

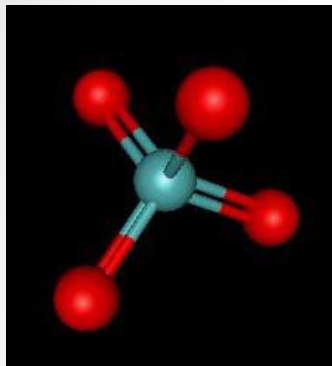
Элемент 7 группы побочной подгруппы, d-элемент –Mn(марганец)

Выполнили студентки 1 курса группы Х-12 БО:
Богданова Дарья и Белугина Татьяна

Основные тенденции в 7 группе

1. Свойства **Mn** отличаются от свойств **Tc** и **Re**, которые **похожи между собой**.
2. Вниз по группе увеличивается устойчивость высших с.о., уменьшается устойчивость низших с.о., соединения **Tc(III)** и **Re(III)** стабилизированы кратными связями **M–M**.
3. **Mn** в высших с.о. проявляет свойства окислителя, в кислой среде – сильного, **Tc** и **Re** в низших с.о. проявляют восстановительную активность.
4. **Mn(OH)₂** – основание средней силы, **HMO₄**–типичные кислоты, вниз по группе сила кислот уменьшается.
5. Вниз по группе и с уменьшением с.о. увеличивается устойчивость комплексов с донорными атомами **Cl, N, S, P**, уменьшается устойчивость оксо- и фторо- комплексов.

Сравнение свойств в периоде



Увеличивается радиус
металла $\longrightarrow$

Уменьшается сила
кислот $\longrightarrow$

Уменьшается окислительная
способность $\longrightarrow$

Сравнение свойств в периоде



Возрастает число связей $\text{M}=\text{O}$

Увеличивается сила кислот

Уменьшается радиус металла

Увеличивается с.о. металла

Увеличивается окислительная способность

Свойства марганца

- Марганец - серебристо-белый металл.
- На воздухе металл покрывается пестрыми пятнами оксидной пленки, которая предохраняет его от дальнейшего окисления.
- Твёрдый, хрупкий
- Тяжелый
- В природе элемент представлен одним стабильным изотопом ^{55}Mn .

Свойства марганца

Mn

Ат. №	25
Эл. Конф.	$3d^5 4s^2$
R(ат.), пм	130
I ₁ , эВ	7.44
I ₂ , эВ	15.64
С.О.	2,3,4,(5),6,7

Свойства марганца

Т.пл., °С	Т.кип., °С	d, г/см ³	крист. структура	E ⁰ (Mn ⁿ⁺ /M ⁰), В
1245	2080	7.43	α-Mn	-1.18 (n = 2)

