



Металлы VIIБ-подгруппы



Металлы VIIБ-подгруппы

Основные вопросы, рассматриваемые в лекции

- **Общая характеристика металлов VIIБ-подгруппы. Электронное строение, наиболее характерные степени окисления.**
- **Mn**
 - **Природные соединения**
 - **Свойства простых веществ.**
 - **Соединения Mn**
 - **Соединения Mn (+7). Окислительные свойства.**
 - **Соединения Mn (+6). Окислительные свойства.**
 - **Оксид MnO_2 .**
 - **Оксид, гидроксид и соли Mn (+2).**
- **Tc и Re.**
 - **Свойства металлов.**
 - **Соединения Tc и Re в степени окисления (+7).**



Общая

характеристика

- VIIБ-подгруппу образуют **d-элементы**:

Mn, Tc, Re, Bh.

- Валентные электроны: $(n-1)d^5ns^2$
- Элементы Tc и Re более сходны между собой, чем с марганцем.
- У Tc и Re более устойчива высшая степень окисления, поэтому у них распространены соединения в степени окисления 7.
- Для Mn характерны степени окисления: 2, 3, 4, 6, 7. Более устойчивы – 2 и 4. Соединения Mn(+7) и (+6) – сильные окислители.

| | | |
|-----|----|------------------------------------|
| | | VII |
| III | 3 | Cl 17 35,453 |
| IV | 4 | 25 Mn марганец 54,938 |
| | 5 | Br 35 79,904 |
| V | 6 | 43 Tc технеций 98,906 |
| | 7 | I 53 126,905 |
| VI | 8 | 75 Re рений 186,207 |
| | 9 | At 85 [210] |
| VII | 10 | 107 Bh [262] |

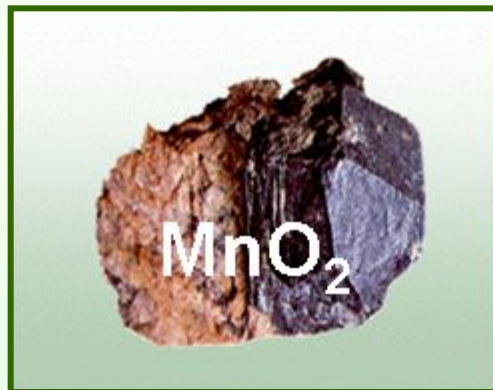


Марганец

- Валентные электроны $\text{Mn} - 3d^5 4s^2$.
- Для Mn характерны степени окисления: 2, 3, 4, 6, 7. Наиболее устойчивы – 2 и 4.
- В водных растворах степень окисления +2 устойчива в кислой, а +4 – в среде, близкой к нейтральной.
- Соединения $\text{Mn}(+7)$ и $(+6)$ – сильные окислители.
- Оксид MnO_2 используется в промышленности как дешевый окислитель.
- Кислотно-основной характер оксидов и гидроксидов Mn закономерно изменяется в зависимости от степени окисления:
 - в степени окисления +2 оксид и гидроксид являются основными,
 - а в высшей степени окисления – кислотными, причем, HMnO_4 – это сильная кислота.

Природные соединения

- Элемент Mn по распространенности в земной коре среди тяжелых металлов следует за железом, но заметно уступает ему, – содержание Fe составляет около 5 %, а Mn – лишь около 0,1%.
- У марганца более распространены оксидные и карбонатные и руды.



Наибольшее значение имеют минералы: пиролюзит MnO_2 и родохрозит $MnCO_3$.

- Кроме этих минералов для получения Mn используют гаусманит Mn_3O_4 и гидратированный оксид псиломелан $MnO_2 \cdot xH_2O$. В марганцевых рудах всегда содержатся минералы Fe.



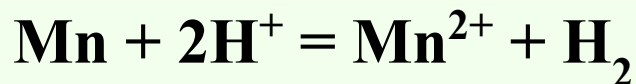
Простое

вещество



- Марганец – серый металл. Плотность – 7,4 г/см³.
Температура плавления – 1245⁰С.
- Это довольно активный металл,
 $E^{\circ}(\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}) = -1,18 \text{ В.}$

- Он легко окисляется до катиона Mn^{2+} в разбавленных кислотах.



Из-за окисления на воздухе марганец покрывается бурыми пятнами, но дальше не окисляется.

В атмосфере кислорода марганец образует оксид Mn_2O_3 , а при более высокой температуре смешанный оксид $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$ (Mn_3O_4).



