

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

Сорокина О.В.

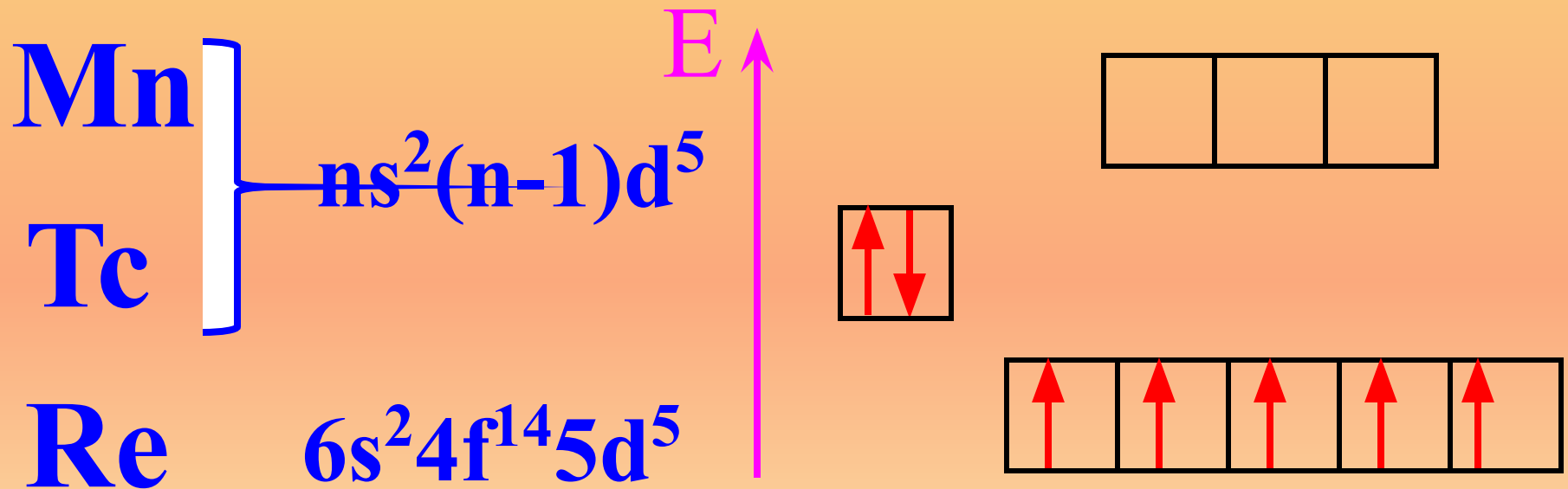
**ВСПОМОГАТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ ПО
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

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



C.O. II÷VII

ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

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

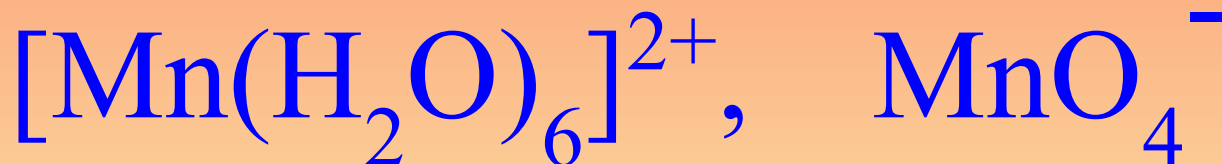
потенциал ионизации

ОБЩИЕ СВОЙСТВА

к.ч. 4, 6 (Mn)

Mn: катионы, анионы

Tc, Re – только анионы



Tc, Re не образ. аквакатионов, только

оксокомплексы MO_4^{n-}

В ПРИРОДЕ

14. Mn – 0.09%

Tc

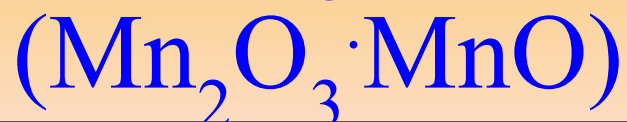
81. Re – $1 \cdot 10^{-7}\%$

Руды:

пирролюзит



гаусманит



Руды Cu, Mo

СВОИХ

минералов нет

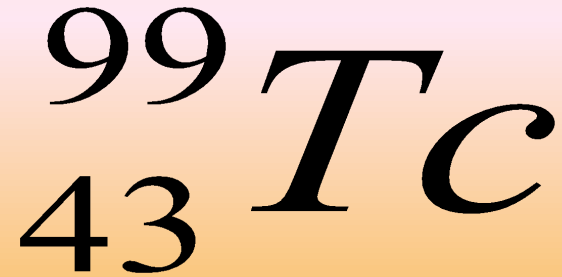
(рассеянный

ЭЛ-Т)

ПРИМЕНЕНИЕ

Tc – радиоактивный
элемент

$$\tau_{1/2} = 2,12 \cdot 10^5 \text{ лет}$$



Получают из радиоактивных отходов атомной энергетики.

Сейчас Tc_(искусств.) больше, чем Re

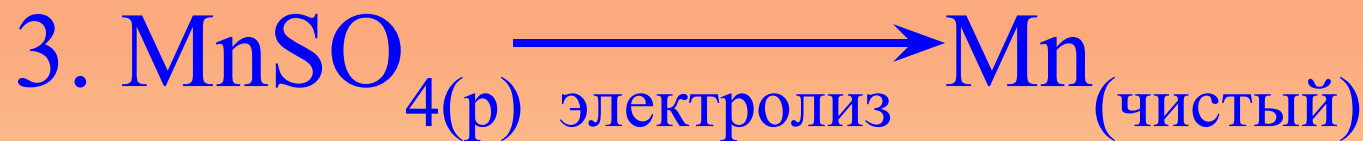
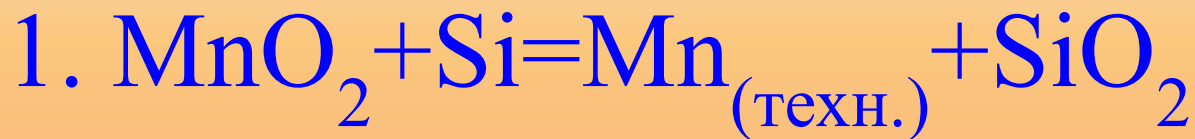
Mn – в сталях, электрохимии

Tc – медицина

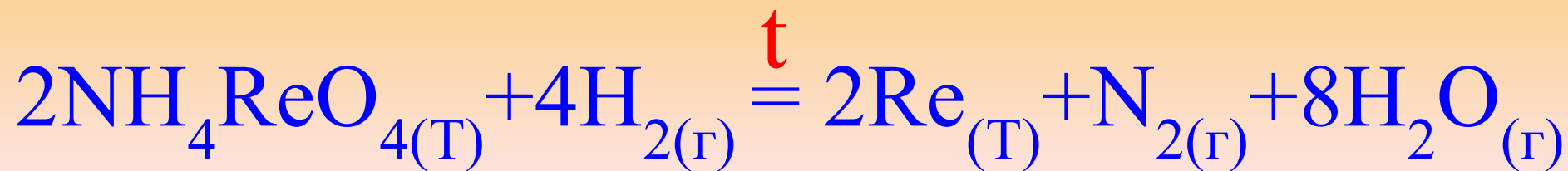
Re – катализатор (нефтяная промышл.)

