

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет»
Направление «Химия»
Кафедра неорганической и аналитической химии

Марганец

курсовая работа по дисциплине

Неорганическая химия

Автор:

Шачнева Кристина Сергеевна,

1 курс, 15 группа

Научный руководитель:

к.х.н., доцент,

Феофанова Мариана Александровна

Тверь 2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА.....	4
1.1. Положение в Периодической системе.....	4
1.2. Строение атома	5
1.3. Физические свойства.....	6
1.4. Нахождение в природе, изотопный состав	7
2. ПОЛУЧЕНИЕ	10
2.1. Методы получения в промышленности	10
2.2. Методы получения в лаборатории.....	15
3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА	16
4. СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА.....	17
4.1. Бинарные соединения.....	17
4.2. Комплексные соединения	22
4.3. Кислоты	24
4.4. Соли.....	25
4.5. Гидроксиды	27
5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ПРИМЕНЕНИЕ МАРГАНЦА	28
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	31
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ.....	32

ВВЕДЕНИЕ

В современной химии одними из актуальных проблем являются получение марганца, применяемый в черной металлургии и поиск полезных физико-химических свойств марганца и его соединений.

Объектом исследования является марганец, предметом – физико-химические свойства этого элемента и его соединений, способы получения и его применение в промышленности и биологическая роль.

Целью курсовой работы является ознакомление с элементом Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева марганцем, изучение его свойств, соединений, областей применения и биологической роли.

Задачами исследования являются:

1. Рассмотрение специальной литературы по изучаемой проблеме.
2. Ознакомление с общей характеристикой марганца.
3. Рассмотрение методов получения марганца в промышленности и лаборатории.
4. Соединения марганца, изучение их физико-химических свойств.
5. Определение области применения марганца и его биологическая роль.

Методологической основой исследования в курсовой работе явились научные труды выдающихся отечественных педагогов, ученых, деятелей науки, периодические издания, направленные на расширение химического кругозора.

1. ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

1.1. Положение в Периодической системе

Марганец (*Manganum*) расположен в четвертом периоде VII группы побочной (B) подгруппы Периодической таблицы. В Таблица 1.1 представлены важнейшие характеристики марганца. Этот элемент относится к числу переходных, поскольку его валентные электроны расположены на $(n - 1)d$ - и ns -подуровнях [1, С.371-372].

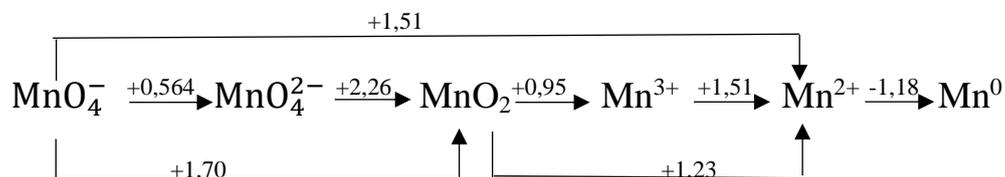
Таблица 1.1

Важнейшие характеристики марганца

Элемент	${}_{25}\text{Mn}$	
Атомная масса	54,93805	
Электронная конфигурация изолированного атома	$3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$	
Радиус, Å	Θ^0	1,3
	Θ^{4+} (КЧ = 6)	0,54
	Θ^{7+} (КЧ = 4)	0,26
Потенциалы ионизации, эВ	ПИ ₁	7,44
	ПИ ₂	15,64
	ПИ ₃	23,3
	ПИ ₄	51,2
	ПИ ₅	72,4
	ПИ ₆	95
	ПИ ₇	119
Электроотрицательность	1,6	
Степень окисления	0, +2, +3, +4, (+5), +6, +7	

1.2. Строение атома

Семь валентных электронов изолированного атома марганца расположены на $(n - 1)d$ - и ns - подуровнях. Таким образом, электронная $(n - 1)d$ -оболочка нейтрального атома наполовину заполнена, благодаря чему этот подуровень очень устойчив. Для марганца характерен переход Ξ^0 в состояние Ξ^{2+} , в результате которого проявляется степень окисления +2, отвечающая потери нейтральным атомом только двух ns -электронов. Соединения марганца(VII), как показывает диаграмма Латимера ($pH=0$), проявляют свойства сильного окислителя, поскольку обладают наибольшими электродными потенциалами:



Высокая концентрация электронов в пространстве Mn–O делает для марганца неустойчивым высоковалентное анионное состояние. Марганец, имеющий наименьший в группе размер атома $r=0,130\text{нм}$, устойчив в низковалентных формах (катион Mn^{2+}). Он не образует прочных ковалентных связей Э–О, поскольку предпочитает удерживать все свои $(n - 1)d$ -электроны, не передавая их в совместное с гетероатомом-партнером пользование. Поэтому анионы EO_4^- у марганца менее стабильны [1, С.371-373].

**Некоторые физические свойства полиморфных модификаций
марганца**

Модификация	Область стабильности, °С	Кристаллическая решетка	Период решетки	Число атомов на ячейку	Плотность, г/см³
α-марганец	Ниже температуры 710	Сложная объемно- центрированн ая кубическая	8,9139 (20°С)	58	7,47 (20°С)
β-марганец	710-1079	Сложная кубическая	6,3130 (20°С)	20	7,26 (20°С)
γ-марганец	1079-1143	Гранецентрир ованная кубическая	3,8550 (1100°С)	4	6,37 (20°С)
δ-марганец	1143-1244	Объемная- центрированн ая кубическая	3,0750 (1143°С)	2	6,28 (20°С)

1.4. Нахождение в природе, изотопный состав

Распространенность марганца довольно велика. Он входит в число 26 наиболее распространенных элементов и давно известен человеку. Содержание его в земной коре достигает 0,085%. Он имеет маленький радиус атома $r=0,130\text{нм}$ и слабо деформируемую электронную оболочку и поэтому тяготеет к тоже «жесткому» кислороду – в земной коре для марганца характерны кислородные соединения.

