

كلية العلوم

القسم : الكيمياء

السنة : الثالثة



٩



المادة : كيمياء لا عضوية ٣

المحاضرة : الثالثة / عملي /

{{{ A to Z مكتبة }}}}

Maktabat 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



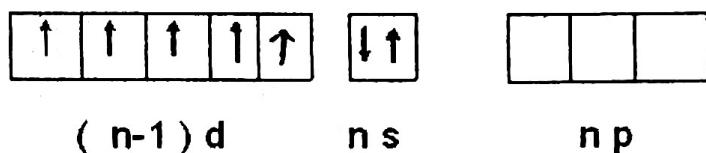
## الفصل السابع

### VIIIB عناصر الفصيلة السابعة

#### فصيلة المنفizer

1-7 مقدمة :

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



تتميز عناصر هذه الفصيلة بالخواص التالية :

	<b>25Mn</b>	<b>45Tc</b>	<b>75Re</b>
الوزن الذري	54.93	99	186.2
الإلكترونات التكافؤية	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 ds^2$
نصف قطر الذري	1.30	1.36	1.73
نصف قطر الشاردي $Mn^{7+}$	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) np , ns . درجات الأكسدة المميزة للمنغنيز هي : +7 , +6 , +5 , +4 , +3 , +2 الموافقة للتركيب الإلكتروني :  $d^0$  ,  $d^3$  ,  $d^5$

يوجد للمنغنيز مركبات بدرجات الأكسدة : 0 , +3 , +5 , +6 , +3 , +2 . أما التكنسيوم و الرينيوم فإن درجة الأكسدة العليا الثابتة (+7) .

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

تنقص 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 الممدد ، أما التكنسيوم و الرينيوم فينحلان في حمض الآزوت فقط .

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



أما التكنسيوم و الرينيوم فيشكلان مع حمض الآزوت نسبة الموافقة :

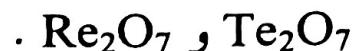


يتاكسد المنغنيز بسهولة نظراً لفعاليته العالية خاصة عندما يكون على شكل مسحوق وكذلك عند التسخين بوجود الأكسجين أو الكبريت أو الهايدروجينات .

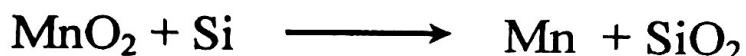
و المنغنيز ثابت في الهواء وذلك لتشكل طبقة من الأكسيد تمنع استمرار التفاعل.

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  $400^{\circ}\text{C}$  يحرقان في جو من الأكسجين مشكلين الأكسيد :



يمكن الحصول على المنغنيز بالتحليل الكهربائي لمحلول الكبريتات المائية أو إرجاع أксيده بالسيليسيوم :



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

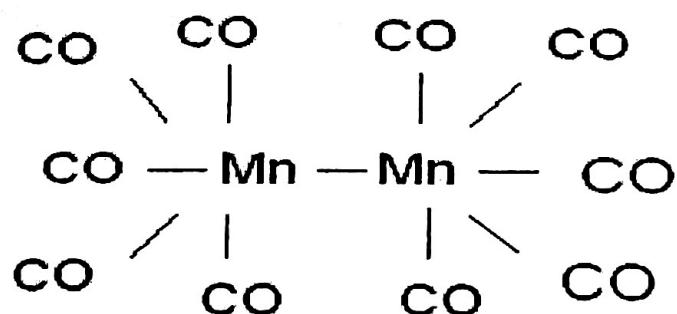
$$2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 4\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{Re} + \text{N}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$$

