

Элементы 7 группы побочной подгруппы



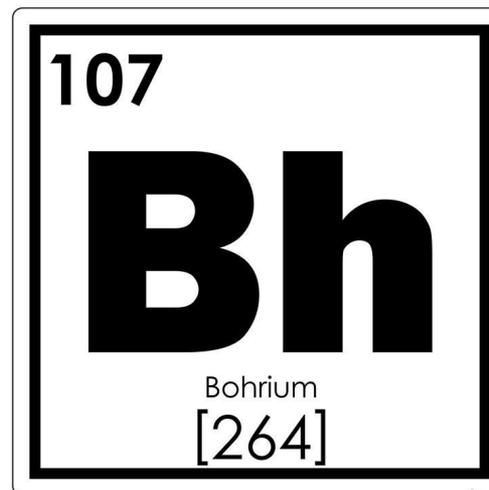
Mn



Re



Tc



Свойства элементов

	Mn	Tc	Re	Bh
Атомный радиус, нм	0,131	0,136	0,137	-
ρ , г/см ³	7,45	11,5	20,53	-
$t_{\text{кип}}$, °C	1962	4876	5600	-
$t_{\text{пл}}$, °C	1244	2172	3180	-
ЭО	1,6	1,36	1,46	-
I,	717	702	756	-
кДж/моль				
СО	+2; +3; +4; +6; +7	+2; +4; +6; +7	+2; +3; +4; +6; +7	-

Распространение в природе

Среднее содержание марганца в земной коре 0,1 %, в большинстве изверженных пород 0,06-0,2 % по массе, где он находится в рассеянном состоянии. В крови человека – 0,002-0,003%. Суточная потребность: 3-8 мг.

Минералы марганца:

пиролюзит $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, самый распространённый минерал (содержит 63,2 % марганца);

манганит (бурая марганцевая руда) $\text{MnO}(\text{OH})$ (62,5 % марганца);

браунит $3\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnSiO}_3$ (69,5 % марганца);

гаусманит $(\text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}_2^{\text{III}})\text{O}_4$;

родохрозит (марганцевый шпат, малиновый шпат)

MnCO_3 (47,8 % марганца);

псиломелан $t\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (45-60 % марганца);

пурпурит $\text{Mn}^{3+}[\text{PO}_4]$, (36,65 % марганца).

Технеций в земной коре не содержится. Очень малые его количества были получены искусственно, с помощью ядерных превращений. Было также установлено, что по химическим свойствам он гораздо ближе к рению, чем к марганцу. Однако детальное изучение элемента и его соединений пока не осуществлено.

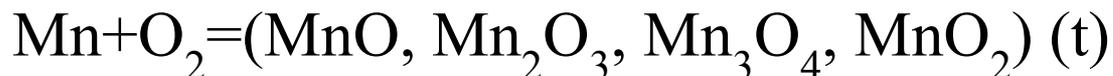
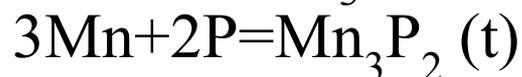
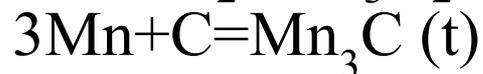
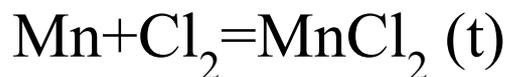
Рений — один из редчайших элементов земной коры. Его содержание в земной коре оценивается в $7 \cdot 10^{-8}$ по массе. Основным источником рения служат молибденовые руды некоторых месторождений, где его извлекают как попутный компонент. Рений встречается в виде редкого минерала джезказганита (CuReS_4), в качестве примеси входит в колумбит, колчедан, а также в циркон и минералы редкоземельных элементов.

Борий не встречается в природе.

Марганец

Серебристо – белый, твердый, стойкий на воздухе, активный металл. Содержащий примеси марганец хрупок. Чистый Mn можно прокатывать и штамповать. Устойчивые СО +2 и +4. С увеличением СО растут кислотные свойства, также увеличиваются окислительные свойства.

