

ЭЛЕМЕНТЫ ГРУППЫ VII B



Кусочки марганца



Серебристо-белый радиоактивный металл
Технеций



Плотный, серебристо-белый твердый металл
Рений

Общая характеристика элементов VII группы

К седьмой подгруппе или подгруппе марганца принадлежат марганец, технеций и рений. В отличие от галогенов элементы подгруппы марганца имеют на внешнем электронном уровне всего два электрона и поэтому не проявляют способности присоединять электроны, образуя отрицательно заряженные ионы.

Марганец - элемент побочной подгруппы седьмой группы четвёртого периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, с атомным номером 25. Обозначается символом Mn (лат. Manganum, мамнганум).

Простое вещество марганец - металл серебристо-белого цвета.

Технеций - элемент побочной подгруппы седьмой группы пятого периода периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева, атомный номер 43. Обозначается символом Tc (лат. Technetium). Простое

вещество технеций - радиоактивный переходный металл серебристо-серого цвета. Самый лёгкий элемент, не имеющий стабильных изотопов. Первый из синтезированных химических элементов.

Рений - химический элемент с атомным номером 75 в Периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева, обозначается символом Re (лат. Rhenium). При стандартных условиях представляет собой плотный серебристо-белый металл.

В соединениях элементы подгруппы марганца проявляют переменную степень окисления: 0, +2, +3, +4, +5, +6, +7. Максимальная степень окисления совпадает с числом валентных электронов или с номером группы. Нулевую

степень окисления марганец имеет в карбониле марганца $Mn_2(CO)_{10}$.

Для марганца наиболее характерны степени окисления +2, +4, +6 и +7, при этом в солях самая устойчивая степень окисления марганца +2 ($MnSO_4$), а в оксидах самая устойчивая степень окисления +4 (MnO_2). Наиболее устойчивые соединения технеция и рения содержат эти элементы в степени окисления +7.

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). Причина такого изменения характера связи заключается в следующем: с увеличением степени окисления марганца от +2 до +7 уменьшается радиус иона, а заряд частицы растет, поэтому увеличивается поляризующая способность марганца и связь приобретает все более ковалентный характер.

Нахождение в природе

Содержание марганца в земной коре составляет $9 \cdot 10^{-2}\%$, рения $\sim 10^{-7}\%$. Марганец широко распространен в природе. Важнейшими его минералами являются оксиды: MnO_2 – пиролюзит; Mn_2O_3 – браунит; Mn_3O_4 – гаусманит. В природе также встречаются другие соединения марганца: MnS – марганцевый блеск, MnS_2 – гауэрит, $MnCO_3$ – марганцевый шпат (родохрозит), $MnSiO_3$ – родонит (орлец). Помимо собственных руд, марганец входит в состав руд других металлов, главным образом, железа. Он содержится в небольших количествах в почве, минеральных водах, в растительных и живых организмах. Рений – один из наиболее редких и рассеянных элементов. Он не образует самостоятельных месторождений, а содержится как примесь в минералах других металлов, например, в молибдените MoS_2 . Впервые рений был выделен в 1928 году из молибденовой руды. Технеций – радиоактивный элемент, его получают искусственно с помощью ядерных превращений (“технеций” означает “искусственный”). Он был выделен в 1961 году из урановой руды как один из продуктов деления (распада) урана (6,2% от общей массы осколков деления урана).

Физические свойства

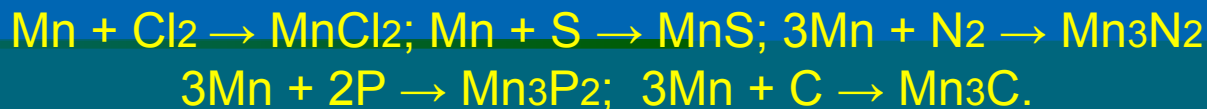
Марганец, технеций и рений – серебристо-белые, твердые и стойкие на воздухе металлы. Марганец по внешнему виду напоминает железо, рений – платину. Эти металлы имеют высокие температуры плавления и кипения. Особенно тугоплавок рений, имеющий температуру плавления 3180 С, уступающий в этом лишь вольфраму. Содержащий примеси марганец хрупок. Однако очень чистый марганец можно прокатывать и штамповать.

Химические свойства

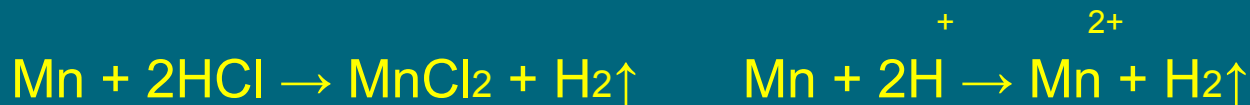
Химическая активность металлов в ряду Mn – Tc – Re уменьшается. Марганец (в виде куска) в обычных условиях довольно инертен благодаря покрывающей его оксидной пленке и устойчив к кислороду воздуха даже при нагревании. В раздробленном состоянии марганец окисляется кислородом воздуха при обычных условиях до оксида марганца (IV):



При нагревании марганец реагирует с галогенами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием, бором. С водородом марганец не взаимодействует:



Марганец реагирует с соляной кислотой и разбавленной H_2SO_4 с выделением водорода:



Холодные концентрированные HNO_3 и H_2SO_4 пассивируют марганец (не реагируют с ним), но при нагревании эти кислоты растворяют марганец:



Марганец восстанавливает из растворов ионы менее активных металлов:



Технеций и рений вступают в химическое взаимодействие с неметаллами только при высоких температурах, причем с азотом и йодом не реагируют. При этом в отличие от марганца они окисляются неметаллами до более высоких степеней окисления:



В ряду стандартных электродных потенциалов металлов технеций и рений стоят после водорода, поэтому из кислот водород не вытесняют, но реагируют с азотной кислотой с образованием кислот HReO_4 и HTcO_4 .