ПОЛУЧЕНИЕ

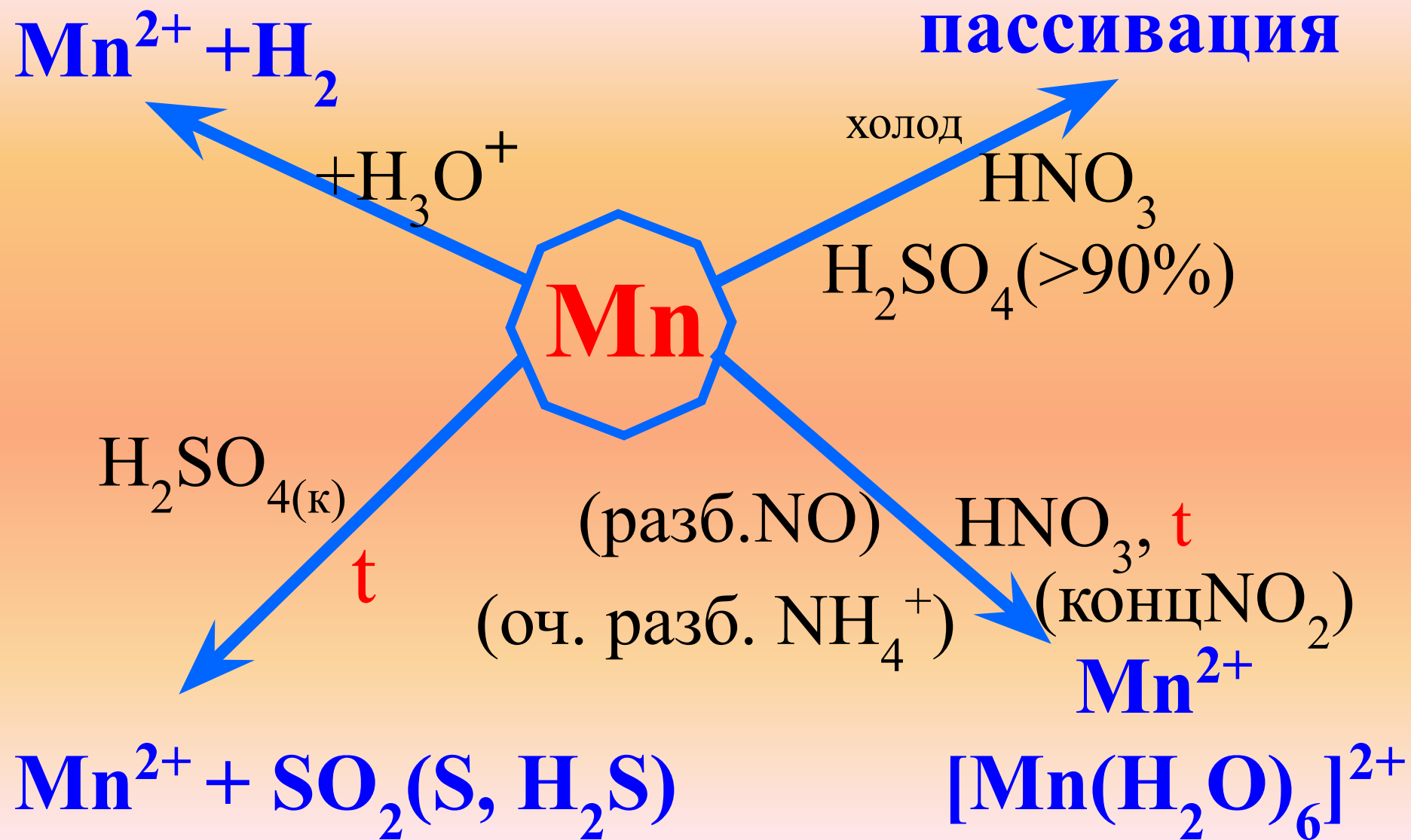
Mn



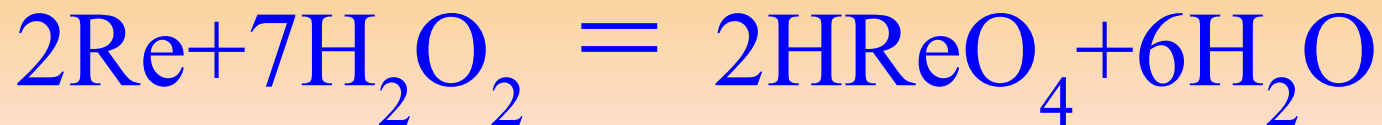
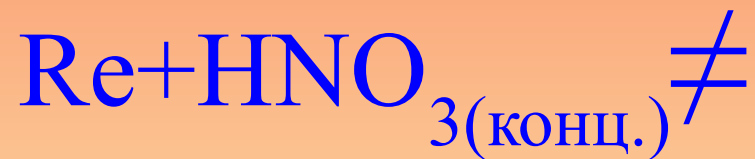
Re



Mn с кислотами



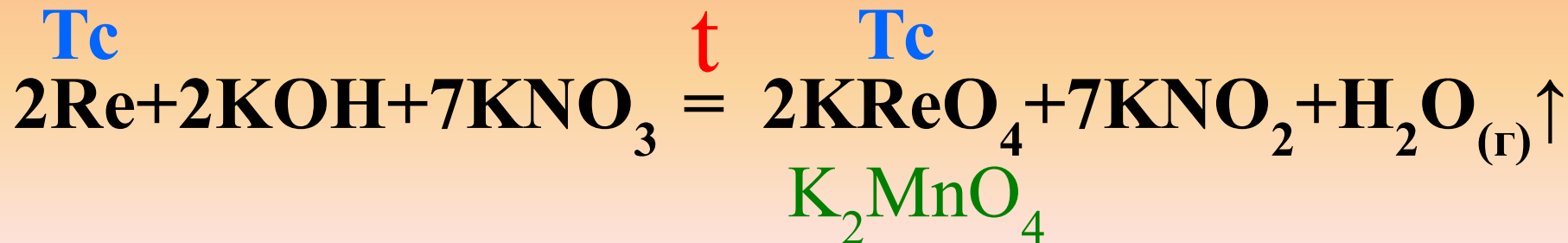
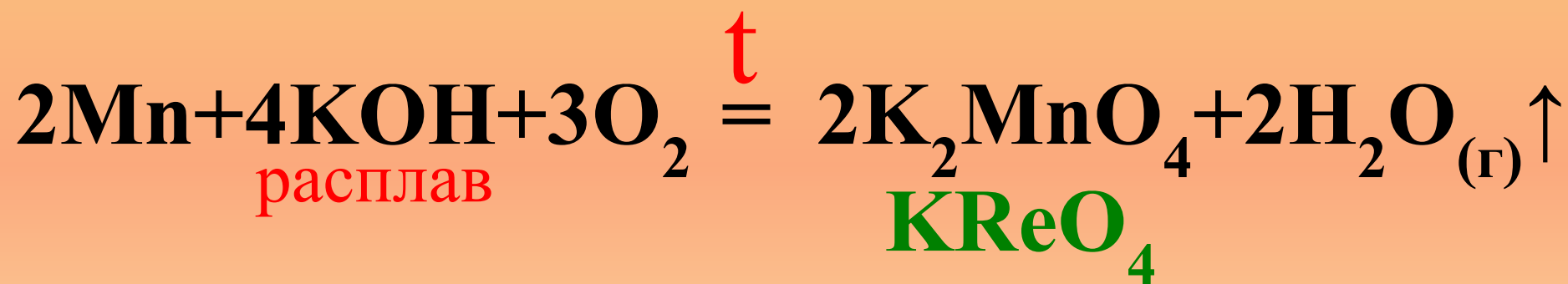
Re с кислотами