При обычной температуре не обладает заметной реакционной способностью, но при нагревании бурно реагирует с большинством неметаллов:

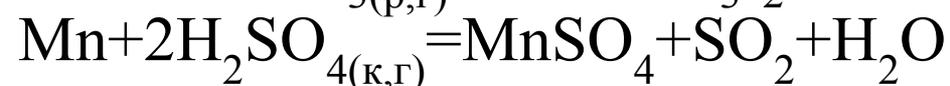
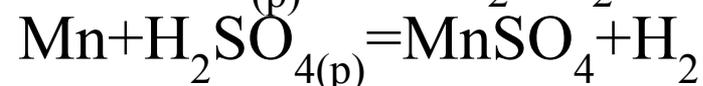
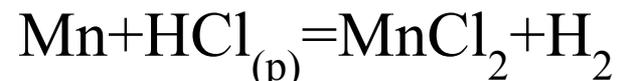


С водородом марганец не реагирует.

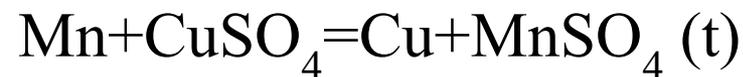
При комнатной температуре Mn с H₂O реагирует очень медленно, но при нагревании реакция ускоряется:



С кислотами:



Mn восстанавливает из растворов менее активные металлы:

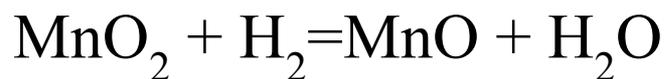


Важнейшие соединения марганца

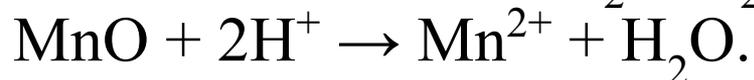
Соединения марганца (II)

Оксид марганца (II) MnO – твердое зеленое вещество, практически не растворяется в воде.

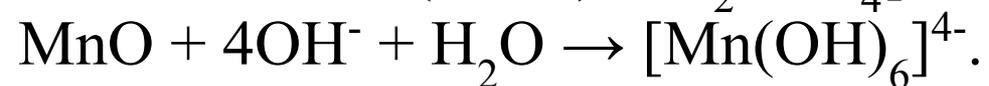
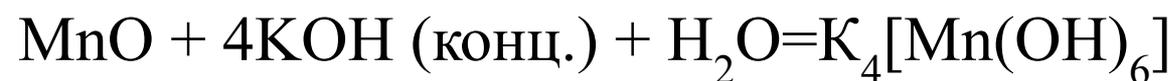
Получают MnO восстановлением оксида марганца (IV) или прокаливанием гидроксида и карбоната марганца (II) в инертной атмосфере (иначе образующийся MnO окисляется):



Оксид марганца (II) обладает ярко выраженными основными свойствами, легко растворяясь в кислотах:



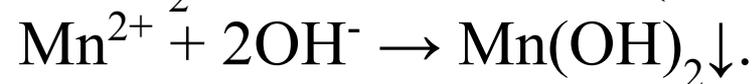
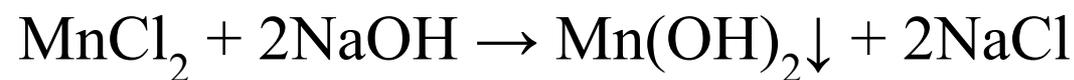
При длительном и сильном нагревании оксид марганца (II) растворяется в концентрированных растворах щелочей, образуя соли – манганаты (II):



В этом проявляется чрезвычайно слабая амфотерность оксида марганца (II).

Гидроксид марганца (II) $\text{Mn}(\text{OH})_2$ – твердое вещество белого цвета.

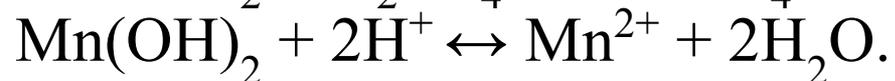
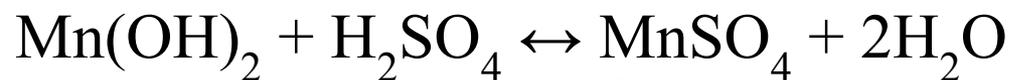
Гидроксид марганца (II) выпадает в осадок при действии щелочей на растворы солей Mn^{2+} .