Первичным источником Mn являются вулканические породы и обломочные ледниковые отложения. Накапливаясь на дне водоемов в твердой фазе отложений, соединения марганца трансформируются, частично переходят

в поровый раствор, перераспределяются по профилю отложений, поступают в придонную воду, выпадают в форме аутигенных минералов как внутри отложений, так и на их поверхности. Механизмы трансформации и перераспределения Mn в верхних слоях отложений сопряжены физическими, химическими и биологическими процессами.

Различают следующие формы нахождения Mn в природе: в виде первичных и вторичных минералов, оксидов и гидроксидов, карбонатов, органического вещества, трудно растворимых солей, а также в легкорастворимых и адсорбированных формах.

Распространенными соединениями Mn являются его оксиды, встречающиеся в виде следующих минералов: манганозит MnO и пирохроит $MnO \cdot H_2O$ или $Mn(OH)_2$, где марганец двухвалентен, браунит Mn_2O_3 и манганит $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ или $MnOOH$, где он трехвалентен, пиролюзит MnO_2 , где марганец четырехвалентен, гаусманит Mn_3O_4 – смесь двух- и четырех- валентного Mn.

Диоксид марганца MnO_2 – конечный продукт окисления Mn(II), а также результат диспропорционирования¹ растворенных комплексов Mn(III).

В водном растворе диоксид марганца непременно формирует относительно стабильный гидроокисный коллоид игольчатой формы. MnO_2 имеет большую поверхность, величина которой, в зависимости от его полиморфной модификации, составляет $150 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ для γ - MnO_2 и $300 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ для δ - MnO_2 .

Другие минералы диоксида марганца, найденные в донных отложениях и почвах, включают тодоркит $(Mn^{2+}, Ca)MnO_3^{4+}O_7 \cdot nH_2O$, бернессит $(Na, Ca, K)_{0.6} \cdot (Mn^{4+}Mn^{3+})_2O_4 \cdot 15H_2O$, вернадит $(Mn^{4+}, Fe^{3+}, Ca, Na) \cdot (O, OH)_2 \cdot nH_2O$ и голландит $Ba(Mn^{2+}Mn^{4+})_8O_{16}$.

¹ Диспропорционирование – одновременное участие элемента в процессах окисления и восстановления: $2Mn^{III} + 2H_2O \rightarrow Mn^{II} + MnO_2(t) + 4H^+$.

Помимо оксидов, в морских и пресноводных отложениях нередко встречается карбонат Mn – родохрозит или марганцевый шпат $MnCO_3$, обычно в изоморфных смешениях с Fe, Ca, Mg. В анаэробных средах в диапазоне pH от нейтральных до щелочных значений он является главной минеральной фазой Mn. Скорость его образования увеличивается при повышении парциального давления CO_2 и убывает при увеличении концентрации фульвовой² кислоты (в случае постоянного уровня пересыщения). Обогащенный кальцием родохрозит найден в отложениях центральной части Балтийского моря. В донных отложениях пролива Лонг Айсланд поровый раствор также пересыщен по отношению к $MnCO_3$. В о. Бальдег (Швейцария), родохрозит выпадает из воды. В оз. Мичиган родохрозит формируется в донных отложениях. Родохрозит является основным минералом Mn в почвах промышленно-загрязненного ветланда Франции. В почвах и донных отложениях мангровых зарослей Бразилии также преобладает карбонатная форма Mn.

Формы нахождения Mn в отложениях определяются процессами его трансформации. Основными процессами считаются адсорбция,³ окисление/восстановление, лигандное связывание, минеральное выпадение/растворение и поглощение биологическими организмами [3, С.38-46].

На дне Тихого, Атлантического и Индийского океанов обнаружены огромные запасы соединений элементов-металлов, в том числе марганца – железомарганцевые конкреции⁴. Богатое месторождение минерала родонита

² Фульвовая кислота - один из двух классов натурального кислотного органического полимера, который может быть извлечен из гумуса, обнаруженного в почве, осадке или водной среде.

³ Адсорбция – увеличение концентрации растворенного вещества у поверхности раздела двух фаз (твердая фаза-жидкость, конденсированная фаза-газ) вследствие нескомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия на разделе фаз.

⁴ Железомарганцевые конкреции – камнеподобные образования – продукты коагуляции коллоидов, содержащие оксиды железа, марганца и др..

MnSiO₃, найденное на Среднем Урале, разрабатывается с середины XVIII в. Он имеет цвет от вишнево-красного до малинового и розового. Колонны одной из самых красивых станций метро в Москве («Маяковская») облицованы нержавеющей сталью и родонитом малинового цвета.

Единственный стабильный изотоп марганца имеет тип ядра по массе $4n + 3$.

2. ПОЛУЧЕНИЕ

2.1. Методы получения в промышленности

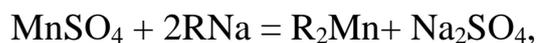
Научно-технический прогресс постоянно увеличивает антропогенное воздействие на природную среду, и особое место здесь занимают горная и металлургическая промышленности. Отходы данных предприятий, сконцентрированные в различного рода отвалах и складах, которые в свою очередь являются источниками загрязнения, как почв, так и водоемов. В тоже время не нуждается в доказательстве тот факт, что накопленные отходы могут быть использованы для получения, как металлов, так и других полезных компонентов, ранее недоизвлеченных.

Одним из направлений вышеизложенной проблемы является проблема селективного извлечения марганца, из техногенных поликатионных растворов металлургических и горноперерабатывающих предприятий.

Для извлечения марганца из техногенных вод применяются следующие методы: ионная флотация, катионирование, сорбция, экстракция, аэрация, биоизвлечение, окисление. Одним из эффективных методов концентрирования ионов тяжелых металлов из растворов является метод ионной флотации, но используемые в процессе реагенты обладают токсическими свойствами. Для извлечения из водных растворов ионов Mn²⁺ методом ионной флотации в качестве собирателя используется анионное ПАВ – сульфонол. При этом

максимальные показатели извлечения ионов Mn^{2+} в пене наблюдаются при $pH > 2,0$.

