

MANGAN, Mn: [Ar] 3d<sup>5</sup>4s<sup>2</sup>

Mn(VII): [Ar]

Mn(VI): [Ar] 3d<sup>1</sup>

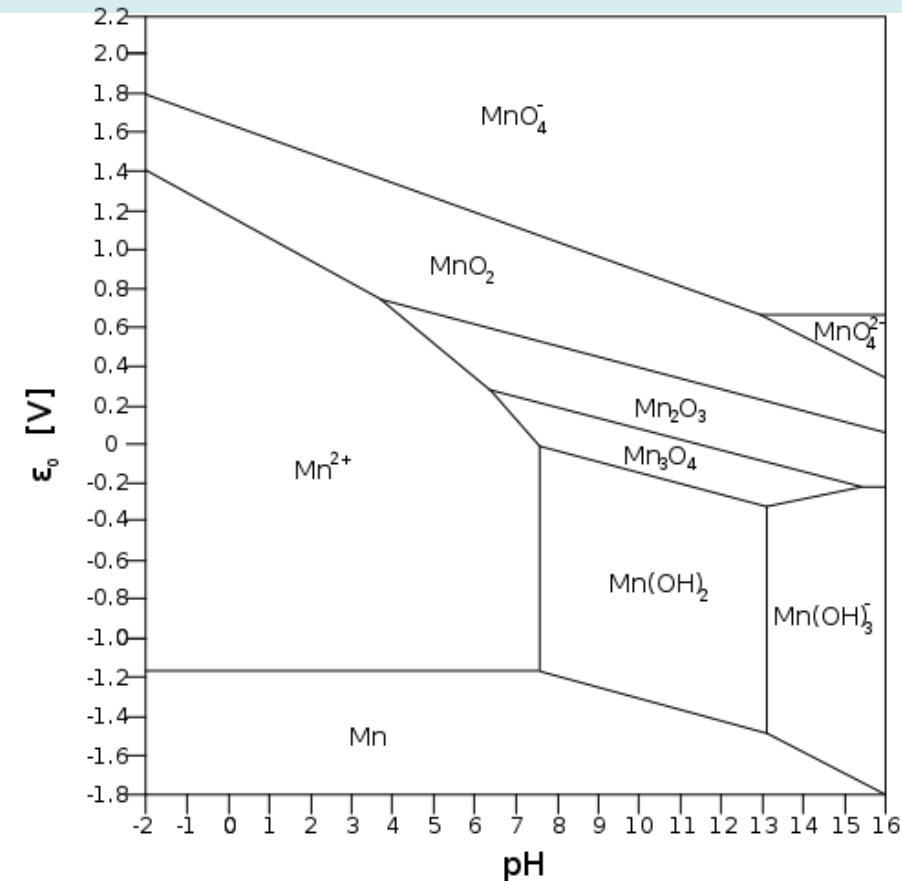
Mn(V): [Ar] 3d<sup>2</sup>

Mn(IV): [Ar] 3d<sup>3</sup>

Mn(III): [Ar] 3d<sup>4</sup>

Mn(II): [Ar]3d<sup>5</sup>

Tipična oksidacijska stanja u vodenim otopinama +II, +IV (samo kao manganov dioksid) i +VII (kao permanganat); +VI (manganat) samo u jako lužnatim otopinama, a +III često u kompleksnim spojevima (ali rijetko u vodenim otopinama – samo u kompleksima s jako velikom konstantom nastajanja, npr. s kelatirajućim ligandima ligandima, inače disproportionira na Mn<sup>2+</sup> i MnO<sub>2</sub> )



# Mangan(VII)

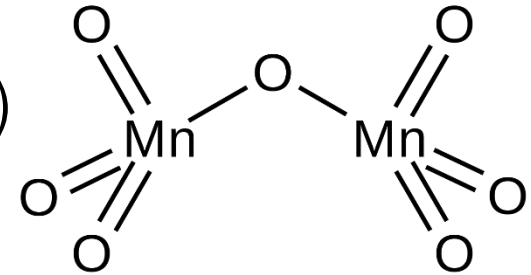
## permanganatni anion – $\text{MnO}_4^-$

- Intenzivno obojan (ljubičasto), jak oksidans.
- u jako kiselj otolini razrijeđene otoline permanganata daju permangansku kiselinu ( $\text{HMnO}_4$ ) koja pri većim se pri većim koncentracijama kondenzira u anhidrid – manganov(VII) oksid



- $\text{Mn}_2\text{O}_7$  – tamnocrvena uljasta eksplozivan tekućina (talište pri  $6^\circ\text{C}$  – jedini poznati oksid metala koji je tekućina pri sobnoj temperaturi), iznimno jak oksidans, u smjesi s reducensima (npr oranskim tvarima) dolazi do spontanog zapaljenja, molekulske strukture ekvivalentne bikromatu.