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

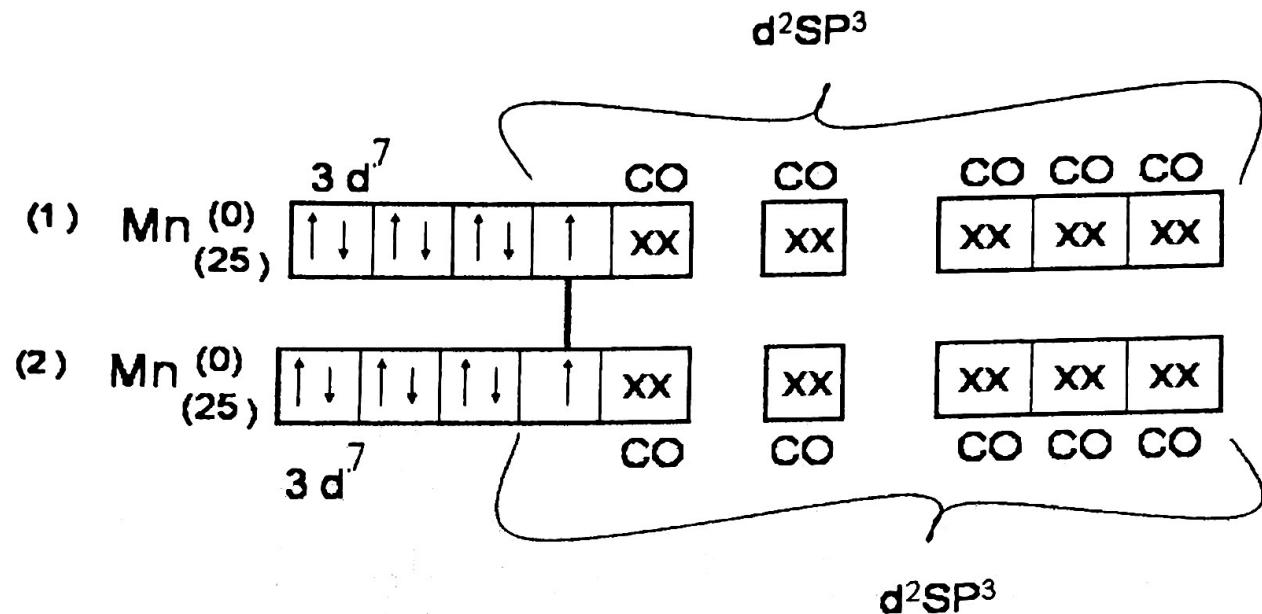
- مركبات المنغنيز و التكنسيوم و الرينيوم بدرجة الأكسدة ( 0 ) :

درجة الأكسدة ( 0 ) للعناصر - d تظهر في المركبات مع المرتبطات المانحة ( مانحة - 6 ) و ( مانحة  $\pi$  ) مثل  $\text{CO}$  أول أكسيد الكربون . و مركبات المعادن مع  $\text{CO}$  هي كربونيلات المعادن .

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



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



### - مركبات المنيز 0 و التكتسيوم و الرينيوم II :

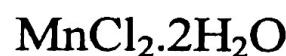
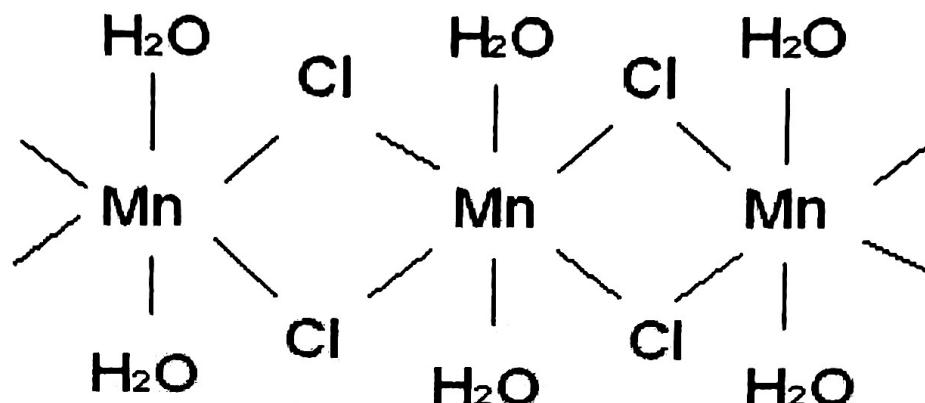
مركبات المنغنيز II تتميز بعدد تساندي ( 6 ) ثمانى وجوه وهى بارامغناطيسية باستثناء سيانيداتها حيث تحوى خمسة إكترونات فردية .

