

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФБГОУ ВО «СГУ имени Н.Г. Чернышевского»
Институт химии

Автор – составитель
Кожина Л.Ф.

Марганец и его соединения

Учебно-методическое пособие для студентов
направления подготовки «Педагогическое образование»
профиль «Химия»

Саратов, 2017

Автор – составитель: Кожина Л.Ф. Марганец и его соединения. Учебно-методическое пособие для студентов направления «Педагогическое образование» профиль «Химия». Саратов. Электронный ресурс. 2017. – с.

Настоящее пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Общая и неорганическая химия», раздел «Металлы и их соединения» и предназначено для студентов 2 курса Института химии, обучающихся по направлению «Педагогическое образование», профиль «Химия», бакалавриат. Данное пособие является частью комплекта пособий для самостоятельной подготовки студентов.

Пособие включает описание особенностей электронного строения атомов *d*-элементов, свойств соединений марганца в различных степенях окисления, основанных на ранее изученных закономерностях разделов дисциплины «Общая химия». В заключительной части пособия приведены задания для самостоятельной работы.

Предлагаемый материал является логическим продолжением вопросов, изучаемых в курсе «Общей и неорганической химии».

Рекомендуют к печати

Кафедра общей и неорганической химии

Кафедра аналитической химии и химической экспертизы

Саратовского государственного университета

НМС Института химии СГУ

Рецензент

к..х.н., доцент кафедры общей и неорганической химии

Акмаева Т.А.

Содержание

1. Основные закономерности, используемые при изучении d-элементов	4
2. Соединения марганца (0).....	10
3. Соединения марганца (II).....	16
4. Соединения марганца (III).....	26
5. Соединения марганца (IV).....	28
6. Соединения марганца (V).....	30
7. Соединения марганца (VI).....	31
8. Соединения марганца (VII).....	33
9. Биологическая роль марганца.....	39
10. Задания для самостоятельной работы.....	41
Список литературы.....	50

«Мир химических процессов подобен театральным подмосткам, на которых разыгрывается сцена за сценой. Действующие лица в них – элементы. Каждому из элементов назначена своя особенная роль: иногда роль статиста, иногда роль одного из главных действующих лиц»

К.Винклер, немецкий химик, 1897 г

1. Основные закономерности, используемые при изучении d-элементов

При изучении химии любого химического элемента используются знания, полученные обучающимися при освоении общих закономерностей и теорий дисциплины «Общая химия». При этом студенты повторяют и углубляют ранее изученный материал; приобретают и развивают навыки использования усвоенных знаний для изучения нового материала.

В связи с тем, что марганец, как d-элемент способен проявлять различные степени окисления, он образует соединения, резко отличающиеся по кислотно-основным свойствам. Свойства оксидов и гидроксидов зависят от степени окисления образующего их d-элемента. По мере повышения степени окисления d-элемента ослабевает основной характер их соединений и усиливается кислотный характер. В степени окисления +2 марганец проявляет преимущественно основной характер, промежуточной степени окисления - амфотерный характер и в высшей степени - кислотный характер.

Общая закономерность взаимосвязи между величиной степени окисления атома и окислительно-восстановительными свойствами: вещество, в которых элемент проявляет минимальную степень окисления может только отдавать электроны, проявляя восстановительные свойства; в

промежуточной степени окисления - проявляет в химических реакциях окислительно-восстановительную двойственность; в максимальной степени окисления - проявляет свойства окислителя. Т.е. чем выше степень окисления, тем сильнее выражены окислительные свойства соединения марганца.

Сила окислителя и восстановителя количественно характеризуется величиной окислительно-восстановительного потенциала E° . Их стандартные величины, измеренные при 25°C в растворах с активностями (концентрациями) всех компонентов, равными 1 моль/л, приводятся как справочные данные. Абсолютные значения E° практически определить невозможно, поэтому пользуются относительными величинами. Потенциал окислительно-восстановительной системы, измеренный по отношению к водородному электроду, называется *стандартным окислительно-восстановительным потенциалом (E°)*. **Чем выше алгебраическая величина стандартного потенциала, тем сильнее данное вещество как окислитель. И наоборот, чем ниже – тем сильнее восстановитель.**

Электронные уравнения отражают процессы окисления восстановителя и восстановления окислителя. В электронном уравнении на основании изменения степени окисления элемента необходимо указать количество участвующих в процессе электронов и направление их перехода. При этом необходимо учитывать:

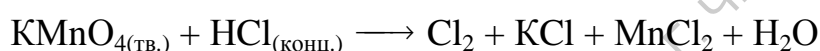
- отдача электронов приводит к повышению степени окисления элемента;
- отдача электронов нейтральным атомом приводит к возникновению положительной степени окисления;
- присоединение электронов приводит к понижению степени окисления элемента;
- присоединение электронов нейтральным атомом приводит к возникновению отрицательной степени окисления.

Напомним порядок составления уравнения окислительно-восстановительной реакции с помощью широко применяемого *метода электронного баланса*.

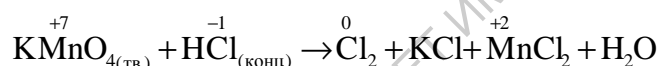
Основное правило метода электронного баланса: **число электронов, отданных восстановителем, должно быть равно числу электронов, принятых окислителем.**

Алгоритм составления окислительно-восстановительных реакций:

1. Составим схему реакции – запишем формулы исходных веществ и продуктов реакции:



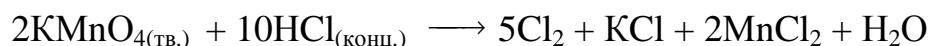
2. Определим степени окисления элементов, изменившиеся в процессе реакции:



3. Составим электронные уравнения, отражающие процессы окисления восстановителя и восстановления окислителя. На основании правила электронного баланса вводим дополнительные множители для восстановителя и окислителя. Эти множители подбираются по правилу нахождения *наименьшего общего кратного (НОК)*:



4. Найденные коэффициенты расставляем в левой и правой части уравнения реакции перед соответствующими веществами (восстановителем и окислителем):



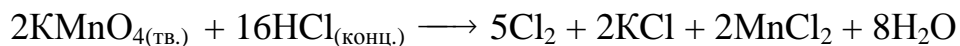
Данная запись означает, что 10 формульных единиц HCl проявляет свойства восстановителя. Однако, HCl является веществом, создающим среду раствора, и принимает участие в реакции ионного обмена.

5. Уравняем по металлу, не изменившему степень окисления.

6. Уравняем по неметаллу кислотного остатка.

7. Уравняем по водороду.

8. Проверяем число атомов кислорода в левой и правой частях уравнения и запишем уравнение окислительно-восстановительной реакции с учетом коэффициентов:

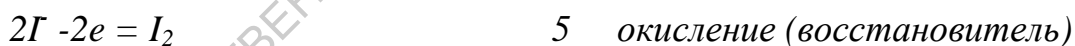
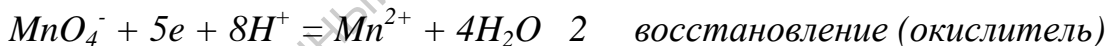


Как будущие учителя химии, студенты направления «Педагогическое образование» должны владеть умениями составления уравнения окислительно-восстановительного процесса, используя справочные стандартные полуреакции.

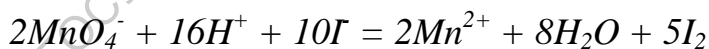
Пример. Запишите уравнение процесса окисления иодида калия перманганатом калия в кислой среде, создаваемой серной кислотой, используя таблично-справочные полуреакции.

Решение: Определим окислитель и восстановитель данного процесса. Иодид - ион может проявлять только восстановительные свойства (минимальная степень окисления). Перманганат калия проявляет сильные окислительные свойства в кислой среде. Серная кислота создает среду.

Выписываем таблично-справочные полуреакции:

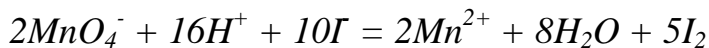


Просуммируем оба уравнения, умножив все члены уравнения на соответствующие множители:

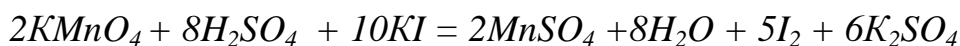


Получили сокращенное ионное уравнение окисления иодид-ионов перманганатом калия в кислой среде.

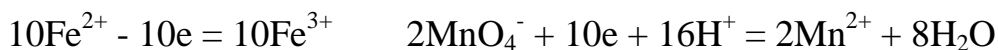
Для написания молекулярного уравнения реакции введем ионы противоположного знака с учетом стехиометрических коэффициентов необходимых для полной нейтрализации заряда иона:



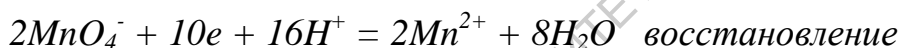
Объединяя формулы ионов в молекулы, получим уравнение реакции в молекулярной форме:



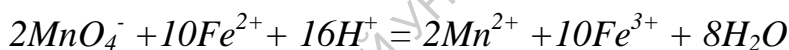
Пример. Составьте уравнение окислительно-восстановительной реакции по соответствующим электронно-ионным схемам:



Решение: Прежде чем приступить к написанию уравнения реакции, укажем окислитель и восстановитель. Из приведенных полуреакций видно, что Fe^{2+} восстановитель (минимальная положительная степень окисления атома, характерны восстановительные свойства), а ион MnO_4^- - окислитель (атом марганца имеет максимальную степень окисления, равную номеру группы, проявляет только окислительные свойства). Запишем полуреакции одну под другой:

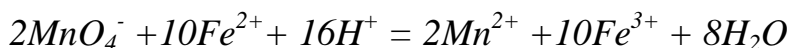


Просуммируем оба электронно-ионных уравнения:



и получим сокращенное ионное уравнение реакции окисления ионов железа (II) перманганат-ионом в кислой среде.