Кристаллические структуры Mn

- α -Mn
- β -Mn
- γ -Mn
- δ -Mn

1000 K

1352 K

1416
K

ОЦК

ОЦК

тетрагональная

ОЦ
К

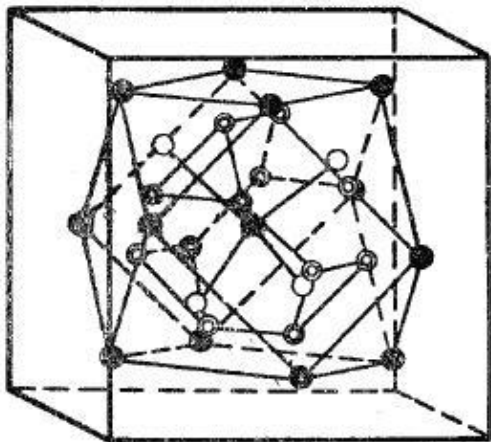
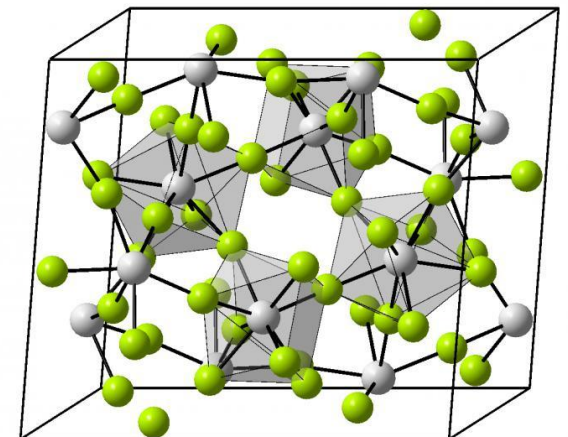
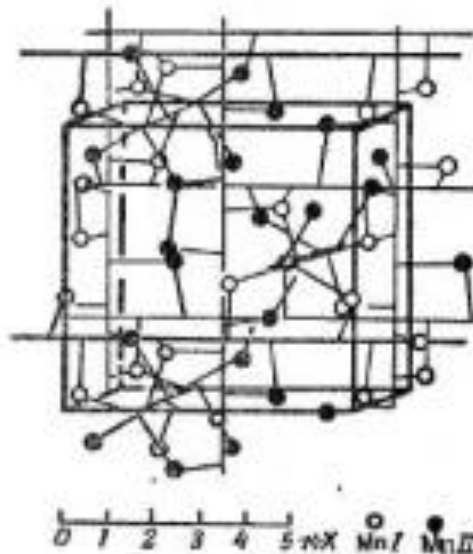


Рис. 39. Структура α -марганца
(по Престону [23])



Химические свойства Mn

1. Высокая реакционная способность

- $2\text{Mn} + 2\text{NH}_4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnCl}_2 + 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$
- $\text{Mn} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Mn}(\text{OH})_2\downarrow + \text{H}_2$

2. Растворяется в кислотах

- $\text{Mn} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2$
- $4\text{Mn} + 10\text{HNO}_3(\text{разб}) = 4\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{NO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

3. Mn не реагирует со щелочами, пассивируется $\text{HNO}_3(\text{конц})$

4. Mn не реагирует с H_2 , не образует гидридов

Химические свойства

Mn

5. Реагирует с F₂, O₂ с образованием Mn³⁺

- $2\text{Mn} + 3\text{F}_2 = 2\text{MnF}_3(200\text{ }^\circ\text{C})$
- $3\text{Mn} + 2\text{O}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4(600\text{ }^\circ\text{C})$

6. Реагирует с другими галогенами и многими неметаллами с образованием Mn²⁺

- $\text{Mn} + \text{Cl}_2 = \text{MnCl}_2(200\text{ }^\circ\text{C})$
- $\text{Mn} + \text{S} = \text{MnS}(600\text{ }^\circ\text{C})$
- $3\text{Mn} + \text{N}_2 = \text{Mn}_3\text{N}_2(1200\text{ }^\circ\text{C})$
- $\text{Mn} + 4\text{P} = \text{MnP}_4(800\text{ }^\circ\text{C})$

Химические свойства

Mn

7. Реагирует с углеродом, образуя карбиды Mn_7C_3 , Mn_3C , Mn_5C_2

Нахождение в природе

Марганец – распространенный элемент (0.028 ат.%)

Основные минералы:

- Пиролюзит $\beta\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Родохрозит MnCO_3
- Браунит Mn_2O_3
- Манганит $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
- Гаусманит Mn_3O_4



Получение Mn

Основные процессы получения Mn:

- $\text{MnO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + 5\text{C} = \text{Mn} + 2\text{Fe} + 5\text{CO}$
(ферромарганец) >30% Mn
- $\text{MnO}_2 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$
- $3\text{Mn}_2\text{O}_3 + 8\text{Al} = 9\text{Mn} + 4\text{Al}_2\text{O}_3$ (алюмотермия)

Очистка:

- $\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4(50\%) = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2$
- $2\text{MnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{Mn} + \text{O}_2$