Концентрирование $Mn(II)$ в пену происходит в виде соли состава R_2Mn , образующейся в результате ионообменной реакции, протекающей по следующей схеме:



где R — анион $[C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3]^-$.

Для извлечения ионов Mn^{2+} из техногенных стоков перспективно использование метода катионного обмена. В качестве катионитов применяются высококремнеземистые цеолиты: шабазит, эрионит и клиноптилолит с предварительно нанесенной на них пленкой диоксида марганца. Схематично процесс протекает по схеме:



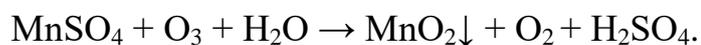
где Me^+ — катион натрия или калия.

Для извлечения ионов Mn^{2+} из технических растворов возможно применение экстракционного метода. В качестве экстрагента применяют смесь олеиновой кислоты и триэаноламина в бензине и керосине. Данный метод имеет следующие недостатки: высокая стоимость экстрагентов, их токсичность и низкая селективность выделения марганца.

На практике для количественного извлечения ионов Mn^{2+} широко применяются методы окислительного осаждения его из растворов в виде дисперсной фазы. В качестве реагентов-окислителей используются следующие вещества: хлор, озон, двуокись хлора, гипохлорита кальция и натрия, а также перманганат калия.

Окисление диоксидом хлора. Как окислитель ClO_2 значительно сильнее Cl_2 . Он эффективен в достаточно широком диапазоне pH раствора. Диоксид хлора полностью окисляет ионы Mn^{2+} в растворе за 10–15 минут.

Окисление озоном. Озон – сильный и эффективный окислитель. Основным достоинством озона является то, что он разлагается в воде с образованием кислорода, т. е. обладает полной экологической безопасностью. Озон легко окисляет ионы Mn^{2+} по схеме:

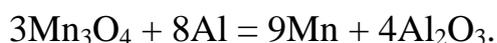
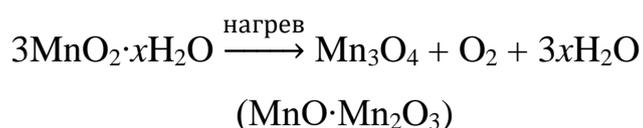


Окисление гипохлоритом натрия. Водные растворы гипохлорита натрия могут быть получены как химическим, так и электрохимическим путем. Наибольшей окислительной способностью характеризуются растворы $NaClO$, полученные электролизным путем из водных растворов $NaCl$. Более энергичное действие электролизных растворов гипохлоритов, по сравнению с растворами гипохлоритов, полученных химическим путем, объясняется тем, что в процесс электролиза, помимо гипохлоритов, образуются и побочные продукты, обладающие сильными окислительными свойствами (ClO_2 , $HClO$, H_2O_2 , O_3 , O_2 , Cl_2). Использование электролизных растворов гипохлорита натрия в качестве реагента-окислителя при извлечении $Mn(II)$ из технических растворов имеет следующие преимущества: процесс окисления обеспечивает использование безопасного реагента; позволяет проводить окисление всего объема сточной воды без создания зон с повышенной концентрацией реагента благодаря его дозированной и пропорциональной обрабатываемому потоку воды подаче; отсутствует вторичное загрязнение воды.

Таким образом, исходя из физико-химических особенностей возможных способов извлечения $Mn(II)$ из технических растворов, а также учитывая особенности химического состава техногенных вод горной и металлургической промышленности, наиболее целесообразно для количественного извлечения ионов Mn^{2+} применять метод окислительного осаждения с использованием в качестве реагента-окислителя электролизных хлорсодержащих растворов. При этом, процесс окислительного осаждения $Mn(II)$ «активным хлором» сопровождается образованием осадка, что обуславливает необходимость последующего применения процессов извлечения его отделения из водных

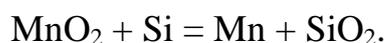
растворов. После чего используют силикотермический, алюминотермический и электролитический. Наиболее эффективным и экологически безопасным методом извлечения дисперсной фазы металлов из водных растворов является электрофлотационный, который в сочетании процессов «осаждение-флотация» позволяет достигать высоких показателей извлечения марганца из растворов [4, С.84-86].

В настоящее время для получения металлического марганца применяют три способа: силикотермический (восстановлением кремнием), алюминотермический (восстановление алюминием) и электролитический. Наиболее широкое распространение нашел алюминотермический способ. В этом случае в качестве марганцевого сырья лучше применять не пиролюзит, а оксид марганца(II, II) – Mn_3O_4 . Пиролюзит реагирует с алюминием с выделением такого большого количества тепла, что реакция легко может стать неуправляемой. Поэтому, прежде чем восстанавливать пиролюзит, его обжигают и полученный оксид марганца(II, III) смешивают с алюминиевым порошком и поджигают в специальном контейнере. Начинается реакция достаточно быстро и не требующая дополнительных затрат энергии:

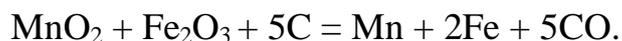


Полученный расплав охлаждают, скалывают хрупкий шлак, а слиток марганца дробят и отправляют на дальнейшую переработку.

При силикотермическом методе оксид марганца восстанавливают кремнием:



Восстановление оксида марганца приводят смесью оксида железа(III) с углем:



Однако все вышеприведенные способы не позволяют получить марганец высокой степени чистоты. Основные примеси к марганцу, полученному этими методами, – алюминий, кремний, и железо. Очистить алюминотермический марганец можно возгонкой в вакууме при температуре выше точки плавления, но этот способ малопроизводителен и дорог. Поэтому металлурги давно искали новые способы получения чистого металлического марганца и прежде всего надеялись на электролитическое рафинирование. Но в отличие от меди, никеля и других металлов марганец, откладывающийся на электродах, не был чистым: его загрязняли примеси оксидов. Более того получался пористый, непрочный, неудобный для переработки металл. Многие известные ученые пытались подобрать оптимальный режим электролиза марганцевых соединений, но безуспешно. Эту задачу разрешил в 1919 г. грузинский ученый Р.И. Агладзе. По разработанной им технологии электролиза из хлористых и сернокислых солей Mn получается достаточно плотный металл, содержащий до 99,98% элемента Z 25. Этот метод лег в основу промышленного получения металлического марганца. Получаемые на катодах осадки металла переплавляют в слитки в индукционной печи [5, С.296-297].