Для получения молекулярной формы уравнения под формулой каждого иона записываем формулу иона противоположного знака с учетом стехиометрического коэффициента, необходимых, для полной нейтрализации заряда иона, присутствующего в сокращенном ионном уравнении:



Объединяя формулы ионов в формулы солей (молекул), составим уравнение реакции в молекулярном виде:



Протекание окислительно-восстановительных процессов в сильной степени зависит от рН раствора. По уравнению полуреакции можно качественно оценить влияние среды на характер протекания ОВР. Если в результате реакции возрастает число атомов кислорода, связанных с атомом-восстановителем (*анион бескислородной кислоты превращается в анион кислородсодержащей кислоты, анион с меньшим числом атомов кислорода превращается в анион с большим числом атомов кислорода, катион с небольшим зарядом превращается в анион*), то среда влияет на восстановительные свойства. В подобных случаях процесс облегчается в щелочной среде, так как поставщиком атомов кислорода являются ионы ОН⁻. Наоборот, характерный для атома окислителя переход, связанный с уменьшением числа присоединенных атомов кислорода (*кислородсодержащий анион переходит в бескислородный анион, анион с большим числом атомов кислорода переходит в анион с меньшим числом атомов кислорода*) облегчается в кислой среде:

Сравнивая окислительно-восстановительные потенциалы окислителя и восстановителя, можно определить направление протекания окислительно-восстановительного процесса. Если $E_{ок.}^0 - E_{восст.}^0 > 0,4 \text{ В}$, ОВР протекает практически необратимо в прямом направлении. Если же разность потенциалов находится в интервале от -0,4 В до +0,4 В, то в стандартных условиях реакция протекает в малой степени. Для проведения таких реакций применяют нагревание реакционной смеси, используют концентрированные растворы окислителей и восстановителей, один из реагентов берут в избытке (а еще лучше, если это возможно, в виде твердого вещества или газа). При этом потенциал окислителя увеличивается, а потенциал восстановителя уменьшается, что приводит к возрастанию разности потенциалов и увеличению степени протекания реакции в прямом направлении.

Разность стандартных потенциалов окислителя и восстановителя называют *стандартной электродвижущей силой реакции (ЭДС)*. Зная величину ЭДС можно прогнозировать направление протекания ОВР.

Образование комплексных соединений участниками окислительно – восстановительных реакций существенно влияет на их окислительно – восстановительные потенциалы. Чем сильнее лиганд, образующий комплексное соединение, тем меньше величина стандартного окислительно-восстановительного потенциала и тем ярче проявляются восстановительные свойства вещества.

Известно, что в организме d-элементы представлены в виде гидратированных, гидролизированных ионов, но чаще в виде биоорганических комплексов. Они выступают в качестве сильных комплексообразователей, что обусловлено наличием на d-подуровне предвнешнего уровня валентных электронов. Способность образовывать комплексные соединения обусловлена наличием в их атомах свободных орбиталей (одной s-, трех p- и пяти d-орбиталей). Известно большое число соединений с полидентатными лигандами - хелатов (биокластеров, гетеровалентных и гетероядерных соединений).

Поэтому рассматривая свойства марганца и его соединений: *кислотно-основные; окислительно-восстановительные и комплексообразующие свойства*, необходимо учитывать степень окисления элемента в соединении.

2. Соединения марганца (0)

Марганец находится в VII группе побочной подгруппе периодической системы элементов. Порядковый номер элемента – 25. Строение электронной оболочки атома марганца в основном состоянии: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$. Валентными являются электроны, находящиеся на внешней 4s- и предвнешней 3d- орбиталях. На внешнем энергетическом уровне атом марганца содержит 2 спаренных электрона, на 3d 5 неспаренных электронов. Марганец относится к металлам, образует соединения, в которых проявляет степень окисления от +2 до +7. Наиболее устойчивы и распространены соединения марганца (II) и марганца (VII). Наполовину заполненная 3d⁵-оболочка марганца отличается повышенной устойчивостью. Именно этим

объясняется высокая устойчивость соединений марганца (II) по сравнению с соединениями соседних 3d-металлов: хрома (II) и железа (II).

Взаимосвязь степени окисления марганца и свойствами его соединений отражена в таблице 1.

Таблица 1. Взаимосвязь степени окисления марганца и свойствами его соединений

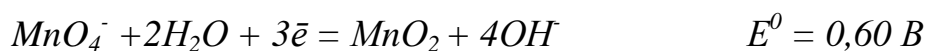
Степень окисления	Соединения	Свойства окислительно-восстановительные / кислотно-основные
0	$M, [Mn_2(CO)_{10}]$	Восстановительные свойства
+2	$MnO, Mn(OH)_2, MnSO_4, MnS, K_4[Mn(CN)_6]$	Окислительно-восстановительная двойственность с преобладанием восстановительных свойств/основные свойства оксида и гидроксида
+3	$Mn_2O_3, MnO(OH)$	Окислительно-восстановительная двойственность/амфотерность
+4	$MnO_2,$	Окислительно-восстановительная двойственность/амфотерность
+5	$K[MnF_5], Na_3MnO_4$	Окислительно-восстановительная двойственность/амфотерность
+6	$MnO_3, K_2MnO_4, H_2MnO_4$	Окислительно-восстановительная двойственность/кислотные свойства оксида и гидроксида
+7	$Mn_2O_7, KMnO_4, HMnO_4$	Окислительные свойства/ кислотные свойства оксида и гидроксида

Для соединений марганца в кислой среде характерны (табл. 2) следующие полуреакции и соответствующие потенциалы:

Таблица 2. Стандартные потенциалы окислительно-восстановительных процессов с участием соединений марганца

$Mn^{2+} + 2e = Mn$	$E^0 = -1,179 \text{ В}$
$Mn^{3+} + 1e = Mn^{2+}$	$E^0 = 1,51 \text{ В}$
$MnO_2 + 4H^+ + 1e = Mn^{3+} + 2H_2O$	$E^0 = 0,95 \text{ В}$
$MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$	$E^0 = 1,51 \text{ В}$
$MnO_4^{2-} + 4H^+ + 2e = MnO_2 + 2H_2O$	$E^0 = 2,26 \text{ В}$
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e = MnO_2 + 2H_2O$	$E^0 = 1,70 \text{ В}$
$MnO_2 + 4H^+ + 2e = Mn^{2+} + 2H_2O$	$E^0 = 1,23 \text{ В}$

В нейтральной и щелочной среде возможны процессы, характеризующиеся полуреакциями и соответствующими потенциалами:



Марганец – светло-серый, тяжелый, тугоплавкий металл, по внешнему виду похож на железо, но более твердый и хрупкий. В порошкообразном состоянии проявляет пирофорность. По распространенности в природе занимает 14 место (8-й среди металлов), довольно распространенный элемент. Его содержание в земной коре составляет 0,1%. Находится в природе только в виде соединений, сопутствует железу в его рудах.

Наиболее распространены минералы: *пиролюзит* MnO_2 , *браунит* Mn_2O_3 и *гаусманит* Mn_3O_4 .

Знаете ли Вы?

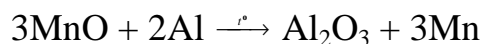
Марганец открыт в 1774 г. шведскими химиками К.В.Шееле, Т.У.Бергманом и Й.Г.Ганом при прокаливании минерала пиролюзита с углем. Название «марганец», вероятно, произошло от искаженного слова «манганес» («мангановым камнем» ремесленники-стеклодувы называли пиролюзит, используемый ими для обесцвечивания стекла)

Таблица 3. Характеристики марганца

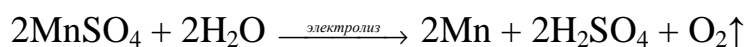
Электроотрицательность	1,60
Температура плавления, °С	1244
Температура кипения, °С	2080
Плотность, г/см ³	7,43
Энергия ионизации, эВ (от Mn^0 к Mn^{2+})	
I ₁	7,435
I ₂	15,640

Способы получения марганца:

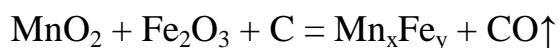
– алюминотермический:



– электролитический (наиболее чистый марганец):



Основная часть марганца **используется** в виде ферромарганца – сплава с железом:



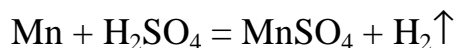
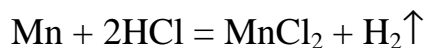
Марганец в основном применяется в черной и цветной металлургии. Марганцовистые стали применяют как конструкционные и инструментальные материалы, отличаются ударной стойкостью и износостойкостью. Применяется для изготовления зеркального чугуна, в качестве катализатора в органическом синтезе. Марганец является компонентом сплавов цветных металлов, сплавов с алюминием и магнием. Он придает стали, алюминию и магнию твердость, прочность и устойчивость к коррозии.

Как металл, марганец проявляет только **восстановительные** свойства: на воздухе покрыт оксидной пленкой, пассивируется в воде.

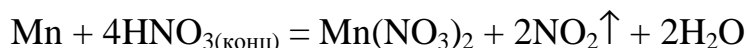
В ряду напряжений металлов располагается до водорода и характеризуется величиной стандартного потенциала

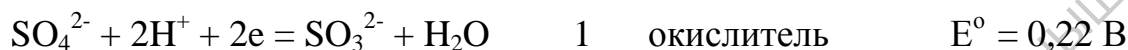
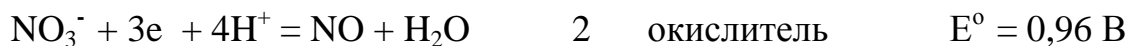
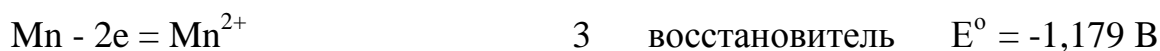
$$E^\circ (\text{Mn}^{2+} + 2e = \text{Mn}) = -1,179 \text{ В}$$

Марганец растворяется в разбавленных кислотах–неокислителях с выделением водорода:

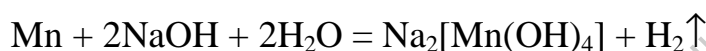


При взаимодействии с кислотой-окислителем, например, с азотной кислотой (конц), наблюдается выделение диоксида азота:





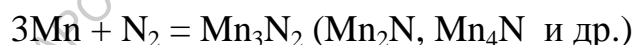
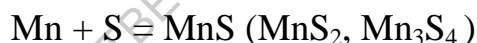
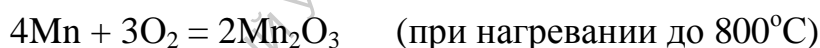
В сильнощелочных растворах марганец растворяется с выделением водорода:



В порошкообразном состоянии при обычных условиях марганец вытесняет водород из воды:



и окисляется во влажном воздухе. В компактном состоянии при нагревании реагирует с кислородом, фтором, хлором, серой, фосфором:



При высокой температуре марганец горит, образуя *оксиды*, состав которых зависит от температуры: MnO , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 . Известен также оксид марганца (VII) Mn_2O_7 . Подобно хрому, марганец с низкими степенями окисления образует соединения *основного* характера, с высшими степенями окисления - *кислотного*, с промежуточными степенями окисления - *амфотерного*. Так, MnO обладает основными свойствами, Mn_2O_3 и MnO_2 - амфотерными (первый с преобладанием основных свойств, а второй -

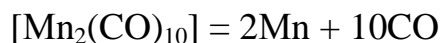
кислотных), Mn_2O_7 - кислотными. Оксидам соответствуют гидроксиды с теми же свойствами.

