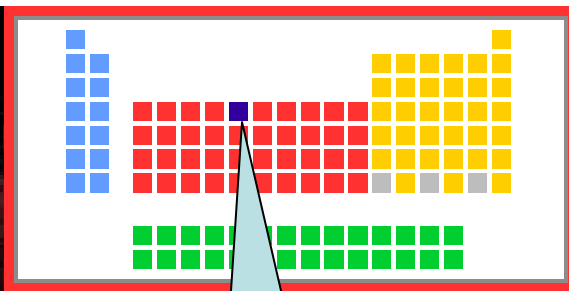




元素化学能不能脸谱化?



锰

脸谱式元素化学一试

吴国庆

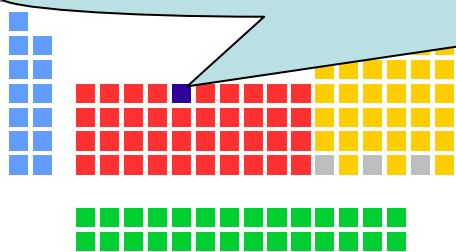


guoqing.wu@gmail.com



- 一、概述（锰的特色的概括）
- 二、锰的资源（现代社会的经济观念）
- 三、高锰酸钾（居核心地位的最重要锰化合物）
- 四、二氧化锰（最稳定常见的锰化合物）
- 五、硫酸锰及其他锰(II)盐（产量最大的锰化合物）
- 六、锰的配合物（教学功能——原理的应用）
- 七、锰与生命（教学功能——激发兴趣）
- 八、小结

Mn Manganese 锰 原子序数 25 54.928029 (9) ^{55}Mn



一 概 述

概述的要点：周期表位置、元素名称、发现、资源、用途、单质性质（特别是非同寻常的性质）、锰与生命……

- **元素名**源自拉丁文“*magnesia nigri*”（“黑色磁石”），是软锰矿的原称。
- **古埃及人**已知道在生产玻璃时，向玻璃的熔体添加软锰矿可使因含铁而带绿色的玻璃褪色。
- **1770年**瑞典一教授得到一块软锰矿，交给好友**舍勒**（Scheele），舍勒对这种矿物进行了彻底的研究，确认软锰矿里有一种新元素，命名为**锰**（**manganese**），意为软锰矿中的元素，并由软锰矿制取了氧气、氯气、高锰酸钾、硫酸锰。1774年甘恩用碳还原软锰矿得到金属锰。
- **1856年**英国的穆舍特将锰用于炼钢中。锰是炼钢的脱氧剂和脱硫剂，并用于生产**锰钢**。现今的所有钢都含锰。锰和铁是铁色金属。
- **锰在地壳里的丰度0.085%，居第12位**，是过渡元素中除铁和钛外丰度最大的。我国锰储量居第三位，保有储量5.6亿吨。2000年全球开采了2000万吨锰矿石。最具有经济价值的锰矿石是**软锰矿**，其次是菱锰矿和黑锰矿。洋底锰结核是锰的未来资源。
- **锰属黑色金属**，钢灰色，有金属光泽，硬而脆；熔点1244°C，沸点1962°C；密度7.2g/cm³。锰的**导电性**出奇的差，原因不明。金属锰有几种不同的晶体结构（同质异晶），常温常压下的金属锰具很大的 $\alpha\text{-Mn}$ 晶胞，体心，Z= 58，非常独特，原因不明。锰是**活泼金属**，易溶于稀盐酸；易被空气氧化；加热时与氮、硫、氟、氯、溴…反应。
- 锰是**生命必需元素**，生物细胞中含微量锰，锰参与植物光合作用的释氧过程，是核酸的成分，能促进胆固醇的合成。硫酸锰是作物微量元素肥料和禽畜饲料添加剂。

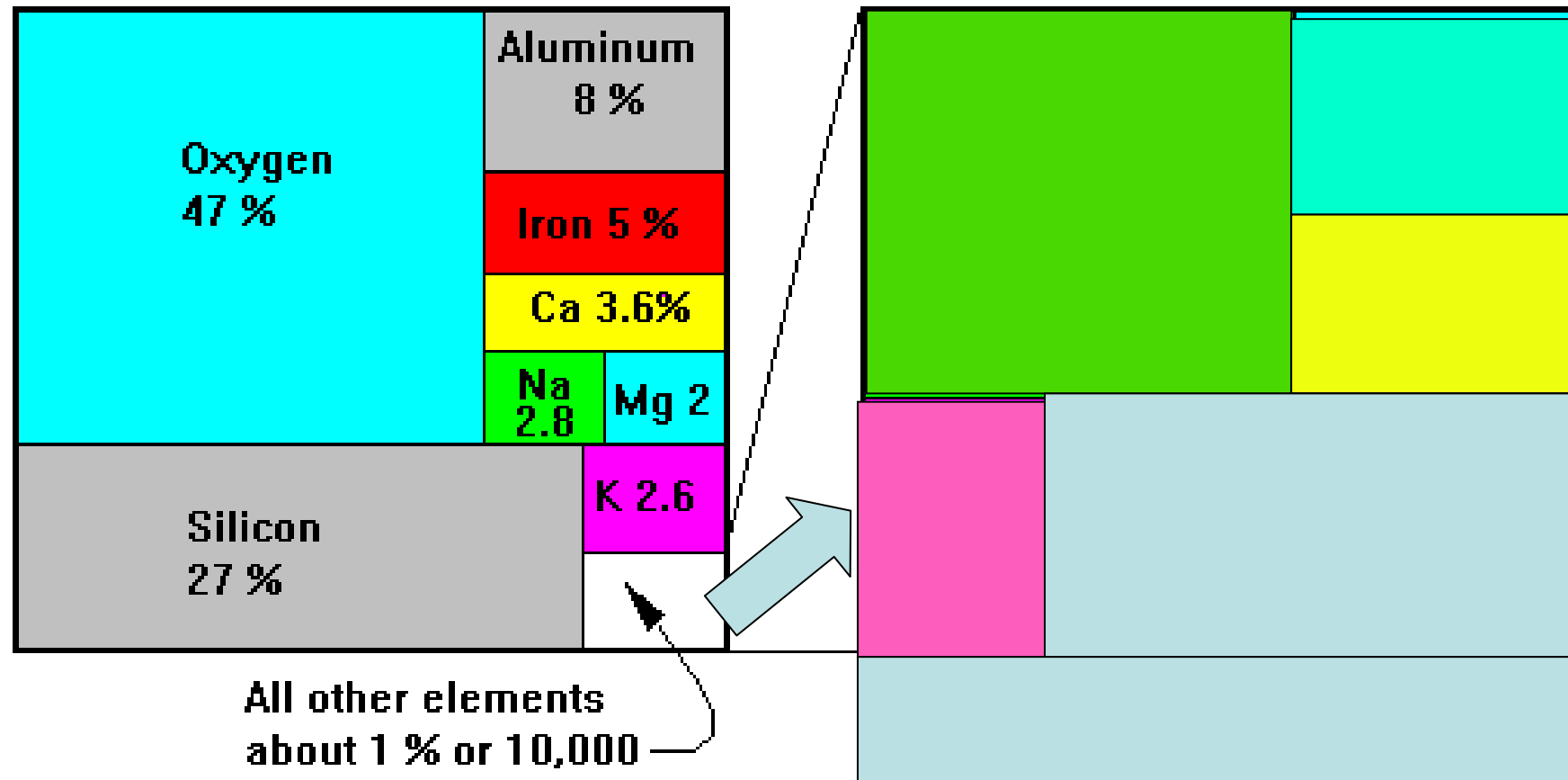


舍勒 Carl Wilhelm Scheele(1742-1786)

1770年瑞典化学家**舍勒**确认软锰矿(Pyrolusite)含一种新元素，并定名为**锰(manganese)**。用软锰矿，舍勒发现了氧气、合成了高锰酸钾、硫酸锰等。在中学化学里有二氧化锰和盐酸反应的实验，这个实验最早也是舍勒发现的，他还确认反应产物是一种新气体，却以为是化合物，直到1818年，才被英国化学家**戴维**认清本质，定名为**氯(chlorine)**。这段历史与**燃素论**密切相关。附带可以提到，N, O, Mo, Ba, W 也是首先由舍勒发现的。此外，他还制得苯甲酸、草酸、柠檬酸、酒石酸、乳酸和尿酸等有机酸，并制得一种被后人命名为**舍勒绿(scheele green)**的颜料（砷酸铜）。舍勒是自学成才的，没有受过高等教育，在拉瓦锡发现奠定近代化学基础的氧（1789）之前三年就英年早逝了。舍勒的多项发现是建立近代化学理论认识的重要实验基础。

地壳中锰的质量分数

Chemistry of Continental Crust by Weight

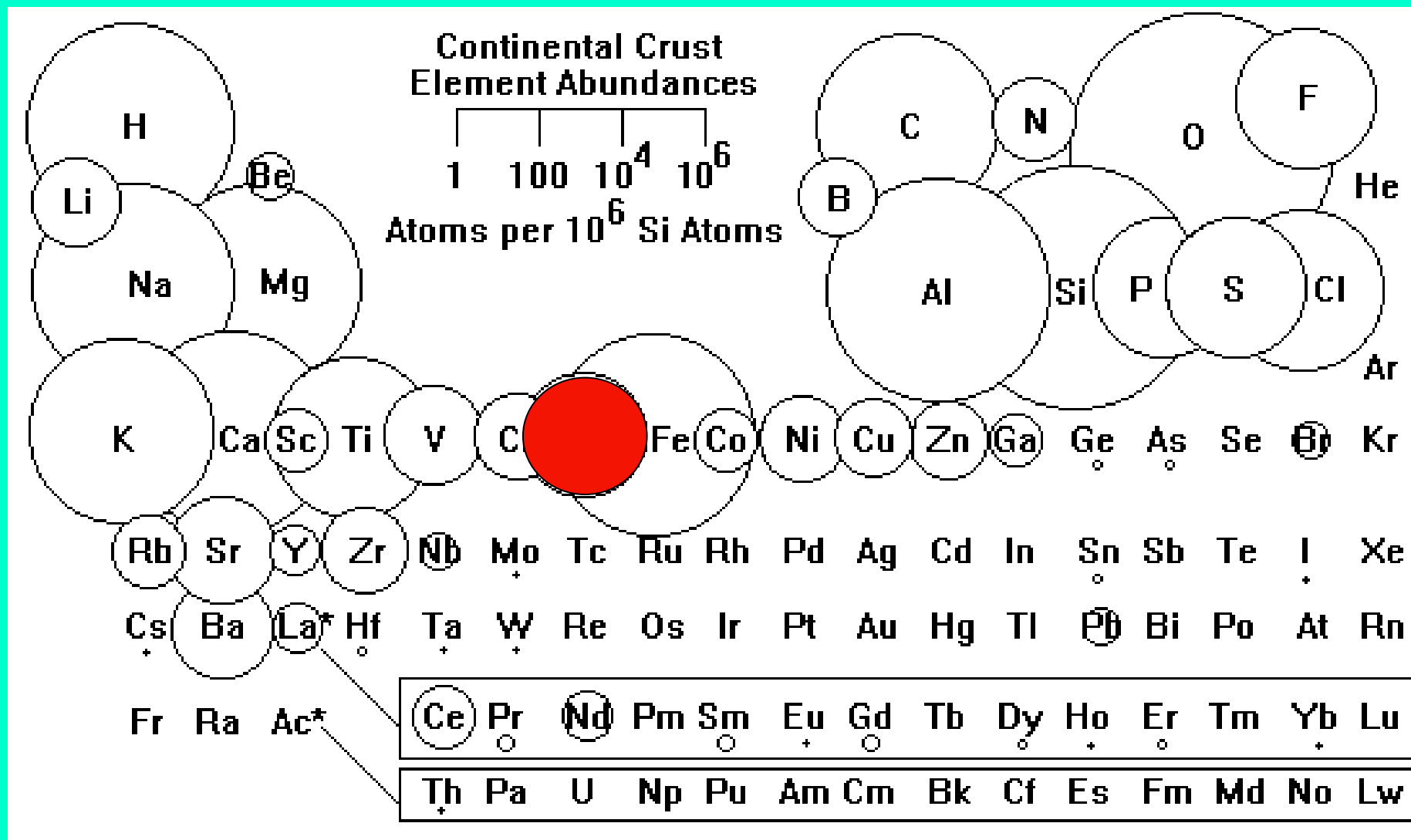


- 锰的丰度是过渡元素中除铁和钛外最多的，是它的脸谱特色！

<http://www.uwgb.edu/dutchs/PLANETS/Geochem.htm>

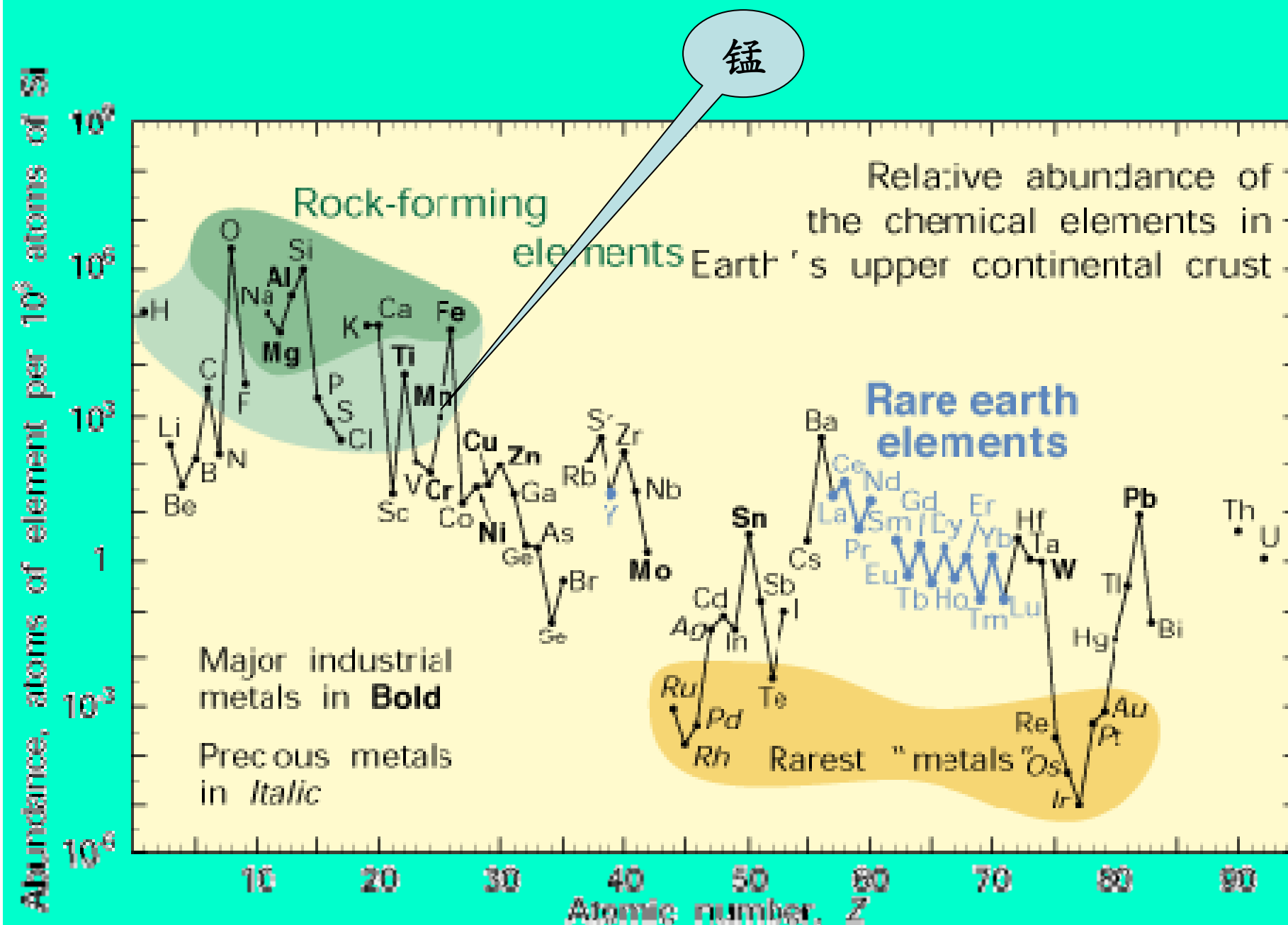
地壳中锰的相对摩尔丰度

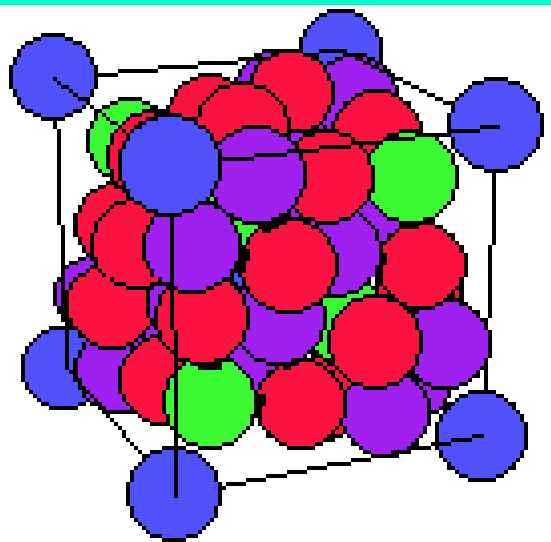
摩尔丰度是新概念 以硅为标准，图中Si 圆半径= 10^6 个原子



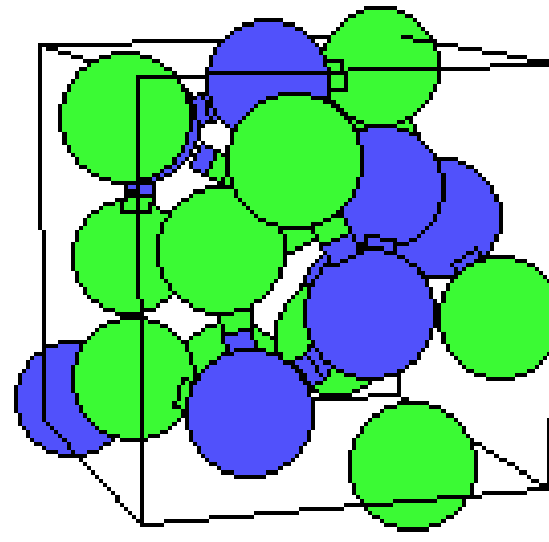
<http://www.uwgb.edu/dutchs/PLANETS/Geochem.htm>