2.2. Методы получения в лаборатории

В чистом виде марганец в природе не встречается. Наиболее распространены марганцевые породы, состоящие из минералов оксида и гидроксида марганца: пиролюзита, псиломелана и манганита.

Марганец используют главным образом в производстве особых сортов сталей, обладающих высокой прочностью. Поэтому основное его количество получают не в чистом виде, а в виде ферромарганца, восстановлением железосодержащих оксидных руд марганца коксом.

Этот элемент получают либо электролизом раствора $MnSO_4$, либо восстановлением из его оксидов кремнием в электрических печах в промышленности, как было сказано выше.

Силикотермический метод, который также используется в промышленности, более экономичен, но дает менее чистый продукт.

При электролитическом методе необходима руда для восстановления соединений марганца до степени окисления +2, после чего растворяют в смеси серной кислоты с сульфатом аммония.

Можно и попытаться получить чистый марганец электролизом растворов солей марганца в лаборатории:



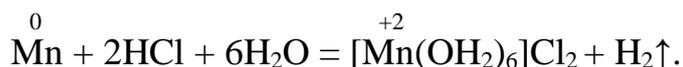
Получение чистого марганца в лаборатории затруднено, так как из-за его маленького радиуса $1,30 \text{ \AA}$ и слабо деформированной электронной оболочки является типичным литофильным⁵ и сидерофильным⁶ элементом. Он существует в природе в виде руд, минералов, которые пытаются восстановить в промышленности в специальном оборудовании до чистого марганца. В лаборатории обычно получают соединения Mn.

⁵ Литофильные элементы – это химические элементы, составляющие около 93% массы земной коры и около 97% массы солевого состава океанической воды.

⁶ Сидерофильные элементы – это группа переходных химических элементов, относящихся в основном к VIII группе ПСХЭ Д.И. Менделеева.

3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА

В электрохимическом ряду напряжений Mn располагается до водорода из-за чего активно растворяется в разбавленной HCl и H₂SO₄. В соответствии с устойчивыми степенями окисления взаимодействия марганца с разбавленными кислотами приводит к образованию катионного аквакомплекса Mn(II) – [Mn(OH)₆]²⁺:

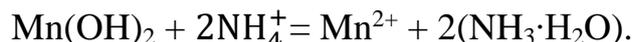


Вследствие довольно высокой активности марганец легко окисляется при нагревании, в особенности в порошкообразном состоянии, кислородом, серой, галогенами. Компактный металл на воздухе устойчив, так как покрыт оксидной пленкой, которая препятствует дальнейшему окислению металла. Еще более устойчивая пленка образуется при действии на Mn холодной азотной кислоты [6, С.620].

В мелкораздробленном состоянии марганец вытесняет H₂ из воды:



Особенно активно этот процесс идет в присутствии солей аммония, так как при высокой концентрации ионов NH₄⁺ гидроксид марганца растворяется:



Со щелочами марганец не реагирует.

С неметаллами марганец активно взаимодействует при повышенной температуре, что, собственно, и определяет его роль в металлургии как раскислителя.

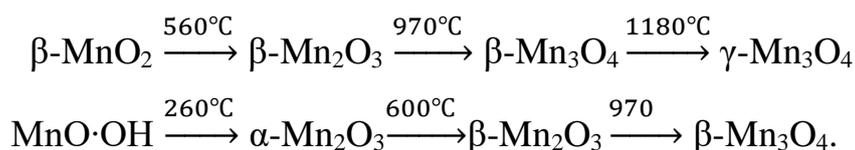
Марганец горит в атмосфере хлора с образованием MnCl₂, со фтором в тех же условиях – тетрафторид MnF₄, с азотом при $t > 1200^\circ\text{C}$ - нитрид Mn₃N₂, а в кислороде сгорает до Mn₃O₄. Однако с молекулярным водородом марганец не взаимодействует («гидридный пробел»), хотя водород хорошо растворяется в марганце.

4. СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА

4.1. Бинарные соединения

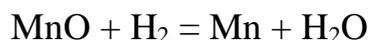
Марганец образует следующие оксиды: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_7 и Mn_5O_8 . Все оксиды, кроме Mn_2O_7 , – нерастворимые в воде кристаллы.

В процессе термообработки высшие оксиды выделяют кислород с образованием низших оксидов:



Монооксид марганца MnO (минерал манганозит) до $-155,3^\circ\text{C}$ – устойчивая гексагональная модификация, а выше – кубическая. Он является полупроводником.

MnO обладает слабоосновными свойствами, при нагревании восстанавливается водородом и активными металлами до элементного марганца:



при взаимодействии оксида марганца с минеральными кислотами образуются соли двухвалентного марганца слабо-розовой окраски. Розовая окраска кристаллогидратов и растворов солей Mn^{2+} обусловлена ионом $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_4]^{2+}$:

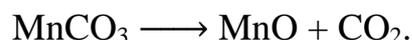
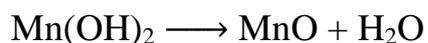


С гидроксидом натрия при $700\text{-}800^\circ\text{C}$ и в избытке кислорода образуется Na_3MnO_4 по схеме:



При действии на оксид марганец $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ образуется сульфид марганца.

Оксид марганца MnO получают в производстве терморазложением при 300°C в инертной атмосфере по следующей схеме:

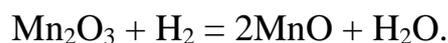


Оксид марганца получают также контролируемым восстановлением MnO₂ и Mn₂O₃ водородом или оксидом углерода при 700-900°C.

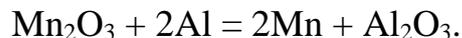
Оксид марганца применяется в качестве компонента ферратов и других керамических материалов, является катализатором.

