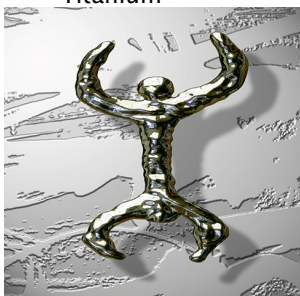




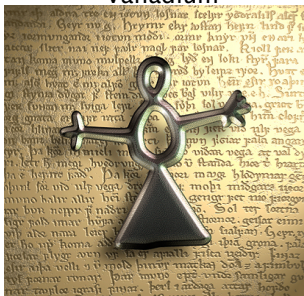
Facultat
de Química

Tema 9D. Química del Manganeso

Titanium



Vanadium



Chromium



Manganese



Imágenes tomadas de la WebElements publicada por la Royal Society of Chemistry (<http://www.chemsoc.org/viselements/>)

Prof. Responsable: José María Moratal Mascarell. Catedrático de Química Inorgánica (jose.m.moratal@uv.es)



Facultat
de Química

Tema 9. Ti, V, Cr y Manganeso

Índice

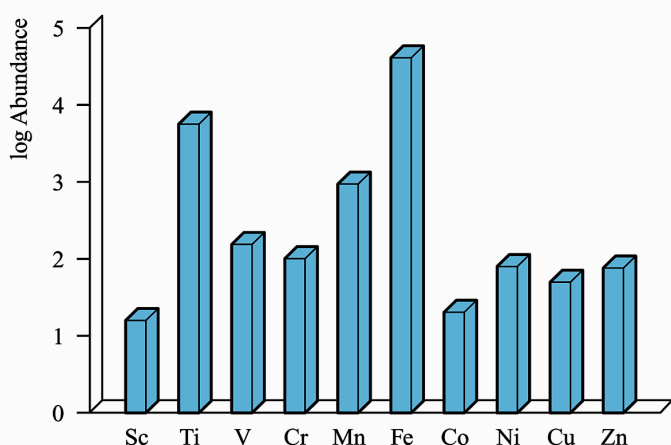
- 9D. Química del Manganeso
 - 1.- Abundancia y Estado Natural
 - 2.- EO's del manganeso
 - 3.- Reactividad del Manganeso
 - 4.- Obtención del Manganeso
 - 5.- Compuestos más importantes
 - 1) Permanganato potásico
 - 2) Óxidos de manganeso
 - 3) Compuestos de Mn(II)
 - 6.- Aplicaciones del manganeso y sus compuestos
 - 7.- Aspectos biológicos y toxicidad
 - 8.- Complementos formativos

1. Abundancia

- 1.- descubierto en 1774 → J. G. Gahn
 - denominación → *Manganizein*
 - del griego (*puro*)
- 2.- Abundancia → posición 12º
 - tan abundante como C o P

2. ¿cómo se encuentra en la Naturaleza?

- principal mena → *pirolusita* MnO_2



- otros minerales:

– *Hausmanita* → Mn_3O_4 (óxido mixto)

– $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$

– *Rhodocrosita* → MnCO_3

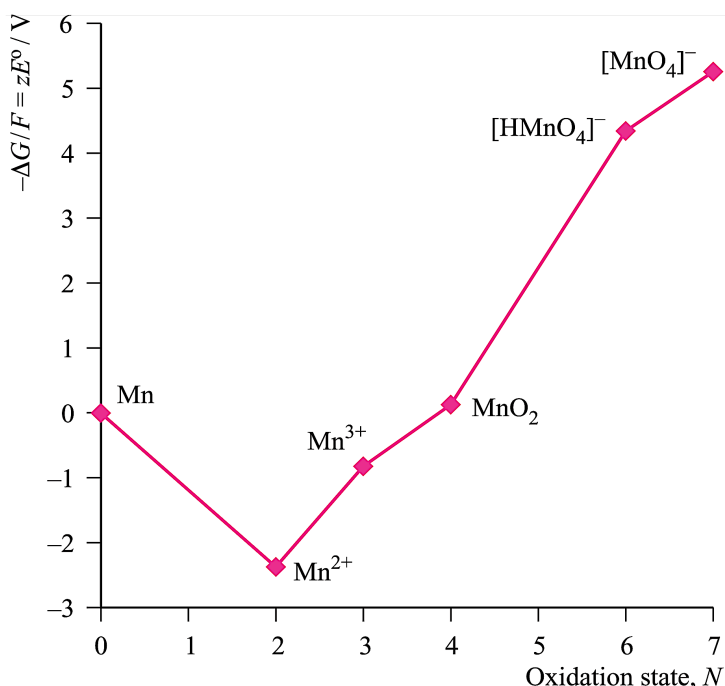
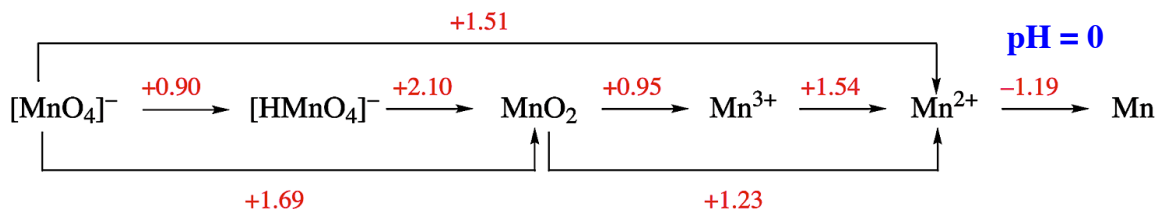
Abundancia relativa (en partes por millón, ppm) de los elementos de la 1ª serie de transición.

(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

3

Estados de Oxidación pH=0

2. Estados de oxidación



- ¿estabilidad relativa EO's del Mn en medio ácido?