– zagrijavanjem se raspada na manganob dioksid i kisik (smjesu alotropâ)



- Daljnjim zakiseljavanjem (razrijeđenih) otolina manganske kiseline nastaje zelene otoline manganilnog(VII) kationa



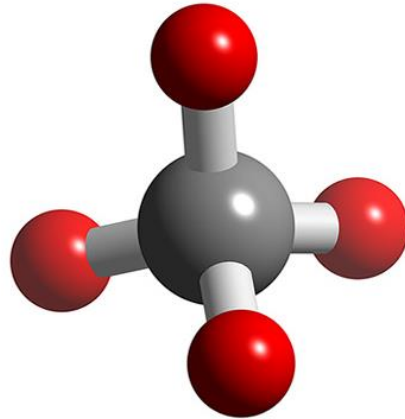
(Kada se  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  pripravlja dokapavanjem konc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na kruti  $\text{KMnO}_4$  dobiveni dimanganov heptorksid izgleda zelen – prekriven slojem otoline  $[\text{MnO}_3]^+[\text{HSO}_4]^-$  u  $\text{H}_2\text{SO}_4$

# Mangan(VI)

manganatni anion- $\text{MnO}_4^{2-}$

Nastaje jakim zaluživanjem otopine permanganata (uz prisutstvo i najslabijeg reducensa – nečistoće na površini stakla ili prašina iz zraka su često dovoljne)

– nestabilan u slabo kiselom → disproporcionira:



# Mangan(V)

hipomanganatni anion –  $\text{MnO}_4^{3-}$



U slabo kiseloj i slabo lužnatoj otopini disproporcionira:



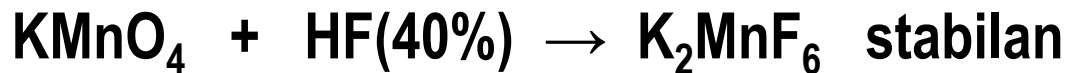
# Mangan(IV)

## snažni oksidansi

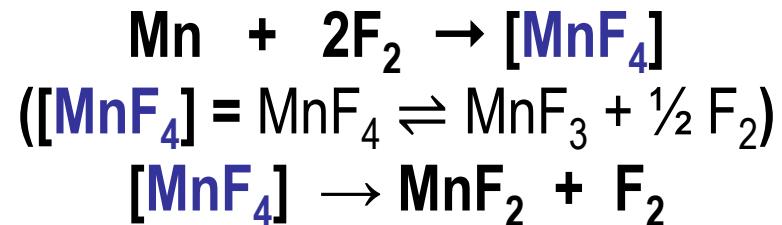
Jedini bitan predstavnik  $\text{MnO}_2$  – otapa se u lužinama i u kiselinama uz zagrijavanje;  
struktura  $\rightarrow$  tip rutila



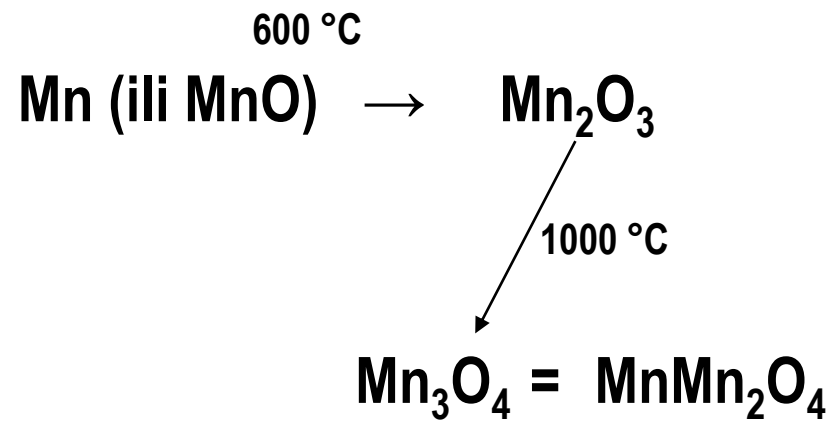
Postoje i rijetki kompleksi



Ostali spojevi ekstremno nestabilni:



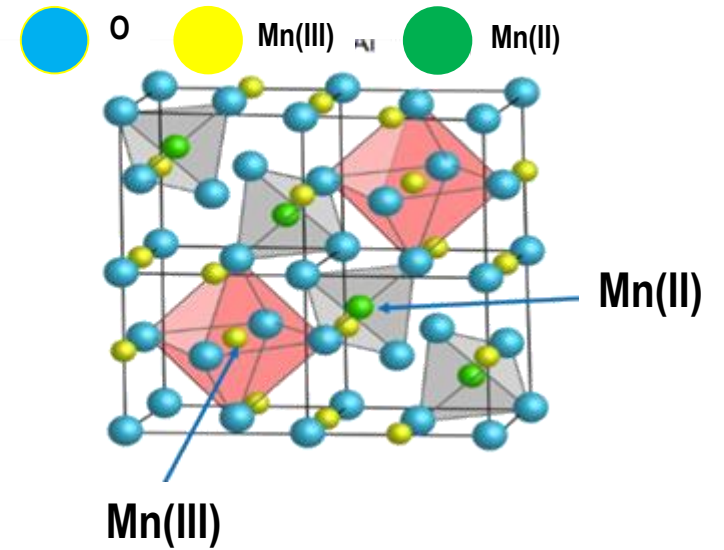
# Mangan(III)



