

$d^5$ -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:

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

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

# Прості речовини



Mn



Tc



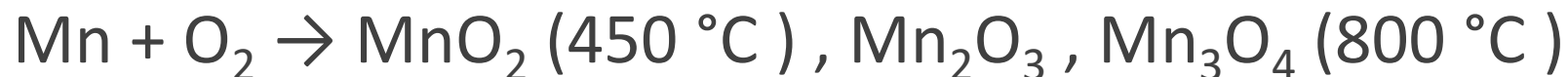
Re

	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)

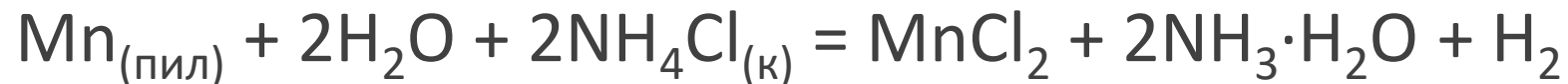
# Прості речовини

---

- Манган реагує при нагріванні (оксидна плівка)



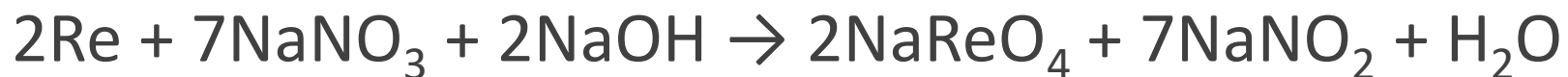
- У кислотах розчиняється легко, з лугами не реагує



# Прості речовини

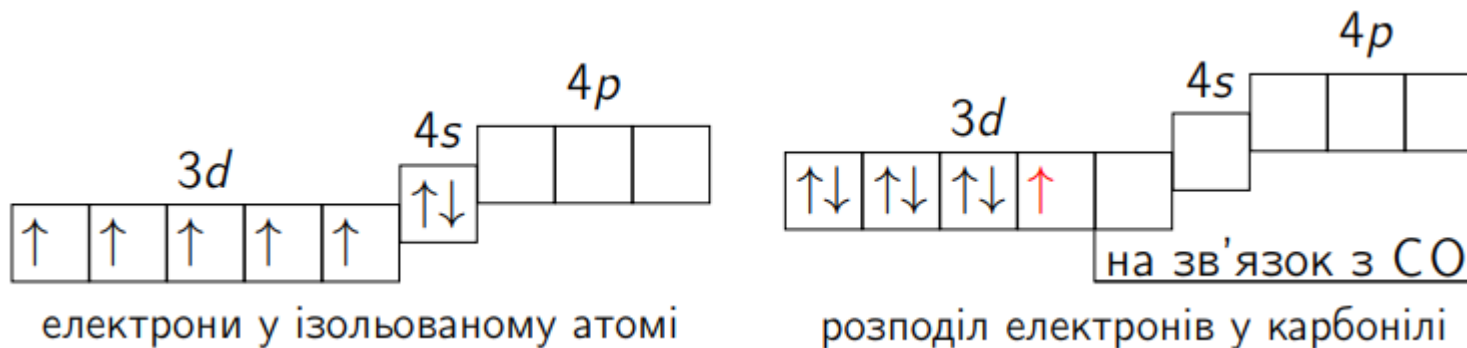
---

➤ Технецій та реній – благородні метали



# Сполуки E (0)

➤ Карбоніли - E<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>



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



➤ Карбоніли розкладаються кислотами:



# Сполуки E (0)

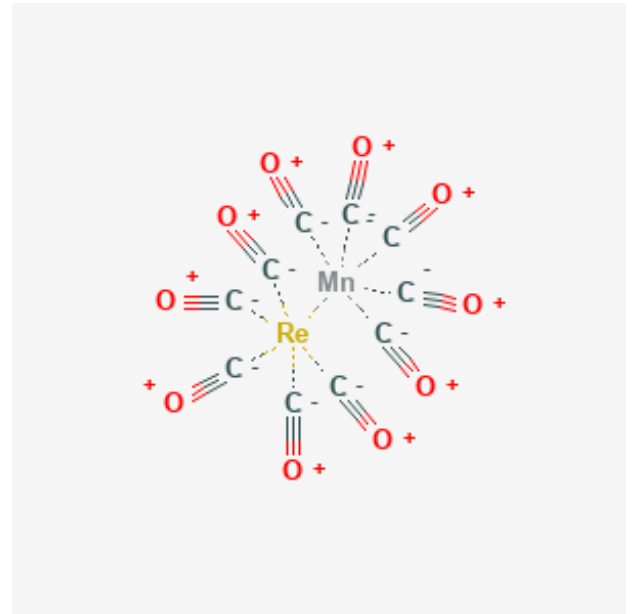
---

➤ Отримання



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

➤ Використання – каталітичне перетворення вуглеводнів

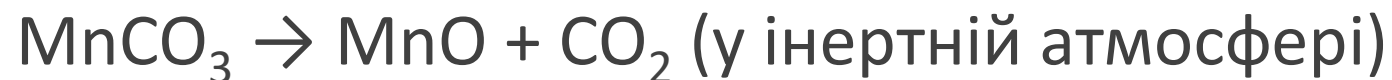


# Сполуки E (+2)

---

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

➤ Одержання оксиду MnO:



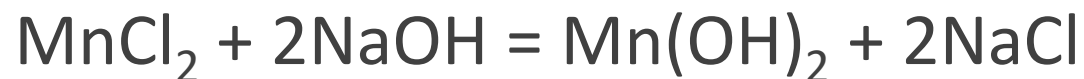
➤ MnO – основний оксид



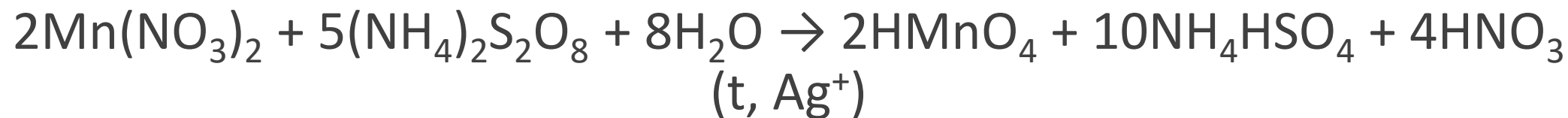
# Сполуки E (+2)

---

➤ Гідроксид  $\text{Mn}(\text{OH})_2$ :



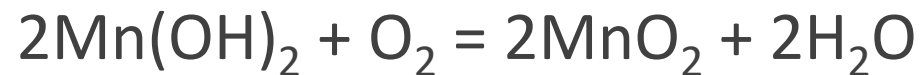
➤ Окисних властивостей не мають, самі окиснюються  
(використання в аналітичній хімії)



# Сполуки E (+2)

---

- Киснем сполуки Mn(+2) не окиснюються, крім Mn(OH)<sub>2</sub>:



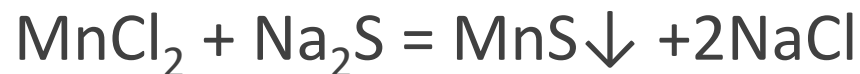
- Солі Mn<sup>2+</sup> не гідролізовані у розчині, однак:



- Синтез Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>:



- Якісна реакція на іон Mn<sup>2+</sup>:



# Сполуки E (+4)

---

➤  $\text{MnO}_2$  – 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:



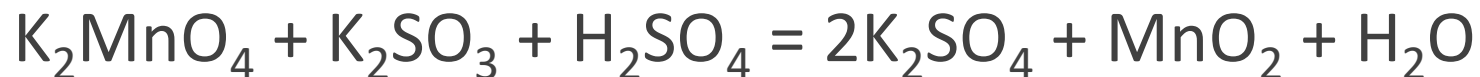
# Сполуки E (+6)

---

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



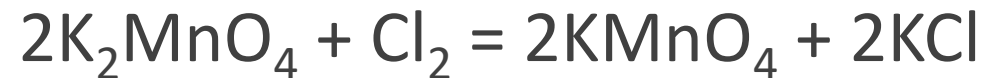
- $MnO_4^{2-}$  стійкий лише у лужному середовищі



# Сполуки E (+6)

---

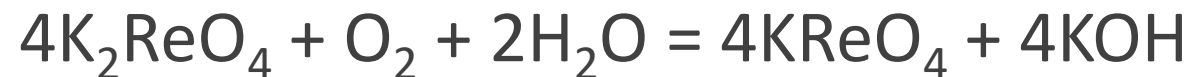
- $\text{MnO}_4^{2-}$  окиснюється лише сильними окисниками



- Похідні Re (+6) також диспропорціонують:



- $\text{ReO}_4^{2-}$  диспропорціонує як  $\text{MnO}_4^{2-}$ , а окиснюється легше:



# Сполуки E (+7)

---

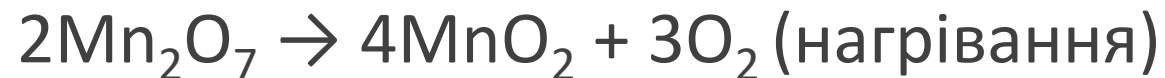
- Одержання сполук E (+7) у Mn:



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

- $\text{HEO}_4$  – кислоти, сила зменшується зверху донизу

- Оксид  $\text{Mn}_2\text{O}_7$  одержують непрямим шляхом, він вкрай нестійкий



# Сполуки E (+7)

---

➤ Солі  $\text{KTcO}_4$ ,  $\text{KReO}_4$  плавляться, а  $\text{KMnO}_4$  – розкладається:



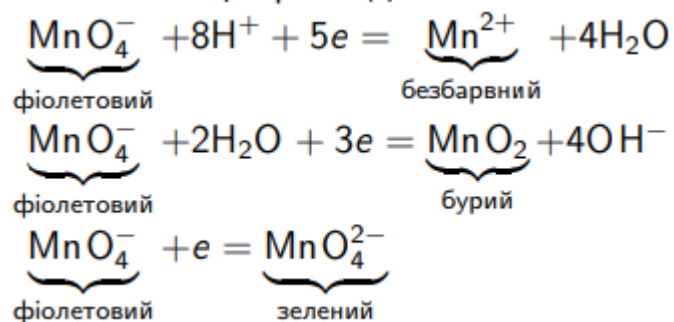
➤  $\text{KMnO}_4$  – потужний окисник. Окисна активність залежить від рН

<i>pH</i>	Реакція	$E^\circ$ , 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)

---

- $\text{KTcO}_4$ ,  $\text{KReO}_4$  безбарвні, а  $\text{KMnO}_4$  – фіолетовий у розчині
- Розчин  $\text{KMnO}_4$  при відновленні змінює забарвлення:



- Розчин  $\text{KMnO}_4$  використовують як титрант
- Особливість  $\text{TcO}_4^-$ ,  $\text{ReO}_4^-$ :



# Комплексні сполуки

---

- У розчині  $\text{Mn}^{2+}$  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:  $\text{CN}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ ,
- КЧ = 4: у галогенідних комплексах
- Фторидні комплекси – КЧ = 6, а інші галогенідні – 4:



# Комплексні сполуки

---

- У комплексах стабілізуються нестійкі ступені окиснення

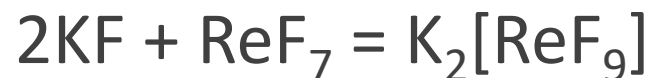


- $\text{MnCl}_4$  нестійкий,  $[\text{Mn}^{+4}\text{Cl}_6]^{2-}$  стабільний
- технецій та реній у ступені окиснення +4 утворюють стійкі галогенідні комплекси ( $[\text{ReF}_6]^{2-}$ )
- манган не утворює  $\text{MnCl}_4$ , проте утворює  $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$

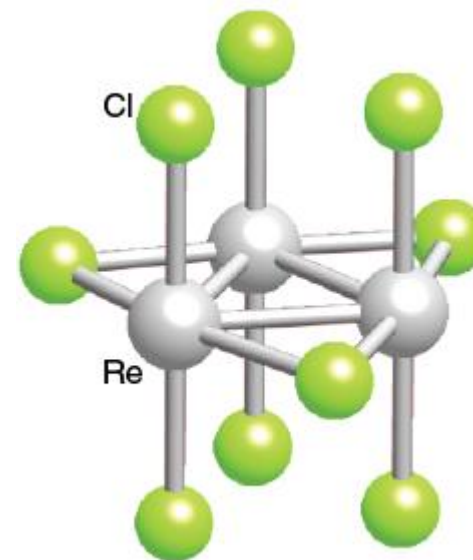
# Комплексні сполуки

---

- У Re КЧ у комплексах може досягати 9



- Особлива група комплексів Tc і Re – кластери.
- Так, реній (III) хлорид – кластер складу  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$ , 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.