- ¿principales EO's del Mn en medio ácido?

■ 7, 4, 2

■ ¿más importante? +2

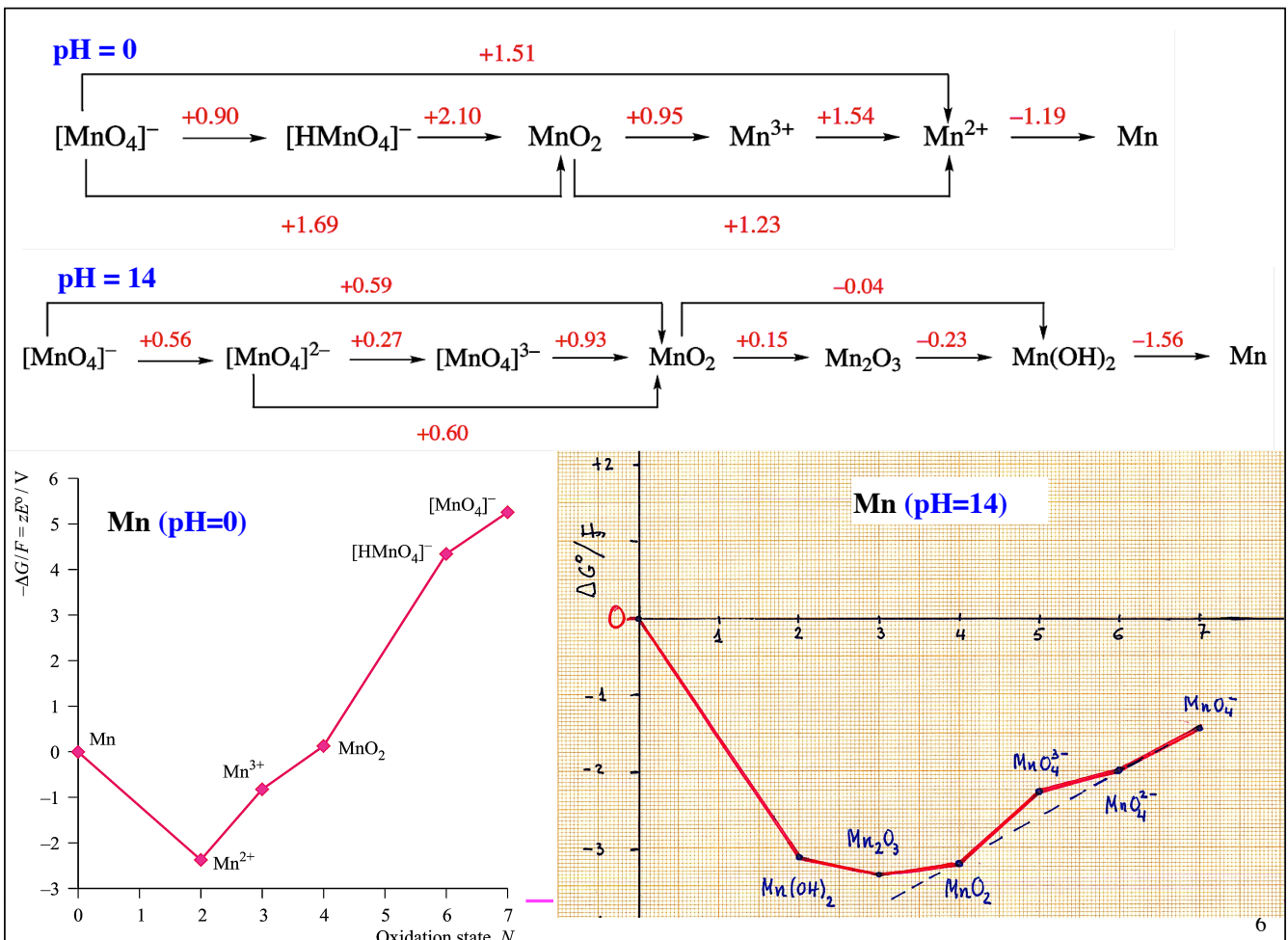
(adaptada de: C. E. Housecroft, A. G. Sharpe. *Inorganic Chemistry*, 3rd ed, Pearson Prentice-Hall, 2008)

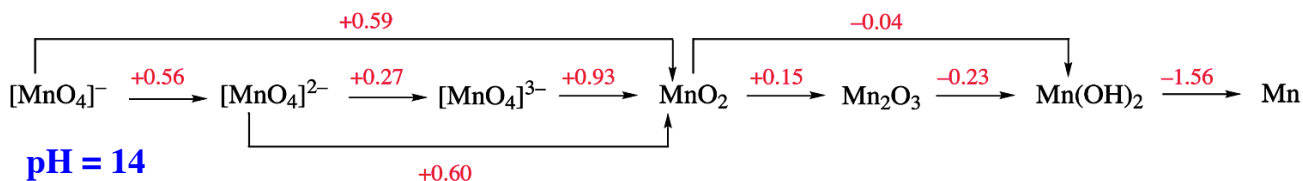
4

Estados de Oxidación pH=0

- Mn muestra la gama más amplia de E.O.'s que cualquiera otro metal común
- Principales EO's del Mn a pH=0 → +7, +4, +2 (el más importante en medio ácido +2)
- Mn(VII): MnO_4^-
 - muy oxidante en medio ácido; debería oxidar al H_2O en medio ácido (y en medio básico)
- Mn(VI) (verde intenso): MnO_4^{2-} (ión manganato)
 - muy oxidante en medio ácido
 - pero *dismuta* fácilmente a MnO_4^- y MnO_2
 - EO poco importante (en medio ácido)
- Mn (IV): MnO_2
 - oxidante
- Mn^{3+} → *dismuta*; carece de interés (en medio ácido)
- Mn^{2+} → EO más estable en medio ácido y el más importante
- Mn → reductor