На воздухе осадок $\text{Mn}(\text{OH})_2$ быстро бурет вследствие окисления кислородом воздуха:



$\text{Mn}(\text{OH})_2$ – основание средней силы, хорошо растворяется в кислотах:

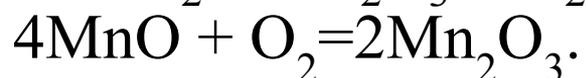


Слабая амфотерность $\text{Mn}(\text{OH})_2$ проявляется в том, что в жестких условиях он реагирует со щелочами:

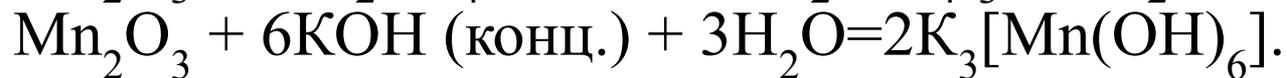


Соединения марганца (III)

Оксид марганца (III) – твердое вещество бурого цвета, в воде практически не растворяется. Получают его прокаливанием оксида марганца (IV) или медленным окислением MnO:



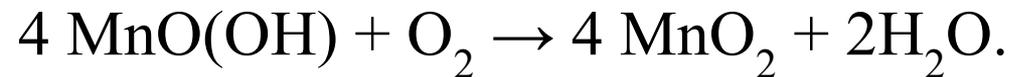
Оксид марганца (III) – амфотерное соединение с преобладанием основных свойств, растворяется в концентрированных кислотах и щелочах:



Гидроксид марганца (III) Mn(OH)₃ – соединение нестойкое, легко теряет воду, превращаясь в MnO(OH) – твердое вещество бурого цвета:



На воздухе $\text{MnO}(\text{OH})$ быстро окисляется до оксида марганца (IV)

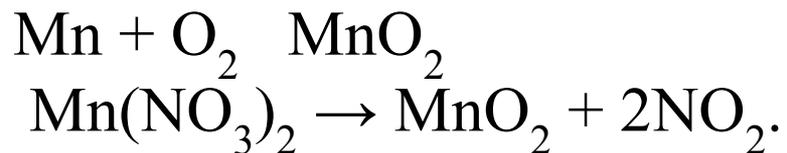


Гидроксид марганца (III) – амфотерное соединение с преобладанием основных свойств:



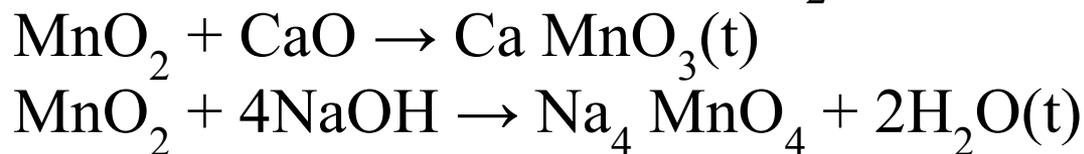
Соединения марганца (IV)

Оксид марганца (IV) MnO_2 -темно-бурое твердое практически не растворимое в воде вещество. Получают его окислением марганца или разложением нитрата марганца (II):

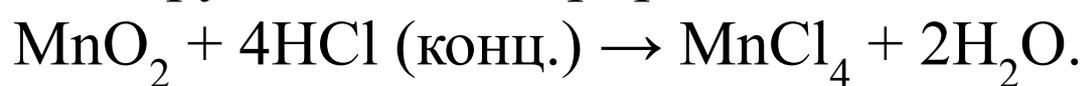


Как наиболее стабильное кислородное соединение марганца, оксид марганца (IV) получается как конечный продукт в многочисленных реакциях.

Оксид марганца (IV) – амфотерное соединение. Однако, как кислотные, так и основные свойства выражены слабо. Со щелочами и основными оксидами MnO_2 реагирует при сплавлении:



Реагирует с концентрированными кислотами:



Гидроксид марганца (IV) $Mn(OH)_4$ легко дегидратируется:



и поэтому в тех реакциях, где мы ожидаем его получения, выделяется MnO_2 .

