Подгруппа VIIБ

Mn, Tc, Re, Bh

1. Подгруппа VIIБ: Mn, Tc, Re, Bh (марганец, технеций, рений, борий)

Общая характеристика

	Mn	Tc	Re
Валентные эл-ы	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$5d^5 6s^2$
r_a,нм	0,130	0,136	0,137
ρ, г/см^3	7,44	11,5	21,04
$t_{пл.}$, ^oC	1244	2200	3180
ϕ^o,В ($Э^{2+}/Э$)	-1,18	0,47 TcO_4^-/Tc	0,37 ReO_4^-/Re
Кларк, масс.%	$9 \cdot 10^{-2}$	РРЭ	$7*10^{-8}$

Природные соединения

Mn: MnO_2 - пиролюзит

Tc: первый элемент, полученный искусственно (1937 г.), предсказан Д.И. Менделеевым в 1871 г., один из продуктов деления урана

Re: рассеянный, сопутствует молибдену

Получение металлов

Mn

Сплав ферромарганец (Mn + Fe):

$MnO_2 + Fe_2O_3 + C \rightarrow (Mn + Fe) + CO$ (t)

Чистый Mn:

$Mn_3O_4 + Al \rightarrow Mn + Al_2O_3$ (t)

Re

$KReO_4 + H_2 \rightarrow KOH + Re + H_2O$ (t)

Tc – отработавшее ядерное топливо

Порошки Mn, Re пирофорны!

Степени окисления

Возможные: +2 +3 +4 +5 +6 +7

Характерные:

Mn +2 **+4** +6 +7

Tc, Re +4 +6 **+7**

Химические свойства металлов

- Э + $Г_2$ → MnF_3, MnF_4, ReF_6, $ReCl_5$
- Mn + O_2 → MnO_2 (400°C), Mn_2O_3 (>400°C)
- Re (Tc) + O_2 → Re_2O_7↑ (>400°C)

Химические свойства металлов

Взаимодействие с кислотами

- $Mn + HCl\ (H_2SO_{4\ разб.}) \rightarrow MnCl_2 + H_2\uparrow$
- $Re\ (Tc) + HCl,\ H_2SO_4 \neq$

- $Mn + H_2SO_4\ (конц.) \rightarrow MnSO_4 + SO_2 + H_2O$ (t)
- $Mn + HNO_3\ (конц.) \rightarrow$ пассивация
- $Mn + HNO_3\ (разб.) \rightarrow Mn(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$ (t)

Химические свойства металлов

- $Re\ (Tc) + HNO_3 \rightarrow HReO_4 + NO + H_2O$ (t)
- $Re\ (Tc) + HNO_3 + HF \rightarrow H[ReF_8] + NO + H_2O$

Взаимодействие со щелочами

(в присутствии окислителя)

$Mn + KNO_3 + KOH \rightarrow K_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$

(сплавление)

Соединения

Оксиды:

MnO Mn_2O_3 MnO_2 Mn_2O_7

осн. амф. кисл.

Соединения

+2

MnO, $Mn(OH)_2$, соли

(основные свойства!)

Получение:

- $MnO_2 + H_2 \rightarrow MnO + H_2O$
- $MnCO_3 \rightarrow MnO + CO_2$
- $MnCl_2 + NaOH \rightarrow Mn(OH)_2\downarrow + NaCl$

Характерные соединения

Свойства:

- $MnO + HCl \rightarrow MnCl_2 + H_2O$

$Mn(OH)_2 + HCl \rightarrow \ldots$

- MnO, $Mn(OH)_2$ – восстановители

$Mn(OH)_2 + O_2 + H_2O \rightarrow (Mn(OH)_4) \rightarrow MnO(OH)_2$

Характерные соединения

+3

Mn_2O_3

Получение:

- $MnO_2 \rightarrow Mn_2O_3 + O_2$ (500°C)

Свойства:

$$Mn_2^{+3}O_3 + H_2SO_4(p) \rightarrow MnO_2\downarrow + MnSO_4 + H_2O$$

Характерные соединения

+4

MnO_2, TcO_2, ReO_2 - черные

Получение:

MnO_2 – пиролюзит

- $NH_4ReO_4 \rightarrow ReO_2 + N_2 + H_2O$
- $Re_2O_7 + Re \rightarrow ReO_2$ (300^oC)

Характерные соединения

Свойства:

MnO_2 – химически инертен (высокая $E_{к.р.}$)

MnO_2 – амфотерен

$MnO_2 + NaOH \rightarrow Na_2MnO_3 + H_2O$ (t)

но:

- $MnO_2 + HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$
- $MnO_2 + H_2SO_4$ (конц.) $\rightarrow MnSO_4 + O_2 + H_2O$
- $MnO_2 + HNO_3 \rightarrow Mn(NO_3)_2 + O_2 + H_2O$

Характерные соединения

Отличие: TcO_2,ReO_2 – восст-ли

- $TcO_2 + H_2SO_4 \rightarrow HTcO_4 + SO_2 + H_2O$
- $TcO_2 + HNO_3 \rightarrow HTcO_4 + NO$

MnO_2 – ОВД

- $MnO_2 + KNO_3 + NaOH \rightarrow Na_2MnO_4 + KNO_2 + H_2O$
- $MnO_2 + KClO_3 + NaOH \rightarrow$
- $MnO_2 + Na_2O_2 \rightarrow$

Характерные соединения

+6

Оксиды

MnO_3 TcO_3 ReO_3

не сущ.

