



Univerzitet u Nišu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju
Katedra za neorgansku hemiju



Hemija prelaznih metala sa koordinacionom hemijom

Školska: 2018/2019. godina

Prof. dr Nenad S. Krstić

M3_P14

HROM

➤ Otkriće:

- Ruda hroma - 1766. Leman („sibirsko crveno olovo“, danas se zove krokoit)
- Cr kao metal izdvojen iz krokoita - 1797. Vauqellina (Louis Nicolas Vauquelin)

➤ Ime: grčka reč „chroma“ - boja

Atomski broj	24
Grupa	6
Perioda	4
Kategorija	d-metal
A_r	51,9961
Elek. konf.	Ti: [Ar] 4s ¹ 3d ⁵

EI (kJ/mol)

I: 652,9

II: 1590,6

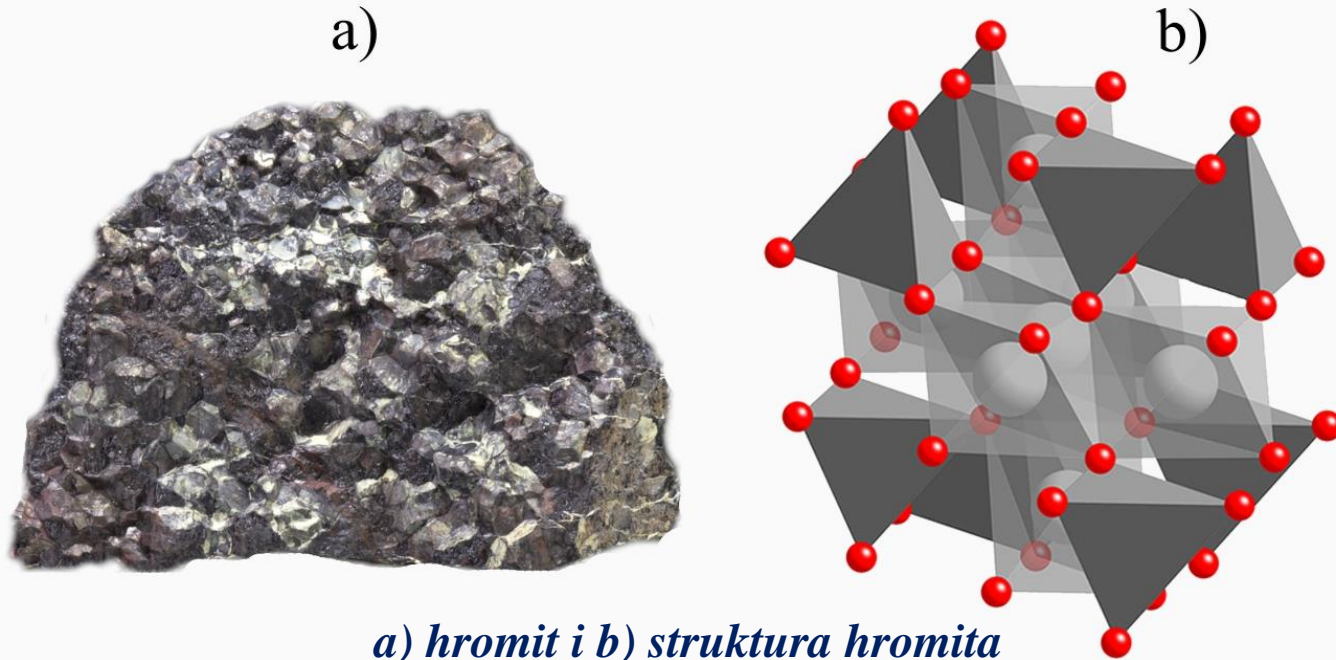
III: 2.987

The image shows a periodic table of elements. The element Chromium (Cr) is highlighted with a black box. The table is color-coded: blue for noble gases, red for non-metals, green for transition metals, and yellow for lanthanides and actinides. The atomic number 24 is also visible in the top right corner of the table.

1																	18
H	2											13	14	15	16	17	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb		
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

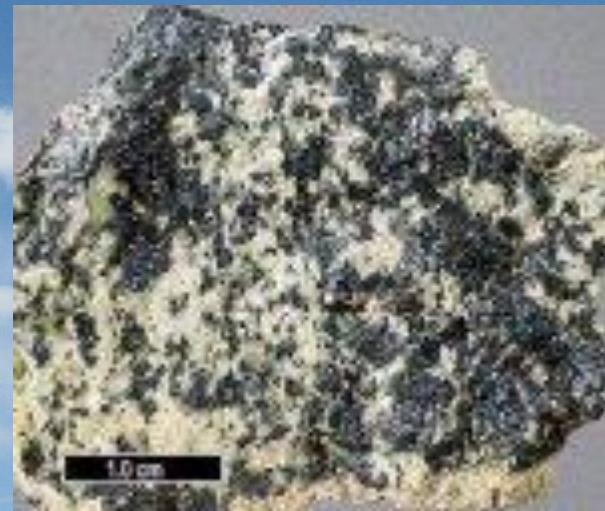
➤ Hrom je zastupljen u zemljinoj kori u količini od oko 102 ppm. Najveći deo hroma (Cr), od oko 0,02 % ovog elementa na Zemlji, nalazi se u obliku minerala *hromita* $FeCr_2O_4$.

➤ Ovaj mineral je kompleksni oksid $FeO \times Cr_2O_3$ sa strukturom špinela i jonima Cr(III) u oktaedarskim šupljinama kiseoničnih jona i Fe(II) u tetraedarskom okruženju oksidnim jonima.

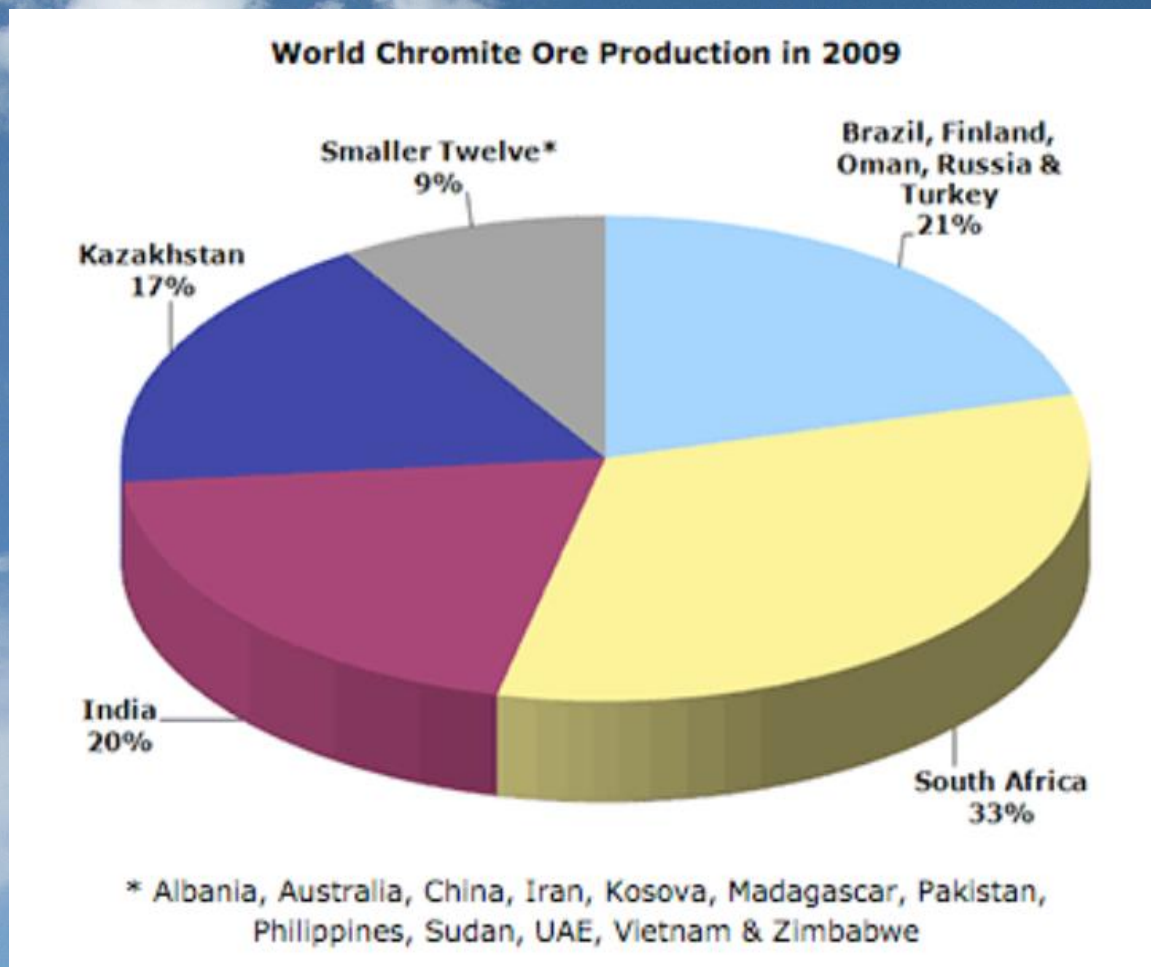


a) hromit i b) struktura hromita

- Rusija, Južna Afrika, Filipini, Turska, Zimbabve, Iran, Finska, Makedonija, Albanija,
- Ostali minerali hroma:



➤ Svetska proizvodnja hromita (2009)



Izvor: <http://www.icdacr.com/story-of-chrome/what-is-chromium/discover-chromium/mining.pdf>



➤ Rezerve hroma i proizvodnja 2010

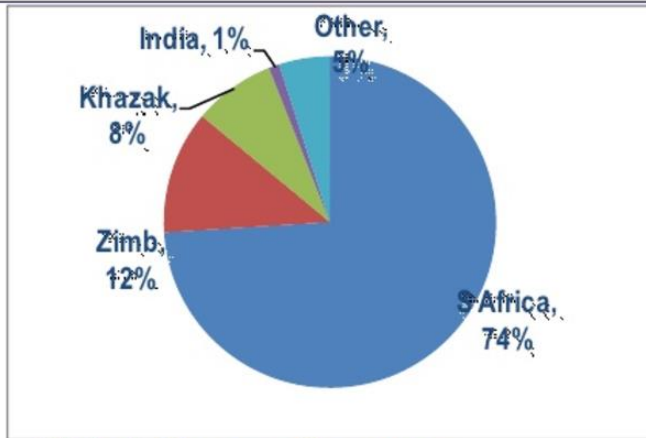
Metal Bulletin
Events

In association with:
SMR!
Steel & Metals Market Research



5th Asian Stainless Steel Conference

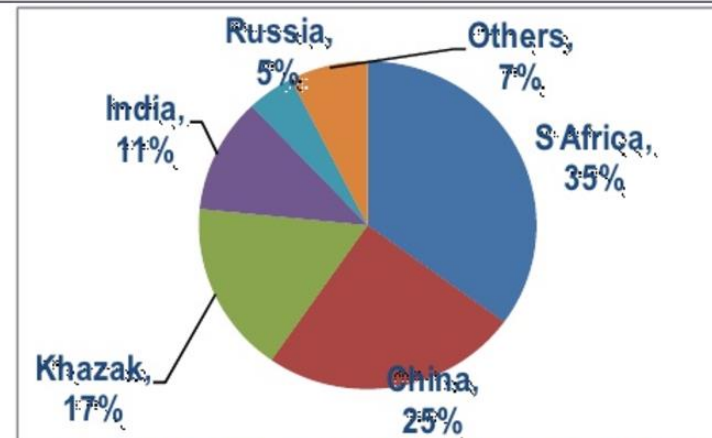
India in The Global Chrome Market (1)



Global Chrome Reserves

India has a total chrome ore reserve of 213 million MT (proved 31mill MT, probable 35 mill MT, recoverable 66 mill MT).