5

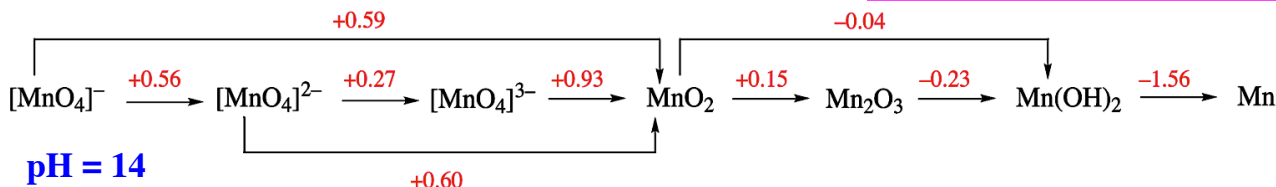




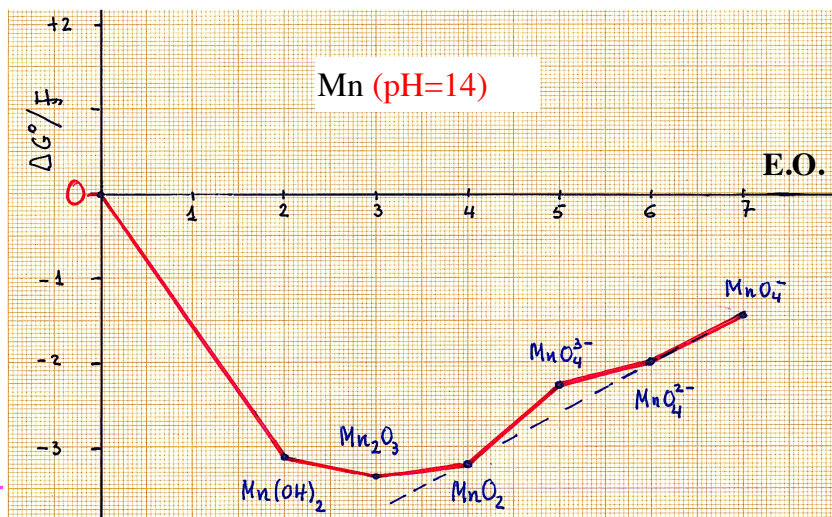
- pH básico → situación muy distinta a medio ácido
 - bajos EO's de Mn → hidróxido insoluble Mn(OH)₂
 - y óxido-hidróxido [MnO(OH)≡ Mn₂O₃·H₂O]
 - EO's más altos → menos oxidantes que en medio ácido
 - fuerte dependencia de E con pH → ecuación de Nernst
 - EO's muy inestables en medio ácido pueden existir en medio básico
 - ión “manganato” verde, [Mn^{VI}O₄]²⁻ → se estabiliza en medio básico
 - ión “manganito” azul, [Mn^VO₄]³⁻, se forma en medio muy básico

(*) E°(H₂O/H₂) ≈ - 0,8 V; E°(O₂/H₂O) ≈ + 0,4 V

7



- son estables el MnO₂, MnO(OH) y el Mn(OH)₂
 - pH ≥ 14, MnO(OH) más estable que Mn(OH)₂
- ¿especie más estable en presencia de O₂? → MnO₂



E°(H₂O/H₂) ≈ - 0,8 V;

E°(O₂/H₂O) ≈ + 0,4 V

8

- reactividad Mn → mayor que predecesores

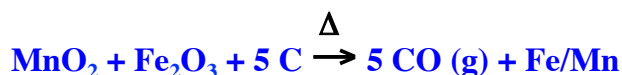
- Mn metal atacado rápidamente por ácidos minerales



- atacado lentamente por agua → $[\text{Mn}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ e H_2
- en estado masivo → no atacado por el aire en frío
 - superficie ligeramente oxidada
- finamente dividido → *pirofórico*
- A t° elevada, Mn → más reactivo
 - reacciona con muchos no metales
 - se combina con O_2 → óxido mixto Mn_3O_4 (*hausmanita*, $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$)
 - N_2 (1200 °C) → nitruro Mn_3N_2 ¿EO del Mn? Mn^{II}
 - halógenos → MnX_2

- ~80% se destina a la industria del acero → *ferromanganese*

- para estos usos, basta con la reducción de MnO_2 y Fe_2O_3 con C



- Mn puro → electrolisis de sales de Mn(II)

- fundamentalmente de MnSO_4
- método industrial habitual obtención Mn puro

- otra estrategia para obtener Mn relativamente puro

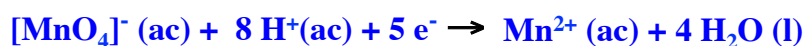
- *aluminotermia* o *silicotermia*
 - reacciones bastante violentas



1. Permanganato de potasio, KMnO_4

5. Compuestos más importantes

- compuestos de Mn^{VII} → muy escasos
- KMnO_4 → compuesto de Mn^{VII} más común
 - sólido de color violeta oscuro, casi negro
 - disolución color púrpura ¿tipo de transiciones?
 - TC (d^0)
- en medio ácido → buen oxidante, ¿a qué especie se reduce?
 - a Mn^{2+} (rosa tenue)
- medio básico → oxidante moderado ¿a qué especie se reduce?
 - reduciéndose primero a $[\text{Mn}^{\text{VI}}\text{O}_4]^{2-}$ y finalmente a MnO_2
- Aplicaciones en el lab:
 - 1.- obtención de $\text{Cl}_2(\text{g})$:



11

1. KMnO_4

5. Compuestos más importantes

• Aplicaciones en el lab:

- 2.- Valoraciones redox con MnO_4^- :

– a) estandarización de la disolución de KMnO_4 (*)

– ¿por qué no es patrón primario?