Kompleksni spojevi: s  $\text{F}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{acac}^-$ ,  $\text{CN}^-$



$[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$  niskospinski, stabilan  $\rightarrow$  pravilan oktaedar



# Mangan(II)

Soli mangana(II) **tamnoružičaste** ili bezbojne

$\text{MX}_2$  X = F, Cl, Br, I

**MnO** +  $\text{H}^+(\text{aq}) \rightarrow$  tamnoružičasta otopina  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Kompleksni spojevi: K.B. = 4, 6, 7, 8

$[\text{MnCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3]^-$ , *cis*- $[\text{Mn}(\text{NCS-N})_2(\text{bpy})_2]$

$\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

# ŽELJEZO, Fe: [Ar] 3d<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>

Fe(VI): [Ar] 3d<sup>2</sup>

Fe(V): [Ar] 3d<sup>3</sup>

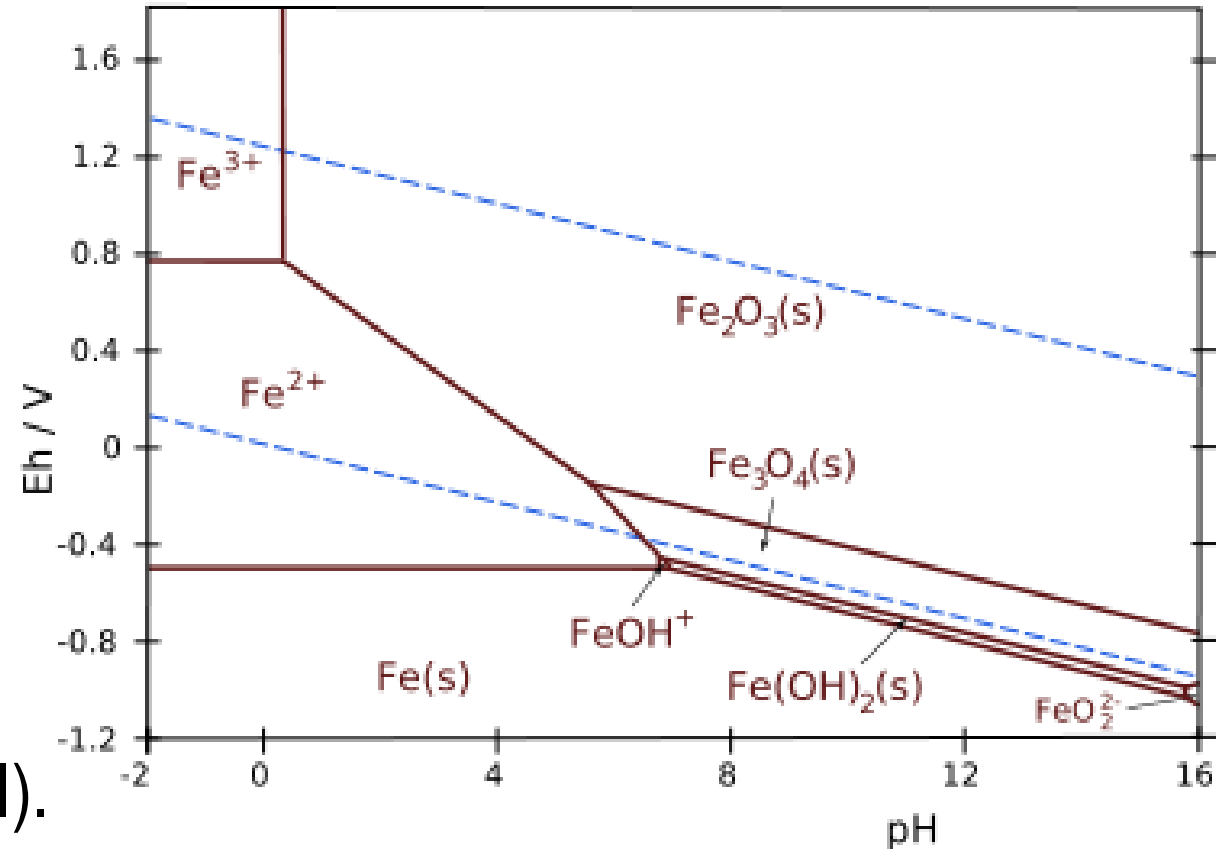
Fe(IV): [Ar] 3d<sup>4</sup>

Fe(III): [Ar] 3d<sup>5</sup>

Fe(II): [Ar] 3d<sup>6</sup>