Комплексообразующие свойства марганца проявляются при образовании карбонила. Карбонильные комплексы – соединения, в которых лигандом является карбонил – монооксид углерода CO. Металл-комплексообразователь имеет степень окисления Me^0 . Карбонилы являются неэлектролитами, практически нерастворимы в воде, токсичны. Значения координационного числа центральных атомов в карбонильных комплексах можно определить с помощью правила *Сиджвика* - образование устойчивой 18-электронной оболочки в процессе комплексообразования.

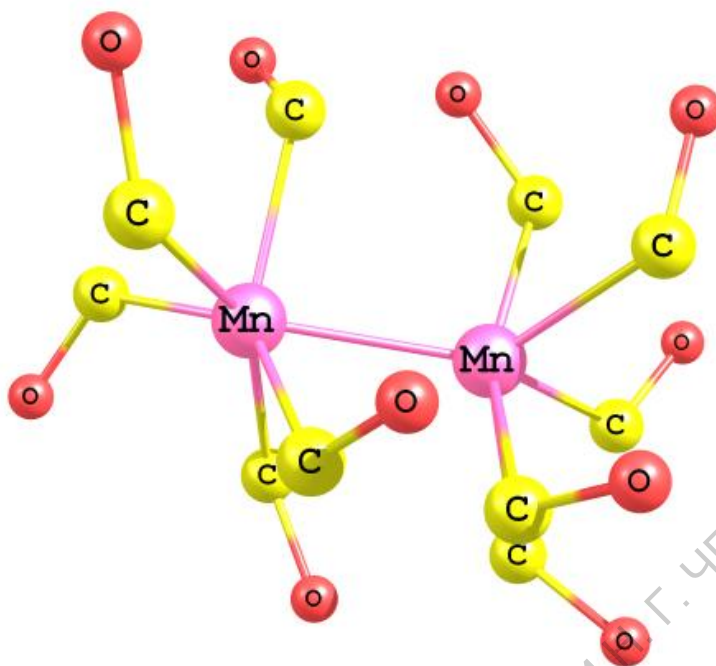
В соответствии с правилом *Сиджвика* при образовании карбониллов образуется устойчивая внешняя 18-электронная оболочка из s-, p- и d-электронов комплексообразователя и неподеленных электронных пар лигандов. Электронная конфигурация атома Mn^0 $3d^5 4s^2$, число валентных электронов равно 7. Для образования 18-электронной конфигурации требуется (18-7) 11 электронов. Необходимые для этого 10 электронов, т.е. 5 электронных пар атом марганца получает от 5 молекул лигандов CO, при этом каждая молекула является донором одной электронной пары. Промежуточным продуктом является неустойчивый комплексный радикал, содержащий 17 электронов с одним неспаренным электроном. Происходит процесс димеризации и образуется комплекс состава $[Mn_2(CO)_{10}]$ декакарбонилдимарганец. Неспаренные электроны отсутствуют. Комплекс является диамагнитным. Карбонил марганца нерастворим в воде, реагирует с концентрированными кислотами-окислителями:



разлагается при нагревании выше $110^\circ C$:

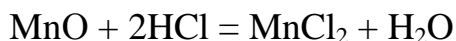
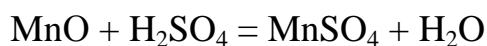
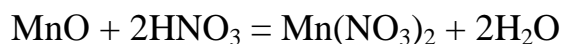


Структурную формулу карбонила марганца можно представить следующим образом:

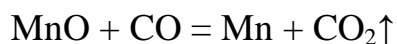
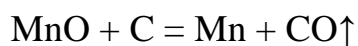
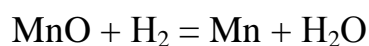
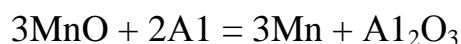


3. Соединения марганца (II)

Оксид марганца (II) MnO (минерал **манганозит**) – зеленый порошок, легко переходит в оксид марганца (III) Mn_2O_3 под действием кислорода воздуха при нагревании. Оксид марганца (II) не реагирует с водой и щелочами, обладает преимущественно **основными** свойствами, легко растворяется в кислотах с образованием солей:

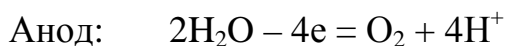
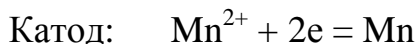
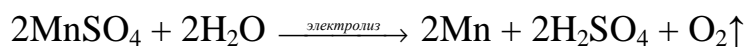


Окислительные свойства MnO проявляются при взаимодействии с типичными восстановителями. Оксид марганца можно восстановить до металла:

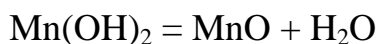
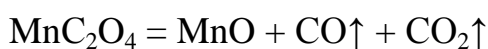


Образующийся металл загрязнен карбидом марганца Mn_7C_3 .

Окислительные свойства марганца (II) проявляются при электролизе водного раствора сульфата марганца, данный процесс используется для получения чистого марганца:



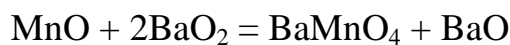
Оксид марганца MnO образуется при разложении термически неустойчивых соединений в отсутствие кислорода (в *инертной среде*):



Знаете ли Вы?

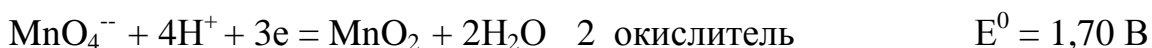
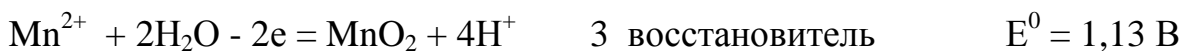
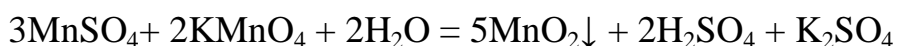
Оксид марганца MnO применяется в качестве компонентов ферритов и других керамических материалов, микроудобрений, катализатора процесса дегидрогенизации пиперидина.

Оксид марганца (II) – сильный **восстановитель**:



Соли марганца (II) также обладают ярко выраженными **восстановительными** свойствами:

В нейтральной среде соли марганца (II) окисляются до диоксида марганца MnO₂

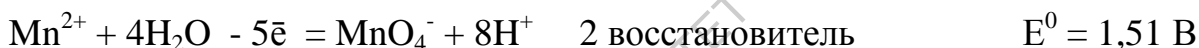
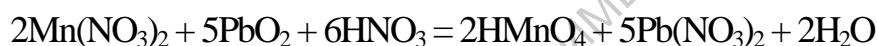


ЭДС реакции равна $1,70 - 1,13 = 0,57$ (В), реакция протекает в сторону продуктов реакции в стандартных условиях самопроизвольно.

Знаете ли Вы?

Впервые подобное взаимодействие описал в 1856 г. датский химик Форчхаммер.

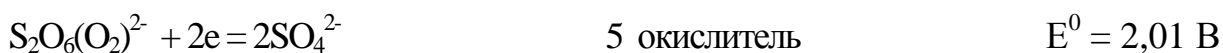
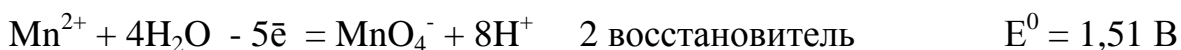
При взаимодействии с сильными окислителями в кислой среде образуется перманганат-ион с характерной фиолетово-малиновой окраской:



Для смещения равновесия в сторону прямой реакции применяют избыток кислоты и нагревание.

Знаете ли Вы?

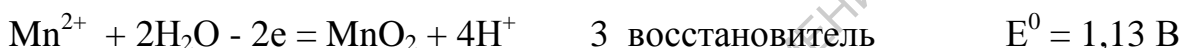
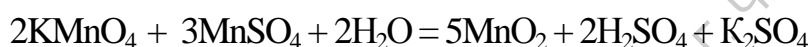
Указанная реакция получила название «реакция Крума», по имени немецкого химика Вильгельма Крума, который предложил использовать ее в аналитических целях в 1845 г. Впервые эта реакция была описана датским химиком Форчхаммером в 1820 г.



ЭДС реакции $2,01 - 1,51 = 0,50$ (В) > 0, реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, в сторону образования продуктов реакции.

Таким образом, для окисления соединения марганца (II) необходимы окислители, величина стандартного потенциала которых больше значения стандартного потенциала восстановителя (т.е. больше 1,51 В).

Признаком химического взаимодействия является появление фиолетово-малиновой окраски, характерной для перманганат-иона. Эту реакцию применяют для обнаружения ионов марганца (II). При выполнении данного взаимодействия следует избегать избытка сульфата марганца и перегрева реагирующей смеси, в противном случае протекает побочный процесс:



И тогда, вместо окраски, характерной для перманганат-иона наблюдается образование бурой окраски, обусловленной образованием диоксида марганца.

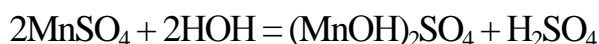
Величины стандартных окислительно-восстановительных потенциалов можно использовать для расчета **констант равновесия ОВР**. Из соотношения $\Delta G^0 = -nF\Delta E^0 = -RT\ln K$ следует (в стандартных условиях):

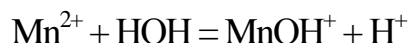
$$\ln K = \frac{nF\Delta E^0}{RT} = \frac{n\Delta E^0}{0,0257} \rightarrow K = e^{\frac{n\Delta E^0}{0,0257}} = 10^{\frac{n\Delta E^0}{0,0592}}$$

Следовательно, в ОВР величина ΔE^0 позволяет быстро и точно определить константу химического равновесия и оценить направление реакции.