Оксид марганца(III) Mn₂O₃ либо манганит марганца(II) MnMnO₃ существует в α- и β-модификациях с температурой перехода α → β 600°C

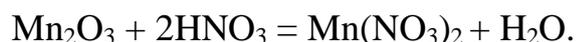
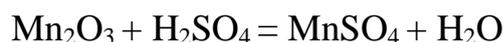
При 300°C восстанавливается до монооксида по схеме:



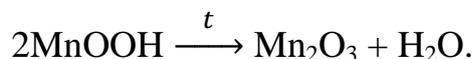
При нагревании с алюминием восстанавливается до элемента:



Mn₂O₃ реагирует с разбавленной азотной и серной кислотами с образованием диоксида марганца и соответствующих солей по схеме:



Mn₂O₃ получают терморазложением манганита:



Оксид марганца(II, III) Mn₃O₄ (минерал гаусманит); α-Mn₃O₄ при 1160°C переходит в β-Mn₃O₄ с кубической кристаллической решеткой; ΔH° перехода α → β 20,9 кДж/моль; парамагнетик. Проявляет химические свойства, подобные MnO и Mn₂O₃.

Оксид марганца(VII) Mn₂O₇ (гептаоксид димарганца, марганцевый ангидрид), высший оксид марганца – маслянистая жидкость, зеленая в

отраженном и темно-синяя в проходящем свете с температурой плавления 5,9°C и плотность при 20°C 2,40 г/см³.

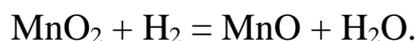
Оксид марганца(VII) получают взаимодействием KMnO₄ с серной кислотой на холоду (н.у.) по схеме:



Оксид марганца Mn₂^{II}(Mn^{IV}O₄)₃ – твердое вещество, нерастворимое в воде. Может быть получен окислением MnO или Mn₃O₄; легко разлагается на диоксид марганца и кислород.

Диоксид марганца MnO₂ – самое распространенное соединение в природе. Наиболее устойчива β-модификация (минерал пиролюзит).

Диоксид марганца при 170°C восстанавливается водородом:



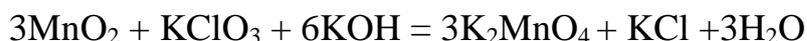
При сплавлении со щелочами или основными оксидами диоксид марганца играет роль кислого оксида и образует манганиты:



При нагревании с кислотами диоксид марганца проявляет окислительные свойства:



При взаимодействии MnO₂ с наиболее сильными окислителями образуются производные Mn(VI) и Mn(VII):



Широкое использование MnO₂ в различных отраслях народного хозяйства базируется на его хороших абсорбционных свойствах [7, С.382-387].

Пероксиды получены лишь для марганца(IV): при действии пероксида водорода в щелочной среде на перманганат калия или сульфат марганца(IV) образуется кристаллическое коричнево-черное вещество состава K₂H₂[Mn(O₂)₃O], переходящее в сильнощелочной среде в K₃H[Mn(O₂)₃O]. Оба соединения очень неустойчивы.

Бинарные галогениды марганца отвечают только низшим степеням окисления, причем с уменьшением окислительной активности галогенов в ряду F–I наблюдается понижение степени окисления марганца в высших галогенидах (со фтором образуется MnF_4 , а с йодом – MnI_2).

Низшие галогениды марганца MnX_2 – тугоплавкие солеобразные соединения с преимущественно ионным типом связи. Немонотонное изменение температуры плавления в ряду MnF_2 – MnI_2 связано с тем, что они относятся к разным структурным типам.

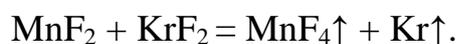
Тетрафторид марганца MnF_4 при повышенной температуре является сильным фторокислителем, так как генерирует атомарный фтор:



Другой тетрагалонид $MnCl_4$ (промежуточный продукт взаимодействия MnO_2 с $HCl_{конц}$ при получении хлора), столь неустойчив, что в момент образования в водных растворах сразу распадается на $MnCl_2$ и Cl_2 , но может быть извлечен эфиром.

Трифторид MnF_3 начинает разлагаться на MnF_2 и F_2 лишь при температуре $600^\circ C$.

Для получения безводных галогенидов используют обычные методы синтеза: галогенирование металла, действие галогеноводородов на различные соединения. MnF_3 получают действием на MnF_2 фтора при $250^\circ C$. При фторировании MnF_2 образуется летучий MnF_4 , который можно синтезировать также с использованием дифторида криптона:



Безводный $MnCl_2$ можно получить из кристаллогидрата $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, если, постепенно поднимая температуру, нагревать до постоянной массы гидратированный хлорид в токе безводного HCl . Хлороводород смещает вправо равновесие гидролиза, что способствует образованию негидролизованной формы $MnCl_2$:

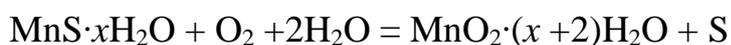


Сульфиды марганца. Поскольку марганец в высших степенях окисления – сильный окислитель, а сера – сильный восстановитель, для марганца характерны только низшие сульфиды – MnS и MnS_2 .

Моносульфид марганца MnS кристаллизуется в структурном типе $NaCl$, что указывает на ионный вклад в химическую связь $Mn-S$. Получают MnS прямым синтезом или по обменным реакциям в растворах:



В осадок выпадает аморфное вещество розово («телесного») цвета – $MnS \cdot xH_2O$, которое в отсутствие воздуха при продолжительном стоянии или при нагревании переходит в кристаллический безводный MnS зеленого цвета. На воздухе $MnS \cdot xH_2O$ окисляется:



или



Сульфид марганца можно осадить лишь в щелочной среде (сульфидом аммония), но не сероводородом, так как $PP(MnS \cdot xH_2O) \sim 10^{-10}$, $PP(\text{для зеленой модификации } MnS) \sim 10^{-13}$. MnS легко растворяется даже в разбавленной соляной кислоте.

Дисульфид марганца MnS_2 (черного цвета) легко кристаллизуется в структурном типе пирита FeS_2 , в котором роль аниона выполняет «гантель» S_2^{2-} . Таким образом, в MnS_2 степень окисления марганца равна +2, а не +4, как можно было предполагать, исходя из формулы.