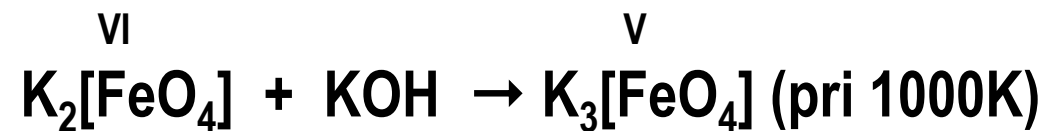
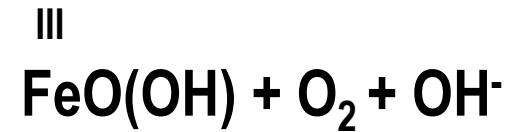
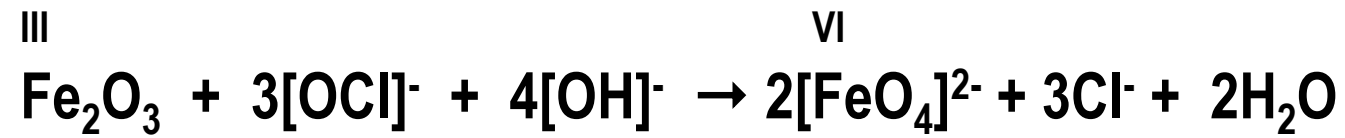
Tipična oksidacijska stanja +II i +III. Spojevi željeza(II) blagi reducenci – na zraku često oksidiraju u spojeve željeza(III) (pogotovo u lužnatim otopinama). Željezo(III) po kiselobaznom ponašanju donekle slično aluminiju.

U jako lužnatim otopinama može se oksidirati (jakim oksidansima, npr. hipokloritom) u ferat(VI).

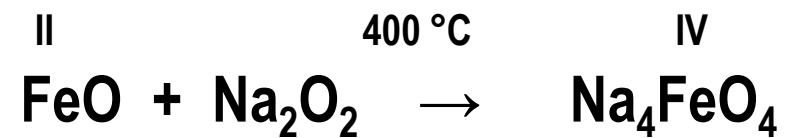




# Željezo(VI), (V) i (IV)



rijedak primjer Fe(V) soli



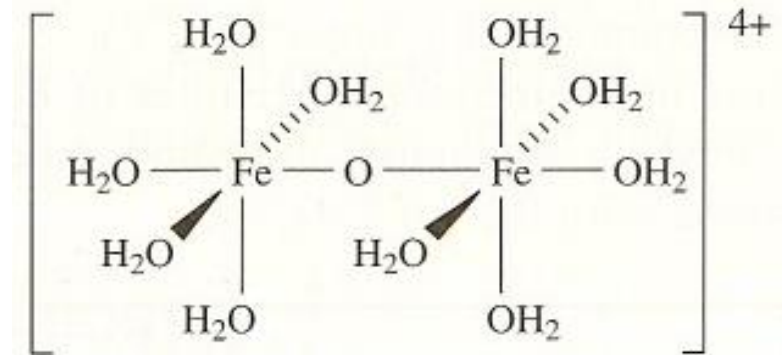
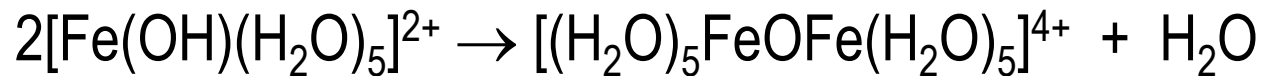
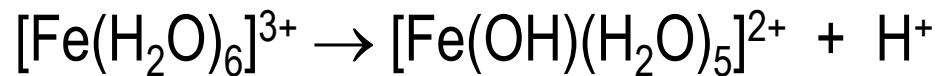
# Željezo(III)

stabilan: uz odgovarajući reducens do Fe(II)

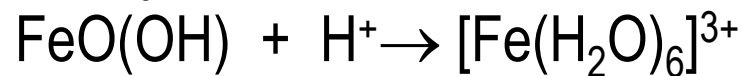
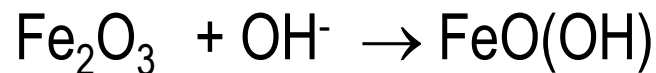
Velik broj soli na pr.  $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (ili  $6\text{H}_2\text{O}$ ), ...