Катион марганца (II) в водном растворе существует в виде аквакомплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в концентрированных растворах или в виде кристаллогидрата имеет светло-розовую окраску. Молекулы воды в аквакомплексе могут замещаться в растворах другими лигандами с образованием непрочных координационных сфер катиона марганца (II): $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^+$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NH}_3]^{2+}$, $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{SO}_4]^0$. Малая прочность координационных сфер катиона марганца (II) объясняется его большими размерами.

Растворимые соли марганца (II) подвергаются гидролизу по катиону, например,



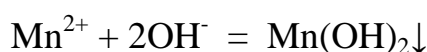


Константа гидролиза солей марганца невелика, ее можно рассчитать по формуле: $K_r = K(\text{H}_2\text{O})/K_d(\text{Mn}(\text{OH})_2) = 10^{-14}/5,0 \cdot 10^{-4} = 2,0 \cdot 10^{-9}$.

При взаимодействии растворов солей, с противоположным типом гидролиза наблюдается взаимное усиление гидролиза с образованием гидрокарбоната:



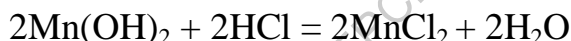
Гидроксид марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – студнеобразный бесцветный осадок; $\text{ПР} = 2,3 \cdot 10^{-13}$. $K_d = 5,0 \cdot 10^{-4}$. Указанный гидроксид можно получить, действуя раствором щелочи на растворимую соль марганца (II):



или: $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Mn}(\text{OH})_2 \downarrow + 6\text{H}_2\text{O}$

Двухкислотный основной гидроксид, способен к образованию основных солей, например, $(\text{MnOH})_2\text{CO}_3$.

В обычных условиях проявляет **основные** свойства:

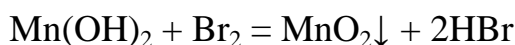
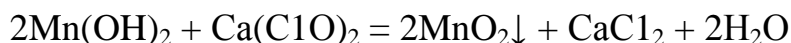
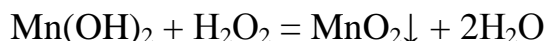
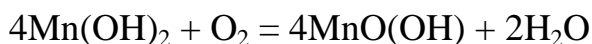


Проявляя промежуточную степень окисления, гидроксид марганца (II) должен характеризоваться амфотерными свойствами. Однако кислотные свойства выражены гораздо слабее основных ($K_{\text{к-та}} = 10^{-19}$). Взаимодействие с раствором щелочи наблюдается только с концентрированными растворами с образованием гидрокомплекса:



которые в воде полностью разрушаются.

Гидроксид марганца (II) быстро окисляется под раствором, проявляя **восстановительные** свойства (значение стандартного потенциала пары $\text{MnO}(\text{OH})/\text{Mn}(\text{OH})_2$ составляет 0,174В), переходя в бурый $\text{MnO}(\text{OH})$ (в природе образует минерал *манганит*):



Знаете ли Вы?

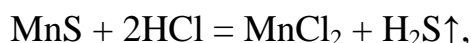
Осаждение гидроксида марганца (II) и его окисление на воздухе описал в 1855 г. немецкий химик О.Унфердорбен.

К нерастворимым соединениям марганца (II) относятся фосфат $Mn_3(PO_4)_2$ (ПР $1,7 \cdot 10^{-23}$), сульфид MnS (ПР $1,1 \cdot 10^{-13}$), сульфит $MnSO_3$ (ПР $2,6 \cdot 10^{-7}$), карбонат $MnCO_3$ (ПР $4,9 \cdot 10^{-11}$)

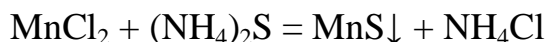
Знаете ли Вы?

Карбонат марганца применяется в качестве пигмента – марганцевый белый

Сульфид марганца (II) относится к сульфидам, нерастворимым в воде, но растворимым в разбавленных кислотах:

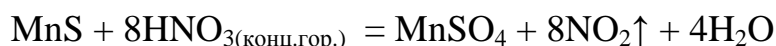
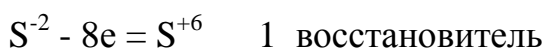
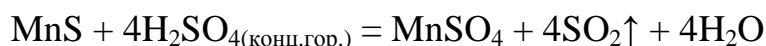


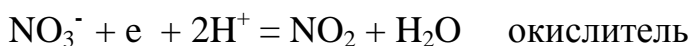
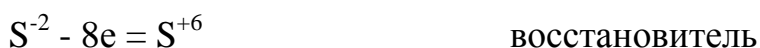
поэтому его получают по реакции обмена растворимой соли марганца (II) с растворимым сульфидом, например, с сульфидом аммония:



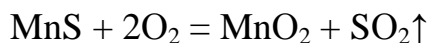
Из раствора осаждается в виде кристаллогидрата $MnS \cdot nH_2O$ телесного цвета.

При взаимодействии с кислотами-окислителями MnS проявляет **восстановительные** свойства за счет серы в степени окисления -2:





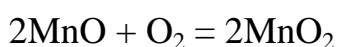
При окислении на воздухе (при нагревании до 300-400°C) восстановительные свойства проявляют и марганец и сера:



Представляет интерес реакция разложения нитрата марганца (II), первой стадией процесса является образование оксида марганца (II)



который легко окисляется кислородом:



Суммарное уравнение реакции:

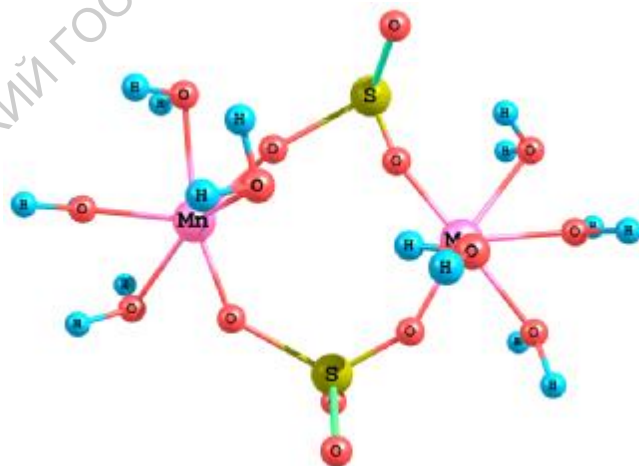


Знаете ли Вы?

Сульфат марганца встречается в природе в виде минералов:

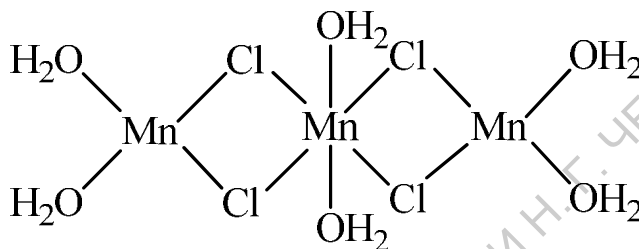
$MnSO_4 \cdot H_2O$ смикит, $MnSO_4 \cdot 7H_2O$ маллардит, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ джококуит, $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ илезит.

В кристаллогидрате $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ сульфат-ион играет роль связующего мостика между атомами марганца:



Знаете ли Вы?

Кристаллогидрат хлорида марганца $MnCl_2 \cdot 2H_2O$ имеет строение:



Применяют для получения пигментов, в качестве катализатора в органическом синтезе, для обработки семян с целью ускорения роста растений.

Знаете ли Вы?

В процессе фосфатирования стальных изделий применяются препараты, состоящие их монофосфатов марганца и железа (мажеф) с соотношением 10:1 – 15:1. Они дают более прочные покрытия, чем марганцевые. Фосфатная пленка, образующаяся на поверхности металла, стойка к влиянию атмосферных осадкой и является хорошим грунтом для последующего нанесения органических защитных покрытий.

Марганец (II) проявляет ярко выраженные **комплексобразующие** свойства. Более подробную информацию о строении комплексных соединений можно получить при изучении учебно-методического пособия для студентов направления «Педагогическое образование» профиль

«Химия». «Комплексные соединения в неорганической химии. Часть 2. Строение комплексных соединений». Кожина Л.Ф. Косырева И.В. Крылатова Я.Г. Электронный ресурс. 2017. http://elibrary.sgu.ru/uch_lit/1824.pdf.

Марганец (II) имеет наполовину заполненный d^5 -уровень, предпочтительно образование комплексов высокоспиновых. Этому способствует и малый заряд иона металла. Марганец (II) с лигандами *слабого поля* образует комплексные соединения низкой устойчивости, что обусловлено нулевым значением энергии стабилизации кристаллическим полем лиганда. Комплексные соединения с полидентатными лигандами более устойчивы вследствие «хелатного» эффекта. Комплексные соединения с КЧ = 4 и тетраэдрической симметрией устойчивы только в твердом состоянии или в растворах, образованных неполярными растворителями. *Октаэдрические* комплексы марганца (II) слабо окрашены в розовый цвет из-за запрета электронного перехода по спине и по симметрии. *Тетраэдрические* комплексы имеют интенсивную желто-зеленую окраску, т.к. снимается запрет на $d-d$ переход электронов благодаря нецентросимметричной тетраэдрической конфигурации. Чем большим значением энергии расщепления характеризуется комплекс с данным лигандам, тем менее устойчивым к окислению он оказывается. Так, комплексы с лигандами слабого поля $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]$, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ устойчивы к окислению кислородом воздуха, а аммиачный комплекс с сильным лигандом во влажном воздухе быстро окисляется.

Спаривание спинов в случае марганца (II) требует затраты энергии и поэтому становится благоприятным только под действием лигандов *сильного поля*. В низкоспиновых комплексах, например, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$ с электронной конфигурацией $t_{2g}^5 e_g^0$ из-за сильного π -связывания связь металл-лиганд приобретает существенный ковалентный характер, они еще менее устойчивы к окислению, чем гидроксо- и аминок комплексы.

Пример. Используя ТКП и МВС, объясните образование комплекса $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$. Укажите: - тип гибридизации валентных орбиталей центральных атомов; - вид координационных многогранников;

- чисто спиновые значения эффективных магнитных моментов (найдите расчетным путем).

Решение: Заряд металла-комплексообразователя $2+$, электронная конфигурация частицы $3d^54s^0$, все электроны являются неспаренными. В результате комплексообразования на $3d$ -подуровне под влиянием сильного лиганда происходит спаривание электронов, один электрон остается неспаренным, в образовании связи принимают участие вакантные две $3d$ -орбитали, одна $4s$ -орбиталь и три $4p$ -орбитали. Образуется октаэдрический комплекс, тип гибридизации d^2sp^3 . В соответствии с ТКП конфигурация d -подуровня имеет вид t^5_{2g} . Частица обладает магнитными свойствами, рассчитанный магнитный момент равен $1,73$ мБ.