98% in state of Orissa



Global Chrome Alloy Production CY09

India has a total chrome alloy production capacity of 876 MVA, Prodn in 2009 : 6,05,000 MT

70% in state of Orissa

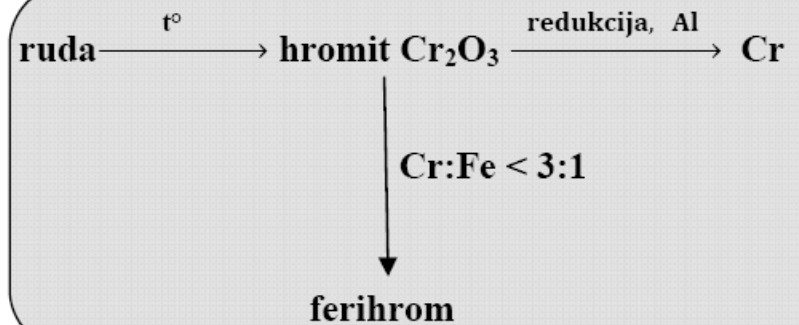
Chinese LAM Coke preferred

Power cost & availability concerns

Dobijanje

- Najveći deo (85%) rude hromita FeCr_2O_4 se podvrgava procesu redukcije koksom (C) na visokoj temperaturi, u cilju proizvodnje tzv. ferohroma (legure Fe – Cr, sa primesama Ni), a koji se dalje prerađuje u legirane čelike različitog sastava. Čisti metalni hrom za legure koje ne sadrže gvožđe i za tzv. metal-dispergovnu keramiku, proizvodi se redukcijom Cr_2O_3 .
- Uobičajena redukciona sredstva su aluminijum, ugljenik ili silicijum.
- Alternativno, može se dobiti elektrolizom rastvora hromne stuppe, $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \times 12\text{H}_2\text{O}$.

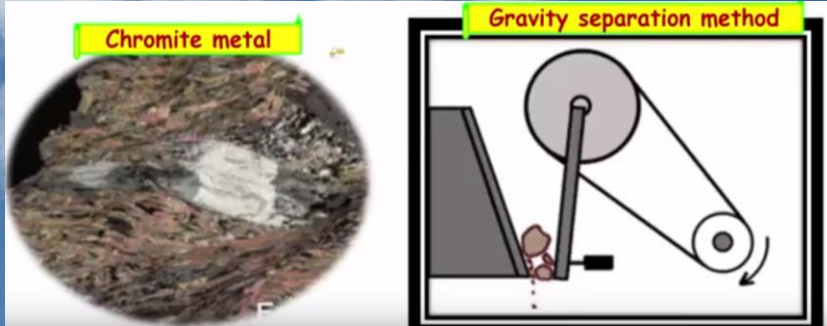
➤ Manje od 15% hromita se transformiše u različita hromna jedinjenja, uglavnom hromate, dihromate, hrom(VI)-oksid, hrom(III)-oksid, itd.



- Alkalno oksidativno prženje hromita u rotacionim pećima daje **natrijum-hromat**, koji se izlužuje vodom i obično dalje prerađuje u **natrijum-dihromat** tretmanom sa sumpornom kiselinom ili ugljen-dioksidom:



Šematski prikaz dobijanja Cr



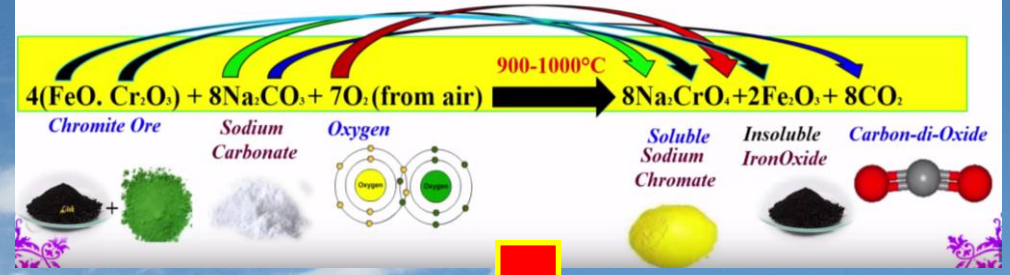
Conversion Of The Concentrated Chromite Ore Into Na₂CrO₄

The concentrated ore is mixed with excess of Na₂CO₃ (SODIUM CARBONATE) and a small amount of lime and roasted in a reverberatory furnace at 900 – 1000°C in the presence of free supply of air.



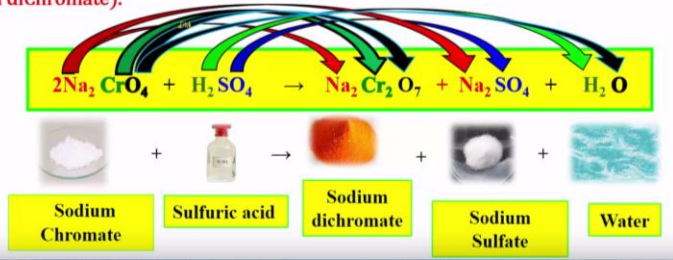
Conversion Of The Concentrated Chromite Ore Into Na₂CrO₄

During this process, chromite ore is converted into soluble sodium chromate.



Conversion Of The Concentrated Chromite Ore Into Na₂CrO₄

The solution containing Na₂CrO₄ (Sodium Chromate) is treated with a calculated quantity of H₂SO₄ (Sulfuric Acid), Na₂CrO₄ (Sodium Chromate) is converted into Na₂Cr₂O₇ (Sodium diChromate).



Primena hroma

➤ Kako ga kiseline pasiviziraju, elementarni hrom se upotrebljava na drugim metalima kao dekorativna prevlaka koja ih štiti od korozije (***hromiranje***). U tom postupku, hrom se na izabrani metal nanosi elektrolitičkom depozicijom iz rastvora dihromata u prisustvu sumporne kiseline po jednačini:



➤ Legirani čelici sa nerđajućim osobinama (inox, prohrom) obično sadrže 18% Cr i 5 – 15% Ni

➤ Legure sa više od 50% Cr odlikuju se izrazitom termootpornošću (koriste se na primer za gasne turbine)

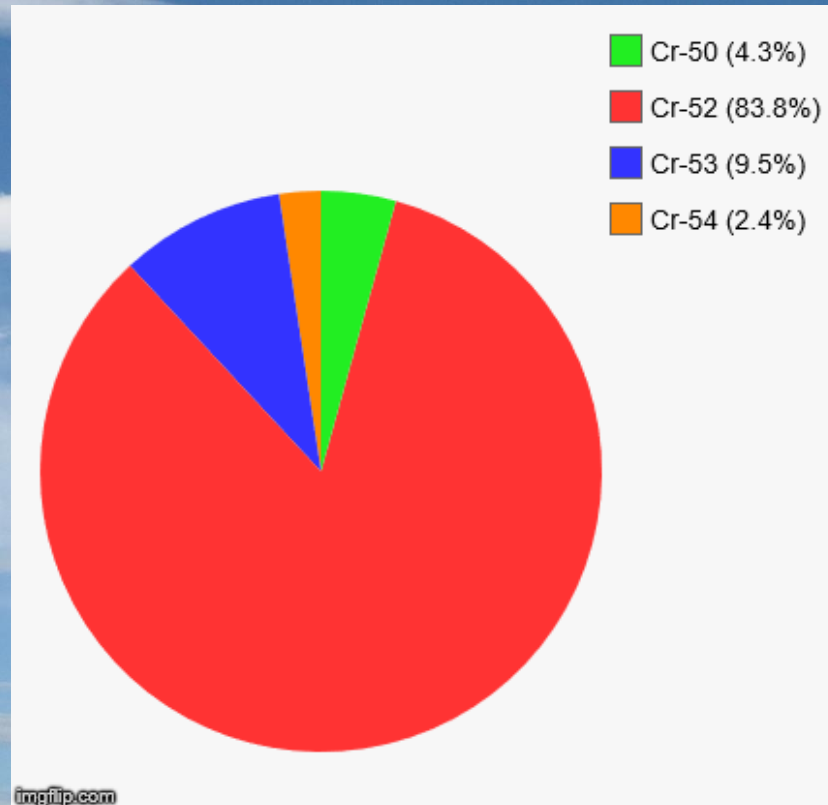


- Hromna jedinjenja se koriste kao neorganski pigmenti u mnogim bojama,
- Jedinjenja hroma imaju primenu u industriji stakla, tekstilnoj i kožarskoj industriji [sredstva za štavljenje kože, na primer $\text{Cr}(\text{OH})\text{SO}_4$], fotografiji i grafici, zatim kao fungicidi (zaštita drveta).
- Hromit se koristi za izradu vatrostalnih materijala. Na primer, hrommagnezitne opeke su i visoko koroziorno-otporne i vatrostalne.
- Hrom(VI)-oksid, NH_4 , K i Na-hromati i dihromati imaju primenu u hemijskoj industriji, kao reagensi visokog oksidacionog potencijala



Izotopi

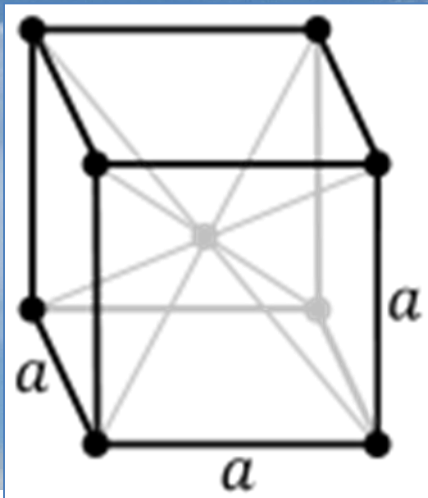
- U prirodi je zastupljeno tri stabilnih izotopa ^{52}Cr (83.789%), ^{53}Cr and ^{54}Cr .
- 19 radioizotopa je okarakterisano, najstabilniji je ^{50}Cr sa poluvremenom života $1,8 \times 10^{17}$ godine; ^{51}Cr 27,7 dana



Fizičke osobine

➤ Hrom je beli, tvrd, blistav metal, otporan na koroziju i zato se široko primenjuje za izradu zaštitnih galvanskih prevlaka.

➤ Sličan je po izgledu molibdenu i volframu. Spada u vrlo tvrde metale i može se polirati do visokog sjaja. Teško se prerađuje plastičnim deformacijama na hladno



➤ Kristalna rešetka: centritana kubna.

TT (°C)	1907
TK (°C)	2671
ρ (g/cm³)	7,19 _(s) ; 6,3 _(l)
Elektronegat.	1,66
At. rad. (pm)	128
Kov. rad. (pm)	139

