

# 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
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	7,44	11,5	21,04
$t_{пл.}$ , °C	1244	2200	3180
$\phi^0$ , В ( $\text{Э}^{2+}/\text{Э}$ )	-1,18	0,47 <small><math>\text{TcO}_4^-/\text{Tc}</math></small>	0,37 <small><math>\text{ReO}_4^-/\text{Re}</math></small>
Кларк, масс. %	$9 \cdot 10^{-2}$	PPЭ	$7 \cdot 10^{-8}$

# Природные соединения

Mn:  $\text{MnO}_2$  - пиролюзит

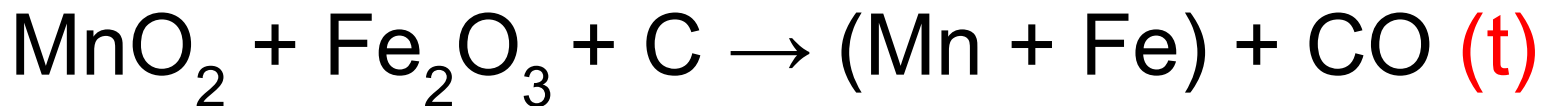
Tс: первый элемент, полученный искусственно (1937 г.), предсказан Д.И. Менделеевым в 1871 г., один из продуктов деления урана

Re: рассеянный, сопутствует молибдену

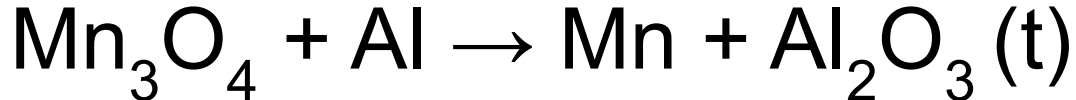
# Получение металлов

Mn

Сплав ферромарганец (Mn + Fe):



Чистый Mn:



Re



Tс – 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

- $\text{Э} + \text{F}_2 \rightarrow \text{MnF}_3, \text{MnF}_4, \text{ReF}_6, \text{ReCl}_5$
- $\text{Mn} + \text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}_2 (400^\circ\text{C}), \text{Mn}_2\text{O}_3 (>400^\circ\text{C})$
- $\text{Re (Tc)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7 \uparrow (>400^\circ\text{C})$

# Химические свойства металлов

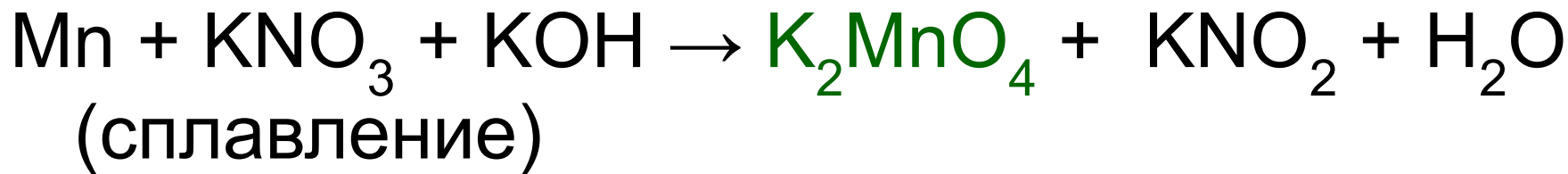
## Взаимодействие с кислотами

- $\text{Mn} + \text{HCl} (\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ разб.}) \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{H}_2 \uparrow$
- $\text{Re} (\text{Tc}) + \text{HCl}, \text{H}_2\text{SO}_4 \neq$
- $\text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4 (\text{конц.}) \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ (t)}$
- $\text{Mn} + \text{HNO}_3 (\text{конц.}) \rightarrow \text{пассивация}$
- $\text{Mn} + \text{HNO}_3 (\text{разб.}) \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{ (t)}$

# Химические свойства металлов

- $\text{Re (Tc)} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HReO}_4 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  (t)
- $\text{Re (Tc)} + \text{HNO}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{H[ReF}_8] + \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$

Взаимодействие со щелочами  
(в присутствии окислителя)





# Соединения

Оксиды:

$\text{MnO}$	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	$\text{MnO}_2$	$\text{Mn}_2\text{O}_7$
осн.	амф.	кисл.	

