Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

Сорокина О.В.

ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

VIIB ГРУППА

Утверждено библиотечным Советом МИТХТ им. М.В. Ломоносова

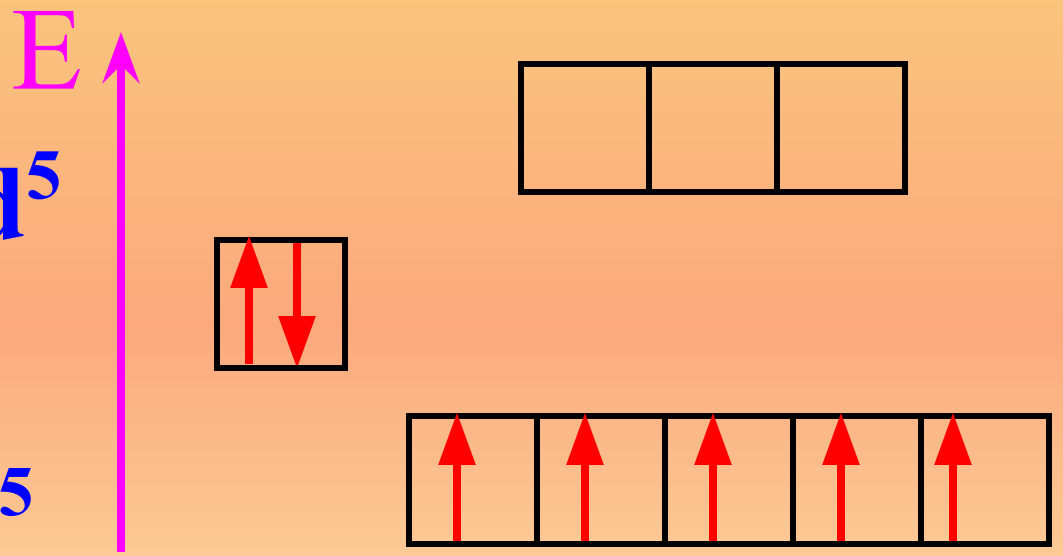
Московская Государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова (МИТХТ), 2006 г.

ЭЛЕКТРОННАЯ КОНФИГУРАЦИЯ

Mn

Tc $\quad ns^2(n-1)d^5$

Re $\quad 6s^2 4f^{14} 5d^5$



С.О. II÷VII

ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

	Mn	**Tc**	**Re**
$I_{эв.}$	7.4	7.2	7.9

потенциал ионизации

ОБЩИЕ СВОЙСТВА

к.ч. 4, 6 (Mn)

Mn: катионы, анионы

Tc, Re – только анионы

$[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, MnO_4^-

Tc, Re не образ. аквакатионов, только оксокомплексы MO_4^{n-}

В ПРИРОДЕ

14. Mn – 0.09%	Tc	81. Re – $1 \cdot 10^{-7}$%
Руды: пиролюзит MnO_2 гаусманит Mn_3O_4 ($Mn_2O_3 \cdot MnO$)	———	Руды Cu, Mo своих минералов нет (рассеянный эл-т)

ПРИМЕНЕНИЕ

Tc – радиоактивный элемент

$$^{99}_{43}Tc$$

$$\tau_{1/2}=2{,}12\cdot10^{5}\text{лет}$$

Получают из радиоактивных отходов атомной энергетики.

Сейчас Tc $_{(\text{искусств.})}$ больше, чем Re

Mn – в сталях, электрохимии

Tc – медицина

Re – катализатор (нефтяная промышл.)