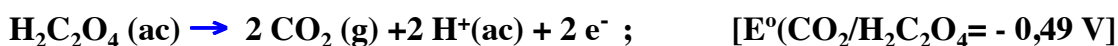
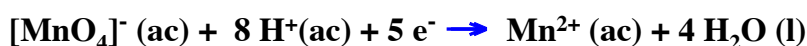
» no se puede garantizar su pureza → contiene algo de MnO_2

» sus disoluciones acuosas no son estables → $\text{MnO}_2 \downarrow \downarrow$ (pardo)

– ¿cómo se estandariza?

– con el patrón primario ácido oxálico

– ¿indicador? → el propio MnO_4^- (tinte rosado)



– elevada energía de activación → calentar inicialmente disolución $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$

» el Mn^{2+} actúa de catalizador → reacción rápida

pH = 7	$\text{E}^\circ (\text{V})$
$\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$	~ +1,1
$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	~ +0,8

(*) disoluciones de $\text{MnO}_4^- (\text{ac})$ se guardan en botella color oscuro ya que son afectadas por la luz

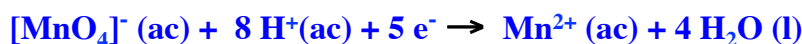
12

■ 2.- Valoraciones redox con MnO_4^- :

– b) *determinación de hierro con $KMnO_4$ (*)*

» no requiere indicador

» valoración de la disolución de $Fe(II)$ con MnO_4^- (ac) *estandarizada* (**)



– c) *detección de $Mn(II)$*

» adición de bismutato de sodio a la muestra de $Mn(II)$ en frío

» formación de color púrpura → indica presencia de manganeso



(*) por ejemplo en productos alimenticios

(**) la sal de Mohr, $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, es patrón primario de Fe^{II} para valorar MnO_4^- .

13

Fórmula	color	carácter ácido/base	p.f. (°C)
Mn_2O_7	aceite verde	ácido	5,9
MnO_2	negro	anfótero	535 (desc)
Mn_2O_3	negro	básico	1080 (desc)
Mn_3O_4	negro	básico	1705
MnO	gris-verde	básico	1650

• 1.- ¿tipo de enlace? ¿tipo de compuesto?

- el carácter iónico del enlace aumenta al disminuir el E.O. (menor poder polarizante)
- Mn_2O_7 es un óxido molecular
- MnO_2 enlace iónico-covalente (enlace intermedio)
- los demás son esencialmente iónicos (y básicos)

(*) ejemplo de óxidos metálicos donde el aumento del carácter covalente del enlace no conduce a una red covalente 3D [ver también óxidos de cromo (p. ej CrO_3)]

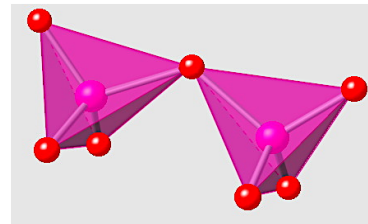
14

2. Oxidos de Manganeso

5. Compuestos más importantes

• 2.- Mn_2O_7 (heptaóxido de dimanganeso)

- líquido aceitoso verde oscuro, p. f. = $5,9^\circ\text{C}$, soluble en CCl_4
- ¿tipo de compuesto?
 - molecular
- ¿estructura? → compartición grupo oxo entre 2 tetraedros
- poderoso oxidante
 - reacciona explosivamente con compuestos orgánicos
- inestable a $t^\circ > -10^\circ\text{C}$ → se descompone lentamente
 - a 95°C lo hace explosivamente
 - » para formar MnO_2 mucho más estable
- Formación: (*complementario y peligroso*)
 - disolver KMnO_4 en H_2SO_4 concentrado → Mn_2O_7
 - ¡¡experimento muy peligroso!!



15

2. Oxidos de Manganeso

5. Compuestos más importantes

• 3.- MnO_2

- único compuesto importante de Mn^{IV} y el óxido más importante de Mn
 - MnO_2 en la naturaleza → *pirolusita*
 - sólido negro insoluble con estructura iónica-polarizada (*enlace intermedio*)
 - ¿óxido ácido/básico? anfótero
 - buen oxidante en medio ácido
 - oxida al HCl ¿por qué? → Cl_2 (obtención de cloro en lab)
 - » $E^\circ(\text{Cl}_2/\text{Cl}^-) = 1,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}) = 1,23 \text{ V}$
- $$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4 \text{HCl}(\text{ac}) \xrightarrow{\Delta} \text{MnCl}_2(\text{ac}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \uparrow \uparrow + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$$

16

3.1. Compuestos de Mn^{II}

5. Compuestos más importantes

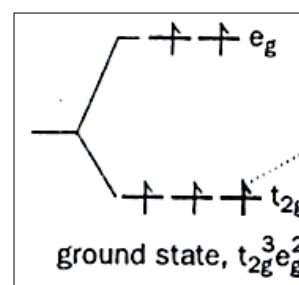
- E.O. +2 → el más estable en medio ácido
 - extensa química acuosa
 - Mn^{II} → sales hidratadas con muchos aniones; suelen ser solubles en agua
 - catión $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ rosa tenue
 - presente en todas las sales comunes de manganeso: nitrato, cloruro, sulfato, ...
 - oxidación Mn^{II} en medio ácido ¿es fácil?
 - difícil → requiere oxidantes potentes (tipo peryodato, IO_4^-)
 - medio básico → oxidación Mn^{II} ¿es fácil?
 - fácil oxidación por el O_2
 - al aumentar pH precipita inicialmente el $Mn(OH)_2$ (blanco-rosáceo)
 - pero en medio básico está favorecido el Mn^{III}
 - $Mn(OH)_2$ → óxido hidratado de Mn^{III} $[MnO(OH)]$, [se oxida a MnO_2 con O_2]
- $$2 Mn(OH)_2 (s) + 1/2 O_2 (g) \rightarrow 2 MnO(OH) (s) + H_2O (l) \xrightarrow{O_2} \dots\dots$$