Марганец образует **нитриды** и **фосфиды** состава Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 , Mn_2P , MnP и др. Взаимодействуя с углеродом, марганец образует фазу внедрения. Соединения с водородом для марганца нехарактерны.

4.2. Комплексные соединения

Марганец обладает способностью к комплексообразованию. С ростом степени окисления у марганца к образованию анионных комплексов возрастает, а катионных падает (усиливается кислотный характер их бинарных соединений). Кислая среда способствует образованию катионных комплексов Mn(II), а сильнощелочная среда – анионных комплексов Mn(VI). В нейтральной среде (а также слабокислой и слабощелочной) при окислительно-восстановительных процессах образуются производные Mn(IV).

Таблица 4.1

Степени окисления марганца и пространственная конфигурация структурных единиц его соединений

Степень окисления	Координационное число	Структурная единица	Примеры соединений
-1	6	Октаэдр	[Mn(CO) ₅ H]
0	6	Октаэдр	Mn ₂ (CO) ₁₀
+2	4	Тетраэдр	[MnCl ₄] ²⁻
	6	Октаэдр	[Mn(OH ₂) ₆] ²⁺ , [MnF ₆] ⁴⁻ , MnO, MnF ₂ , MnCl ₂ , Mn(OH) ₂
+3	6	Октаэдр	Mn ₂ O ₃
+4	6	Октаэдр	[MnCl ₆] ²⁻ , MnO ₂
+6	4	Тетраэдр	[MnO ₄] ²⁻
7	4	Тетраэдр	[MnO ₄] ⁻ , Mn ₂ O ₇

Марганец(II) с лигандами слабого поля образует КС низкой устойчивости. Очевидно, играет роль слабое электростатическое взаимодействие с лигандами относительно большого иона Mn²⁺ и очень малый ковалентный вклад в связь Mn^{II} – лиганд.

Практически во всех водосодержащих системах марганец находится в форме гексааквакомплекса $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$.

Комплексы Mn^{II} с *монодентатными лигандами* имеют низкую устойчивость. Судя по константе присоединения первого иона Cl^- – $[\text{MnCl}]^+$ – составляет всего 3,8. *Полидентатные лиганды* более стабильны.

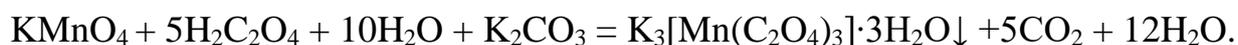
Одним из признаков ионного характера связи металл – лиганд является изменение КЧ центрального иона в зависимости от геометрии лиганда. Так, в $[\text{Mn}(\text{ЭДТА})(\text{OH}_2)]^{2+}$ – этилендиаминтетраацетате Mn^{II} – центральный атом имеет КЧ=7 вместо обычного КЧ=6 за счет координации четырех атомов кислорода и двух атома азота ЭДТА⁴⁻, а также атома кислорода внутрисферной гидратной воды.

Безводный бисацетилацетонат марганца (II) представляет собой тример $[\text{Mn}(\text{AcAc})_2]$. Примером тетраэдрических (высокоспиновых) комплексов Mn^{II} являются **тетрагалогеноманганаты (II)** типа $[\text{MnCl}_4]^{2-}$

Из низкоспиновых комплексов Mn^{II} наиболее известны гексацианоманганат(II) $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$.

В отличие от октаэдрических комплексов Mn^{II} , лишь слабо окрашенных в розовый цвет (из-за запрета электронного перехода по спине и по симметрии), тетраэдрические комплексы имеют интенсивную желто-зеленую окраску – снимается запрет *d-d* переход электронов благодаря нецентросимметричной тетраэдрической конфигурации координационного полиэдра.

Марганец(III) является более сильным комплексообразователем, чем марганец(II). Среди комплексных соединений Mn^{II} наиболее хорошо изучены ацетат, оксалат, ацетилацетонат, этилендиаминтетраацетат, пирофосфат. Как правило, синтез комплексов Mn^{III} сводится к окислению соединений Mn^{II} перманганатом калия в присутствии соответствующего лиганда:



Комплексные соединения Mn^{III} в растворе и в кристаллическом состоянии интенсивно окрашены чаще всего в вишнево-красный цвет и являются *высокоспиновыми*.

Низкоспиновым является комплекс $K_3[Mn(CN)_6]$, содержащий октаэдрический гексацианоманганат(III)-анион.

4.3. Кислоты

При взаимодействии ангидрида Mn_2O_7 с водой образуется фиолетово-красный раствор марганцевой кислоты:



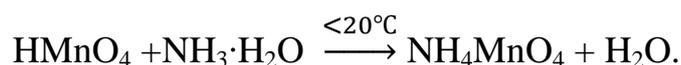
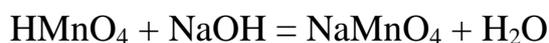
Кислота существует в растворах с концентрацией не более 20%. При большей концентрации $HMnO_4$ разлагается:



Однако при температуре ниже $1^\circ C$ марганцевая кислота может быть выделена в виде твердого вещества фиолетового цвета.

Марганцевая кислота ($K_d=2 \cdot 10^2$) является очень сильной и диссоциирована примерно в такой же степени, как HCl и HNO_3 и уступает по силе хлорной кислоте $HClO_4$. У марганцевой кислоты резко выражены окислительные свойства [8, С.296].

$HMnO_4$ проявляет общие для сильных кислот свойства, например вступает в реакции нейтрализации с сильными и слабыми основаниями:



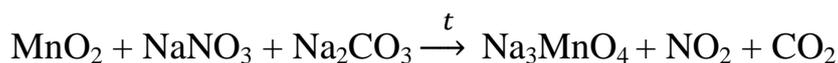
Марганцевая кислота, как ее и соли является очень сильным окислителем:



Марганцоватая кислота H_2MnO_4 в чистом виде не получена, образуется при подкислении растворов манганатов, но сразу распадается:



Марганцоватистая кислота H_3MnO_4 также в чистом виде не выделена, соли называются гипоманганатами, которые растворимы в воде:



4.4. Соли

Перманганат калия KMnO_4 выделяется в отлично образованных длинных призматических кристаллах, просвечивающих красным цветом, а блестящих зеленым, металлическим цветом.