EI (kJ/mol)	I: 652,9
	II: 1590,6
	III: 2987

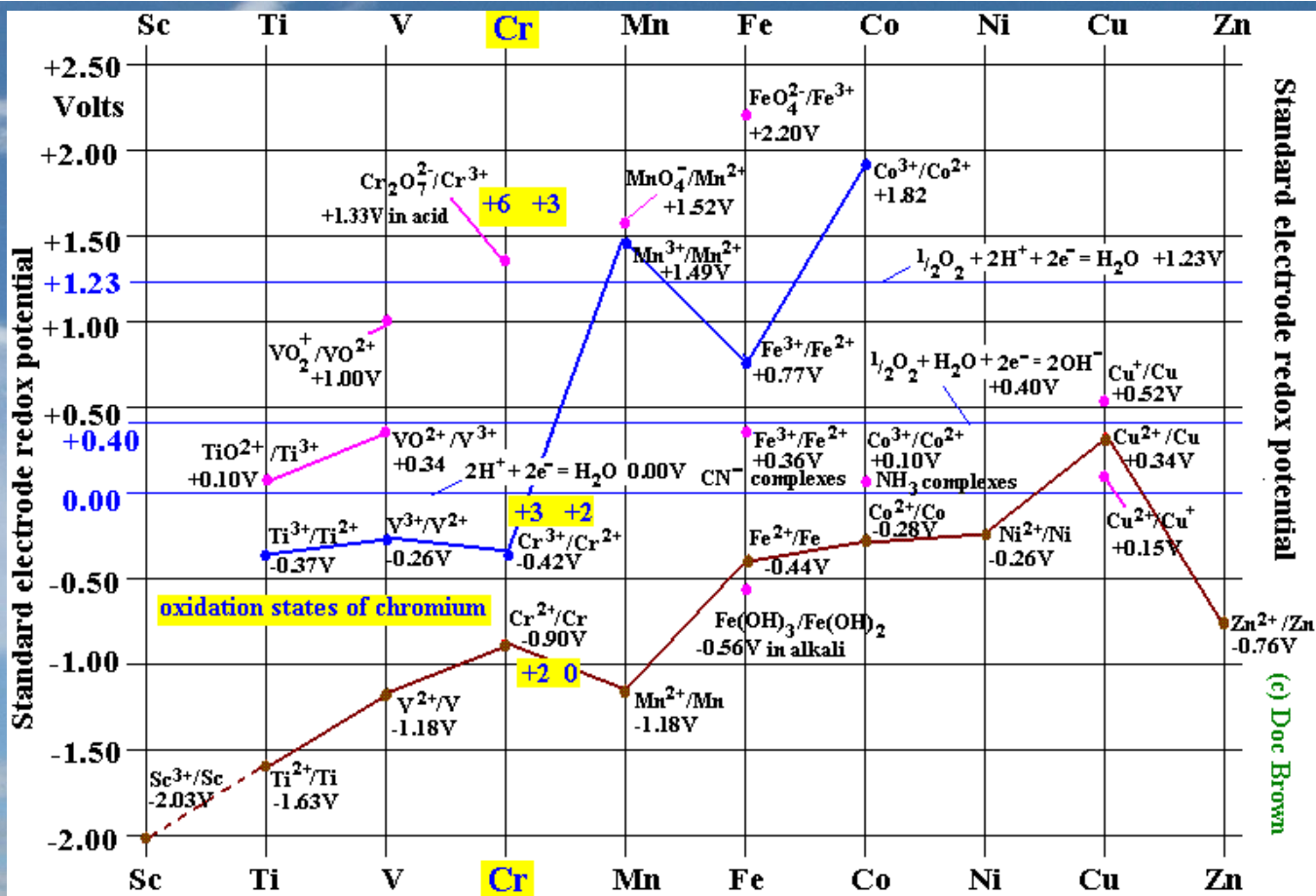
Hemijske osobine

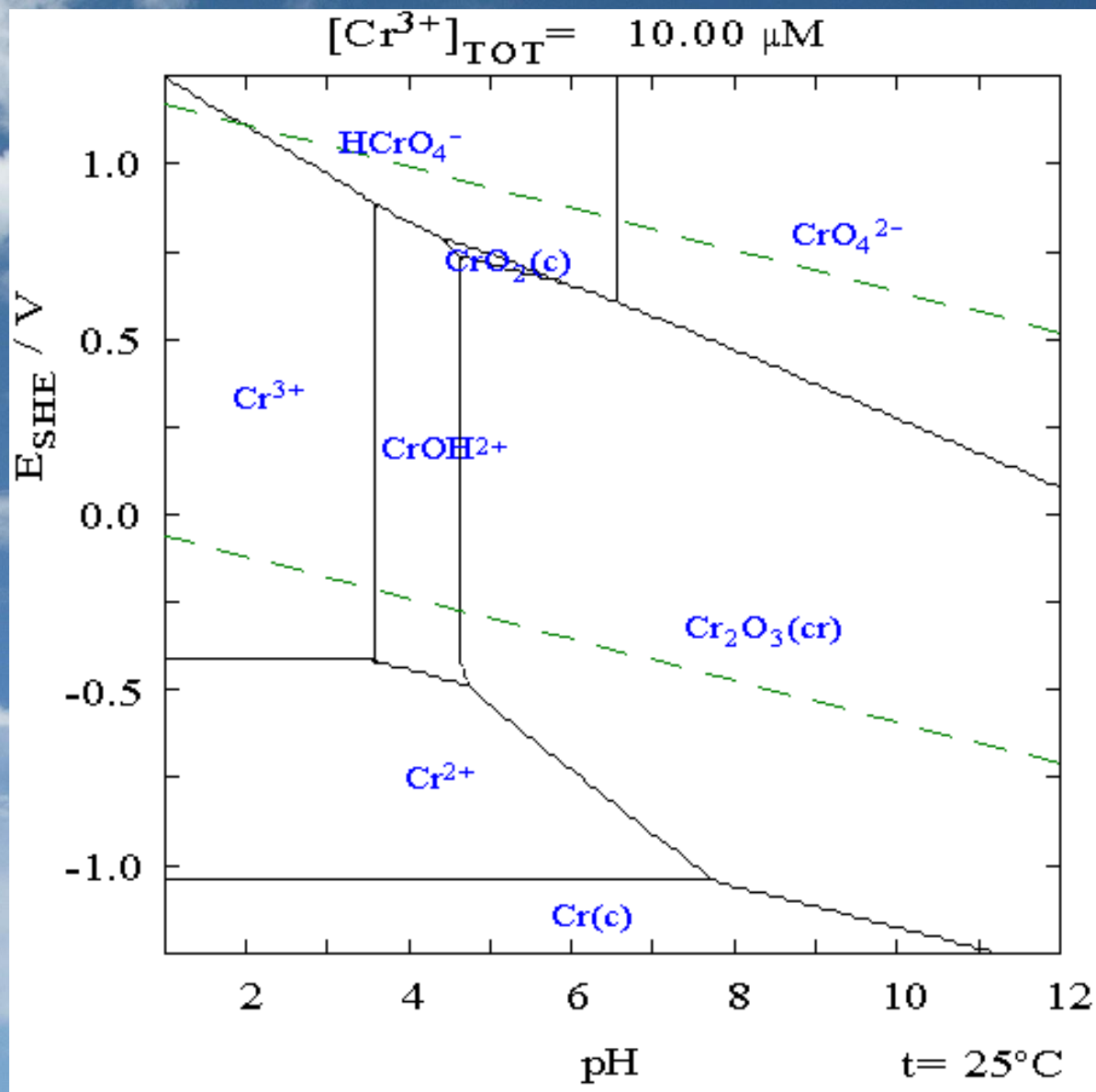
- Metalni hrom se *dobro rastvara u mineralnim kiselinama koje nisu oksidaciona sredstva (HCl, H₂SO₄)*, ali se *ne rastvara u hladnoj carskoj vodi i azotnoj kiselini (dobra oksidaciona sredstva)*:



- Iako ima negativan standardni elektrodni potencijal, hrom je neobično otporan na dejstvo kiselina jer se lako pasivizira.
- Pasivitet hroma u HNO₃ je veći nego pasivitet bilo kog drugog metala.
- Na povišenoj temperaturi, hrom neposredno reaguje sa halogenima, sumporom, borom, azotom, kiseonikom i ugljenikom

- U hemiji hroma (Cr: [] $4s^13d^5$) poznata su jedinjenja sa stepenom oksidacije od +1 do +6 i kompleksi sa formalnim stepenom oksidacije metala -2 i -1.
- *Najstabilnije oksidaciono stanje je Cr^{3+}* i najveći broj stabilnih jedinjenja hroma je sa ovim oksidacionim stanjem, a to je više nego što je broj jedinjenja ovog metala u ostalim oksidacionim stanjima.





Eh-pH dijagram za Cr

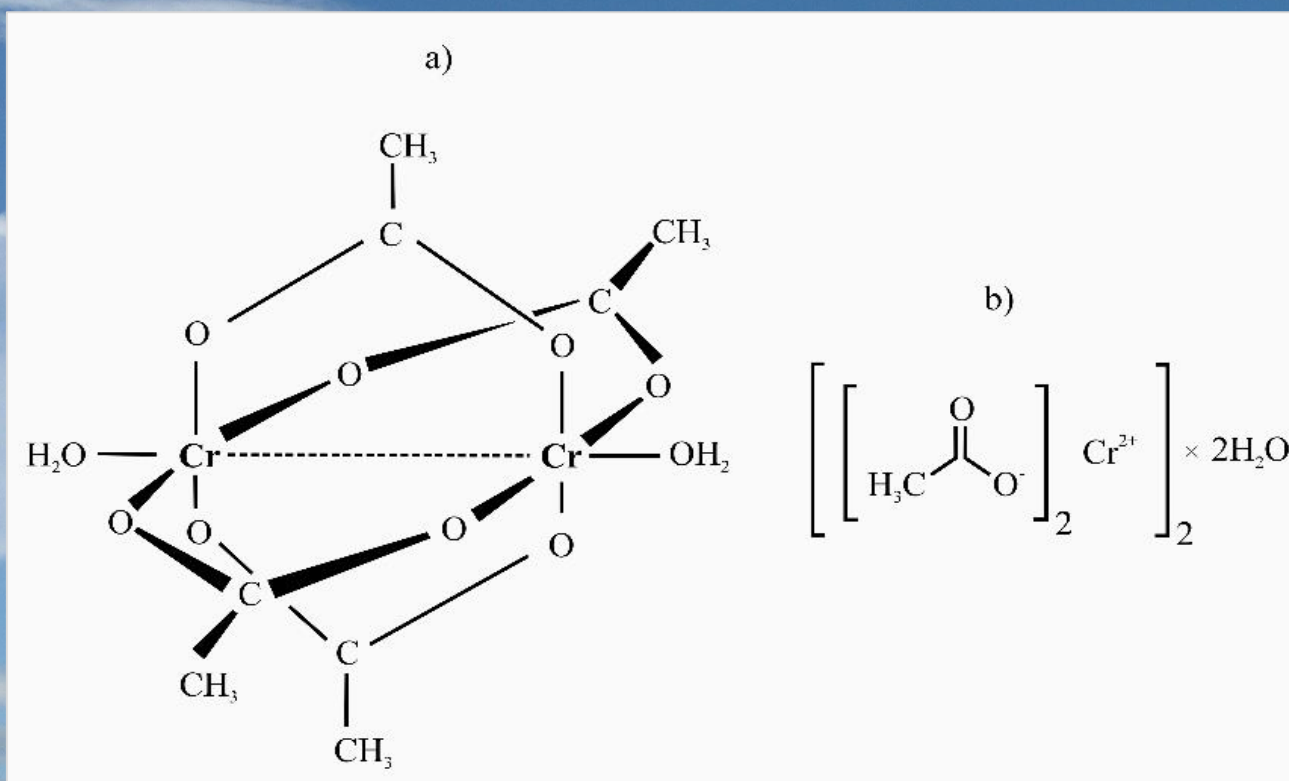
Hemija Cr(II)



- Sva jedinjenja *hroma(II)* su *jaka redukciona sredstva*.
- *Vodeni rastvori koji sadrže jon Cr^{2+} su nebesko plave boje* koja se brzo gubi, jer se sa kiseonikom iz vazduha hrom dalje oksiduje, a brzina tih procesa zavisi od kiselosti rastvora i prirode anjona u njemu.
- Rastvori Cr^{2+} jona se najsigurnije dobijaju elektrolitičkim rastvaranjem čistog metala u razblaženim kiselinama.
- Proučavanjem redukcije drugih jona, jonom Cr^{2+} , proučeni su brojni kompleksi Cr^{3+} koji pri tom nastaju, a koji bi teško bili ispitani, s obzirom da su kompleksna jedinjenja Cr^{3+} inertna u reakcijama izmene liganada.

➤ Najstabilnije jedinjenje hroma(II) je $[\text{Cr}_2(\text{OCOCH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]$, slabo rastvorna so crvene boje, od koje se mogu dobiti ostala jedinjenja hroma u ovom oksidacionom stanju.

➤ četvorostruka veza Cr–Cr (1σ , 2π , 1δ) i to je prva četvorostruka veza identifikovana u hemiji (1844).



a) Struktura i b) formula hidratisanog Cr(II)- acetata

- Hrom(II) gradi brojne komplekse sa kb 6 i geometrijom deformisanog Oh sa N-donor ligandima (amonijak, hidrazin, bpiridin, etilendiamin, cijanid, tiocijanat).
- Ovi kompleksi su pretežno visokospinski.

Hemija Cr(III)

- *najstabilnije oksidaciono stanje*
- halogenidi tipa CrX_3
- oksid Cr_2O_3 , hidratizirani oksid je amfoternih osobina, rastvaranjem u kiselinama daje heksahidrat $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, a u koncentrovanim bazama gradi soli hromite.
- Oksid Cr_2O_3 nanesen na površini Al_2O_3 , koji služi kao nosač, je značajan katalizator.
- U ovom oksidacionom stanju sa konfiguracijom $\text{Cr}^{3+}: []3d^3$, hrom gradi ogroman broj kompleksa, Oh strukture sa $K_b=6$, koji su kinetički vrlo stabilni.
- Svi tipovi izomerije oktaedarskih kompleksa proučeni su na primerima kompleksa ovog jona.

