

d^5 -елементи

Mn, Tc, Re

Загальні положення

- Електронна конфігурація: $(n - 1)d^5ns^2$
- Ступені окиснення:
- Mn: **+2, +4, +7**, +3, +5, +6, **-1**
- Tc, Re: **+4, +6, +7**
- Технецій радіоактивний, $t_{1/2}({}^{97}\text{Tc}) = 2,6 \cdot 10^6$ років
- «Технецій» - штучний (перший штучно синтезований елемент)

Прості речовини

➤ Mn за розповсюдженістю на Землі поступається лише Fe. Tc і Re відносяться до рідкісних розсіяних елементів

➤ Одержання мангану (за високих температур)



➤ Одержання ренію – відновлення воднем окисненої руди (400 °C):



➤ Одержання технецію – у ядерних реакторах:

^{99}Tc складає 6% маси уламків ділення U

$t_{1/2}(^{99}\text{Tc}) = 2 \cdot 10^5$ років – можна накопичити кілограми

Прості речовини



Mn



Tc

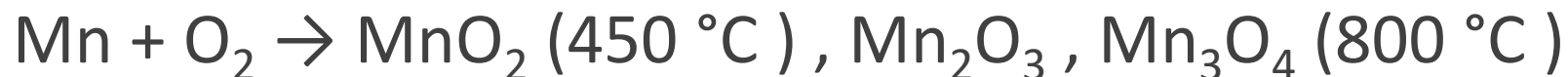


Re

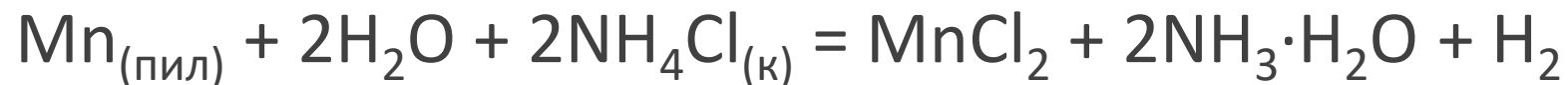
	Mn	Tc	Re
$t_{\text{пл}}, \text{ }^\circ\text{C}$	2172	1244	3180
$E^\circ(\text{M}^{+2} \rightarrow \text{M}), \text{ В}$	-1,18	+0,40	(+0,30)

Прості речовини

- Манган реагує при нагріванні (оксидна плівка)

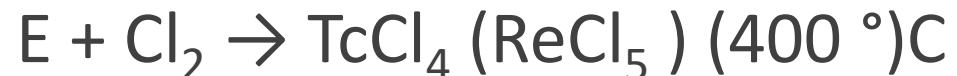


- У кислотах розчиняється легко, з лугами не реагує



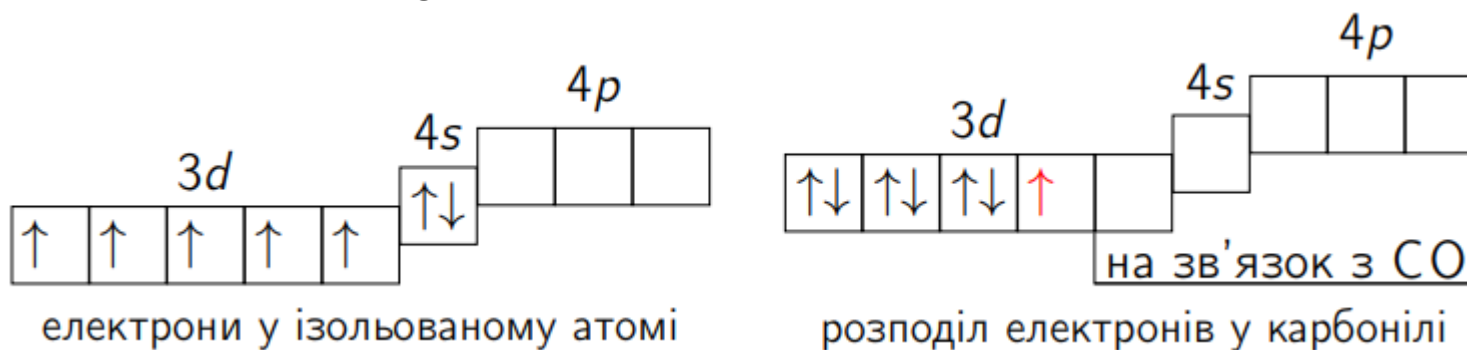
Прості речовини

➤ Технецій та реній – благородні метали



Сполуки E (0)