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

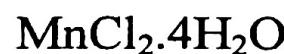
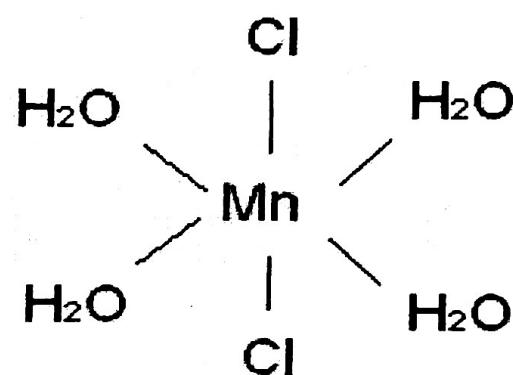
$(6s)^2$	$, (6p)^6$	$, (6d)^4$	$(\pi d)^3$	$(6d)^2$
ر ابیط			غير رابط	معاكس الربط

أغلبية مركبات المنغنيز II جيدة الانحلال بالماء و تشكل معقدات لها الشكل  $[Mn(H_2O)_6]^{+2}$  ، حيث تتحقق الإحاطة السادسية في معقدات المنغنيز II

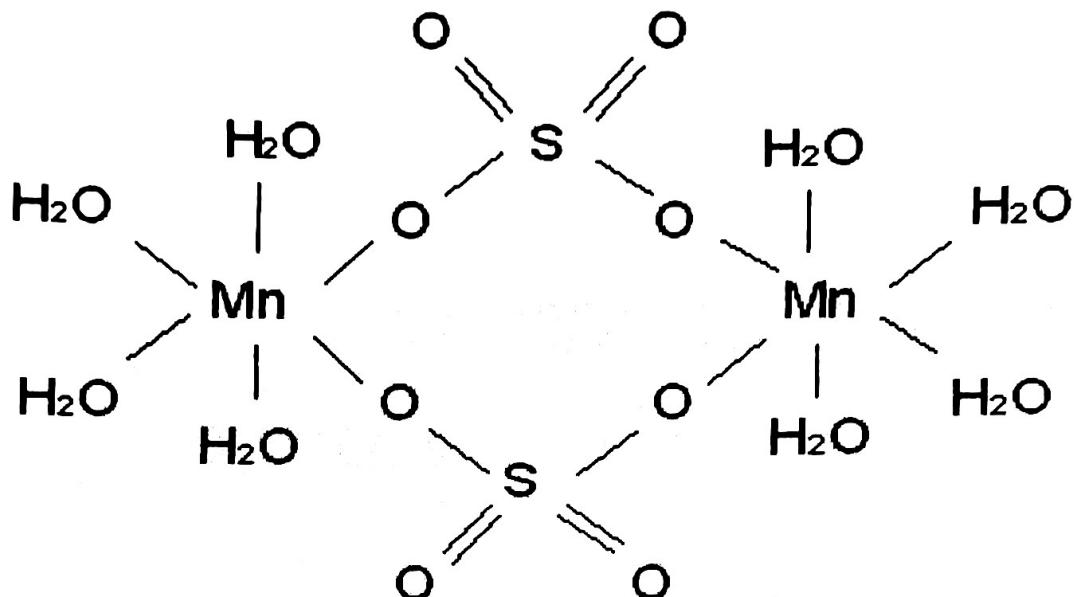
على حساب جزيئات الماء و أيضاً على حساب الشرسبات مثل :  
الذي يأخذ الشكل :



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 شاردي منغنيز  $(\text{Mn}^{+7})$  :



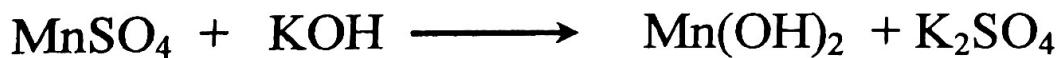
الأكسيد  $\text{MnO}$  كما الهيدروكسيد  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  يتفاعل بسهولة مع الحمض مشكلاً شاردة معقدة موجبة من الشكل :



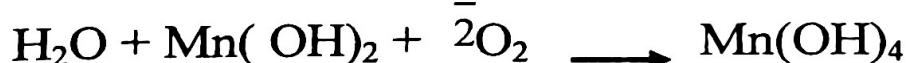
أما مع القلويات فيتم التفاعل مع التسخين المستمر كما في المعادلة التالية :