Гидроксид марганца (IV) амфотерен и его часто рассматривают как очень слабую марганцеватистую кислоту: H_4MnO_4 и H_2MnO_3 – ортоформа и метаформа соответственно.

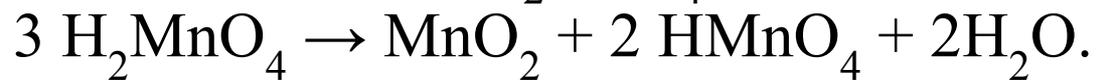
Соединения марганца (VI)

Оксид марганца (VI) MnO_3 при обычных условиях не существует.

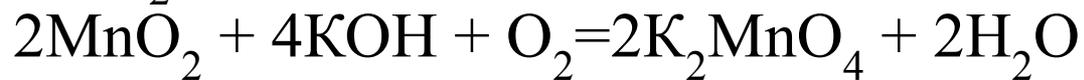
Марганцовистая кислота H_2MnO_4 нестойкая, и при ее получении действием концентрированной H_2SO_4 на соли этой кислоты происходит быстрое разложение марганцовистой кислоты:



Даже в растворе H_2MnO_4 сразу же диспропорционирует:



Соли этой кислоты, называемые манганатами, в сухом виде довольно устойчивы. Известны манганаты щелочных и щелочноземельных металлов. Это соли зеленого цвета, образуют такие же зеленые растворы. Манганаты получают при сплавлении MnO_2 со щелочами в присутствии окислителей:



Соединения марганца (VII)

Оксид марганца (VII) Mn_2O_7 – зеленовато-бурая маслянистая жидкость, растворимая в воде, при этом образуется марганцевая кислота.



Mn_2O_7 получают при действии концентрированной серной кислоты на твердый перманганат калия:

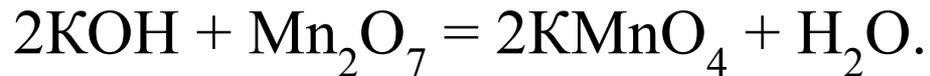


Оксид марганца (VII) неустойчив: даже при слабом ударе взрывается, при нагревании выше $55^\circ C$ легко и необратимо разлагается с выделением MnO_2 и кислорода:

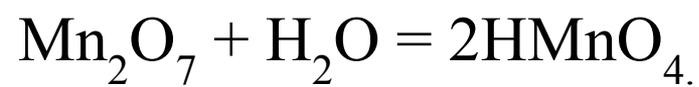


Mn_2O_7 – сильный окислитель.

Mn_2O_7 – кислотный оксид и реагирует с основными оксидами и щелочами:



Марганцевая кислота HMnO_4 получается при растворении в большом количестве холодной воды оксида марганца (VII):

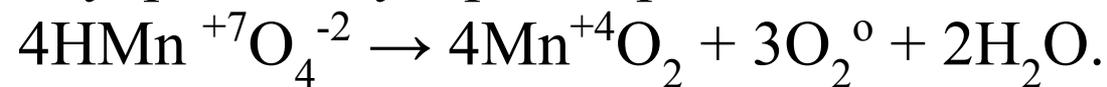


По силе марганцевая кислота близка к серной кислоте, но неустойчива и при ее получении (действием концентрированной серной кислоты на перманганаты) быстро разлагается:



Марганцевая кислота известна только в водных растворах до 20%.

При более высокой концентрации HMnO_4 разлагается по механизму внутримолекулярного разложения:

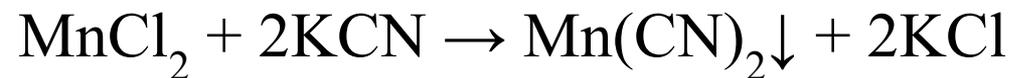


Марганец в степенях окисления +2, +3 и +4 образует много комплексных соединений. Координационное число марганца равно 4, 5, 6. Склонность к комплексообразованию и устойчивость комплексов увеличивается от марганца (II) к марганцу (IV).

Например, устойчивость комплексов повышается в ряду $\text{K}_2[\text{MnCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{MnCl}_5]$, $\text{K}_2[\text{MnCl}_6]$.