17

3.2. Complejos de Mn^{II}

5. Compuestos más importantes

- ¿complejos de Mn^{II} (ión d^5)? → numerosos
- bastante estables frente a reacciones redox
 - Mn^{II} químicamente más estable que Cr^{II} o Fe^{II}
 - Cr^{II} → reductor
 - Fe^{II} → oxidado por O_2
- complejos más estables → con ligandos quelantes
 - $[Mn(EDTA)]^{2-}$ $[Mn(en)_3]^{2+}$ $[Mn(ox)_3]^{4-}$
- complejos de Mn^{II} → mayoritariamente octaédricos de espín alto
 - ¿configuración electrónica? → $(t_{2g})^3(e_g)^2$ ¿hay contribución orbital al μ ? No
 - ¿momentos magnéticos? próximos al valor de espín sólo (5,92 MB)
- EECC= 0: consecuencias
 - cinéticamente lábiles frente a reacciones de sustitución de ligandos
 - estereoquímica variable
- complejos octaédricos de Mn^{II} → ¿por qué son de color tenue o incoloros?

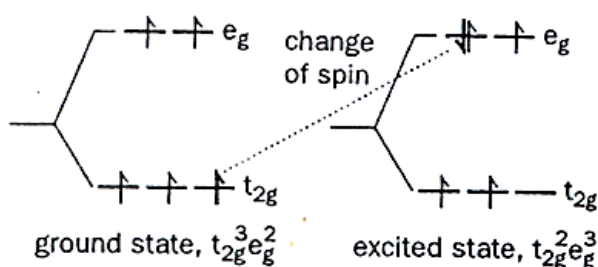


18

- complejos octaédricos de $Mn^{II} \rightarrow$ color tenue o incoloros
 - contrasta con el intenso color de muchos otros complejos metálicos
- ¿por qué el color del ión $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ es tan tenue?
 - ión d^5 spin alto $\rightarrow$ transiciones d-d doblemente prohibidas
 - por la regla de *selección de espín*
 - por regla de *Laporte*
 - » transiciones muy poco probables $\rightarrow$ muy débiles

The pale colour of $Mn^{2+}(aq)$

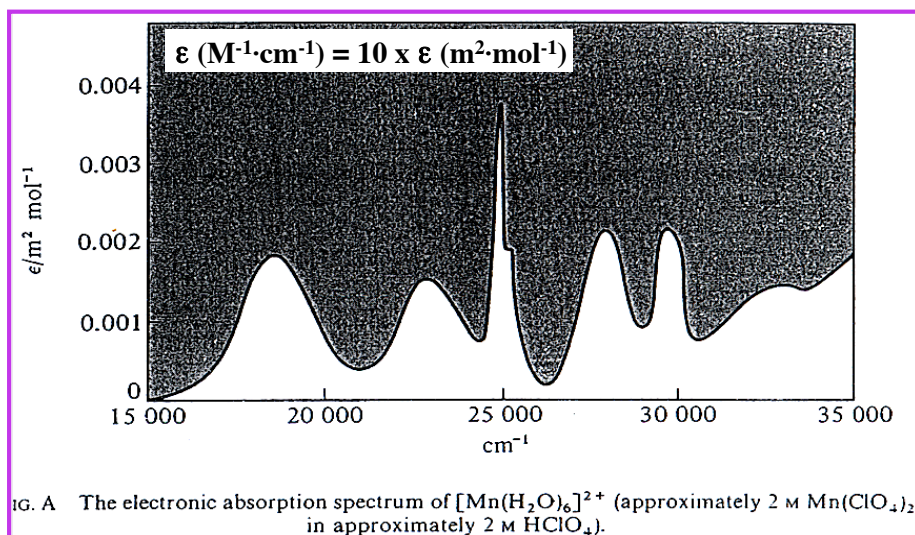
octahedral high spin d^5



The change of spin is improbable, and only occurs in a very small fraction of the ions.

19

- ¿cuántas bandas presenta el espectro del ión $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$?
 - numerosas bandas, pero muy débiles
 - estados electrónicos de un sistema d^5 (diagrama de Tanabe-Sugano)
 - » análisis diagramas T-S $\rightarrow$ QI-III



(adaptada de: N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, 1985, p. 1232)

20

6. Aplicaciones del Manganeso

1. Aplicaciones del Manganeso y sus compuestos

- **Aceros:**

- 75% de Mn se destina a aleaciones con Fe
- acero Hadfield: 13% Mn, 1,25% C
 - utensilios sometidos a fuertes tensiones mecánicas
 - » excavadoras, raíles de trenes, cajas fuertes, barrotes cárcel

- **Baterías no recargables**

- pila Leclanché, pila alcalina

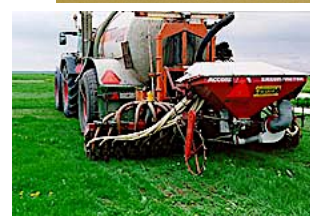
- **Fertilizantes:**

- Mn es esencial en la fotosíntesis
- se añade en los abonos como MnSO_4 o como acetato $[\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$

- **Aplicaciones del MnO_2 :**

- uso principal → producción de acero
 - encontrado Mn en espadas espartanas famosas por su dureza