U vodenoj otopini Fe(III) soli  $\rightarrow$  hidroliza : pri  $\text{pH} < 1$  prisutan  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$

pri  $\text{pH} > 1$  deprotonacija i kondenzacija



$\text{Fe}_2\text{O}_3$  (odnosno  $\text{FeO}(\text{OH})$ ) je amfoteran – otapa se i u (jako) lužnatim uvjetima



Poznata su sva četiri halogenida željeza(III),  $\text{FeX}_3$

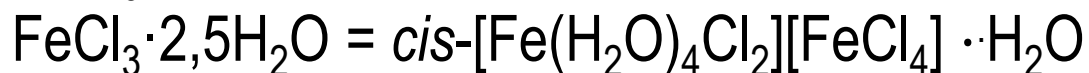
$\text{FeF}_3$  – bezbojna supstancija građena od  $\text{FeF}_6$  oktaedara

$\text{FeCl}_3$  i  $\text{FeBr}_3$  → smeđecrvene supstancije → slojevita struktura

} Tetraedri  $\text{FeX}_4$

U plinovitoj fazi dimeri:  $\text{Fe}_2\text{X}_6$

Nastaju izravnom reakcijom elemenata. Jake Lewisove kiseline (Friedel-Crafts). U vodi daju kisele otopine (kisele  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ) iz kojih kristaliziraju kao hidrati (u kojima nije nužno sačuvan hidratizirani kation  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ; npr, klorid ima 4 hidratne forme:



# Kompleksi željeza(III)

Velikom većinom oktaedarski (rijetki, u pravilu s halogenidnim ligandima, tetraedarski)

Kompleksni halogenidi:

Tetraedarski:  $\text{FeF}_4^-$ ,  $\text{FeCl}_4^-$  i  $\text{FeBr}_4^-$  i oktaedarski  $\text{FeF}_6^{3-}$  i  $\text{FeCl}_6^{3-}$  te mješoviti tipa  $[\text{FeX}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  (X = F, Cl)

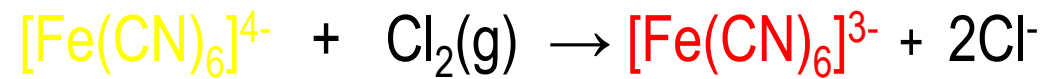
Svi halogenidni kompleksi su visokospinski. S pseudohalogenidima nastaju slični kompleksi – tetraedarski (npr.  $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^-$ ) i češće oktaedarski koji mogu biti i visokospinski – npr. heksacijanoferatni(III) ion →  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$

S pseudohalogenidima također nastaju i mješoviti kompleksi, npr. pentaakva(tiocijanato-*N*)željezov(III) kation (intenzivno crven – tiocijanat kao indikator za željezo(III)) ili pentacijano(nitrozil-*N*)feratni(III) anion (nitroprusid, od kasnih 1920-ih lijek za hipertenziju – i danas jedan od najjeftinijih lijekova za snižavanje krvnog tlaka).

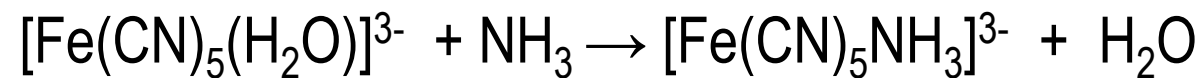
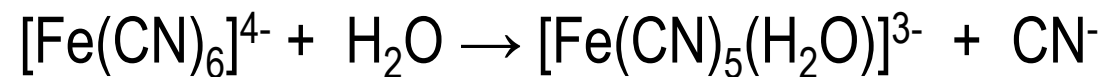
# Heksacijanoferatni(III) ion

ne nastaje dodatkom cijanida u otopinu željezovih(III) soli ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  dosta jaka kiselina, cijanid jaka baza – nastaju  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  i cijanovodik).

Ali heksacijanoferat(II) se može dobiti ( $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  puno slabija kiselina) [tvornički se dobija kao kalcijeva sol uvođenjem cijanovodika u otopinu željezova(II) klorida i kalcijeva hidroksida i onda prevodi u  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – ‘žuta krvna sol’]. Heksacijanoferat (III) dobija se onda oksidacijom heksacijanoferata(II) klorom (taloži kao  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  – ‘crvena krvna sol’].



heksacijanoferat(II) je reaktivniji – lakše se zamjenjuje cijanid drugim ligandima (npr.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NO}$ ) bilo izravno bilo neizravno (preko pentacijanoakvaferata kao međuprodukta)



...

# Berlinsko modrilo

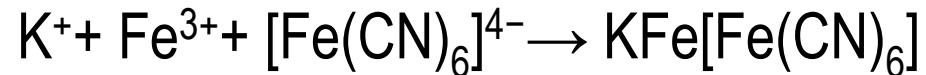
Mješoviti željezov(II) željezov(III) cijanid (tj. željezov(III) heksacijanoferrat(II))



Tamno plava netopljiva krutina, prvi puta pripravljena 1706. i od tada korištena kao pigment.