Важнейшим свойством солей марганца(VII) является их способность окислять различные неорганические и органические вещества, особенно в кислых средах:



В зависимости от pH среды марганец(VII) восстанавливается в разной степени:

а) в *кислой среде* сульфит калия восстанавливает Mn^{VII} до Mn^{II} , при этом образуется практически бесцветный раствор сульфата Mn^{2+} :



б) в *нейтральной или слабощелочной среде* осаждается бурого цвета $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



в) в *сильнощелочной среде* малиновое окрашивание KMnO_4 сменяется темно-зеленым за счет образования соли MnO_4^{2-} :

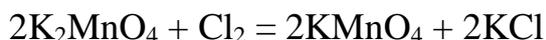


Так как φ° наибольшее значение имеет в кислой среде, то перманганат-ион проявляет самые окислительные свойства в кислой среде.

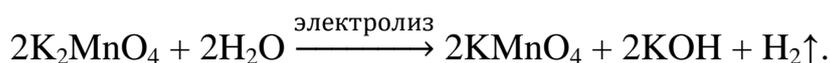
Интересно, что в *щелочной среде* KMnO_4 самопроизвольно переходит в манганат(VI) с выделением кислорода:



Исходным веществом для получения KMnO_4 обычно служит природный марганец(VI) калия K_2MnO_4 обычно служит природный минерал пиролюзит, из которого предварительно готовят твердый манганат(VI) калия K_2MnO_4 , потом его переводят в раствор и подвергают окислению:

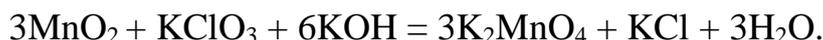


При *электролизе* протекает следующая суммарная реакция:



Гидролиз K_2MnO_4 сопровождается диспропорционированием $3\text{Mn}^{\text{VI}} \rightarrow 2\text{Mn}^{\text{VII}} + \text{Mn}^{\text{IV}}$ и тоже ведет к образованию перманганата.

Манганат получают путем сплавления MnO_2 с окислителями в щелочной среде:



Твердые манганаты при нагревании теряют часть кислорода, что понижает степень окисления марганца:



Манганат(VI) используют в качестве промежуточного продукта при синтезе перманганата калия [9, С.86-89].

Фосфаты и карбонаты марганца нерастворимы. Соли кислородсодержащих кислот являются кристаллогидратами.



4.5. Гидроксиды

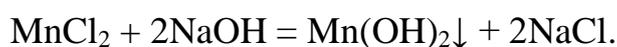
Гидроксиды $\text{Mn}(\text{OH})_2$ и $\text{Mn}(\text{OH})_3$ характеризуются преимущественно основным характером. В кислой среде они легко образуют аквакомплексы и соответствующие соли Mn^{2+} и Mn^{3+} :



Получают $\text{Mn}(\text{OH})_2$ в виде студнеобразного осадка розового цвета (рН=17,4) действием щелочей на водные растворы солей Mn^{2+} .

Гидроксид марганца(III) – вещество бурого цвета, представляет собой продукт окисления $\text{Mn}(\text{OH})_2$, при слабом нагревании (100°C) переходящий вследствие оксоляции в $\text{MnO}(\text{OH})$.

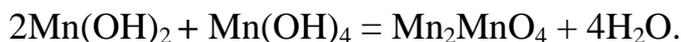
Гидроксид марганца(II) можно получить только косвенным методом (оксид MnO не растворяется в воде), например действием на соли Mn^{II} щелочи в восстановительной атмосфере:



На воздухе $\text{Mn}(\text{OH})_2$ белого цвета быстро окисляется, становится бурым из-за перехода сначала в гидроксид Mn^{III} , а затем (медленно) в гидрат оксида Mn^{IV}

Основные свойства $\text{Mn}(\text{OH})_2$ объясняются относительно большим ионным радиусом Mn^{2+} (0,82Å при КЧ=6), слабым поляризующим действием и, как следует, ионным типом связи с атомами-партнерами в гетероатомных соединениях. Поэтому марганец(II) практически всегда выполняет только катионную функцию.

Гидроксид марганца(IV) является амфотерным гидроксидом с преобладанием кислотных свойств, по-другому называется марганцевистой кислотой H_4MnO_4 , а соли манганитами, которые неустойчивы и существуют в водном растворе:



5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ И ПРИМЕНЕНИЕ МАРГАНЦА

Марганец – важный биогенный элемент, необходимый для нормального функционирования организмов как животных, так и растений. Содержание марганца в растениях составляет $1 \cdot 10^{-3}\%$, в животных – $1 \cdot 10^{-5}\%$.

С точки зрения биохимии любое вещество, попадая в организм, прежде всего, воздействует на клеточном уровне, разрушая клетку или, наоборот, стимулирует её деятельность, эти процессы сказываются на всём организме в целом. Так, например, марганец является незаменимой частью многих ферментов (декарбоксилаз, фосфатаз, аминопептидаз, супероксиддисмутазы и др.), участвует в тканевом дыхании, и в антиоксидантной защите, способствует синтезу витаминов. Потребность у человека в марганце незначительна – всего 0,2–0,3 мг в день на 1 кг массы человека.

Марганец является важным микроэлементом, поддержанный на оптимальном уровне в организме человека для правильного функционирования мозга. Марганец также играет важную роль в обмене углеводов, липидов, белков и обмен веществ и действует как кофактор для различных антиоксидантных ферментов, таких как супероксиддисмутаза, глутатион синтетаза. Сильное воздействие марганца вызывает нейротоксичность, в результате чего появляются неврологические расстройства, подобные шизофрении и болезни Паркинсона. Потребление марганца при вдыхании, а не при приеме внутрь является серьезной проблемой, поскольку очевидно, что,

вдыхая его, он попадает в систему кровообращения и сразу отправляется к центральной нервной системе [10, С.1-5].