Пример. Изменяются ли магнитные свойства комплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ при замене лигандов H_2O на цианид-ионы при сохранении координационного многогранника.

Решение: Mn^{+2} является комплексообразователем, имеет электронную конфигурацию $3d^54s^0$, $3d$ -подуровень содержит 5 неспаренных электронов, число которых не изменяется при комплексообразовании со слабым лигандом. При замене слабых лигандов H_2O на сильные цианид-ионы при сохранении координационного многогранника происходит уменьшение числа неспаренных электронов до 1. Магнитные свойства комплексной частицы уменьшаются.

Пример. Магнитный момент комплекса $[\text{Mn}(\text{NCS})_6]^{4-}$ равен $6,06$ мБ. Какова его электронная конфигурация?

Решение: Поскольку каждый изотиоцианатный лиганд несет один отрицательный заряд, степень окисления иона марганца $+2$. Этот ион имеет электронную конфигурацию d^5 и существует два возможных варианта октаэдрического комплекса: низкоспиновый t^5_{2g} с одним

неспаренным электроном и высокоспиновый с пятью неспаренными электронами $t^3_{2g}e^2_g$. Наблюдаемый магнитный момент составляет 6,06 мБ. Спиновая составляющая магнитного момента для пяти неспаренных электронов, рассчитанная по ранее указанной формуле равна 5,92 мБ. Следовательно, комплекс является высокоспиновым.

Пример. Как происходит расщепление d-орбиталей под действием электростатического поля лигандов в комплексном соединении $K_4[Mn(CN)_6]$?

Решение: В комплексном соединении $K_4[Mn(CN)_6]$ марганец проявляет степень окисления +2, имеет электронную конфигурацию $3d^54s^0$. Под воздействием сильного лиганда цианид-ионов распределение электронов на 3d-подуровне t^5_{2g} с одним неспаренным электроном.

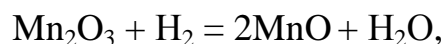
Пример. Магнитный момент комплексного иона $[Mn(CN)_6]^{4-}$ равен 1,73 мБ, а $[MnCl_4]^{2-}$ - 5.92 мБ. Сколько неспаренных электронов имеет каждый ион и как это объяснить с позиций теории ТПК.

Решение: В указанных комплексных частицах металлом-комплексобразователем является марганец в степени окисления +2 с электронной конфигурацией $3d^54s^0$. В октаэдрическом поле сильного лиганда при образовании частицы $[Mn(CN)_6]^{4-}$ происходит спаривание электронов и электронная конфигурация электронов на 3d-подуровне соответствует t^5_{2g} при наличии одного неспаренного электрона. В тетраэдрическом поле слабого лиганда (комплексная частица $[MnCl_4]^{2-}$) спаривания электронов не происходит и электронная конфигурация 3d-подуровня соответствует $e^2t^3_2$ при наличии пяти неспаренных электронов.

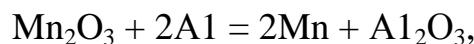
*****Рассмотренные химические превращения окажутся полезными при выполнении лабораторной работы.**

4. Соединения марганца (III)

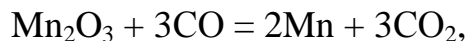
Важнейшим соединением марганца (III) является коричнево-черное вещество Mn_2O_3 (минерал гаусманит). Он окисляется кислородом, восстанавливается водородом:



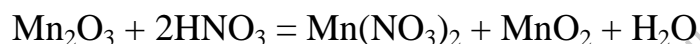
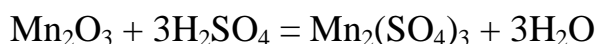
алюминием:



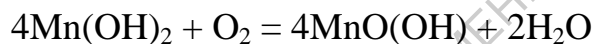
оксидом углерода (II) до металла



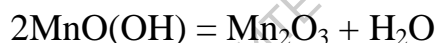
не реагирует с водой, взаимодействует с кислотами:



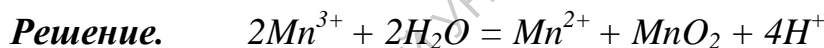
Образующийся при окислении гидроксида марганца (II) гидратированный оксид марганца (III) $2\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ способен при высушивании переходить в метагидроксид $\text{MnO}(\text{OH})$:



Метагидроксид $\text{MnO}(\text{OH})$ при нагревании разлагается:



Пример. Рассчитайте ЭДС и константу равновесия реакции диспропорционирования иона Mn^{3+} .



$$E^\circ_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = +1,51 \text{ В}$$

$$E^\circ_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}} = +0,95 \text{ В}$$

$\Delta E_r^\circ = E^\circ_{\text{окисл.}} - E^\circ_{\text{восст.}} = 1,51 - 0,95 = 0,56 \text{ В} > 0$, следовательно, реакция протекает самопроизвольно в стандартных условиях.

$K_p = \exp\left[\frac{nF\Delta E}{RT}\right] = 10^{\frac{n\Delta E}{0,059}} = 3,1 \cdot 10^9 \rightarrow$ равновесие смещено в сторону прямой реакции.

Марганец (III) является сильным комплексообразователем. Образующиеся соединения в растворе и в кристаллическом состоянии интенсивно окрашены чаще всего в вишнево-красный цвет и являются высокоспиновыми. Эффективные магнитные моменты близки к чисто спиновому значению 4,90 м.Б. для четырех неспаренных электронов. Структура октаэдрическая. Комплексообразование стабилизирует неустойчивую для марганца степень окисления +3, однако число

комплексных соединений невелико, т.к. марганец (III) проявляет сильное окисляющее действие.

*****Рассмотренные химические превращения окажутся полезными при выполнении лабораторной работы.**

5. Соединения марганца (IV)

Из соединений марганца (IV) наиболее устойчивым является темно-бурый *оксид марганца* MnO_2 , амфотерный оксид, однако при обычных условиях не проявляет амфотерных свойств в силу малой реакционной способности по отношению к воде, разбавленным кислотам HCl и H_2SO_4 , азотной кислоте и щелочам в растворе. Типичный окислитель, восстановительные свойства мало характерны. Гидроксид марганца (IV) $Mn(OH)_4$ также амфотерен. Его называют марганцеватистой кислотой H_4MnO_4 (соли - ортоманганиты). Состав диоксида марганца принято описывать формулой MnO_2 , на самом деле это нестехиометрическое соединение.

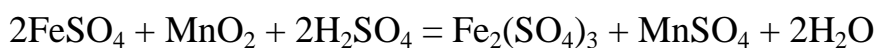
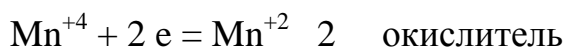
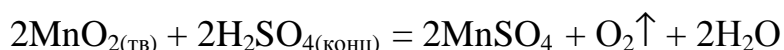
MnO_2 проявляет **окислительно-восстановительную** двойственность.

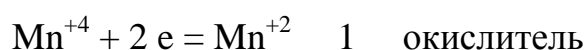
В кислой среде оксид марганца (IV) - сильный **окислитель**:



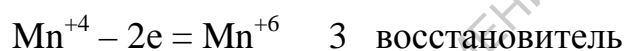
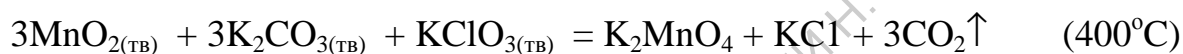
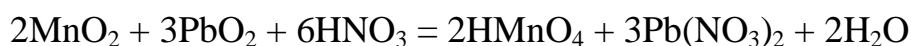
Данная реакция используется для получения хлора.

Как видно из данной реакции диоксид марганца с кислотами-неокислителями не образует солей марганца (IV). Даже серная концентрированная кислота, обычно не проявляющая восстановительных свойств, при взаимодействии с диоксидом марганца вызывает понижение степени окисления марганца:



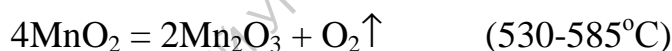


Восстановительные свойства проявляются при взаимодействии с более сильным окислителем:



Две последние реакции используются для получения манганата калия K_2MnO_4 .

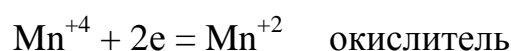
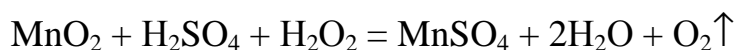
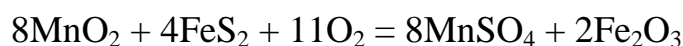
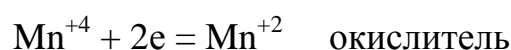
При прокаливании оксид марганца (IV) разлагается:



В качестве катализатора MnO_2 используют при получении кислорода :



Окислительные свойства проявляются в реакциях перевода диоксида марганца в сульфат на промежуточной стадии получения марганца:





Немногочисленны комплексы марганца (+4), хотя электронная конфигурация $3d^3$ атома марганца предполагает высокое значение энергии стабилизации КП и значительную устойчивость комплексных соединений. Получены фторидные, хлоридные, цианидные комплексы $\text{K}[\text{MnF}_5]$, $\text{K}_2[\text{MnF}_6]$, $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, а также устойчивые иодаты и периодаты $\text{K}_2[\text{Mn}(\text{IO}_3)_6]$, $(\text{ЩЭ})[\text{MnIO}_6]$. Получены гетерополисоединения, где марганец выполняет роль гетероатома: $\text{H}_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6[\text{MnMo}_9\text{O}_{32}] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_{12}[\text{MnNb}_{12}\text{O}_{38}] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Многие комплексные соединения марганца (+4) обладают сильными окислительными свойствами. Для более высоких степеней окисления марганца комплексы нехарактерны.

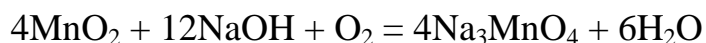
MnO_2 применяется для промышленного производства марганца, как деполяризатор в «батареях» (сухих гальванических элементах), компонент минеральных пигментов, осветлитель стекла.