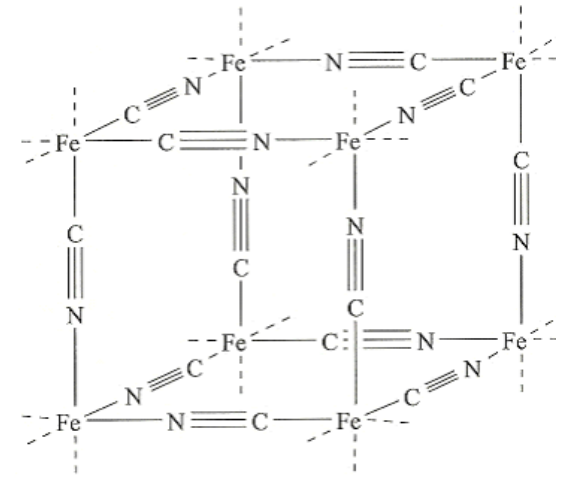
Najlakše se pripravlja dodatkom  $\text{Fe}^{3+}$  u otopinu kalijeva heksacijanoferata(II)

Ukoliko je kalijev heksacijanoferrat(II) u suvišku nastaje koloidno 'topljivo berlinsko modrilo'



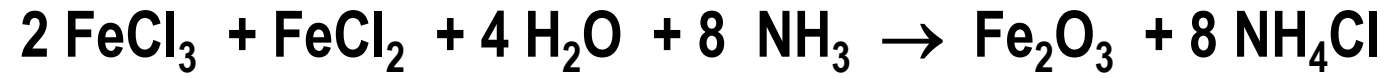
(također nastaje i dodatkom  $\text{Fe}^{2+}$  u otopinu heksacijanoferata(III) )

U oba slučaja kristalna struktura je kubična s atomima željeza premištenima cijanidnim mostovima ( $\text{Fe}(\text{II})\text{--C--N--Fe}(\text{III})$ ) i molekulama otapala (u slučaju  $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$  i ionima kalija) u šuplinama.

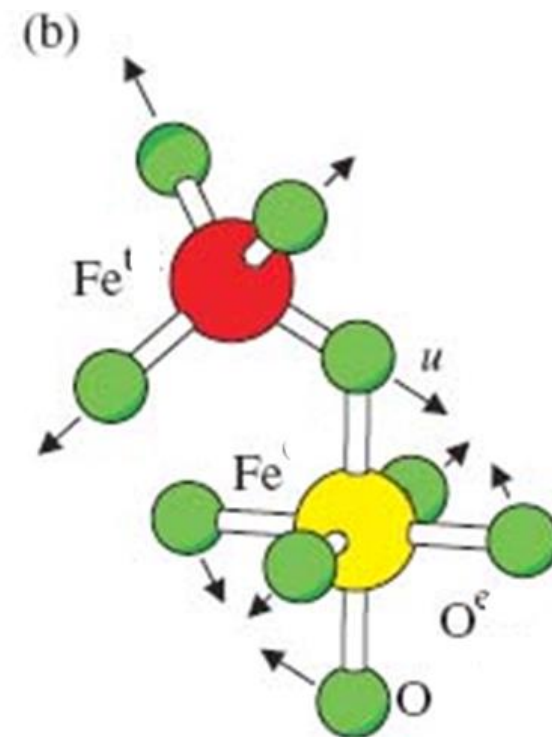
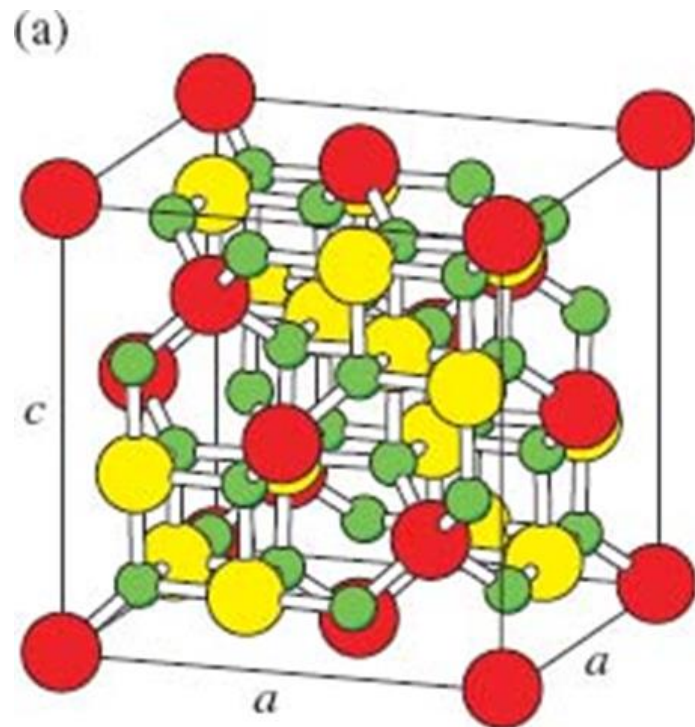