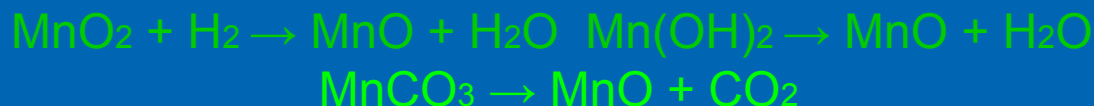
При этом образуется не соль, как в реакции HNO_3 с марганцем, а рениевая кислота, содержащая рений в высшей степени окисления.

Важнейшие соединения марганца

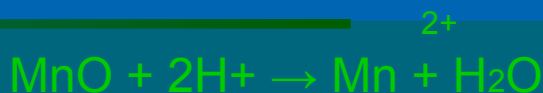
1. Соединения марганца (II).

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

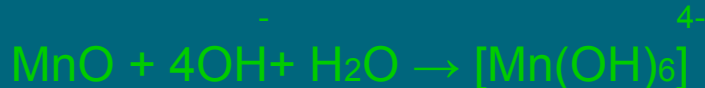
Получают MnO восстановлением оксида марганца (IV) или прокаливанием гидроксида и карбоната марганца (II) в инертной атмосфере (иначе образующийся MnO окисляется):



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):

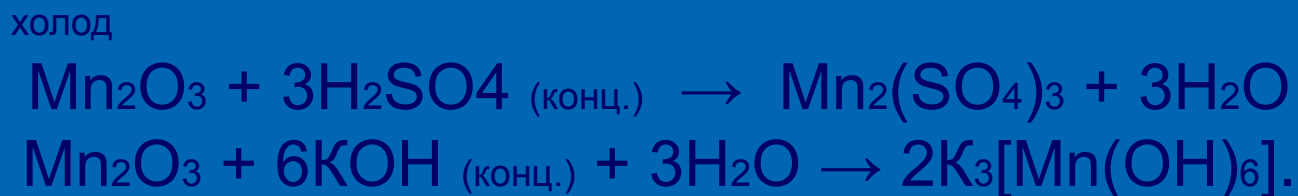


2. Соединения марганца (Ш).

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



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



Гидроксид марганца (Ш) $\text{Mn}(\text{OH})_3$ – соединение нестойкое, легко теряет воду, превращаясь в $\text{MnO}(\text{OH})$ – твердое вещество бурого цвета:



3. 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



В растворе H_2MnO_4 сразу же диспропорционирует:



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



Манганаты довольно устойчивы только в сильно щелочных растворах. В нейтральном и кислом растворах манганаты быстро диспропорционируют:



4. Соединения марганца (VII).

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



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.



Комплексные соединения марганца

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 $K_2[MnCl_4]$, $K_2[MnCl_5]$, $K_2[MnCl_6]$.

При взаимодействии марганца, MnO и $Mn(OH)_2$ с кислотами в водном растворе

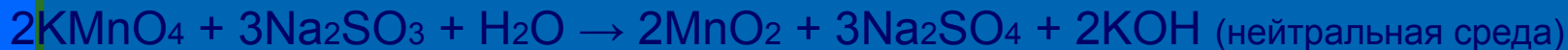
образуются аквакомплексы $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$, придающие растворам розовую окраску. Из гидроксоманганатов (II) в свободном состоянии выделены $K_4[Mn(OH)_6]$, $Ba_2[Mn(OH)_6]$ и другие. Все они в водных растворах практически полностью разрушаются в результате гидролиза.

Известны также аммиакаты марганца (II), которые получают, например, по реакции: $MnCl_2 + 6NH_3 \rightarrow [Mn(NH_3)_6]Cl_2$. 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:



Окислительно-восстановительные свойства

Для соединений марганца 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

В металлургии получают марганец восстановлением его оксидов углеродом или кремнием (кремнийтермия).



(Полученный марганец содержит некоторое количество углерода или кремния). Если в качестве исходного сырья применяют смесь пиролюзита с оксидами железа, то при восстановлении углеродом образуется сплав марганца с железом – ферромарганец.



Так как Mn, в основном, используют как добавку в различных сортах стали (марганцовистые стали стойки к ударам и истиранию), то обычно выплавляют в металлургии не чистый марганец, а ферромарганец. Чистый марганец получают алюмотермией:



(MnO₂ не применяют в этой реакции, так как реакция протекает очень бурно). Марганец получают также электролизом водного раствора MnSO₄. При этом марганец выделяется на катоде. Рений получают восстановлением водородом из перренатов калия или аммония.



(рений отделяют от KOH промыванием водой).