Применение Mn

- Mn-для инструментальных и конструкционных сталей высокой ударной стойкости
- Mn-бронзы
- Mn-электротехнические сплавы
- Mn^{2+} –микродобавки к удобрениям
- MnO_2 -в электрохимических элементах
- $KMnO_4$ –промышленный окислитель

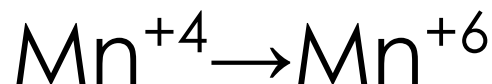
Окислительно- восстановительные свойства Mn

- 1. В кислой среде самая устойчивая с.о. +2
- 2. В щелочной среде устойчивы с.о. +3, +4, +6
- 3. В кислой среде с.о. Mn^{+2} соотнопропорционирует с высшими с.о. С образованием Mn^{+3}
- 4. С.о. +5 всегда неустойчива по отношению к диспропорционированию
- 5. В кислой среде окислительные свойства выражены сильнее, чем в щелочной

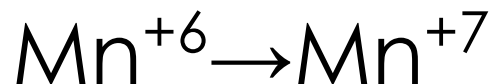
Высшие степени окисления Mn

1. Получение:

- $\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + \text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$



- $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 = 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KCl}$



2. Марганцевая кислота:

- Получение:
- $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 = 2\text{HMnO}_4 + 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- Х.С. $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SiF}_6 = \text{K}_2\text{SiF}_6 \downarrow + 2\text{HMnO}_4$

Сильная кислота, $C_{\text{max}} = 20\%$

- $4\text{HMnO}_4 = 4\text{MnO}_2 + 3\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Соли-перманганаты

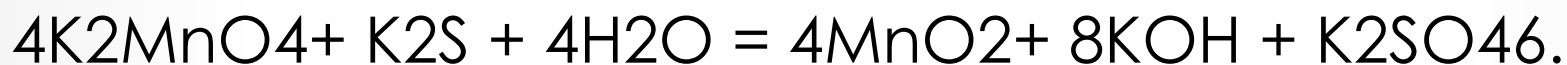
3. Окислитель(+7):

- $8\text{KMnO}_4 + 5\text{K}_2\text{S} + 12\text{H}_2\text{SO}_4 = 8\text{MnSO}_4 + 9\text{K}_2\text{SO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_3 = 2\text{MnO}_2\downarrow + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $4\text{KMnO}_4 + 4\text{KOH} = 4\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E = 1.51\text{B}$
- $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2\downarrow + 2\text{H}_2\text{O} \quad E = 1.69\text{B}$
- $\text{MnO}_4^- + \text{e}^- = \text{MnO}_4^{2-} \quad E = 0.56\text{B}$

4. Диспропорционирование манганата(VI):

- $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KOH}$
- $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$
- Кислота H_2MnO_4 и оксид MnO_3 неизвестны

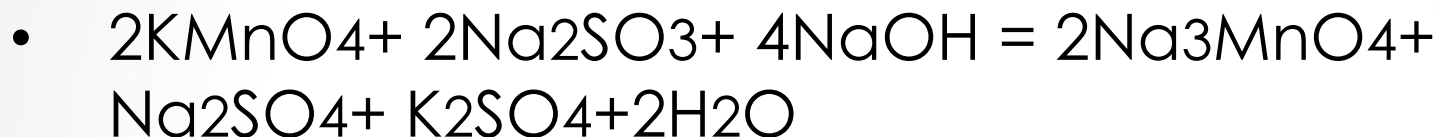
5. Окислитель(+6):