# Соединения

+2

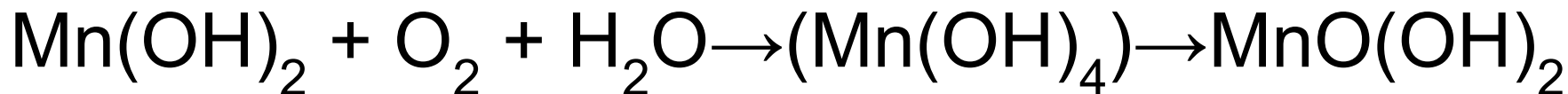
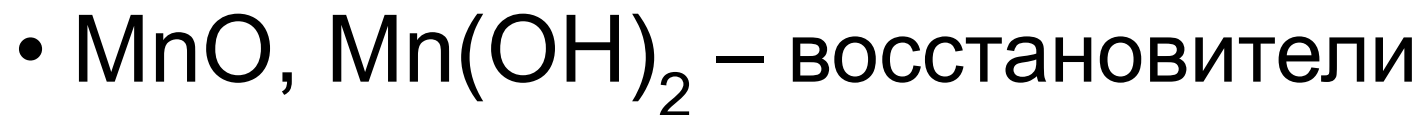
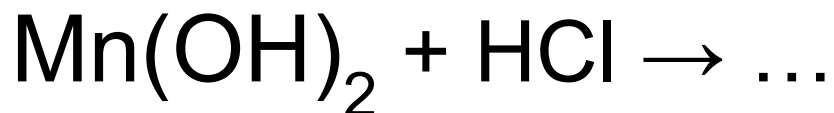
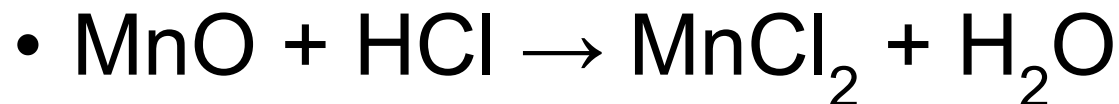
MnO, Mn(OH)<sub>2</sub>, соли  
(основные свойства!)

Получение:

- $\text{MnO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnCO}_3 \rightarrow \text{MnO} + \text{CO}_2$
- $\text{MnCl}_2 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Mn(OH)}_2\downarrow + \text{NaCl}$

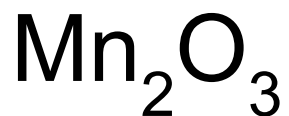
# Характерные соединения

## Свойства:

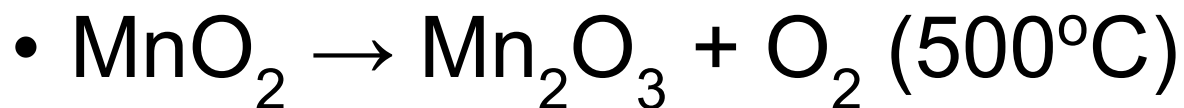


# Характерные соединения

+3



Получение:



Свойства:



# Характерные соединения

+4

$\text{MnO}_2$ ,  $\text{TcO}_2$ ,  $\text{ReO}_2$  - черные

Получение:

$\text{MnO}_2$  – пиролюзит

- $\text{NH}_4\text{ReO}_4 \rightarrow \text{ReO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{Re} \rightarrow \text{ReO}_2 \quad (300^\circ\text{C})$

# Характерные соединения

## Свойства:

$\text{MnO}_2$  – химически инертен (высокая  $E_{\text{к.р.}}$ )