➤ Карбоніли - $E_2(CO)_{10}$



➤ Непарний електрон – зв'язок метал-метал (не міцний)



➤ Карбоніли розкладаються кислотами:



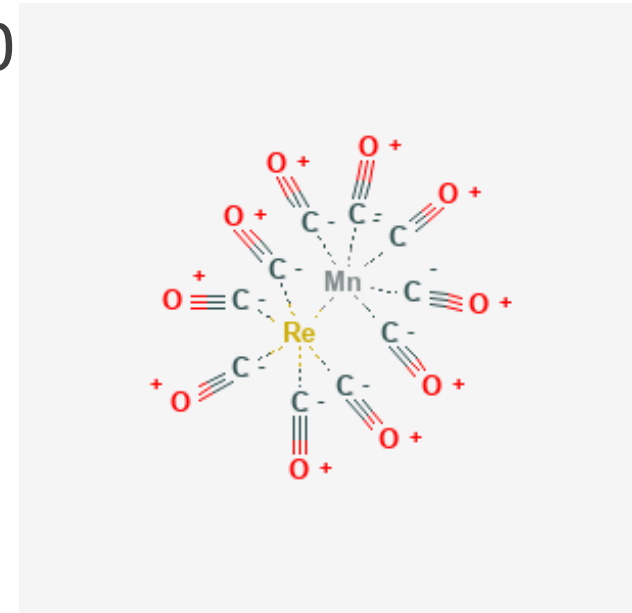
Сполуки E (0)

➤ Отримання



➤ Відомі й гетероядерні карбоніли $\text{MnRe}(\text{CO})_{10}$

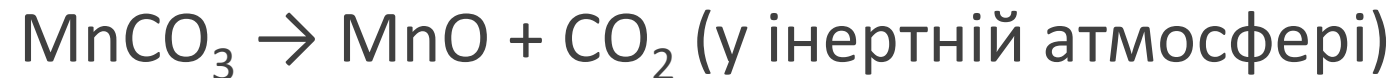
➤ Використання – каталітичне перетворення вуглеводнів



Сполуки E (+2)

➤ CO характерний для Mn, для Tc та Re – невідомий

➤ Одержання оксиду MnO:

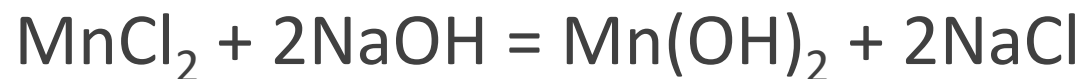


➤ MnO – основний оксид

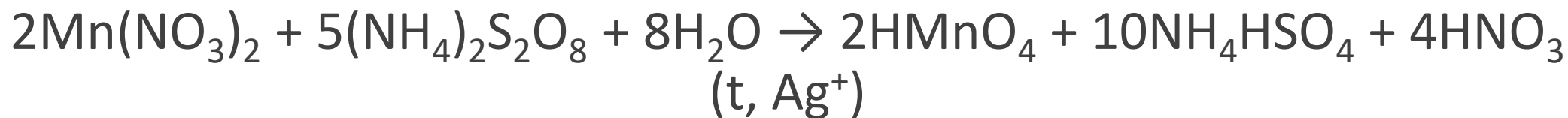


Сполуки E (+2)

➤ Гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$:

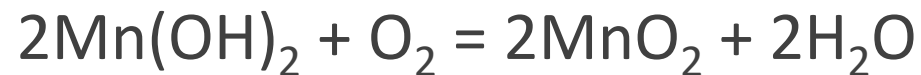


➤ Окисних властивостей не мають, самі окиснюються
(використання в аналітичній хімії)