Простое вещество



- При нагревании марганец реагирует с галогенами и серой. Сродство Mn к сере больше, чем у железа, поэтому при добавлении ферромарганца к стали, растворенная в ней сера связывается в MnS .



Соединения марганца Соединения марганца (+7)



- Перманганат калия KMnO_4 – наиболее распространенное соединение $\text{Mn}(+7)$. В чистом виде это кристаллическое вещество темно-фиолетового цвета.
- Анион MnO_4^- окрашивает растворы в малиново-фиолетовый цвет.

Раствор KMnO_4



Соединения

марганца Соединения марганца (+7)

- При добавлении к кристаллам перманганата нескольких капель концентрированной серной кислоты образуется ангидрид марганцовой кислоты Mn_2O_7 .



- При растворении Mn_2O_7 в воде образуется марганцовая кислота.
- Многие органические вещества окисляются под действием Mn_2O_7 до CO_2 и H_2O .
- HMnO_4 – это сильная кислота, существует только в водном растворе.
- Кислота HMnO_4 разлагается с выделением O_2 и MnO_2 .



Соединения марганца (+7)

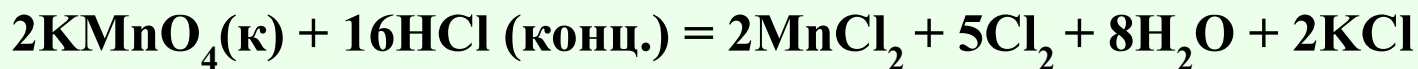
Раствор KMnO_4

- **Все соединения $\text{Mn}(+7)$ проявляют сильные окислительные свойства.**
- При нагревании кристаллического перманганата он разлагается.



По этой реакции в лаборатории можно получать O_2 .

- При нагревании KMnO_4 с концентрированной соляной кислотой образуется газ Cl_2 .



По этой реакции в лаборатории можно получать Cl_2 .



Соединения марганца

- Продукты восстановления KMnO_4 с ⁽⁺⁷⁾ зависят от кислотности раствора
- В **кислых** растворах образуется бесцветный катион Mn^{2+}
- Из **нейтральных** растворов выпадает бурый осадок MnO_2
- В **щелочных** растворах образуется зеленый анион MnO_4^{2-}





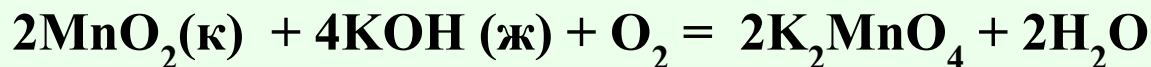
Соединения марганца

- **Манганаты** – соли с анионом MnO_4^{2-} (+6), имеют яркий зеленый цвет.
- **Анион MnO_4^{2-} устойчив только в сильнощелочной среде.**
- Под действием воды и, особенно, кислоты манганаты диспропорционируют:

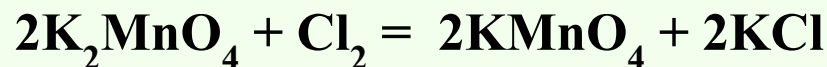


По этой причине кислота H_2MnO_4 не существует.

- Манганаты можно получить, сплавляя MnO_2 с щелочами или карбонатами в присутствии окислителя.



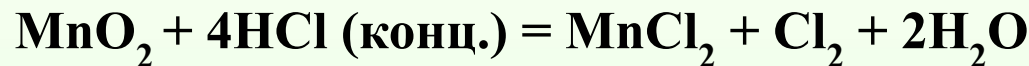
- **Манганаты являются сильными окислителями**, но если на них подействовать еще более сильным окислителем, то они переходят в перманганаты.





Соединения марганца

- Оксид MnO_2 – наиболее устойчивое соединение Mn ⁽⁺⁴⁾.
- Это черно-коричневое вещество с очень прочной кристаллической решеткой. По этой причине, он не реагирует с растворами щелочей и с разбавленными кислотами. Он растворяется в концентрированных кислотах.



Реакцию используют в лаборатории для получения Cl_2 .

- В очень кислой среде MnO_2 стремится перейти в катион Mn^{2+} .
- С щелочами MnO_2 реагирует только в расплавах с образованием смешанных оксидов. В присутствии окислителя в щелочных расплавах образуются манганаты.
- Оксид MnO_2 используют в промышленности в качестве дешевого окислителя.