При взаимодействии марганца, MnO и $\text{Mn}(\text{OH})_2$ с кислотами в водном растворе образуются аквакомплексы $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, придающие растворам розовую окраску. Из гидроксоманганатов (II) в свободном состоянии выделены $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{OH})_6]$, $\text{Ba}_2[\text{Mn}(\text{OH})_6]$ и другие. Все они в водных растворах практически полностью разрушаются в результате гидролиза.

Известны также аммиакаты марганца (II), которые получают, например, по реакции: $\text{MnCl}_2 + 6\text{NH}_3 \rightarrow [\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$. Аммиакаты легко разрушаются водой и поэтому в растворах существуют при большом избытке аммиака и солей аммония. Самыми устойчивыми комплексными соединениями марганца являются комплексные цианиды, которые, например, можно получить по реакции:



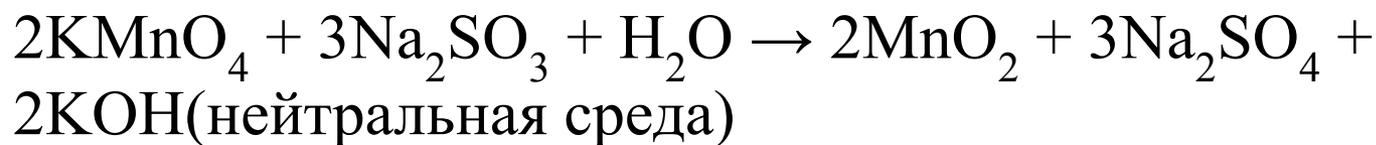
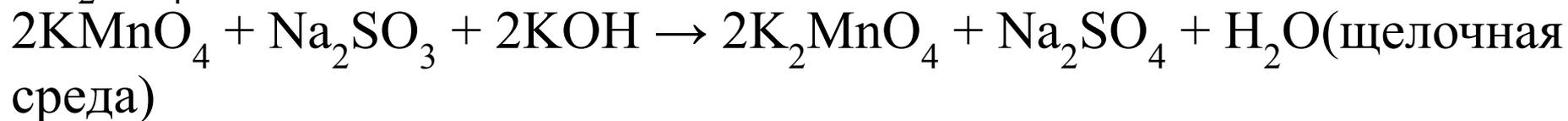
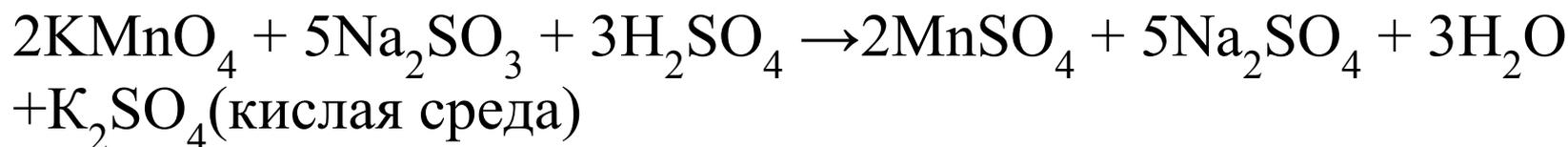
и затем:



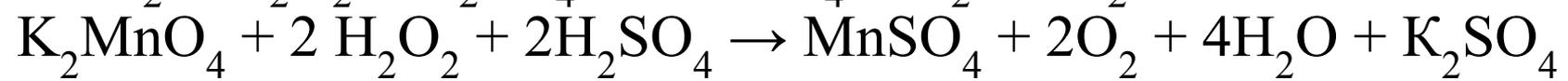
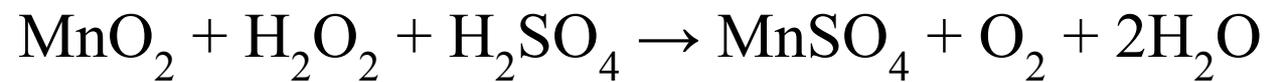
Окислительно-восстановительные свойства соединений марганца

Для соединений марганца очень характерны окислительно-восстановительные реакции. Марганец (VII), имея высшую степень окисления, может быть только окислителем. В степенях окисления +2, +4 и +6 марганец может проявлять окислительно-восстановительную двойственность.