*****Рассмотренные химические превращения окажутся полезными при выполнении лабораторной работы.**

6. Соединения марганца (V)

Кислородные соединения марганца в этой степени окисления немногочисленны. Оксид и гидроксид марганца (V) не получены. Однако существование нескольких соединений доказано, и некоторые из них получены в индивидуальном состоянии. Соединения марганца (V) наиболее устойчивы в щелочной среде, форма существования в виде иона $(\text{MnO}_4)^{3-}$ - гипоманганат-ион.

В индивидуальном состоянии получено вещество $\text{Na}_3\text{MnO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, который окрашен в синий цвет. Расплав этого соединения образуется при сплавлении (при температуре порядка 800°C) диоксида марганца со щелочью в присутствии кислорода:



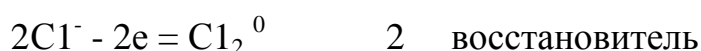
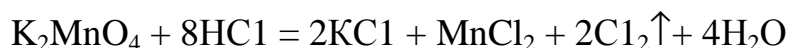
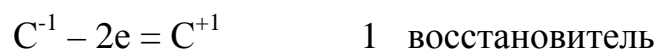
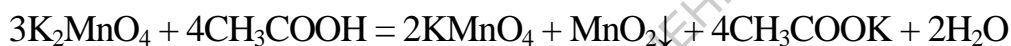
В растворе или при нагревании происходит процесс диспропорционирования:



7. Соединения марганца (VI)

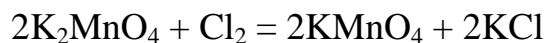
Оксид марганца (VI) MnO_3 и соответствующая ему марганцовистая кислота H_2MnO_4 в свободном виде не получены. Известны соли этой кислоты – манганаты. Манганаты известны для щелочных металлов и бария.

Соли этой кислоты и их растворы окрашены в зеленый цвет (цвет ионов MnO_4^{2-}). Манганаты обладают **окислительно-восстановительной** двойственностью:



Под действием восстановителей в сильноокислой среде манганат-ион $(\text{MnO}_4)^-$ превращается в Mn^{2+} , а в щелочной и нейтральной в $\text{MnO}_2\downarrow$.

При взаимодействии с окислителями, проявляет восстановительные свойства.



Знаете ли Вы?

Манганат калия впервые получил немецкий химик Иоганн Рудольф Глаубер в 1659 г. исследование этого вещества продолжал шведский химик Карл Вильгельм Шееле.

В нейтральных и слабоокислых растворах манганаты легко диспропорционируют:



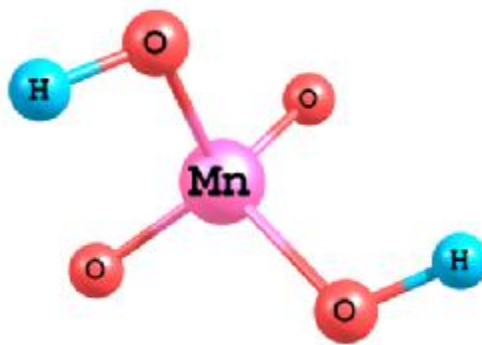
ЭДС реакции в нейтральной среде составляет величину 0,09 В (0,65В - 0,56В) и, следовательно, реакция диспропорционирования происходит в незначительной степени ($K_p = 10^3$) по сравнению с реакцией в кислой среде ($K_p = 10^{57}$), поскольку в этом случае



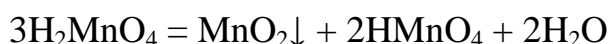
ЭДС реакции увеличивается и составляет величину $2,26 - 0,56 = 1,7(\text{В})$.

Диспропорционирование манганатов в кислых растворах протекает практически мгновенно.

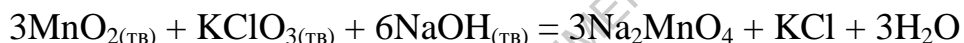
Марганцовистая кислота H_2MnO_4



может существовать только в водных растворах ($K_1 = 10^{-1}$; $K_2 = 7,1 \cdot 10^{-11}$), она неустойчива и распадается согласно уравнению реакции:



Манганаты можно получить при сплавлении оксида марганца (IV) с сильным окислителем, например, KClO_3 в присутствии твердой щелочи:



Для получения манганата калия в лаборатории используют термическое разложение перманганата калия:

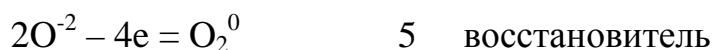
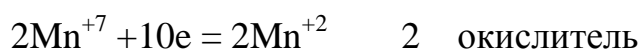


Качественной реакцией на манганаты является появление фиолетовой окраски при подкислении раствора.

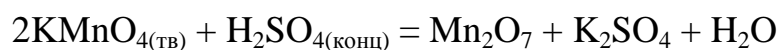
*****Рассмотренные химические превращения окажутся полезными при выполнении лабораторной работы.**

8. Соединения марганца (VII)

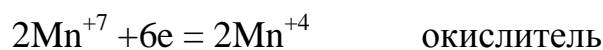
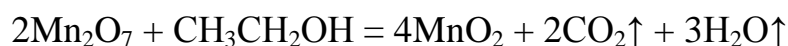
Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 – зеленовато-бурая маслянистая жидкость, при охлаждении – темно-зеленые кристаллы, устойчивые при температуре ниже -10°C и без доступа воздуха, при 55°C разлагается со взрывом на оксид марганца (II) и кислород:



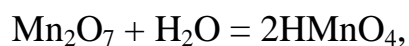
Получить оксид марганца (VII) Mn_2O_7 можно действием концентрированной серной кислоты на перманганат калия:



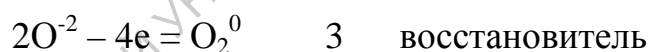
Данная реакция является экзотермической, и при поднесении к смеси фильтровальной бумаги или стеклянной палочки, конец которой обмотан ватой, смоченной спиртом, происходит мгновенное возгорание, что доказывает проявление Mn_2O_7 сильных окислительных свойств:



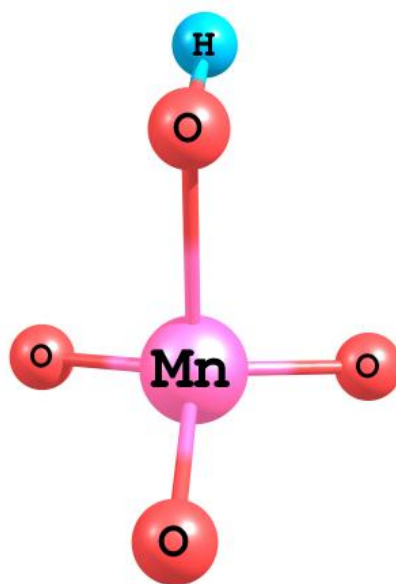
Оксид марганца (VII) взаимодействует с водой, образуя марганцовую кислоту:



которая существует в растворах с концентрацией не более 20%. При большей концентрации разлагается:



Марганцовая кислота HMnO_4 – неустойчивая, но сильная ($K=10^8$).



Существует только в водных растворах, которые окрашены в малиново-фиолетовый цвет (цвет ионов MnO_4^-). Соли – *перманганаты*. Марганцовая кислота по силе незначительно уступает хлорной кислоте.

Известны перманганаты лития, натрия, кальция в виде кристаллогидратов. Твердые соли перманганаты термически неустойчивы, медленно разлагаются уже при комнатной температуре, скорость разложения возрастает в присутствии воды и при нагревании.

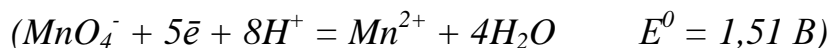
Знаете ли Вы?

$BaMnO_4$ – касселева или марганцевая зелень, зеленый пигмент, применяемый для фресковой живописи.

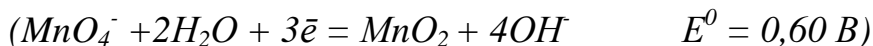
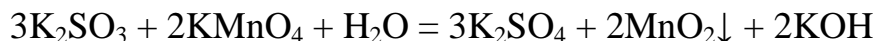
Перманганаты, растворимые в воде, не подвергаются гидролизу по аниону в водном растворе.

Важнейшим свойством солей перманганатов является их способность **окислять** различные неорганические и органические вещества. В зависимости от среды может меняться характер протекания реакции между одними и теми же веществами:

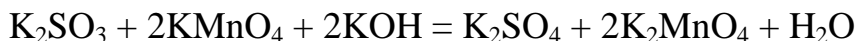
- кислая среда ($Mn^{+7} + 5\bar{e} \longrightarrow Mn^{+2}$, бесцветный раствор):



- нейтральная среда ($Mn^{+7} + 3\bar{e} \longrightarrow Mn^{+4}$, бурый осадок):



- щелочная среда ($Mn^{+7} + 1\bar{e} \longrightarrow Mn^{+6}$, раствор зеленого цвета):



Следует отметить, что в кислой среде Mn^{+7} восстанавливается до Mn^{+2} с образованием соли той кислоты, которая создает среду:



Как видно, наиболее сильные окислительные свойства перманганат калия проявляет в кислой среде, что согласуется с величиной стандартного потенциала, равной 1,51 В.

Зависимость электродного потенциала от pH среды можно количественно оценить с помощью уравнения:

$$E = E^0 - 0,059 \frac{n}{v} pH ,$$

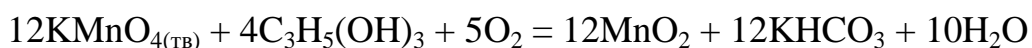
где n – число электронов, v – коэффициент перед катионом H^+ в уравнении окислительно-восстановительной реакции при условии, что концентрация всех веществ и ионов, кроме H^+ , равны 1.

Знаете ли Вы?

В сильно щелочной среде перманганат калия самопроизвольно переходит в манганат с выделением кислорода:

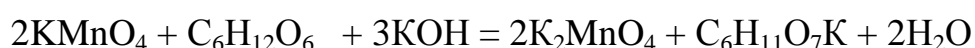


Перманганат калия окисляет органические вещества, например, если порошок перманганата калия поместить на керамическую плитку и в углубление поместить несколько капель глицерина, то через 5-10 сек с вершины кучки начинает идти «дымок», затем глицерин вспыхивает и сгорает:



Знаете ли Вы?

Впервые сообщение о взаимодействии спиртов, глицерина и эфиров с перманганатом калия появилось в 1858 г. и сделал его французский химик Л.Пеан де Сен-Жиль.