岩石的组成元素 以硅为 10^6 的相对摩尔浓度 黑体是主要工业金属





727°C
体心立方 Z=58



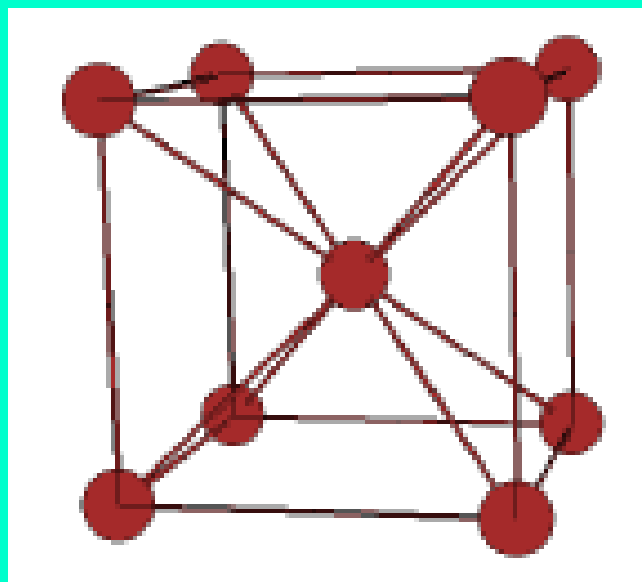
体心立方 Z=20

1095°C

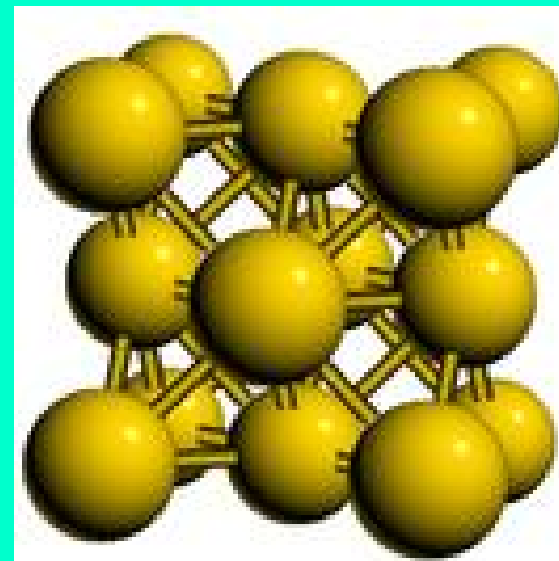
A12 (α -Mn) Structure (常温)

A13 (β -Mn) Structure

锰的晶体结构的复杂性



A2 (bcc) Structure



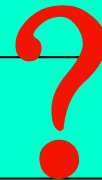
A1 (fcc) structure

1133°C

锰是导电性和导热性最差的金属！

表中的数据指25°C

	电导率 $C_E / \text{MW cm}^{-1}$	热导率 $C_T / \text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$
Ag	68.0	428
Cu	64.5	403
Au	48.8	319
Al	40.0	236
Mg	25.4	157
Na	23.8	142
In	12.5	84
Pt	10.2	72
Ga	7.4	41
As	3.8	39
Hg	1.1	8
Mn	0.7	8
Te	0.001	-



二 锰的资源与利用

Pseudofossil

- 软锰矿

Pyrolusite



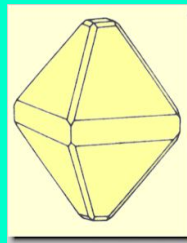
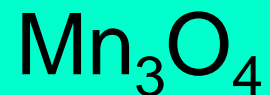
- 菱锰矿

Rhodocrosite



- 黑锰矿

Hausmannite



四方晶体！







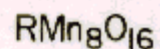


- 水晶晶体中包藏的雪花状二氧化锰（软锰矿）晶体
- snowflake pyrolusite inclusion in quartz

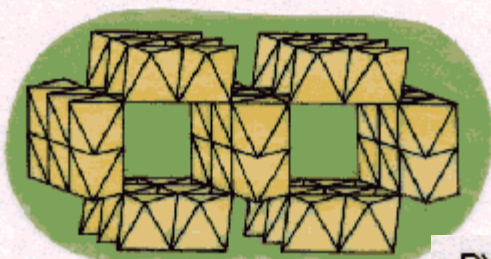
<http://www.professionaljeweler.com/archives/articles/2005/jan05/0105mg1.html>

[www.museum.vic.gov.au/.../ what/pseudo.html](http://www.museum.vic.gov.au/.../what/pseudo.html)

HOLLANDITE GROUP

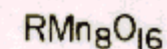


R=Ba HOLLANDITE
R=K CRYPTOMELANE
R=Pb CORONADITE

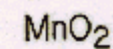
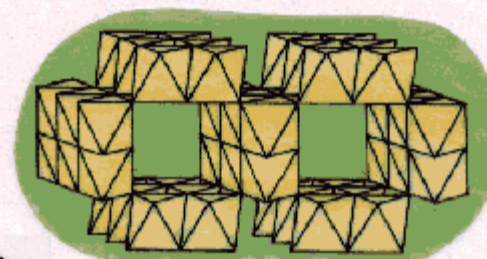


假化石形态的
软锰矿不是纯
净的 MnO_2 ，
而是氧缺陷型
晶体

HOLLANDITE GROUP



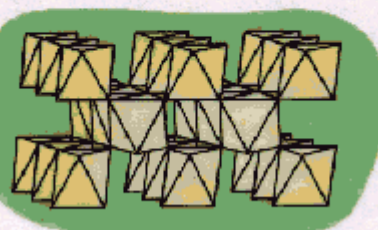
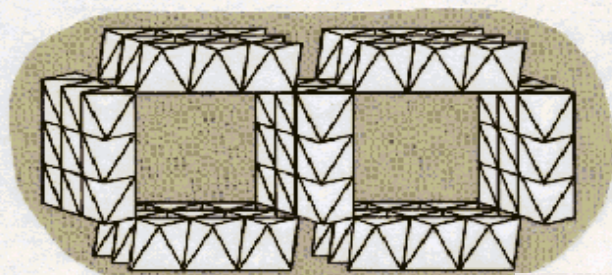
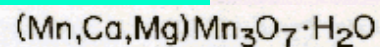
R=Ba HOLLANDITE
R=K CRYPTOMELANE
R=Pb CORONADITE



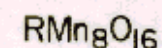
PYROLUSITE

软锰矿

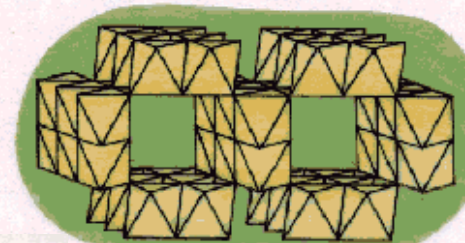
TODOROKITE



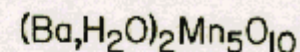
HOLLANDITE GROUP



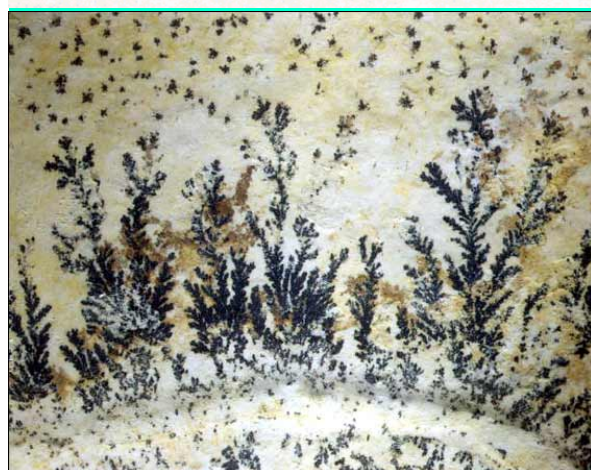
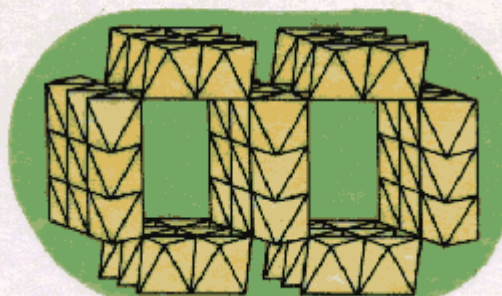
R=Ba HOLLANDITE
R=K CRYPTOMELANE
R=Pb CORONADITE



ROMANECHITE



(PSILOMELANE)



含锰(II)宝石（可有可无的常识）

- 玫瑰色水晶



- 蔷薇辉石

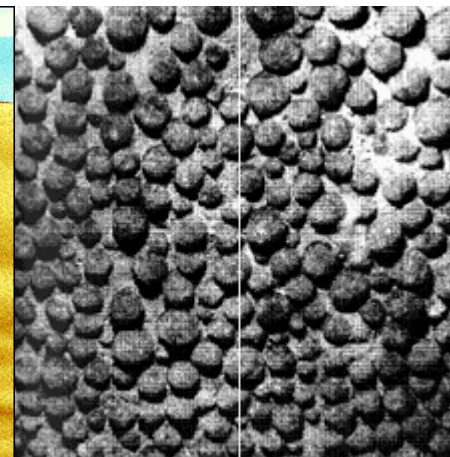
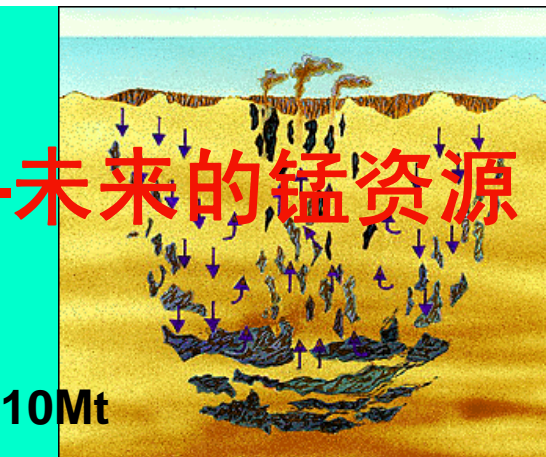
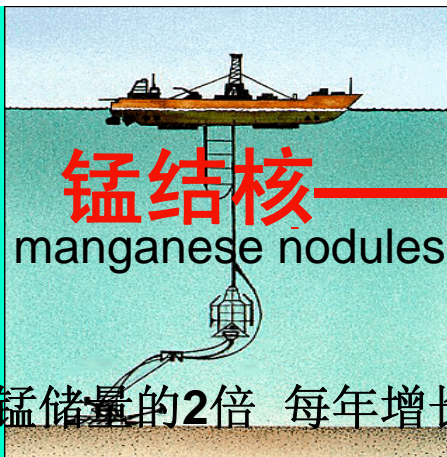


- 菱锰矿 MnCO_3



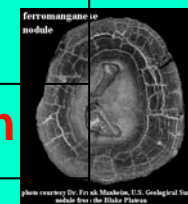
- 绿柱石





3x10¹² 吨 陆地锰储量的**2倍** 每年增长**10Mt**

Element	Limits of content		Average contents by ocean		
	From	Up to	Pacific	Atlantic	Indian
Manganese	7,9	49,9	24,2	16,3	15,4
Iron	2,4	26,8	14,0	17,5	14,5
Cobalt	0,01	2,3	0,35	0,31	0,25
Nickel	0,16	2,0	0,99	0,42	0,45
Copper	0,0 3	1,6	0,53	0,20	0,15
Lead	0,02	0,36	0,1	0,1	0,07
Silicon	1,3	20,1	9.4	11,0	9,4
Aluminium	0,8	6,9	2,9	3,1	3,0