(*) MnO_2 : egipcios y romanos lo utilizaron para *decolorar* vidrios



21

Aplicaciones del Manganeso

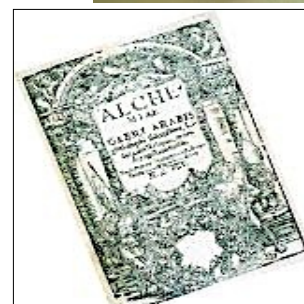
6. Aplicaciones del Manganeso

- **Vidrio obtenido con MnO_2 → color violeta, marrón o negro**

- depende del modo de preparación y composición del vidrio
- se añade para *decolorar* el vidrio con alto contenido en Fe^{II}
 - enmascara el color verde del Fe^{II} → vidrio de color gris

- **Colorante inorgánico**

- MnO_2 confiere un color marrón oscuro a la cerámica
 - en combinación con otros óxidos metálicos
- fábricas de ladrillos → grandes consumidoras del óxido



Tratado alquímico de Jabir Ibn Hayyan describe el uso del MnO_2 en la fabricación de vidrio
<http://pubs.acs.org/cen/80th/manganese.html>

Algunas aplicaciones de compuestos de Mn

KMnO_4	- <i>algicida en las estaciones de bombeo depuradoras</i> - <i>activador del blanqueo en detergentes</i> - <i>depuración de aguas</i> - <i>mordiente para caucho y plásticos</i>
-----------------	---

MnO_2	- <i>pigmento cerámica y vidrio</i> - <i>agente absorbente en máscaras de gas</i>
----------------	--

MnSO_4	- <i>fuentes de Mn en abonos</i>
-----------------	----------------------------------

22

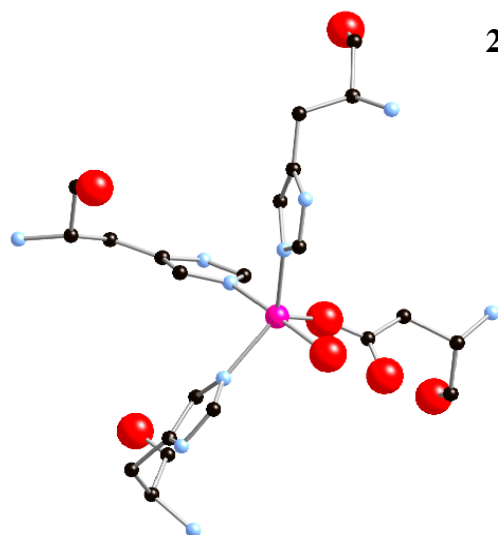
1. Toxicidad

- **contacto con Mn en concentraciones elevadas**
 - problema serio para los trabajadores del acero, minería, soldadura, fabricación de baterías
- **exposiciones muy prolongadas a compuestos de manganeso**
 - de forma inhalada u oral
 - pueden provocar efectos adversos en sistema nervioso y respiratorio
- **síntomas de envenenamiento por Mn se asemejan al *Parkinson***
 - problemas de control muscular
 - *Manganismo*
- **permanganato potásico, KMnO_4 → corrosivo**
 - hace años se usaron disoluciones diluidas como desinfectantes bucales

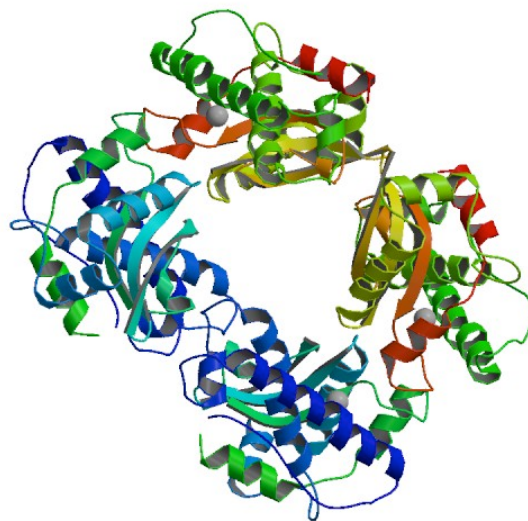
2. Función biológica

- **manganeso es un oligoelemento**
 - elemento químico esencial para todas las formas de vida
- **necesario un aporte de entre 1 a 5 mg por día**
 - cantidad que se consigue a través de ciertos alimentos: nueces, cacao, ...
- **en humanos, el manganeso se absorbe en el intestino delgado**
 - la mayor parte se almacena en el hígado
 - desde donde se reparte a diferentes partes del organismo
- **parece que es importante en la funcionalidad de la vitamina B_{12}**
- **en las plantas juega un papel importante en la fotosíntesis**
 - *Fotosistema II*: convierte H_2O en O_2
 - su déficit provoca un retraso del crecimiento
- **manganeso está presente en distintas enzimas**
 - *Mn-catalasa* → cataliza la dismutación de peróxido, H_2O_2

- manganeso está presente en distintas enzimas
 - *superóxido dismutasa* de manganeso (Mn-SOD)
 - cataliza la dismutación de superóxidos, O_2^-



2 centros de Mn



Mn-SOD from *thermus thermophilus* (<http://www.rcsb.org/pdb/explore/explore.do?structureId=3mds>&)

25



Facultat
de Química

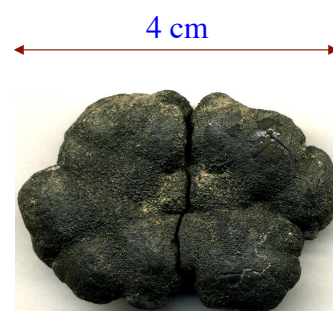
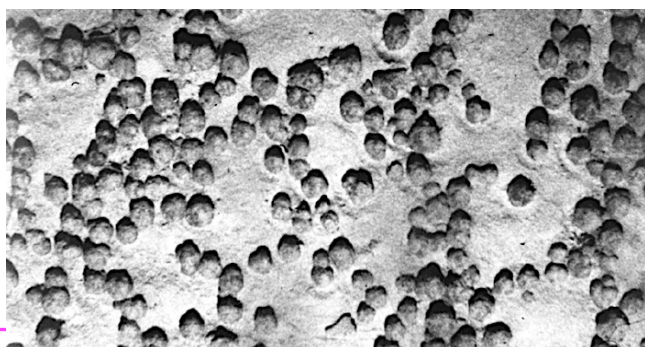
VNIVERSITAT ID VALÈNCIA

8. Complementos formativos

2. ¿cómo se encuentra en la Naturaleza?