ПОЛУЧЕНИЕ

Mn

1. $MnO_2 + Si = Mn_{(техн.)} + SiO_2$

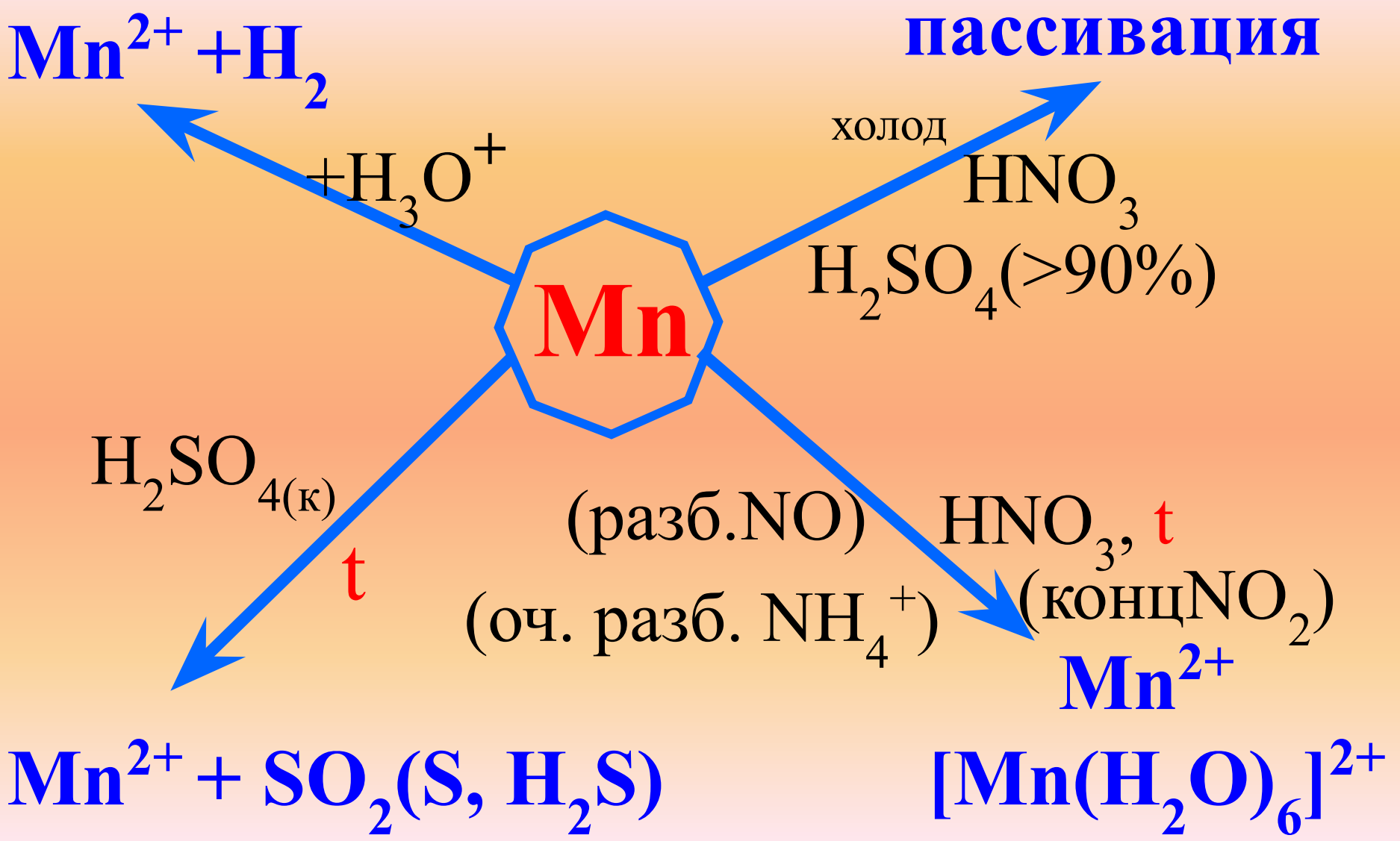
2. $Mn_{(техн.)} + H_2SO_{4(р)} = MnSO_4 + H_2$

3. $MnSO_{4(р)} \xrightarrow{\text{электролиз}} Mn_{(чистый)}$

Re

$$2NH_4ReO_{4(Т)} + 4H_{2(г)} \overset{t}{=} 2Re_{(Т)} + N_{2(г)} + 8H_2O_{(г)}$$

Mn с кислотами



Re с кислотами

$$3Re+7HNO_3 \xrightarrow{30\%} 3HReO_4+7NO+2H_2O$$

средней
концентр.

$$Re+HNO_{3(конц.)} \neq$$

$$2Re+7H_2O_2 = 2HReO_4+6H_2O$$

взаимодействие с МОН

Mn, Tc, Re – не взм. с растворами МОН

Mn, Tc, Re – взм. с расплавами МОН !!!