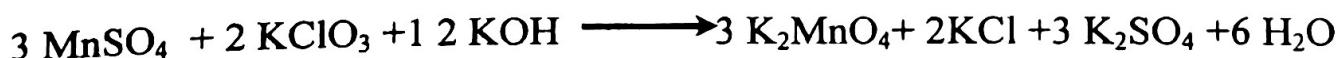
لا يتفاعل  $\text{MnO}$  مع الماء ، ويتم الحصول على الهيدروكسيد  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  من تفاعل الأملاح الثانوية مع القلويات :



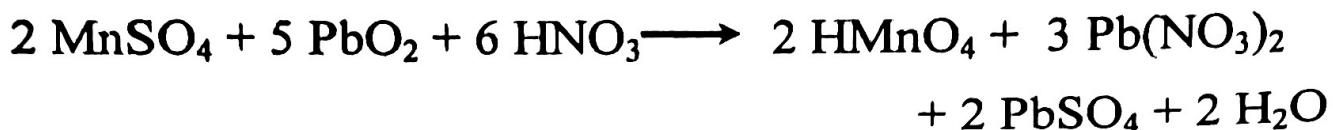
يتأكسد  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  بالهواء بسهولة حتى يسود الراسب :



بوجود المؤكسدات القوية في الوسط القلوي يتأكسد  $\text{Mn}^{+2}$  إلى  $\text{Mn}^{+6}$  معطياً شاردة المنغفات  $\text{MnO}_4^{-2}$  وفق المعادلة :



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



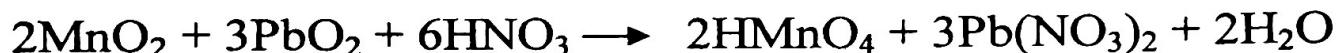
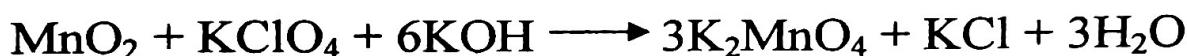
#### - مركبات عناصر الفصيلة : IV

ثاني أكسيد المنغنيز  $\text{MnO}_2$  مادة صلبة سوداء وهو مركب ثابت للمنغنيز و مؤكسد قوي ، يؤكسد حمض كلور الماء وفق المعادلة :



عند التسخين ينحل  $\text{MnO}_2$  ويشكل معقدات للشاردة  $\text{Mn}^{+4}$ .

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



#### - المركبات بدرجة الأكسدة VI

درجة الأكسدة VI للمنغنيز ثابتة في شاردة المنغانات  $\text{MnO}_4^{-2}$  وهي خضراء غامقة في المحاليل المائية ، توجد فقط في الوسط القلوي الشديد ، أما في الوسط القلوي الضعيف فتفتكاك على اعتبار E عنصر من الفصيلة السابقة :



عند تفاعل  $\text{EO}_3^-$  و  $\text{EO}_3$  و  $\text{EOF}_6$  و  $\text{EOCl}_6$  مع القلوبيات يتشكل الملح الموافق E  $\text{O}_2$  مثال :



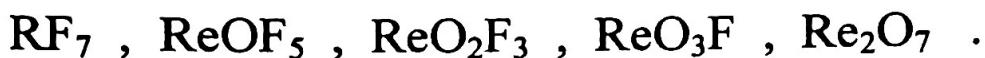
و مركبات المنغنيز مؤكسدات قوية ، و عند تأثير مؤكسدات أقوى عليها تتحول إلى البرمنغانات :



- المركبات بدرجة الأكسدة VII :

يزداد ثبات المركبات بدرجة الأكسدة VII للمنغنيز و التكتسيوم و الرينيوم أثناء الانتقال من .  $\text{Re} \leftarrow \text{Mn}$

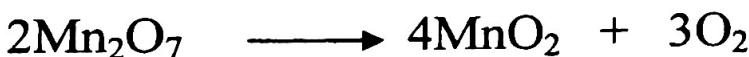
حيث يعرف من أجل المنغنيز VII فقط المركبين  $\text{MnO}_2$  و  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  وأما من أجل الرينيوم فتعرف المركبات :



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

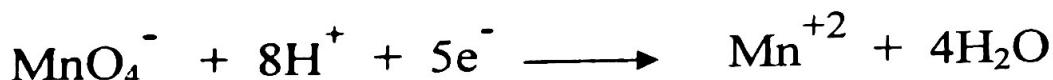


إلا أنه يتفكك مصحوباً بانفجار :



- تأثير الوسط على إرجاع البرمنغانات :