1. Abundancia y Estado Natural

- **Nódulos de manganeso** → *minería marina*
 - acumulaciones de elementos metálicos en los lechos de océanos
 - normalmente en forma de óxidos
 - composición variable: 15-20% (Mn); 20% (Fe)
 - en concentraciones menores → Ti, Ni, Cu, Co.
 - constituyen una potencial fuente de extracción de Mn y de otros metales
 - problema legal de la explotación de los fondos oceánicos



27

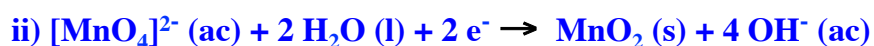
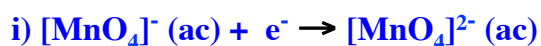
1. $KMnO_4$

5. Compuestos más importantes

- 3.- *Uso en Química Orgánica*
 - suele utilizarse en condiciones básicas
 - *oxidación de alquenos a dioles*



- » $MnO_4^- (ac)$ púrpura se reduce primero a manganato verde MnO_4^{2-}
- » y después a $MnO_2 (s)$ café oscuro



- *Otras aplicaciones:*
 - potabilización de agua para consumo humano
 - elevado poder oxidante → destruye materia orgánica
 - formación de MnO_2 facilita coprecipitación de impurezas coloidales

28

2. Manganato potásico, K_2MnO_4

5. Compuestos más importantes

- $K_2MnO_4 \rightarrow$ único compuesto común de Mn^{VI}
 - sólido verde oscuro
 - estable sólo en fase sólida o medio muy básico
 - medio ácido o neutro $\rightarrow$ *dismuta*

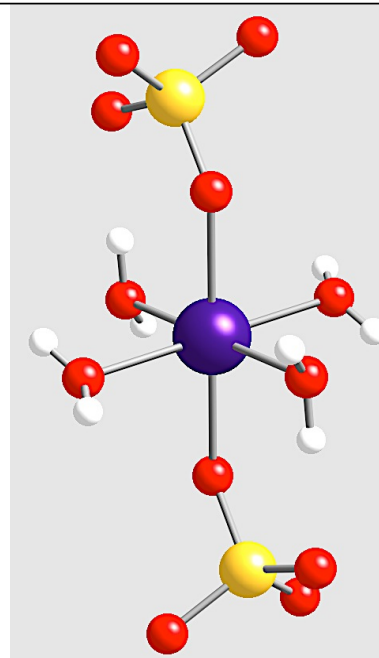


29

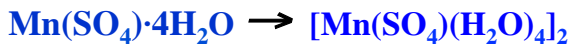
5. Compuestos más importantes

3.1. Compuestos de Mn^{II}

- $Mn(II) \rightarrow$ sales hidratadas con muchos aniones
 - suelen ser solubles en agua
- $Mn(SO_4) \cdot 5H_2O$:
 - más relevante comercialmente
 - fertilizante para suelos deficientes en Mn
 - reactivo de partida preparación compuestos de Mn
 - Mn entorno octaédrico distorsionado
 - “unidades” $[Mn(H_2O)_4]^{2+}$ cuadrado-planas
 - sal anhidra $\rightarrow$ particularmente estable frente a tratamientos térmicos
 - se puede llevar hasta el *rojo vivo* sin que descomponga
 - » *contrasta* con fácil descomposición de sulfatos de $Fe(II)$, $Co(II)$ y $Ni(II)$

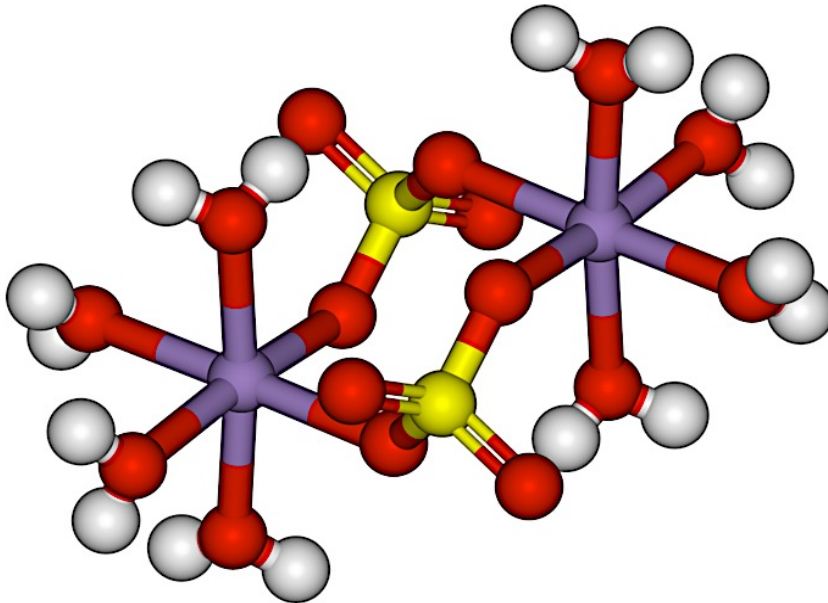


30



- realmente está constituido por unidades dimeras donde hay 2 puentes sulfato.
- en el cristal los dímeros se unen entre sí por puentes de hidrógeno.

