

VII группа

(побочная подгруппа)

- МАРГАНЕЦ
- ТЕХНЕЦИЙ
- РЕНИЙ

- Технеций в природе не встречается, получен при ядерных реакциях, практического значения не имеет. Рений - рассеянный элемент, производство рения сложно и дорого, применение его ограничено. Наибольшее значение имеет марганец. В природе встречается в виде MnO_2 - пиролюзит, Mn_2O_3 ($MnO_2 \cdot MnO$) - браунит, Mn_3O_4 - гаусманит.

- В 1936 г. еще совсем молодой итальянский физик Эмилио Сегре уехал из Рима. Он держал путь в Палермо, древнюю столицу Сицилии, где в местном университете ему были предоставлены кафедра и должность декана физического факультета.
- В Риме Сегре работал в лаборатории Энрико Ферми, участвовал в знаменитых нейтронных опытах, в ходе которых впервые в мире уран обстреливали потоком нейтронов.
- Итальянские физики считали, что таким путем можно будет получить новые химические элементы, более тяжелые, чем уран.
- В конце того же 1936 г. он отправился в Америку, в Калифорнийский университет, и смог привезти оттуда кусок облученного молибдена.
- Опыты были закончены в июне 1937 г. Так был воссоздан первый из химических «динозавров» – элементов, некогда существовавших в природе, но полностью «вымерших» в результате радиоактивного распада. Это был технеций.

Существование рения было предсказано Д. И. Менделеевым («двимарганец»), по аналогии свойств элементов в группе периодической системы.

- Элемент открыли в 1925 году немецкие химики Ида и Вальтер Ноддак при проведении исследований в лаборатории компании Siemens & Halske. Элемент назван в честь Рейнской провинции Германии — родины Иды Ноддак.
- Рений стал последним открытым нерадиоактивным элементом.

Марганец – металл и сплавы



<http://www.webelements.com>



Экскаваторы (Красноярск):

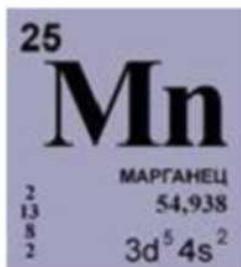
http://www.krasgmt.ru/data/about/gmt_photos

- Марганец был открыт в 1774 г. шведским химиком Карлом Вильгельмом Шееле. Этот ученый за свою относительно короткую жизнь (он умер в 44 года) успел сделать очень много. Он открыл хлор, кислород, молибден и вольфрам, доказал, что графит – один из видов элементарного углерода, получил краску, которая и сейчас называется «зелень Шееле», арсин (AsH_3), глицерин, мочевую и синильную кислоты. Правда, ни марганец, ни молибден, ни вольфрам Шееле не выделил в чистом виде; он только указал, что в исследованных им минералах содержатся эти новые элементы.

Нахождение в природе, изотопный состав элементов VII группы



Пиролюзит MnO_2



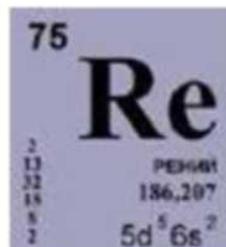
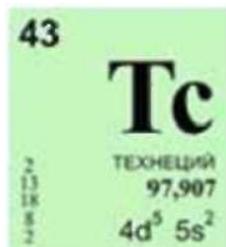
0.085