глюкоза

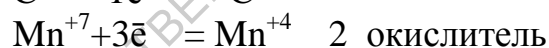
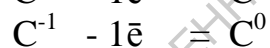
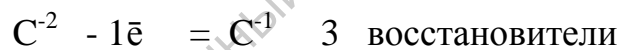
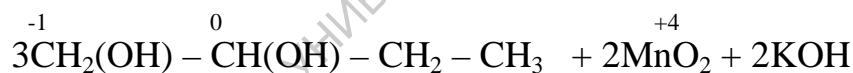
глюконат калия



этанол

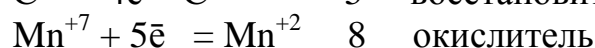
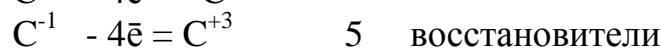
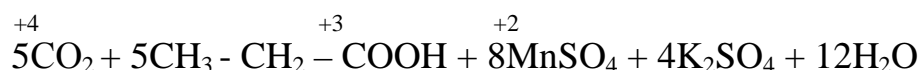
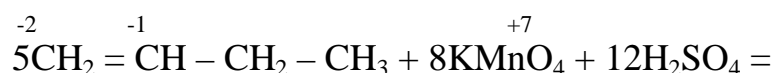
ацетальдегид

В нейтральной среде алкены окисляются раствором перманганата калия до двухатомных спиртов:



Признаком химической реакции является изменение фиолетово-малиновой окраски перманганата калия на бурую за счет образования диоксида марганца.

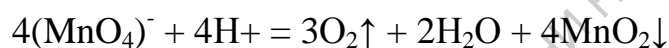
В кислой среде (жесткие условия) алкены окисляются до карбоновых кислот с разрывом углеродной цепи:



Признаком данной химической реакции является изменение фиолетово-малиновой окраски раствора перманганата калия на бесцветную за счет образования ионов марганца (II).

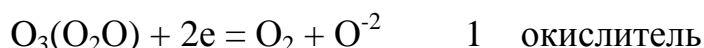
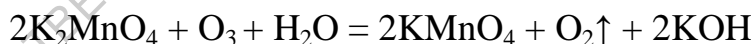
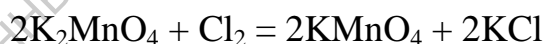
KMnO_4 применяется как окислитель предельных углеводородов до карбоновых кислот, реактив в фотографии, интисептик в медицине, средство для очистки газов и отбеливания тканей, твердый источник кислорода. Распространенный окислитель в лабораторной практике.

В аналитической химии широко распространено применение перманганатометрии. Имеет ограничение, т.к. необходимо постоянное уточнение концентрации раствора KMnO_4 поскольку при стоянии происходит разложение перманганата:

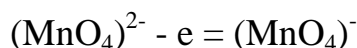


Таким образом, для соединений марганца характерно проявление окислительно-восстановительных свойств в зависимости от степени окисления атома.

Исходным веществом для получения KMnO_4 является MnO_2 , который переводят в манганат сплавлением в щелочной среде с сильным окислителем. Затем раствор манганата калия окисляют хлором или озоном:



В настоящее время большее применение находит метод анодного окисления при электролизе:



Суммарное уравнение электролиза имеет вид:



*****Рассмотренные химические превращения окажутся полезными при выполнении лабораторной работы.**

Знаете ли Вы?

Из марганцевых пигментов наибольшее значение имеют марганцевая голубая (смесь $Ba_3(MnO_4)_2$ и сульфата бария $BaSO_4$) и марганцевая фиолетовая (двойная соль пирофосфата марганца (III) и аммония). Смесь $Ba_3(MnO_4)_2$ и сульфата бария $BaSO_4$ имеет небесно-голубой цвет, обладает хорошей светостойкостью, термостойкостью, стойкостью к воздействию воды, органических растворителей и щелочей. Неустойчива к действию кислот. Применяется в качестве пигмента для пластмасс, художественных красок и эмалей.

Марганцевая фиолетовая (двойная соль пирофосфата марганца (III) и аммония) $MnNH_4P_2O_7 \cdot 0,5H_2O$ характеризуется светостойкостью, устойчивостью к воздействию воды, при нагревании разлагается водой и кислотами, на холоду разлагается концентрированной азотной кислотой. Марганцевая фиолетовая применяется для производства масляных, эмульсионных красок и нитрокрасок.

9. Биологическая роль марганца

Марганец существенный для жизни человека, животных и высших растений микроэлемент. Марганец является биоэлементом, принимает участие в окислительно-восстановительных процессах, протекающих в организме, усиливает обмен белков, участвует в синтезе некоторых витаминов. Суточное потребление для взрослого человека 2-5 мг, для детей 1,3 мг. Марганец обеспечивает правильное развитие клеток биологических тканей. Марганец концентрируется в основном в костной ткани, печени, почках, поджелудочной железе. Из растительных продуктов питания наиболее богаты марганцем чай, красная свекла, клюква, морковь, картофель, перец, из продуктов животного происхождения – печень.

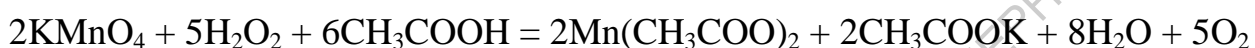
В почвенных растворах марганец находится в воде аквакомплексов. Содержащийся в почвах марганец жизненно необходим растениям. Кроме того, он контролирует поведение других питательных микроэлементов, оказывая существенное влияние на окислительно-восстановительный потенциал почв и их рН. Растения активно поглощают марганец в виде аквакомплекса $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Марганец не образует нерастворимых комплексных соединений с органическими лигандами и быстро переносится в растениях от корней к листьям. Для восполнения недостатка марганца в почвах вносят марганцовые удобрения, чаще всего пентагидрат сульфата марганца (II). Учитывая высокое природное содержание марганца в почвах (в среднем около 600-900 мг/кг), его не относят к металлам, загрязняющим почвы. При дефиците марганца снижается урожайность культурных растений. Однако при продолжительном использовании сточных вод с высоким содержанием этого элемента, он может оказывать токсическое действие на некоторые виды растений. Соединения марганца (II) малотоксичны. В биологических системах марганец присутствует в основном в форме комплексных соединений с полидентатными лигандами. Вследствие близости ионных радиусов марганца и магния они могут замещать друг друга в биохимических процессах.

«В живом организме не только присутствуют все элементы, но каждый из них выполняет какую-то функцию» (Вернадский В.И., 1937). Дефицит и избыток биогенного элемента наносят вред организму. Все живые организмы реагируют на недостаток и избыток или неблагоприятное соотношение элементов.

Обычные микроэлементы, когда их концентрация в организме превышает биотическую концентрацию, проявляют токсическое действие на организм. Токсичные элементы при очень малых концентрациях не оказывают вредного воздействия на организм. Следовательно, нет токсичных элементов, а есть токсичные дозы. Таким образом, малые дозы элемента - лекарство, большие дозы - яд. «Все есть яд, и ничто не лишено ядовитости,

одна лишь доза делает яд незаметным», - говорил Парацельс. Уместно вспомнить слова таджикского поэта Рудаки: «Что нынче снадобьем слывет, то завтра станет ядом».

Сильные окислители неприемлимы для организма как постоянные компоненты, поэтому соединения марганца (+7) в биологических системах не обнаруживаются. Перманганаты являются для живого организма ядом. При отравлении перманганатом калия используют 3%-ный раствор пероксида водорода в уксуснокислой среде:



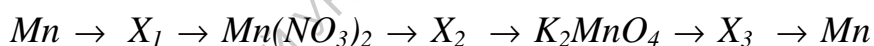
10. Задания для самостоятельной работы



Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям:



Напишите полные уравнения реакций, соответствующие следующим превращениям:



Почему при проведении окислительно-восстановительных реакций с участием KMnO_4 для создания кислой среды чаще всего используют разбавленную серную кислоту, а не используют соляную кислоту?



При термическом разложении 11,6 г KMnO_4 образовалась твердая смесь, масса которой составила 10,42 г. Рассчитайте максимальный объем хлора (н.у.), который образуется при воздействии на эту смесь концентрированной соляной кислоты (36,5%, плотность раствора 1,18 г/мл)? Какой объем кислоты был использован?



Какие массы перманганата калия KMnO_4 и пероксида водорода H_2O_2 необходимы для получения 2,24 л (н.у.) кислорода при проведении реакции в кислой среде в присутствии разбавленной серной кислоты?



Через раствор перманганата калия массой 373 г с массовой долей растворенного вещества 10% пропустили 13,44 л (н.у.) смеси оксида серы

SO_2 и N_2 , имеющей плотность по водороду 18,5. Вычислите массовые доли веществ в полученном растворе.

Для самоконтроля усвоенных теоретических знаний и подготовки к лабораторным занятиям, итоговому тестированию, зачету и экзамену можно использовать ниже предложенные тестовые задания. Компоновка вопросов по вариантам может иной по усмотрению преподавателя.