Katsushika Hokusai, *Veliki val kod Kanagawe* (ksilografija c. 1830.) – sve nijanse plave postignute su berlinskim modrilom

# Magnetit – železov(II/III) oksid

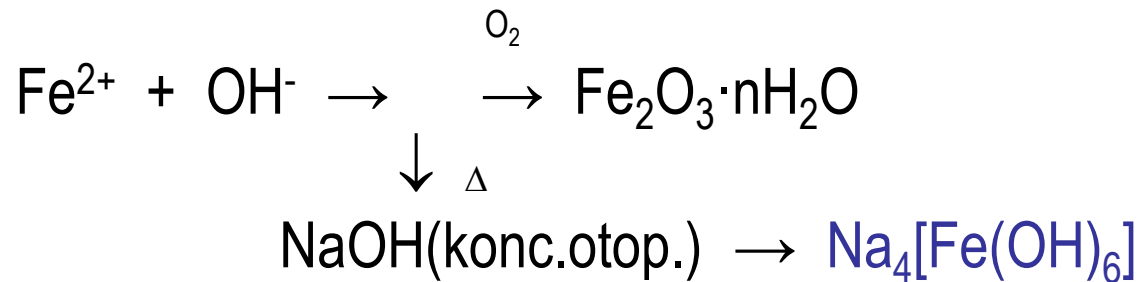


↓ 1670 K



# Željezo(II)

U vodenim otopinama lako oksidira u željezo(III) (pogotovo u neutralnim i lužnatim gdje taloži željezov(III) oksid hidroksid i/li oksid hidrat. U jako koncentriranim lužinama može postojati kao heksahidroksoferat(II)

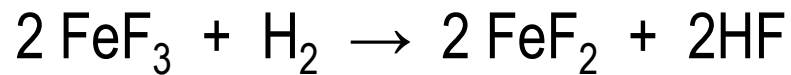
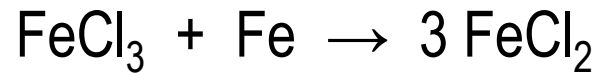
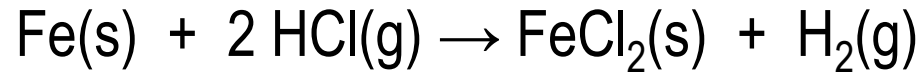


Nastaje otapanjem elementarnog željeza u kiselinama – soli kristaliziraju kao hidrati (npr. zelena galica,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O} = [\text{Fe}(\text{OH}_2)_6] \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  )

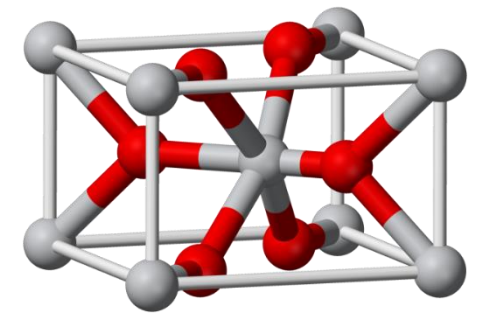
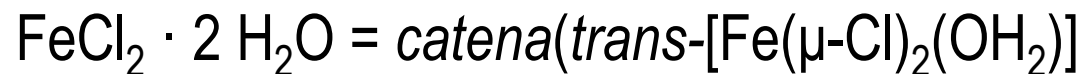
[Zelena galica i donekle Mohrova sol ( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2 [\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6] (\text{SO}_4)_2$  ) su glavni izvori željeza (II) u laboratorijskim i industrijskim uporabama. Rabe se kao jeftini reducensi (npr. za redukciju kroma(VI) u cementu), u dodatcima prehrani, proizvodnji bojila (galna tinta)...]



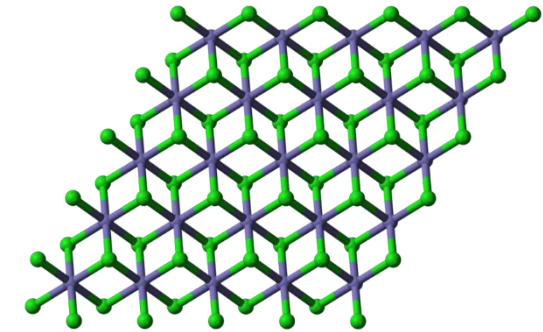
Bezvodni halohenidi – uglavnom se dobijaju redukcijom željezovih(III) halogenida ili reakcijom s plinovitim halogenovodicima (ne iz elemenata - halogeni prejaki oksidansi, oksidiraju željezo do Fe(III))



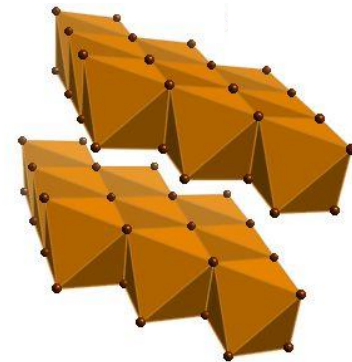
Lewisove kiseline (slabije od Fe(III) analogona), (slabije) kiselih vodenih otopina, kristaliziraju kao hidrati (u pravilu tetrahidrati, iako se mogu drugim načinima pripremiti i drugačiji hidrati).