Манганит $MnO(OH)$



Гаусманит Mn_3O_4



10^{-7}



Родохрозит $MnCO_3$



Молибденит Mn_3O_4



Молибденит Mn_3O_4



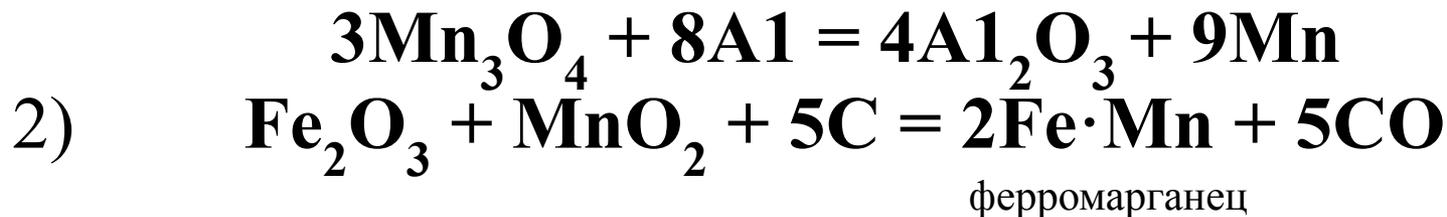
Браунит $Mn^{2+}Mn_6^{3+}SiO_{12}$

МАРГАНЕЦ

Нахождение в природе: В земной коре - 0,085% .
Минерал – пиролюзит ($\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

Физические свойства: Mn – серебристо-белый металл, плотность $7,2 \text{ г/см}^3$, твердый, хрупкий, при 1260°C плавится, а при 2120°C закипает. На воздухе покрывается пестрыми пятнами оксидной пленки.

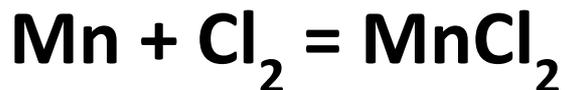
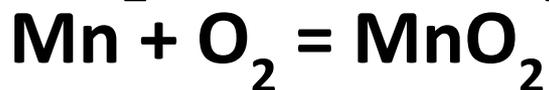
Получение:



3) Электролиз расплава MnSO_4 .

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА

- Весьма активный металл, в ряду напряжений стоит между цинком и магнием. В порошкообразном состоянии взаимодействует с водой, кислородом, серой, хлором:



- Легко растворим в кислотах:

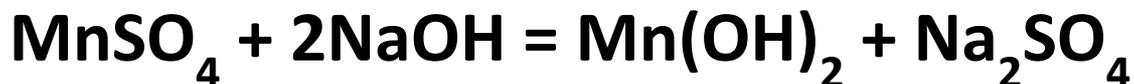


- Проявляет в соединениях степени окисления +2, +3, +4, +6, +7. Существуют пять оксидов: MnO , Mn_2O_3 - основного характера, MnO_2 - амфотерный оксид, MnO_3 , Mn_2O_7 - кислотные оксиды.

- MnO - зеленого цвета, не растворим в воде. Получают термическим разложением карбоната марганца, или восстановлением водородом MnO_2 :



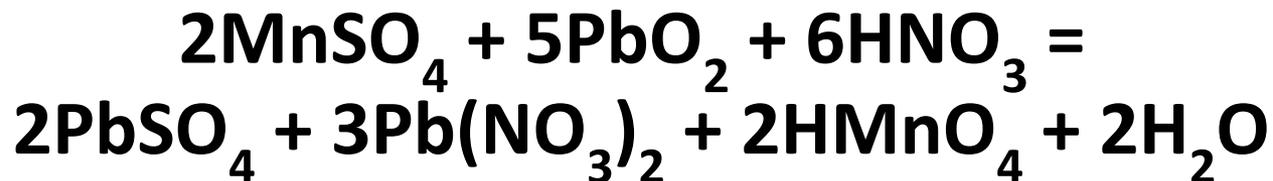
- Соответствующий гидроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ - серо-розового цвета, получается из солей под действием щелочей:



- Гидроксид марганца II - слабое неустойчивое основание, не растворим в воде, легко окисляется на воздухе до $\text{Mn}(\text{OH})_4$:



- Соли Mn^{+2} - розового цвета, устойчивы в кислых средах, под действием сильных окислителей переходят в соединения высших степеней окисления:



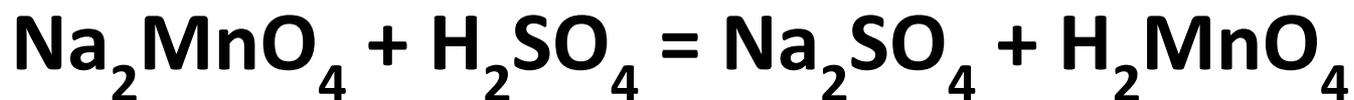
- MnO_2 - коричневый, не растворимый в воде порошок, используется как адсорбент и катализатор. Сильный окислитель в кислой среде:



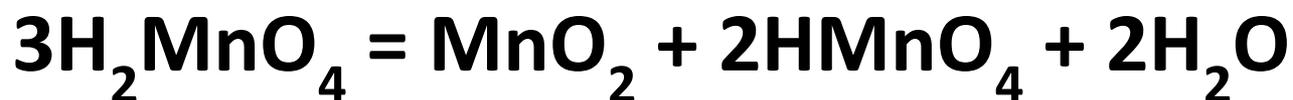
- В щелочной среде проявляет восстановительные свойства:



- MnO_3 - кислотный оксид, который не получен, но марганцевистую кислоту можно получить по реакции:



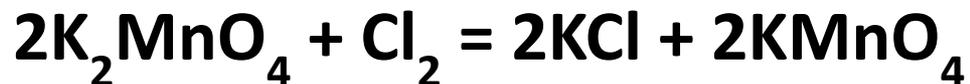
- Эта кислота крайне неустойчива и быстро разлагается:



- Соли марганцевистой кислоты (манганаты) окрашены в темно-зеленый цвет в воде гидролизуются и цвет исчезает:



- Соединения марганца в степени окисления +7 можно получить окислением манганатов:



- KMnO_4 - соль марганцевой кислоты (перманганат), имеет большое значение, применяется в различных синтезах как сильнейший окислитель, в медицине, как дезинфицирующее средство.
- Mn_2O_7 - можно получить из перманганата под действием H_2SO_4 :

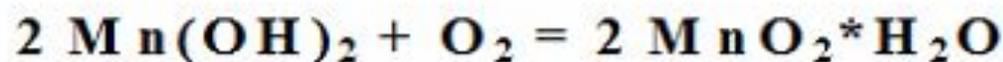


- Это жидкость зеленого цвета, очень взрывоопасна, окисляет органические вещества со взрывом, очень неустойчива, разлагается с выделением озона:

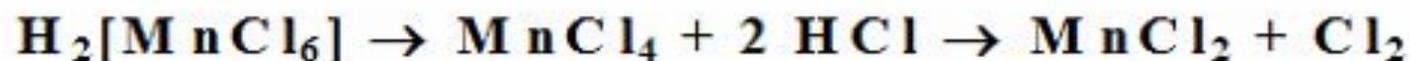


Химия марганца (1)

В соединениях марганец устойчив
в степенях окисления **+2, +3, +4, +7**

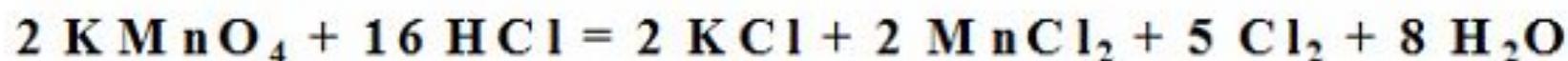
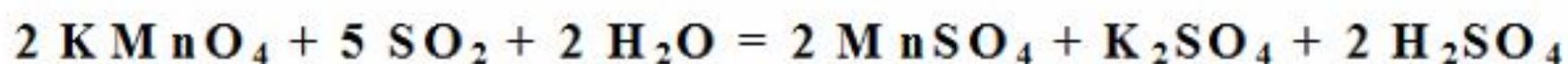
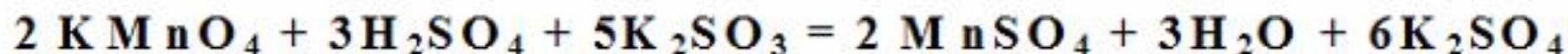


Реакция идет через промежуточное образование
темно-красного комплекса:

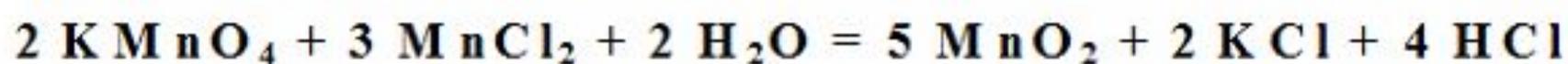
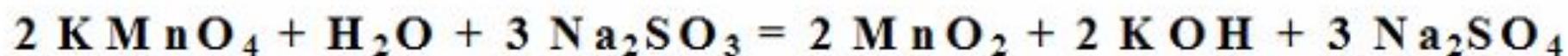


Химия марганца (2)

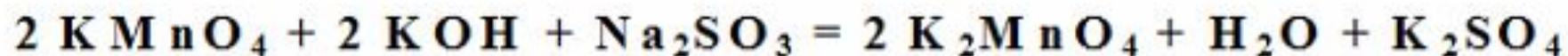
Перманганат как окислитель в кислой среде:



В нейтральной среде:



В щелочной среде:



Технеций и рений

Технеций (Tc) и рений (Re) полные электронные аналоги.

Электронная конфигурация внешнего уровня:
 $(n-1)d^5ns^2$.

Атомные радиусы Tc и Re близки из-за лантаноидного сжатия, их свойства сходны друг с другом, чем с марганцем. Для Tc устойчивая с.о.+8, к.ч. для Tc и Re равно 7, 8, 9.

Tc – первый искусственный элемент.

Физические свойства: В ряду Mn – Tc – Re доля ковалентной связи, образованной за счет электронов $(n-1)d$ орбиталей увеличивается, увеличивается энергия возгонки, температура плавления и кипения. По тугоплавкости Re уступает только вольфраму.

Химические свойства:

В ряду Mn – Tc – Re химическая активность падает. Марганец в ряду напряжений до водорода, Tc и Re после.

1) Mn взаимодействует с HCl(p) и H₂SO₄(p), а Tc и Re реагируют только с HNO₃.

2) При нагревании Tc и Re реагируют с неметаллами.

3) В атмосфере кислорода сгорают, образуя Э₂O₇.

Получение:

Источник получения Tc – продукты деления урана.

Степень окисления +2 не характерна.

Производные Tc^{4+} устойчивее однопериодных соединений Mn^{+4} и Re^{+4} .

Более устойчивы соединения Re и Tc в с.о. +6.

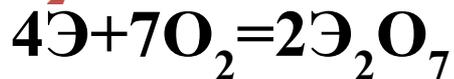
Галогениды и оксиды Tc и Re (VI) – кислотные соединения.

Устойчивость соединений в ряду Mn^{+7} – Tc^{+7} – Re^{+7} увеличивается.

Tc_2O_7 и Re_2O_7 устойчивые кристаллические вещества желтого цвета.

Tc_2O_7 разлагается при $t = 260^{\circ}C$, а Re_2O_7 кипит при $t = 359^{\circ}C$ без разложения.

Получение Tc_2O_7 и Re_2O_7 :



Применение: Катализаторы.

Применение

Марганец

Основная область применения Mn – металлургия. Он является легирующим элементом, раскислителем стали и реагентом, связующим и удаляющим из сплава примеси серы. Добавление марганца к различным сплавам придает им коррозионную стойкость, твердость.

Рений

Важнейшие свойства рения, определяющие его применение, это: очень высокая температура плавления, устойчивость к химическим реагентам, каталитическая активность (в этом он близок к платиноидам). Используется в качестве легирующего элемента в сталях и сплавах на основе железа. Введение небольшого количества рения (< 0,5%) значительно увеличивает пластические свойства сплава, сохраняя его прочность. Основным потребителем Re- производство катализаторов для риформинга нефти .

Технеций

Используется в медицине для контрастного сканирования желудочно-кишечного тракта. Пертехнетаты (соли технециевой кислоты HTcO_4) обладают антикоррозионными свойствами.