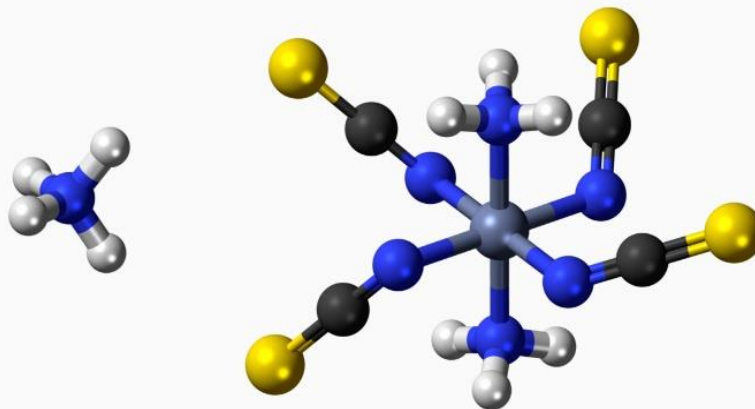
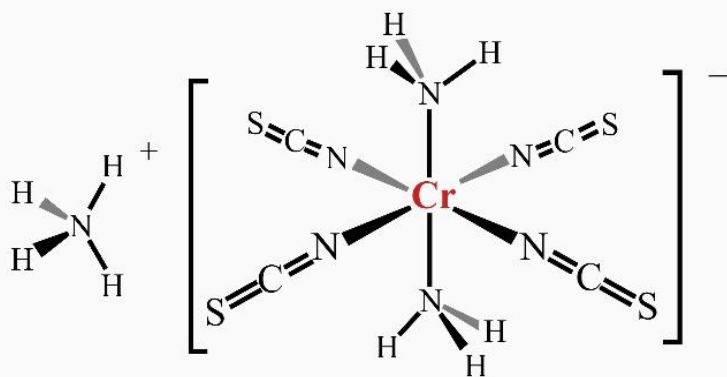
➤ Reakcije izmene liganada u kompleksima Cr(III) teku obično oko 10 puta brže nego kod kompleksa Co(III), sa poluvremenom od nekoliko časova.

➤ Heksahidratni jon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ljubičaste boje je stabilan u vodenom rastvoru, a postoji i u kristalnim solima

➤ Zagrevanjem rastvora u kojima pored jona Cr(III) postoji i Cl⁻-jon ljubičasta boja polako prelazi u svetlo zelenu, a potom u tamno zelenu, što je posledica izmene molekula vode u koordinacionoj sferi hroma(III) hloridnim jonima. Moguće je dobiti tri izomera $\text{CrCl}_3 \times 6\text{H}_2\text{O}$ iste bruto formule, ali različitih struktura i različite boje:

- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ ljubičast
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 \times \text{H}_2\text{O}$ svetlo zelen
- $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \times 2\text{H}_2\text{O}$ tamno zelen

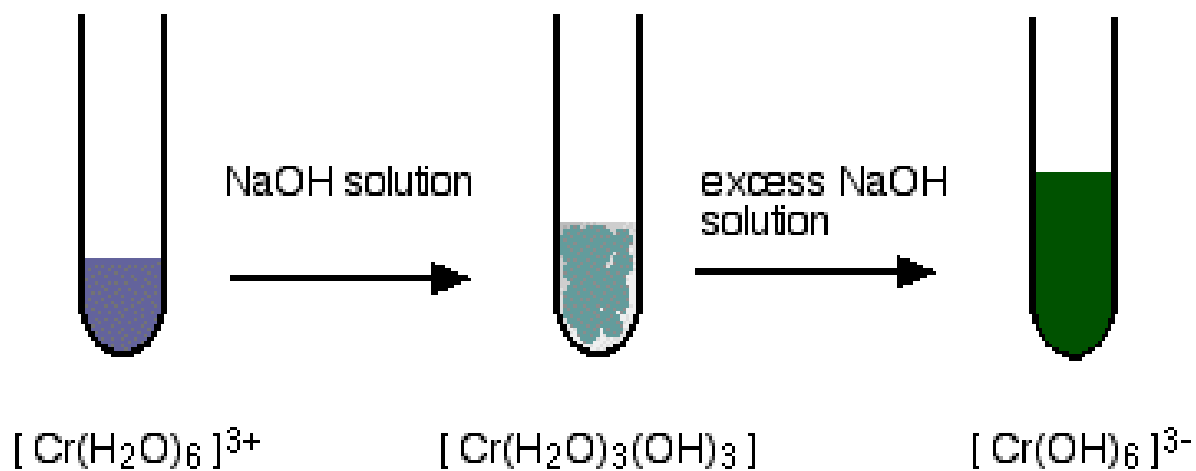
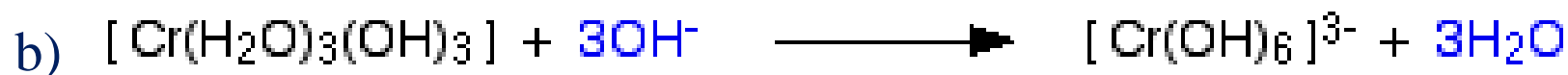
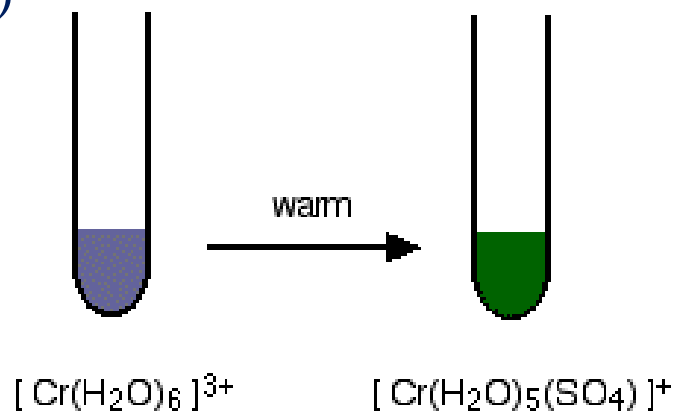
➤ Postoji takođe i veliki broj mešovitih acido–amino–akva kompleksa. Među kompleksima tog tipa poznato je jedinjenje $NH_4[Cr(NCS)_4(NH_3)_2] \times H_2O$ tzv. *Rejneškova so*, čiji se anjon primenjuje za taloženje velikih katjona iz rastvora i to kako neorganskih tako i organskih.

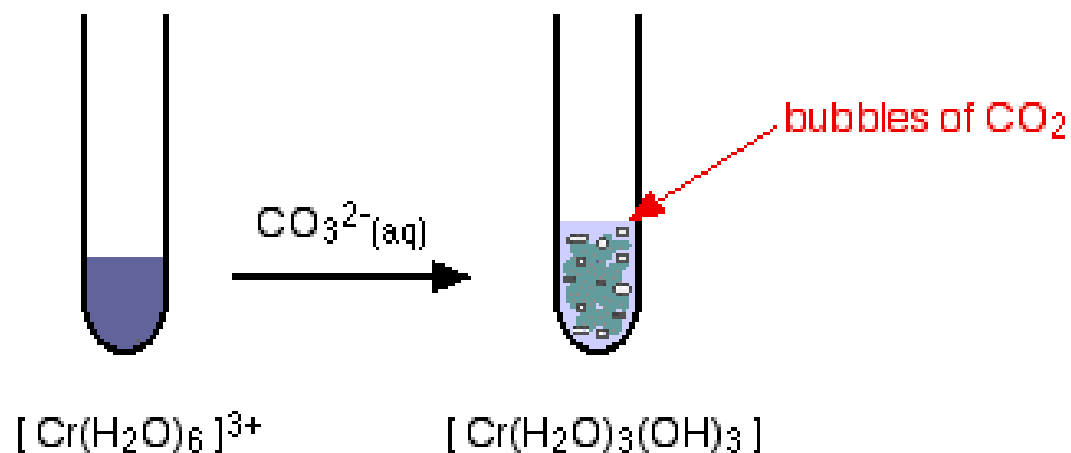
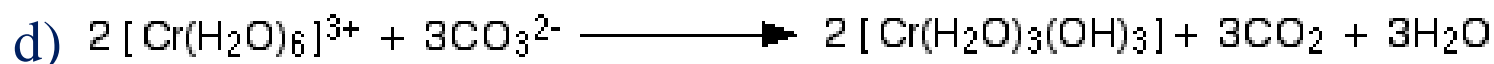
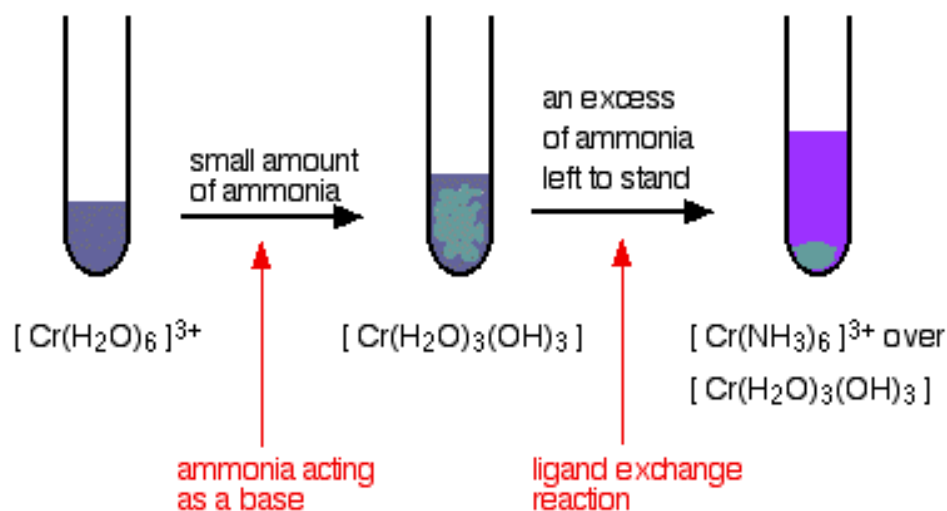
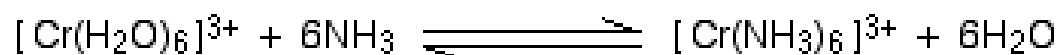
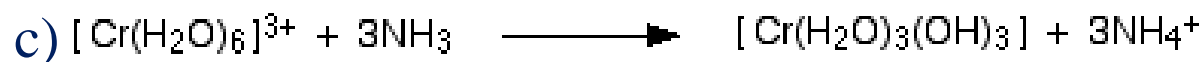


Rejneškova so (Reinecke's salt)

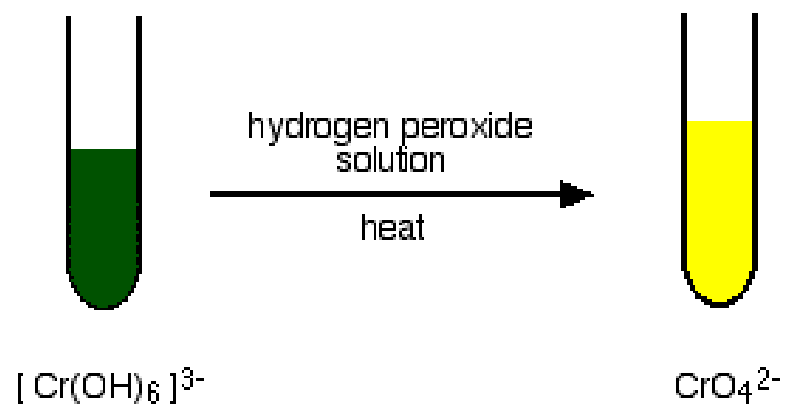
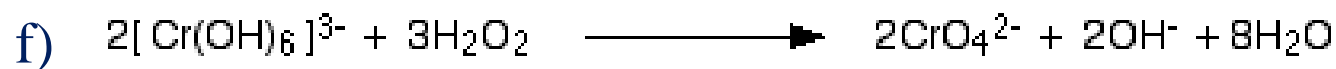
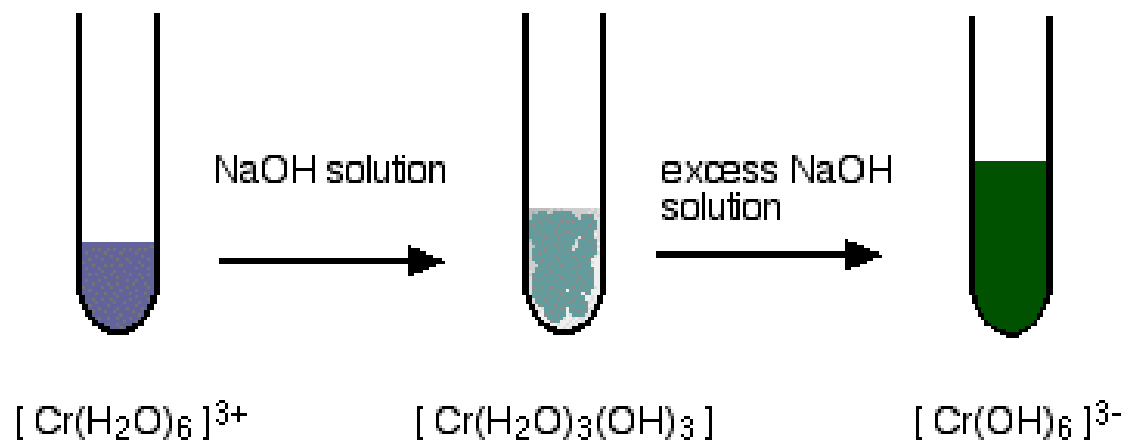
➤ Reakcije hroma(III)

a)





e)



Hemija hroma (IV)

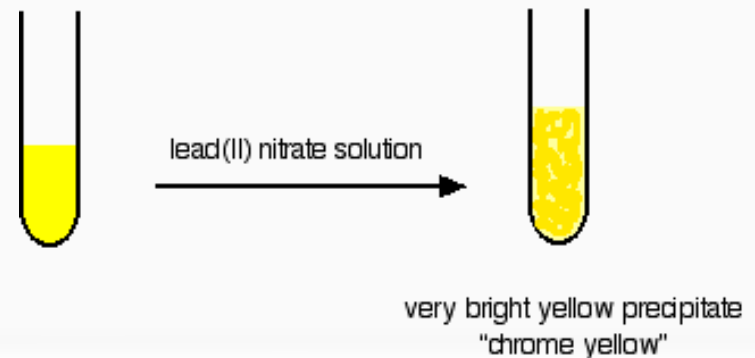
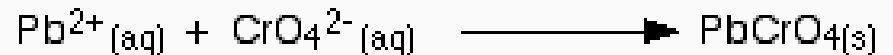
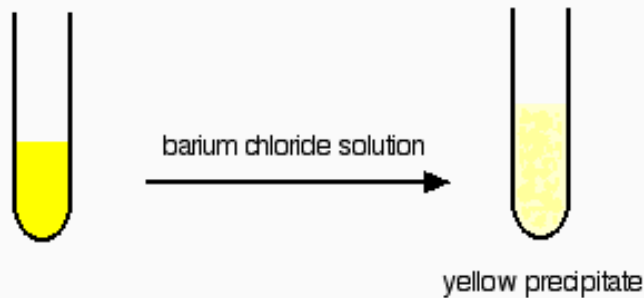
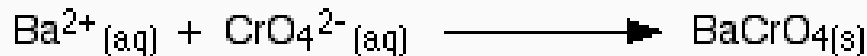
➤ Sa ovim stepenom oksidacije hrom gradi halogenide opšte formule CrX_4 , od kojih je stabilan samo fluorid, ali u rastvoru brzo hidrolizuje. Poznati su i kompleksni fluoridi tipa $\text{M}'\text{CrF}_5$ i $\text{M}''\text{CrF}_6$. Interesantni su monomerni alkoksidi opšte formule $\text{Cr}(\text{OR})_4$, plavo obojene supstance tetraedarske strukture.

Hemija hroma (V)

➤ Mali broj jedinjenja sa ovim oksidacionim brojem. Najpoznatiji su fluorid CrF_5 i hromati(V) alkalnih i zemnoalkalnih metala kao na primer Na_3CrO_4 , higroskopne čvrste, obojene supstance koje lako hidrolizuju i disproporcionišu se do jedinjenja $\text{Cr}(\text{III})$ i $\text{Cr}(\text{IV})$.

Hemija hroma (VI)

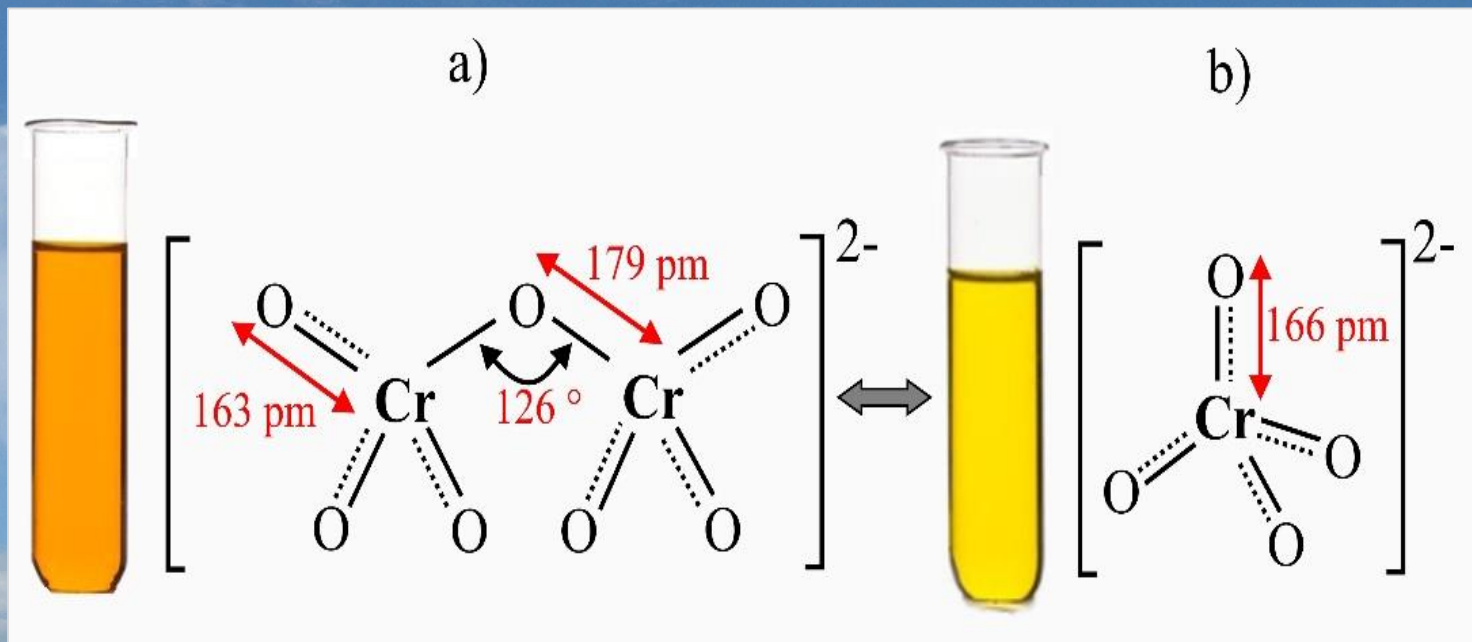
- Sva jedinjenja hroma(VI), osim CrF_6 , sadrže kiseonik i potencijalno su oksidaciona sredstva. Sa kiseonikom, hrom gradi oksid CrO_3 , koji se lako rastvara u vodi i izuzetno je jak otrov.
- U hemiji hroma sa ovim oksidacionim stanjem, najznačajniji su vodeni rastvori hromata koji sadrže žuto obojeni - jon Td strukture.
- Iz rastvora hromata(VI), lako se talože Ba^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ i drugi joni metala. Barijum hromat i olovo hromat su značajni žuti pigmenti.



➤ *Sa porastom kiselosti rastvora, boja hromata prelazi iz žute u narandžastu zbog građenja dihromatnog anjona :*

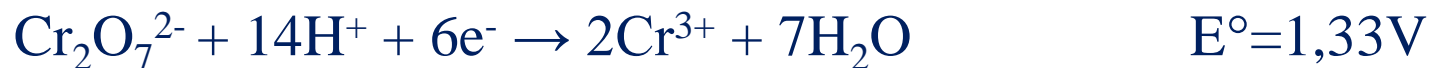
- $\text{CrO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CrO}_3(\text{OH})^-$
- $\text{CrO}_3(\text{OH})^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_4$
- $2\text{CrO}_3(\text{OH})^- \rightarrow + \text{H}_2\text{O}$

➤ Ova transformacija obuhvata najpre protonaciju hromat jona do koji potom dimerizuje.



Boja i struktura: a) dihromatnog i b) hromatnog jona

➤ Kiseli rastvori *dihromata su izuzetno jaka oksidaciona sredstva*:



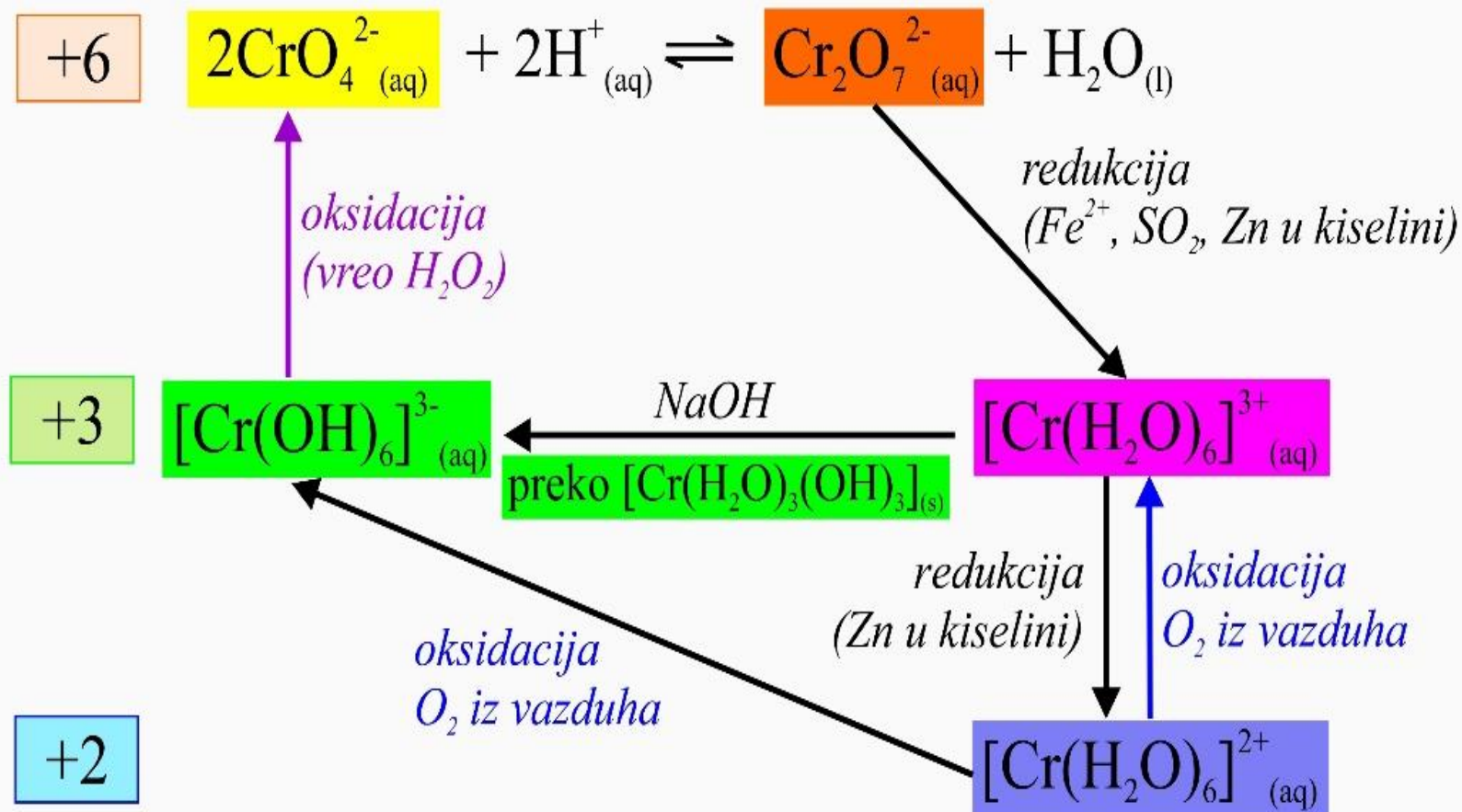
➤ U alkalnoj sredini hromat- jon je mnogo slabije oksidaciono sredstvo:



➤ Hrom(VI) ne gradi polioksoanijone, što je karakteristična osobina nekih drugih jona d- metala u visokim oksidacionim stanjima na primer: V(V), Mo(VI) i W(VI). To je zbog malog radijusa jona hroma koji sa kiseonikom gradi jaku vezu Cr = O.

➤ Interesantno je jedinjenje hromil- hlorid CrO_2Cl_2 , tamno crvena tečnost koja dobro oksiduje organska jedinjenja.

➤ Različnost boja jedinjenja hroma u različitim oksidacionim stanjima prikazana je na sledećoj slici



Toksičnost hroma

- Sva jedinjenja hroma u bilo kom oksidacionom stanju su toksična.
- Hrom(III) u velikim dozama izaziva oštećenje genetskog materijala.
- Hrom(VI) u obliku hromata ulazi u ćelije koristeći transportne mehanizme sulfata i fosfata, jona sličnih dimenzija. Kao jako oksidaciono sredstvo, može da oksiduje delove biomolekula što uzrokuje oštećenja ćelija krvi, jetre, bubrega. Takođe, doprinosi i formiranju reaktivnih kiseoničnih vrsta (Reactive Oxygen Species - ROS), najčešće hidrosil radikala.

MANGAN

- *Otkriven:* Carl Wilhelm Scheele (1774)
- *Izolovan:* Johann Gottlieb Gahn (1774)
- *Ime:* od latinske reči „magnes“ - magnet

Atomski broj	25
Kategorija	d-metal
A_r	54,938
Elek. konf.	Ti: [Ar] 4s ² 3d ⁵

EI (kJ/mol)

I: 713,0
 II: 1509
 III: 3248



1																	18																									
H	2											13	14	15	16	17	He																									
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																									
Na	Mg	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Al	Si	P	S	Cl	Ar																									
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																									
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																									
Cs	Ba		Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																								
Fr	Ra		Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Uut	Fl	Uup	Lv	Uus	Uuo																								
		<table border="1"> <tr> <td>La</td> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> </tr> <tr> <td>Ac</td> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> </tr> </table>											La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb																													
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No																													

➤ Mangan (Mn) je relativno rasprostranjen element na Zemlji i ima ga u relativno krupnim nalazištima i ležištima koja su pretežno oksidnog sastava sa primesama hidratiranih oksida i karbonata. Posle gvožđa i titana, to je najrasprostranjeniji d- metal, sa oko 0,085%. Od ruda mangana, najvažnija je ona sa mineralom *piroluzitom*- MnO_2 .



Piroluzit (Tres Cruzes, Brazil)

- Ostali minerali mangana su takođe oksidi: *hausmanit* - Mn_3O_4 i *braunit* - $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6^{3+}\text{SiO}_{12}$, hidratizirani oksidi i karbonatni mineral *rodohrozit*- MnCO_3 .
- Mangan je stalni pratilac ruda gvožđa, a ima ga dosta i u brojnim silikatima.



Hausmanit (Juzna Afrika)



Braunit (Nemačka)





Rodohrozit



Global manganese resources distribution (metal content; unit: thousand metric tons)

Country	reserves	rank
Australia	97000	3
Brazil	54000	4
China	44000	6
Gabon	24000	7
India	49000	5
Kazakhstan	5000	8
Mexico	5000	8
South Africa	150000	1
Ukraine	140000	2
Other countries	small	
World total(rounded)	570000	

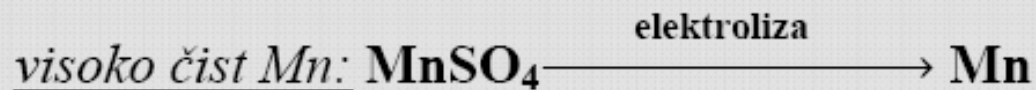
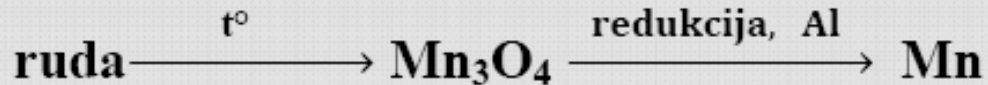
<http://metalpedia.asianmetal.com/metal/manganese/resources&production.shtml>

Rank ↕	Country/Region ↕	Manganese production (tonnes) ↕
	World	18,500,000
1	 South Africa	6,200,000
2	 Australia	3,000,000
3	 China	2,900,000
4	 Gabon	1,800,000
5	 Brazil	1,000,000
6	 India	950,000
7	 Malaysia	400,000
8	 Ukraine	390,000
9	 Kazakhstan	390,000
10	 Ghana	390,000
11	 Mexico	240,000
12	 Myanmar	100,000
	Other Countries	400,000

https://en.wikipedia.org/wiki/List_of_countries_by_manganese_production

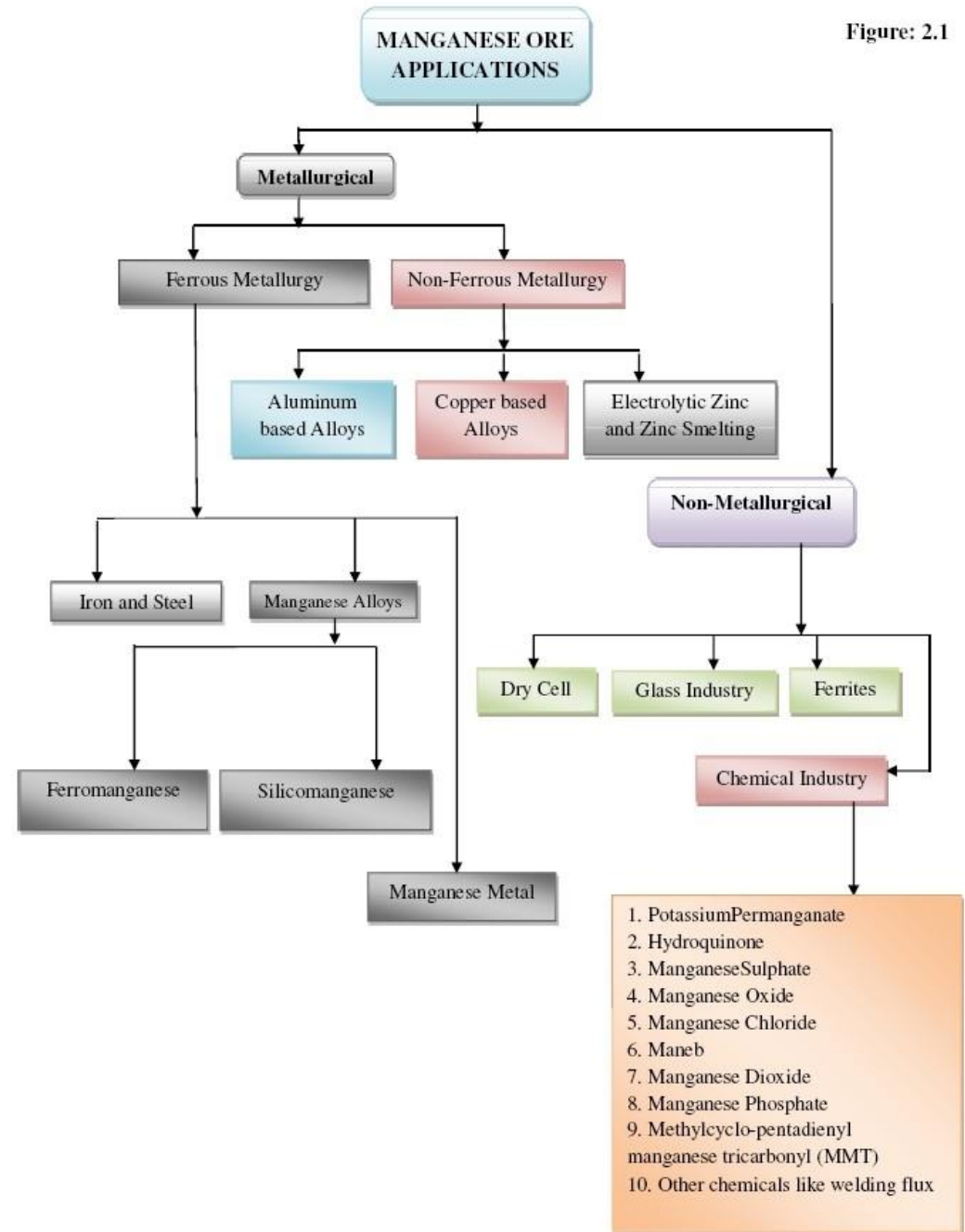
Dobijanje

- U metalurgiji mangana, najvažniji je oksid Mn_3O_4 , koji nastaje žarenjem njegovih ruda i redukuje se do metala aluminijumom.
- Čist mangan se dobija i elektrolizom mangan(II)-sulfata, ali se malo proizvodi u tom obliku.
- Najveće količine manganovih ruda prerađuju se zajedno sa gvožđem i iz njih se proizvode različiti tipovi čelika.



Primena mangana

➤ Mangan povećava tvrdoću čelika i otpornost na habanje pa se od takvih materijala proizvode valjkovi, kugle za mlinove i železničke šine na primer.



Izotopi

- Poznat je samo jedan prirodni izotop ^{55}Mn .
- Izolovano je osamnaest radioizotopa mangana, primeri nekih su: ^{54}Mn , ^{53}Mn i ^{52}Mn

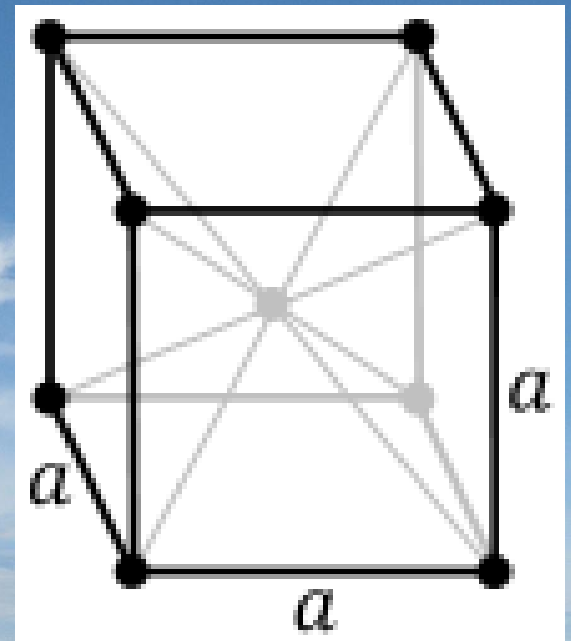
Izotop	Zastupljenost u prirodi	Poluvreme života	Radioaktivnost	Produkt radioakt. raspada
^{52}Mn	sintetički	5.6 d	ε	^{52}Cr
			β^+	^{52}Cr
			γ	—
^{53}Mn	u tragovima	3.74×10^6 y	ε	^{53}Cr
^{54}Mn	sintetički	31 d	ε	^{54}Cr
			γ	—
^{55}Mn	100%	stabilan		

Fizičke osobine

- tvrd,
- sjajan metal,
- elektropozitivan

TT (°C)	1519
TT (°C)	2334
ρ (g/cm³)	7,21 _(s) ; 5,95 _(l)
Elektronegat.	1,55
At. rad. (pm)	127
Kov. rad. (pm)	139 (niskospinsko) 161 (visokospinsko)
Magn. osob.	paramagnetik

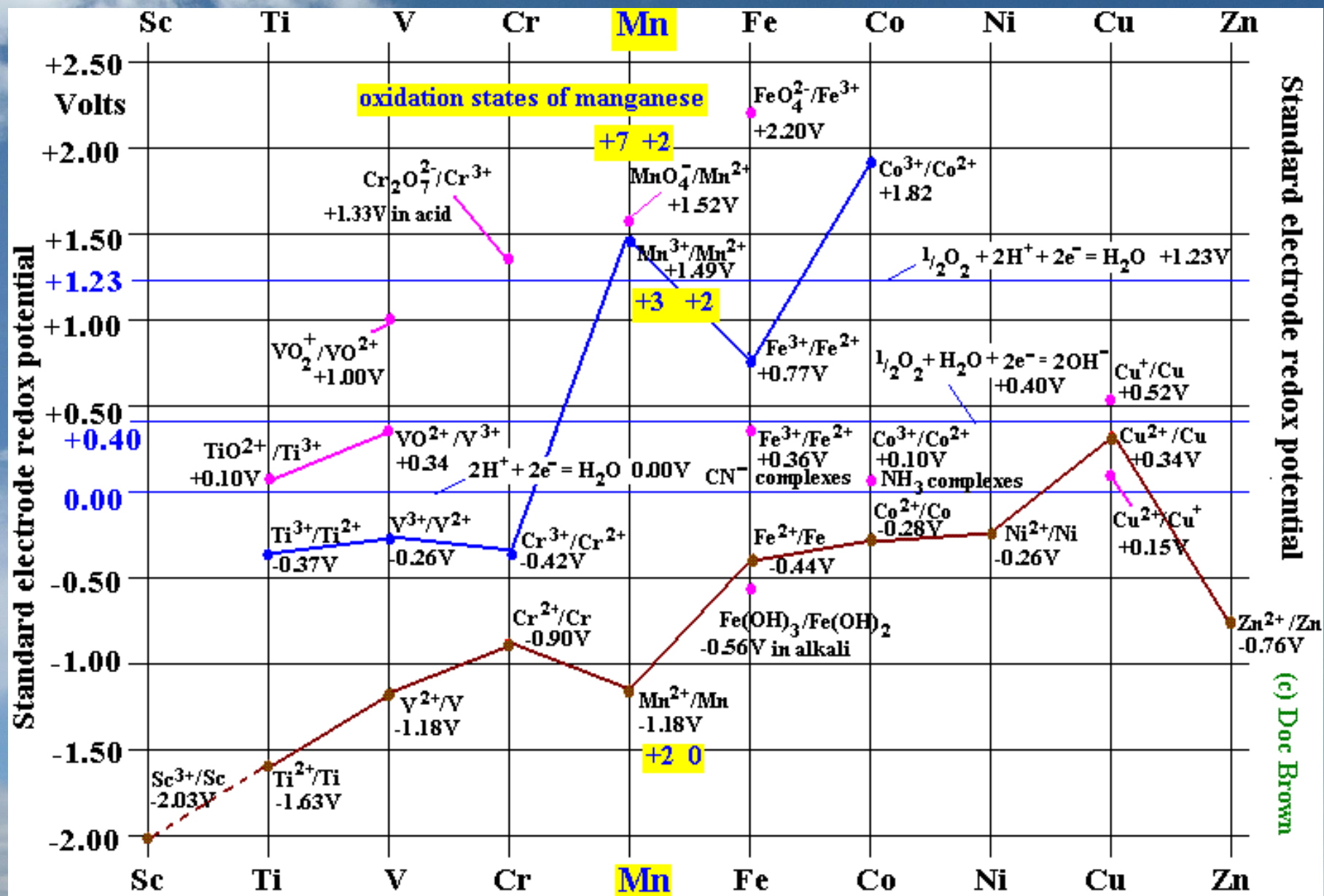
- Kristalna rešetka: centritana kubna.



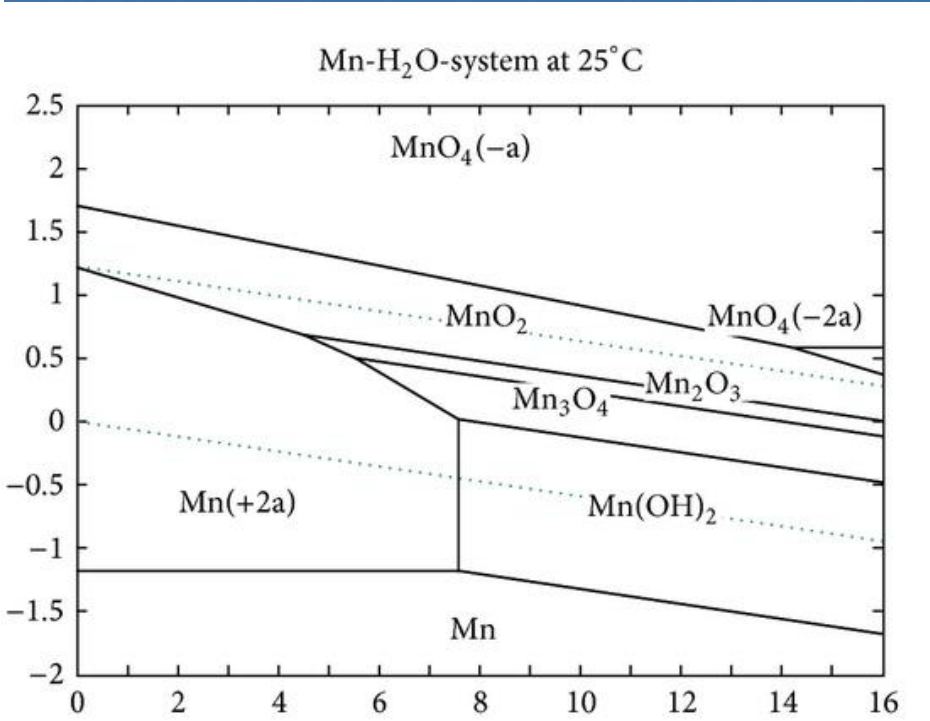
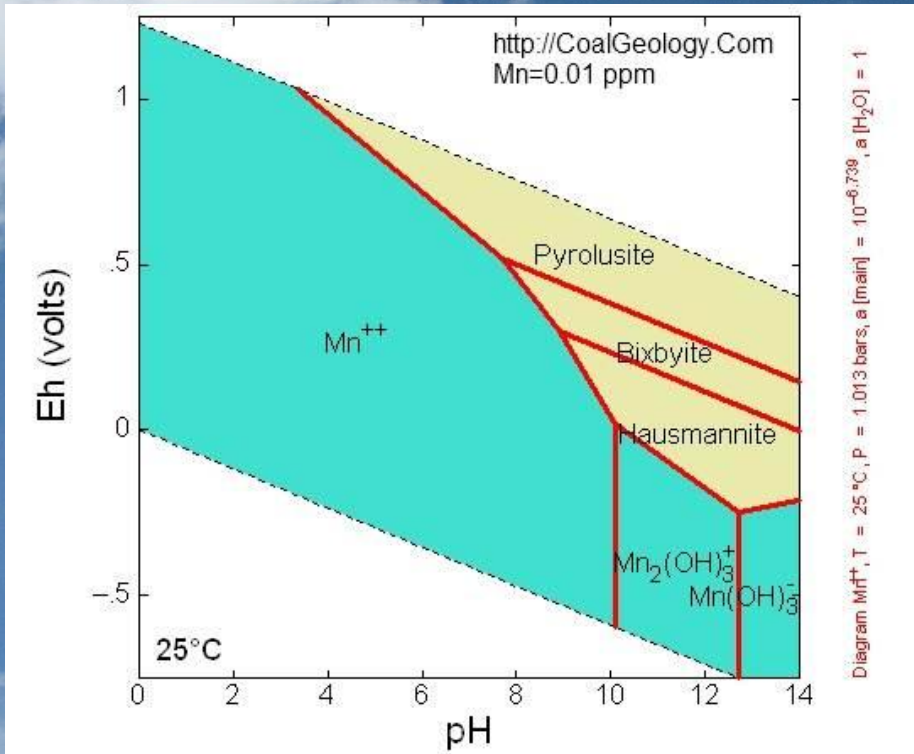
Hemijske osobine

- Lako se rastvara u razblaženim mineralnim kiselinama, ali i u kiselinama koje su oksidaciona sredstva.
- Pod običnim uslovima, to je slabo reaktivan metal, ali na povišenoj temperaturi reaguje sa nemetalima i gradi sa hlorom MnCl_2 , u struji fluora MnF_2 i MnF_3 , sa azotom nitrid Mn_3N_2 , a sa kiseonikom oksid Mn_3O_4 .
- Mangan reaguje i sa ugljenikom, fosforom, sumporom, silicijumom, ali ne i sa vodonikom.

- Mn: [] $4s^23d^5$, najstabilnije oksidaciono stanje je +2 i +4, ali gradi jedinjenja i sa višim stepenima oksidacije: +3, +5, +6 pa i +7
- Jedinjenja sa nižim oksidacionim stanjem mangana imaju pretežno jonsku vezu i više izražene bazne osobine.
- U višim oksidacionim stanjima, Mn gradi jedinjenja sa kovalentnom vezom i izrazitijim kiselim osobinama.
- U najvišem oksidacionom stanju, jedinjenja mangana su jaka oksidaciona sredstva i ima ih samo sa kiseonikom.



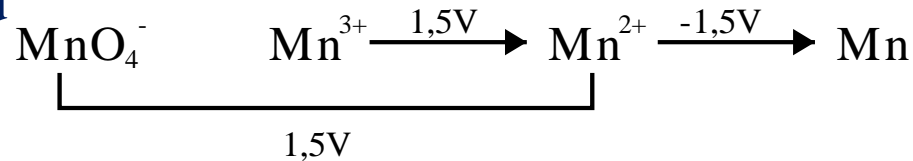
OS	Jedinjenje
0	Mn₂(CO)₁₀
+1	MnC ₅ H ₄ (CH) ₃ (CO) ₃
+2	MnCl₂, MnCO₃, MnO
+3	MnF ₃ , Mn(OAc) ₃ , Mn ₂ O ₃
+4	MnO₂
+5	K ₃ MnO ₄
+6	K ₂ MnO ₄
+7	KMnO₄, Mn₂O₇
najčešća OS su boldovana	



Eh-pH dijagrami mangana

Hemija Mn(II)

- Mn^{2+} je najstabilnije oksidaciono stanje ovog elementa.
- U neutralnim i slabo kiselim vodenim rastvorima dvovalentni mangan gradi bledo *roze obojeni heksahidratni jon* – $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ koji je dovoljno postojan na oksidaciju



- U alkalnoj sredini gradi hidroksid $\text{Mn}(\text{OH})_2$ koji se lako oksiduje na vazduhu:



- gradi sa halkogenim elementima: MnS , MnSe , MnTe .
- Mn(II) gradi soli sa svim poznatim anjonima. Osim karbonata i fosfata, to su sve u vodi rastvorna jedinjenja

➤ Mn(II) gradi brojna kompleksna jedinjenja, ali su konstante njihovih nastajanja u vodenom rastvoru male u poređenju sa konstantama formiranja kompleksa dvovalentnih metala u nizu od Fe do Cu.

➤ *To je stoga što je jon Mn(II) najveći u poređenju sa ostalim M(II) jonima metala I prelazne serije i što je energija stabilizacije u polju liganada jednaka nuli (sem u nekoliko izuzetnih slučajeva kada gradi niskospinske komplekse).*

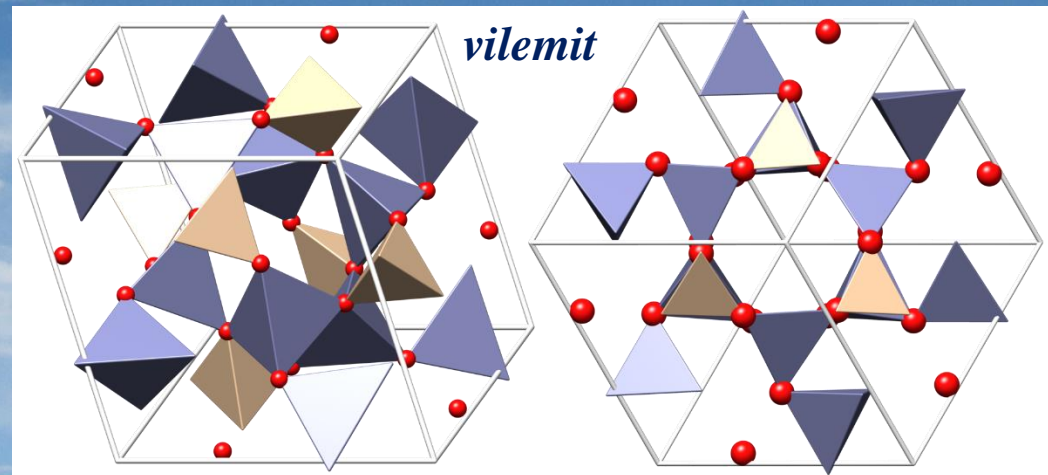
➤ U nekim kristalohidratima postoji jon $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, i to u perhloratu $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i sulfatu $\text{MnSO}_4 \times 7\text{H}_2\text{O}$.

➤ Sa koordinacionim brojem 6 mangan gradi $[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, dejstvom amonijaka na bezvodne soli.

➤ Sa helatnim ligandima ovaj jon gradi komplekse sa koordinacionim brojem 6, koji se mogu izdvojiti iz vodenih rastvora i to sa etilendiaminom, EDTA, oksalnim anjonom i acetilacetonatom, kompleksi tipa $[\text{Mn}(\text{acac})_2\text{L}_2]$.

- Komplexna jedinjenja su paramagnetne supstance sa 5 nesparenih elektrona.
- Niskospinske komplekse mangan gradi sa ligandima jakog polja CN^- , CO i SCN^- .
- U hemiji Mn(II) je interesantna pojava da ovi joni mogu zauzimati mesta u Td-šupljinama nekih stakala ili zamenjivati Zn(II) u oksidu ZnO .
- U takvom Td- okruženju, ovaj jon je žuto-zelene boje, mnogo jačeg intenziteta nego što je boja jona u Oh- koordinaciji.
- Mn(II) u Td- okruženju pokazuje jaku žuto-zelenu fluorescenciju.

- Zn može biti delimično zamenjen jonom Mn u tetraedarskom okruženju kao u silikatu vilemitu Zn_2SiO_4 .



Hemija Mn(III)

- U vodenim rastvorima jon Mn(III) je nestabilan i lako se redukuje:



- Prosti halogenidi ovog jona mangana nisu poznati, sem fluorida MnF_3 .
Poznati su fosfati i kiseli sulfat ovog katjona mangana.
- U stipsama postoji heksahidrat jon $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.
- Relativno stabilne anjonske komplekse Mn(III) gradi sa anjonskim ligandima koji se vezuju za jon metala preko kiseonika (ox, acac) tipa $[\text{Mn}(\text{L} - \text{L})_3]^{3-}$.
- Jedini poznati niskospinski kompleks mangana je cijanidni: $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ i postoji u solima sa različitim katjonima, a prva izolovana so iz koje su dobijena i ostala jedinjenja Mn(III) je $\text{Mn}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6]_2$.

Hemija Mn(IV)

➤ MnO_2 - *piroluzit*. Topljenjem ovog oksida sa oksidima drugih metala nastaju jedinjenja poznata kao manganati, sastava: $\text{MO} \times 0,5\text{MnO}_2$, $\text{MO} \times \text{MnO}_2$, $\text{MO} \times 2\text{MnO}_2$, $\text{MO} \times 3\text{MnO}_2$, $\text{MO} \times 5\text{MnO}_2$, no ista su u literaturi slabo obrađena.

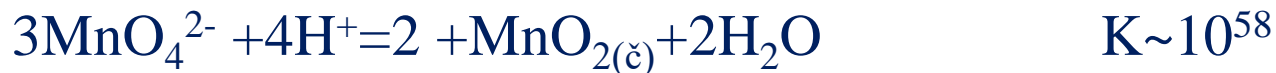
➤ Jon Mn(IV) je termodinamički nestabilan. Rastvaranjem u koncentrovanom KOH, MnO_2 daje plavo obojeni rastvor koji sadrži ekvimolekulske količine jona Mn(V) i Mn(III).

➤ Redukcijom permanganata u etarskom rastvoru, pušljivom HCl i HF nastaju kompleksi sastava $\text{M}_2'[\text{MnX}_6]$. Ovaj jon mangana formira interesantan kompleks sa glicerinom $\text{Na}_2[\text{Mn}(\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3)_2]$.

Hemija Mn(VI) i Mn(VII)

➤ U najvišim oksidacionim stanjima Mn gradi stabilna jedinjenja samo sa kiseonikom i to u obliku jona manganata $[\text{MnO}_4]^{2-}$ i permanganata $[\text{MnO}_4]^-$ koji se mogu izolovati u obliku stabilnih kalijumovih soli.

➤ Jon manganata je tamno zelene boje, stabilan je samo u jako kiselj sredini a u slabo kiselj, neutralnoj i slabo alkalnoj on se disproporcioniše:

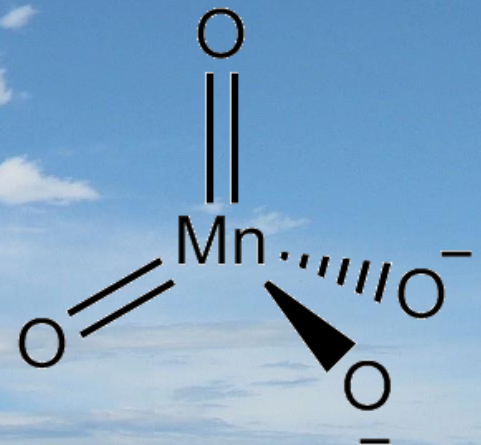
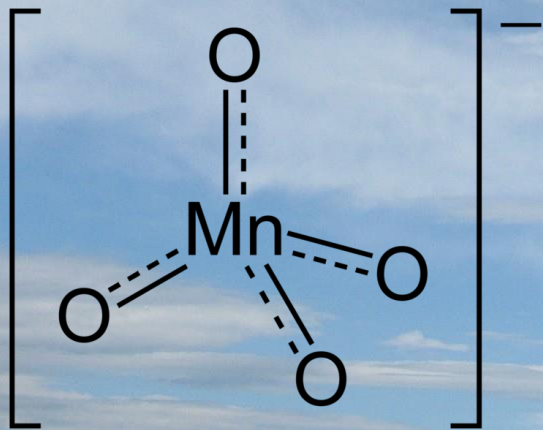


➤ Permanganatni jon je intenzivne crveno-ljubičaste boje, nestabilan je na svetlosti i razlaže se postepeno i u kiselj i u neutralnoj sredini:



➤ Ovaj jon je jako oksidaciono sredstvo, u kiselj sredini se redukuje do Mn(II), u neutralnoj do $\text{MnO}_2(\text{č})$, a u baznoj sredini do manganata .

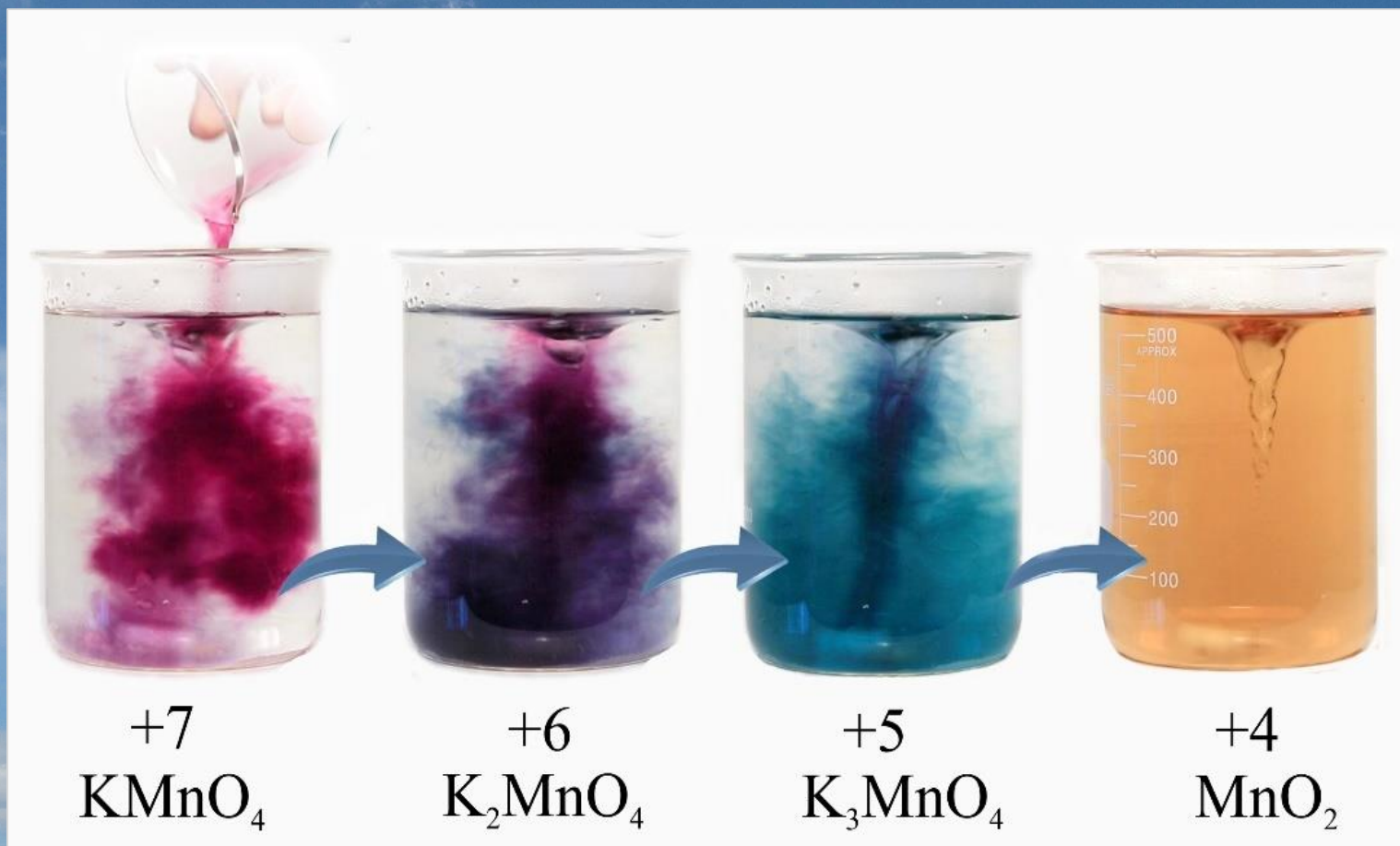
- oksoanjoni mangana imaju geometrijsku strukturu tetraedra, ali se njihove osobine ne mogu objasniti na osnovu teorije ligandnog polja.
- U njima dolazi do značajnog prelaza elektronske gustine sa jona kiseonika na jon mangana.
- Zbog tog prenosa naelektrisanja $L \rightarrow M$, oni pokazuju intenzivnu apsorpciju u UV oblasti spektra i te intenzivne apsorpcione trake koje su posledica prelaza naelektrisanja sa liganda na jon metala, protežu se do vidljive oblasti i daju odgovarajuću boju rastvorima ovih jona.



➤ Hemijski kameleon (promena oksidacionih stanja Mn-a)

KMnO_4 (ljubičasta) \rightarrow K_2MnO_4 (zelena) \rightarrow MnO_2 (braon/žuta)

<https://www.youtube.com/watch?v=kKlXe2mrnHQ>



Toksičnost mangana

➤ Hronična izloženost i prisustvo u vodama za piće iznad dozvoljenih granica, dovodi do neuroloških i bipolarnih poremećaja, a kod dece utiče i na razvoj kognitivnih osobina. Ovaj element ima sposobnost bioakumulacije.