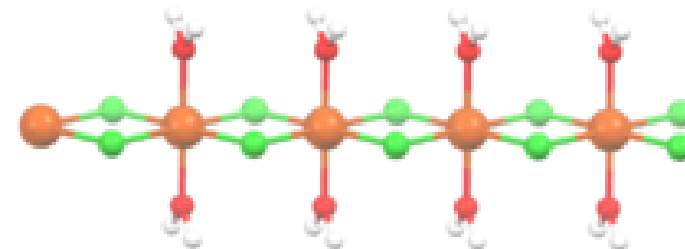
**FeF<sub>2</sub>**



**FeCl<sub>2</sub>**



**FeBr<sub>2</sub>**



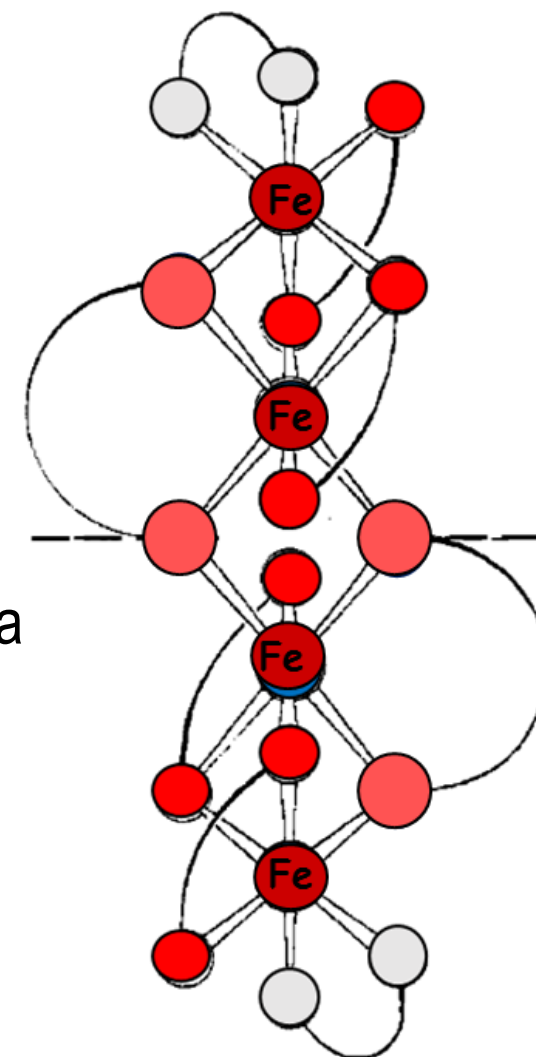
**FeCl<sub>2</sub> · 2 H<sub>2</sub>O**

# Kompleksi željeza(II)

Slično Fe(III): najčešće oktaedarski, s halogenidima i nekim pseudohalogenidima tetraedarski:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ,  $\text{FeCl}_4^{2-}$ ,  $[\text{Fe}(\text{SCN})_4]^{2-}$  ...

$\text{Fe}(\text{acac})_2$  – po stehiometriji 4 atoma kisika na jedan atom željeza, ali Fe(II) preferira oktaedarsku koordinaciju: Lewisova kiselina (lako veže dodatne (neutralne) ligande) i stvara adukte tipa  $\text{Fe}(\text{acac})_2(\text{L})_2$ . Ukoliko nema drugih potencijalnih liganada u smjesi, oligomerizira – nastaje tetramerni  $[\text{Fe}(\text{acac})_2]_4$ : dva liganda su terminalni (vežu se samo na jedan atom Fe) ostali premošćuju dva atoma željeza bilo s jednim (4 liganda) bilo s oba kisikova atoma (dva liganda).

[općenito vrijedi za većinu diketonata (općenito, spojeva s bidentatnim monoanionskim ligandima) spojeva prve prijelazne serije u oksidacijskom stanju +II, u prvom redu Mn(II), Co(II), i Ni(II) – svi lako vežu Lewisove baze čime postižu oktaedarsku koordinaciju, a u nedostatku drugih baza oligomeriziraju (za razliku od Fe, u pravilu u trimere).]



$[\text{Fe}(\text{acac})_2]_4$