1. Число неспаренных электронов в атоме марганца в основном состоянии:

- 1) 2 2) 5 3) 7 4) 3

2. Какие соединения образуются при взаимодействии марганца с концентрированной азотной кислотой:

- 1) $Mn(NO_3)_2$ 2) NO_2 3) H_2 4) H_2O

3. Манганаты устойчивы:

- 1) в щелочной среде 2) нейтральной среде
3) в кислой среде 4) не знаю

4. В какой степени окисления находится марганец, если его гидроксид проявляет наиболее сильные основные свойства:

- 1) +2 2) +4 3) +6 4) +7

5. Укажите сумму коэффициентов в уравнении ОВР, протекающей по схеме:



1. Укажите число полностью заполненных энергетических подуровней в атоме марганца в основном состоянии:

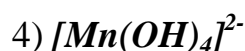
- 1) 3 2) 4 3) 6 4) 5

2. В сильнощелочных растворах марганец растворяется с образованием:

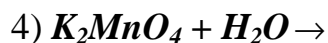
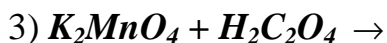
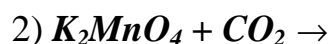
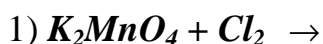
- 1) $Na_2[Mn(OH)_4]$ 2) $Mn(OH)_2$ 3) H_2 4) $Mn(OH)_4$

3. Какие ионы, находящиеся в концентрированном растворе, придают ему зеленую окраску:

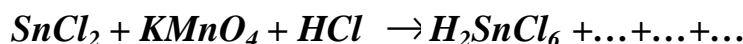
- 1) $(MnO_4)^-$ 2) $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$



4. В каких реакциях манганат проявляет окислительно-восстановительную двойственность:



5. Напишите уравнение реакции, используя метод электронного баланса, и укажите сумму коэффициентов в **левой** части уравнения:



1. Число неспаренных электронов в атоме марганца в возбужденном состоянии:

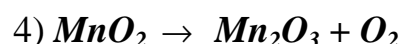
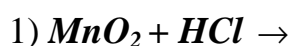
1) 2

2) 5

3) 7

4) 3

2. Укажите реакцию, в которой MnO_2 проявляет окислительные свойства:



3. Сульфид марганца MnS растворяется в:

1) H_2O 2) HCl 3) KOH 4) HNO_3

4. Охарактеризуйте строение и свойства марганцевой кислоты:

1) сильная

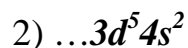
2) степень окисления марганца +7

3) содержит 5 σ - и 3 π -связи

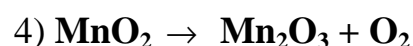
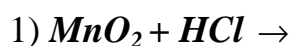
4) восстановитель

5. Укажите коэффициент перед формулой **окислителя** в уравнении ОВР, протекающей по схеме: $MnO_2 + KClO_3 + NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + \dots + \dots$

1. Электронная конфигурация атома марганца в основном состоянии:

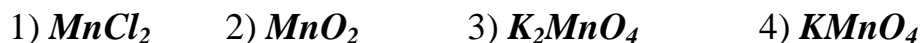


2. Укажите реакции, в которых MnO_2 проявляет восстановительные свойства:





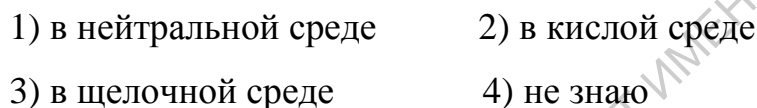
2. Какое соединение марганца способно проявлять наиболее сильные восстановительные свойства:



3. Какие ионы, находящиеся в концентрированном растворе, придают ему бледно-розовую окраску:



4. Наиболее сильные окислительные свойства перманганат-ион $(MnO_4)^-$ проявляет:



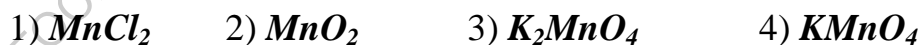
5. Напишите уравнение, используя метод электронного баланса, и укажите сумму коэффициентов в уравнении реакции диспропорционирования:



1. Какие соединения марганца встречаются в природе:



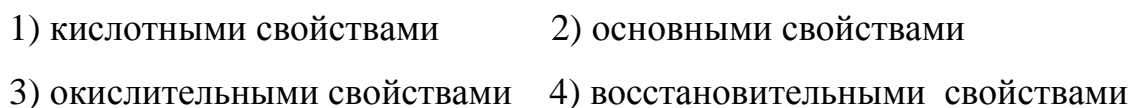
2. Какие соединения марганца способны проявлять только окислительные свойства:



3. Сульфид марганца (II) можно получить:



4. Исходя из соединений, характерных для марганца (IV) MnO_2 , MnF_4 , $Mn(SO_4)_2$, $K_2[MnF_6]$, $K_2[MnCl_6]$, можно утверждать, что марганец в данной степени окисления обладает:



5. Допишите уравнение реакции и определите коэффициент перед окислителем в уравнении реакции: $K_2MnO_4 + HCl \rightarrow Cl_2 + \dots$

1. Какой оксид марганца проявляет наиболее сильные кислотные свойства:

- 1) Mn_3O_4 2) MnO_2 3) MnO_3 4) Mn_2O_7

2. Какие соединения марганца способны проявлять свойства как окислителя, так и восстановителя:

- 1) $MnCl_2$ 2) MnO_2 3) K_2MnO_4 4) $KMnO_4$

3. Гидроксиды марганца, неустойчивые на воздухе:

- 1) $Mn(OH)_2$ 2) $MnO(OH)$ 3) $MnO(OH)_2$

4. Будет ли окисляться $FeBr_2$ перманганатом калия в кислом растворе?

$$E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,77B$$

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{2+}} = 1,51B$$

- 1) да 2) нет 3) не знаю

5. Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите **наименьшее общее кратное** чисел отданных и принятых электронов в уравнении ОВР:



1. В какой степени окисления находится марганец, если его гидроксид проявляет наиболее сильные кислотные свойства:

- 1) +2 2) +4 3) +6 4) +7

2. Свойства марганцовой кислоты:

- 1) неустойчивая
2) образуется при растворении оксида Mn_2O_7 в воде
3) сильная
4) образует только средние соли

3. Можно ли приготовить раствор, содержащий одновременно перманганат калия и сульфат марганца (II)?

$$E^0_{MnO_4^-/Mn^{4+}} = 1,69B$$

$$E^0_{Mn^{4+}/Mn^{2+}} = 1,23B$$

- 1) да 2) нет 3) не знаю

4. Как изменяются основные свойства соединений марганца при повышении степени окисления этого элемента?

- 1) уменьшаются 2) увеличиваются
3) не изменяются 4) сначала увеличиваются, затем уменьшаются

5. Напишите уравнение реакции, расставьте коэффициенты методом электронного баланса и укажите сумму коэффициентов в уравнении ОВР:



1. Какой оксид марганца проявляет наиболее сильные основные свойства:

- 1) MnO 2) MnO_2 3) MnO_3 4) Mn_2O_7

2. Какие из указанных галогенов можно применять для окисления манганата калия до перманганата калия?

$$E^0_{MnO_4^- / MnO_4^{2-}} = 0,56B$$

- 1) $E^0_{Cl_2 / 2Cl^-} = 1,36B$ 2) $E^0_{Br_2 / 2Br^-} = 1,08B$ 3) $E^0_{I_2 / 2I^-} = 0,53B$

3. Продуктом каких реакций может быть MnO_2

- 1) $MnCO_3 + KClO_3 \rightarrow$ 2) $Mn(NO_3)_2 \rightarrow$
3) $Mn(OH)_2 + H_2O_2 \rightarrow$ 4) $KMnO_4 + H_2S \rightarrow$

4. При термическом разложении $KMnO_4$ образуются:

- 1) O_2 2) MnO_2 3) Mn_3O_4 4) K_2MnO_4

5. Укажите сумму коэффициентов в левой части уравнения ОВР,

протекающей по схеме: $H_2S + KMnO_4 + HCl \rightarrow H_2SO_4 + MnCl_2 + \dots + \dots$

Освоив предлагаемый материал, студент должен

Уметь:

- записывать электронную конфигурацию атома марганца в основном и возбужденном состоянии, а также в различных степенях окисления;

- по формуле вещества определять принадлежность к определенному классу соединений (основный, амфотерный или кислотный оксид /гидроксид; соли простые или комплексные);
- по формуле вещества (по степени окисления марганца) предсказывать проявление окислительно-восстановительных свойств соединений марганца;
- составлять уравнения химических реакций, отражающих свойства простого вещества марганца; его соединений в различных степенях окисления;
- уметь составлять названия комплексных соединений марганца; объяснять строение комплексных соединений марганца и предсказывать их свойства.

Знать:

- изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств соединений марганца в зависимости от величины степени окисления атома марганца;
- влияние кислотности среды на изменение окислительно-восстановительных свойств соединений марганца;
- влияние процесса комплексообразования на изменение окислительно-восстановительных свойств соединений марганца.

Владеть:

- навыками написания уравнений химических реакций, отражающих свойства соединений марганца в различных степенях окисления;
- навыками определения направления протекания окислительно-восстановительных реакций с участием различных соединений марганца;
- навыками расчета количественных характеристик химических процессов (константы гидролиза, константы равновесия окислительно-восстановительных процессов, ЭДС реакций и др.)

Студент, будущий учитель химии, должен следить за содержанием сборников типовых экзаменационных вариантов контрольно-измерительных материалов единого государственного экзамена по химии. Задания части 2

достаточно часто содержат вопросы, связанные со знанием химии d-элементов, и в частности, марганца. Наибольшую сложность вызывают задания по составлению окислительно-восстановительных реакций с участием перманганата калия в зависимости от кислотности среды и природы второго компонента, с которым он взаимодействует, а также с описанием признаков химических явлений. Основная часть учащихся старается при подготовке к экзаменам «вызубрить», запомнить уравнения реакций. Это связано с тем, что они не уловили логической связи свойств химических соединений, как кислотно-основных, так и окислительно-восстановительных, от степени окисления атома элемента в составе изучаемого вещества.

Список литературы

1. Князев Д.А. , Смарыгин С.Н. Неорганическая химия: учеб. для вузов .- 3-е изд.,испр. – М.: Дрофа, 2005. – 591с.
2. Демонстрационные опыты по общей и неорганической химии: Учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений /Под ред.проф. Б.Д. Степина. – М.: Гуманит. Изд.центр ВЛАДОС, 2003. – 336.
3. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ / Под ред.Р.А. Лидина. – 5-е изд., стер. – М.: КолосС, 2006. – 480 с.
4. Химия. Всероссийские олимпиады. Вып.2 / В.В. Лунин, О.В. Архангельская, И.А. Тюльков; под.ред. В.В. Лунина. – М.: Просвещение, 2012. – 144 с.
5. Семенов Н.Н. Исследователь вместо школяра // Наука и общество. Статья из речи. М.: Наука, 1981. С.328-334.
6. Кузьменко Н.Е., Еремин В.В. Химия. 2400 задач для школьников и поступающих в вузы. – М.: Дрофа, 1999. – 560 с.
7. Химическая технология неорганических веществ: Кн. 2. Учеб. Пособие / Т.Г. Ахметов, Р.Т. Порфирьева, Л.Г. Гайсин и др.; Под ред. Т.Г. Ахметова. – М.: - М.: Высш.шк., 2002.- 533 с.
8. Неорганическая химия. Химия элементов: Учебник в 2-х томах. Т.1 / Ю.Д.Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во МГУ; УКЦ «Академкнига», 2007. – 537 с.
9. Общая химия: учебник / А.В. Жолнин; под ред. В.А. Попкова, А.В. Жолнина. – 2012. – 400 с.