Estructura dímica del $\text{Mn}(\text{SO}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (ref: Acta Cryst., 2009)



31

3. 2. Complejos de Mn^{II}

5. Compuestos más importantes

• Otros complejos de Mn^{II}

■ 1.- Octaédricos de spin bajo

- muy minoritarios respecto a spin alto
 - » aparear electrones en un sistema d^5 requiere una notable energía
- sólo se forman con ligandos de campo fuerte como CN^-
 - » $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\mu=2,18$ MB)
 - » *sal eflorescente* → pierde espontáneamente aguas de cristalización
- $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ se oxida rápidamente por el aire a $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
 - » se desestabiliza considerablemente Mn^{II} vs. Mn^{III} (d^4 de spin bajo)
- complejos de espín bajo → fuertemente coloreados y mucho más reactivos (menos estables) que los de espín alto
 - » $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ al ser oxidado → gana en EECC al cancelar una contribución de la energía de apareamiento (pierde $-0,4\Delta_0$)
 - » $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ al ser reducido → completa el nivel t_{2g}



32

- Otros complejos de Mn^{II}

- 2.- Complejos tetraédricos (muy minoritarios)

- se pueden aislar de disoluciones etanólicas la serie de haluros

- » $[MnCl_4]^{2-}$, $[MnBr_4]^{2-}$, $[MnI_4]^{2-}$ (color amarillo-verde)

- » se cristalizan como sales con cationes voluminosos

- en disolución acuosa suelen coordinarse a $2H_2O$ o $2X^-$ para formar el complejo octaédrico $MX_4L_2 \rightarrow$ color cambia a rosa tenue

- 3.- Complejos cuadrado-planos (muy minoritarios)

- se conocen unos pocos complejos de Mn cuadrado-planos

- » $Mn(acac)_2$ anhidro

- » (acac = acetilacetonato)

33

22.21

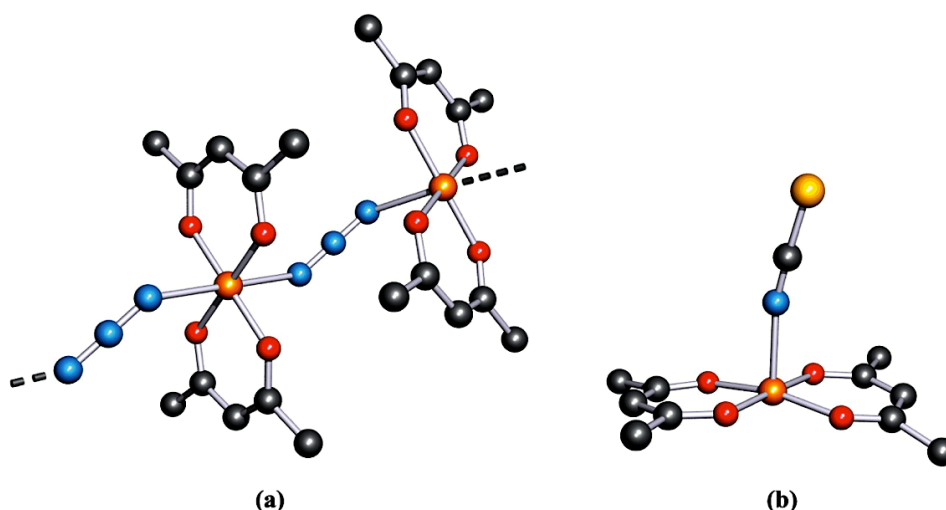
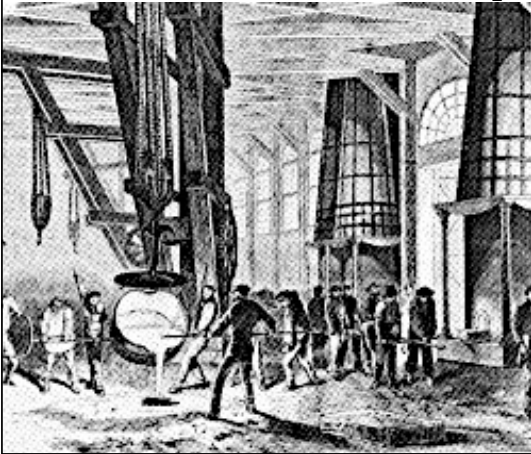


Fig. 22.18 The structures (X-ray diffraction) of the Mn(III) complexes (a) $[Mn(N_3)(acac)_2]$ which forms polymeric chains [B.R. Stults *et al.* (1975) *Inorg. Chem.*, vol. 14, p. 722] and (b) $[Mn(NCS-N)(acac)_2]$ [B.R. Stults *et al.* (1979) *Inorg. Chem.*, vol. 18, p. 1847]. Hydrogen atoms are omitted for clarity. Colour code: Mn, orange; C, grey; O, red; N, blue; S, yellow.

34

- Todos los aceros contienen Mn
 - asegura el éxito del proceso Bessemer debido a una doble función:
 - 1) neutralizador de impurezas
 - *desulfurizante*: Mn combina con S → MnS que pasa a la escoria
 - » se impide así la formación del FeS que ocasiona elevada fragilidad en el acero y dificulta su forja
 - *desoxidante*: previene la formación de burbujas en el enfriado del acero
 - » se combina con el O₂ formando óxidos de Mn.



- 2) aumenta la dureza del acero
 - *acero tipo Hadfield*
 - » Robert Hadfield, 1883
 - contiene 13% de Mn y 1,25% de C
 - el más utilizado
 - » excavadoras, railes de tren, ...