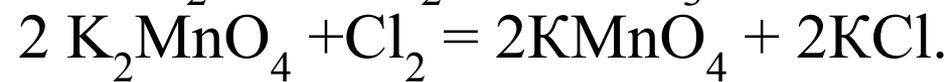
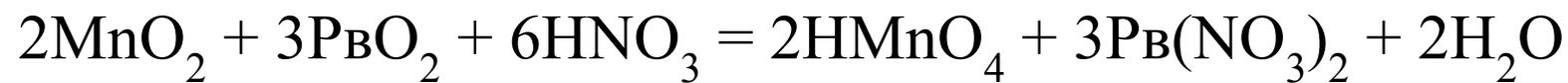
Соединения марганца (VII) – соли, оксид Mn_2O_7 – сильные окислители во всех средах, но наиболее сильные окислительные свойства они проявляют в кислой среде:



MnO_2 и K_2MnO_4 тоже проявляют сильные окислительные свойства (особенно в кислой среде):

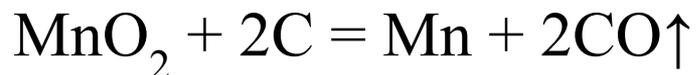


Однако при взаимодействии с более сильными окислителями они проявляют восстановительные свойства:

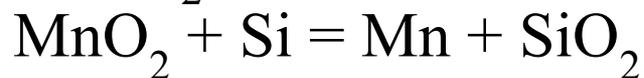
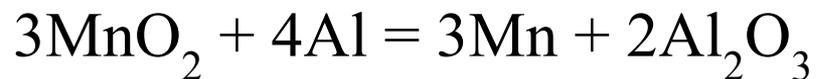


Способы получения марганца

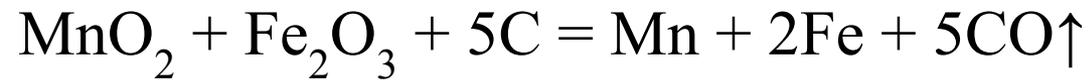
Промышленное получение марганца начинается с добычи и обогащения руд. Если используют карбонатную руду марганца, то ее предварительно подвергают обжигу. В некоторых случаях руду далее подвергают серноокислотному выщелачиванию. Затем обычно марганец в полученном концентрате восстанавливают с помощью кокса (карботермическое восстановление).



Иногда в качестве восстановителя используют алюминий или кремний:

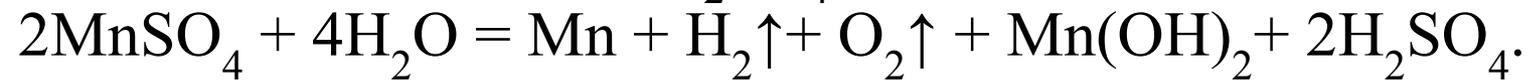


Для практических целей чаще всего используют ферромарганец, полученный в доменном процессе при восстановлении руд железа и марганца коксом:



В ферромарганце содержание марганца составляет до 70-90% по массе.

Чистый марганец получают электролизом водных растворов сульфата марганца MnSO_4 , который проводят в присутствии сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$:



Применение марганца

— Почти 90% всего металла расходуется в черной металлургии. В виде ферромарганца — сплава с железом, его добавляют в сталь, чтобы повысить ее ковкость, прочность, износоустойчивость. Хим. реактив необходим для процессов легирования, десульфурации, «раскисления» сталей.

— Добавляется в сталь Гадфильда (до 13%), обладающую выдающейся твердостью. Из нее делают землеройные и камнедробильные машины, элементы брони.

— В цветной металлургии входит в состав железо несодержащих сплавов, в бронзу, латунь, большинство алюминиевых и магниевых сплавов для улучшения их прочности и устойчивости к коррозии.

— Используется при изготовлении сплава из марганца, меди и никеля, отличающегося высоким сопротивлением. Этот сплав востребован в электротехнике.

— Применяется для создания устойчивых к коррозии гальванических покрытий металлических изделий.