تحول شاردة البرمنغانات في الوسط الحمضي إلى شاردة المنغنيز II :



و في وسط قلوي ضعيف أو معتدل : تحول شاردة البرمنغانات إلى شاردة المنغنيز IV :



أما في الوسط القلوي الشديد : فتحول شاردة البرمنغانات إلى شاردة المنغنانات :



تنفكك البرمنغانات بالحرارة حيث تحصل أكسدة و إرجاع ذاتية للمنغنيز :



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

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

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

اقسم محلول الناتج من التجربة السابقة ستة أقسام و ضعها في ستة أنابيب

- أضف إلى الأنابيب الأول عدة نقاط من محلول مدد لحمض الخل .
- أضف إلى الأنابيب الثاني 1 - 2 مل من محلول كبريت الصوديوم ، لاحظ تشكل راسب و تغير لون محلول .
- أضف إلى الأنابيب الثالث محلول محمض من كبريتيت الصوديوم و سخن بلطف .
- أضف إلى الأنابيب الخامس بالتنقيط ماء الكلور حتى تغير اللون .
- أضف إلى الأنابيب السادس محلول مشبع لكلوريد الباريوم . لاحظ تشكل الراسب .

اكتب معادلات التفاعلات السابقة ؟ .

\* - يمكن الحصول على المنغناط أيضاً ببصهر 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 بوساطة قضيب زجاجي و التسخين مدة 2 - 5 دقائق.

بعد التبريد عالج الصهارة بالماء .المحلول المشكّل ذو لون أخضر ، ضعه في أنابيب زجاجية وأغلقها .

### 7-2-7- مركبات المنغنيز VII :

- آ - التفكك الحراري لبرمنغناط البوتاسيوم :

ضع من 3 - 4 بلورات من برمونغات البوتاسيوم فيأنبوب 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 محلول الناتج ؟

ما المادة المنحللة ؟ وما المادة الباقية على شكل راسب ؟

اكتب معادلات التفاعل .

ب - أكسيد المنغنيز VII :

ضع بعض بلورات من برمونغات البوتاسيوم في جفنه ، ثم اسحقها جيداً ، أضف بالماصة من 2 - 3 نقطة من حمض الكبريت المركز ، اغمس نهاية قصبة زجاجي في محلول الناتج ثم أدخله في فنجان يحوي إيتير إينتيلى ، ثم لاحظ اشتعاله .

ج - الخواص المؤكسدة لمركبات المنغنيز VII :

1 - تأثير الوسط على عملية إرجاع برمونغات البوتاسيوم :

- خذ ثلاثة أنابيب اختبار و ضع في كل منها 0.5 مل من برمونغات 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 كبريتات الصوديوم .

ما نواتج إرجاع برمونغات البوتاسيوم و لوانها ؟ اكتب 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 برمونغناط البوتاسيوم إلى أنبوب يحوي 1 مل من كبريتات المغنيز ، و لاحظ ظهور راسب و تغير PH الوسط . ( ضع قطعة من ورق عباد الشمس الأزرق ) ما الوسط الناتج ؟ اكتب معادلة التفاعل .

٣ - أكسدة الماء الأكسجيني :

ضع 0.5 مل من محلول البرمنغناط ، 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 المغنيز ؟  
اكتب معادلة التفاعل .

٤ - أكسدة الكحول ببرمنغناط البوتاسيوم بوسط حمضي وبوسط قلوي :

خذ أنبوب اختبار و ضع في كل منها 0.5 مل من برمونغناط البوتاسيوم ثم أضف :  
- إلى الأول 0.5 مل من محلول حمض الكبريت  $2N$  .  
- إلى الثاني 0.5 مل من محلول قلوي  $2N$  .

أضف إلى الأنابيب الأول 0.5 مل من الكحول الإيتيلي ، سخن المزيج على لهب ضعيف ، و لاحظ تغير اللون ، كيف تغيرت درجة أكسدة المغنيز ؟

أضف إلى الأنابيب الثاني 0.5 مل من الكحول الإيتيلي و لاحظ الإرجاع التدريجي للبرمنغناط في البداية حتى المونغناط ثم إلى ثاني أكسيد المغنيز  $MnO_2$  لاحظ تغير لون محلول . اكتب معادلات تفاعل :

إرجاع شاردة البرمنغناط بالكحول الإيتيلي في الوسط الحمضي وإرجاع شاردة البرمنغناط إلى شاردة المونغناط في الوسط القلوي ثم إلى  $MnO_2$  ، آخذًا بالاعتبار أن الكحول يتآكسد حتى الدهيد إيتيلي .