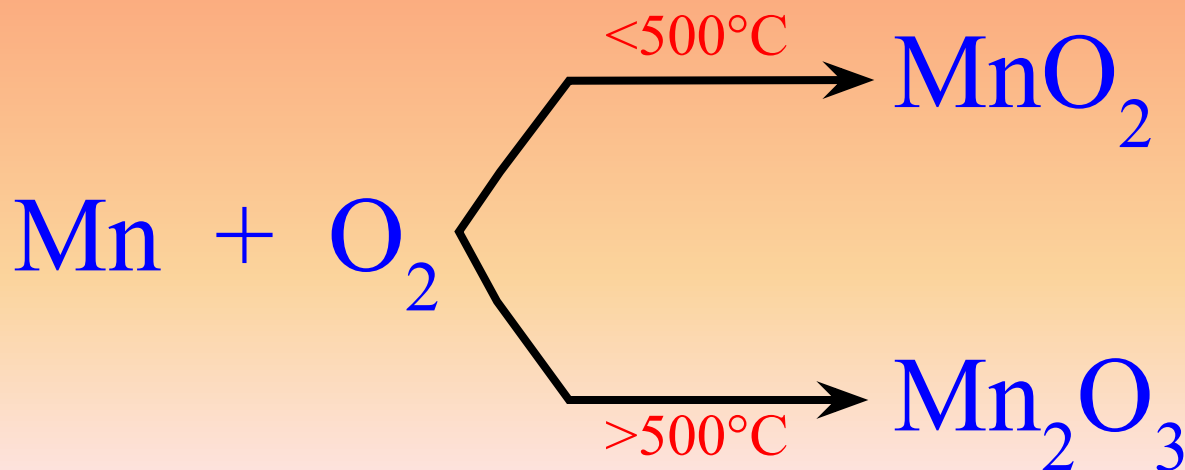
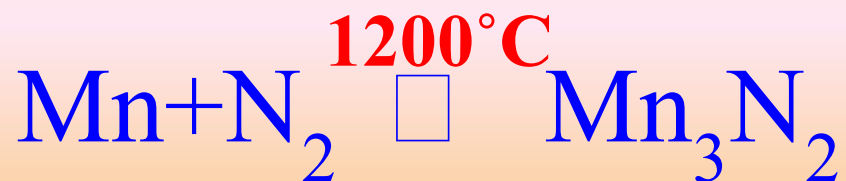
взаимодействие с МОН

Мп, Тс, Ре – не взм. с растворами МОН

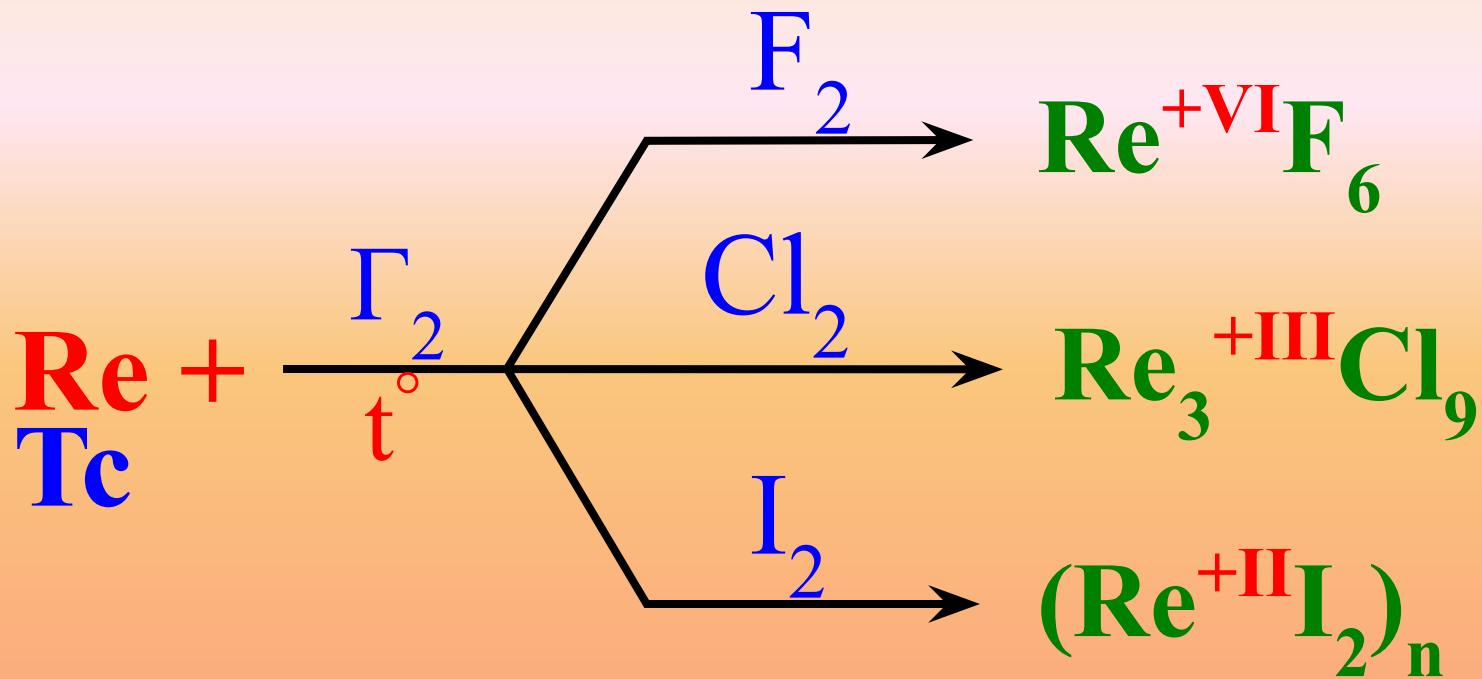
Мп, Тс, Ре – взм. с расплавами МОН !!!



Mn с простыми веществами



Re с простыми веществами



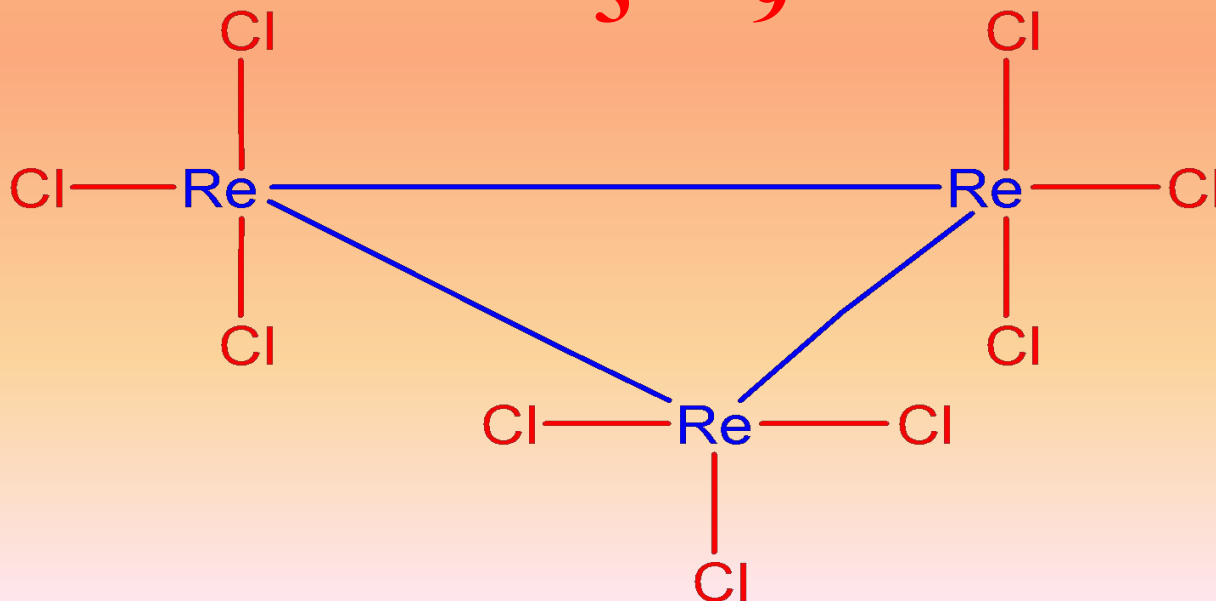
Комплексы, кластеры

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

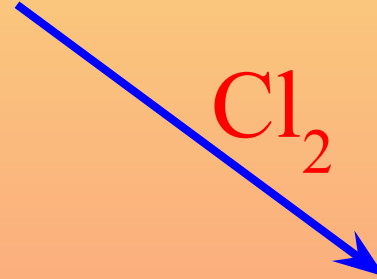
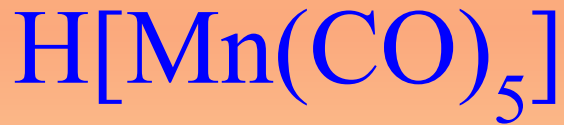
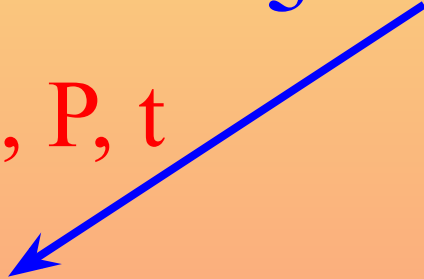
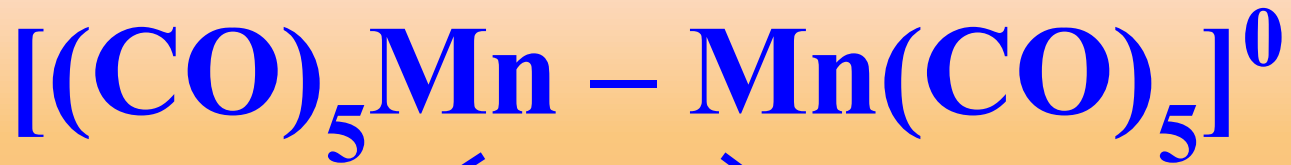
Mn – аква комп.

Tc, Re – нет

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



Степень Окисления « 0 »



хлоропентакарбонил-
марганец(I)

Кислородные соединения Mn

С. О.	Mn
II	$\text{MnO}_{1\div 1.13}$ серозел., полупроводн. $\text{Mn}(\text{OH})_2$
III	$(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}})\text{O}_4$ амфот., преобл. Mn_2O_3 -основн. $\text{MnO}(\text{OH})$
IV	MnO_2 – амфот.
V	MnO_4^{3-} синий
VI	MnO_4^{2-} зелен.
VII	Mn_2O_7 –кисл. неуст. $\text{HMnO}_4(20\%)$ сильн. кислота

Tc, Re

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

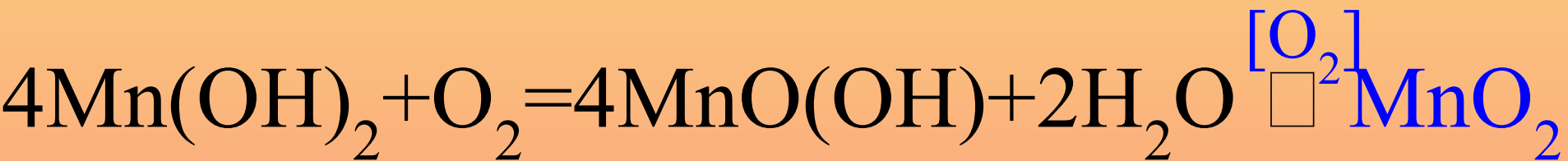
Особенности химии Mn

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

MnO – **Mn(II)** – **основной оксид**
 нестехиометрич., полупроводник

Mn(OH)₂ – **бело-розовый, основной**

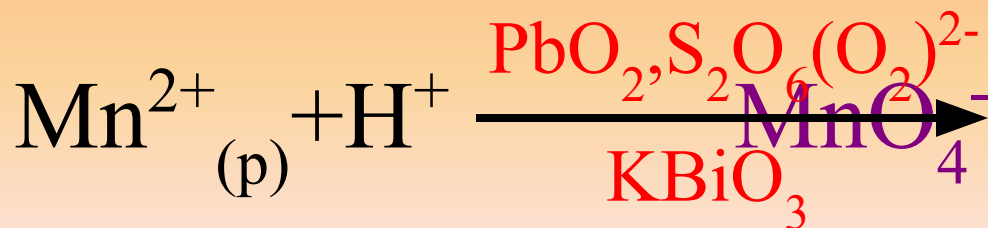
ПР=2,7·10⁻¹³, **на воздухе постепенно окисляется**



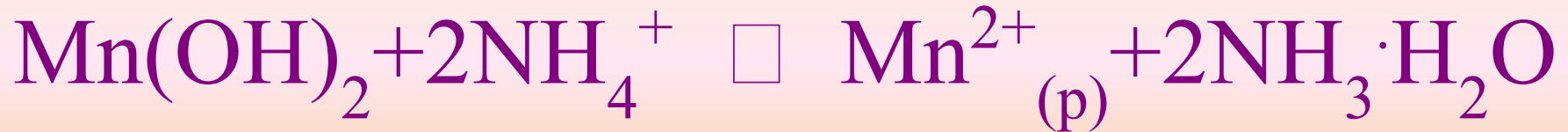
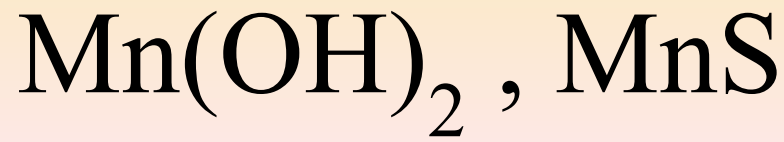
в водных растворах: [Mn(H₂O)₆]²⁺ Кк=~10⁻¹¹

очень слабая кислота!!!

высокоспиновый комплекс



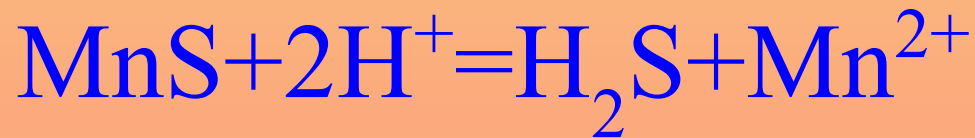
$$\varphi^0_{\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}, \text{H}^+} = +1,53\text{V}$$



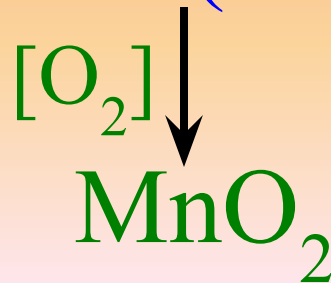
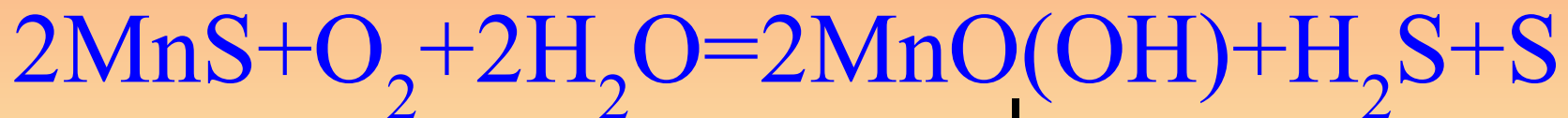
MnS не осаждается H₂S!

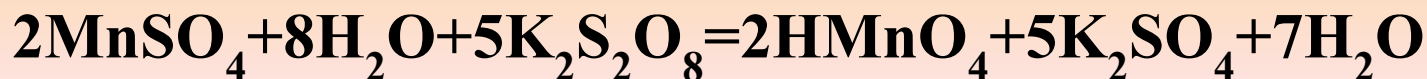
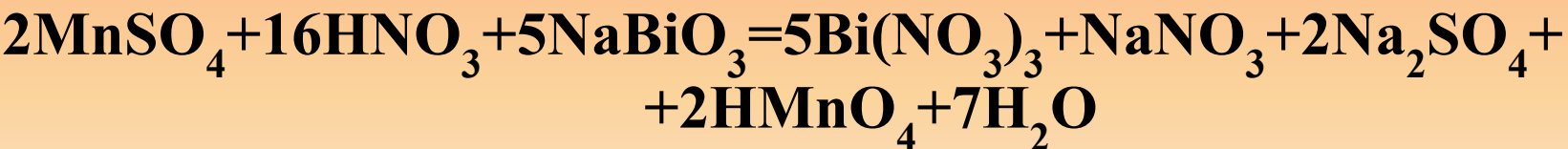
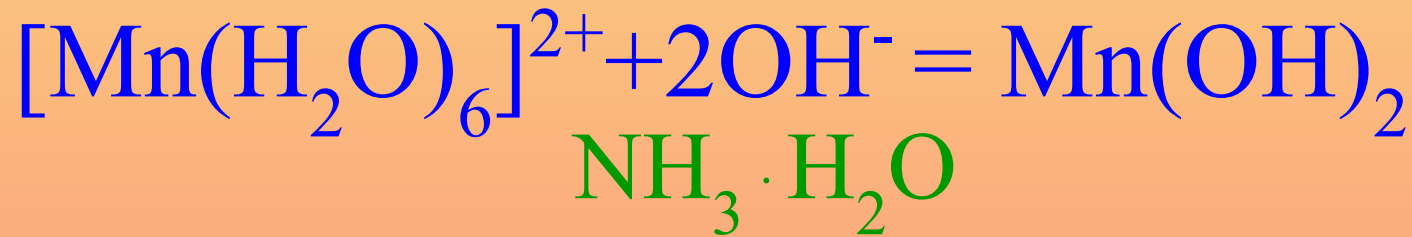
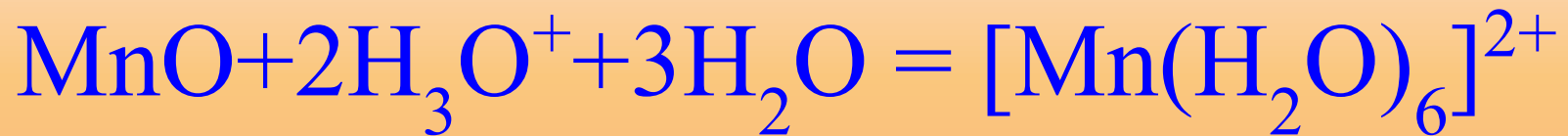
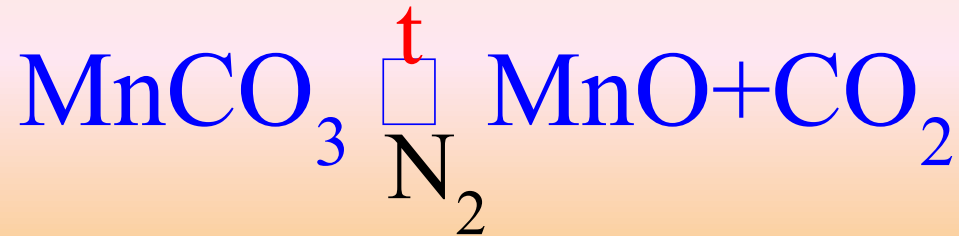
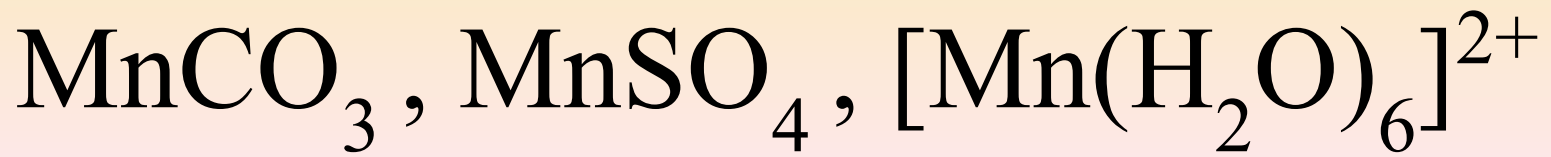


НО



MnS неустойчив на воздухе:





Mn(III)



$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водном растворе неустойчив

гидролиз:



$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ устойчив в присутствии H_2SO_4

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

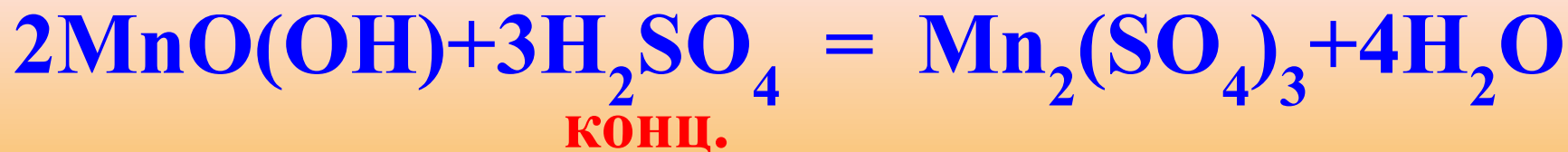


$$\varphi^0_{\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}} = +1,499\text{В}$$

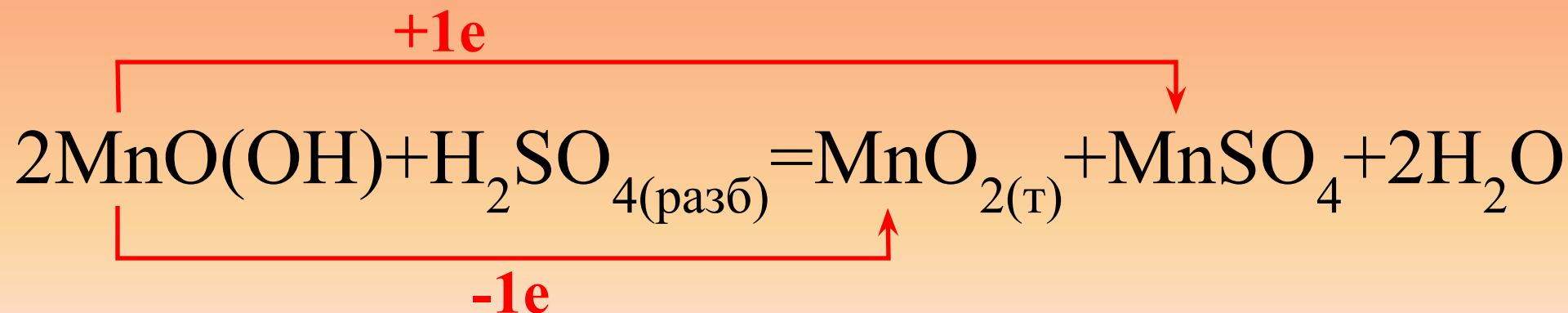
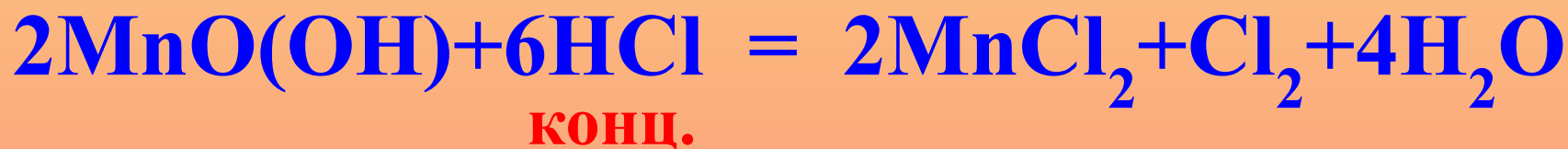
$$\varphi^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}} = +0,95\text{В}$$



Получение $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, химич. свойства $\text{MnO}(\text{OH})$

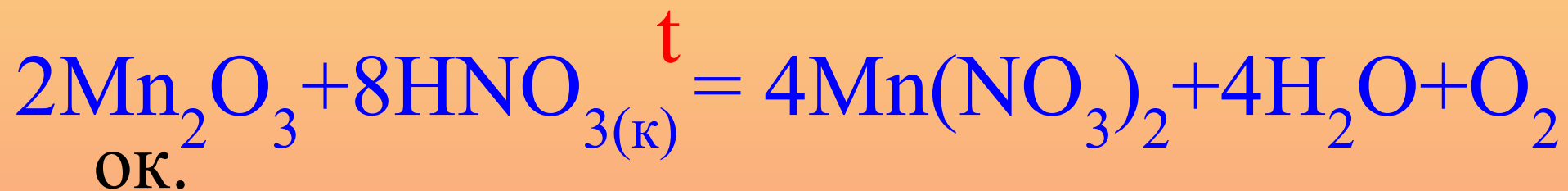
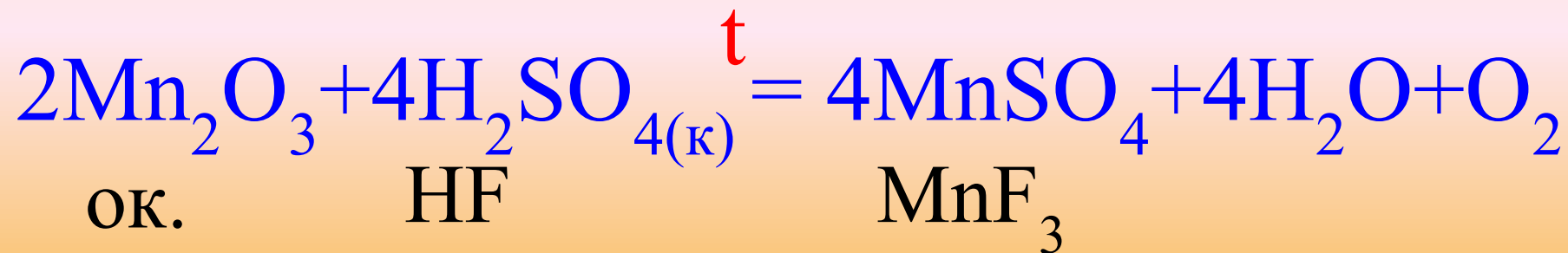


$\text{Mn}^{+\text{III}}$ -окислитель!



диспропорционирование!

Оксид Mn(III), соли



солей мало: MnPO_4 , MnF_3 , $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$

подвергаются **необратимому** гидролизу



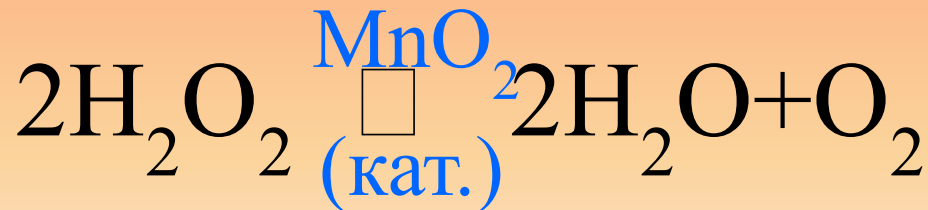
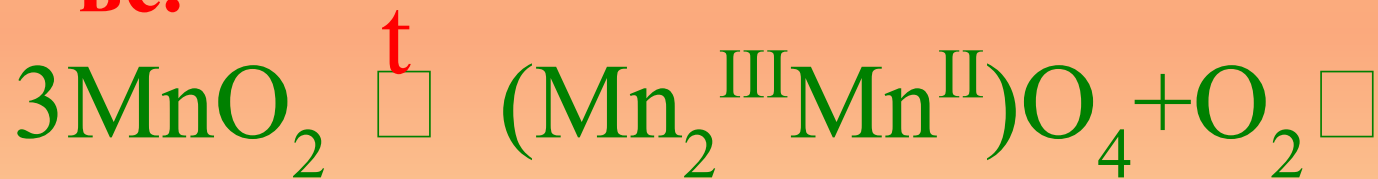
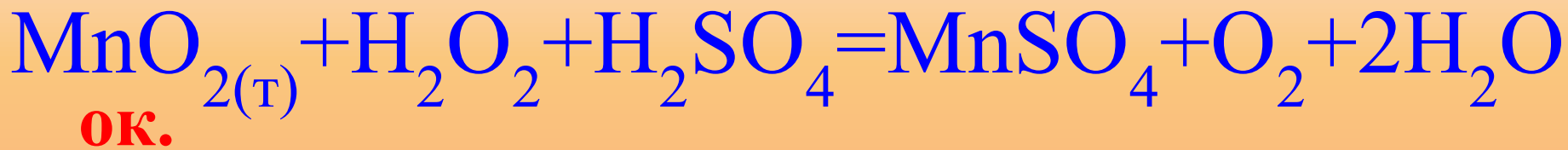
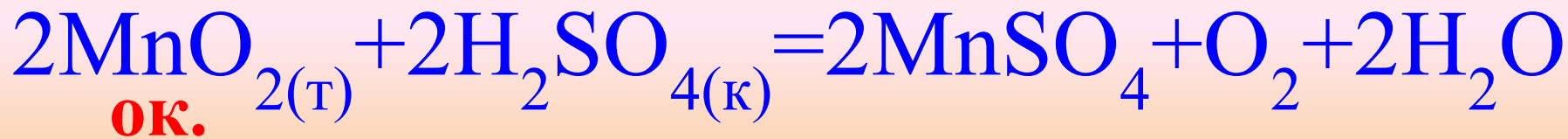
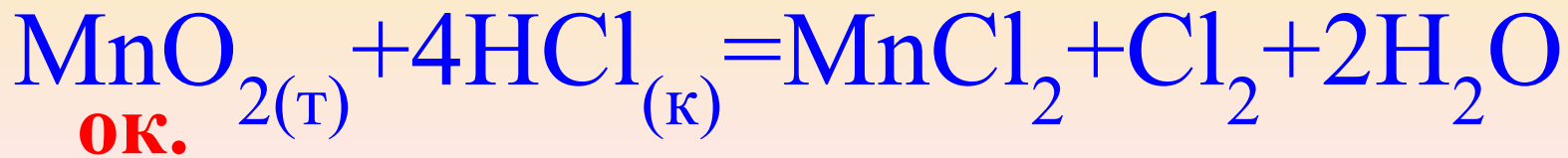
Mn(IV), MnO₂

1. Очень устойчив, не реагирует с H₃O⁺, OH⁻
 $\Delta G^0_{298} = -465$ кДж/моль

2. окислитель: $\phi^0_{\text{MnO}_2/\text{Mn}^{2+}(\text{H}^+)} = +1,24\text{В}$

3. слабый в-тель: $\phi^0_{\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2(\text{OH}^-)} = +0,65\text{В}$

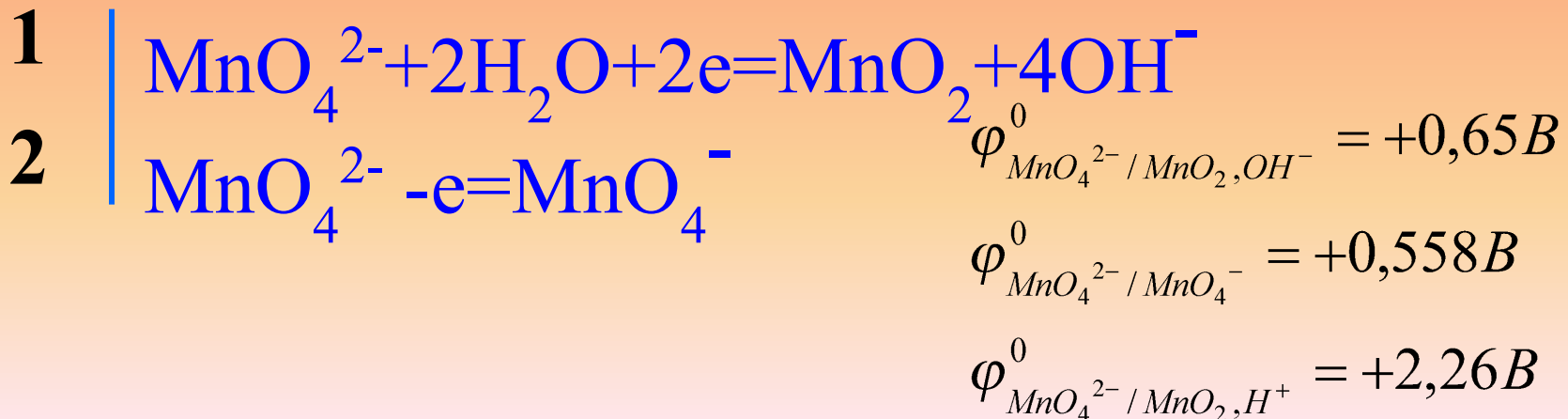
4. катализатор



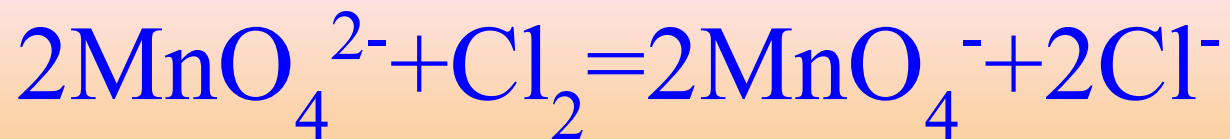
$\text{Mn}^{\text{IV}} \longrightarrow$ мало соединений
растворимых – нет!

Mn(VI)

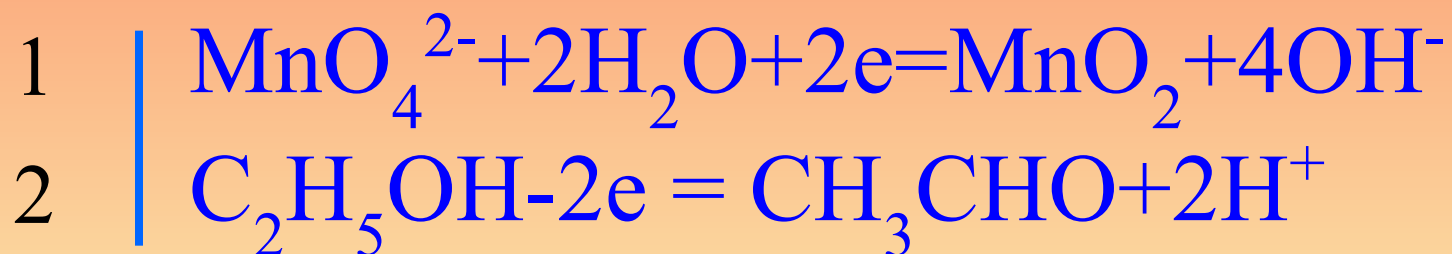
1. Соединений очень мало
2. Устойч. тв. K_2MnO_4
3. В р-ре – устойчив в сильнощелочной среде при подкислении - **диспропорционирует**
 $pH < 7$ – быстро $pH = 7$ – медленно



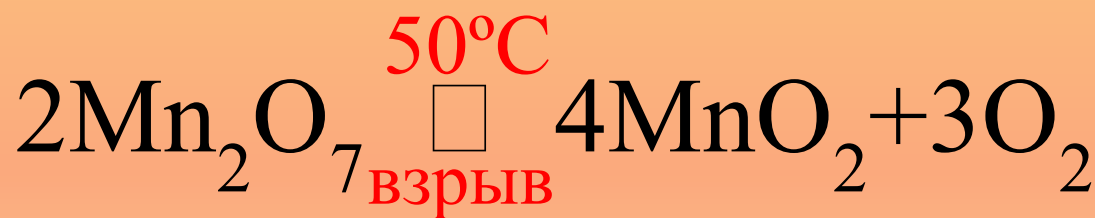
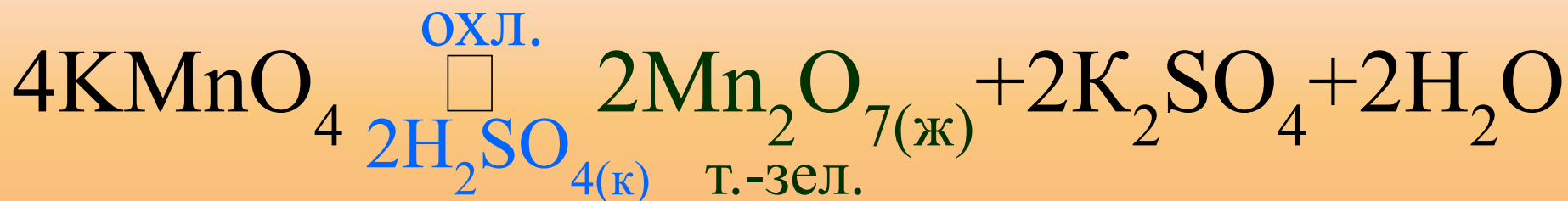
4. Восстановительные св-ва:



5. Окислительные св-ва



Mn(VII)

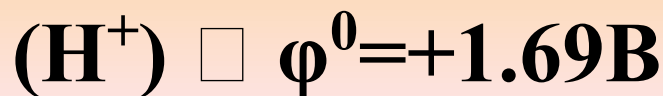
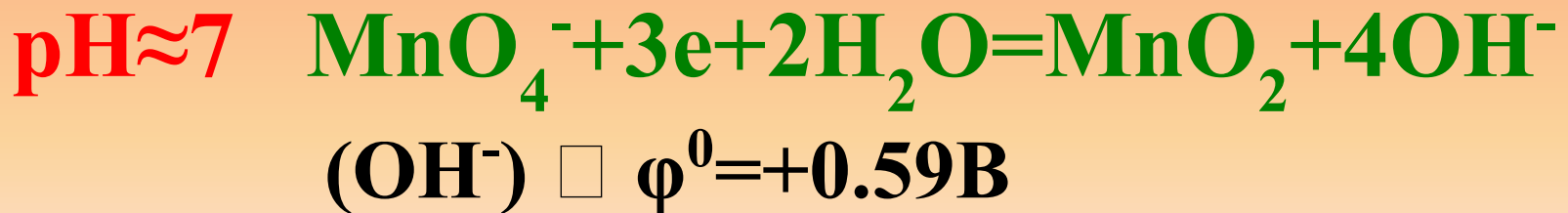
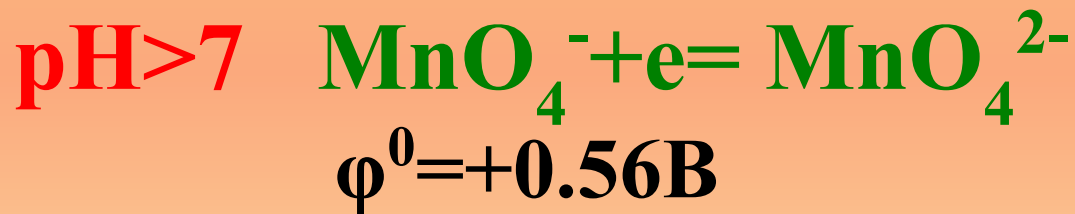
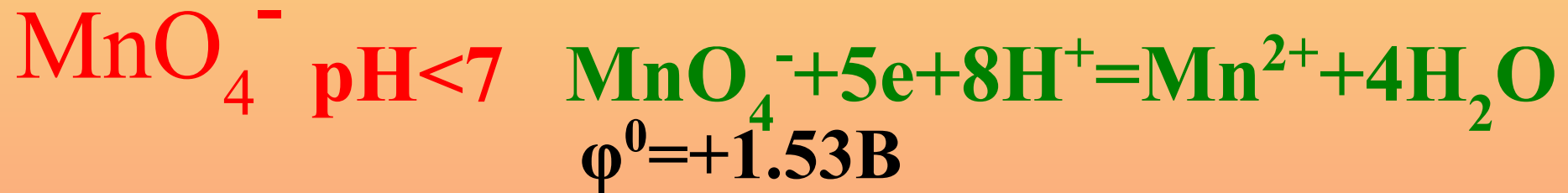
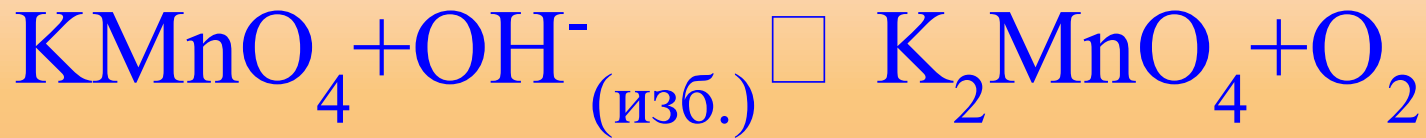


HMnO_4 – сильная кислота

максим. концентрация в р-ре – 20%



устойчив в кислотной среде

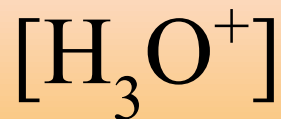


Степени Окисления

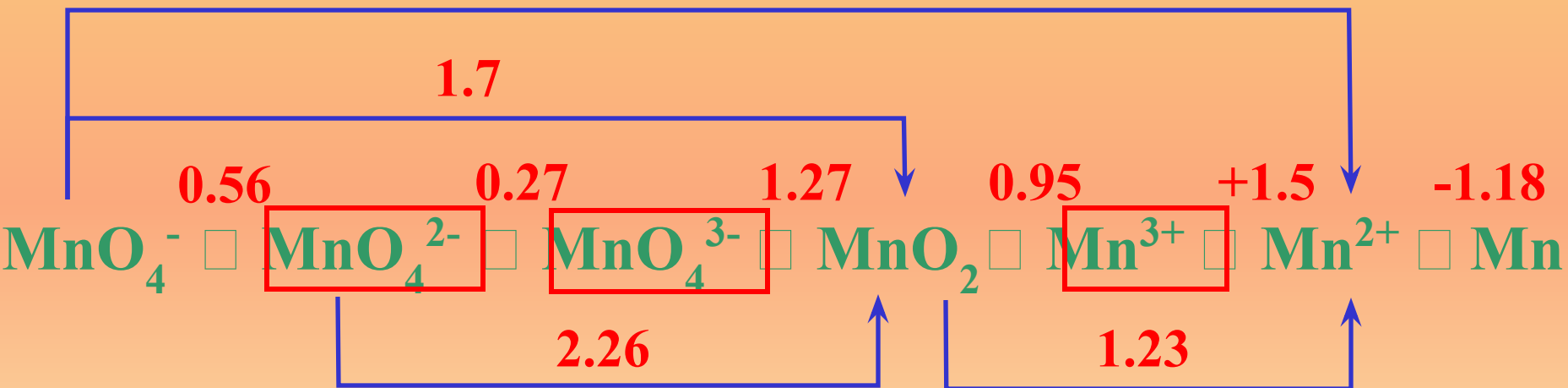
Mn		Tc, Re
-I, 0, +I в произв. карбонильных комплексов		—
+II	 увеличивается ковалентный характер хим. связей	—
+III наиб. уст.		—
+IV уст.		неуст.
+V неуст.		—
+VI неуст.		неуст.
+VII сильн. окисл.		уст.

диаграммы Латимера

VII VI V IV III II 0



1.53



VII VI V IV III II 0

$[\text{OH}]^-$

0.34

