد . انقل الراسب مع السائل إلى قمع بوخنر و اغسله مرتين بالماء . ضع البلورات الناتجة ( أوكزالات المنغنيز  $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ) في جفنه و جففها في درجة حرارة 150 °م من أجل التخلص من ماء التبلور . اكتب معادلة التفاعل ، ثم احسب المردود بالاعتماد على حمض الحماض .



#### 9-2-7 - الحصول على فوق رينات القليلة الانحلال:

خذ أنبوبي اختبار و ضع في كل منها 1 مل من محلول فوق رينات الأمونيوم ثم أضف إلى الأنبوب الأول محلول كلوريد البوتاسيوم و إلى الثاني  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  نترات الفضة . لاحظ لتشكل السريع لرواسب فوق رينات الفضة . هل يتشكل راسب فوق رينات البوتاسيوم ؟

حك جدران الأنبوب الحاوي على محلول فوق رينات البوتاسيوم ( لتشكل مركز تبلور ) ماذا تلاحظ ؟ اكتب معادلة التفاعل الجارية . أي ملح أقل انحلال من الآخر ؟

#### 10-2-7 - كبريتيد الرينيوم VII و خواصه :

آ - تحضير كبريتيد الرينيوم VII : خذ في أنبوب اختبار 1 مل من محلول فوق رينات الأمونيوم  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$  و أضف إليها 0.5 مل من حمض كلور الماء المركز ، و أضف 1 مل من محلول كبريتيد الهيدروجين  $\text{H}_2\text{S}$

المحضر حديثاً . لاحظ تشكل راسب كبريتيد الرينيوم  $\text{Re}_2\text{S}_7$  .

اكتب معادلة التفاعل الجارية . هل يتأكسد  $\text{H}_2\text{S}$  بالشاردة  $\text{ReO}_4^-$  ؟

كيف يجري تفاعل البرمنغنات مع  $\text{H}_2\text{S}$  ؟

اكتب معادلة التفاعل الموافقة و قارن الخواص الحمضية لـ  $\text{Mn VI}$  و  $\text{Re VII}$