Сполуки E (+2)

- Киснем сполуки Mn(+2) не окиснюються, крім Mn(OH)₂:



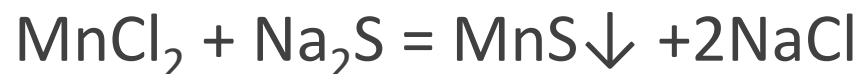
- Солі Mn²⁺ не гідролізовані у розчині, однак:



- Синтез Mn(NO₃)₂:



- Якісна реакція на іон Mn²⁺:



Сполуки E (+4)

➤ MnO_2 – найбільш розповсюджена сполука Mn(+4)

➤ Нерозчинний у воді, амфотерний оксид:

➤ основна функція



➤ аніонні похідні (нагрівання)



➤ При тривалому нагріванні



Сполуки E (+4)

- Характерні окисні властивості



- З кислотами-неокисниками



- Як відновник



Сполуки E (+4)

- Сполуки технецію (+4) і ренію (+4) - відновники, схильні до диспропорціонування:



- Ренати (+4), одержання:

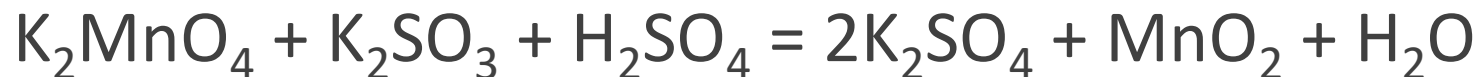


Сполуки E (+6)

- CO мало характерний
- Манган (+6): K_2MnO_4 і Na_2MnO_4
- Одержання:

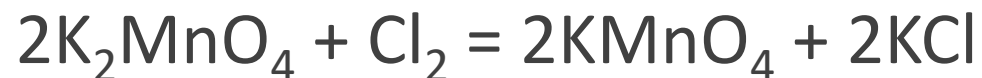


- MnO_4^{2-} стійкий лише у лужному середовищі



Сполуки E (+6)

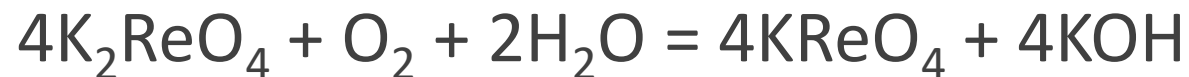
- MnO_4^{2-} окиснюється лише сильними окисниками



- Похідні Re (+6) також диспропорціонують:

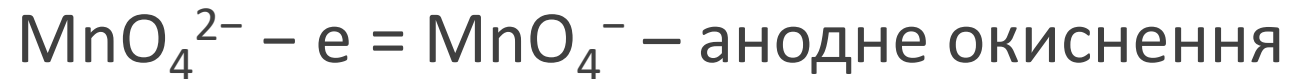


- ReO_4^{2-} диспропорціонує як MnO_4^{2-} , а окиснюється легше:



Сполуки E (+7)

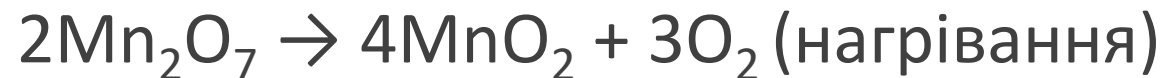
- Одержання сполук E (+7) у Mn:



- у Tc, Re: $E + \text{O}_2 \rightarrow E_2\text{O}_7 (> 400 \text{ }^\circ\text{C})$

- HEO_4 – кислоти, сила зменшується зверху донизу

- Оксид Mn_2O_7 одержують непрямим шляхом, він вкрай нестійкий



Сполуки E (+7)

➤ Солі KTcO_4 , KReO_4 плавляться, а KMnO_4 – розкладається:



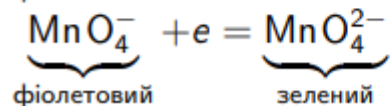
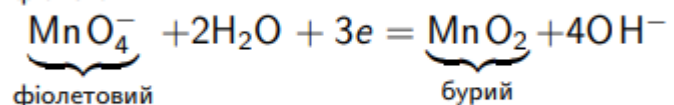
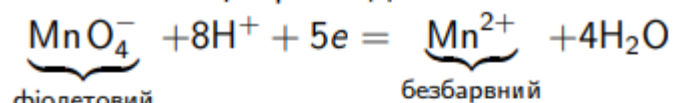
➤ KMnO_4 – потужний окисник. Окисна активність залежить від рН

<i>pH</i>	Реакція	E° , В
<7	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5e = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
=7	$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3e = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0,60
>7	$\text{MnO}_4^- + e = \text{MnO}_4^{2-}$	0,56

Сполуки E (+7)

➤ KTcO_4 , KReO_4 безбарвні, а KMnO_4 – фіолетовий у розчині

➤ Розчин KMnO_4 при відновленні змінює окрас:



➤ Розчин KMnO_4 використовують як титрант

➤ Особливість TcO_4^- , ReO_4^- :



Комплексні сполуки

- У розчині Mn^{2+} існує у вигляді $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$
- розчини $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ блідо рожеві
- з розчинів виділяються кристалогідрати $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- КЧ = 6: CN^- , OH^- , CNS^- ,
- КЧ = 4: у галогенідних комплексах
- Фторидні комплекси – КЧ = 6, а інші галогенідні – 4:



Комплексні сполуки

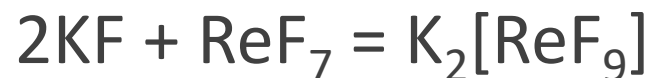
- У комплексах стабілізуються нестійкі ступені окиснення



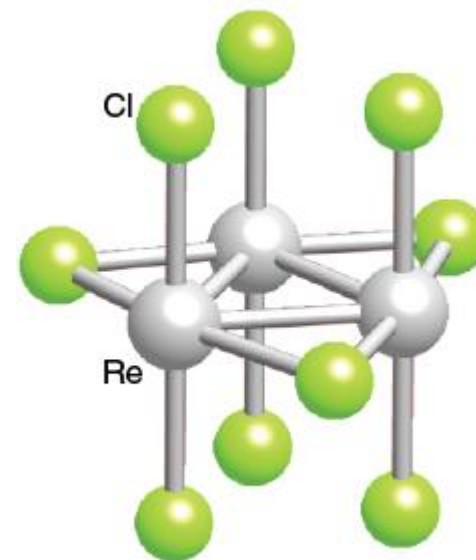
- MnCl_4 нестійкий, $[\text{Mn}^{+4}\text{Cl}_6]^{2-}$ стабільний
- технецій та реній у ступені окиснення +4 утворюють стійкі галогенідні комплекси ($[\text{ReF}_6]^{2-}$)
- манган не утворює MnCl_4 , проте утворює $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$

Комплексні сполуки

- У Re КЧ у комплексах може досягати 9



- Особлива група комплексів Tc і Re – кластери.
- Так, реній (III) хлорид – кластер складу Re_3Cl_9 , у якому атоми ренію пов'язані між собою хімічними зв'язками, а три з 9 атомів хлору утворюють місткові зв'язки



Використання сполук елементів

Манган

- Великі кількості мангану використовують у чорній металургії для легування сталей (видаляє кисень та сульфур).
- Сплав 83% Cu, 13% Mn і 4% Ni (манганін) – матеріал для виготовлення реостатів, адже його електричний опір майже не змінюється з температурою.
- MnO_2 використовують у виробництві сухих гальванічних елементів (елемент Лекланше).
- $KMnO_4$ – окисник як у неорганічній, так і органічній, а також аналітичній хімії.

Реній

- Реній – дуже коштовний метал, його використання обмежене.
- Входить до складу сплавів з високою хімічною стійкістю, зокрема при високих температурах (матеріал нагрівальних елементів та сопел реактивних двигунів).
- При введенні до складу сплавів з платиновими металами збільшує їхню механічну стійкість.
- Матеріал спеціальних електричних контактів для високострумних мереж.