Сильные окислители неприемлемы для организма как постоянные компоненты, поэтому Mn^{VII} в биологических системах не обнаруживаются. Для лечения острых отравлений перманганатом используется 3%-й раствор пероксида водорода в уксуснокислой среде:



Однако перманганат калия довольно часто используют в лечебных целях. Так, его раствор применяют для окисления токсических органических веществ.

Соединения марганца(II) вводят в состав удобрений как добавки этого принципиально важного микроэлемента. Сульфат и хлорид марганца(II) в комплексе с другими компонентами используют при лечении анемии.

Металл является незаменимым элементом в металлургии. Добавки марганца к сталям повышают их устойчивость к износу и механическим напряжениям. Химический элемент выполняет множество функций, в том числе рафинирует⁷ и раскисляет⁸ сталь. Но в расплав добавляется не чистый марганец, а его сплав с железом – ферромарганцем. Гальваническое покрытие марганцем применяется для защиты металлических изделий от коррозий, так как марганец склонен к пассивации.

Диоксид марганца используют в качестве катализатора в процессах окисления аммиака, в ряде органических реакций и реакциях разложения неорганических солей. Высокодисперсный MnO_2 обладает хорошей адсорбирующей способностью и применяется для очистки воздуха от вредных примесей.

⁷ Рафинирование – это процесс очистки от примесей.

⁸ Раскисление – это процесс очистки металла, удаляя из расплава избыточный кислород.

Перманганат калия применяют для отбеливания льна и шерсти, обесцвечивания технологических растворов, как окислитель органических веществ. В медицине его применяют как антисептическое средство в виде водного раствора, для промывания ран, полоскания горла, смазывания язв и ожогов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Важнейшей задачей современной химии является углубленное изучение физико-химических свойств известных химических элементов для обнаружения новых областей применения их в промышленности и в повседневной жизни человека. В исследуемую группу элементов попадают и элемент марганец.

В процессе написания курсовой работы были выполнены все задачи, поставленные в начале изучения объекта и предмета исследования. Однако были обнаружены сложности в поиске информации получения чистого марганца в лаборатории, что свидетельствует о сложных процессах получения, которые осуществляются в промышленности в специальных оборудованных.

Можно сделать вывод, что изучение марганца, его соединений должно войти в перспективные изучаемые области современной химии. Исследованный элемент находит свое применение в черной металлургии, его соединения используют в качестве катализатора, например, диоксид марганца, водный раствор перманганат калия часто применяют в медицине. Марганец является важнейшим биогенным элементом в живых организмах, так как он выполняет роль микроэлемента, входит в состав различных ферментов и участвуют в окислительно-восстановительных реакциях в организме. Дальнейшее расширение области применения марганца позволит совершить современной науке технологический прорыв и, возможно, решить проблемы трудности получения элемента в лаборатории.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ И ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неорганическая химия. Химия элементов. Т.1 / Ю.Д. Третьяков [и др.]. – М.: Московский университет, 2007. – 538 с.

2. Никитина Н.Г. Общая и неорганическая химия в 2 ч. Часть 2. Химия элементов [Электронный ресурс]: учебник и практикум для СПО / Н.Г. Никитина, В.И. Гребенькова. – М.: ЮРАЙТ, 2017– . – Режим доступа к учебнику: <https://biblio-online.ru/viewer/5A17C2F6-D817-42E5-A4D5-94EEC35A846F/obschaya-i-neorganicheskaya-himiya-v-2-ch-chast-2-himiya-elementov#page/1> – 28.04.2018.

3. Мартынова М.В. Формы нахождения марганца, их содержание и трансформации в пресноводных отложениях/ М.В. Мартынова // Экологический журнал. – 2011. – №21. – С. 38-52.

4. Мишурина О.А. Особенности химических способов извлечения марганца из технических растворов работает на троих / О.А. Мишурина // Журнал Молодой ученый. – 2013. – №5. – С. 84-86.

5. Росин И.В. Общая и неорганическая химия в 3 т. Т.2. Химия *s*-, *d*- и *f*-элементов [Электронный ресурс]: учебник для академического бакалавриата / И.В. Росин. – М.: ЮРАЙТ, 2017– . – Режим доступа к учебнику: <https://biblio-online.ru/viewer/9A9646C6-801A-4B29-A6A9-242FB884445C/obschaya-i-neorganicheskaya-himiya-v-3-t-t-2-himiya-s-d-i-f-elementov#page/2> – 01.05.2018.

6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия [Электронный ресурс]: учебник. – 8-е изд., стер – СПб / Н.С. Ахметов. – М.: ЛАНЬ, 2014– . – Режим доступа к учебнику: <https://e.lanbook.com/reader/book/50684/#1> – 03.05.2018.

7. Ахметов Т.Г. Химическая технология неорганических веществ. Книга 2 [Электронный ресурс]: учебное пособие / Т.Г. Ахметов [и др.]. – М.: ЛАНЬ, 2017– . – Режим доступа к учебному пособию: <https://e.lanbook.com/reader/book/89935/#1> – 03.05.2018.

8. Менделеев Д.И. Основы химии в 4 т. Том 4 [Электронный ресурс]: учебное пособие / Д.И. Менделеев. – М.: ЮРАЙТ, 2017– . – Режим доступа к учебному пособию: <https://biblio-online.ru/viewer/709DC0D8-76B7-403D-A8FD-E7F8064D7658/osnovy-himii-v-4-t-tom-4#page/1> – 05.05.2018.

9. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т. 1 / Б.В. Некрасов. – М.: Химия, 1973. – 688 с.

10. Potential Role of Epigenetic Mechanism in Manganese Induced Neurotoxicity [Электронный ресурс]: международный биомедицинский журнал / CSIR-National Environmental Engineering Research Institute, Nagpur 440020, India, Visvesvaraya National Institute of Technology (VNIT), Nagpur 440010, India. – М: Creative Commons-Attribution International – CC BY, 2016– . – Режим доступа к журналу: <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2016/2548792/> – 15.05.2018.