Применение соединений марганца

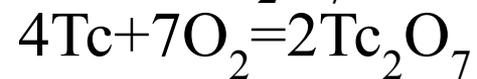
- В органическом синтезе в качестве окислителей и катализаторов; в полиграфии и производстве красок; в стекольной и керамической индустрии.
- В сельском хозяйстве в качестве микроудобрений.
- Двоокись марганца применяется в различных областях: при изготовлении гальванических элементов; цветных глазурей и эмалей для керамики; в химической индустрии, в органическом и неорганическом синтезе; мелкодисперсионный порошок применяют для поглощения вредных примесей из воздуха.
- Арсенид марганца обладает выраженным магнитокалористическим эффектом, на основе которого основан перспективный метод для создания компактных и экономных холодильных установок нового типа.
- Перманганат калия — популярный антисептик в медицине, антидот при отравлении цианидами и алкалоидами; отбеливающее средство в текстильной промышленности; окислитель в органическом синтезе.

Технеций

Серебристо-коричневый радиоактивный металл.

По химические свойствам Tc близок к Mn и особенно к Re, в соединениях проявляет степени окисления от -1 до +7. Наиболее устойчивы и хорошо изучены соединения Tc в степени окисления +7.

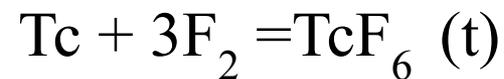
При горении Tc в кислороде образуется желтый высший кислотный оксид Tc_2O_7 :



Раствор его в воде — технециевая кислота $HTcO_4$. При выпаривании ее образуются темно-коричневые кристаллы:



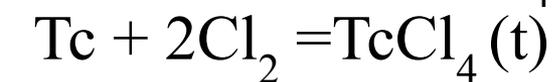
Взаимодействуя со фтором, Tc образует золотисто-желтые кристаллы гексафторида технеция TcF_6 :



Получены оксифториды технеция TcOF_4 и TcO_3F :



Хлорирование технеция дает смесь гексахлорида TcCl_6 и тетрахлорида TcCl_4 :



Синтезированы оксихлориды технеция TcO_3Cl и TcOCl_3 . Известны сульфиды технеция Tc_2S_7 и TcS_2 , карбонил $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$. Tc реагирует с азотной, концентрированной серной кислотами и царской водкой:



Получение Технеция.

Основным источником Технеция служат отходы атомной промышленности. Выход ^{99}Tc при делении ^{233}U составляет около 6%. Из смеси продуктов деления Технеций в виде пертехнатов, оксидов, сульфидов извлекают экстракцией органических растворителями, методами ионного обмена, осаждением малорастворимых производных. Металл получают восстановлением водородом NH_4TcO_4 , TcO_2 , Tc_2S_7 при 600-1000 °С или электролизом.

Применение.

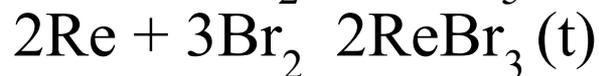
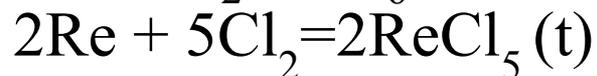
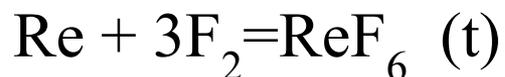
Пертехнаты используются как ингибиторы коррозии малоуглеродистой стали. Изотоп ^{99m}Tc — в диагностике опухолей головного мозга, при исследовании центральной и периферической гемодинамики.

Рений

Плотный, серебристо-белый металл.

Рений не реагирует с азотом и водородом; порошок рения лишь адсорбирует водород.

При нагревании рений взаимодействует с фтором, хлором и бромом:

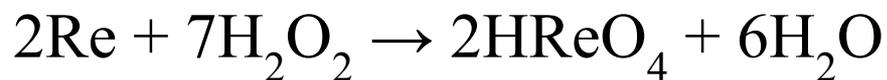


Рений почти не растворим в соляной и плавиковой кислотах и лишь слабо реагирует с серной кислотой даже при нагревании, но легко растворяется в азотной кислоте:



Со ртутью рений образует амальгаму. Не образует карбидов.