$$2Mn + 4KOH + 3O_2 \xrightarrow{t} 2K_2MnO_4 + 2H_2O_{(г)}\uparrow$$

расплав

$KReO_4$

Tc

$$2Re + 2KOH + 7KNO_3 \xrightarrow{t} 2KReO_4 + 7KNO_2 + H_2O_{(г)}\uparrow$$

Tc

K_2MnO_4

Mn с простыми веществами

$$Mn + N_2 \xrightarrow{1200^\circ C} Mn_3N_2$$

$$Mn + S_{(ж)} \rightarrow MnS$$

$$Mn + Г_2 \rightarrow MnГ_2 \ (MnF_4)$$

$$Mn + O_2 \xrightarrow{<500^\circ C} MnO_2$$

$$Mn + O_2 \xrightarrow{>500^\circ C} Mn_2O_3$$

Re с простыми веществами

$$\mathbf{Re}\ (\mathbf{Tc}) + \xrightarrow[t^\circ]{\Gamma_2}$$

- $\xrightarrow{F_2}$ $\mathbf{Re^{+VI}F_6}$
- $\xrightarrow{Cl_2}$ $\mathbf{Re_3{}^{+III}Cl_9}$
- $\xrightarrow{I_2}$ $\mathbf{(Re^{+II}I_2)_n}$

$$Re + O_2 \xrightarrow{>400} Re_2{}^{+VII}O_7$$

$$Re + S \xrightarrow{>400} Re^{+IV}S_2$$

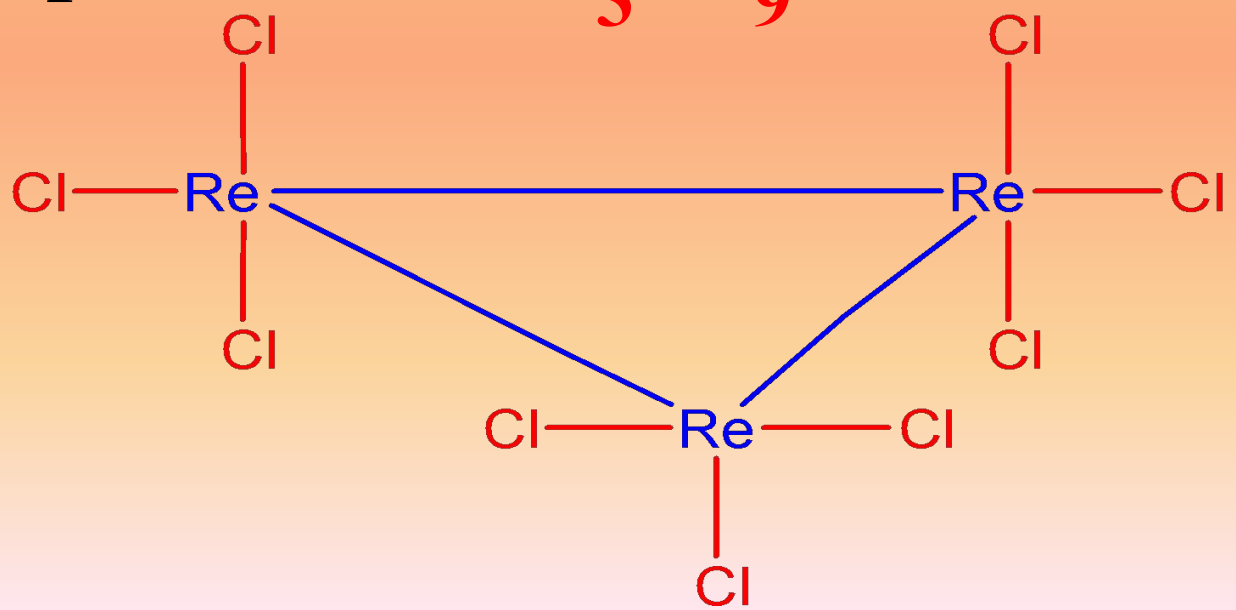
Комплексы, кластеры

В отличии от всех d – элементов Mn, Tc, Re – образуют мало К.С.

Mn – аква комп.