锰结核是多金属氧化物！

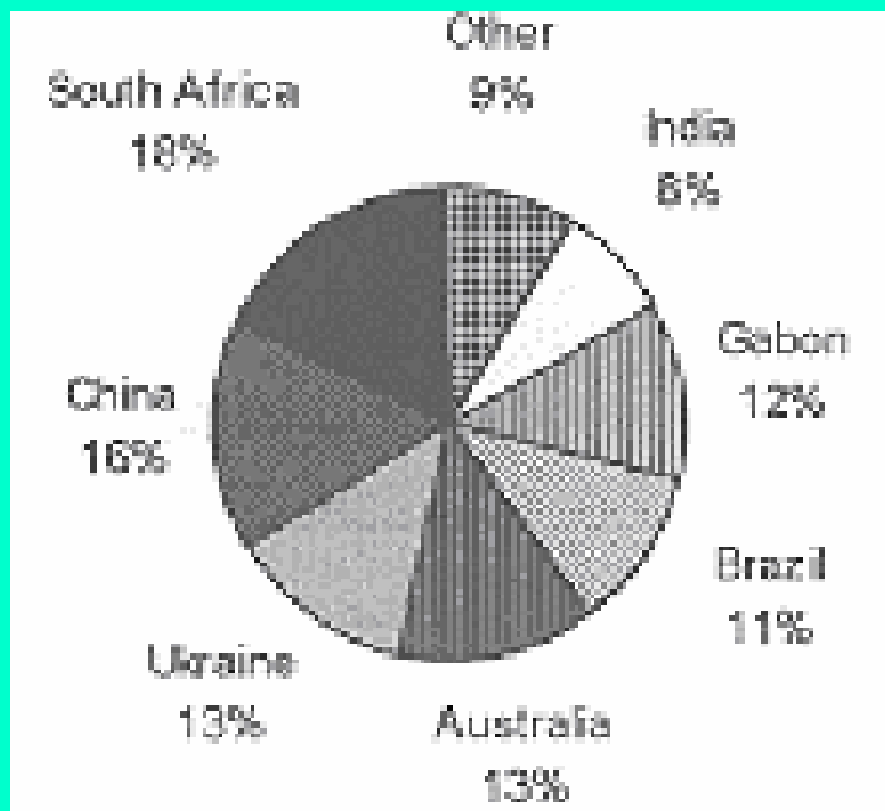
世界大洋多金属矿产分布图

http://www.kepu.com.cn/gb/earth/ocean/exploit/exp23001b_pic.html

我国丰产锰

- 全球锰矿产品年产量约30万吨，我国是锰的主要生产国之一。

●



2000年数据

**2004年因我国
钢铁生产需求全
球锰产量增长
16%!**



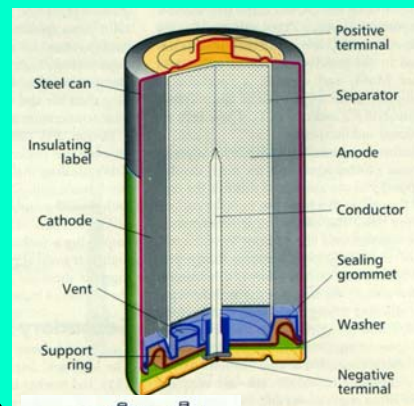
30% 锰用于炼钢
作脱氧剂脱硫剂



锰矿石
 MnO_2

C

1200°C



绝缘物质
 MnO_2 +炭粉

石墨
 $\text{ZnCl}_2+\text{NH}_4\text{Cl}$

Zn

每年全球耗用于
电池200亿节！



70% 锰用于制造合金

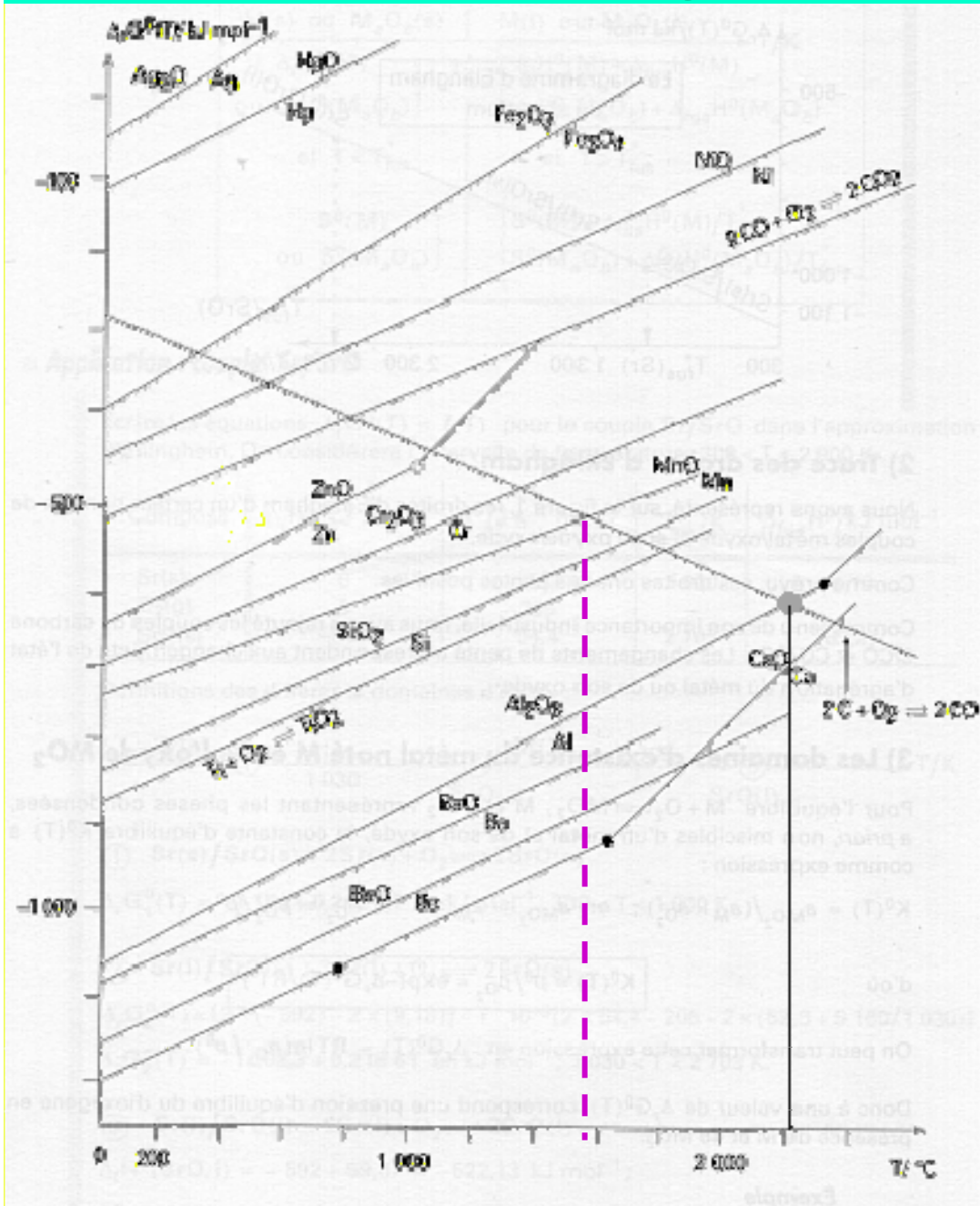
锰钢 几乎所有钢铁都含锰
锰铝合金
锰铜合金
锰钛合金
.....

饲料添加剂
植物微量元素
有机合成.....

电解锰
电解二氧化锰
其他锰(II)盐

<http://www.manganese.org/applications.php#>

Ellingham diagram



- 软锰矿用碳还原

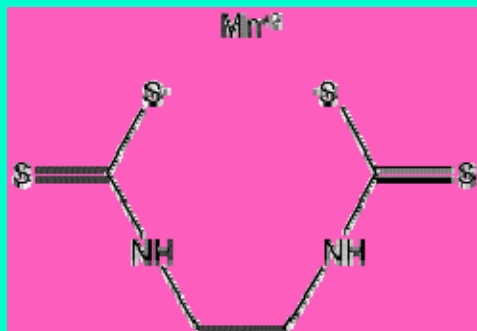
- $\text{MnO}_2 + \text{C} = \text{Mn} + ?$

先把 MnO_2 加热脱氧
得到 MnO !

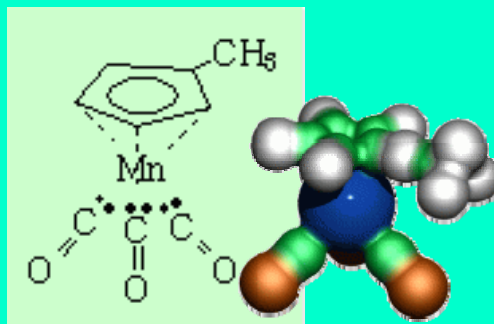
$\text{MnO} + \text{C} = \text{Mn} + ?$

理论还原温度 $> 1500^\circ\text{C}$

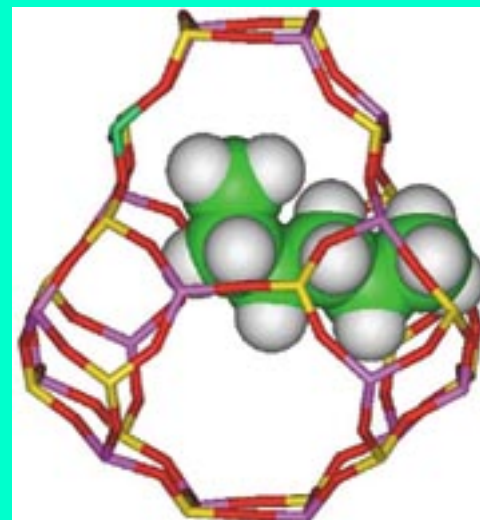
在锰的扩展性知识块中还可涉及的有：



农业杀菌剂 Maneb



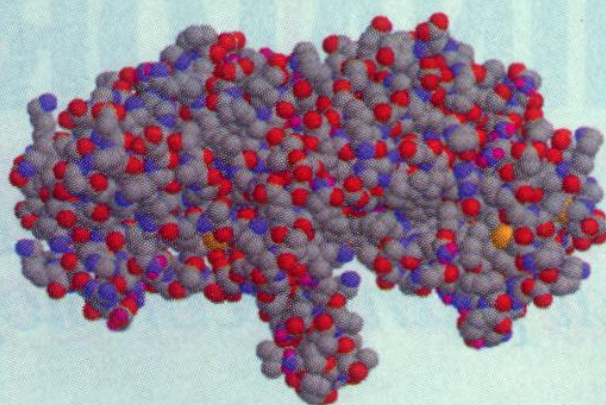
汽油抗爆剂 MMT



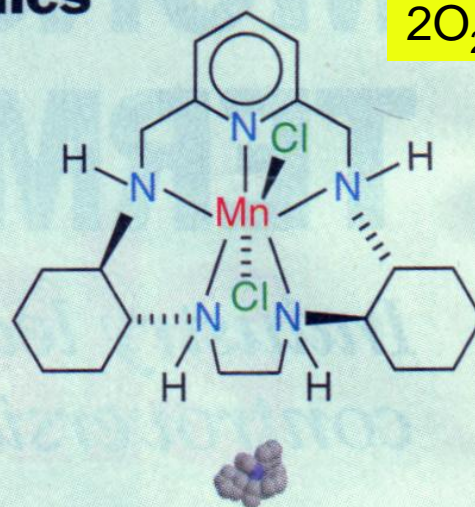
掺杂Mn的AlPO₄
催化直链烃的
氧化反应

Science 398, 227 (1999)

**Small molecule mimics
natural enzyme**

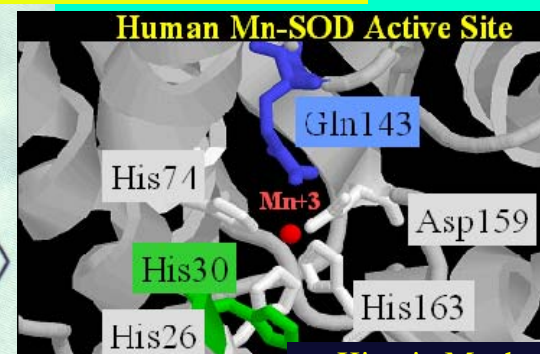


Native superoxide dismutase
molecular weight ~31,200
(one of two subunits)

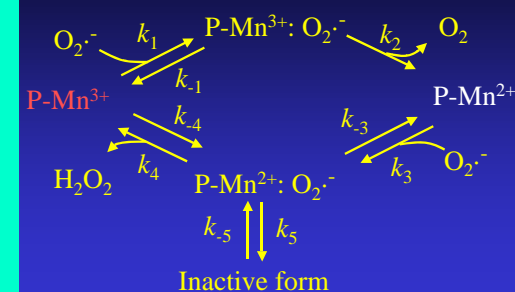


M40403
molecular weight 483

Science 286,304(1999)



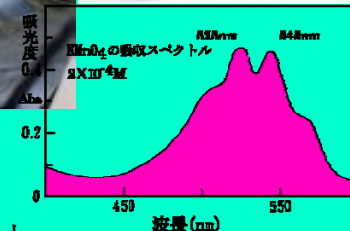
Kinetic Mechanism of Mn-SOD





三 高锰酸钾

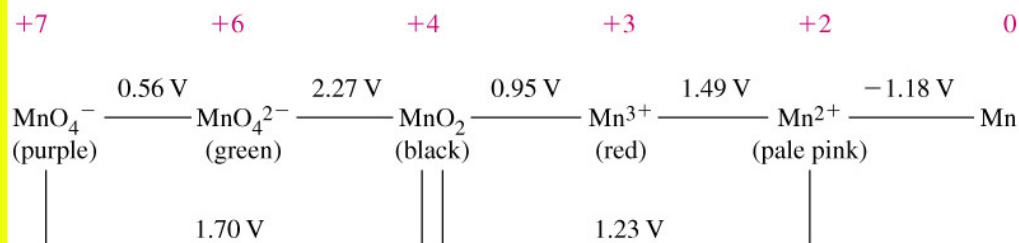
- 2005年全球 KMnO_4 产量逾5万吨。
- KMnO_4 的生产和贸易受严密监控。
- KMnO_4 的应用几乎都是基于其强氧化性。
- KMnO_4 在不同条件的水溶液下可被还原成+VI~+II不同氧化态。



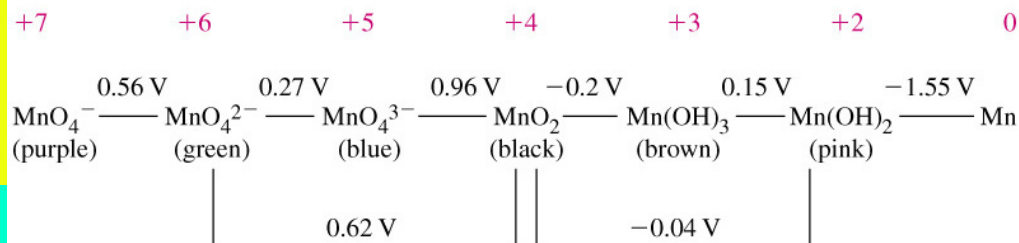
KMnO_4 +甘油
是扩展性知识



Acidic solution ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$):

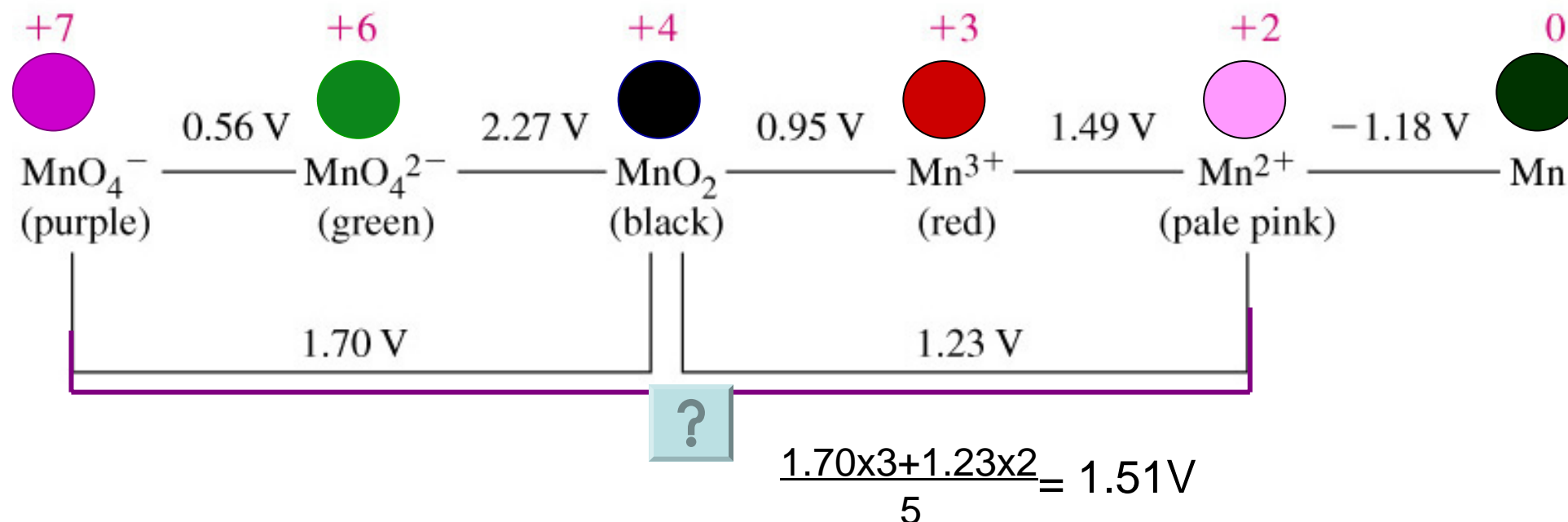


Basic solution ($[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$):

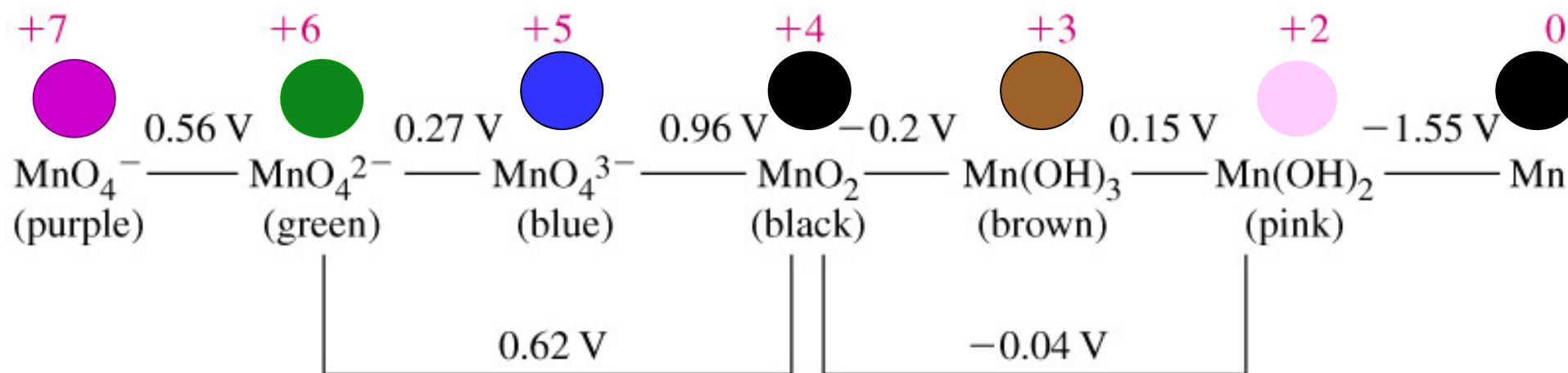


具体的反应条件见 <http://dwb.unl.edu/Chemistry/DoChem/DoChem055.html>

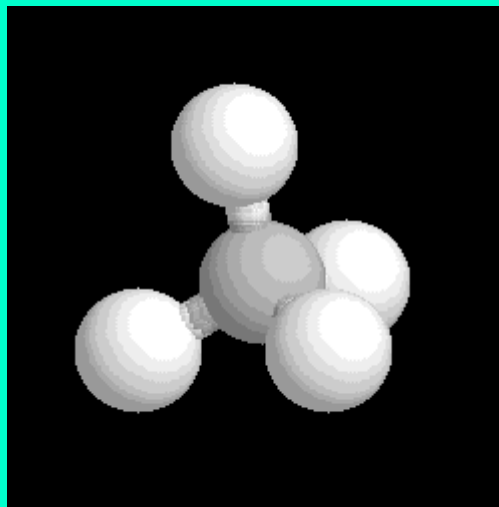
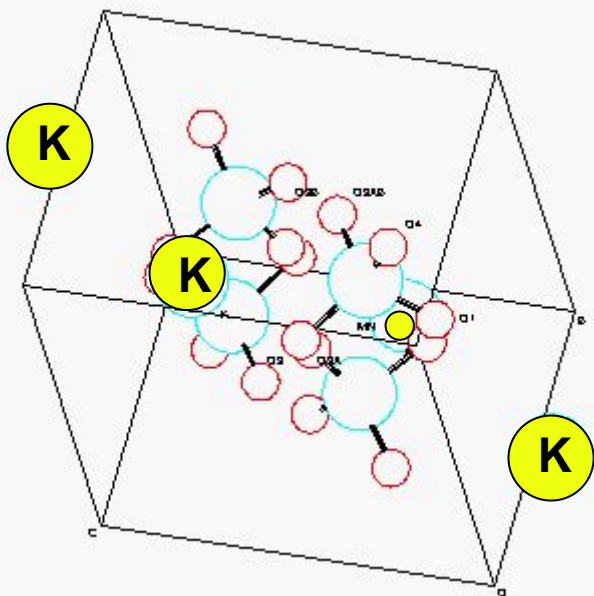
Acidic solution ($[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$):