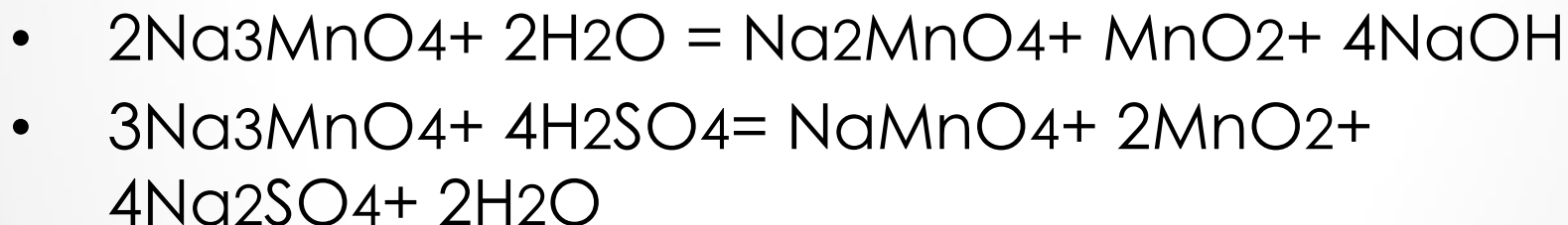
Манганаты(VI) парамагнитны

Соединения Mn(V,IV)

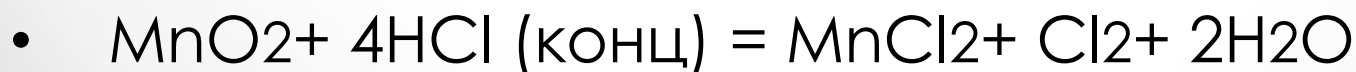
1. **Соединения Mn(V)** неустойчивы, сильные окислители



2. **Соединения Mn(V)** диспропорционируют в кислой и нейтральной среде



3. **Соединения Mn(IV)** слабые окислители



Соединения Mn(V,IV)

4. **Соли Mn(IV)** легко гидролизуются:



5. **Известен фторид Mn(IV)**

- $\text{Mn} + 2\text{F}_2 = \text{MnF}_4$ неустойчив
- $\text{MnF}_4 = \text{MnF}_3 + 1/2\text{F}_2$ (40 °C)

6. **Известны комплексы Mn(IV)**, самые устойчивые – фторидные

- $\text{MnF}_2 + \text{F}_2 + \text{KF} = \text{K}_2[\text{MnF}_6]$
- $\text{K}_2[\text{MnF}_6] + \text{SbF}_3 = \text{K}[\text{SbF}_6] + \text{MnF}_2 + \text{KF}$

Соединения Mn(III)

1. Бинарные соединения:

- $2\text{Mn} + 3\text{F}_2 = 2\text{MnF}_3$ (200 °C)
- $4\text{MnO}_2 = 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ (500 °C)

2. Гидроксид Mn(III), получение

- $2\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 2(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{MnO}(\text{OH})$ коричневый

Амфотерный гидроксид

- $\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц}) = \text{H}[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2] + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}(\text{OH}) + 3\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_3[\text{Mn}(\text{OH})_6]$

Комплексы Mn(III)

Образование комплексов



- $\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}_2 = \text{K}[\text{Mn}(\text{SO}_4)_2] + 2\text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{KMnO}_4 + 8\text{HCl} + 2\text{KCl} = \text{K}_3[\text{MnCl}_6] + 2\text{Cl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$

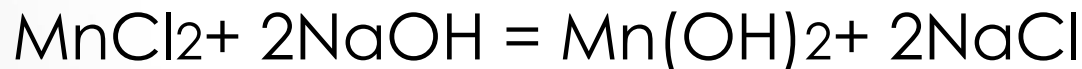
Соединения Mn(II)

1. Получение:

- $2\text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(70\%) = 2\text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mn} + 2\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + \text{H}_2$

2. Гидроксид – сильное основание

Получение:



- $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} (\text{конц}, 100\text{ }^\circ\text{C}) = \text{K}_2[\text{Mn}(\text{OH})_4]$
разлагается при разбавлении

Соединения Mn(II)

3. **Mn(II)** окисляется в щелочной среде или при нагревании:

- $3\text{MnSO}_4 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 3\text{SO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 = \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$
- $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{MnO}(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$

4. **Mn(II)** окисляется в кислой среде только сильными окислителями, такими как: NaBiO_3
 PbO_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Комплексы Mn(II)

1. Наиболее устойчивы оксо- и фторо-комплексы:
 - $\text{MnSO}_4 + 6\text{H}_2\text{O} = [\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4$
 - $4\text{KF} + \text{MnF}_2 = \text{K}_4[\text{MnF}_6]$
2. Известны тетраэдрические комплексы
 - $\text{K}_2[\text{MnBr}_4]$ желто-зеленый
3. Октаэдрические комплексы Mn(II)
высокоспиновые, неокрашенные
4. $\text{MnCO}_3 + 6\text{KCN} = \text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] + \text{K}_2\text{CO}_3$ темно-синий, низкоспиновой

Оксиды Mn

- α - MnO_2 – пиролюзит
- γ - MnO_2 – рамсделлит
- 55 °C 500 °C 900 °C 1350 °C
- Mn_2O_7 - MnO_2 - Mn_2O_3 - Mn_3O_4 – MnO

(HMnO_4) кислотный основной $\text{Mn}(\text{OH})_2$



MnO:

Антиферромагнитное упорядочение

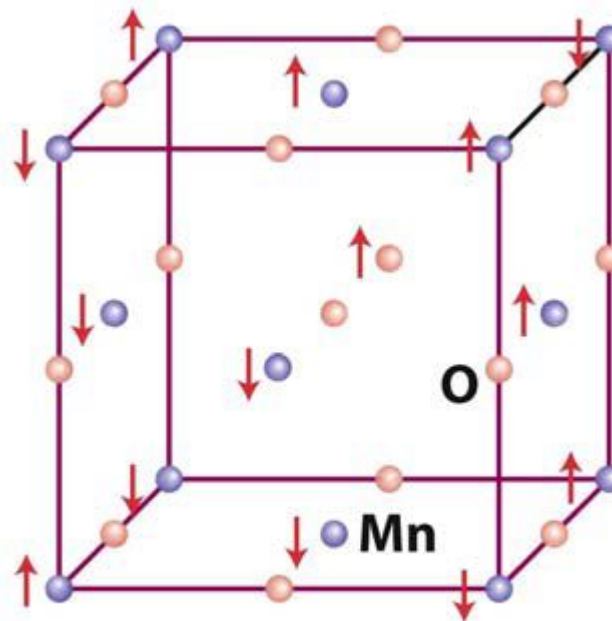
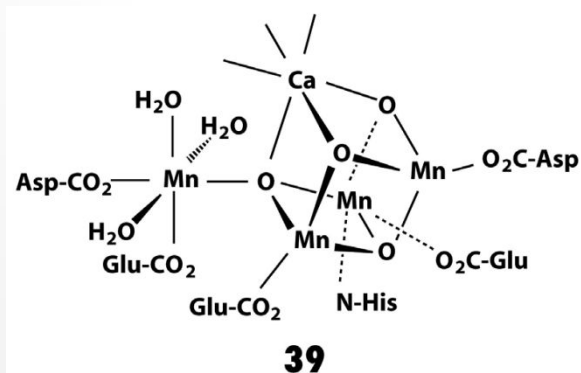


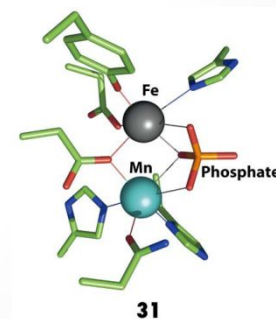
Figure B23-6
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Биологическая роль Mn

1. Mn–биогенный элемент
2. В хлорофилле ($\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) как катализатор выделение O_2
3. В фосфатазе ($\text{Fe}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$) для расщепления эфиров фосфорной кислоты в растениях



Structure 26-39
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



Structure 26-31
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong