

вора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 3) сильнощелочного раствора  $\text{KMnO}_4$  и большого избытка раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ .

б) Какая среда благоприятствует реакциям перехода  $\text{MnO}_4^-$  в  $\text{Mn}(\text{OH})_2^{2+}$ ,  $\text{MnO}_4^-$  в  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{MnO}_4^-$  в  $\text{MnO}_3^{2-}$ ?

в) В какой среде — кислой или щелочной — окислительные свойства иона  $\text{MnO}_4^-$  проявляются в наибольшей степени?

● **Опыт 14. Влияние среды на окислительные свойства иона  $\text{MnO}_4^-$ .** К разбавленному раствору  $\text{KMnO}_4$  в трех отдельных пробирках прилейте соответственно разбавленную кислоту, воду и концентрированный раствор щелочи. Отметьте окраску растворов. Затем в каждую из пробирок прилейте раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ . (В пробирку с щелочным раствором  $\text{KMnO}_4$  следует добавить большой избыток  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ). Объясните происходящие изменения.

● **Опыт 15. Окисление ионами  $\text{MnO}_4^-$  производных  $\text{Mn}$  (II).** К сильно разбавленному раствору  $\text{KMnO}_4$  прилейте раствор  $\text{MnSO}_4$ . Объясните наблюдаемое.

● **Опыт 16. Окислительные свойства оксида марганца (VII) (ТЯГА, наполовину опустить стекло).** На часовое стекло положите несколько кристаллов  $\text{KMnO}_4$ , осторожно добавьте несколько капель концентрированной серной кислоты и перемешайте стеклянной палочкой. Небольшое количество смеси перенесите в фарфоровую чашку на кусочек ваты, слегка смоченной спиртом. Наблюдаяте загорание спирта. Ни в коем случае нельзя повторять опыт с уже использованной для переноса смеси  $\text{KMnO}_4$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  стеклянной палочкой!

? 29. Распределите валентные электроны по орбиталям тетраэдрических оксоанионов  $\text{Mn}$  (VII),  $\text{Mn}$  (VI),  $\text{Mn}$  (V).

а) Как изменяется доля  $\pi$ -связывания в  $\text{EO}_4^-$  с увеличением степени окисления марганца?

б) Объясните характер изменения частот валентных колебаний  $\nu$  связи  $\text{Mn}-\text{O}$  и параметра расщепления оксоанионов  $\Delta$ :

	$\text{MnO}_4^-$	$\text{MnO}_4^{2-}$	$\text{MnO}_4^{3-}$
$\tilde{\nu}$ , $\text{cm}^{-1}$	905	885	792
$\Delta$ , $\text{cm}^{-1}$	26 000	19 000	11 000

30. Как изменяются кислотно-основные свойства однопипных соединений с повышением степени окисления марганца в рядах:  $\text{MnO}-\text{Mn}_2\text{O}_3-\text{MnO}_2-\text{MnO}_3-\text{MnO}_4$ ;  $\text{Mn}(\text{OH})_2-\text{Mn}(\text{OH})_3-\text{Mn}(\text{OH})_4-\text{H}_2\text{MnO}_4-\text{HMnO}_4$ ? В обоснование ответа приведите экспериментальные данные.

31. Приведены некоторые данные о тетраэдрических оксоанионах марганца (VII), технеция (VII), рения (VII):

	$\text{MnO}_4^-$	$\text{TcO}_4^-$	$\text{ReO}_4^-$
$\Delta G_f^\circ \text{EO}_4^-$ (р), кДж/моль	—449,4	—630,2	—698,7
$\Delta H_f^\circ \text{EO}_4^-$ (р), кДж/моль	—542,7	—723,8	—791,6
$E_{\text{EO}_4^-/\text{EO}_2}$ , В	1,7	0,7	0,5

а) Почему  $\Delta G^\circ \text{TcO}_4^-$  и  $\Delta G^\circ \text{ReO}_4^-$ ,  $\Delta H^\circ \text{TcO}_4^-$  и  $\Delta H^\circ \text{ReO}_4^-$  близки по значению?

б) Как изменяется прочность связи  $\text{E}-\text{O}$  в ряду  $\text{MnO}_4^- - \text{TcO}_4^- - \text{ReO}_4^-$  и чем это объясняется?

в) Как изменяется в этом ряду окислительная активность ионов и чем это объясняется?

32. Обсудите характер изменения в ряду  $\text{Mn}_2\text{O}_7 - \text{CrO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{TiO}_2$ : 1) температуры плавления; 2) растворимости в воде; 3) кислотно-основных свойств; 4) окислительной активности. Дайте объяснение найденным закономерностям.

33. Изотоп  $^{99}\text{Tc}$  — один из продуктов деления урана в атомном реакторе. Технеций может быть отделен от остальных продуктов деления растворением в азотной кислоте и последующей обработкой раствора сероводородной водой до выделения осадка сульфида технеция (VII). Составьте уравнения реакций, отражающих описанные операции.

## § 6. Кластерные соединения $\text{Mn}$ , $\text{Tc}$ , $\text{Re}$

? 34. Химический анализ показывает, что карбонил марганца имеет состав  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ . Согласно измерению молекулярной массы молекула карбонила димерна. Соединение диамагнитно. В его инфракрасном спектре (рис. 93) обнаруживаются три полосы поглощения (с частотами 2068, 2039, 2006  $\text{cm}^{-1}$ ), отвечающие валентным колебаниям концевых  $\text{CO}$ -групп. Поглощение ( $1785-1875 \text{ cm}^{-1}$ ), характерное для мостиковых  $\text{CO}$ -групп, в спектре не обнаружено.

а) Объясните строение молекулы карбонила марганца на основе приведенных экспериментальных данных.

б) Какие орбитали атома марганца (0) ответственны за образование химических связей в молекуле карбонила?

в) Приведите примеры соединений  $\text{Tc}$  (0) и  $\text{Re}$  (0).

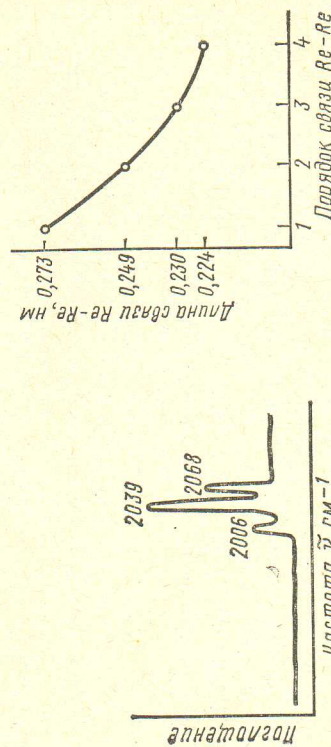


Рис. 93. ИК-спектр  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  в газовой фазе в области валентных колебаний  $\text{CO}$ -группы

Рис. 94. Зависимость между порядком и длиной связи  $\text{Re}-\text{Re}$