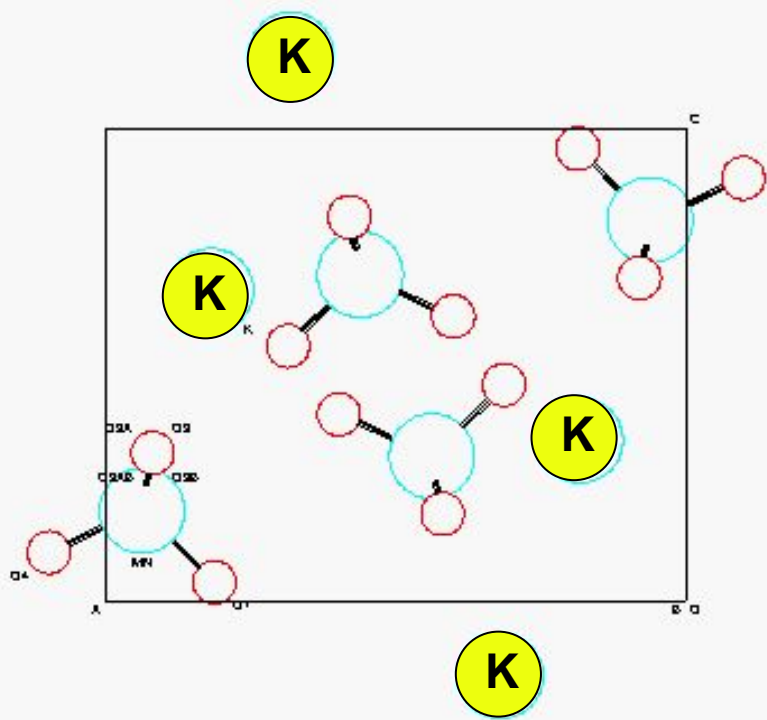
Basic solution ($[\text{OH}^-] = 1 \text{ M}$):



高锰酸钾的晶胞



这个资料的目的是强化高锰酸根离子呈正四面体，不是要求记住晶胞，

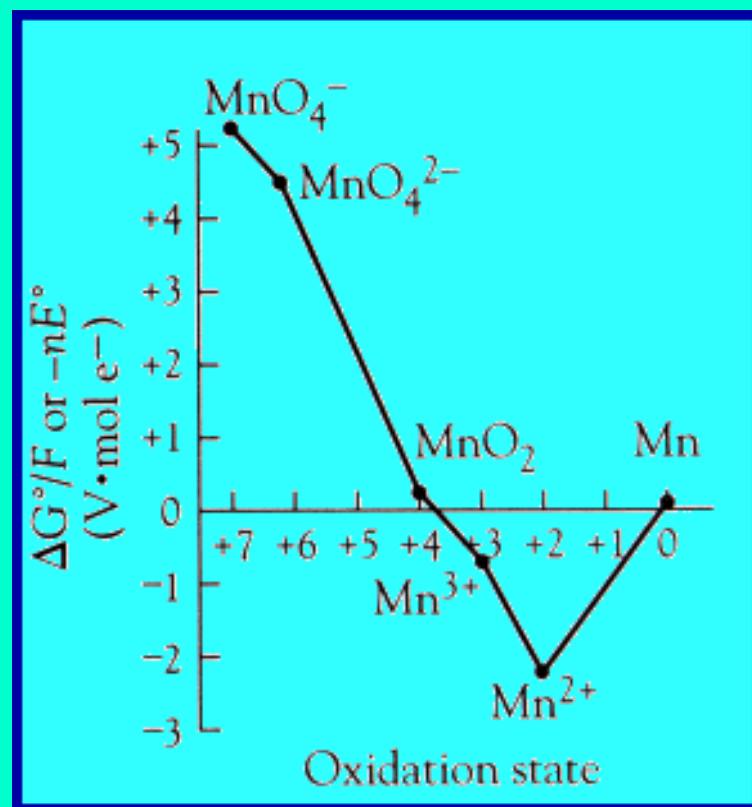


高锰酸钾的还原产物由哪些因素决定？

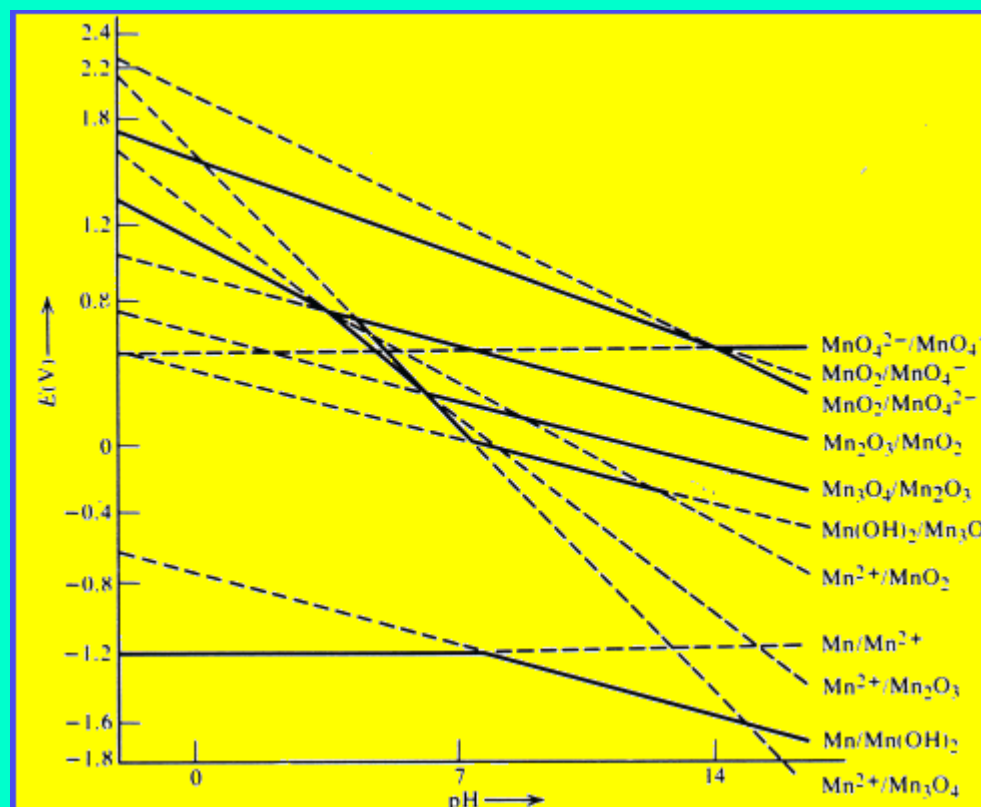
- 溶液的pH
- 高锰酸钾浓度
- 还原剂品种
- 还原剂浓度
- 高锰酸钾和还原剂的相对量
- 温度
- 溶液中的其他组分，如作为杂质的非氧化还原组分（作为金属的配体等，如磷酸根对于铁）



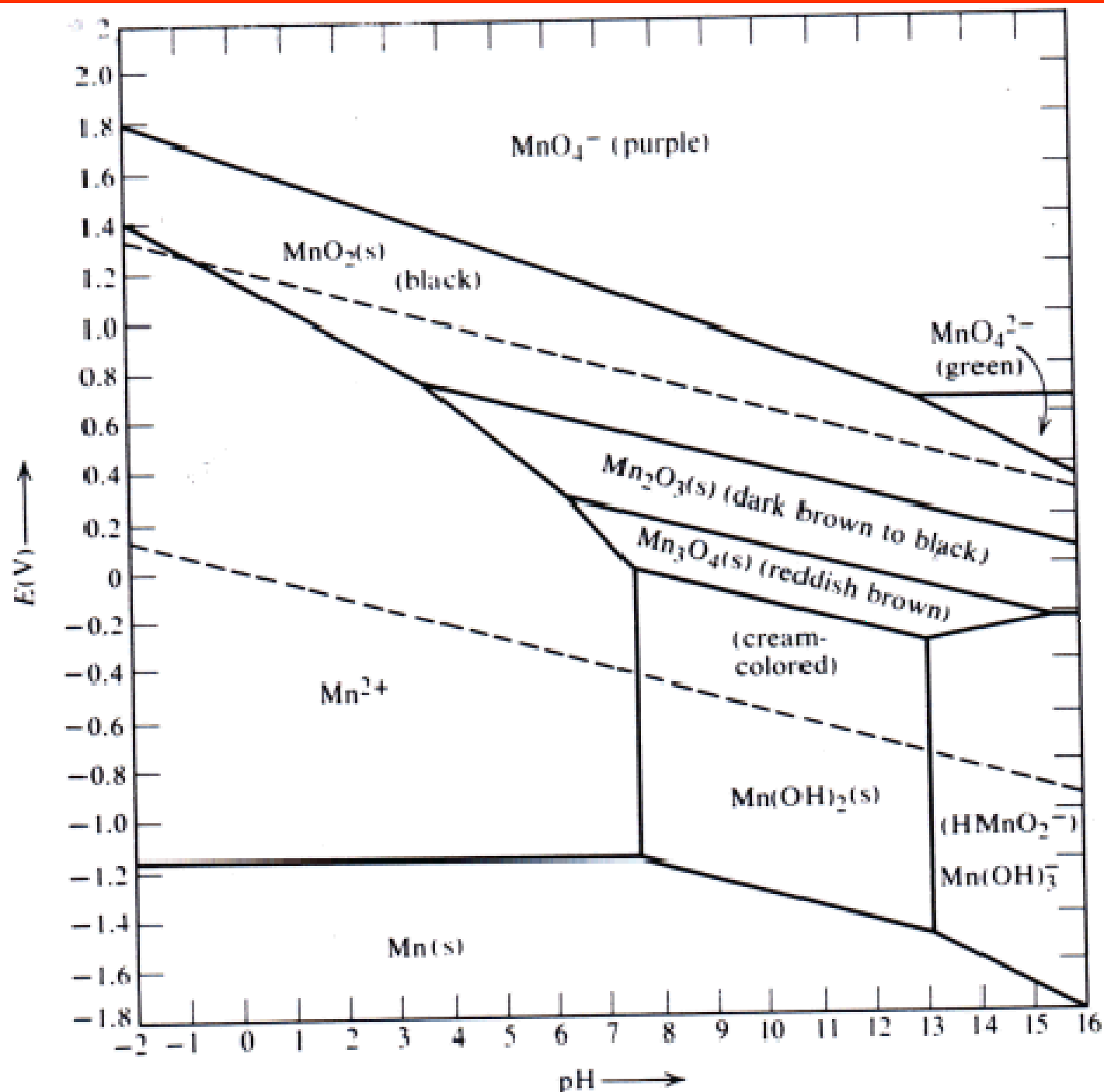
Latimer diagram



Frost Diagram

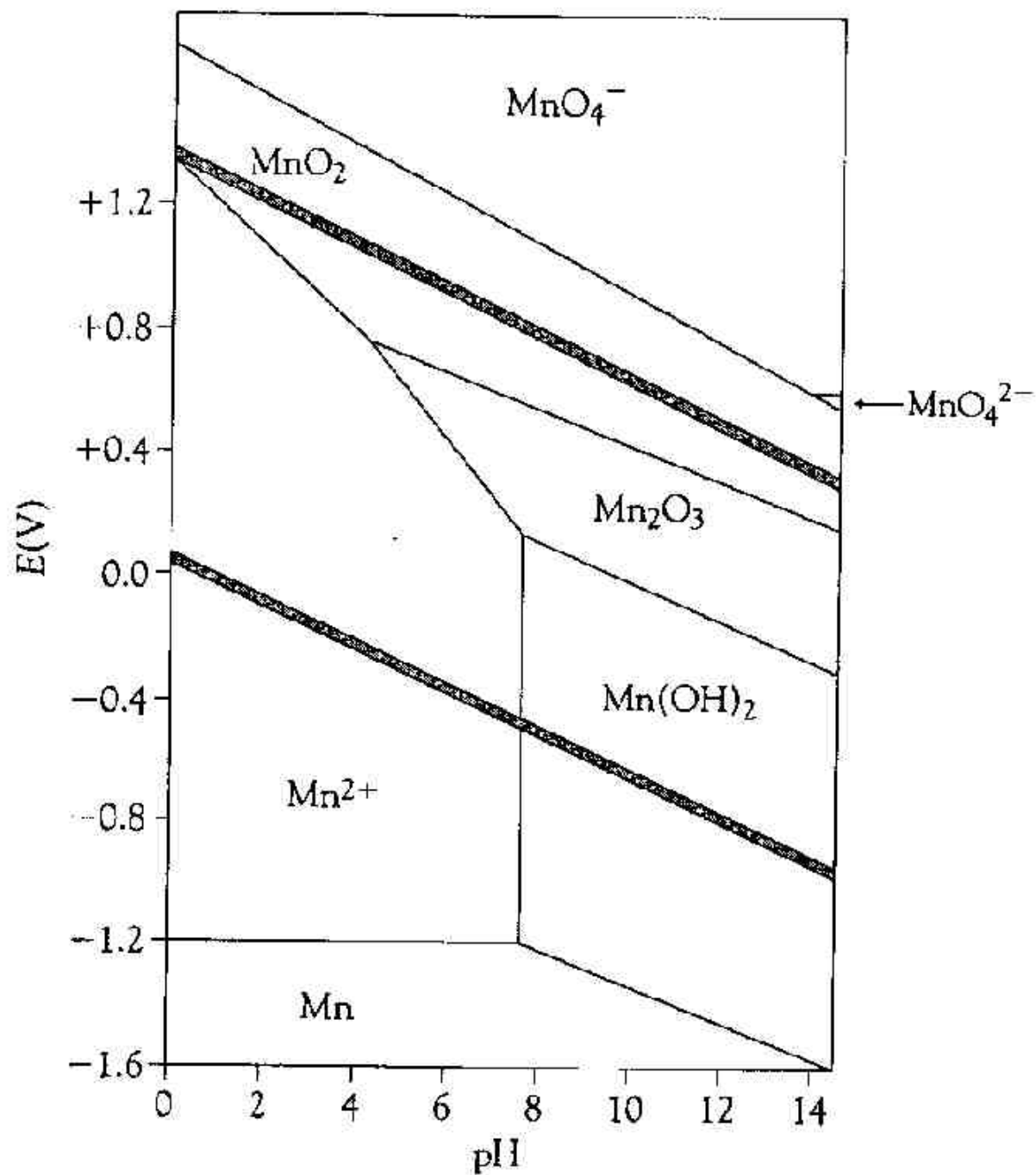


电极电势与pH的关系



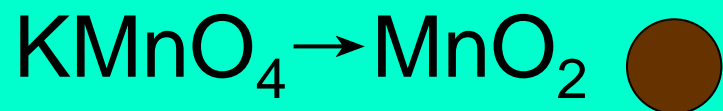
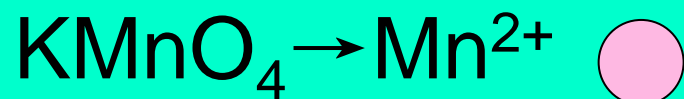
- Pourbaix diagram

这张图更清新些
简单些

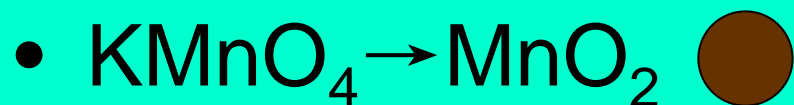


大多数情况下KMnO₄的还原产物

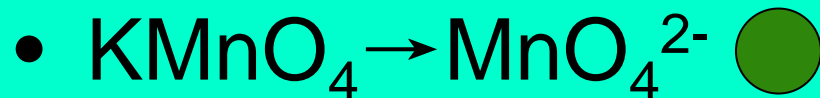
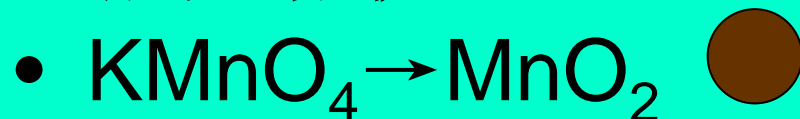
- 酸性溶液



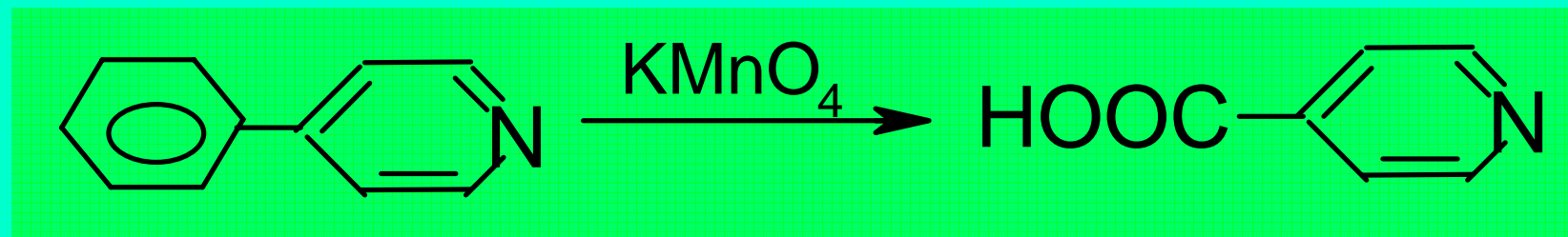
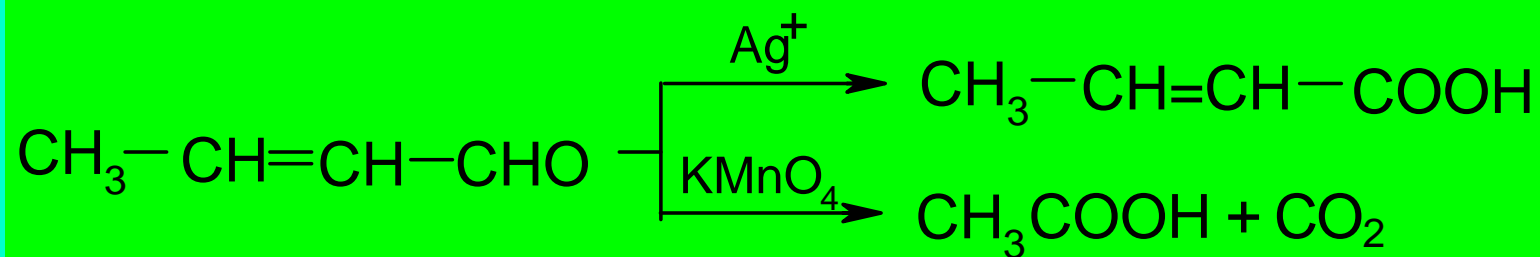
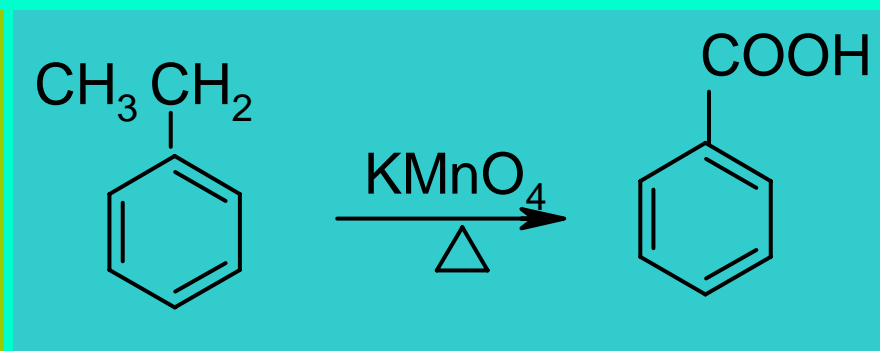
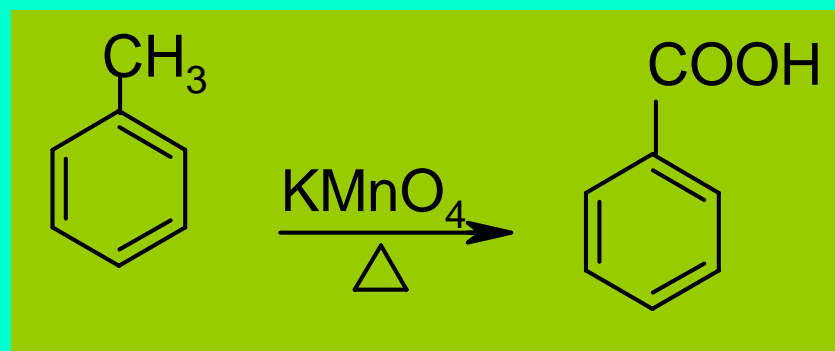
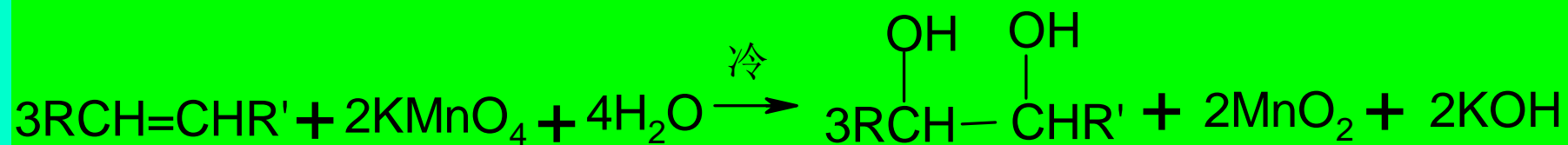
- 中性溶液

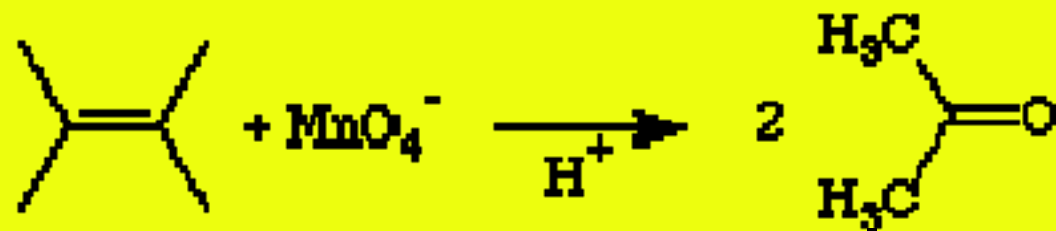
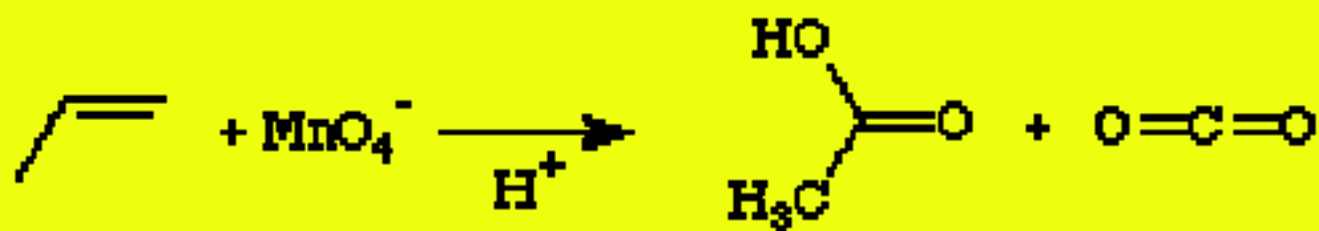
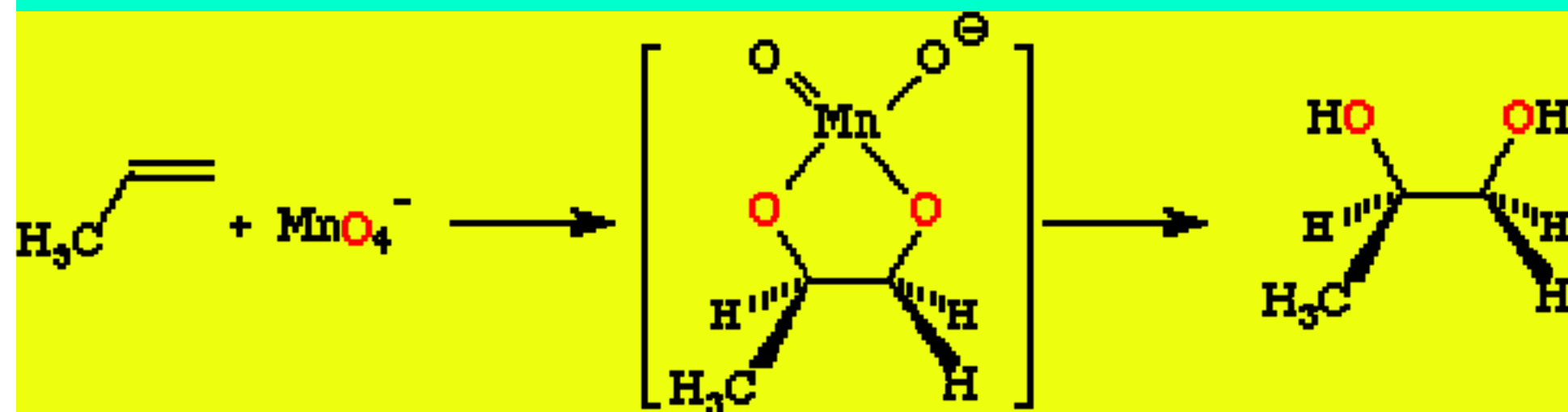


- 碱性溶液


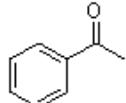
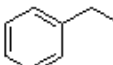
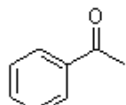
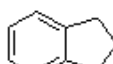
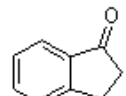
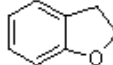
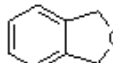
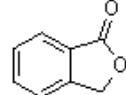
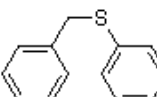
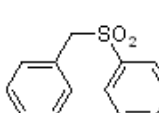
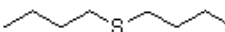
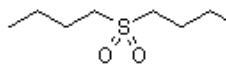
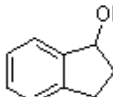
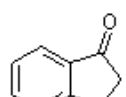
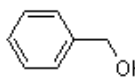
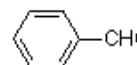






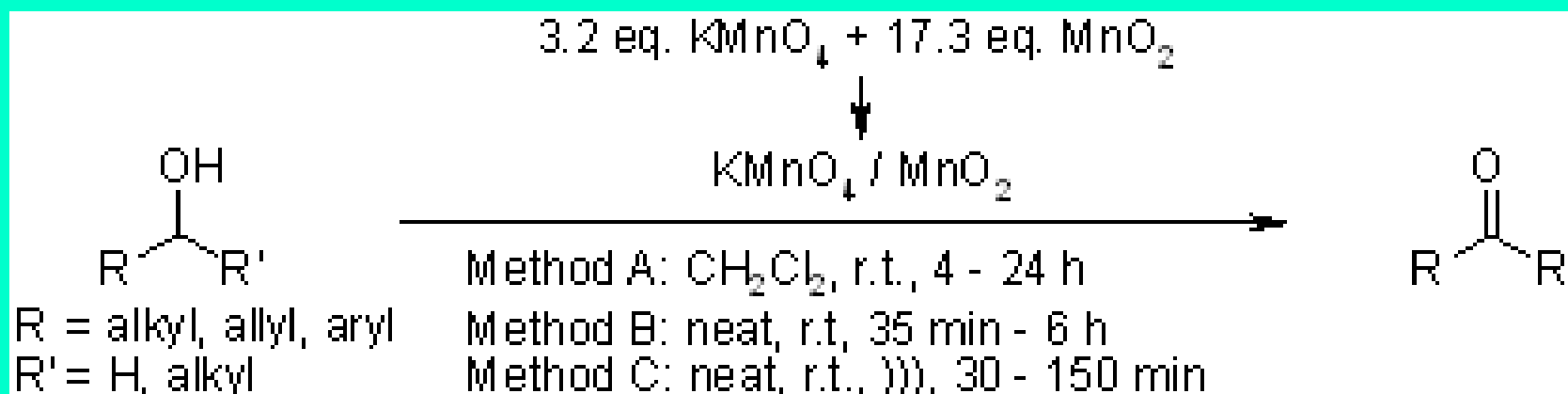
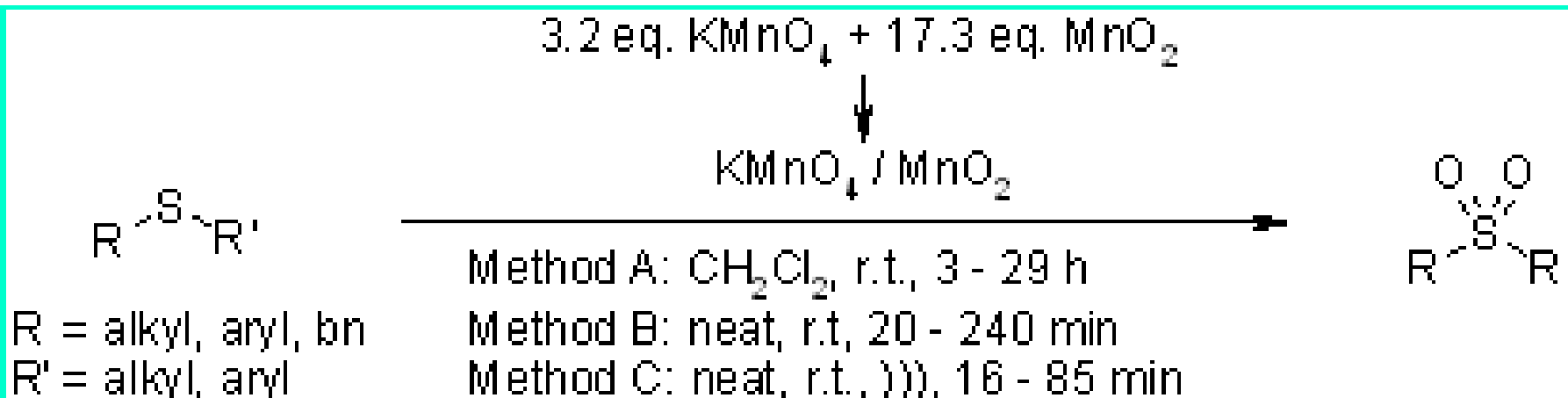
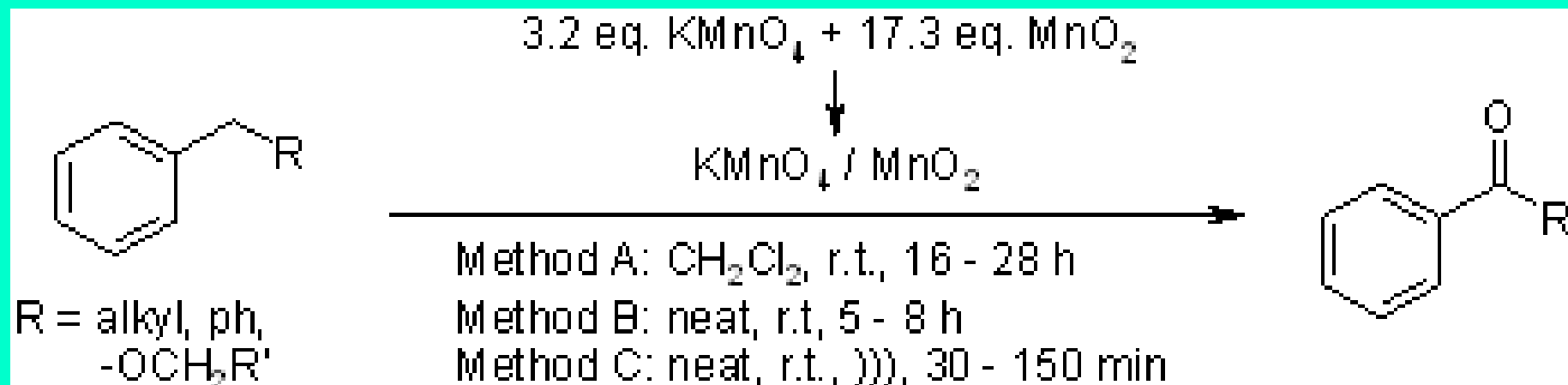
用高锰酸钾为氧化剂的有机氧化反应





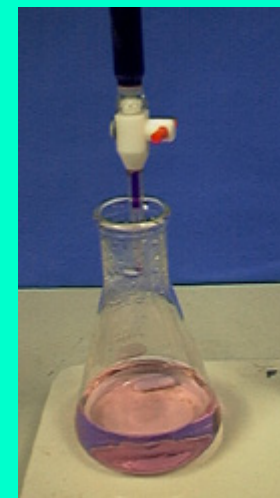
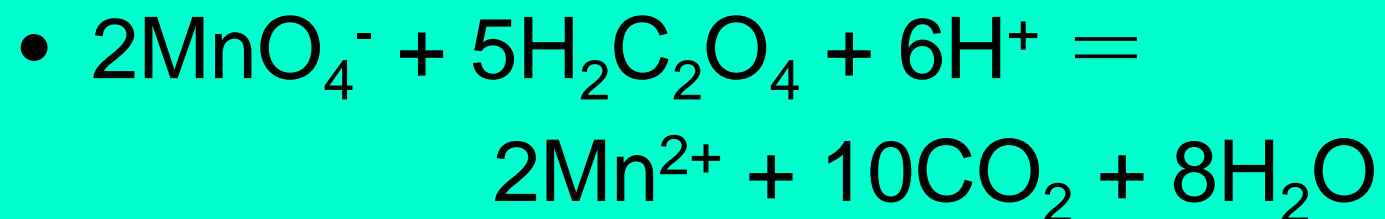
- Permanganate supported on active manganese dioxide can be used effectively for the oxidation of arenes, alcohols and sulfides under heterogeneous or solvent-free conditions.

Reactant	Product	Method A t Yield (% ,isol.)		Method B t Yield (% ,isol.)		Method C t Yield (% ,isol.)	
		48 h	25	30 h	21	42 min	0
		23 h	89	5.5 h	56	50 min	62
		28 h	76	5 h	92	150 min	68
	no reaction						
		16 h	81	4 h	80	68 min	70
		29 h	72	2 h	82	85 min	83
		4 h	92	45 min	90	38 min	86
		4 h	83	50 min	94	43 min	90
		5 h	74	60 min	78	63 min	94
		24 h	93	6 h	90	120 min	68
		17 h	82	2.5 h	79	150 min	64



高锰酸钾与草酸的反应

此内容涉及自催化的概念

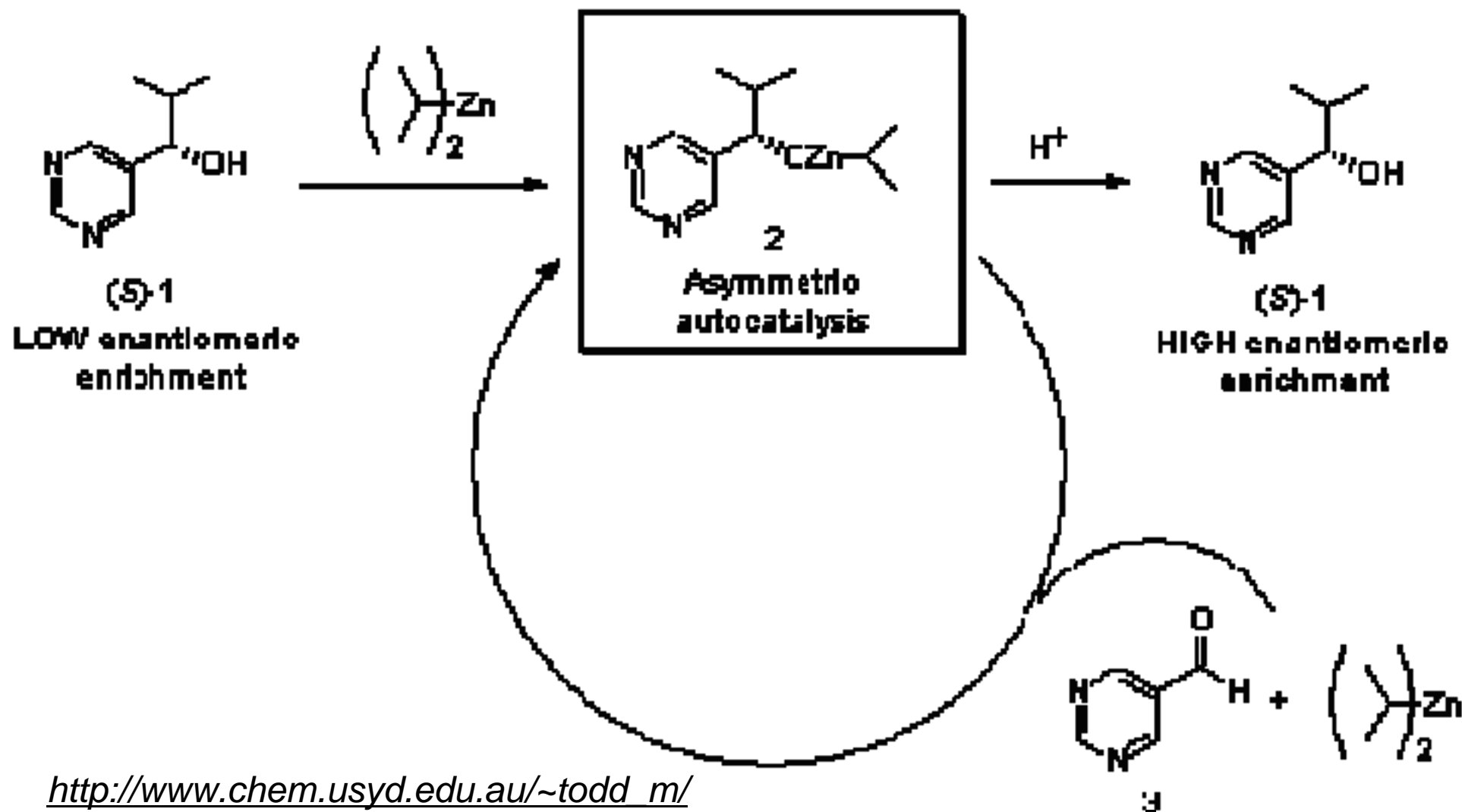


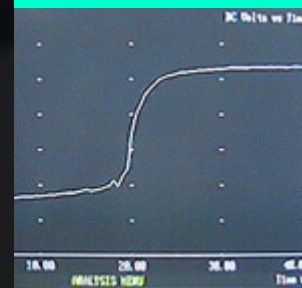
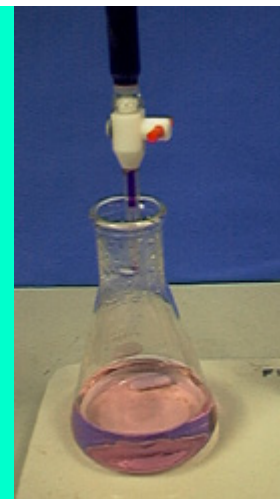
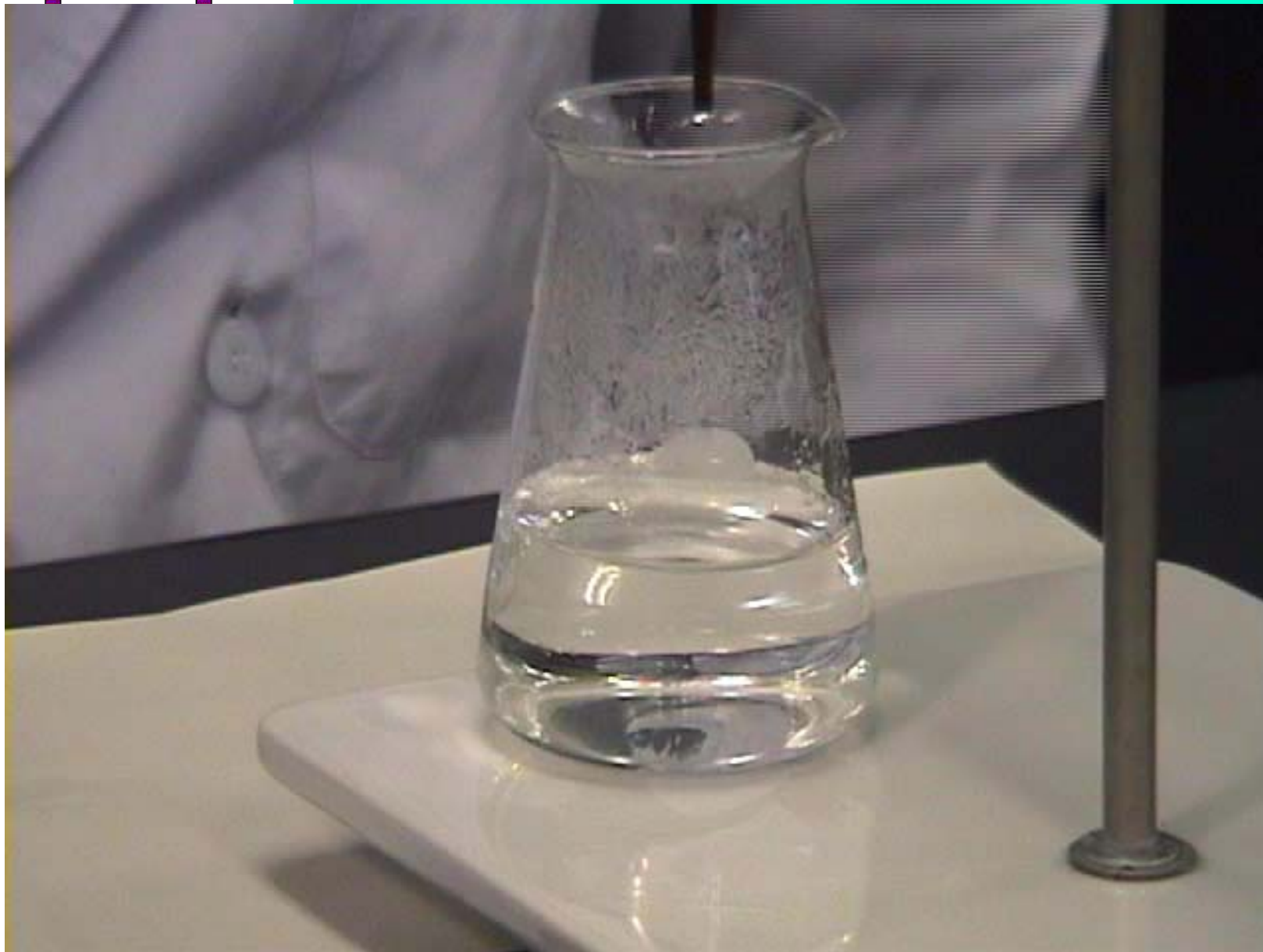
自催化反应” (autocatalysis)

催化反应的中间产物 $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$

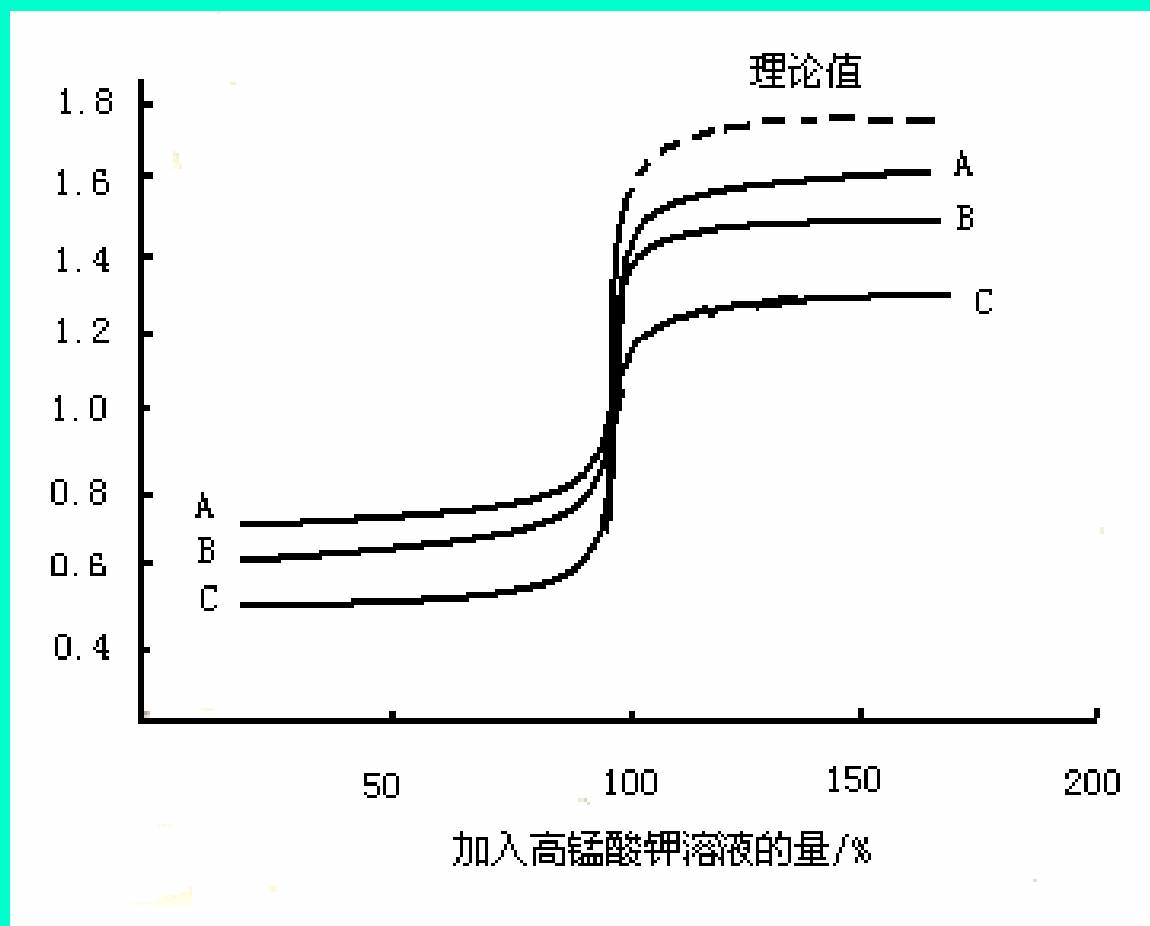
Autocatalytic reactions without a nonlinear effect lead to an inexorable decrease in e.e.

自催化另例——手性传递(不能传递手性的被氧化为醛)





为什么？



● 决定于 $E(\text{Mn}^{\text{III}}/\text{Mn}^{\text{II}})$ 值的大小。 $\text{Mn}(\text{III})$ 易与 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等阴离子络合而降低其条件电位，与 ClO_4^- 不络合，所以在 HClO_4 介质中用 KMnO_4 滴定 Fe^{2+} 时，在化学计量点后曲线的位置最高。

0.1000mol/L KMnO_4 在不同介质中滴定 Fe^{2+} 的滴定曲线

A-在1mol/L HClO_4 介质中

B-在0.5mol/L H_2SO_4 介质中

C-在1mol/L HCl + 0.25mol/L H_3PO_4 介质中

KMnO₄在水溶液中的稳定性

属于高锰酸钾的基本知识 氧化还原的热力学稳定性和动力学稳定性是两个问题 后者也可称为反应活性

- $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \quad E^\ominus = 1.51\text{V}$
- $\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\ominus = 1.70\text{V}$
- $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O} \quad E^\ominus = 1.23\text{V}$

- $\text{MnO}_4^- + \text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_4^{2-} \quad E^\ominus = 0.56\text{V}$
- $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^- \quad E^\ominus = 0.80\text{V}$

- 高锰酸根并不是一遇到水就完全分解！

KMnO₄ 热 分 解

这曾是初中化学教材的知识块
也曾见于化学竞赛初赛

- 分解温度？
- 分解产物？
- 如何鉴定分解产物？
- 光照对高锰酸钾稳定性的影响。

2003初赛试题8-1

1摩尔高锰酸钾在240—300°C加热释放出19.2 g 氧气，写出反应方程式。
(已知K₂MnO₄ 640°C分解，K₃MnO₄ 800°C分解。)
此题不需要预先知道有K₃MnO₄产生！



KMnO₄的生产



- $2 \text{MnO}_2 + 4 \text{KOH} + \text{O}_2 = 2 \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $3 \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2 \text{CO}_2 = 2 \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2 \text{K}_2\text{CO}_3$
- 锰原子的理论利用率仅 2/3 !
- $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4\text{HAc} = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4\text{KAc} + 2\text{H}_2\text{O}$ 仅2/3 !
- 阳极氧化 $\text{MnO}_4^{2-} - e = \text{MnO}_4^-$ 这才是工业制法
- $2\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{KMnO}_4 + 2\text{KOH} + \text{H}_2 \uparrow$ 这个方程许多学生不会!
- 涉及锰酸钾的性质, 如颜色、稳定性、歧化.....而无须再另列锰(VI)节。
- 我国高锰酸钾的生产和使用占全球首位。2005年生产能力5万吨。

常见的问题

高锰酸钠？

- $\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 是水合晶体
- 易潮解 溶解度比高锰酸钾大得多。
- 常以40%水溶液出售，直接应用。
- 对比：通常 KMnO_4 以固体商品出售。
- 扩展：许多试剂是钾盐而非钠盐 原因相近
- 但重铬酸钠却是产量最大的铬(VI)盐。

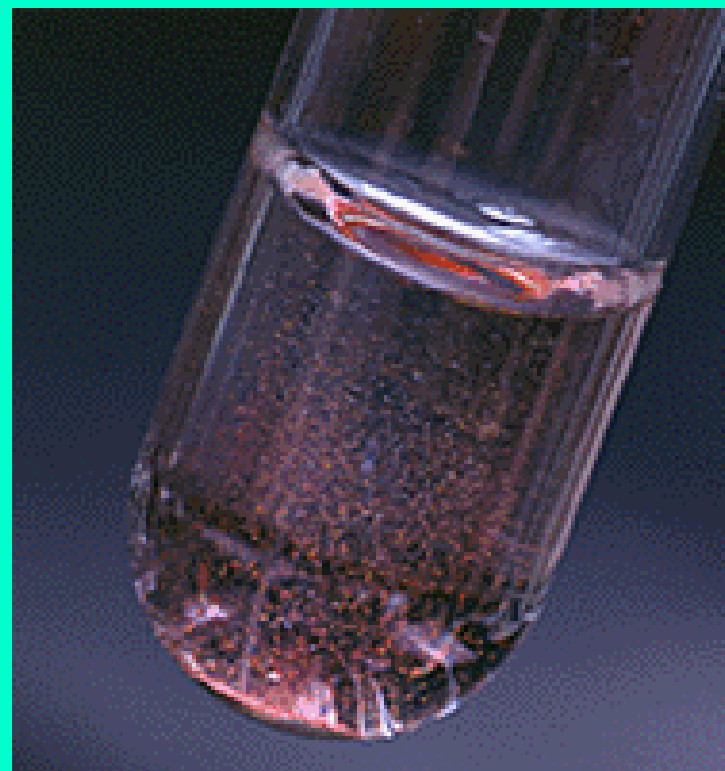
常见的问题



- 至今无纯净的高锰酸，只有水溶液。浓缩发生什么事情？
- 脱水呢？例如：
- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{浓}) \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7$
- （墨绿色油状爆炸性液体）
- m.p. 7.9°C
- 高锰酸钾和浓硫酸的混合物可以点燃酒精灯，是最早的“火柴”。网上有一个模拟图。
- 这里涉及了 Mn_2O_7

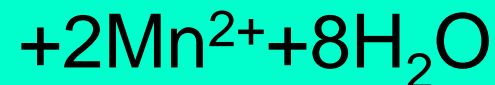
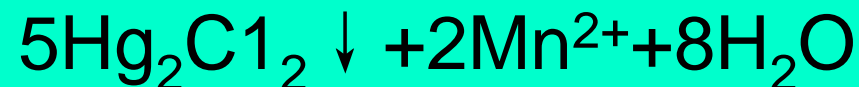
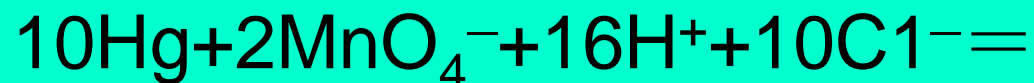
水溶液中的锰离子的检出反应

- $\text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{NaBiO}_3 \longrightarrow$
- $\text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{PbO}_2 \longrightarrow$
- $\text{Mn}^{2+} + \text{H}^+ + \text{S}_2\text{O}_8^{2-} \longrightarrow$

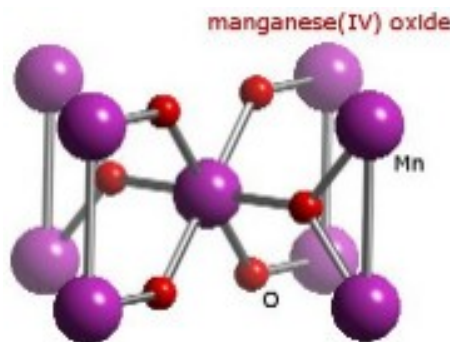


可供选择的习题

- 举例写出高锰酸钾为氧化剂的化学方程式



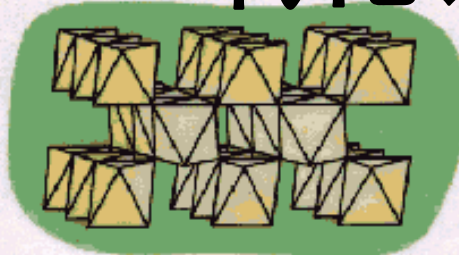
- 变绿的铬酸 ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$) 洗液加高锰酸钾晶体使洗液恢复原色的反应。



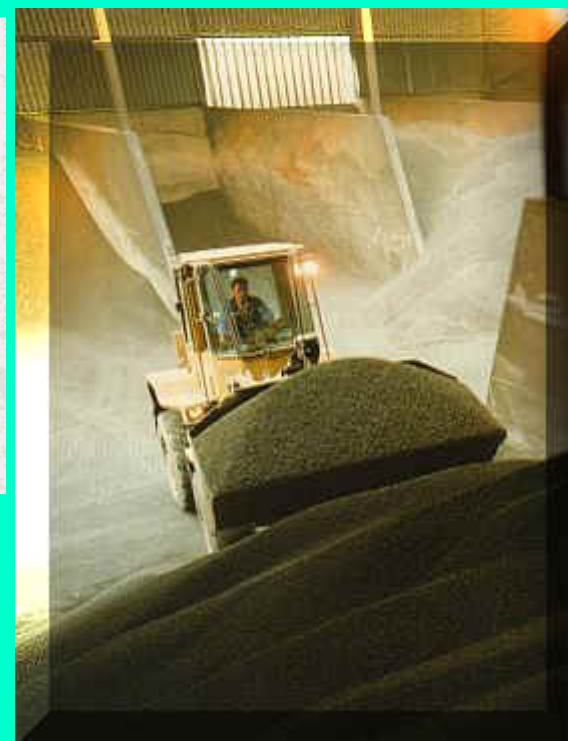
PYROLUSITE

MnO₂

四 二氧化锰



- 软锰矿
- 电解二氧化锰
- 二氧化锰的热分解（其他氧化物）
- 二氧化锰与硫酸的反应
- 二氧化锰与盐酸的反应
- 以二氧化锰为氧化剂的干电池
 - 酸性锌锰电池
 - 碱性锌锰电池
 - Li-MnO₂ 电池



电解二氧化锰

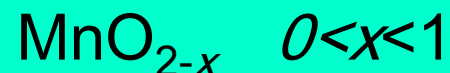
- 全球年产电解二氧化锰(EMD)34万吨，我国年产12万吨。
- $\text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{MnO}_2 + 4\text{H}^+$
-

以软锰矿为原料。

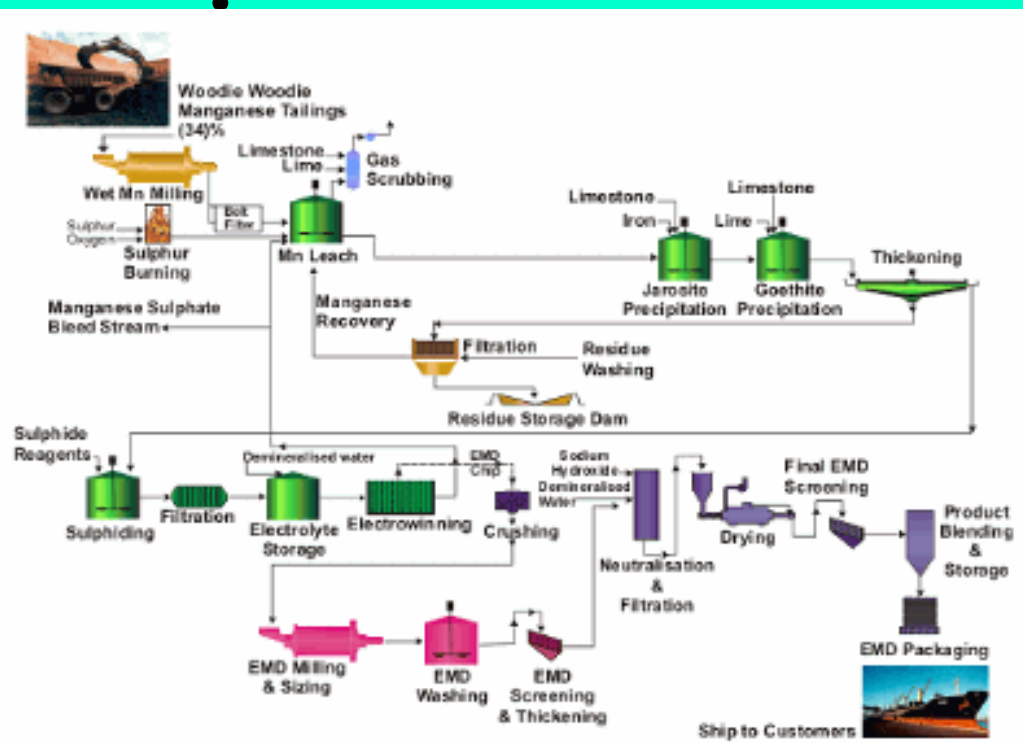
以菱锰矿为原料。

电解液 2M MnSO_4
 $+ 0.3\text{M H}_2\text{SO}_4$
 90°C

得到的电解二氧化锰纯净，
 实为非整比 MnO_2 即

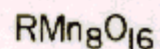


该晶体氧欠缺，有介孔，活性大。

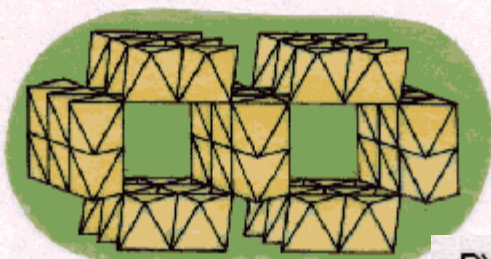


-
-

HOLLANDITE GROUP

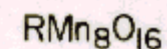


R=Ba HOLLANDITE
R=K CRYPTOMELANE
R=Pb CORONADITE

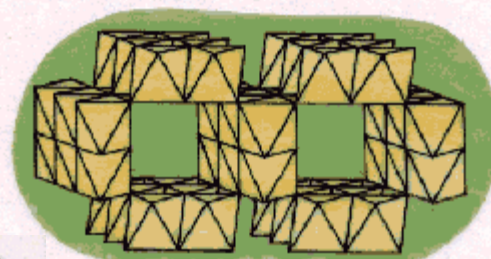


PYROLUSITE

HOLLANDITE GROUP

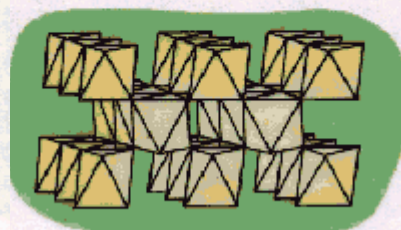
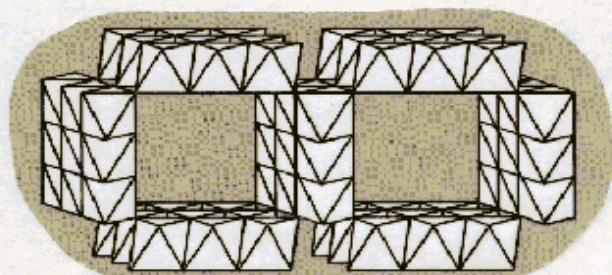
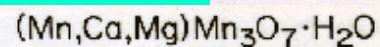


R=Ba HOLLANDITE
R=K CRYPTOMELANE
R=Pb CORONADITE

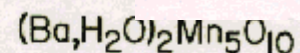


MnO₂

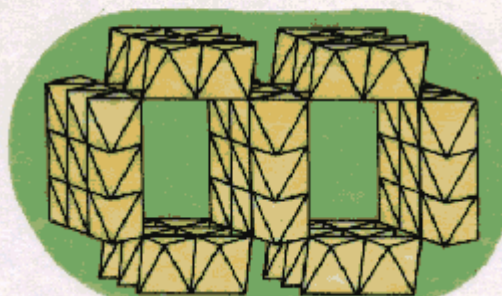
TODOROKITE



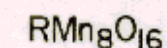
PSILOMELANE



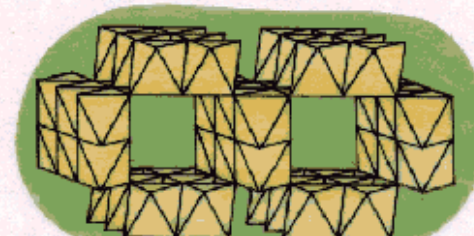
(PSILOMELANE)



HOLLANDITE GROUP

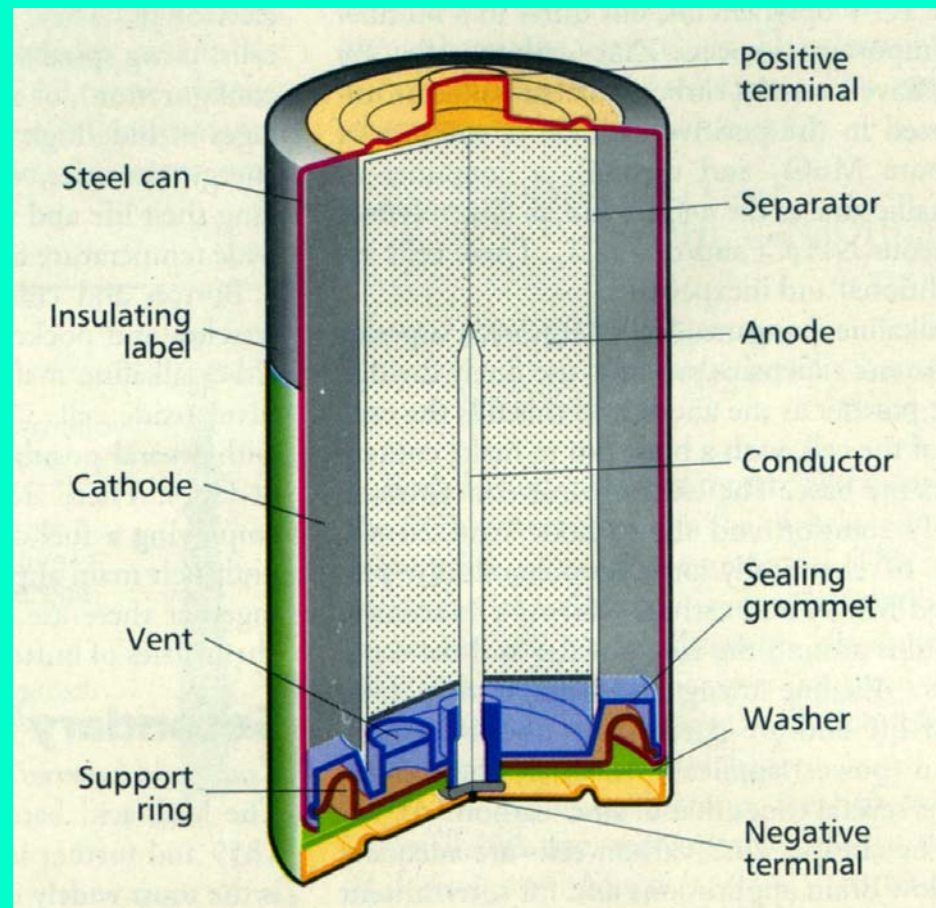


R=Ba HOLLANDITE
R=K CRYPTOMELANE
R=Pb CORONADITE



使用二氧化锰的干电池

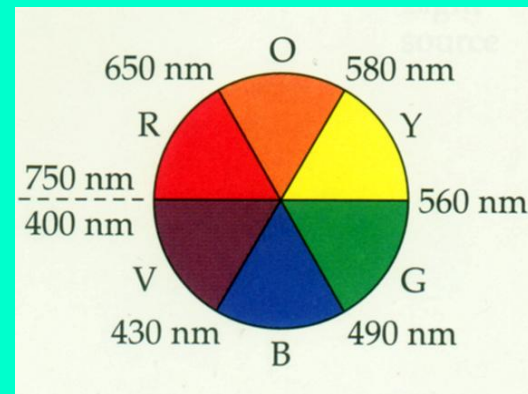
- 酸性锌锰电池
- 碱性锌锰电池
- 锂锰干电池
- 锂离子电池
- （在化学竞赛中已涉及了锂离子电池的正极材料——含锰的复合氧化物）



制造玻璃添加二氧化锰为什么能消去铁(II)的绿色？

一个涉及“互补色”概念的小知识

- 二氧化锰与玻璃熔体中的Fe(II)反应生成Mn(III)和Fe(III)；
- Mn(III)红棕色+Fe(III)黄= 无色



- 附带可以问：棕色啤酒瓶玻璃的颜色可能是什么离子引起的？可通过查网络资料得到答案。能否理解该答案？
- 附（1）用锰的氧化物制造有色玻璃。
- （2）含锰的釉料。

- Two Stoneware Bottle Forms with Black High Manganese/Copper Glaze High Fired in an Electric Kiln to 1280°C high 24cm and 40cm 1999



Maganese Daubed Mug





here are some fabulous examples of incandescent manganese art glass:

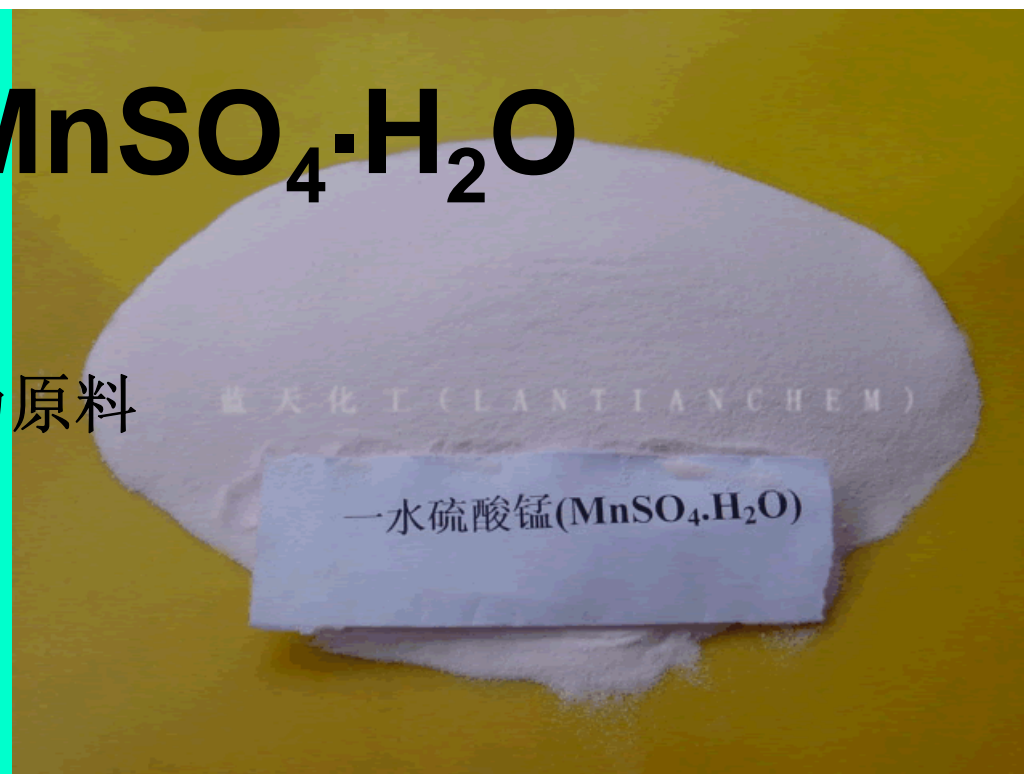
[reviews.ebay.com/ FLUORESCENT-Glowing-MANGANES...](https://www.ebay.com/reviews/FLUORESCENT-Glowing-MANGANES...)

五 硫酸锰



2000年全球产量30万吨

- 生产 用软锰矿或菱锰矿为原料
- $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ?$
- $\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ?$
- $\text{MnCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow ?$
- $\text{Mn}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mn}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2$
- 是第四周期的 Cr^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 的共性
- $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 离子的稳定性。氧化与还原。
- 硫酸锰用途 饲料、微肥、生产电解锰、电解二氧化锰及其他。
- 其他锰(II)盐。碳酸锰、硫化锰、草酸锰、氯化锰 氧化反应

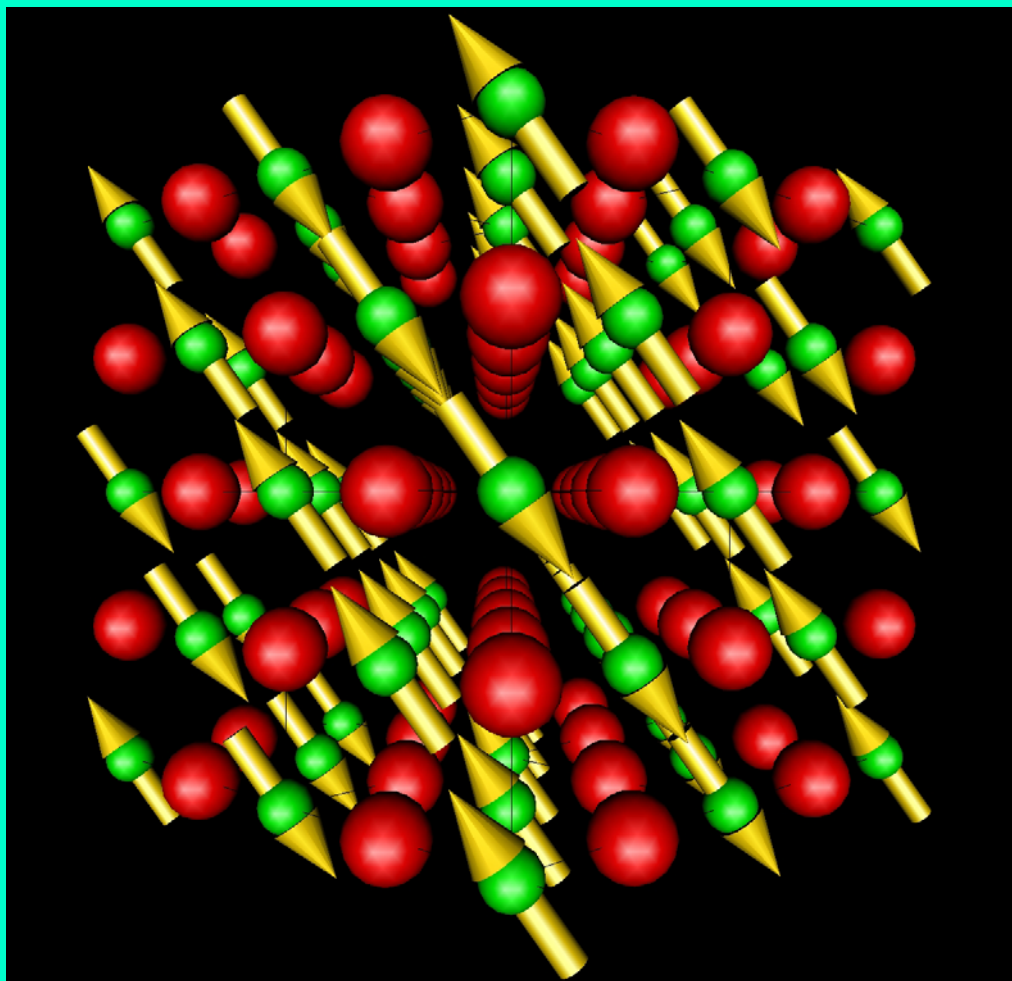


Mn(II)盐的氧化反应

- $\text{MnS} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{S}$
- $2\text{MnCO}_3 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}(\text{OH})_2 + 2\text{CO}_2$
- $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{MnO}_2 + 2\text{NO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 = \text{MnO}_2 + \text{Cl}_2 + 3\text{O}_2$
- $\text{MnC}_2\text{O}_4 \rightarrow ?$

Mn(II)盐加热分解或被空气氧化
几乎都得到 MnO_2 或氢氧化锰(IV)
除非酸根有强还原性!

导致诺贝尔奖的反铁磁性 MnO



The most famous anti-ferromagnetic material, manganese oxide (MnO) helped earn the Nobel prize for C. Shull, who showed how neutron diffraction could be used to study such magnetic structures, work that is impossible with normal X-ray techniques.

六 锰的配合物

在基础化学中不占重要地位

可作为扩展性知识介绍

或在学习了配合物基础后加以讨论或用作思考训练的有：

- $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ 高自旋还是低自旋？（价键理论和晶体场理论的对比）
- $\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$ 锰的氧化态？草酸根是几齿配体？（中心原子的氧化态和螯合物概念）
- $\text{Mn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ ？能否在水溶液里加氨水得到？（实验验证）
- Mn(III) 的配合物。碱式醋酸锰(III)。多核配体。从醋酸铜迁移）
- 锰的低氧化态配合物。羰基化合物中金属的氧化态。（羰基化合物中的氧化态）
- Mn 的氟化物的配位数和氟的化学制备。（氟的非电化学制备是匪夷所思的历史事件）
- **Maneb** 一种杀菌剂。（锰的应用化学中值得提到的一个例子）
- **MMT** 一种有争议的汽油抗爆剂。（锰的应用化学值得提到的一个例子）
- 羰基锰（羰基化合物化学——特殊化合物的一个例子而已）
- 生命体中的锰配合物 锰为什么是氧化还原酶的活化中心？（锰是重要生命元素）

非电解法制备氟气

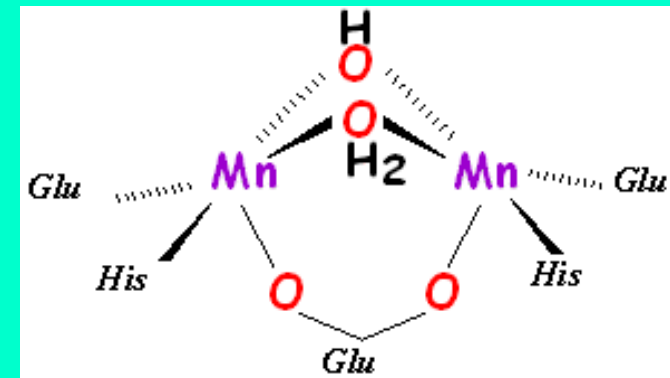
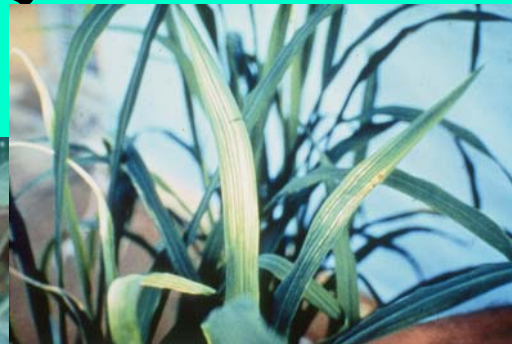
- 为什么会发生如下反应？
- $\text{K}_2\text{MnF}_6 + 2\text{SbF}_5 = 2\text{KSbF}_6 + \text{MnF}_3 + \frac{1}{2} \text{F}_2$
- $2 \text{KMnO}_4 + 2 \text{KF} + 10 \text{HF} + 3 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{K}_2\text{MnF}_6 + 8 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}_2$
- $\text{SbCl}_5 + 5 \text{HF} = \text{SbF}_5 + 5 \text{HCl}$
- $\text{K}_2\text{MnF}_6 + 2 \text{SbF}_5 = 2 \text{KSbF}_6 + [\text{MnF}_4]^*$
- $2 [\text{MnF}_4]^* = 2 \text{MnF}_3 + \text{F}_2$

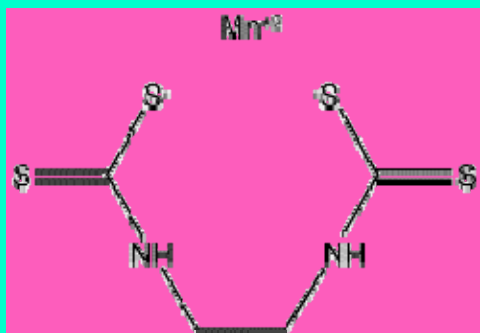
七 锰是生命必需元素

是激发兴趣的常识性知识，是不需要死记硬背的知识，是可有可无的知识

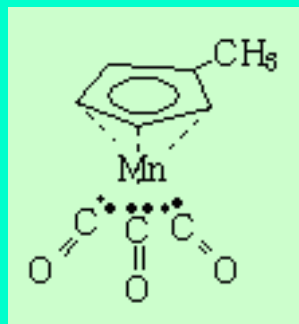
细菌的锰酶 Active site of reduced manganese catalases.

- 缺锰的植物

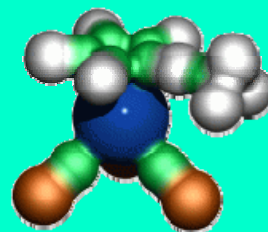




农业杀菌剂 Maneb



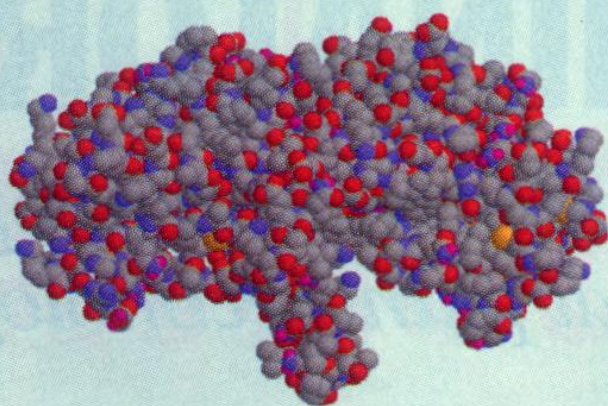
汽油抗爆剂 MMT



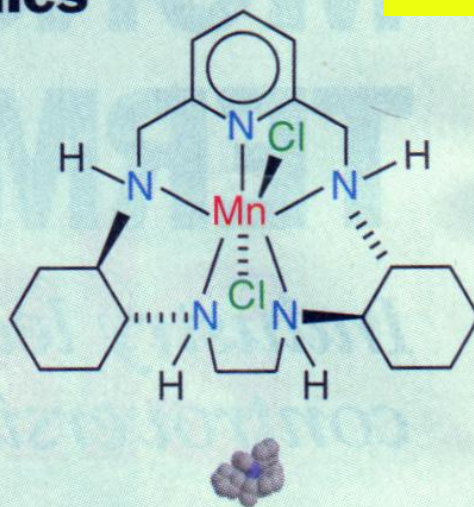
锰配合物在
生命化学中
具有特殊重
要地位

超氧离子歧化酶及其模拟物 见无机化学

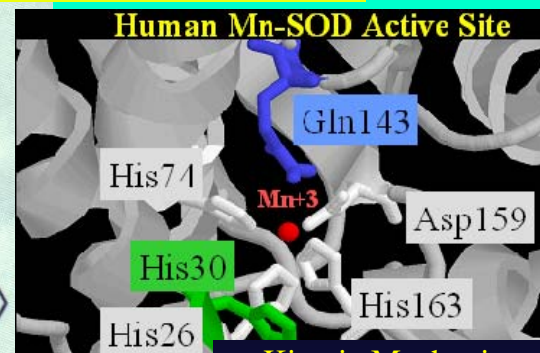
**Small molecule mimics
natural enzyme**



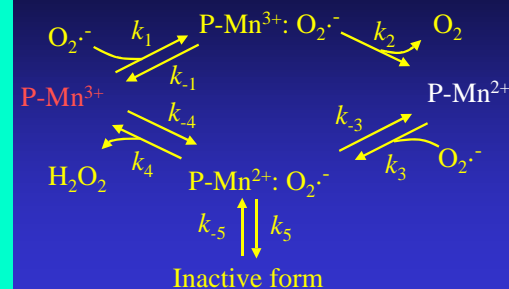
Native superoxide dismutase
molecular weight ~31,200
(one of two subunits)



M40403
molecular weight 483
Science 286,304(1999)



Kinetic Mechanism of Mn-SOD







八、小 结

氧化态



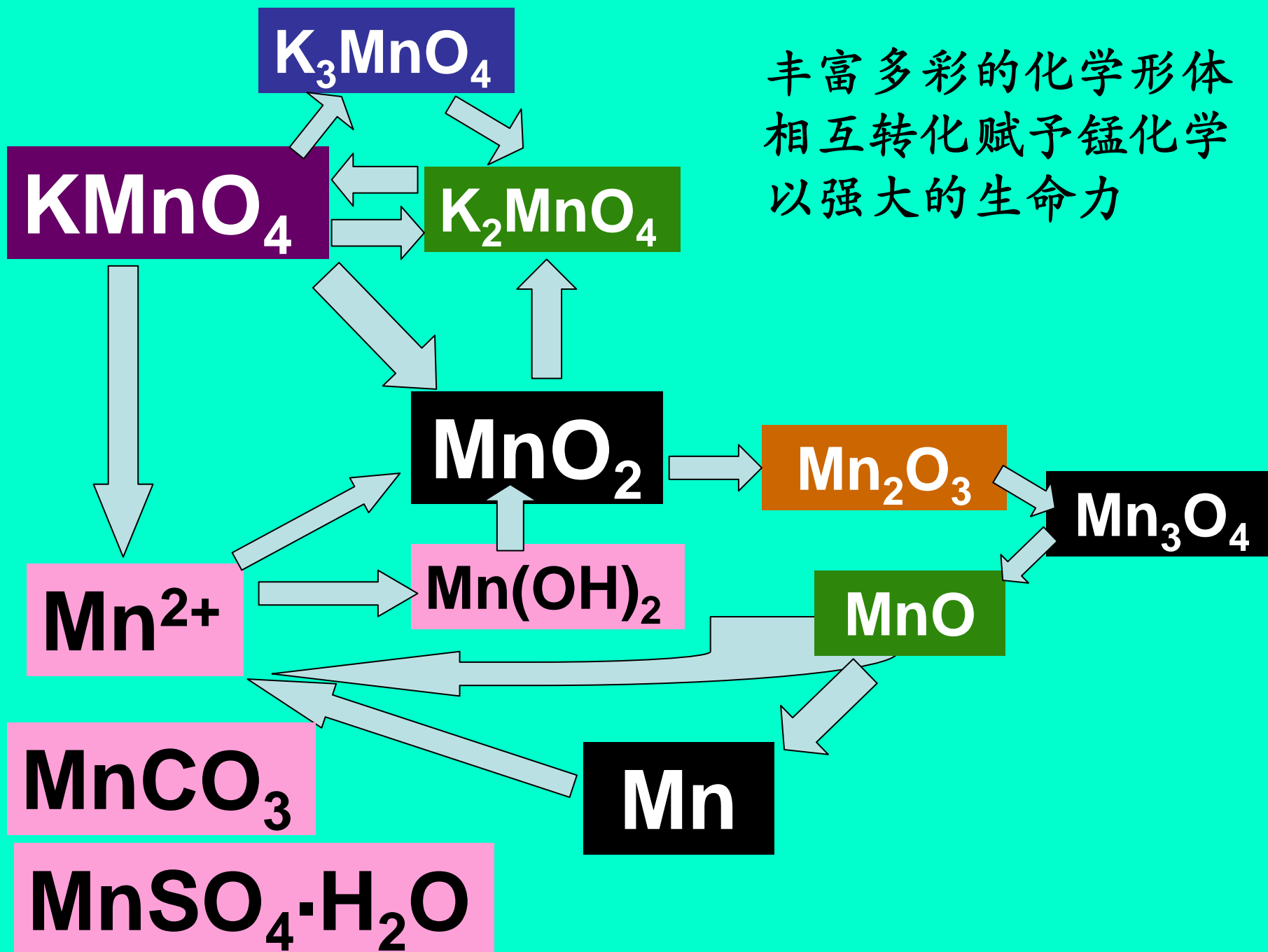
Rhodochrosit, Morococha/Peru, Foto und Copyright: Thomas Seilnacht

•									
•	+7	+6	+5	+4	+3	+2	0	-1	
•	KMnO_4			MnO_2		MnCO_3	Mn		
•						$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$			
•		K_2MnO_4			$\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$				
•	$\text{NaMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$			MnO_{2-x}					
•	Mn_2O_7		K_3MnO_4		Mn_2O_3	MnO			
•					Mn_3O_4				

锰是化学形体最丰富多彩的元素之一!



丰富多彩的化学形体
相互转化赋予锰化学
以强大的生命力



习题 化学方程式配平

重要反应复习

- $\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{稀}) \rightarrow$
- $\text{Mn}^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow$
- $\text{Mn}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 \rightarrow$
- $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ 电解
- $\text{MnO}_2 + \text{KOH} + \text{O}_2 \rightarrow$
- K_2MnO_4 歧化
- MnO_4^{2-} 阳极氧化
- $\text{MnO}_4^- + \text{H}^+ + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow$
- $\text{MnO}_4^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow$
- ■■■■■■

End

郑重声明

- 本讲稿为作者未发表物，版权所有，只供教学使用，听课学生可拷贝，但只供本人学习使用，不得上传到任何网站，更不得用来卖钱！
- 若本人发现有人将本讲稿上传任何网站，必纠！

吴国庆

2007年2月8日于南京