выделены в своб. виде

ув-ся устойчивость

Получение:

- Re_2O_7 (Tc_2O_7) + Re→ ReO_3 (500°C)

Характерные соединения

Кислоты, соли

MnO_4^{2-} TcO_4^{2-} ReO_4^{2-}

манганат технат ренат

Получение:

- $KЭO_4 + K_2SO_3 + KOH \rightarrow K_2ЭO_4 + K_2SO_4 + H_2O$

Характерные соединения

Свойства:

Ионы стабильны в щелочной среде:

- $ЭO_4^{2-} + H_2O \rightarrow ЭO_4^{-} + ЭO_2 + OH^{-}$

В ОВР – ОВД, но

MnO_4^{2-} - более сильный ок-ль

TcO_4^{2-} (TcO_4^{2-}) - более сильные вос-ли

$K_2ЭO_4 + O_2 \rightarrow KЭO_4 + KOH$ (легко)

Характерные соединения

+7

Оксиды

	Mn_2O_7	Tc_2O_7	Re_2O_7
$t_{пл.}$ °C	6	120	301
	красный	желтый	желтый
	не устойчив		устойчивы

Получение:

- $KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Mn_2O_7 + KHSO_4 + H_2O$
- $Re\ (Tc) + O_2 \rightarrow Re_2O_7$

Характерные соединения

Свойства:

- $Mn_2O_7 \rightarrow MnO_2 + O_2$ (55^oC)
- $Mn_2O_7 + C_2H_5OH \rightarrow MnO_2 + CO_2 + H_2O$
- Re_2O_7 (Tc_2O_7) + $H_2 \rightarrow ReO_2 + H_2O$

$Э_2O_7$ - гигроскопичны

$Э_2O_7 + H_2O \rightarrow НЭO_4$

Характерные соединения

Кислоты, соли

MnO_4^- TcO_4^- ReO_4^-

перманганат пертехнат перренат

$HMnO_4$ – существует в р-рах с $\omega < 20\%$

$HTcO_4$, $HReO_4$ – устойчивы

$HMnO_4$ $HTcO_4$ $HReO_4$

$\longrightarrow$

↑устойчивость

↓сила кислот, окисл. способность

Характерные соединения

Получение $KMnO_4$

В промышленности:

1) $MnO_2 + KOH + O_2 \rightarrow K_2MnO_4 + H_2O$ (t)

2) Электролиз расплава:

А: $MnO_4^{2-} - e = MnO_4^-$

К: $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$

В лаборатории:

$KBiO_3 + MnSO_4 + HNO_3 \rightarrow KMnO_4 + Bi(NO_3)_3$

...

(PbO_2)

Характерные соединения

$HMnO_4$ – сильная кислота (как HCl), не устойчивая

Перманганаты – термически неустойчивы

$KMnO_4 \rightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$ (t)

$KMnO_4$ – сильный окислитель

$KReO_4$, $KTcO_4$ – стойкие, $t_{пл.} > 540^oC$

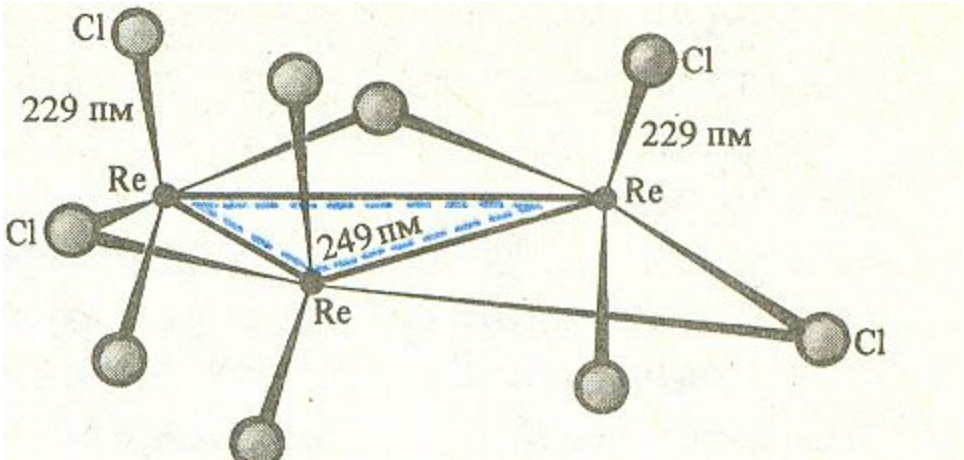
слабые ок-ли

Кластерные соединения

Кластеры – это соединения со связями

Me – Me

Особенно они характерны для Tc и Re.

Кластерные карбонилы: $[Э_2(CO)_{10}]$,

кластерные галогениды: Re_3Cl_9