Рений взаимодействует с водными растворами пероксида водорода с образованием рениевой кислоты:



Способы получения рения

Основным способом промышленного получения рениевого порошка является восстановление перрената калия водородом:



Некоторые затруднения в этом процессе связаны с низкой температурой плавления KReO_4 (518°). Чтобы предотвратить спекание и даже оплавление восстанавливаемого материала, восстановление начинают при низкой температуре ($250\text{—}300^\circ$). Затем температура медленно повышается до 500° . При таком медленном подъеме температуры часть материала уже при низкой температуре восстанавливается до низших соединений и до металла. Это предотвращает спекание при достижении температуры 500° . С целью предотвращения спекания предложено производить восстановление смеси тонкоизмельченного перрената калия с двойным количеством (по весу) хлористого калия. Последний плавится при 770° и затрудняет спекание перрената калия. В присутствии KCl температура восстановления может быть повышена до $600\text{—}650^\circ$.

Восстановление водородом производится аналогично восстановлению окислов вольфрама и молибдена в трубчатых электрических печах.

Восстанавливаемую соль помещают в лодочку, которая продвигается с определенной скоростью в трубе печи. Материалом лодочки может быть, например, никель или молибден.

Водород должен быть очищен от кислорода и влаги.

Продукт восстановления многократно промывают горячей водой до отмывки KOH и KCl от ренийевого порошка. Затем порошок промывают спиртом и сушат. Воздушносухой ренийевый порошок, восстановленный из перрената при температуре 500° , обычно еще содержит примесь низших окислов. Поэтому рекомендуется производить дополнительное его восстановление при температуре около 1000° с последующей промывкой водой. Рекомендуется также промывка порошка разбавленной соляной кислотой.

Полученный темносерый порошок содержит 99,0—99,8% Re . Извлечение составляет 85—95%. Промывные воды содержат значительное количество рения.

Из них необходимо извлекать рений. Раствор может быть концентрирован выпариванием. Затем, добавляя перекись водорода, соединения рения переводят в перренаты и далее выделяют перренат калия.

Применение

Сферы использования рения достаточно разнообразны и включают: ювелирное дело; металлургия.

Также интенсивно ведется применение этого металла в авиационной промышленности и кораблестроении.

В медицинской отрасли применение Re акцентировано на изготовлении специализированного инструмента, и научно-исследовательской деятельности по лечению различных заболеваний. Аналогично медицине, металл в любом виде используется для ювелирного дела, где обеспечивает покрытие украшений и прочих изделий.

Применение рения в приборостроении не ограничено только полупроводниками.

Кроме того, использование рения в сплавах с вольфрамом и молибденом позволяет облегчить обработку этих тугоплавких металлов.

В радиоэлектронике свойства рения полезны для производства микросхем. Металл используют, как самоочищающийся контакт, а также выступает в качестве защитного покрытия металлических деталей и поверхностей.

Борий

Нестабильный радиоактивный химический элемент.

О химических свойствах бория ничего неизвестно, но можно сделать несколько предположений о них, исходя из того, что ближайший сосед - рений. Подобно рению, у атома бория должно быть семь внешних электронов, поэтому возможны степени окисления от +7 до -1. Наиболее устойчивы должны быть соединения бория(VII) .

Применение

Синтез бория имеет сугубо теоретическое значение.

Выводы

- 1) Радиусы атомов и ионов технеция и рения практически одинаковы; энергия ионизации атомов в группе сверху вниз, в общем, возрастает.
- 2) Химическая активность в подгруппе марганца сверху вниз с возрастанием атомной массы уменьшается: наиболее активен марганец, а технеций и рений малоактивны и близки между собой по свойствам.
- 3) В соединениях элементы подгруппы марганца проявляют переменную степень окисления: 0, +2, +3, +4, +5, +6, +7.
- 4) Характер связи марганца, технеция и рения в соединениях с другими атомами изменяется в зависимости от их степени окисления: от ионного характера связи для низких степеней окисления (+2) до ковалентного характера связи – в высоких степенях окисления (+6, +7).
- 5) Марганец, технеций и рений – серебристо-белые, твердые и стойкие на воздухе металлы. Эти металлы имеют высокие температуры плавления и кипения.
- 6) Технеций имеет только неустойчивый радиоактивный изотоп. В природе он не встречается.
- 7) Марганец после железа второй по распространенности в земной коре тяжелый металл, но в чистом виде он не встречается.