٥ - أكسدة الغلوکوز : أضف إلى قليل من محلول برمونغناط البوتاسيوم المركز محلولاً قلويًا ثم قليلاً من محلول الغلوکوز . كيف يتغير لون محلول ؟ اكتب معادلة التفاعل

## ٦ - أكسدة كبريتيد الصوديوم :

ضع في أنبوب اختبار 1 مل من محلول برمغنتات البوتاسيوم و 0.5 مل من محلول حمض الكبريت المدiluted ثم أضف 1 مل من محلول كبريتيد الصوديوم سخن محلول قليلاً ، كيف يتغير لون محلول ؟ ما الراسب المتشكل .

اكتب معادلة التفاعل .

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

خذ ثلاثة أنابيب و ضع في كل منها 1 مل من محلول برمغنتات البوتاسيوم ، ثم حمض محلول بحمض 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 .

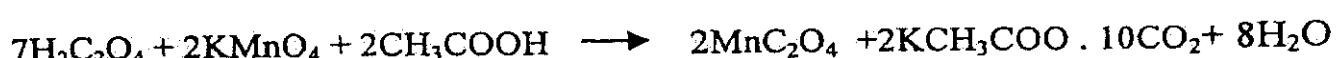
هل النتائج هي ذاتها عند إضافة  $\text{H}_2\text{S}$  في محلول المعديل أو القلوي و الحمضي لبرمنغنات البوتاسيوم ؟

## ٨-٢-٧ - تحضير أوكيزالات المنقizer ( $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) II :

حضر محلولاً مشبعاً من حمض الحماض و برمغنتات 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 برمغنتات البوتاسيوم ، ضعها في دورق ثم أضف إلى الدورق 20 مل ماء و سخن محلول حتى الغليان ثم أضف إلى محلول الساخن من 4 - 5 نقاط حمض الخل . صب 10 مل ماء إلى دورق برمغنتات 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 محلول جانباً .

بعد بدء تشكيل الراسب افتح الحوجلة و افصل السائل عن الراسب بحذر ، اسكب في الحوجلة ثلاثة اضعاف الراسب ماء مقطرأ ورج الراسب ،أغلق الحوجلة و اترك السائل يهدأ من جديد . انقل الراسب مع السائل إلى قمع بوخنر و اغسله مررتين بالماء. صنع البلورات الناتجة ( اوکزالات المanganیز  $MnC_2O_4$  ) في جفنه و جفتها في درجة حرارة  $150^{\circ} \text{م}$  من أجل التخلص من ماء التبلور . اكتب معادلة التفاعل ، ثم احسب المردود بالاعتماد على حمض الحماض .



**7-2-9 - الحصول على فوق رينات القليلة الاحل :**  
خذ أنبوب اختبار و ضع في كل منها 1 مل من محلول فوق رينات الأمونيوم ثم أضف إلى الأنابيب الأول محلول كلوريد البوتاسيوم و إلى الثاني  $NH_4ReO_4$  نترات الفضة . لاحظ الشكل السريع لرواسب فوق رينات الفضة . هل يتشكل راسب فوق رينات البوتاسيوم ؟

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

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

آ - تحضير كبريتيد الرينيوم VII : خذ في أنبوب اختبار 1 مل من محلول فوق رينات الأمونيوم  $NH_4ReO_4$  و أضف إليها 0.5 مل من حمض كلور الماء المركز ، و أضف 1 مل من محلول كبريتيد الهيدروجين  $H_2S$  . المحضر حديثاً . لاحظ تشكيل راسب كبريتيد الرينيوم  $Re_2S_7$  .

اكتب معادلة التفاعل الجارية . هل يتآكسد  $H_2S$  بالشاردة  $ReO_4^-$  ؟  
كيف يجري تفاعل البرمنغانات مع  $H_2S$  ؟

اكتب معادلة التفاعل الموافقة وقارن الخواص الحمضية لـ  $Mn^{VI}$  و  $Re^{VII}$