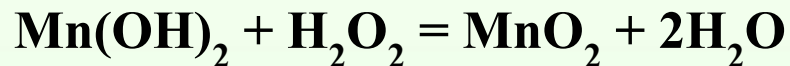
Соединения марганца (+2)

- В водных растворах соединения $Mn(+2)$ устойчивы в кислой среде.
- Оксид и гидроксид $Mn(+2)$ имеют основной характер, легко растворяются в кислотах с образованием гидратированного катиона Mn^{2+} .
- Растворы солей марганца (+2) практически бесцветны (имеют слегка розоватый оттенок).
- Оксид MnO – серо-зеленое тугоплавкое кристаллическое соединение (температура плавления – $1842^{\circ}C$). В воде MnO не растворяется.



Соединения марганца (+2)

- **Гидроксид $Mn(OH)_2$** выпадает в виде светло-бежевого осадка при добавлении щелочи к раствору соли $Mn(+2)$.
- На воздухе $Mn(OH)_2$ окисляется с образованием гидратированного MnO_2 . При добавлении пероксида водорода к $Mn(OH)_2$, он быстро окисляется по реакции:





Технеций и рений

43Tc

Технеций

 $4d^55s^2$

98,906

75Re

Рений

 $5d^56s^2$

186,207

- **Tc и Re** – серебристые металлы с высокими температурами плавления ($^{\circ}\text{C}$):
у Tc – 2200, у Re – 3180.
- **Высшая степень окисления (+7) у этих элементов наиболее устойчива.**
- В атмосфере кислорода технеций и рений окисляются с образованием высших оксидов:
 Tc_2O_7 и Re_2O_7 .
- Tc, Re растворяются только в концентрированной серной и в азотной кислоте с образованием анионов EO_4^- .





Технеций и рений

- Оксиды Tc_2O_7 и Re_2O_7 – при обычных условиях твердые светло-желтые вещества. Растворяются в воде.
- Кислоты $HTcO_4$, $HReO_4$ являются сильными, существуют только в водных растворах, их растворы бесцветны.
- Соли $KReO_4$ и $NaTcO_4$ – термически устойчивые бесцветные кристаллические вещества.
- Соединения Tc и Re(+7) не проявляют сильных окислительных свойств в отличие от соединений Mn(+7).



Заключение

- VIIБ–подгруппу образуют металлы: Mn, Tc, Re. Наибольшее применение имеет Mn.
- Валентные электроны: $(n-1)d^5ns^2$
- Элементы Tc и Re более сходны между собой, чем с марганцем.
- У Tc и Re более устойчива высшая степень окисления, поэтому у них распространены соединения в степени окисления 7.
- Для Mn характерны степени окисления: 2, 3, 4, 6, 7.
Более устойчивы – 2 и 4.
- Все элементы проявляют наибольшее сходство в высшей степени окисления – высшие гидроксиды Mn, Tc, Re являются сильными кислотами.



Заключение

- **Соединения Mn(+7) и (+6) – сильные окислители.** Продукты восстановления в водном растворе зависят от его кислотности.
- **В кислых растворах наиболее устойчивы катионы Mn^{2+} ,**
- **в нейтральном и щелочных средах более устойчив оксид MnO_2 ,**
- **но в сильно щелочных средах в присутствии сильного окислителя при восстановлении MnO_4^- образуется анион MnO_4^{2-} .**
- **Кислотно-основной характер оксидов и гидроксидов Mn закономерно изменяется в зависимости от степени окисления:**
- **в степени окисления +2 оксид и гидроксид являются основными, а**
- **в высшей степени окисления – кислотными, $HMnO_4$ – это сильная кислота.**



Рекомендуемая учебная литература

- **Степин Б.Д., Цветков А.А. Неорганическая химия: Учебник для вузов / Б.Д. Степин, А.А. Цветков.– М.: Высш. шк., 1994.- 608 с.: ил.**
- **Карапетьянц М.Х. Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов вузов / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. - 4-е изд., стер. - М.: Химия, 2000. - 592 с.: ил.**
- **Угай Я.А. Общая и неорганическая химия: Учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия" / Я.А. Угай. - 3-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2007. - 527 с.: ил.**
- **Никольский А.Б., Суворов А.В. Химия. Учебник для вузов / А. Б. Никольский, А.В. Суворов.– СПб: Химиздат, 2001. - 512 с.: ил.**