

Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«БУРЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени Доржи Банзарова»

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

Кафедра неорганической и органической химии

Е. Г. Хайкина

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Химия марганца, технеция, рения

Рекомендовано
учебно-методическим советом БГУ
в качестве учебного пособия
для студентов бакалавриата
(направление подготовки 04.03.01 Химия)

Улан-Удэ
Издательство БНЦ СО РАН
2020

УДК 546.71
ББК 24.12
Х 154

Утверждено к печати редакционно-издательским советом
Бурятского государственного университета

Редакторы
В. И. Луцый
доктор химических наук, профессор
С. Ц. Ханхасаева
доктор химических наук, профессор

Хайкина Е. Г.
Х 154 **Неорганическая химия. Химия марганца, технеция, рения:**
учебное пособие. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2020. – 78 с.

DOI 10.31554/978-5-7925-0596-4-2020-3-76
ISBN 978-5-7925-0596-4

Настоящее пособие содержит иллюстративные материалы к разделу «Химия марганца, технеция, рения» лекционного курса по неорганической химии, читаемого автором студентам первого курса химического факультета Бурятского государственного университета. Оно включает общую характеристику рассматриваемых элементов, строение и свойства простых веществ, бинарных и сложных соединений марганца, технеция и рения. Особое внимание удалено кислородсодержащим соединениям этих элементов. Значительное место в пособии занимают вопросы, касающиеся принципиальных аспектов химии переходных металлов, сопоставление кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в зависимости от степени окисления и природы переходного элемента.

Пособие предназначено для студентов первого курса химических факультетов классических университетов, обучающихся по направлению подготовки 04.03.01 Химия. Оно может быть также полезно студентам старших курсов этих университетов, выбравших профиль подготовки «Неорганическая химия и химия координационных соединений» или магистерскую программу «Неорганическая химия», студентам химических специальностей других высших учебных заведений, аспирантам и преподавателям.

УДК 546.71
ББК 24.12

ISBN 978-5-7925-0596-4

© Е.Г. Хайкина, 2020
© Бурятский госуниверситет, 2020
© Изд-во БНЦ СО РАН, 2020

Настоящая книга представляет собой учебное пособие по дисциплине «Неорганическая химия», относящейся к базовой части блока химических дисциплин в структуре образовательной программы направления 04.03.01 Химия. Оно подготовлено в соответствии с требованиями Федерального государственного образовательного стандарта высшего образования и предназначено для студентов первого курса химических факультетов классических университетов.

Цель освоения указанной дисциплины – формирование у студентов химического мировоззрения, овладение ими теоретическими основами неорганической химии, приобретение знаний и навыков практической работы с химическими веществами.

В результате освоения дисциплины «Неорганическая химия» обучающийся должен:

знать:

- теоретические основы неорганической химии, включающие строение атома, Периодический закон Д.И. Менделеева, модели химической связи неорганических соединений, основные свойства химических элементов и их соединений и закономерности в изменении этих свойств, методы получения неорганических веществ из природных объектов, базовые представления химической термодинамики, кинетики, химического равновесия, кислотно-основных и окислительно-восстановительных процессов;

уметь:

- использовать теоретические модели для обоснования строения и реакционной способности неорганических соединений;
- использовать фундаментальные знания неорганической химии в области смежных дисциплин;

владеть:

- методами синтеза и исследования неорганических веществ;
- навыками описания свойств веществ на основе закономерностей, вытекающих из Периодического закона и Периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева.

Пособие содержит иллюстративные материалы к разделу **«Химия марганца, технеция, рения»** лекционного курса по неорганической химии, читаемого автором студентам химического факультета Бурятского государственного университета. Оно включает общую характеристику рассматриваемых элементов, строение и свойства простых веществ, бинарных и сложных соединений марганца, технеция и рения. Особое внимание удалено кислородсодержащим соединениям этих элементов.

Значительное место в пособии занимают вопросы, касающиеся принципиальных аспектов химии переходных металлов, сопоставление кислотно-основных и окислительно-восстановительных свойств в зависимости от степени окисления и природы переходного элемента.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА

Период	Ряд	ГРУППЫ ЭЛЕМЕНТОВ								Обозначение элемента	Атомный номер			
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII					
I	1	(H)								H 1,00797 Водород	1 4,0026 Гелий			
II	2	Li 6,939 Литий	Be 9,0122 Бериллий	B 10,811 Бор	C 12,01115 Углерод	N 14,0067 Азот	O 15,9944 Кислород	F 18,984 Фтор	Ne 20,179 Неон	He 4,0026 Гелий	2 10 Неон			
III	3	Na 11 Натрий	Mg 12 Магний	Al 13 Алюминий	Si 14 Кремний	P 15 Фосфор	S 16 Сера	Cl 17 Хлор	Ar 18 Аргон	Li 6,939 Литий	3			
IV	4	K 19 Калий	Ca 20 Кальций	Sc 21 Скандий	Ti 22 Титан	V 23 Банадий	Cr 24 Хром	Mn 25 Марганец	Fe 26 Железо	Co 27 Кобальт	28 Ni Никель			
	5	29 63,546 Cu Медь	30 65,37 Zn Цинк	31 Ga 69,72 Галлий	32 Ge 72,59 Германий	33 As 74,9216 Арсений	34 Se 78,94 Мышьяк	35 Br 79,904 Бром	36 Kr 83,80 Криптон					
V	6	37 Rb 85,47 Рубидий	38 Sr 87,62 Стронций	39 Y 88,905 Иттрий	40 Zr 91,22 Цирконий	41 Nb 92,906 Ниобий	42 Mo 95,94 Молибден	43 Tc [99] Технеций	44 Ru 101,07 Рутений	45 Rh 102,905 Родий	46 Pd 106,4 Палладий			
	7	47 107,868 Ag Серебро	48 Cd 112,40 Кадмий	49 In 114,82 Индий	50 Sn 118,69 Олово	51 Sb 121,75 Сурьма	52 Te 127,60 Теллур	53 I 126,9044 Иод	54 Xe 131,30 Ксенон					
VI	8	55 Cs 132,905 Цезий	56 Ba 137,34 Барий	57 La* 138,91 Лантан	72 Hf 178,49 Гафний	73 Ta 180,948 Тантал	74 W 183,85 Вольфрам	75 Re 186,2 Рений	76 Os 190,2 Осмий	77 Ir 192,2 Иридий	78 Pt 195,09 Платина			
	9	79 196,967 Au Золото	80 200,59 Hg Ртуть	81 Tl 204,37 Таллий	82 Pb 207,19 Свинец	83 Bi 208,980 Висмут	84 Po [210]* Полоний	85 At [210] Астат	86 Rn [222] Радон					
VII	10	Fr 87 Франций	Ra 88 Радий	89 Ac** Актиний	104 Rf [261] Резерфордий	105 Db [262] Дубний	106 Sg [263] Сиборгий	107 Bh [262] Борий	108 Hs [266] Хассий	109 Mt [266] Мейтнерий	110			
Лига нонад**	58 140,12 Ce Церий	59 140,907 Pr Прравеодим	60 144,24 Nd Неодим	61 144,171 Pm Прометий	62 150,35 Sm Самарий	63 151,96 Eu Европий	64 157,25 Gd Гадолиний	65 158,924 Tb Тербий	66 162,50 Dy Дистройий	67 164,930 Ho Гольмий	68 167,26 Er Эрбий	69 168,934 Tm Тулый	70 173,04 Yb Иттербий	71 174,97 Lu Лютгейц
Лига нонад**	90 232,038 Th Торий	91 231 Pa Протактий	92 238,03 U Уран	93 237 Np Нептуний	94 244 Pu Плутоний	95 124,1 Am Америций	96 124,7 Cm Кюрий	97 247 Bk Берклий	98 252 Cf Калифорний	99 254 Es Энтилайтний	100 257 Fm Фермий	101 255 Md Менделевий	102 256 No Нобелий	103 256 Lr Люренский

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА																		
1	1 H водород 1,00797	2	3 Li литий 6,939	4 Be бериллий 9,0122	5 Ca кальций 40,078	6 Sc стронций 87,62	7 Ti иттрий 81,671	8 Cr хром 52,00115	9 Mn магнезий 54,93845	10 Fe железо 55,847	11 Co никель 58,9330	12 Ni никель 58,9330	13 Cu меди 63,546	14 Zn цинк 65,37	15 Ga галлий 69,72	16 Ge германий 72,59	17 As арсений 74,9216	18 F фтор 18,984
2	19 K калий 39,102	20 Ca кальций 40,078	21 Sc стронций 87,62	22 Ti иттрий 81,671	23 V ванадий 50,946	24 Cr хром 52,00115	25 Mn магнезий 54,93845	26 Fe железо 55,847	27 Co никель 58,9330	28 Ni никель 58,9330	29 Cu меди 63,546	30 Zn цинк 65,37	31 Ga галлий 69,72	32 Ge германий 72,59	33 As арсений 74,9216	34 Se серебро 78,94	35 Br ртуть 208,980	
3	31 Na натрий 22,9898	32 Mg магний 24,305	33 Al алюминий 26,9815	34 Si кремний 28,084	35 P фосфор 30,9738	36 S сера 32,064	37 Cl хлор 35,453	38 Ar аргон 39,948	39 K калий 39,102	40 Ca кальций 40,078	41 Sc стронций 87,62	42 Ti иттрий 81,671	43 V ванадий 50,946	44 Cr хром 52,00115	45 Mn магнезий 54,93845	46 F фтор 18,984		
4	45 Rb рубидий 85,47	46 Sr стронций 87,62	47 Y иттрий 88,905	48 Cd кадмий 112,40	49 In индий 114,82	50 Sn олово 118,69	51 Sb сурьма 121,75	52 Te теллур 127,60	53 I иод 126,9044	54 Xe ксенон 131,30	55 Cs цеций 132,905	56 Ba барий 137,34	57 La* лантан 138,91	58 Ce церий 140,12	59 Pr прравеодим 140,907	60 Nd неодим 144,24		
5	61 Pm прометий 144,171	62 Sm самарий 150,35	63 Eu европий 151,96	64 Gd гадолиний 157,25	65 Tb тербий 162,50	66 Dy дистройий 164,930	67 Ho гольмий 167,26	68 Er эрбий 168,934	69 Tm туйль 173,04	70 Yb иттербий 174,97	71 Lu лютгейц 174,971	72 Hf гафний 178,49	73 Ta тантал 180,948	74 W вольфрам 183,85	75 Re рений 186,2	76 Os осмий 190,2		
6	77 Fr франций 87,223	78 Ra радий 88,226	79 Ac** актиний [227]	80 Rf резерфордий [261]	81 Db дубний [262]	82 Sg сиборгий [263]	83 Bh борий [262]	84 Hs хассий [266]	85 At астат [210]	86 Rn радон [222]	87 Po фермий [257]	88 At менделевий [255]	89 Cs цеций [223]	90 Th торий [231]	91 Pa протактий [231]	92 U уран [238]	93 Np нептуний [237]	
7	94 Am америций [243]	95 Cm америций [247]	96 Bk берклий [247]	97 Cf калифорний [254]	98 Es энтилайтний [254]	99 Fm фемий [257]	100 Md менделевий [255]	101 No нобелий [256]	102 Lr люренский [256]	103 Fr франций [223]	104 Rf резерфордий [261]	105 Db дубний [262]	106 Sg сиборгий [263]	107 Bh борий [262]	108 Hs хассий [266]	109 Mt мейтнерий [266]	110 Lv теслон [264]	

Открытие элементов

Соединения марганца были известны алхимикам и находили применение задолго до открытия этого элемента.
Технеций – первый элемент, полученный искусственным путем.
Рений – последний открытый элемент, встречающийся в природе.

$_{25}Mn$	МАРГАНЕЦ	<i>Manganum</i> – от искаженного <i>manganes</i> (<i>Lapis manganensis</i> – название пиролюзита, используемого для обесцвечивания стекла) 1774 г., Карл Вильгельм Шееле, Юхан Готлиб Ган, шведские ученые
$_{43}Tc$	ТЕХНЕЦИЙ	<i>Technetium</i> – от греческого <i>technetos</i> «искусственный» 1937 г., Карло Перрье, Эмилио Джино Сегре, итальянские ученые Предсказан Д.И. Менделеевым (1871 г., экамарганец)
$_{75}Re$	РЕНИЙ	<i>Renium</i> – по имени Рейнской провинции (родины В. Ноддака) 1925 г., Вальтер Ноддак, Ида Такке (И. Ноддак), немецкие ученые Предсказан Д.И. Менделеевым (1870 г., двимарганец)
$_{107}Bh$	БОРИЙ	<i>Bohrium</i> – в честь датского физика Нильса Бора 1981 г., получен в Дармштадте (Германия)

Важнейшие характеристики марганца, технеция, рения*

Характеристика	Mn	Tc	Re
Заряд ядра	25	43	75
Атомная масса	54.938	98.906	186.207
Электронная конфигурация изолированного атома	$[Ar]3d^54s^2$	$[Kr]4d^65s^1$	$[Xe]4f^{14}5d^56s^2$
	переходные металлы		
χ (по Полингу)	1.55	1.90	1.90
Степени окисления	$(-3), (-2), (-1), 0, (+1),$ <u>$+2$</u> , $+3$, <u>$+4$</u> , $(+5), +6, +7$ \downarrow d^5	$(-3), (-1), 0,$ $(+1), (+2),$ $(+3),$ <u>$+4$</u> , $(+5),$ <u>$+6$</u> , <u>$+7$</u> \downarrow d^0	$(-3), (-1), 0,$ $(+1), (+2),$ $+3, +4, (+5),$ <u>$+6, +7$</u>

* борий практически не изучен

Важнейшие характеристики марганца, технеция, рения

M	$r_{\text{мет}}$, Å	
Mn	1.30	
Tc	1.36	незначительное возрастание обусловлено формированием нового электронного уровня
Re	1.37	радиусы практически не изменяются рост за счет образования нового электронного уровня компенсируется <i>f</i> -сжатием

увеличение (неравномерное) атомных радиусов



Свойства химических соединений Тс и Re обладают большим сходством и существенно отличаются от свойств аналогичных соединений марганца.

Важнейшие характеристики марганца, технеция, рения

	Mn	Tc	Re
I_1 , эВ	7.44	7.28	7.89

немонотонное изменение

уменьшение, обусловленное увеличением размера атома и ослаблением связи валентного электрона с ядром

увеличение, обусловленное инертностью электронной пары $6s^2$



Степени окисления, электронные конфигурации, КЧ и геометрия некоторых соединений Mn, Tc, Re

Ст. окисл.	Электр. конф.	КЧ	Геометрия	Примеры ионов или соединений	
				Mn	Tc, Re
-3	d^{10}	4	тетраэдр	$Mn(NO_3)_3(CO)$	$[M(CO)_4]^{3-}$
-1	d^8	5	тригональная бипирамида	$[Mn(CO)_5]^-$	$[M(CO)_5]^-$
0	d^7	6	октаэдр	$Mn_2(CO)_{10}$	$M_2(CO)_{10}$
+1	d^6	6	октаэдр	$[Mn(CN)_6]^{5-}$	$[M(CN)_6]^{5-}$
+2	d^5	4 6 8	тетраэдр октаэдр додекаэдр	$[MnBr_4]^{2-}$ $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$ $[Mn(NO_3)_4]^{2-}$	— $[Re(bipy)_3]^{2+}$ —
+3	d^4	5 6 7	квадратная пирамида октаэдр пентагонал. бипирамида	$[MnCl_5]^{2-}$ $K_3[Mn(CN)_6]$ $Mn(NO_3)_3(bipy)$	$[Re_2Cl_8]^{2-}$ <i>mer</i> - $MCl_3(PR_3)_3$ $[M(CN)_7]^{4-}$

Ст. окисл.	Эл. конф.	КЧ	Геометрия	Примеры	
				Mn	Tc, Re
4	d^3	6	октаэдр	$[MnF_6]^{2-}$ MnO_2	$[Ml_6]^{2-}$
5	d^2	4 5 5 6	тетраэдр тригональная бипирамида квадратная пирамида октаэдр	MnO_4^{3-} — — —	— ReF_5 $[MOCl_4]^-$ $[Tc(NCS)_6]^-$
6	d^1	4 5 6 8 8	тетраэдр квадратная пирамида октаэдр додекаэдр квадратная антипризма	MnO_4^{2-} — — — —	ReO_4^{2-} $ReOCl_4$ ReF_6 $[Re(CH_3)_8]^{2-}$ $[ReF_8]^{2-}$
7	d^0	4 6 7 9	тетраэдр октаэдр пентагональная бипирамида трехшапочная тригональная призма	MnO_4^- — — —	MO_4^- $[ReO_3Cl_3]^{2-}$ ReF_6 $[ReH_9]^{2-}$

Mn	[Ar]3d ⁵ 4s ²	максимально возможное количество неспаренных d-электронов
Tc	[Kr]4d ⁶ 5s ¹	
Re	[Xe]4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s ²	

наиболее ярко проявляются характерные свойства переходных элементов

многообразие степеней окисления

возможность реализации в гетероатомных соединениях различных типов химической связи

многообразие кислотно-основных свойств

широкий спектр окислительно-восстановительных реакций

Наиболее отчетливо многие закономерности проявляются в свойствах соединений марганца.

Наиболее отчетливо многие закономерности проявляются в свойствах соединений марганца

многообразие кислотно-основных свойств

усиление кислотных свойств

усиление основных свойств

Mn(OH)₂
основание
средней
силы

амфотерное
соединение

сильная
кислота

HTcO₄

HReO₄

+2

+3

+4

+5

+6

+7

повышение степени окисления

усиление кислотных свойств

Наиболее отчетливо многие закономерности проявляются в свойствах соединений марганца

широкий спектр окислительно-восстановительных реакций

Mn (II) в основном восстановители

Mn (IV) как восстановители, так и окислители
Mn(VI)

Mn (VII) только окислители (сильные)

С повышением степени окисления –
ослабление восстановительных свойств
и усиление окислительных

Mn

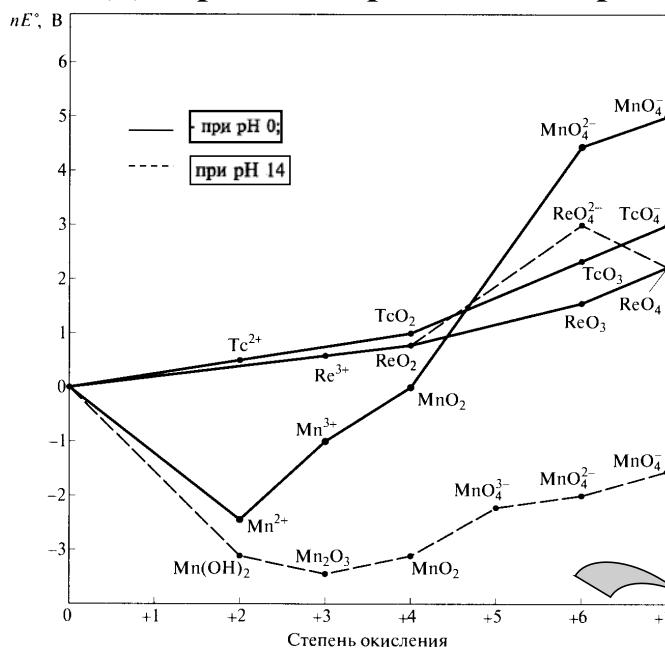
Tc

Re

повышение устойчивости
высшей степени окисления

Окислительная способность производных Tc и Re
в высоких степенях окисления ЗНАЧИТЕЛЬНО НИЖЕ,
чем аналогичных соединений Mn.

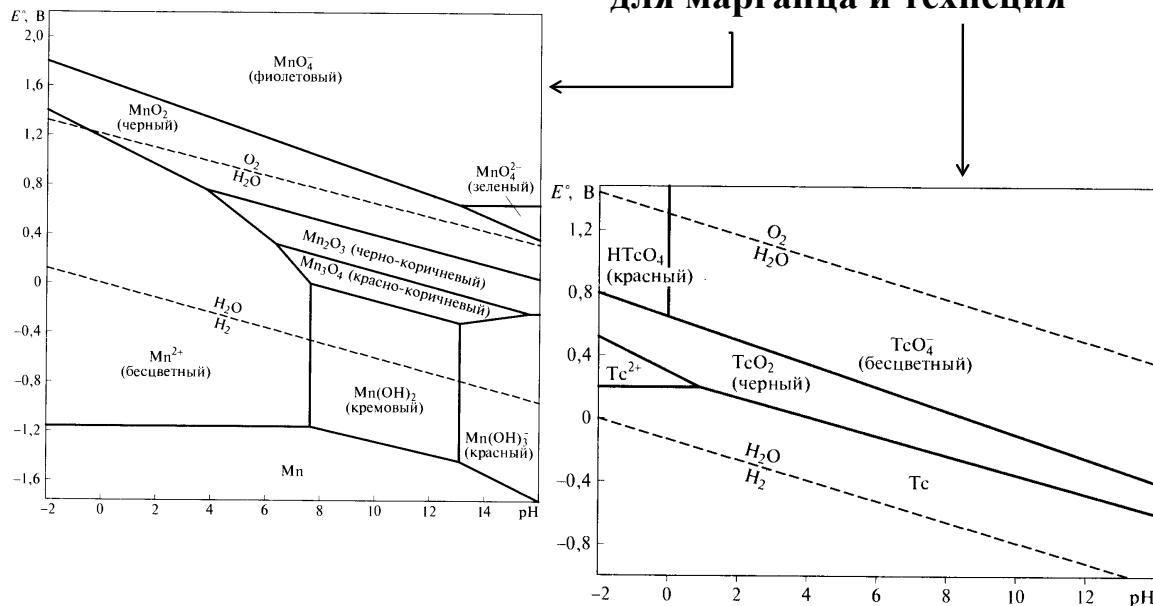
Диаграммы Фроста для марганца, технеция, рения



Химия Tc и Re
характеризуется
легкостью взаимных
превращений
соединений
с разными степенями
окисления.

Устойчивость соединений Tc и Re
в высоких степенях окисления выше,
чем соответствующих соединений Mn.

Диаграммы Пурбе для марганца и технеция



**В низших степенях окисления химия
Tc и Re СИЛЬНО отличается
от химии Mn.**

практически полное
отсутствие простых
катионных форм

наличие большого числа
соединений со связью **M–M**

НАХОЖДЕНИЕ В ПРИРОДЕ, ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ПРОСТЫХ ВЕЩЕСТВ

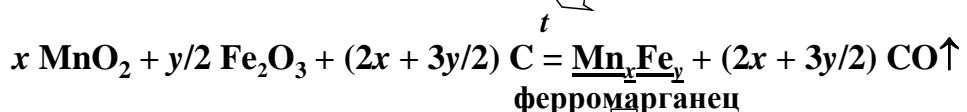
Распространенность, изотопный состав и важнейшие природные соединения

Э	Содержание в земной коре, мас. %	Место по распространности	Изотопный состав	Важнейшие природные соединения
Mn	0.085	15	1 ^{55}Mn , 100 %	MnO_2 (пиролюзит) $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}^{3+}\text{SiO}_{12}$ (браунит) MnO(OH) (манганит) Mn_3O_4 (гаусманит) MnCO_3 (рохохрозит)
Tc	—	не обнаружен	только радионуклиды ^{98}Tc $T_{1/2} = 4.2 \cdot 10^6$ лет	—
Re	10^{-7}	81	2* ^{185}Re , 37.40 %, ^{187}Re , 62.60 %	CuReS_4 (джезказганин), примесь сульфида к молибдениту MoS_2

* Изотоп ^{187}Re условно принимают за стабильный, т.к. его $T_{1/2} = 4 \cdot 10^{12}$ лет.

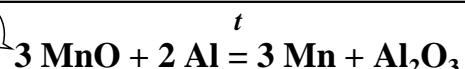
Получение марганца - многотоннажное производство

- ♦ восстановление смеси пиролюзита и гематита коксом

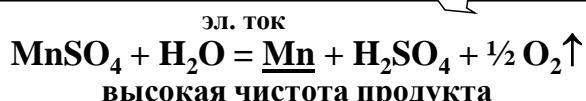


~ 80 % всего произведенного Mn в виде ферромарганца (сплава с железом) идет на производство сталей

- ♦ алюмотермия



- ♦ электролиз водного раствора MnSO_4 с инертным катодом и свинцовыми анодами



- ♦ термолиз карбонила



Получение технеция

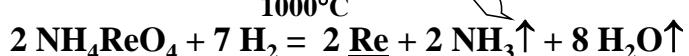


Получение рения

Рений очень редкий и рассеянный элемент

получают при переработке сырья с очень низким содержанием целевого компонента (сотые доли процента Re).

При плавке или окислительном отжиге сульфидных руд присутствующий в них рений окисляется. Следующие стадии включают возгонку Re_2O_7 , конденсацию его паров, перевод в NH_4ReO_4 и восстановление водородом



При переработке сульфидных медных и молибденовых концентратов рений концентрируется в сернокислых растворах. Извлечение – осаждение малорастворимых соединений (Re_2S_7 , KReO_4), сорбция на ионообменных смолах, жидкостная экстракция. Получение порошка Re – электролиз водных растворов.

Термическая диссоциация летучих соединений рения при 1000–1300°C.

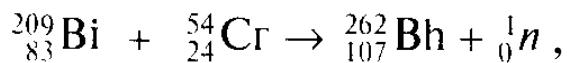


высокая чистота продукта

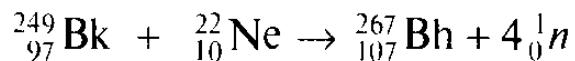
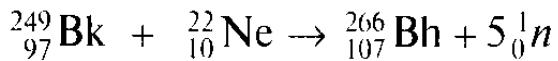
переводят в слитки методами порошковой металлургии

Получение бория

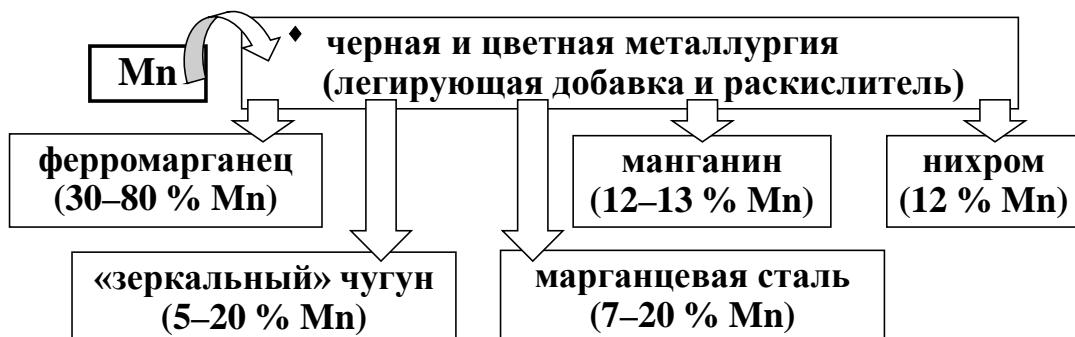
Радиоактивный элемент борий впервые был получен по реакции



позже – бомбардировкой ядер берклия ядрами неона



Основные области применения металлов

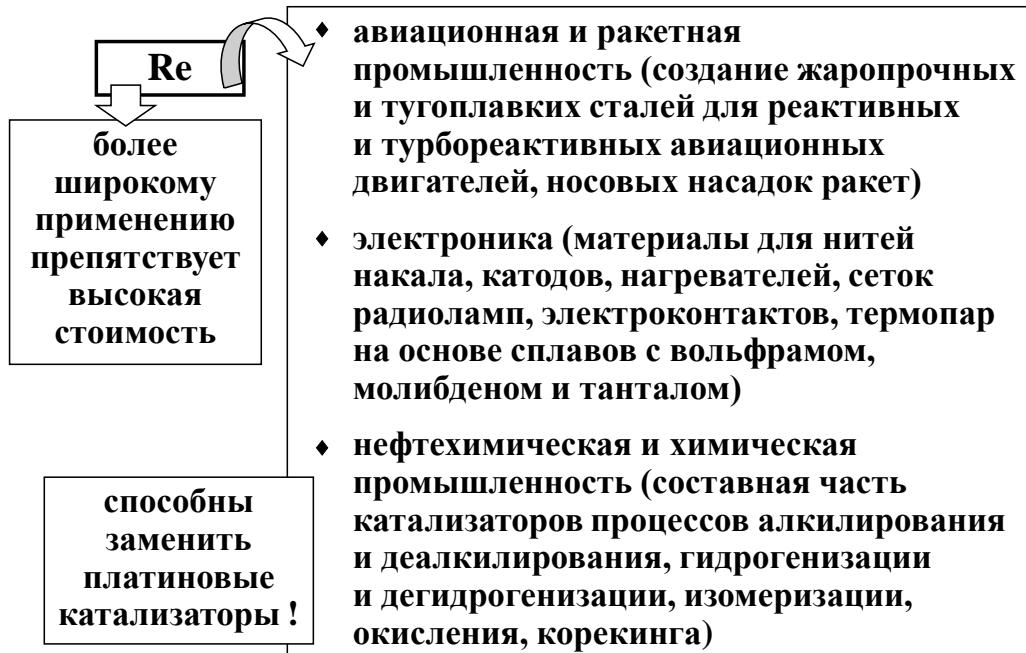


Tc

◆ компонент катализаторов
в нефтехимическом синтезе
(реакции дегидрирования, изомеризации
и крекинга)

в отличие от платины
в присутствии серы
не «отравляется»

Основные области применения металлов



ПРОСТЫЕ ВЕЩЕСТВА

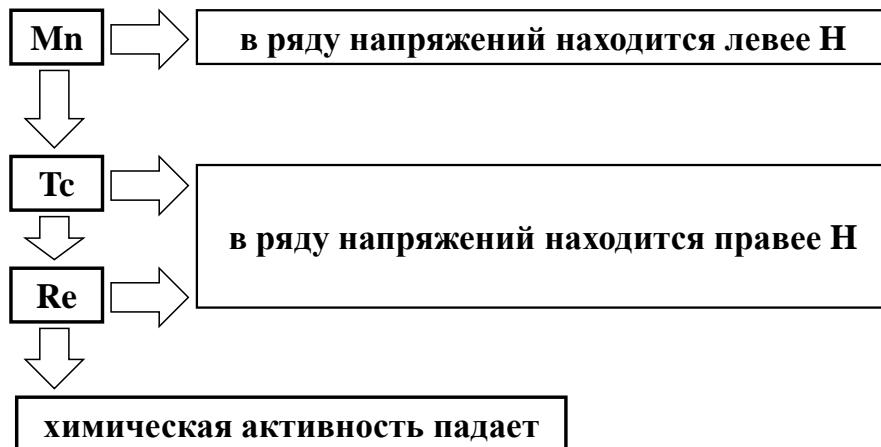
Физические свойства

Марганец, технеций, рений – серебристо-белые тугоплавкие металлы.

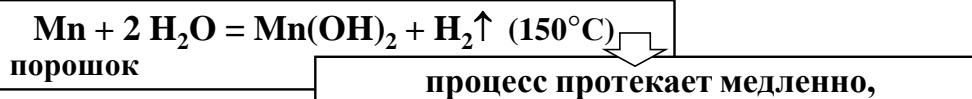
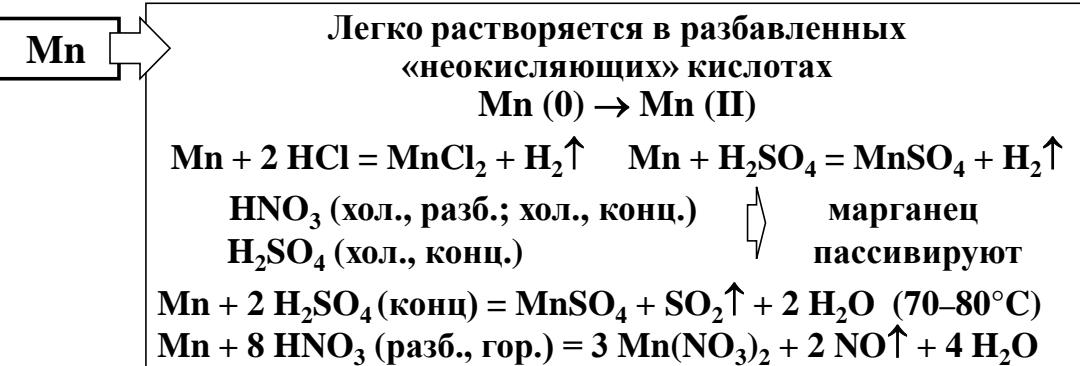
Свойство	Mn	Tc	Re
Температура плавления, °C	1244	2170	3180
Температура кипения, °C	2060	4570	5630
Энталпия атомизации, кДж/моль	280.7	678.0	769.9
Энергия ковалентной связи M–M, кДж/моль	121	263	293
обусловлено усилением ковалентного вклада в металлическую связь с ростом размеров d-орбиталей			
рений по тугоплавкости уступает лишь вольфраму			
Плотность, г/см ³	7.44	11.49	21.04
Электрическое сопротивление, мкОм·см	185.0	22.6	19.3

Химические свойства

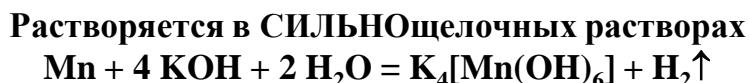
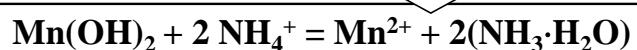
Стандартный электродный потенциал (при pH = 0), В	Mn	Tc	Re
$E^0(M^{2+}/M^0)$	-1.185	0.400	-
$E^0(M^{3+}/M^0)$	-0.283	-	0.300



Химические свойства



процесс протекает медленно,
 в присутствии солей аммония – активно
 за счет растворения Mn(OH)₂
 при высокой концентрации NH₄⁺



Химические свойства

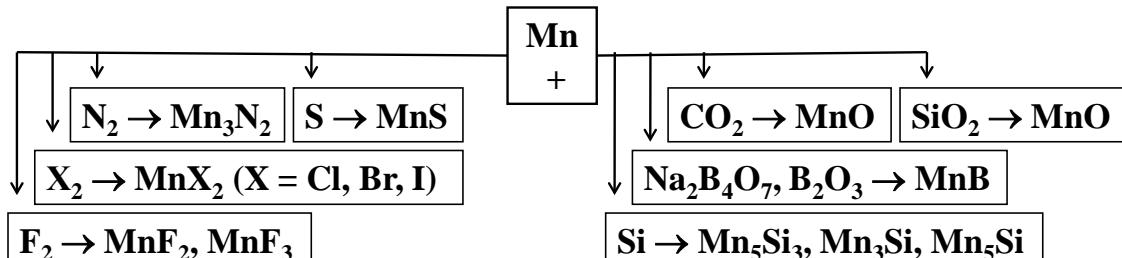
Mn

На воздухе

компактный металл устойчив
(покрывается оксидной пленкой,
препятствующей дальнейшему окислению)

мелкораздробленный металл самовоспламеняется при $450^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{Mn}_3\text{O}_4$

С неметаллами активно взаимодействует при нагревании.



С молекулярным водородом не взаимодействует («гидридный пробел»).

Известно много интерметаллидов ($\text{MnAl}_4, \text{Mn}_2\text{Al}_3, \text{Mn}_3\text{Cr}, \text{Mn}_4\text{Sn}$ и др.).

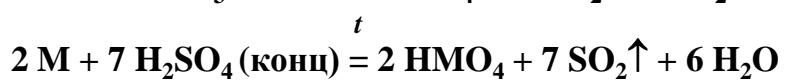
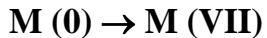
придают ценные свойства сталям и сплавам

Химические свойства

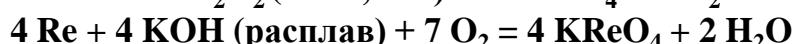
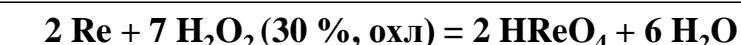
Технеций и рений по свойствам близки друг другу,
но гораздо менее активны, чем марганец.

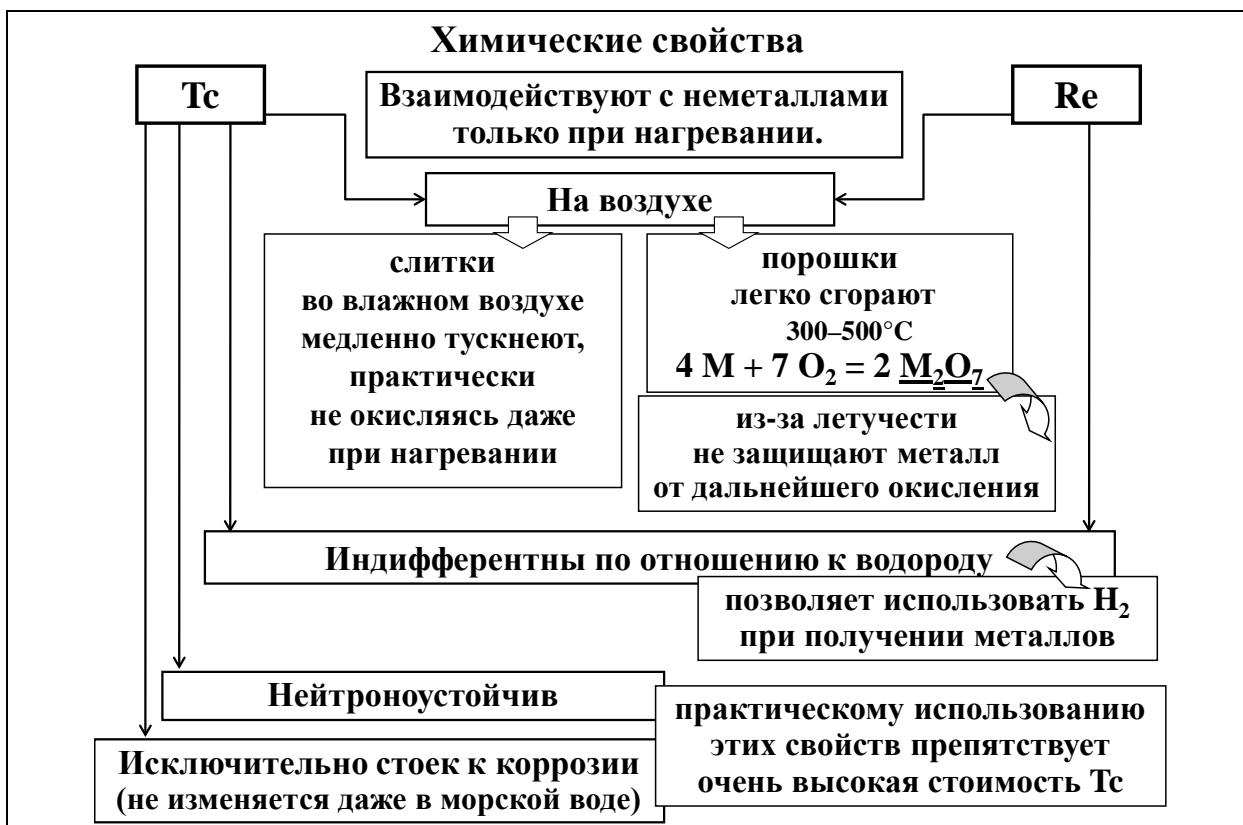
Tc, Re

Не растворяются в разбавленных HF, HCl и H_2SO_4 ,
реагируют с кислотами-окислителями



Re





КИСЛОРОДНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА, ТЕХНЕЦИЯ, РЕНИЯ

Оксиды

Оксиды марганца, технеция, рения

Ст. окисления	<u>Mn</u>	Tc	Re
+2	MnO	—	—
+3	Mn ₂ O ₃	—	—
+4	MnO ₂	TcO ₂	ReO ₂
+5	—	—	Re ₂ O ₅
+6	—	TcO ₃ ?	ReO ₃
+7	Mn ₂ O ₇	Tc ₂ O ₇	Re ₂ O ₇

Смешанновалентные оксиды
 $\text{Mn}_3\text{O}_4 = \text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$
 $\text{Mn}_5\text{O}_8 = \text{Mn}^{\text{II}}_2\text{Mn}^{\text{IV}}_3\text{O}_8$

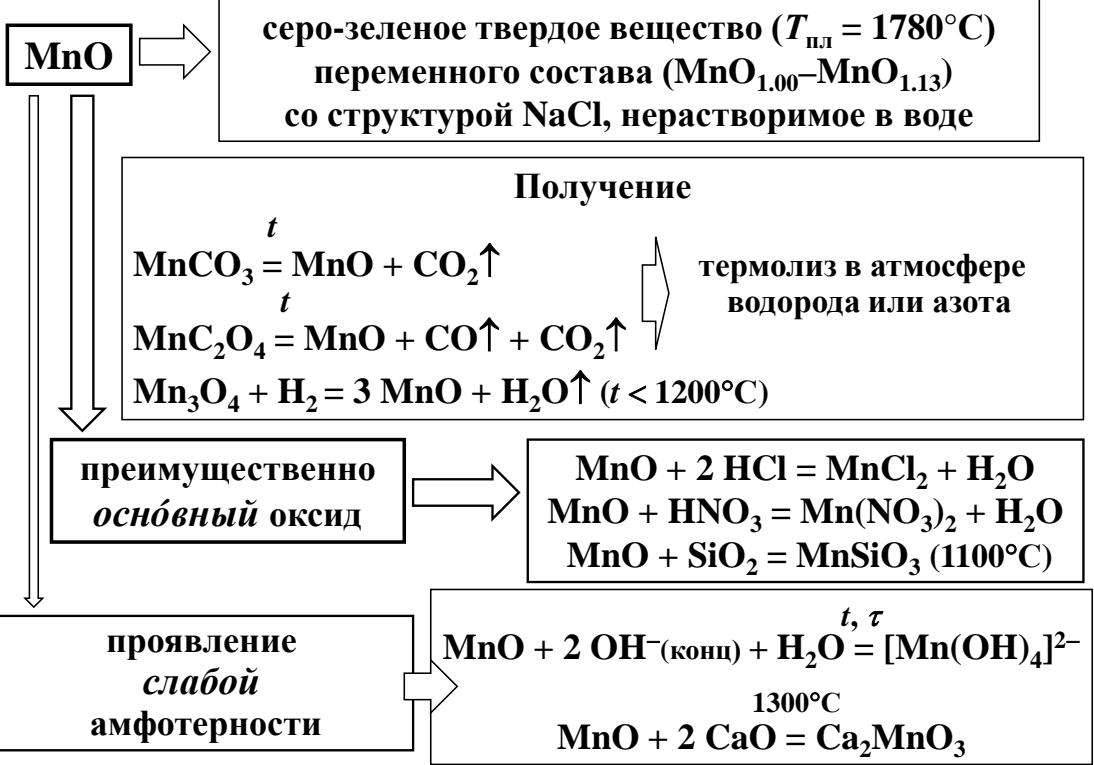
единственная степень окисления, в которой все три элемента образуют стабильные оксиды

самый устойчивый оксид технеция

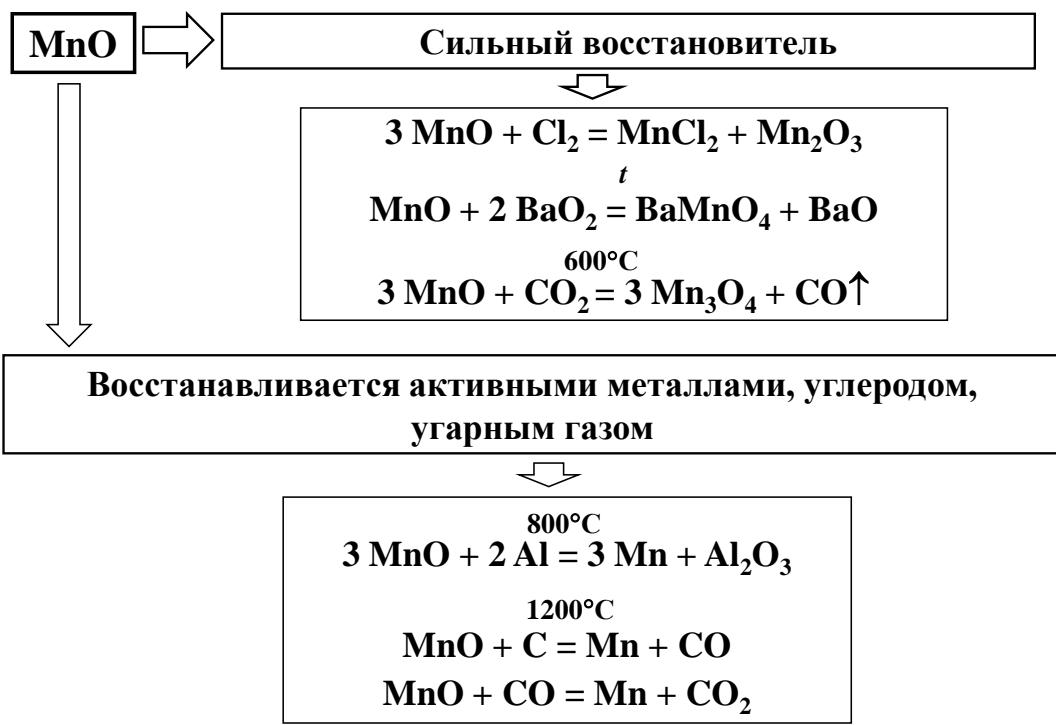
единственный устойчивый триоксид
диспропорционирует $\text{Re} (\text{V}) \rightarrow \text{Re} (\text{IV}) + \text{Re} (\text{VII})$, свойства практически не изучены

только Mn образует устойчивые оксиды со степенью окисления < +4

Оксид марганца (II)



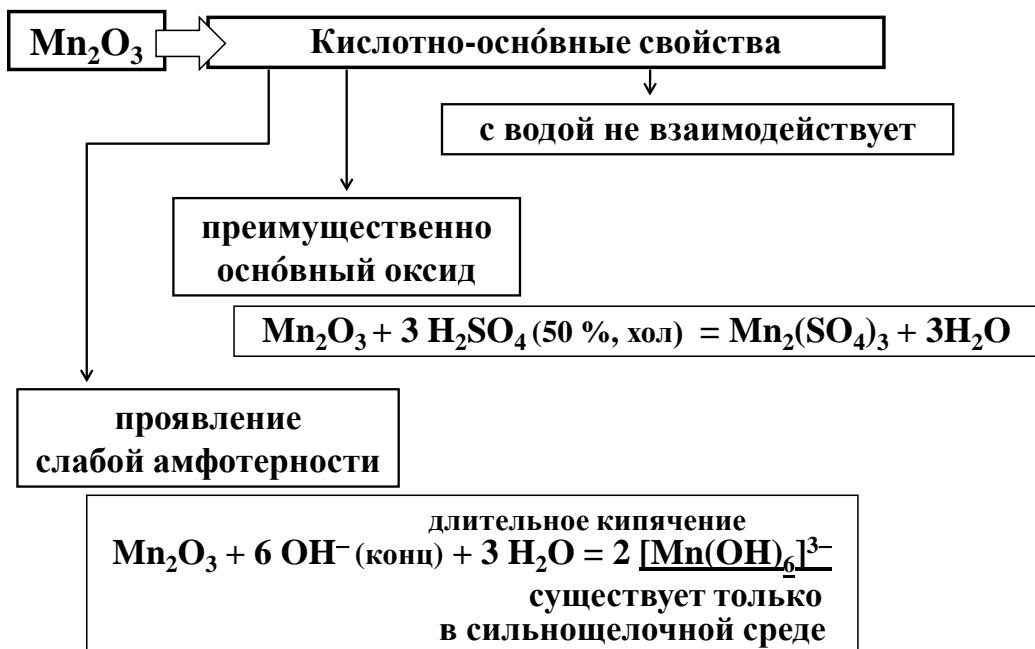
Оксид марганца (II)



Оксид марганца (III)



Химические свойства

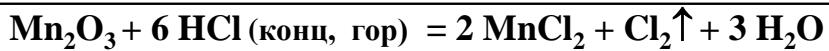


Химические свойства

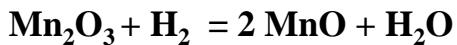


Окислительно-восстановительные свойства

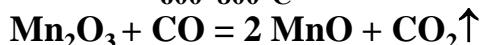
диспропорционирование в кислой среде



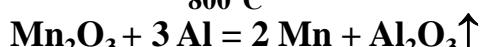
$300\text{--}800^\circ\text{C}$



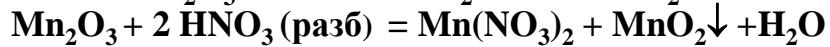
$600\text{--}800^\circ\text{C}$



800°C

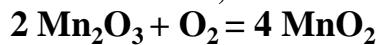


проявление окислительной активности



проявление восстановительной активности

$300^\circ\text{C}, \tau$



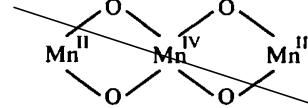
Смешанновалентные оксиды марганца



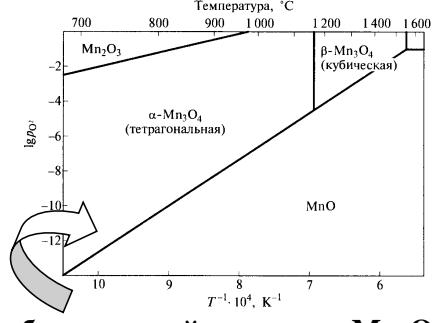
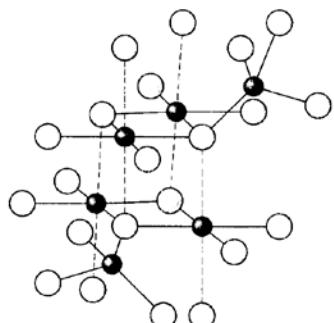
черно-коричневое тугоплавкое ($T_{\text{пл}} = 1705^\circ\text{C}$) вещество



Ранее предполагавшиеся
брутто-формула
и строение – ошибочны
(Mn^{IV} в соединении не обнаружен)



Встречается
в природе
в виде минерала
гаусманита
(тетрагональная
н/т форма
 $\alpha\text{-Mn}_3\text{O}_4$).

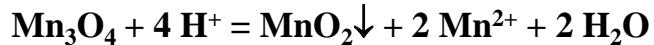


Смешанновалентные оксиды марганца

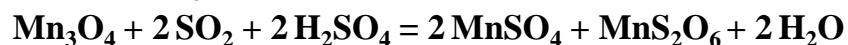
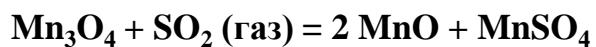
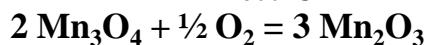


Образуется при нагревании до 1000°С любых соединений марганца на воздухе или в кислороде.

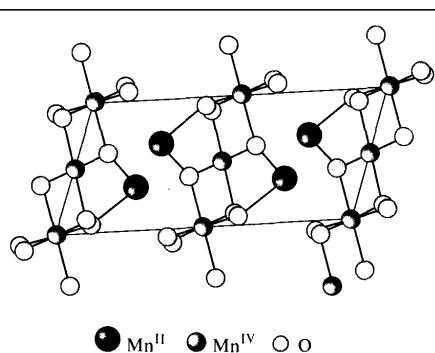
химические
свойства



600°С



Образуется при нагревании MnOON в токе O₂ до 250°С или из MnO в гидротермальных условиях при повышенном давлении O₂.



Сложные смешанновалентные оксиды марганца (III, IV)



при $x = 0.2-0.5$

смешанные мanganиты (III, IV)
щелочноземельных
и редкоземельных элементов
со структурой перовскита

обладают колоссальным магнетосопротивлением

электрическое сопротивление изменяется
более чем в миллиард раз при внесении в магнитное поле

происходит
изменение магнитных и электрических свойств фазы

переход в ферромагнитное
состояние

переход диэлектрик-металл

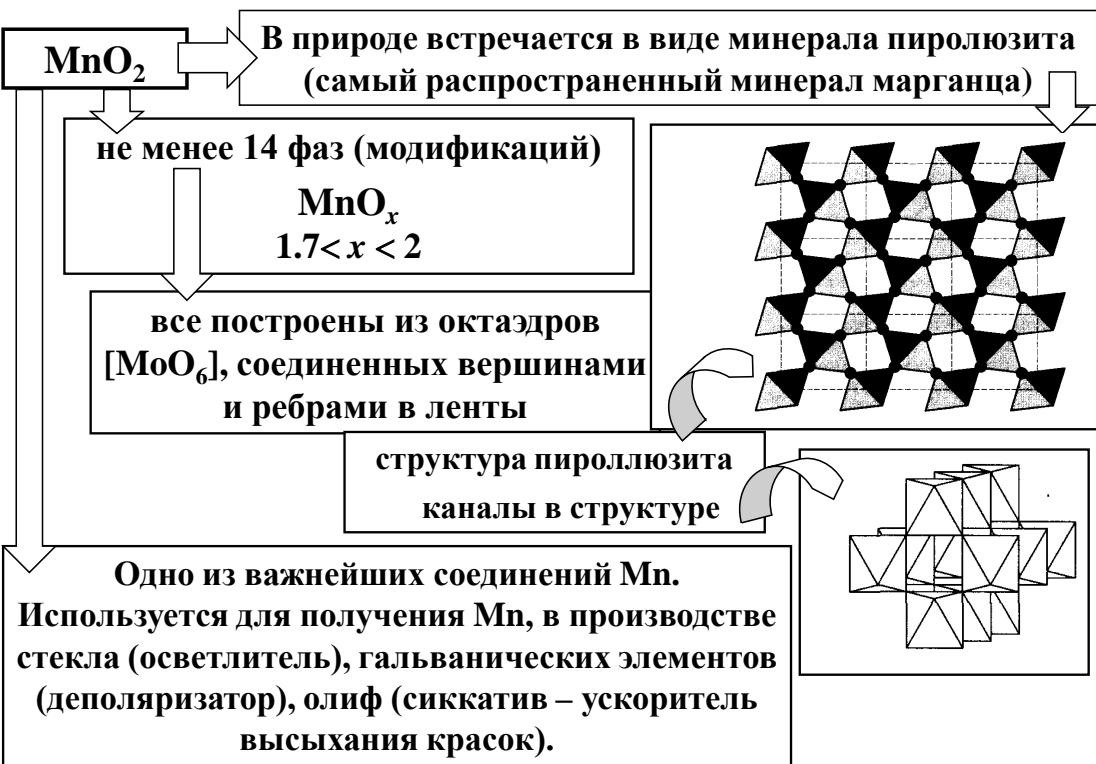
может быть использовано

- ◆ в считающих устройствах для компьютерных жестких дисков высокой плотности
- ◆ в качестве сенсоров в системах первичной навигации автотранспорта

Получение оксидов марганца (IV), технеция (IV), рения (IV)



Оксид марганца (IV)



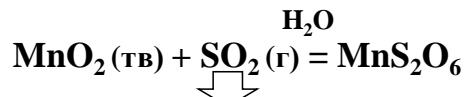
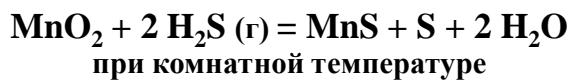
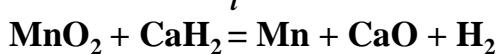
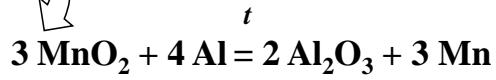
Оксид марганца (IV)



высокая энергия кристаллической решетки

в обычных условиях – химически инертное соединение,
при нагревании химическая активность возрастает

окислитель

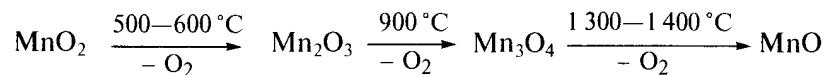


лабораторный метод синтеза дитионатов

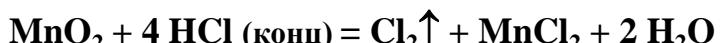
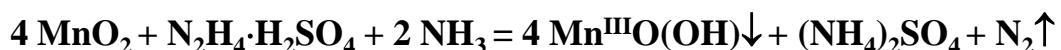
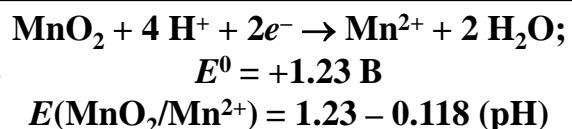
Оксид марганца (IV)



при нагревании претерпевает
внутримолекулярное окисление-восстановление:



Окислительные свойства
сильнее всего проявляются
в сильнокислой среде



Стадии: a) $\text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$; b) $\text{MnCl}_4 \rightarrow \text{MnCl}_3 + 1/2 \text{Cl}_2$;
c) $\text{MnCl}_3 \rightarrow \text{MnCl}_2 + 1/2 \text{Cl}_2$

100°C

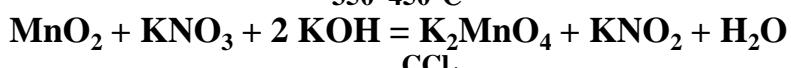
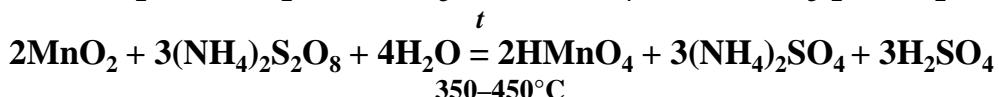
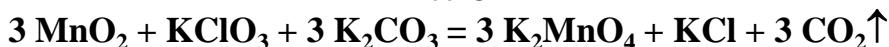


Оксид марганца (IV)



восстановитель
(в присутствии очень сильных окислителей)

400°C



диспропорционирование

0°C



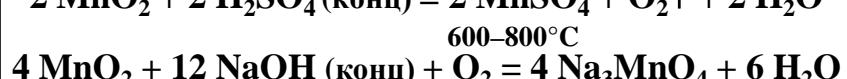
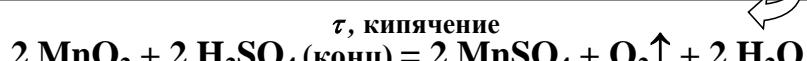
Для MnO_2 более характерно поведение ОКИСЛИТЕЛЯ.

Оксид марганца (IV)



реакционная способность в реакциях ионного обмена
намного ниже
окислительно-восстановительной активности

в воде нерастворим,
взаимодействие с концентрированными кислотами
и щелочами – как правило, red/ox процессы



амфотерное
соединение

известны и катионные, и анионные
производные

Свойства оксидов технеция (IV) и рения (IV)



Свойства оксидов технеция (IV) и рения (IV)



Оксид рения (VI)

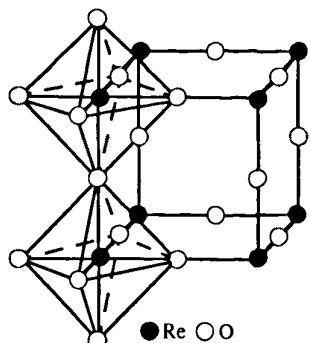
MnO₃ - неизвестен

TcO₃ – существование окончательно не доказано



единственный стабильный триоксид

твёрдое красное вещество с металлическим блеском

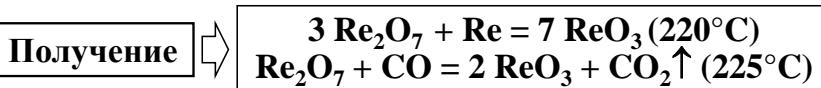


Обладает низким электрическим сопротивлением, уменьшающимся (как у типичного металла) при понижении температуры

наличие у атома Re единственного валентного электрона, делокализованного по всей зоне проводимости кристаллов

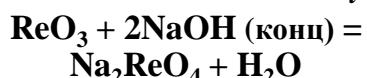
В структурном типе ReO₃ кристаллизуется большое число соединений.

Оксид рения (VI)

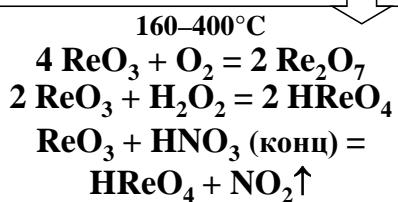


обладает низкой химической активностью, нерастворим в воде, неокисляющих кислотах и разбавленных растворах щелочей

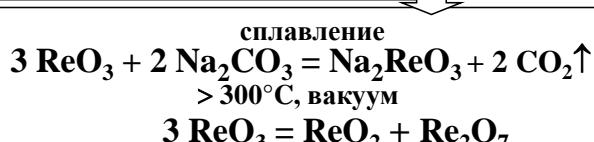
кислотный оксид
(ренистый ангидрид)



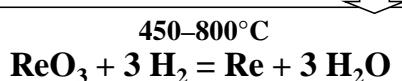
восстановительные свойства



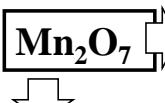
диспропорционирование



окислительные свойства
(выражены слабо)



Оксид марганца (VII)



густая летучая гигроскопичная маслянистая жидкость, в проходящем свете имеет красную окраску, в отражённом – зелёную, при 5.9°C кристаллизуется

очень неустойчив

разлагается со взрывом при сотрясении, в присутствии даже следовых количеств органических веществ, при нагревании выше 55°C (постепенно теряет кислород уже при 0°C)

медленное разложение
 $\text{Mn}_2\text{O}_7 = 2 \text{ MnO}_2 + 3/2 \text{ O}_2 \uparrow$
(примесь – O_3)
 $\Delta H^0 = -307.1 \text{ кДж/моль}$

детонация
 $\text{Mn}_2\text{O}_7 = \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{ O}_2 \uparrow$
 $\Delta H^0 = -231.3 \text{ кДж/моль}$

Оксиды марганца (VII), технеция (VII), рения (VII)



очень неустойчив

постепенно теряет кислород уже при 0°C



желтые кристаллические вещества, при нагревании плавятся без разложения,

$$T_{\text{пл}} = 120^{\circ}\text{C}$$



частично переходя в газовую фазу, т.к. обладают высокой летучестью

$$T_{\text{пл}} = 300^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta G_f^0, 298, \text{ кДж/моль}$$



$$-544$$



$$-938$$



$$-1198$$

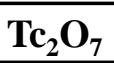
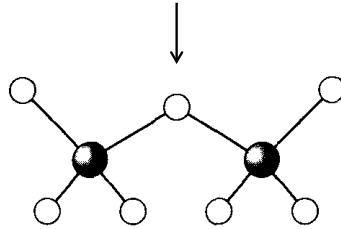


устойчивость возрастает

Строение оксидов марганца (VII), технеция (VII), рения (VII)



Во всех агрегатных состояниях – молекулярная структура, молекулы состоят из двух сочлененных вершинами тетраэдров $[\text{MnO}_4]$ ($\angle \text{Mn}-\text{O}-\text{Mn} = 120.7^\circ$).

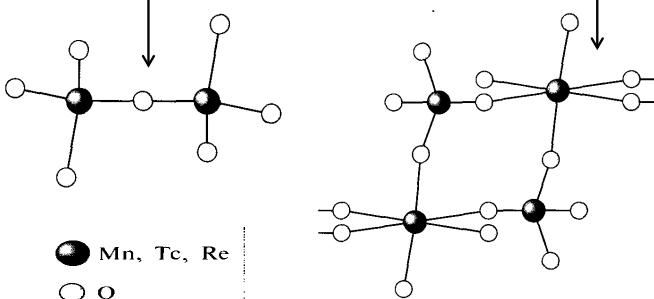


В газовой фазе мономерны; в твердом состоянии:

строительство Tc_2O_7 аналогично Mn_2O_7 (но $\angle \text{Tc}-\text{O}-\text{Tc} = 180^\circ$)

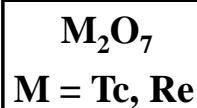
кристаллы Re_2O_7

имеют полимерное строение

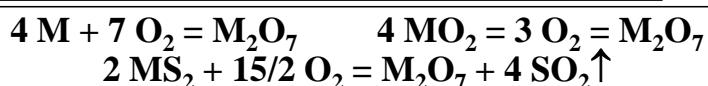


Оксиды марганца (VII), технеция (VII), рения (VII)

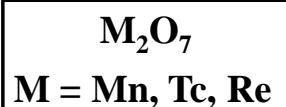
Получение



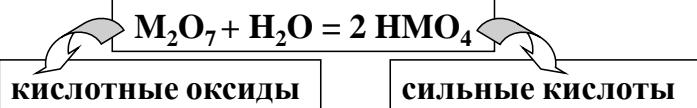
окисление при нагревании металлов, низших оксидов и сульфидов кислородом



Химические свойства



чрезвычайно гигроскопичные вещества



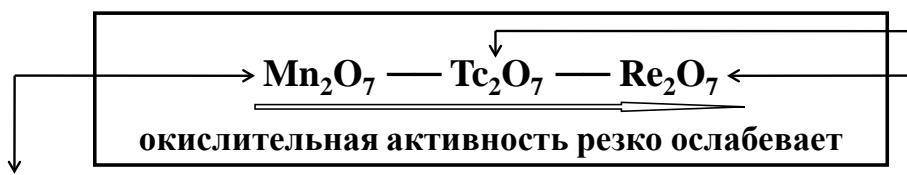
кислотные оксиды

сильные кислоты

Mn_2O_7 – марганцевый ангидрид
 Tc_2O_7 – технециевый ангидрид
 Re_2O_7 – рениевый ангидрид

Оксиды марганца (VII), технеция (VII), рения (VII)

Химические свойства



Mn_2O_7

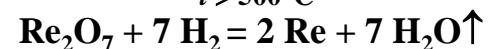
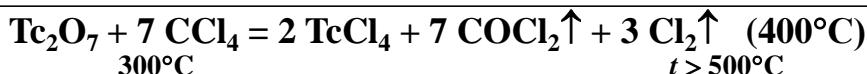
один из наиболее сильных окислителей
окисляет большинство кислородсодержащих органических соединений, во многих случаях с воспламенением



Tc_2O_7
 Re_2O_7

слабые окислители

при $T_{\text{комн}}$ не способны окислить большинство органических веществ, реагируют только с сильными восстановителями



Гидроксиды, кислоты, соли и комплексные соединения

Соединения элементов в степени окисления +2

Соединения марганца (II)

Состояние М (II)
свойственно, в основном,
 Mn .

Кислородные соединения
 Tc (II) и Re (II) неизвестны
(известны комплексные соединения, в основном, кластеры).

Mn (II)

наиболее простое валентное состояние Mn

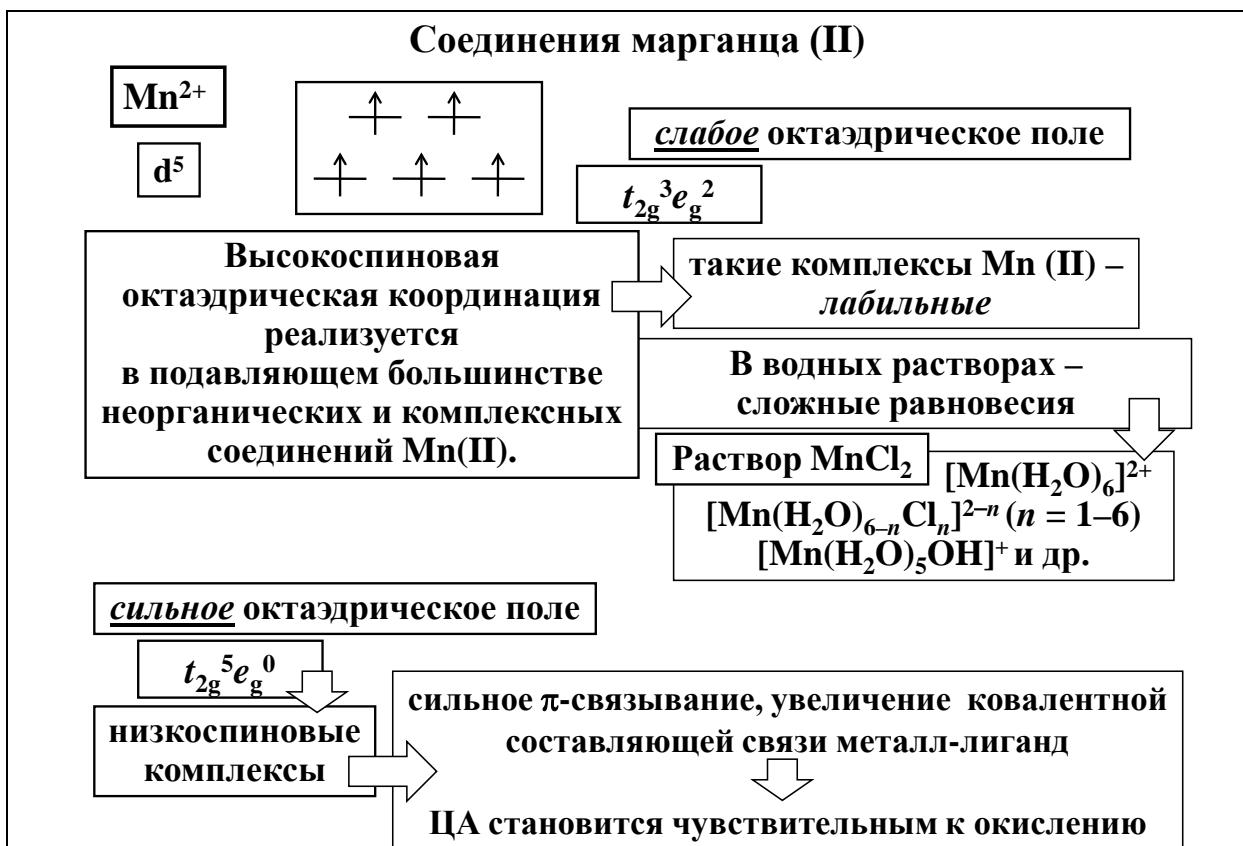
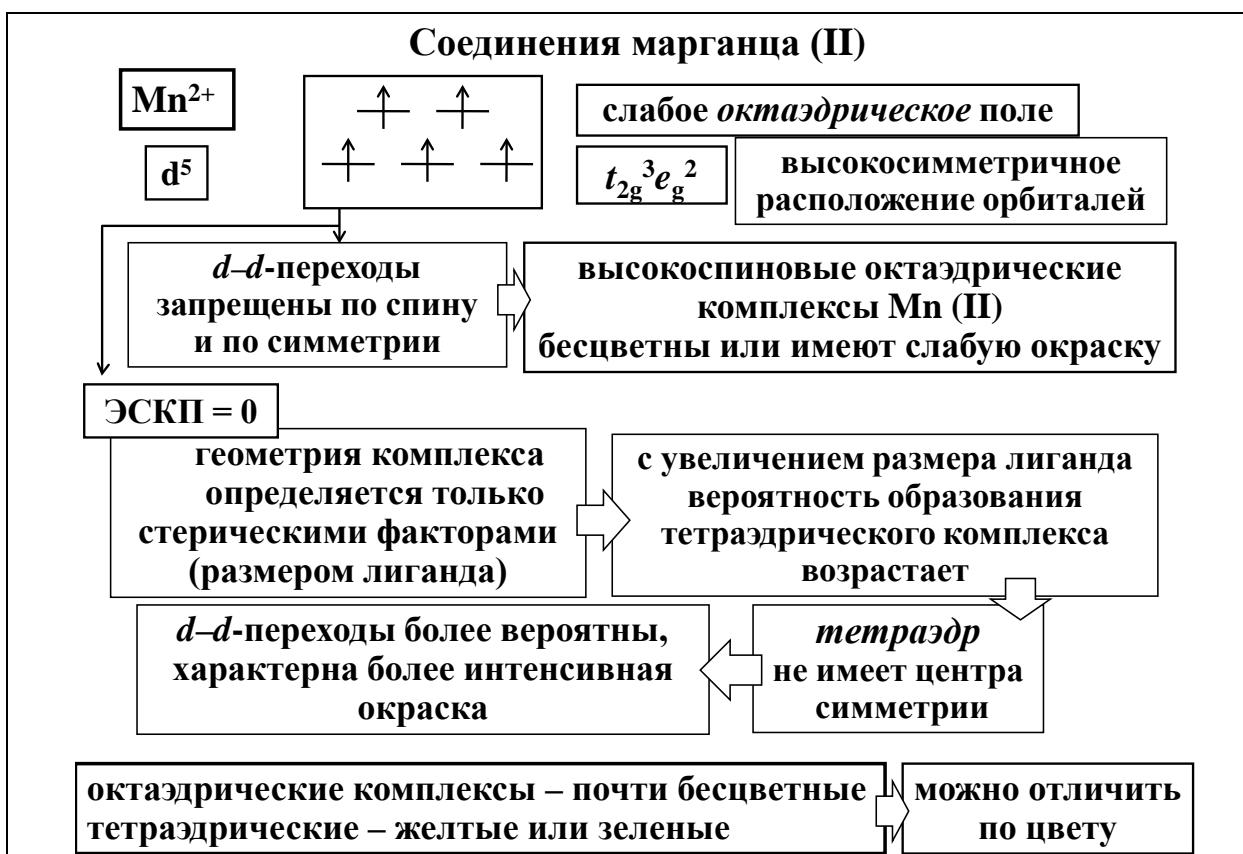
Mn^{2+}

r (при КЧ 6) = 0.82 Å

слабое поляризующее действие

преимущественно ионный тип связи с атомами-партнерами в гетероатомных соединениях

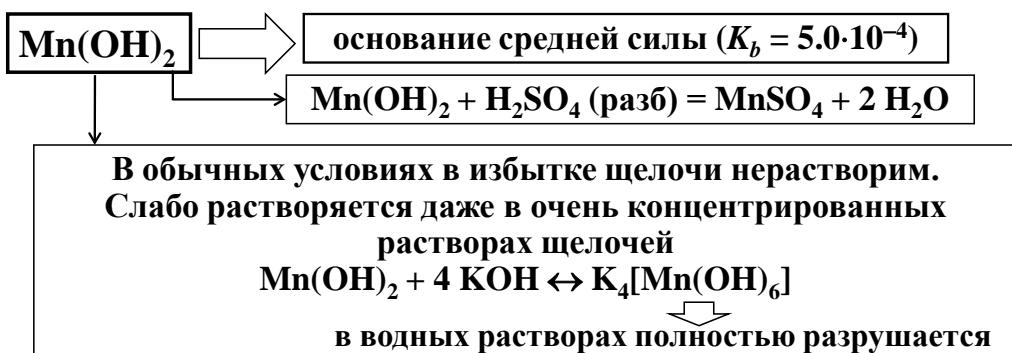
Mn (II) практически всегда выполняет КАТИОННУЮ функцию.



Соединения марганца (II)



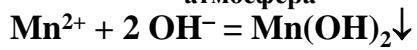
Гидроксид марганца (II)



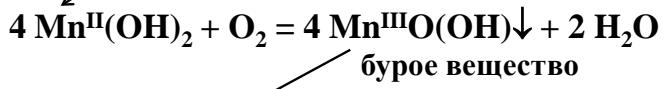
Гидроксид марганца (II)



инертная
атмосфера



белое (цвета слоновой кости) вещество
на воздухе (быстрое окисление)



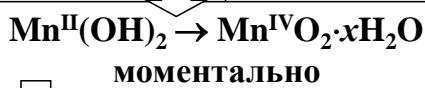
бурое вещество

медленный процесс



коричневое вещество

в присутствии
сильных
окислителей



моментально



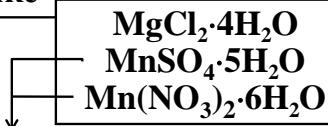
Соли марганца (II)

Известны соли Mn (II) практически со всеми анионами.

**Большинство солей Mn (II)
хорошо растворимы в H₂O**

Растворы бесцветные,
криксталлы – бледно-розовые
цвет катиона [Mn(H₂O)₆]²⁺

Наиболее часто применяются
в промышленности
и лабораторной
практике



компоненты
микроудобрений

**Важнейшие
малорастворимые соли**

фосфат
карбонат
сульфид
оксалат

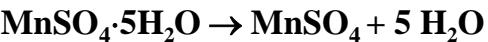
Используют для:

анализа и очистки
соединений Mn

получения MnO

Получение безводных солей

обезвоживание кристаллогидратов
200°C



Возможно из-за относительно
малой гидролизуемости солей
Mn(II).

Соли марганца (II)

Важнейшие малорастворимые соли

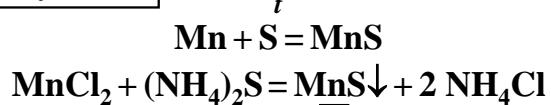


Соли марганца (II)

Важнейшие малорастворимые соли

сульфид

Получение



ПР $\sim 10^{-14}$

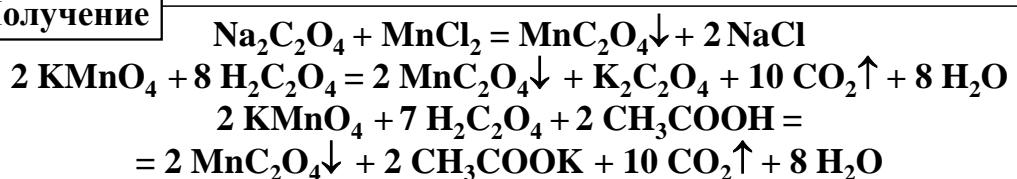
растворим даже в разбавленных кислотах

Отличие от Al_2S_3 и Cr_2S_3 , которые осаждением из водных растворов получить нельзя!

оксалат

не может быть осажден сероводородом

Получение



Восстановительные свойства соединений марганца (II)

pH = 0 $E^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = +1.51 \text{ В}$

pH = 14 $E^0(\text{MnOOH}/\text{Mn(OH)}_2) = +0.1 \text{ В}$

В отличие от Mn(OH)_2 соли Mn (II)
устойчивы к окислению кислородом воздуха.

При действии сильных окислителей производные Mn (II)
проявляют восстановительные свойства (легче окисляются
в щелочной среде)

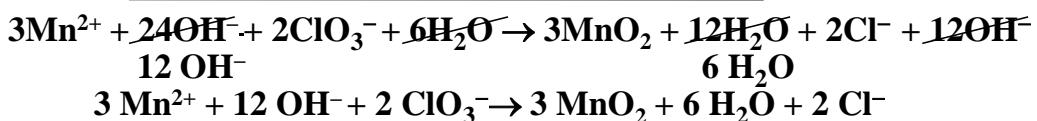
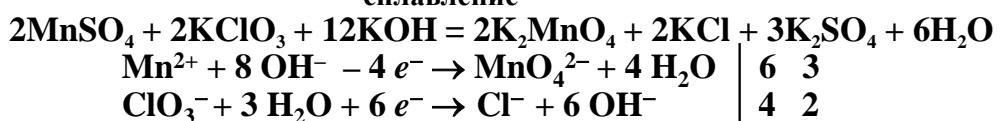
В зависимости
от среды и партнера

$[\text{OH}^-]$

$\text{Mn (II)} \rightarrow \text{Mn (VI)}$

MnO_4^{2-}

сплавление



Восстановительные свойства соединений марганца (II)

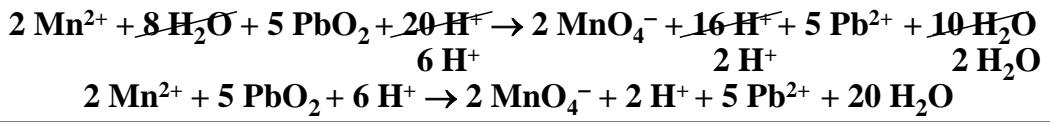
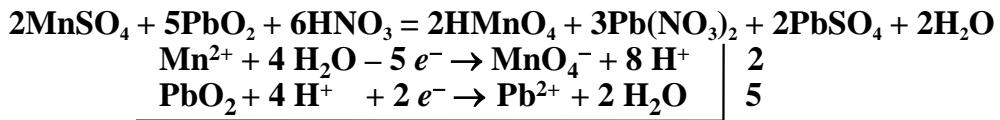
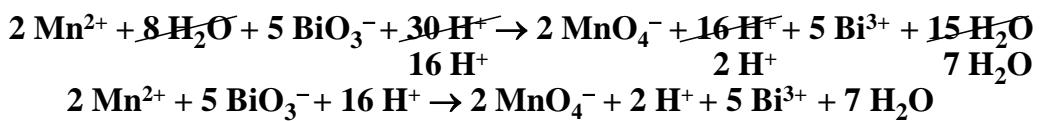
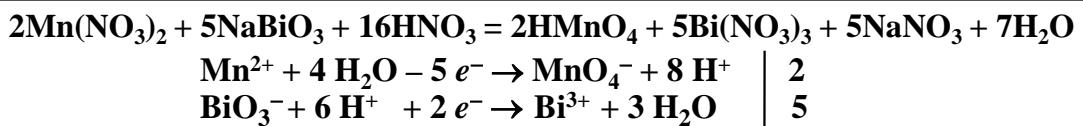
При действии сильных окислителей производные Mn (II)
проявляют восстановительные свойства

В зависимости
от среды и партнера

$[\text{H}^+]$

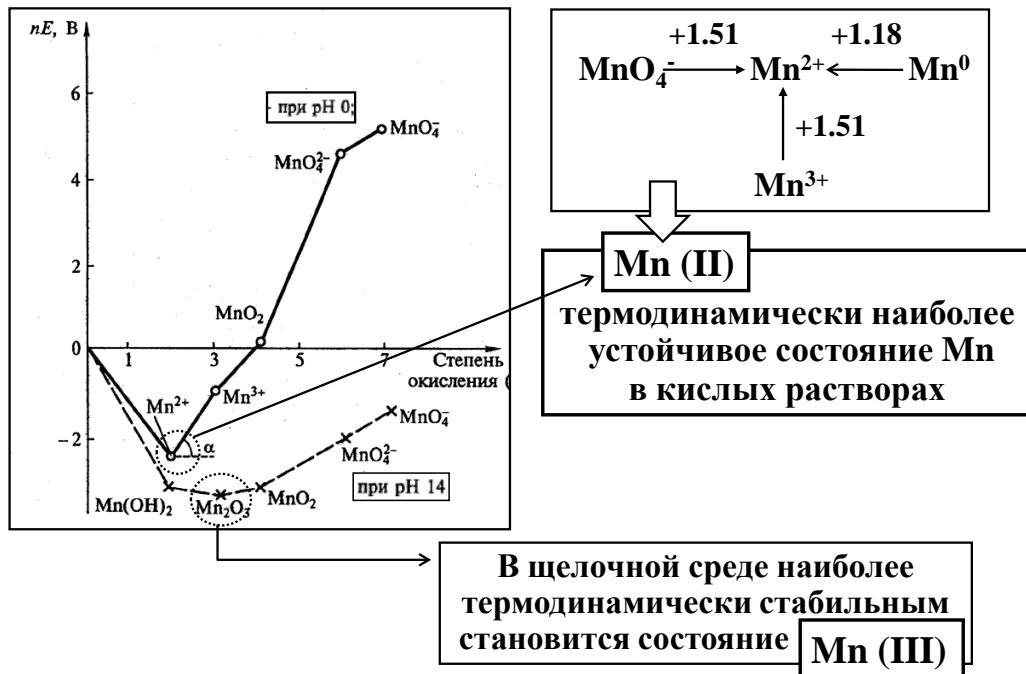
$\text{Mn (II)} \rightarrow \text{Mn (VII)}$

MnO_4^-



Соединения элементов в степени окисления +3

Диаграммы Латимера и Фроста для марганца



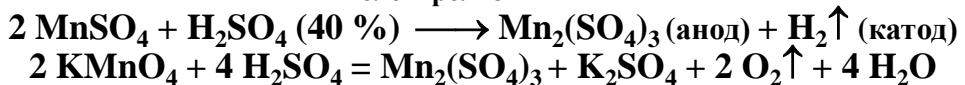
Гидроксид марганца (III)



Соединения марганца (III)

Основной метод получения солей Mn (III) – red/ox превращения

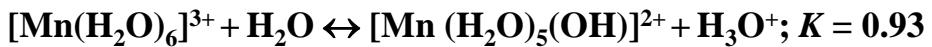
электролиз



Mn (III) – сильный поляризатор

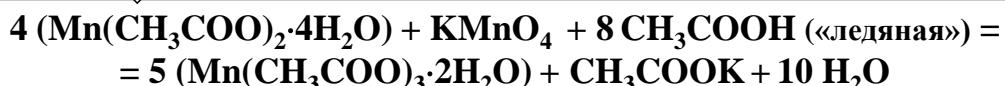
более сильный комплексообразователь, чем Mn (II)

$[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ в водных растворах значительно гидролизован



гидролиз подавляется добавлением кислоты

$\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ сохраняется в негидролизуемом виде
лишь в р-ре H_2SO_4 ($C > 75 \%$)



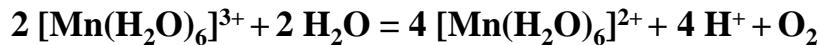
Соединения марганца (III)

соединения Mn (III)

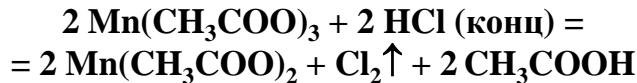
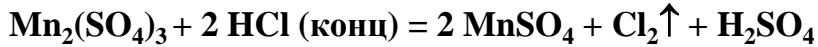
$$E^0(\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}) = 1.51 \text{ В}$$

неустойчивы в red/ox отношении

окисление воды и диспропорционирование
(даже в разбавленных водных растворах)



в кислой среде – сильные окислители



в щелочной среде – восстановители
(только в реакциях с СИЛЬНЫМИ окислителями)
продукт окисления – мanganат (IV)

Соединения марганца (III)

Соли Mn (III) неустойчивы и немногочисленны.

Mn (III)

может быть стабилизирован

в виде оксида и гидроксида
(практически не растворимых в воде)

за счет
комплексообразования

некоторые соли Mn(III) существуют только в виде
комплексных соединений

оксалат Mn(III)



все лабильные

Комплексы Mn(III)

большинство
октаэдрические и высокоспиновые

Устойчивость комплексов Mn (III) возрастает
по мере увеличения силы лиганда.

Соединения технеция (III) и рения (III)

$Re_2O_3 \cdot xH_2O$

очень неустойчивое соединение

Получение:
гидролиз $ReCl_3$
в отсутствие
кислорода воздуха.

постепенно разлагает H_2O
с выделением H_2

при попытке обезводить
диспропорционирует

Химия кислородных соединений Tc (III) и Re (III)
представлена в основном комплексными
соединениями.

Комплексы
Tc (III), Re (III)

октаэдрические

наиболее устойчивы с π -акцепторными лигандами

легко окисляются до высших степеней окисления

Получение

восстановление пертехнетатов и перренатов

Соединения элементов в степени окисления +4

Соединения марганца (IV)



наиболее устойчивое соединение Mn (IV)

гидратированные формы
 $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
(встречаются в природе)

легко теряют воду, не вступают
в обменные реакции
с кислотами и основаниями

амфотерное
соединение

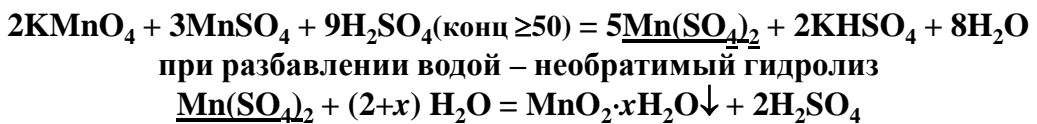
анионные производные

катионные производные

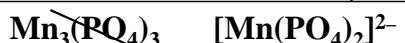
манганиты
(CaMnO_3 , Ca_2MnO_4 ,
 $\text{Ca}_2\text{Mn}_3\text{O}_8$, $\text{Ca}_4\text{Mn}_3\text{O}_{10}$)

соли Mn(IV)

Неорганические соли Mn (IV) крайне неустойчивы и мало изучены.



Многие соли Mn(IV) существуют только в виде
комплексных соединений



Соединения марганца (IV)

Химия Mn (IV) представлена сравнительно небольшим числом
соединений, преимущественно комплексных.



стабилизации способствуют

сильноэлектроотрицательные анионы (F^- , O^{2-})

полидентатные анионы, содержащие элементы
в высших степенях окисления (периодаты и др.)

объемные изополианионы V, Nb, Mo, W,
образующие с Mn гетерополисоединения



комpleксы

d^3

октаэдрические

инертные (кинетически стабильные)

в основе синтеза – red/ox реакции

Многие комплексные соединения Mn(IV) – сильные окислители.

Гетерополисоединения марганца (IV)

Mn (IV), Tc (IV), Re (IV) выступают в качестве гетероатомов в большом числе гетерополисоединений.

Общий способ синтеза гетерополиванадатомanganатов (IV)

обработка нагретых смесей растворов KVO_3 и $MnSO_4$ персульфатами щелочных металлов или аммония при различных pH

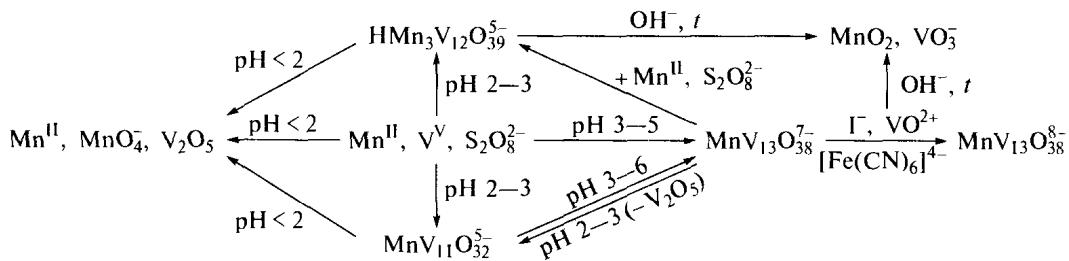


Схема взаимных переходов гетерополиванадатомanganатов (IV)

При подщелачивании гетерополианионы разрушаются.

Соединения технеция (IV) и рения (IV)

$MO_2 \cdot 2H_2O$
 $M = Tc, Re$

черно-коричневые вещества

250–300°C, вакуум

$MO_2 \cdot 2H_2O \rightarrow MO_2 + 2 H_2O$

Получение

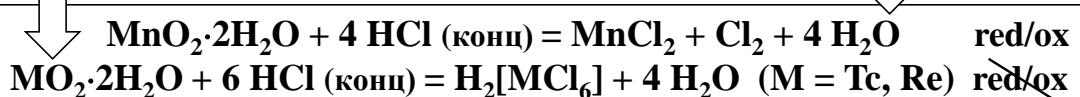
- восстановление водных растворов AMO_4 (A – ЩМ) водородом в момент выделения кипячение, инертная атмосфера
- $K_2[MoCl_6] + 4 H_2O = MO_2 \cdot 2H_2O \downarrow + 2 KCl + 4 HCl$
- $3 ReCl_5 + 12 H_2O = 2 (ReO_2 \cdot 2H_2O) \downarrow + HReO_4 + 15 HCl$

В водных растворах не проявляют ярко выраженных кислотно-основных свойств.

$MO_2 \cdot 2H_2O$
 $M = Tc, Re$

значительное ослабление окислительной способности

$MnO_2 \cdot xH_2O$



Соединения технеция (IV) и рения (IV)

Для химии Tc (IV) и Re(IV) не характерно наличие катионных форм, поэтому простые соли неизвестны.

Большинство изученных соединений – комплексы.

Комплексные соединения
Tc (IV)

Комплексные соединения
Re (IV)

устойчивость к гидролизу, окислению, разложению аналогичных соединений возрастает

Соединения элементов в степенях окисления +5, +6, +7

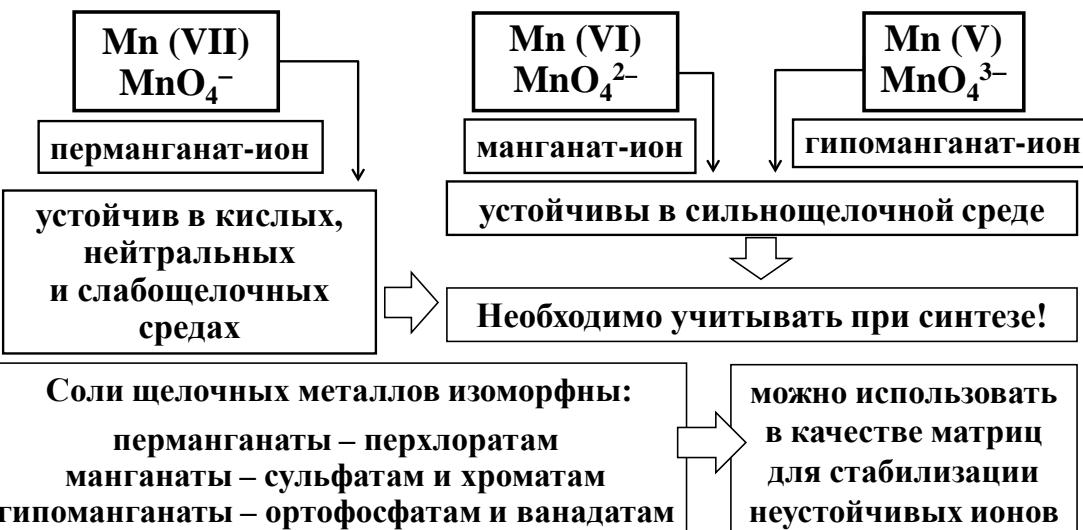
Названия кислот марганца, технеция, рения и их солей

Степень окисления	Формула	Название
+5	H_3MnO_4 H_3TcO_4 H_3ReO_4	неизвестна (соли – гипоманганаты) неизвестна (соли – гипотехнетаты) неизвестна (соли – гипоренаты)
+6	H_2MnO_4 H_2TcO_4 H_2ReO_4	неизвестна (соли – мanganаты) неизвестна (соли – технетаты) ренистая кислота (соли – ренаты)
+7	HMnO_4 HTcO_4 HReO_4	марганцевая кислота (соли – пермanganаты) технециевая кислота (соли – пертехнетаты) рениевая кислота (соли – перренаты)

Общая характеристика

Химия кислородных соединений элементов в высоких степенях окисления наиболее разнообразна у Tс и Re; для Mn она представлена тетраоксомanganат-ионами MnO_4^{n-} .

свойства зависят от степени окисления атома Mn



Общая характеристика

Ионы MnO_4^{n-} → правильные тетраэдры

ковалентные образования
со значительной долей π -связывания

обусловлено перекрыванием заполненных p -орбиталей
атомов O со сводными по симметрии d -орбиталями Mn

Длина связи Mn–O, Å	MnO_4^{3-} 1.71	MnO_4^{2-} 1.66	MnO_4^- 1.63
степень π -связывания возрастает			

Окраска	гипомanganаты синяя	манганаты зеленая	permanganаты фиолетовая
---------	------------------------	----------------------	----------------------------

Яркая окраска оксомanganатов
зависит от степени окисления Mn
и обусловлена интенсивной полосой переноса заряда.

Соединения элементов в степени окисления +5

Соединения марганца (V)



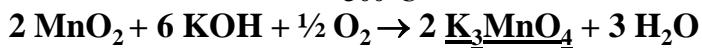
Присутствует в продуктах:

- ♦ высокотемпературного термического разложения перманганатов и мanganатов

500–850°C



- ♦ окисления пиролюзита в сильнощелочной среде
300°C



сине-зеленые кристаллические порошки,

устойчивые только в отсутствие влаги из-за легкости

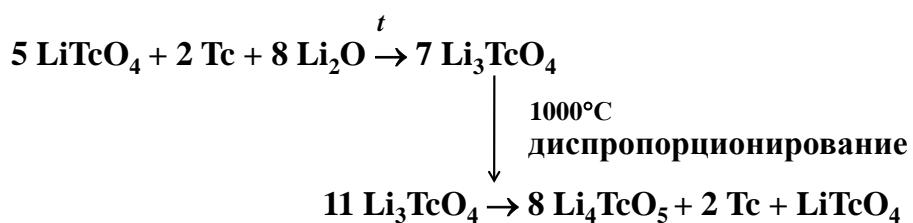
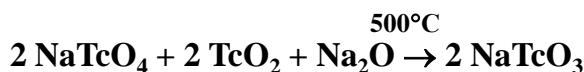
диспропорционирования:



На сухом воздухе гипоманганаты устойчивы до высоких температур (~900–1200°C),
в растворе стабилизируются только на холodu
и в сильнощелочной среде.

Производные Tc (V) и Re (V)

Гипотехнетаты и гипоренаты получены при сопропорционировании пертехнетатов и перренатов



Для Re (V) известны комплексные соединения
 $\text{K}_3[\text{ReO}_2(\text{CN})_4]$, $\text{K}_3\text{Na}[\text{Re}_2\text{O}_3(\text{CN})_8]$.

Соединения элементов в степени окисления +6

Соединения марганца (VI)

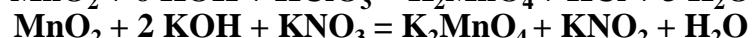
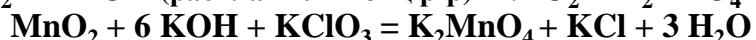
Mn (VI)

Известны лишь соли, содержащие оксоанионы MnO_4^{2-} .

Характерна ТОЛЬКО анионная функция:
соединения, где Mn^{VI} выполняет роль катиона
или образует оксокатионы, не известны.

Получение мanganатов

♦ окисление пиролюзита (при нагревании):



♦ восстановление перманганатов

окисление воды перманганатом в сильнощелочном растворе
при нагревании (лабораторный способ получения)

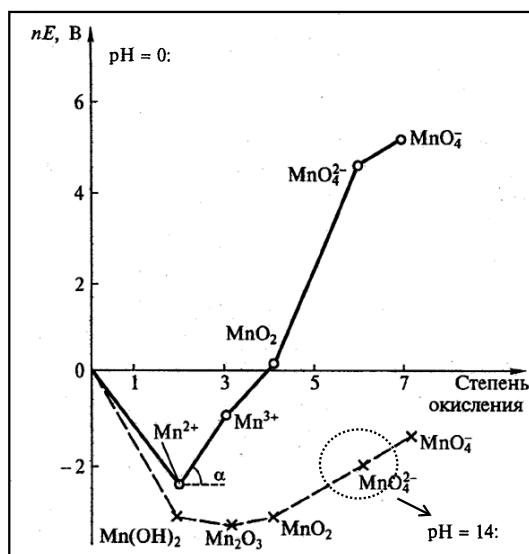


окисление перманганатом амида калия в жидким аммиаке



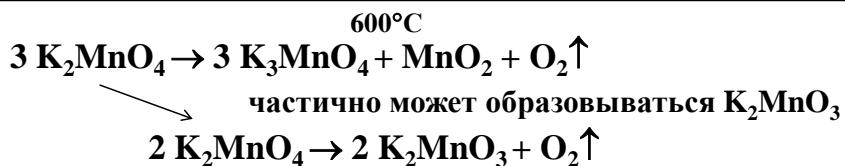
манганат-ион MnO_4^{2-}

достаточно стабилен *только* в щелочных растворах





Манганаты термически менее устойчивы, чем гипоманганаты



С увеличением степени окисления Mn термическая стабильность оксоманганатов уменьшается.

Существенного практического значения манганаты и гипоманганаты не имеют, т.к. в водных растворах легко диспропорционируют, давая перманганат-ионы.

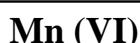


наиболее важное соединение Mn (VI)

используется для производства KMnO_4

Соединения технеция (VI) и рения (VI)

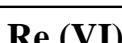
Соединения технеция (VI) и рения (VI) стабильнее и многообразнее соединений марганца (VI)



манганаты



TcO_3 ?, технетаты



$\text{ReO}_3, \text{H}_2\text{ReO}_4$, ренаты

Ренистая кислота

черный аморфный порошок

не растворима в воде, слабо растворима в растворах кислот, с горячими растворами щелочей дает ренаты

образуется при окислении Re кислородом в присутствии паров воды

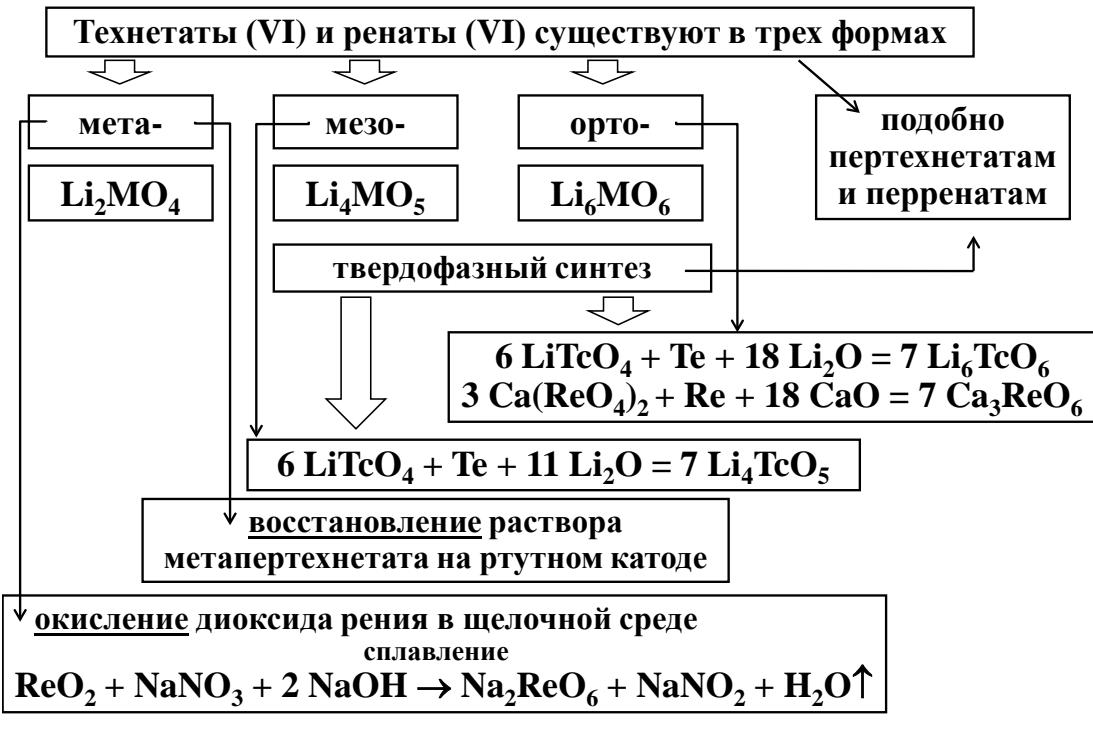


Технетаты, ренаты

в воде неустойчивы вследствие диспропорционирования

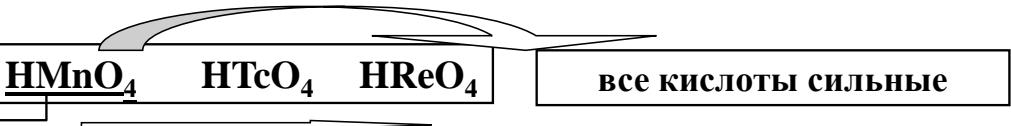
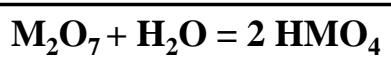
$$3 \text{MO}_4^{2-} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{MO}_4^- + \text{MO}_2 \downarrow + 4 \text{OH}^-$$

Технетаты (VI) и ренаты (VI)



Соединения элементов в степени окисления +7

Марганцевая, технециевая и рениевая кислоты

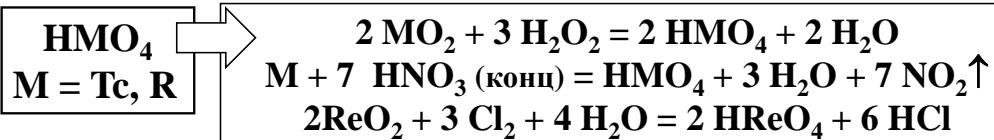
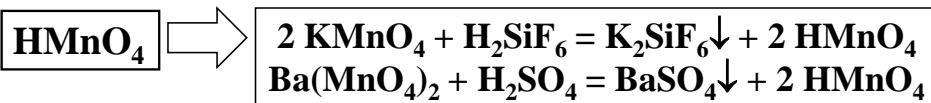


сила кислот убывает

по силе близка к соляной кислоте

общая закономерность для гидратов оксидов переходных металлов в высшей степени окисления

Препаративные методы синтеза



Марганцевая, технециевая и рениевая кислоты



Перманганаты

кристаллические вещества фиолетового цвета, содержащие тетраэдрический анион MnO_4^-

наиболее устойчивы, образованные слабо поляризующими одно- и двухзарядными катионами

AMnO_4 (A – ЩМ)
практически не гидролизуются, растворимость уменьшается с ростом размера катиона (исключение – LiMnO_4)

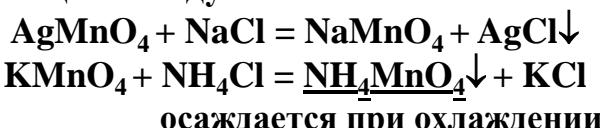
Лабораторные методы синтеза

♦ окисление мanganатов Cl_2 , Br_2 , периодатом в щелочной среде

$$2 \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 = 2 \text{KMnO}_4 + 2 \text{KCl}$$

♦ диспропорционирование мanganатов

♦ обменные реакции между солями



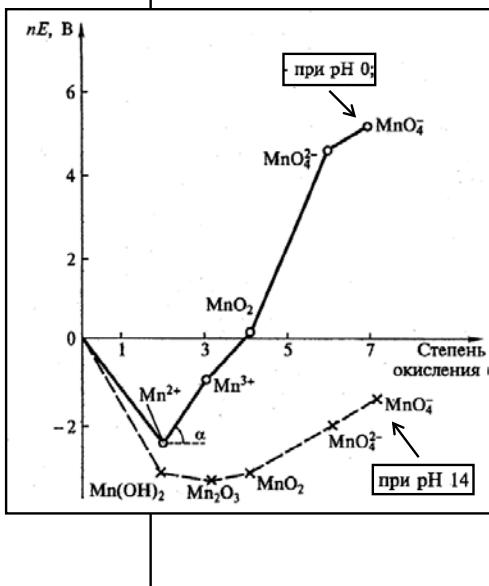
Окислительные свойства перманганатов

Перманганаты

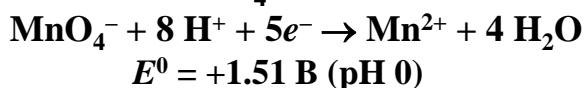
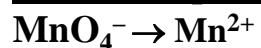
одни из важнейших неорганических окислителей,
активные в твердой фазе и лабильные в растворе



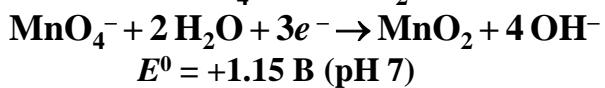
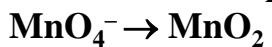
Наиболее сильные окислительные свойства –



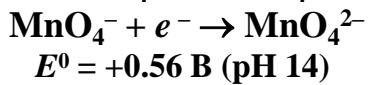
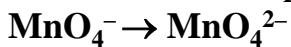
в кислой среде



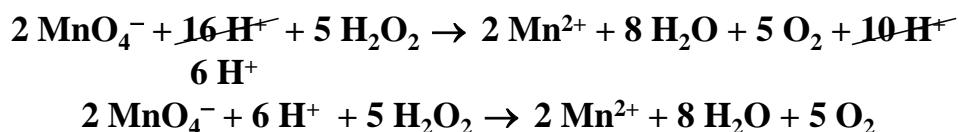
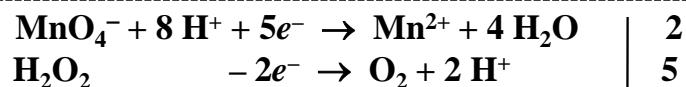
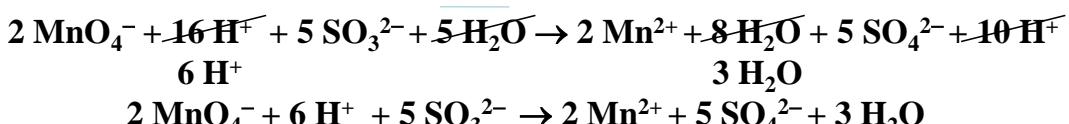
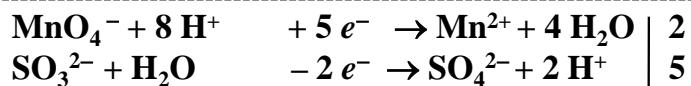
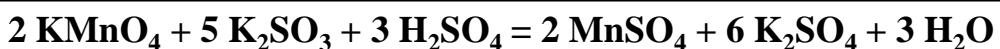
в нейтральной и слабощелочной среде



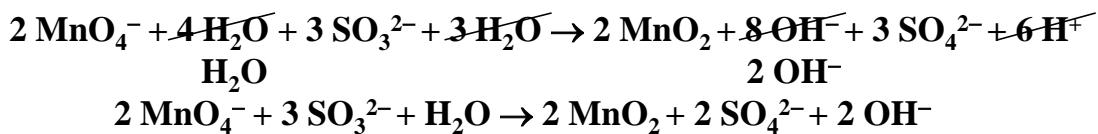
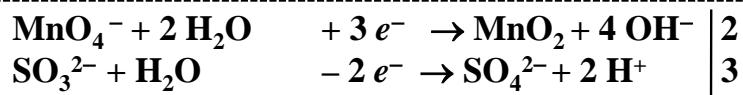
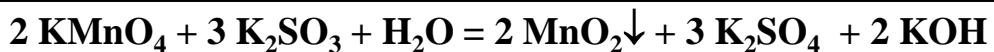
в сильнощелочной среде



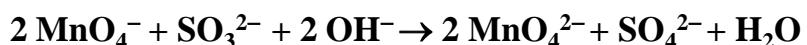
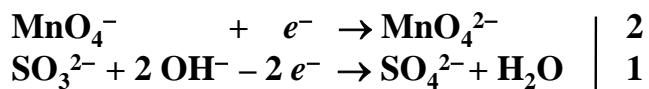
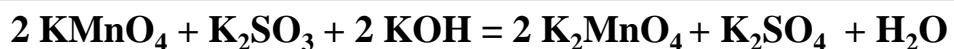
Кислая среда



Нейтральная среда



Щелочная среда



Кислая среда

обесцвечивание исходного малинового раствора
перманганата (Mn^{2+} практически бесцветен)

Нейтральная и слабощелочная среда

бурый осадок $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

в уравнениях
обычно приводят
формулу MnO_2

Щелочная среда

темно-зеленое окрашивание,
принадлежащее манганату MnO_4^{2-}

Сравнение окислительной активности соединений Mn (VII)

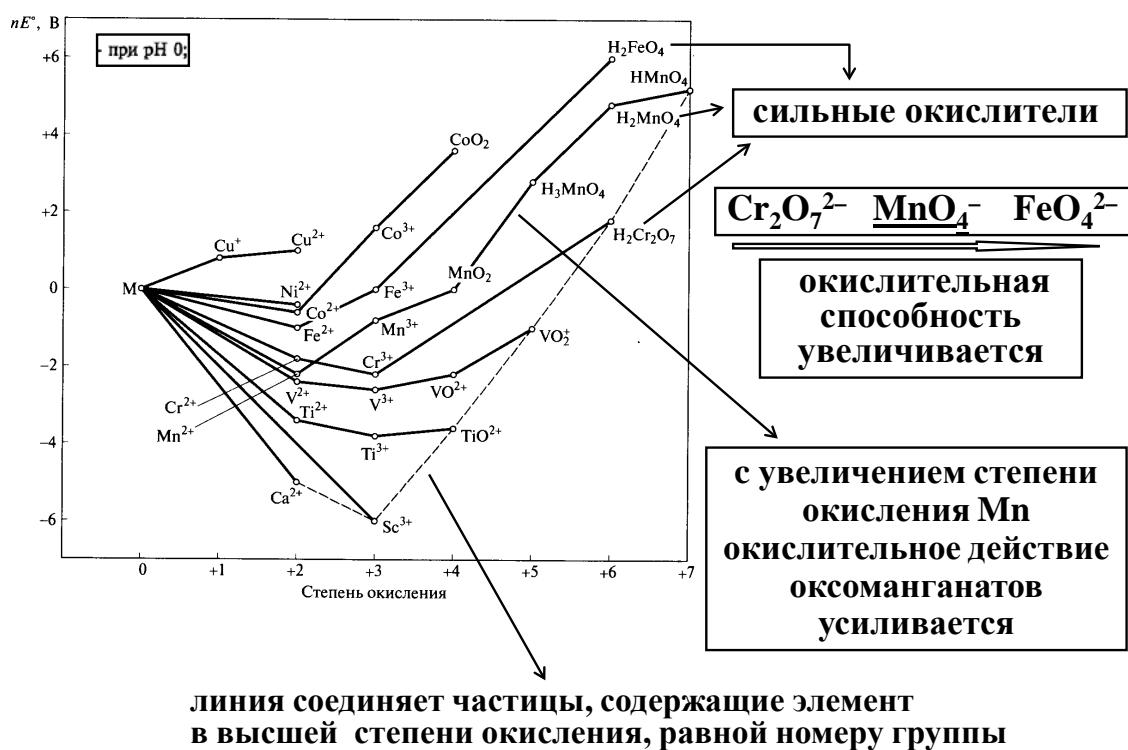
перманганаты

HMnO_4

Mn_2O_7

окислительная активность растет

Диаграмма Фроста для 3d-элементов



Перманганат калия KMnO_4



фиолетово-черные блестящие гигроскопичные кристаллы, растворимые в воде с образованием ярко окрашенных малиновых растворов

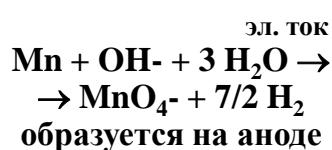
наиболее важный перманганат

обладает высокой окислительной активностью

окислитель при очистке воды и воздуха, эффективный антисептик в фармакологии, реагент в аналитической и органической химии

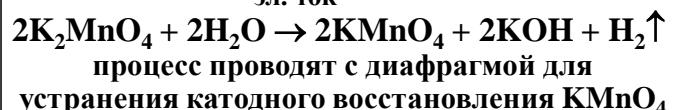
Получение

Анодное окисление Mn и его сплавов



Электролитическое окисление K_2MnO_4 в щелочных растворах

эл. ток

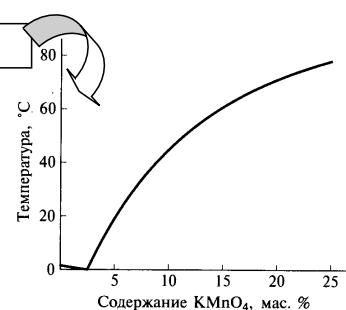
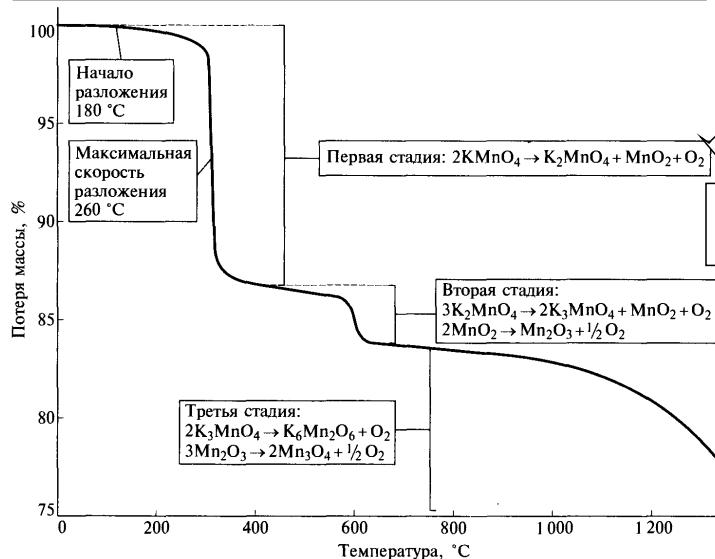


Перманганат калия KMnO_4



Растворимость в воде

При нагревании разлагается с выделением кислорода.



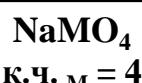
лабораторный метод получения кислорода

Пертехнетаты и перренаты

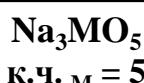
Пертехнетаты и перренаты более устойчивы, чем перманганаты

образуют несколько типов солей

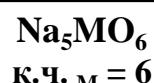
мета-



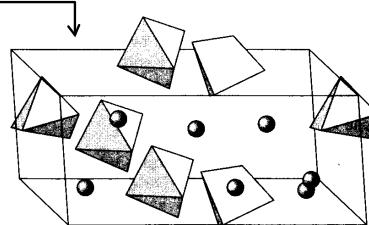
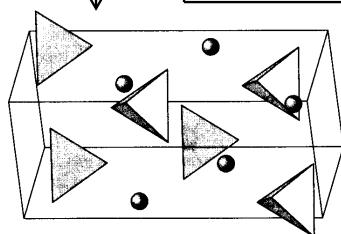
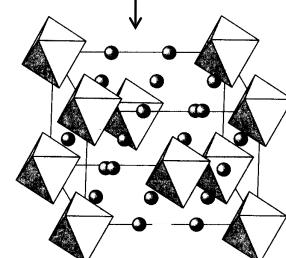
мезо-



ортो-

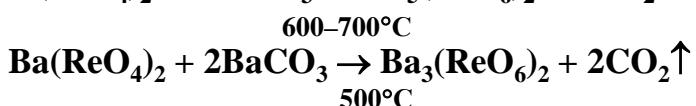
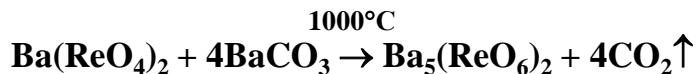


существование обусловлено большими размерами Tc и Re (аналогия с периодатами)



Пертехнетаты и перренаты

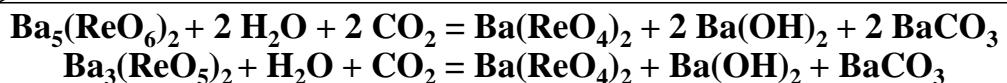
Мезо- и ортоформы пертехнетатов и перренатов получают не из растворов, а по керамической технологии или сплавлением (аналогично периодатам)



A_3MO_5 и A_5MO_6 ,
 $\text{A}'_3(\text{MO}_5)_2$ и $\text{A}'_5(\text{MO}_6)_2$
($\text{A} = \text{ЩМ}$, $\text{A}' = \text{ЩЗМ}$, $\text{M} = \text{Tc, Re}$)

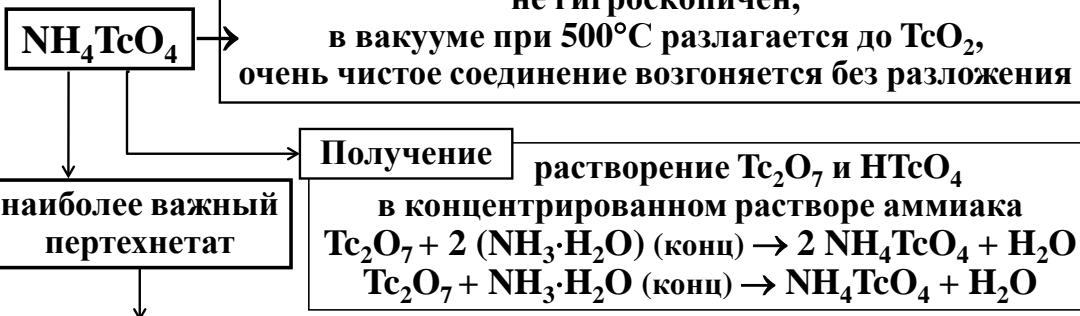
часто изоструктурны
аналогичным соединениям
иода

разлагаются в воде (быстро)
и на воздухе в присутствии CO_2 (медленно)



Пертехнетаты и перренаты

Пертехнетаты и перренаты используются для получения металлических Тс и Re.



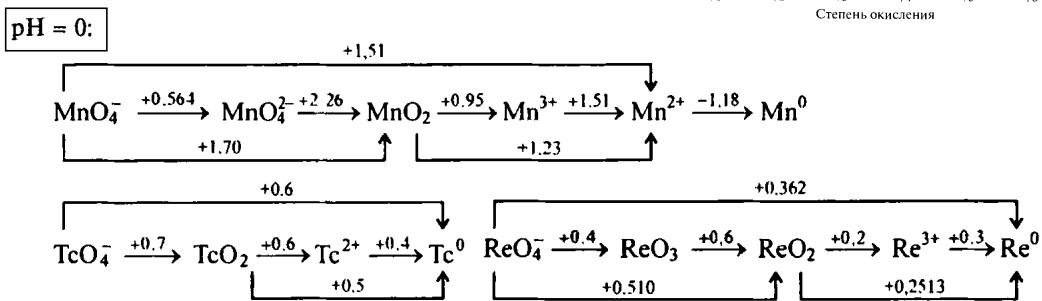
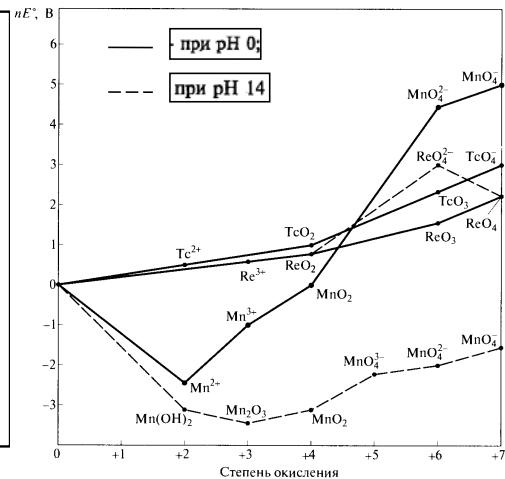
исходное соединение для получения всех производных технеция

Пертехнетаты обладают сильными антикоррозионными свойствами даже при небольших концентрациях.

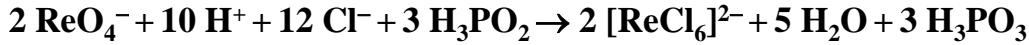
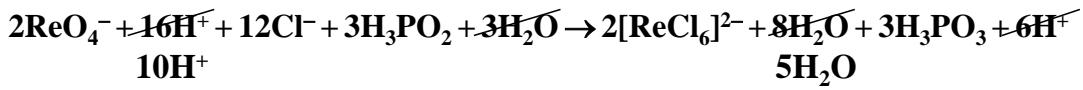
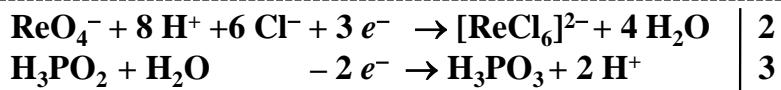
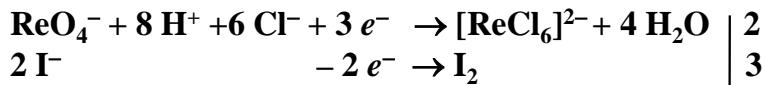
Перренаты подобными свойствами не обладают

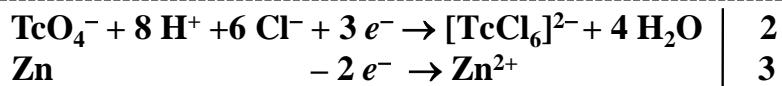
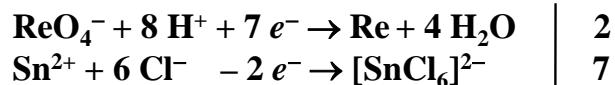
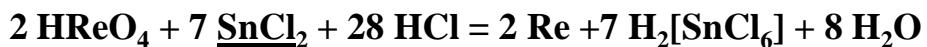
Пертехнетаты и перренаты

**В отличие от перманганатов,
ПЕРТЕХНЕТАТЫ И ПЕРРЕНАТЫ
устойчивы в щелочных растворах
и характеризуются
СЛАБЫМИ ОКИСЛИТЕЛЬНЫМИ
СВОЙСТВАМИ,
проявляющимися
ЛИШЬ В КИСЛОЙ СРЕДЕ
под действием
СИЛЫХ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ.**

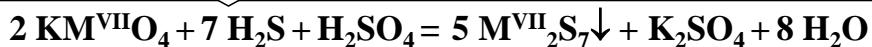
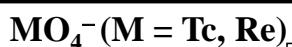
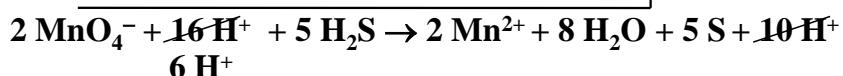
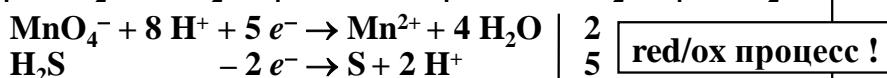
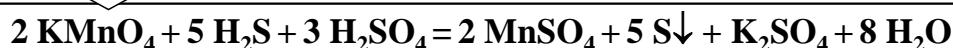


ПЕРТЕХНЕТАТЫ И ПЕРРЕНАТЫ
проявляют окислительные свойства лишь в кислой среде
под действием сильных восстановителей.





Экспериментальное сопоставление окислительной способности перманганатов, пертехнетатов и перренинатов

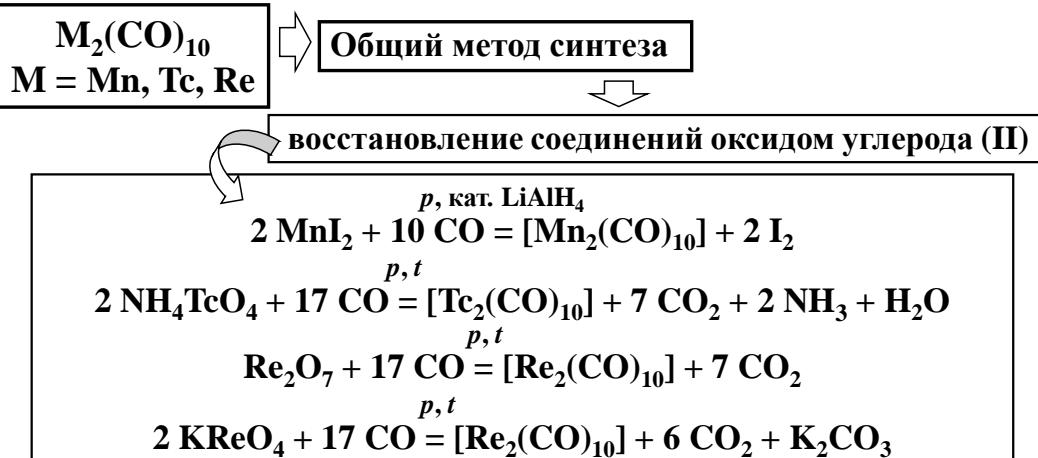
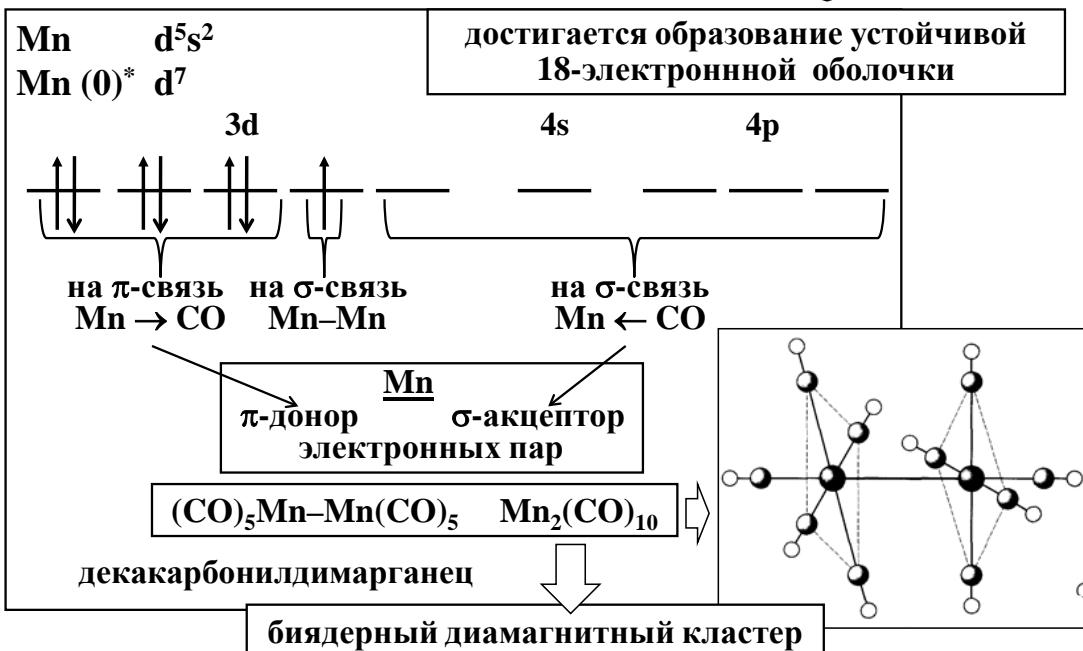
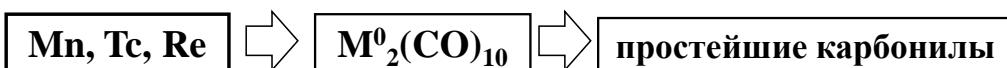


черный осадок

реакция не является окислительно-восстановительной !

Карбонилы

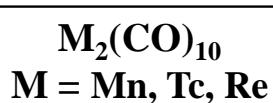
Карбонилы марганца, технеция и рения



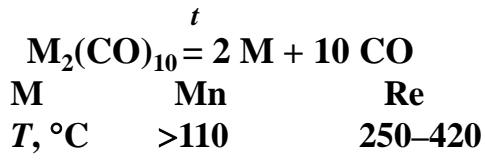
Свойство	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$
Цвет	желтый	белый	белый
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	155	160	177

температуры плавления увеличиваются

Химические свойства

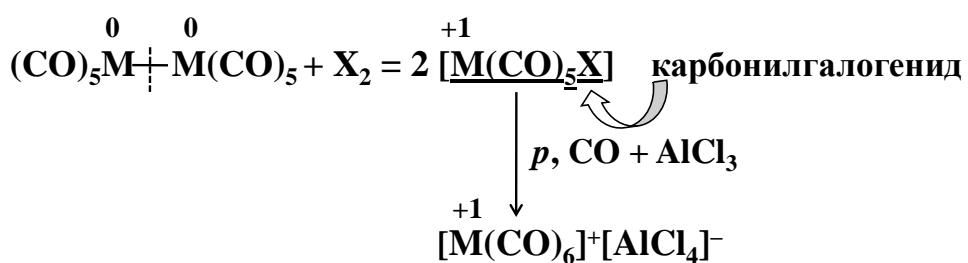


Разлагаются при нагревании



термическая устойчивость
возрастает

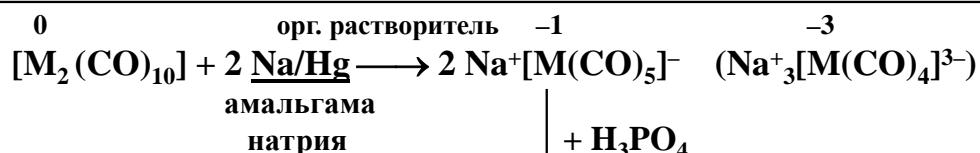
Окисляются галогенами



Химические свойства

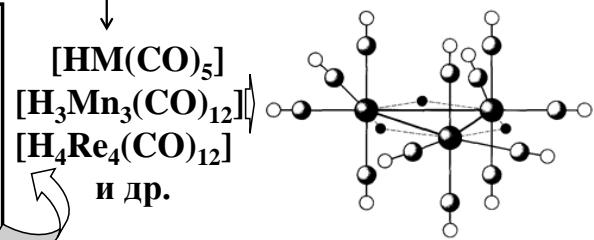


Восстанавливаются щелочными металлами

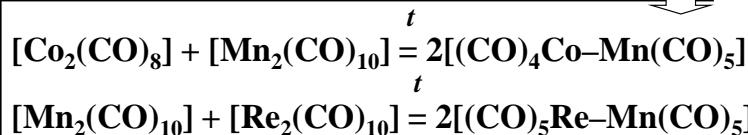


$Mn — Tc — Re$

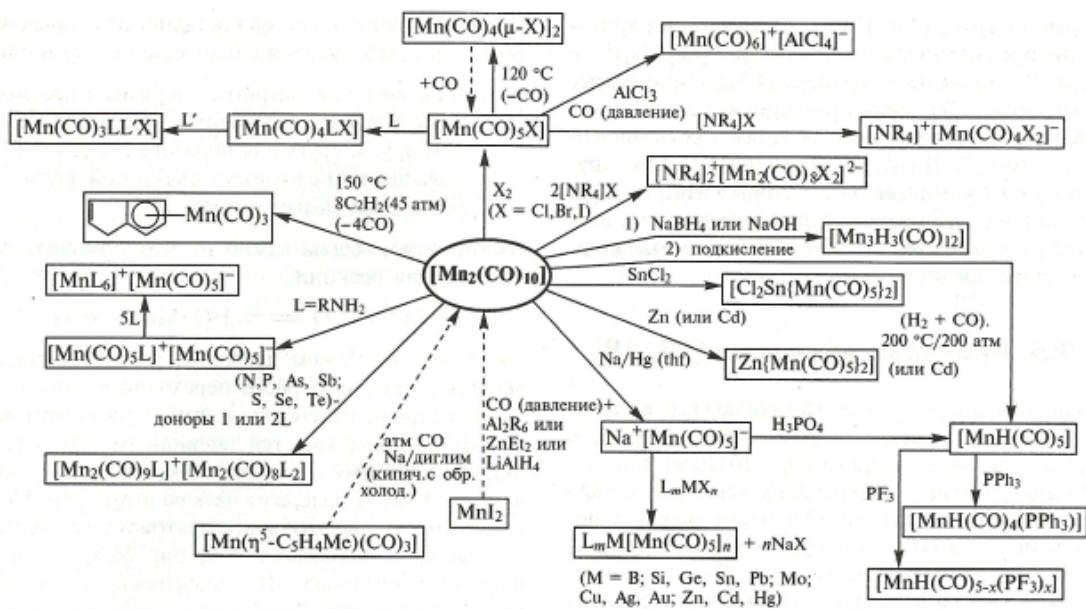
упрочнение связей М—М
усиление тенденции
к образованию многоядерных
карбонильных кластеров
(особенно многочисленны у Re)



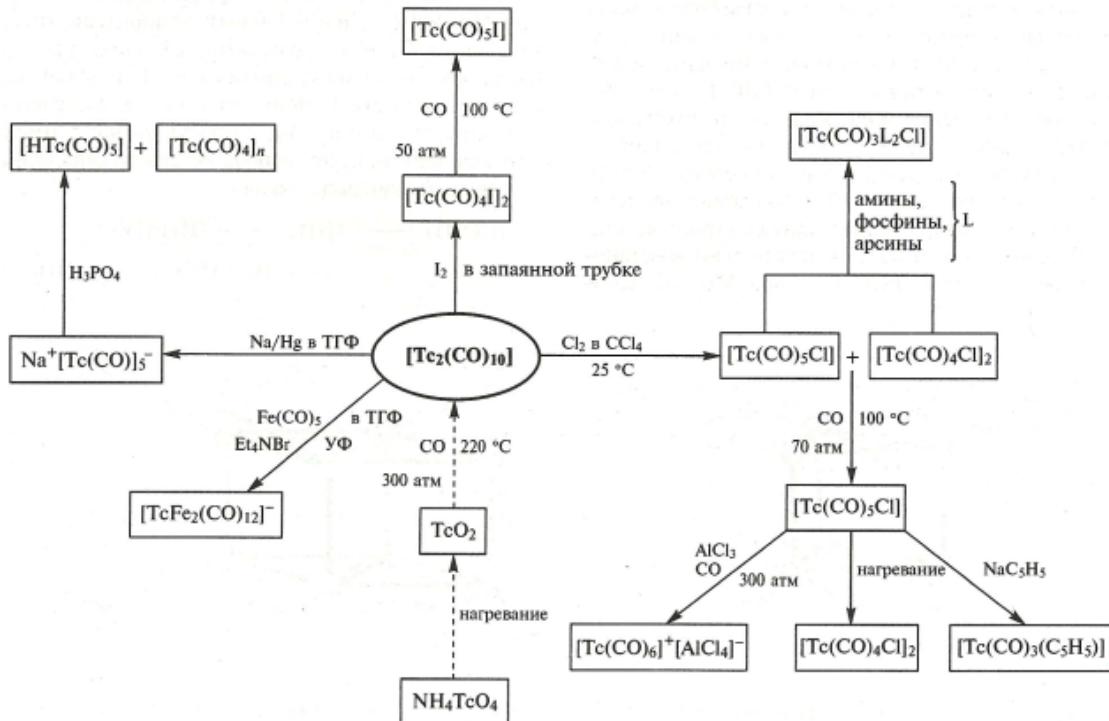
Образуют гетерометаллические биядерные карбонили



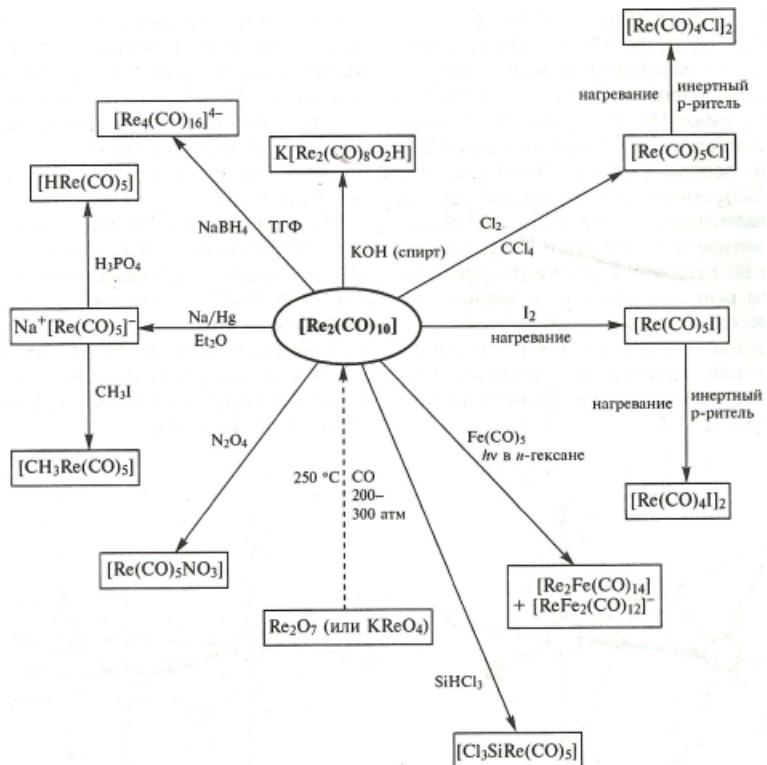
Некоторые реакции $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ и его производных



Некоторые реакции $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ и его производных



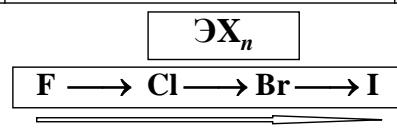
Некоторые реакции $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$



ГАЛОГЕНИДЫ И ОКСОГАЛОГЕНИДЫ МАРГАНЦА, ТЕХНЕЦИЯ, РЕНИЯ Галогениды и галогенидные комплексы

Галогениды марганца, технеция, рения

Степень окисления	MnX_n	TcX_n	ReX_n
+2	$\text{MnF}_2, \text{MnCl}_2, \text{MnBr}_2, \text{MnI}_2$	—	—
+3	$\text{MnF}_3, \text{MnCl}_3$	—	$\text{Re}_3\text{Cl}_9, \text{Re}_3\text{Br}_9, \text{Re}_3\text{I}_9$
+4	$\text{MnF}_4, \text{MnCl}_4$	TcCl_4	$\text{ReF}_4, \text{ReCl}_4, \text{ReBr}_4, \text{ReI}_4$
+5	—	TcF_5	$\text{ReF}_5, \text{ReCl}_5, \text{ReBr}_5$
+6	—	TcF_6	$\text{ReF}_6, \text{ReCl}_6$
+7	—	—	ReF_7



единственный термически устойчивый гептагалогенид переходного металла

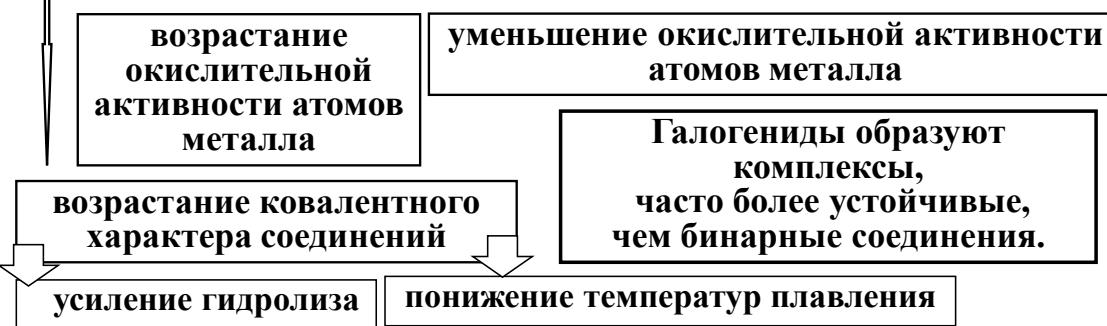
MnF_4	MnCl_4	MnBr_2	MnI_2
TcF_6	TcCl_4		
ReF_7	ReCl_6	ReBr_5	ReI_4

Наиболее многочисленны фториды

увеличение n_{max}

Галогениды марганца, технеция, рения

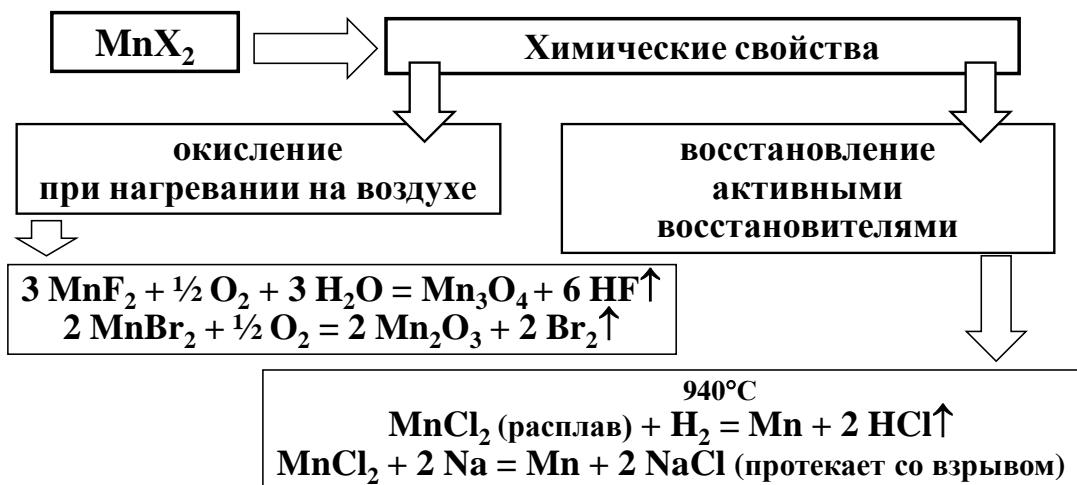
Степень окисления	MnX_n	TcX_n	ReX_n
+2	$MnF_2, MnCl_2, MnBr_2, MnI_2$	—	—
+3	$MnF_3, MnCl_3$	—	$Re_3Cl_9, Re_3Br_9, Re_3I_9$
+4	$MnF_4, MnCl_4$	$TcCl_4$	$ReF_4, ReCl_4, ReBr_4, ReI_4$
+5	—	TcF_5	$ReF_5, ReCl_5, ReBr_5$
+6	—	TcF_6	$ReF_6, ReCl_6$
+7	—	—	ReF_7



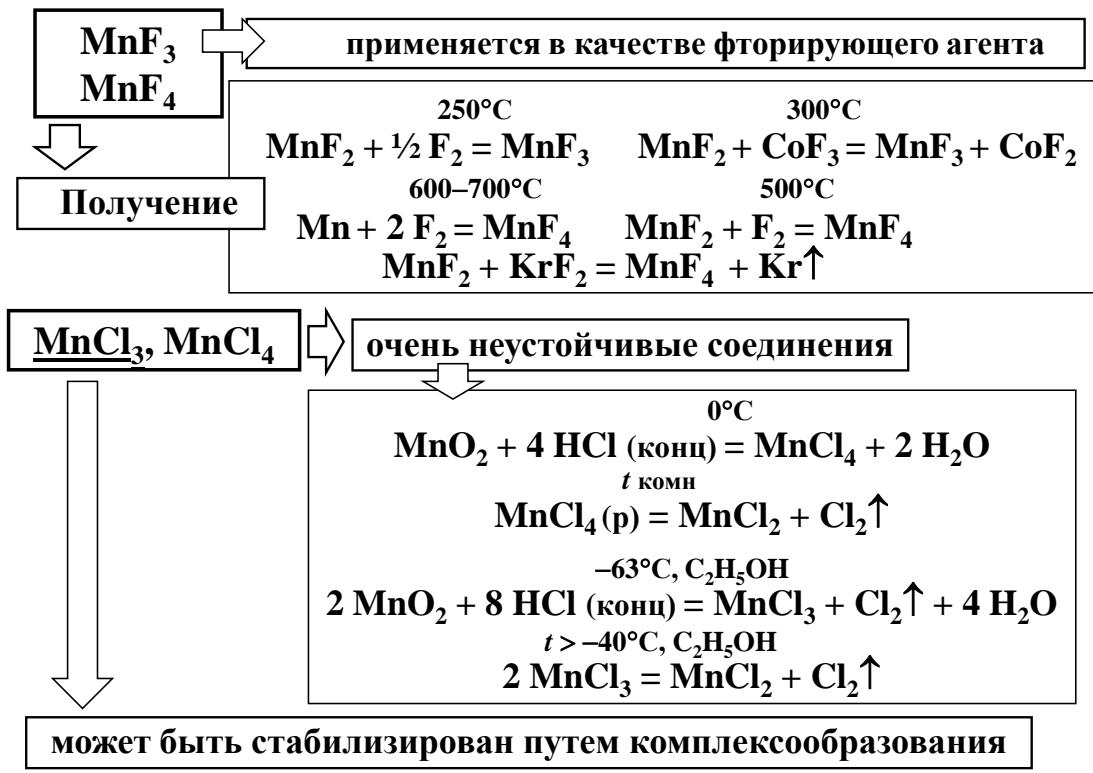
Галогениды марганца (II)



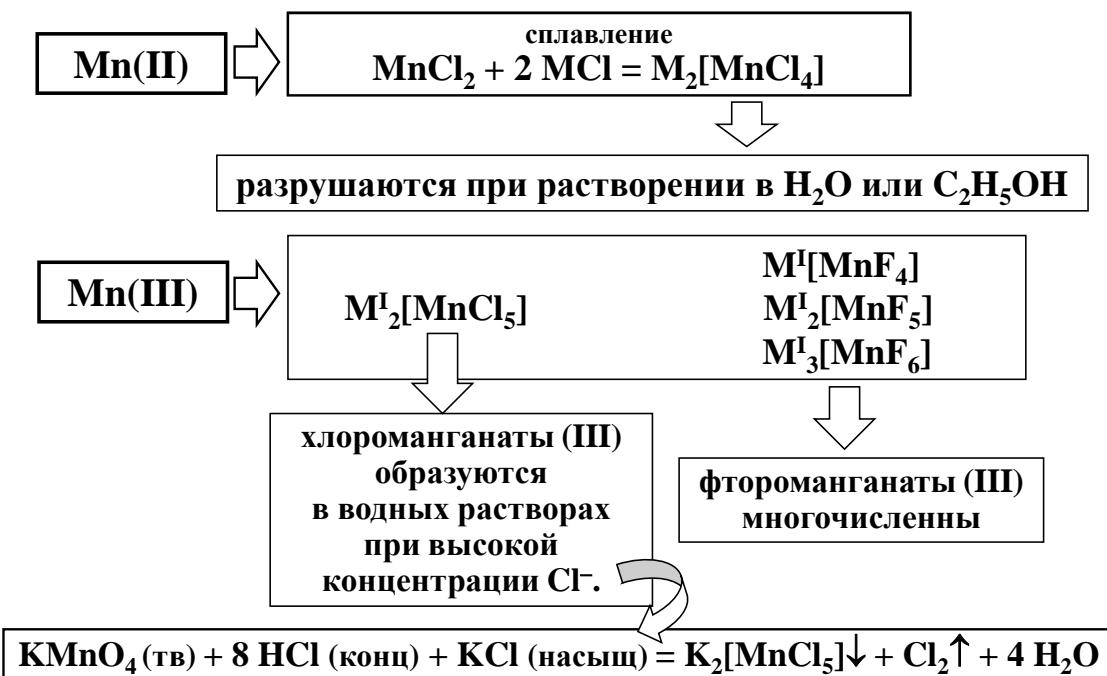
Галогениды марганца (II)



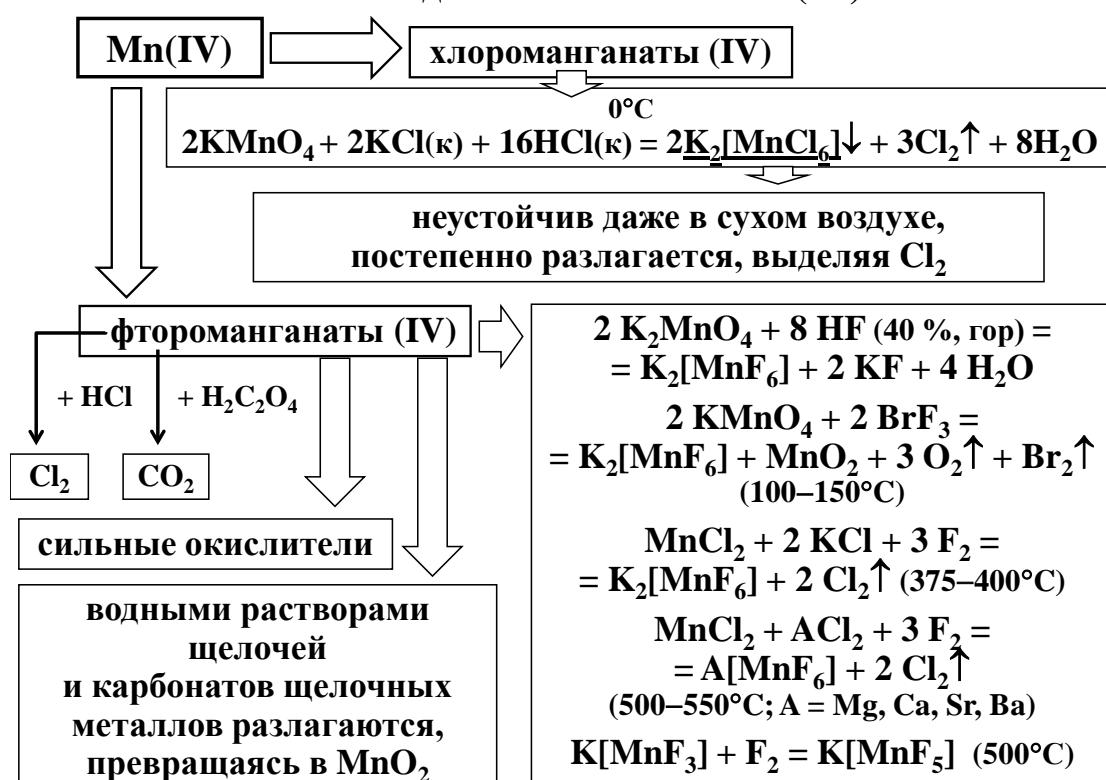
Галогениды марганца Mn (III) и Mn(IV)



Галогенидные комплексы Mn (II) и Mn (III)



Галогенидные комплексы Mn (IV)



Галогениды технеция и рения

Многие галогениды технеция и рения – кластеры

отличие от галогенидов марганца!

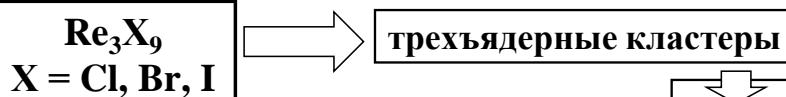
Хлориды рения

Соединение	Цвет	Кратность связи Re–Re	Продукты взаимодействия с водой
Re_3Cl_9	темно-красный	2	$\text{Re}_3\text{Cl}_9 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Re}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
$\beta\text{-ReCl}_4$	черный	1	$\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
ReCl_5	красно-коричневый	0	HReO_4 , $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
ReCl_6	темно-зеленый	0	HReO_4 , $\text{ReO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$

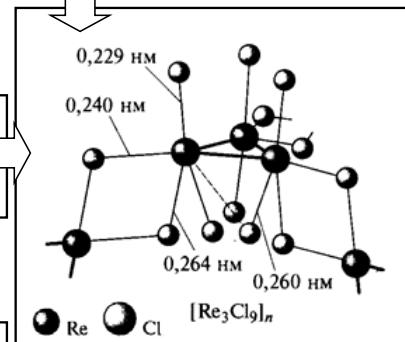
**Кратность связи металл-металл
возрастает при понижении степени окисления**

характерно для всех галогенидов Re

Галогениды Re (III)

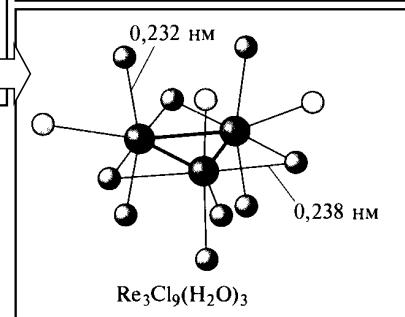
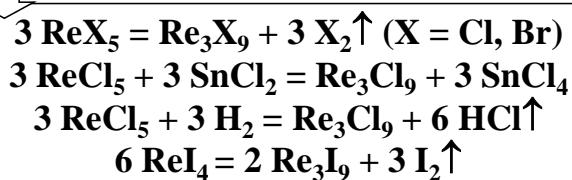


Атомы Re связаны друг с другом в треугольник двойными связями металл-металл.



Получение
 Re_3X_9

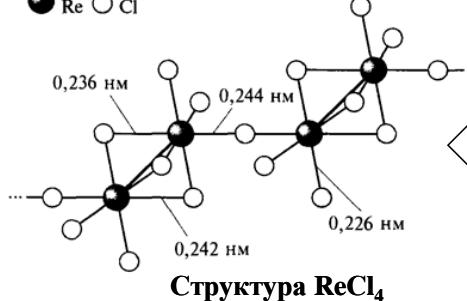
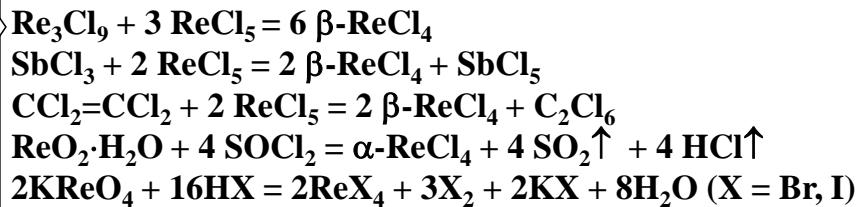
При гидратации
кластерное ядро
 Re_3X_9 **сохраняется.**



Галогениды Tc (IV) и Re (IV)



существование под вопросом



Твердые MCl_4 ($\text{M} = \text{Te}, \text{Re}$)

полимерные соединения.

В ReCl_4 кратность связи $\text{Re}-\text{Re} = 1$,
в структуре TcCl_4 связь $\text{M}-\text{M}$ отсутствует.

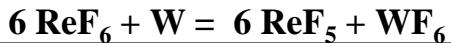
Структура ReBr_4 и ReI_4 неизвестна.

Галогениды Tc (V), (VI) и Re (V), (VI), (VII)

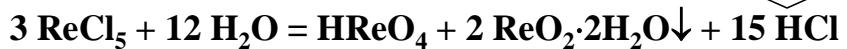
Все известные пента-, гекса- и гептагалогениды Tc и Re (кроме ReF_5) можно получить прямым синтезом из простых веществ (варьируются соотношения реагентов, температура, давление).



восстановление ReF_6 на вольфрамовой проволоке
600°C

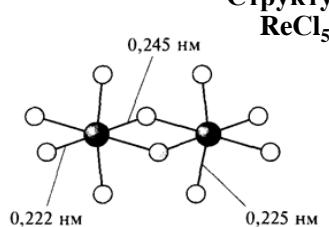


Галогениды Tc (V), (VI) и Re (V), (VI), (VII) – твердые летучие вещества, легко гидролизующиеся водой; пента- и гексагалогениды при этом диспропорционируют на более устойчивые $[\text{MO}_4]^-$ и $\text{MO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$



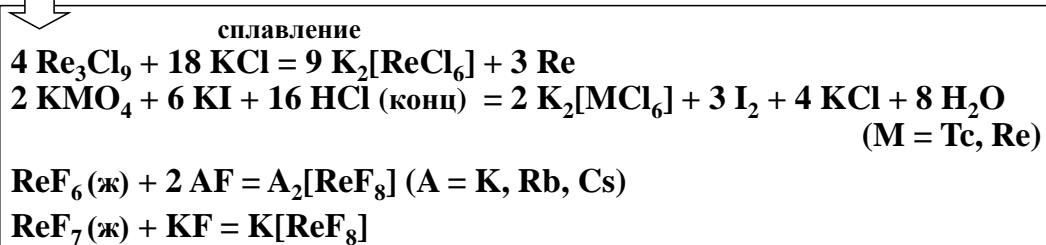
В твердом состоянии ReCl_5 состоит из димеров, в которых два октаэдра $[\text{ReCl}_6]$ соединены двумя мостиковыми атомами хлора.

ReF_5 также состоит из димеров Re_2F_{10}

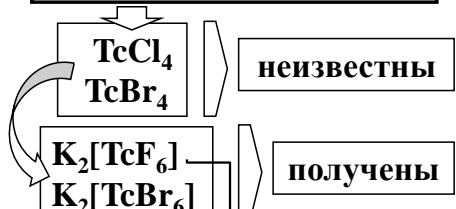


Комплексные галогениды технеция и рения

Получение



Стабилизация за счет комплексообразования

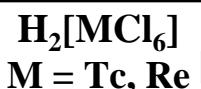


Термическая устойчивость комплексных галогенидов Тс и Re сильно ослабевает в ряду фториды – хлориды – бромиды – иодиды.



[TcF₆]²⁻ устойчив к гидролизу, щелочами не разрушается

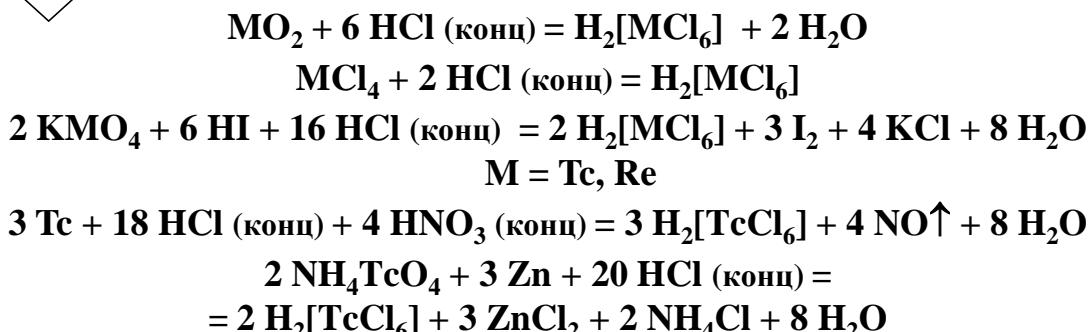
Гексахлоротехнециевая и гексахлорорениевая кислоты



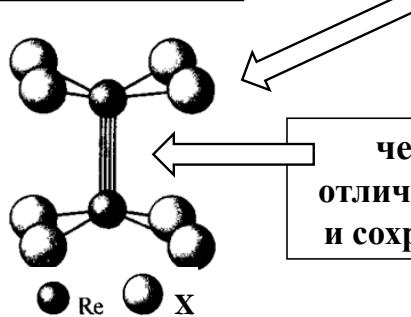
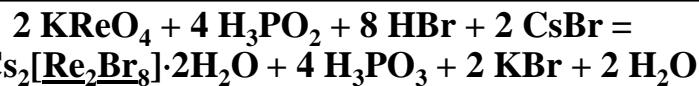
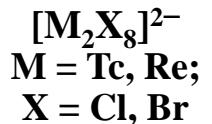
кислоты *сильные*,

образуют соли со многими металлами;
 $\text{A}_2[\text{MCl}_6]$ (A = ЩМ, NH₄) растворимы в воде,
 с ростом размера катиона растворимость
 уменьшается

Получение

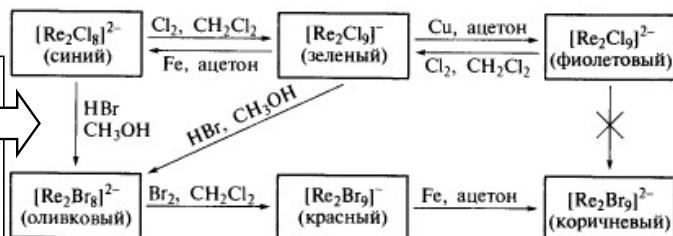


Биядерные кластерные галогенидные комплексы технеция и рения



четверная связь металл-металл,
отличающаяся повышенной прочностью
и сохраняющаяся при многих процессах

Ионы $[M_2X_8]^{2-}$ поддаются восстановлению и участвуют в разнообразных реакциях замещения лигандов.



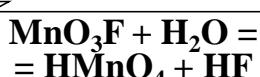
Оксогалогениды

Оксогалогениды марганца, технеция, рения

Степень окисл.	Mn	Tc	Re
+7	MnO_3F, MnO_3Cl	TcO_3F, TcO_3Cl	ReO_3F, ReO_3Cl, ReO_3Br ReO_2F_3 $ReOF_5$
+6	MnO_2Cl_2	$TcOF_4, TcOCl_4$	$ReOF_4, ReOCl_4, ReOBr_4$
+5	$MnOCl_3$	$TcOCl_3, TcOBr_3$	$ReOF_3$

Оксогалогениды Mn

неустойчивые жидкости, при $t > 0^\circ C$ разлагаются (часто со взрывом), легко гидролизуются



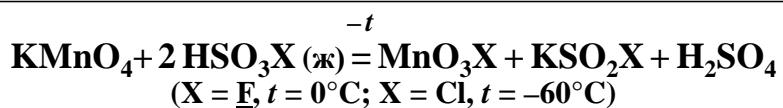
Оксогалогениды Tc и Re

многочисленнее и устойчивее оксогалогенидов Mn, хотя все легко гидролизуются (при ст. ок. +5 и +6 – с диспропорционированием до MO_4^- и MO_2)

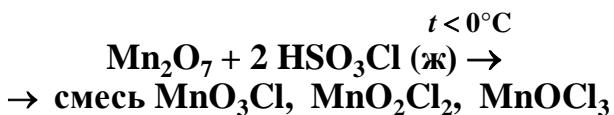
могут рассматриваться как промежуточное звено между галогенидами и оксидами, которые при высоких степенях окисления металла более стабильны

Получение оксогалогенидов марганца, технеция, рения

Оксогалогениды марганца



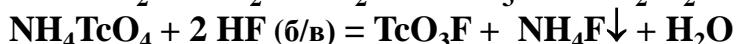
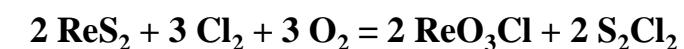
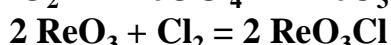
MnO₃F - сильный окислитель, используется в органическом синтезе



Оксогалогениды технеция и рения

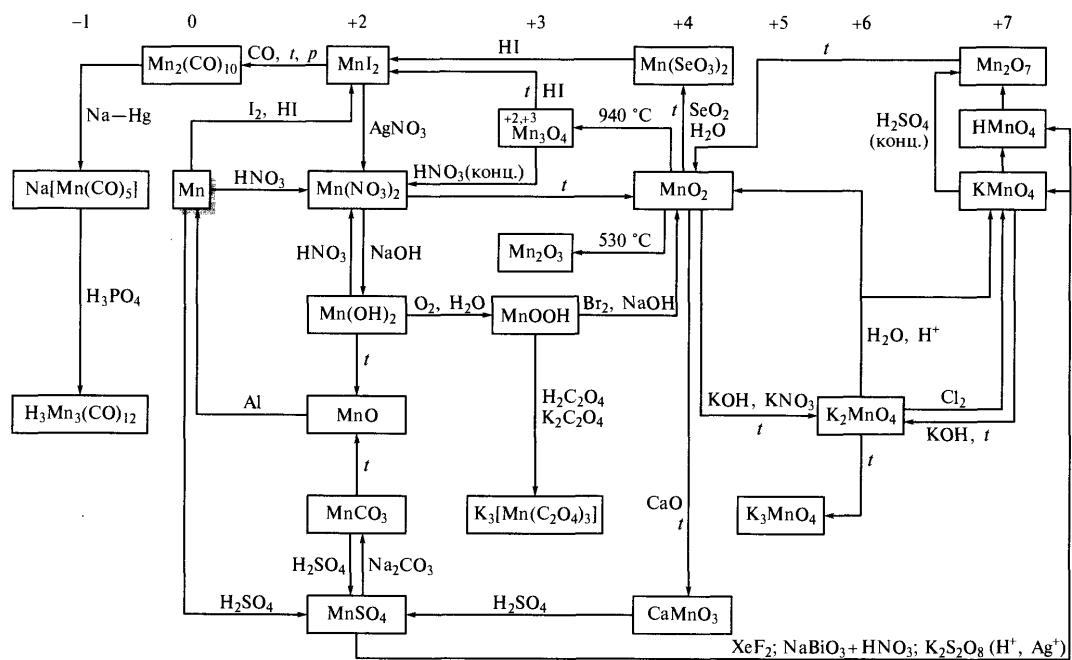
Наиболее распространенные методы получения – взаимодействие (при нагревании)

оксидов с галогенами и галогенидов с кислородом



ХИМИЯ МАРГАНЦА (ОБЗОРЫ)

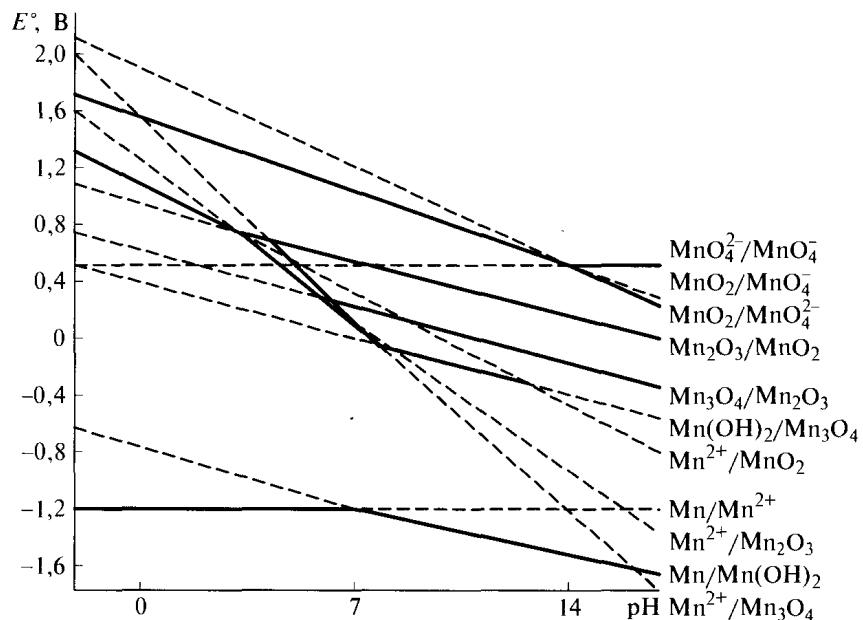
Химические свойства марганца и его соединений (обзор)



Обзор окислительно-восстановительных реакций производных марганца



Зависимость окислительно-восстановительных свойств соединений марганца от кислотности среды



БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ МАРГАНЦА

Марганец входит в число десяти «металлов жизни» – важный биогенный элемент, необходимый для нормального функционирования как животных, так растений

обеспечивает правильное развитие клеток биологических тканей,
входит в состав многих ферментов,
может замещать магний в комплексах с АТФ и АДФ,
участвует в процессах синтеза ряда витаминов
и гемоглобина

участвует в процессе синтеза хлорофилла в растениях

локализуется преимущественно в костной ткани, печени, почках, поджелудочной железе

Содержание марганца		
в организме взрослого человека	в животных	в растениях
$\sim 10\text{--}20 \text{ мг}$	$1 \cdot 10^{-5} \%$	$1 \cdot 10^{-3} \%$
суточная потребность – 0.2–0.3 мг на 1 кг массы		

О биологической роли технеция и рения сведений практически нет.

ТЕХНЕЦИЙ В ДИАГНОСТИЧЕСКОЙ ИЗОТОПНОЙ МЕДИЦИНЕ

^{99m}Tc
 $t_{1/2} = 6.01 \text{ ч}$

Самый важный среди радионуклидов, применяемых в ядерной медицине



Принадлежит к числу коротковивущих изотопов, позволяющих исследовать человека несколько раз через короткие промежутки времени, не допуская его переоблучения.

Только в России – более 100 тысяч инъекций ежегодно для диагностики ряда заболеваний

можно получить изображение мозга, сердца, легких, костей, опухолей и т.д.

Используются радиофармпрепараты на основе комплексных и органических соединений ^{99m}Tc .

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Сопоставьте электронные конфигурации атомов марганца, технеция и рения.
2. Назовите основные отличия химии марганца от химии технеция и рения. Объясните причины этого.
3. Сопоставьте изменения следующих свойств марганца, технеция и рения:
 - а) атомных радиусов;
 - б) потенциалов ионизации $M^0 \rightarrow M^+$;
 - в) проявляемых степеней окисления;
 - г) отношения металлов к кислотам и щелочам.
4. Ионные радиусы катионов в ряду $Mn^{2+} - Mn^{3+} - Mn^{4+}$ уменьшаются, объясните эту тенденцию.
5. Сопоставьте в ряду марганец – технеций – рений изменение температур плавления и кипения. Объясните наблюдаемые закономерности.
6. Сопоставьте химическую активность металлических марганца, технеция и рения. Ответ проиллюстрируйте примерами реакций.
7. Опишите, что будет наблюдаться при нагревании на воздухе металлических марганца, технеция и рения.
8. Какие соединения образуются при нагревании марганца, технеция, рения в атмосфере чистого хлора?
9. Охарактеризуйте основные методы промышленного получения металлического марганца. Приведите уравнения реакций, лежащих в их основе.
10. Какие процессы лежат в основе получения технеция?
11. Охарактеризуйте основные области применения металлических марганца, технеция и рения.
12. Охарактеризуйте биологическую роль соединений марганца.
13. Чем можно объяснить широкое применение изотопа ^{99m}Tc в диагностической изотопной медицине?
14. Сопоставьте в ряду $MnO - MnO_2 - Mn_2O_7$ изменение:
 - а) термической устойчивости;
 - б) кислотно-основных свойств;
 - в) окислительно-восстановительных свойств.Ответ проиллюстрируйте примерами уравнений реакций.
Объясните наблюдаемые закономерности.
15. Приведите способы получения диоксидов марганца, технеция и рения. Сопоставьте в ряду $MnO_2 - TcO_2 - ReO_2$ изменение:
 - а) термической устойчивости;
 - б) кислотно-основных свойств;

в) окислительно-восстановительных свойств.

Ответ проиллюстрируйте примерами уравнений реакций. Объясните наблюдаемые закономерности.

16. Охарактеризуйте кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства триоксида рения. Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций. Как можно получить ReO_3 ? Образуют ли аналогичные фазы технеций и марганец?

17. Сопоставьте в ряду Mn_2O_7 – Tc_2O_7 – Re_2O_7 изменение:

- а) термической устойчивости;
- б) кислотных свойств;
- в) окислительных свойств.

Ответ проиллюстрируйте примерами уравнений реакций.

Объясните наблюдаемые закономерности.

18. Сопоставьте в ряду $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – $\text{Mn}(\text{OH})_4$ – (H_2MnO_4) – HMnO_4 изменение кислотно-основных свойств. Объясните наблюдаемые закономерности.

19. Используя диаграмму Фроста, определите, какое валентное состояние марганца термодинамически наиболее устойчиво в кислых растворах. Изменится ли ситуация при переходе к щелочным растворам?

20. Приведите примеры реакций, подтверждающих тезис "Диспропорционирование – химическая "доминанта" Mn (VI)". В каких условиях мanganat-ион MnO_4^{2-} достаточно стабилен?

21. Сопоставьте окислительную активность перманганатов, марганцевой кислоты и марганцевого ангидрида. Приведите примеры реакций, доказывающих правильность Ваших выводов.

22. Как изменяется окислительная активность оксоманганинов с увеличением степени окисления марганца? Приведите реакции, подтверждающие правильность Вашего ответа. Сопоставьте химию кислородных соединений марганца (VII) с химией технеция и рения в той же степени окисления. Ответ проиллюстрируйте примерами реакций. Объясните наблюдаемые закономерности.

23. Используя значения стандартных ОВП, определите, возможно ли в щелочной среде ($\text{pH} = 14$) окисление MnO_2 кислородом воздуха до MnO_4^{2-} .

24. Чем можно объяснить существование (наряду с мета-) мезо- и орто-форм технетатов, ренатов, пертехнетатов и перренатов и их отсутствие в случае оксосолей марганца в тех же степенях окисления? Как можно получить эти соединения?

25. Предложите реакции, позволяющие доказать одновременное присутствие в растворе ионов MnO_4^{2-} и CrO_4^{2-} . Напишите уравнения двух реакций, иллюстрирующих сходство этих анионов.

26. Известно, что соединения Mn (II) по некоторым свойствам похожи на аналогичные соединения магния. Чем это обусловлено? Какие свойства имеются в виду?

27. В чем сходство и различие свойств соединений Mn (VII) и Cl (VII)?

28. Иногда указывают на некоторое сходство химии марганца и хрома. О каких свойствах соединений этих элементов идет речь? Сопоставьте свойства соединений марганца и хрома в низких, промежуточных и высшей степенях окисления.

29. Если сульфат марганца (II), растворенный в безводной серной кислоте, обработать при нагревании перманганатом калия, то образуется сульфат марганца (IV), растворимый в серной кислоте, но полностью гидролизующийся в воде. Какие выводы о свойствах соединений марганца в различных степенях окисления можно сделать на основании указанных превращений?

30. Известно, что перманганат калия в сильнощелочном растворе постепенно превращается сначала в манганат калия, а затем в оксид марганца (IV) с одновременным выделением газа. Напишите уравнения протекающих при этом реакций. Какова функция Mn (VII) в этих реакциях?

31. Требуется обесцветить раствор, содержащий небольшое количество перманганата калия, но так, чтобы не происходило выпадение какого-либо осадка. Предложите пути решения этой задачи.

32. Получите из природного соединения марганца KMnO_4 и $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

33. Почему гидроксид марганца (II) нельзя количественно осадить аммиаком?

34. Можно ли получить сульфид марганца (II) осаждением растворимой соли двухвалентного марганца сероводородом? Ответ обоснуйте.

35. Можно ли получить безводный MnSO_4 нагреванием на воздухе кристаллогидрата $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$? Ответ обоснуйте.

36. Напишите уравнение реакции перманганата калия с концентрированной серной кислотой. Почему категорически запрещается приливать концентрированную серную кислоту к кристаллическому KMnO_4 ?

37. Эмпирическая формула карбонила марганца – $\text{Mn}(\text{CO})_5$. Соединение обладает диамагнитными свойствами и, согласно результатам измерения молекулярной массы в растворе, является димером. Почему происходит димеризация? Каково строение этого соединения? Охарактеризуйте природу химических связей в этом веществе.

38. Покажите, что атом марганца в ионах $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ и $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$ подчиняется правилу 18 электронов.

39. Дайте сравнительную характеристику бинарных галогенидов марганца, технеция, рения. Укажите основные отличия соединений марганца

от галогенидов тяжелых аналогов и объясните наблюдаемые различия. Как изменяются устойчивость и свойства этих соединений в зависимости от природы галогена и степени окисления переходного металла? Объясните наблюдаемые закономерности.

40. Можно ли получить фторид марганца (II) непосредственным взаимодействием марганца и фтора? Ответ обоснуйте.

41. Сопоставьте свойства оксогалогенидов марганца и аналогичных соединений технеция и рения. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе получения этих соединений.

42. Укажите тип химической связи, реализуемый в соединениях MnO , $MnCl_2$, Mn_2O_7 , Re_3Cl_9 , $ReCl_6$, MnO_3Cl .

43. Укажите тип кристаллической решетки в кристаллах Mn , $MnCl_2$, Mn_2O_7 , Re_3Cl_9 .

44. Сравните свойства комплексных ионов $[MnF_6]^{2-}$ и $[MnF_6]^{3-}$.

Для этого:

а) укажите полную электронную конфигурацию центральных ионов ($1s^2 2s^2 2p^6 \dots$);

б) изобразите распределение электронов по d -орбиталям центрального иона с позиций ТКП;

в) укажите, энергия расщепления (Δ) какого из этих комплексных ионов больше, объясните причину;

г) рассчитайте ЭСКП для каждого комплексного иона;

На основании пп. в, г объясните, какой из рассматриваемых ионов термодинамически более устойчив.

45. При взаимодействии перманганата калия с концентрированной соляной кислотой в присутствии KCl в водном растворе может образоваться гексахлоромангант (IV) калия. Напишите уравнение реакции. Для образовавшегося октаэдрического комплексного иона:

а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ($1s^2 2s^2 \dots$);

б) изобразите распределение электронов по d -орбиталям центрального иона с позиций ТКП и рассчитайте ЭСКП;

г) проделайте те же операции для комплексного иона $[CrCl_6]^{3-}$;

д) сравните значения ЭСКП для комплексов $[MnCl_6]^{3-}$ и $[CrCl_6]^{3-}$

и определите, какой комплекс более устойчив.

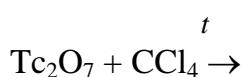
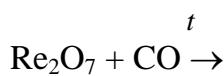
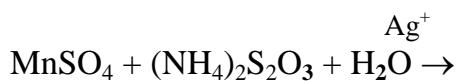
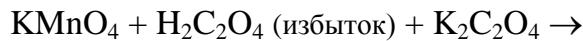
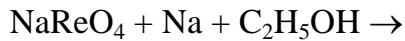
46. При взаимодействии перманганата калия с щавлевой кислотой в присутствии $K_2C_2O_4$ в водном растворе образуется *транс*-(оксалато)манганат (III) калия. Напишите уравнение реакции.

Для образовавшегося октаэдрического комплексного иона:

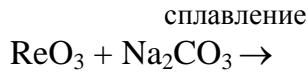
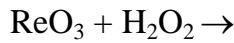
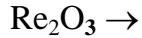
а) укажите полную электронную конфигурацию центрального иона ($1s^2 2s^2 \dots$);

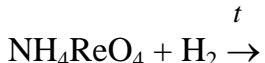
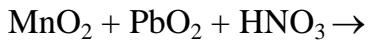
- б) изобразите распределение электронов по *d*-орбиталям центрального иона с позиций ТКП;
- в) рассчитайте ЭСКП, учитывая, что анион $C_2O_4^{2-}$ – лиганд слабого поля;
- г) проделайте те же операции для комплексного иона $[Mn(CN)_6]^{3-}$;
- д) сравните значения ЭСКП для комплексов $[Mn(C_2O_4)_3]^{3-}$ и $[Mn(CN)_6]^{3-}$ и укажите причины различия.

55. Напишите уравнения реакций и уравняйте их методом электронно-ионного баланса. Для каждой реакции укажите окислитель и восстановитель.

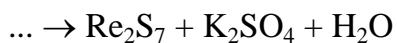
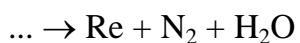
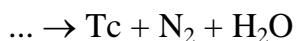


300 C, вакуум

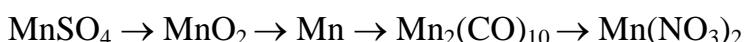
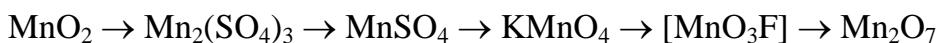
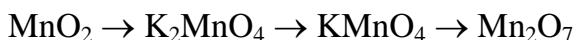




56. В результате взаимодействия каких соединений образовались следующие продукты? Напишите уравнения реакций. Для окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций, укажите окислитель и восстановитель.



57. Напишите уравнения реакций приведенных ниже превращений. Укажите условия их проведения. Для осуществления каждого превращения используйте минимальное число стадий. В случае окислительно-восстановительных процессов в растворах напишите электронно-ионные уравнения полуреакций, укажите окислитель и восстановитель.



ЛИТЕРАТУРА

Основная литература

1. Третьяков, Ю.Д. Неорганическая химия. Химия элементов: в 2 томах. Т. 1. / Ю.Д. Третьяков, Л.И. Мартыненко, А.Н. Григорьев, А.Ю. Цивадзе. М. : Изд-во МГУ, 2007.
2. Дроздов, А.А. Неорганическая химия: в 3 томах. Т. 3: Химия переходных элементов. Кн. 1. / А.А. Дроздов, В.П. Зломанов, Г.Н. Мазо, Ф.М. Спириidonов // М.: Изд. центр "Академия", 2004.
3. Тамм, М.Е. Неорганическая химия: в 3 томах. Т. 1. Физико-химические основы неорганической химии / М.Е. Тамм, Ю.Д. Третьяков // М.: Изд. центр "Академия", 2004.
4. Спицын, В.И. Неорганическая химия: в 2 томах. Т. 2. / В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко // М.: Изд-во МГУ, 1991.
5. Шрайвер, Д. Неорганическая химия: в 2 томах. Т. 2. / Д. Шрайвер, П. Эткинс // Пер. с англ. М.: Мир, 2004. (Лучший зарубежный учебник).
6. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии: в 2 томах. Т. 2. / К. Хаускрофт, Э. Констебл // Пер. с англ. М.: Мир, 2002.
7. Гринвуд, Н. Химия элементов: в 2 томах. Т. 2. / Н. Гринвуд, А. Эрншо // Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. (Лучший зарубежный учебник).
8. Коренев, Ю.М. Задачи и вопросы по общей и неорганической химии с ответами и решениями / Ю.М. Коренев, А.Н. Григорьев, Н.Н. Желиговская, К.М. Дунаева // М.: Мир, 2004.
9. Лидин, Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева // М.: Химия, 1997.
10. Ардашникова, Е.И. Сборник задач по неорганической химии / Е.И. Ардашникова, Г.Н. Мазо, М.Е. Тамм // М.: Изд. центр "Академия", 2008.
11. Лидин, Р.А. Неорганическая химия в вопросах / Р.А. Лидин, Л.Ю. Аликберова, Г.П. Логинова // М.: Химия, 1991.

Дополнительная литература

1. Хаускрофт, К. Современный курс общей химии. Задачник / К. Хаускрофт, Э. Констебл // Пер. с англ. М.: Мир, 2002.
2. Некрасов, Б.В. Основы общей химии: в 2 томах. Т. 1. / Б.В. Некрасов // СПб.: Лань, 2003.
3. Угай, Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай // М.: Высшая школа, 1997

СОДЕРЖАНИЕ

Общая характеристика	4
Нахождение в природе, получение и применение простых веществ	11
Простые вещества	14
Кислородные соединения марганца, технеция, рения	17
Оксиды	17
Гидроксиды, кислоты, соли и комплексные соединения	29
Соединения элементов в степени окисления +2	29
Соединения элементов в степени окисления +3	35
Соединения элементов в степени окисления +4	38
Соединения элементов в степенях окисления +5, +6, +7	40
Соединения элементов в степени окисления +5	42
Соединения элементов в степени окисления +6	43
Соединения элементов в степени окисления +7	46
Карбонилы	55
Галогениды и оксогалогениды марганца, технеция, рения	58
Галогениды и галогенидные комплексы	58
Оксогалогениды	65
Химия марганца (обзоры)	66
Биологическая роль марганца	68
Технеций в диагностической изотопной медицине	68
Вопросы для самоконтроля	69
Литература	75

Учебное издание

Елена Григорьевна Хайкина

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
Химия марганца, технеция, рения

Учебное пособие

Печатается в авторской редакции

Обложка – *Д. Т. Олоев*
Макет – *Г. В. Кашина*

Подписано в печать 20.11.2020. Формат 60x84 1/8.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 9,0. Уч.-изд. л. 7,5. Тираж 100. Заказ №

РИО Изд-ва БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 8.

Отпечатано в типографии Изд-ва БНЦ СО РАН
670047 г. Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6.