Tc, Re – нет

Mn, Tc, Re в низших С.О. образуют кластеры типа: Re_3Cl_9



Степень Окисления « 0 »

$$[(CO)_5Mn - Mn(CO)_5]^0$$

H_2, P, t

$$H[Mn(CO)_5]$$

Cl_2

$$[Mn^{+I}(CO)_5Cl]^0$$

хлоропентакарбонил-марганец(I)

Кислородные соединения Mn

С. О.	Mn
II	$MnO_{1\div1.13}$ серозел., полупроводн. $Mn(OH)_2$
III	$(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4$
	амфот., преобл. Mn_2O_3-основн. $MnO(OH)$
IV	MnO_2 – амфот.
V	MnO_4^{3-} синий
VI	MnO_4^{2-} зелен.
VII	Mn_2O_7 –кисл. неуст. $HMnO_4$(20%) сильн. кислота

Tc, Re

с.о.	Tc, Re
II	———
III	———
IV	MO_2 $M(OH)_4$ } амфот.
V	———
VI	MO_3
VII	M_2O_7 – уст. HMO_4(40%) слаб. кислота

Особенности химии Mn

1. Mn – активный металл (φ^0=-1,19В)
2. Устойчивые СО: +II и +IV
3. $\overset{+II}{Mn}$ подобен Mg: не амфотерный гидроксид растворяется $NH_4^+{}_{(р)}$
4. С увеличением СО усиливаются кислотные свойства
5. С увеличением СО усиливаются окислительные свойства.

Mn(II)

MnO – основной оксид

нестехиометрич., полупроводник

$Mn(OH)_2$-бело-розовый, основной

ПР=2,7·10^{-13}, на воздухе постепенно окисляется

$$4Mn(OH)_2+O_2=4MnO(OH)+2H_2O \xrightarrow{[O_2]} MnO_2$$

в водных растворах: $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ Кк=~10^{-11}

очень слабая кислота!!!

высокоспиновый комплекс

$$Mn^{2+}_{(p)}+H^+ \xrightarrow[KBiO_3]{PbO_2,S_2O_6(O_2)^{2-}} MnO_4^-$$

$$\varphi^0_{MnO_4^-/Mn^{2+},H^+}=+1,53B$$

$Mn(OH)_2$, MnS

$$Mn(OH)_2 + 2NH_4^+ \square Mn^{2+}_{(p)} + 2NH_3 \cdot H_2O$$

MnS не осаждается H_2S!

ПР= $\sim 10^{-13}$ $Mn^{2+} + H_2S \neq$

но

$$Mn^{2+} + S^{2-} = MnS$$

$$MnS + 2H^+ = H_2S + Mn^{2+}$$

MnS неустойчив на воздухе:

$$2MnS + O_2 + 2H_2O = 2MnO(OH) + H_2S + S$$

$$\downarrow [O_2]$$

$$MnO_2$$

$$MnCO_3,\ MnSO_4,\ [Mn(H_2O)_6]^{2+}$$

$$MnCO_3 \xrightarrow[N_2]{t} MnO + CO_2$$

$$MnO + 2H_3O^+ + 3H_2O = [Mn(H_2O)_6]^{2+}$$

$$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + 2OH^- = Mn(OH)_2$$

$$NH_3 \cdot H_2O$$

$$2MnSO_4 + 8HNO_3 + 5PbO_2 = 2HMnO_4 + Pb(HSO_4)_2 + 2H_2O + 4Pb(NO_3)_2$$

$$2MnSO_4 + 16HNO_3 + 5NaBiO_3 = 5Bi(NO_3)_3 + NaNO_3 + 2Na_2SO_4 + \\ + 2HMnO_4 + 7H_2O$$

$$2MnSO_4 + 8H_2O + 5K_2S_2O_8 = 2HMnO_4 + 5K_2SO_4 + 7H_2O$$

Mn(III)

Mn_2O_3, $MnO(OH)$, MnF_3, $Mn_2(SO_4)_3$

Mn_2O_3: $2MnO(OH) \overset{t}{=} Mn_2O_3 + H_2O$

$[Mn(H_2O)_6]^{3+}$ в водном растворе неустойчив

гидролиз:

$$[Mn(H_2O)_6]^{3+} \square MnO(OH) + H_2O + 3H_3O^+$$

$Mn_2(SO_4)_3$ устойчив в присутствии H_2SO_4

Mn^{+III} диспропорционирует в Mn^{+II} и Mn^{+IV}

$$Mn^{3+}_{(p)} + 2H_2O = MnO_2 + Mn^{2+} + 4H^+$$

$$\varphi^0_{Mn^{3+}/Mn^{2+}} = +1{,}499\,B$$

$$\varphi^0_{MnO_2/Mn^{3+}} = +0{,}95\,B$$

$\Delta\varphi^0 > 0$ ⟶

Получение $Mn_2(SO_4)_3$, химич. свойства MnO(OH)

$$2MnO(OH)+3H_2SO_{4\,\text{конц.}} = Mn_2(SO_4)_3+4H_2O$$

Mn^{+III}-окислитель!

$$2MnO(OH)+6HCl_{\text{конц.}} = 2MnCl_2+Cl_2+4H_2O$$

+1e

$$2MnO(OH)+H_2SO_{4(\text{разб})}=MnO_{2(\text{т})}+MnSO_4+2H_2O$$

-1e

диспропорционирование!

Оксид Mn(III), соли

$$2Mn_2O_3 + 4H_2SO_{4(к)} \xrightarrow{t} 4MnSO_4 + 4H_2O + O_2$$

ок. HF MnF_3

$$2Mn_2O_3 + 8HNO_{3(к)} \xrightarrow{t} 4Mn(NO_3)_2 + 4H_2O + O_2$$

ок.

солей мало: $MnPO_4$, MnF_3, $Mn_2(SO_4)_3$

подвергаются необратимому гидролизу

$$MnF_3 + H_2O = MnO(OH) + 3HF$$

Mn(IV), MnO_2

1. Очень устойчив, не реагирует с H_3O^+, OH^-
   ΔG^0_{298}=-465 кДж/моль

2. окислитель: $\phi^0_{MnO_2/Mn^{2+}(H^+)} = +1{,}24В$

3. слабый в-тель: $\phi^0_{MnO_4^{2-}/MnO_2(OH^-)} = +0{,}65В$

4. катализатор

$$MnO_{2(т)} + 4HCl_{(к)} = MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

ок.

$$2MnO_{2(т)} + 2H_2SO_{4(к)} = 2MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$$

ок.

$$MnO_{2(т)} + H_2O_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + O_2 + 2H_2O$$

ок.

$$MnO_2 + KNO_3 \overset{+2KOH}{=} K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$$

вс.

$$3MnO_2 \overset{t}{\square} (Mn_2^{III}Mn^{II})O_4 + O_2\square$$

$$2H_2O_2 \underset{(кат.)}{\overset{MnO_2}{\square}} 2H_2O + O_2$$

$Mn^{IV} \longrightarrow$ мало соединений растворимых – нет!

Mn(VI)

1. Соединений очень мало

2. Устойч. тв. K_2MnO_4

3. В р-ре – устойчив в сильнощелочной среде при подкислении - диспропорционирует

pH<7 – быстро pH=7 – медленно

$$3K_2MnO_4+4CO_2+2H_2O=MnO_2+2KMnO_4+4KHCO_3$$

1 $MnO_4^{2-}+2H_2O+2e=MnO_2+4OH^-$

2 $MnO_4^{2-}-e=MnO_4^-$

$$\varphi^0_{MnO_4^{2-}/MnO_2,OH^-}=+0,65B$$

$$\varphi^0_{MnO_4^{2-}/MnO_4^-}=+0,558B$$

$$\varphi^0_{MnO_4^{2-}/MnO_2,H^+}=+2,26B$$

4. Восстановительные св-ва:

$$2MnO_4^{2-}+Cl_2=2MnO_4^{-}+2Cl^{-}$$

5. Окислительные св-ва

$$\mathbf{H_2O+MnO_4^{2-}+C_2H_5OH = MnO_2^{+}+CH_3CHO+2H_2O+2OH^{-}}$$

1 | $MnO_4^{2-}+2H_2O+2e=MnO_2+4OH^{-}$

2 | $C_2H_5OH-2e = CH_3CHO+2H^{+}$

Mn(VII)

Mn_2O_7; $HMnO_4$; $KMnO_4$

$$4KMnO_4 \xrightarrow[2H_2SO_{4(к)}]{охл.} 2Mn_2O_{7(ж)} + 2K_2SO_4 + 2H_2O$$

т.-зел.

$$2Mn_2O_7 \xrightarrow[взрыв]{50^oC} 4MnO_2 + 3O_2$$

$HMnO_4$ – сильная кислота

максим. концентрация в р-ре – 20%

$KMnO_4$

устойчив в кислотной среде

$KMnO_4 + H_2O$ □ $MnO_{2(T)} + KOH + O_2$

$KMnO_4 + OH^-_{(изб.)}$ □ $K_2MnO_4 + O_2$

MnO_4^- **pH<7** $MnO_4^- + 5e + 8H^+ = Mn^{2+} + 4H_2O$

$\varphi^0 = +1.53B$

pH>7 $MnO_4^- + e = MnO_4^{2-}$

$\varphi^0 = +0.56B$

pH≈7 $MnO_4^- + 3e + 2H_2O = MnO_2 + 4OH^-$

(OH^-) □ $\varphi^0 = +0.59B$

(H^+) □ $\varphi^0 = +1.69B$

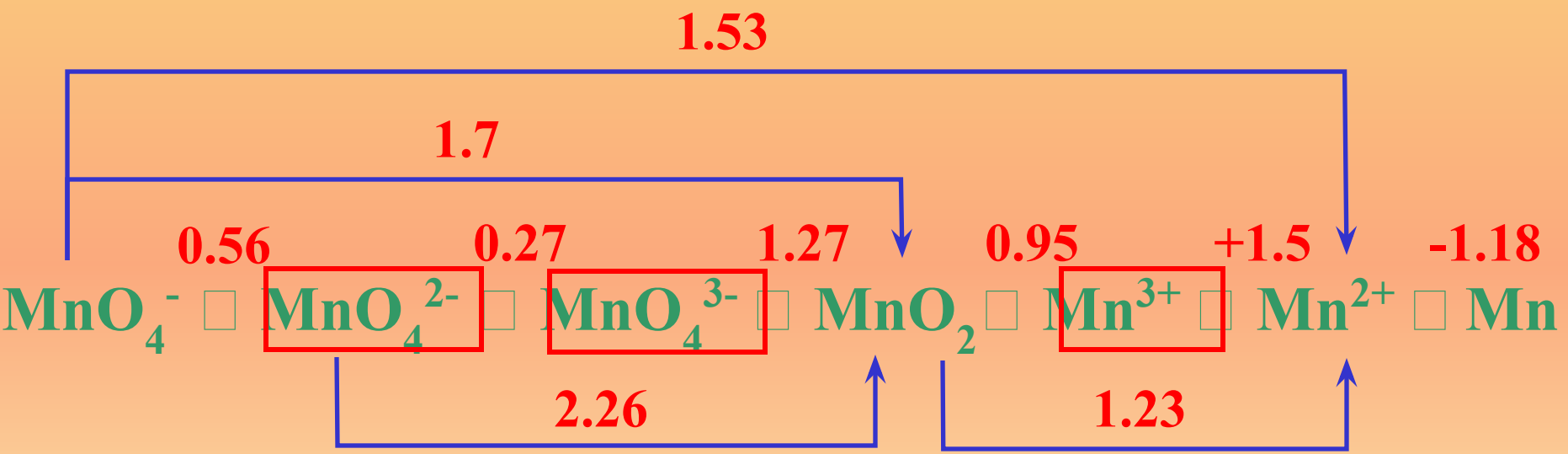
Степени Окисления

Mn		Tc, Re
-I, 0, +I в произв. карбонильных комплексов		—
+II	увеличивается ковалентный характер хим. связей	—
+III наиб. уст.		—
+IV уст.		неуст.
+V неуст.		—
+VI неуст.		неуст.
+VIII сильн. окисл.		уст.

диаграммы Латимера

VII VI V IV III II 0

$[H_3O^+]$



VII VI V IV III II 0

$[OH]^-$

0.34

0.5

0.56 0.27 0.96 0.15 -0.25 -1.56

MnO_4^- → MnO_4^{2-} → MnO_4^{3-} → MnO_2 → Mn_2O_3 → $Mn(OH)_2$ → Mn

0.62 -0.05