$\text{MnO}_2$  – амфотерен



но:

- $\text{MnO}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ (конц.)} \rightarrow \text{MnSO}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$

# Характерные соединения

**Отличие:**  $\text{TcO}_2, \text{ReO}_2$  – восст-ли

- $\text{TcO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{HTcO}_4 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{TcO}_2 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{HTcO}_4 + \text{NO}$

**$\text{MnO}_2$  – ОВД**

- $\text{MnO}_2 + \text{KNO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{KNO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{NaOH} \rightarrow$
- $\text{MnO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 \rightarrow$

# Характерные соединения

+6

Оксиды



не сущ.

выделены в своб. виде

ув-ся устойчивость

Получение:



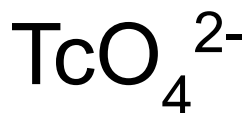


# Характерные соединения

## Кислоты, соли



манганат

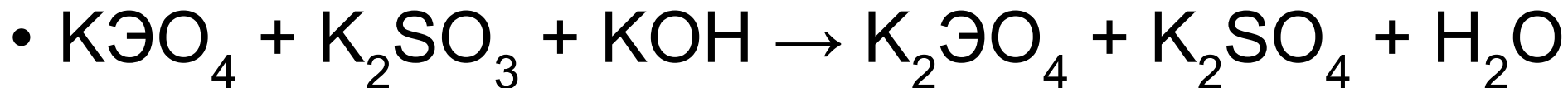


технат



ренат

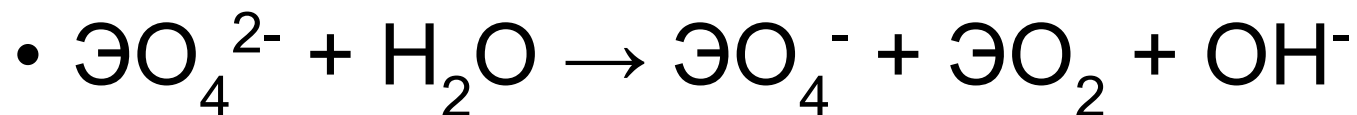
## Получение:



# Характерные соединения

## Свойства:

Ионы стабильны в щелочной среде:



В ОВР – ОВД, но

$\text{MnO}_4^{2-}$  - **более сильный ок-ль**

$\text{TcO}_4^{2-}$  ( $\text{TcO}_4^{2-}$ ) - **более сильные вос-ли**



# Характерные соединения

+7

## Оксиды

	$\text{Mn}_2\text{O}_7$	$\text{Tc}_2\text{O}_7$	$\text{Re}_2\text{O}_7$
$t_{\text{пл.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	6	120	301

красный желтый желтый

не устойчив устойчивы

## Получение:

- $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Re (Tc)} + \text{O}_2 \rightarrow \text{Re}_2\text{O}_7$

# Характерные соединения

## Свойства:

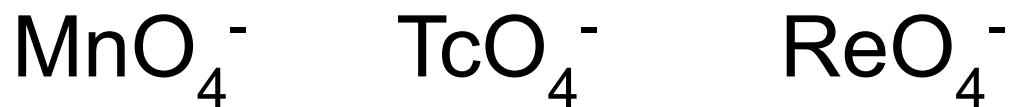
- $\text{Mn}_2\text{O}_7 \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{O}_2$  ( $55^\circ\text{C}$ )
- $\text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{MnO}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Re}_2\text{O}_7$  ( $\text{Tc}_2\text{O}_7$ ) +  $\text{H}_2 \rightarrow \text{ReO}_2 + \text{H}_2\text{O}$

$\text{Э}_2\text{O}_7$  - гигроскопичны



# Характерные соединения

## Кислоты, соли



перманганат пертехнат перренат

$\text{HMnO}_4$  – существует в р-рах с  $\omega < 20\%$

$\text{HTcO}_4$ ,  $\text{HReO}_4$  – устойчивы



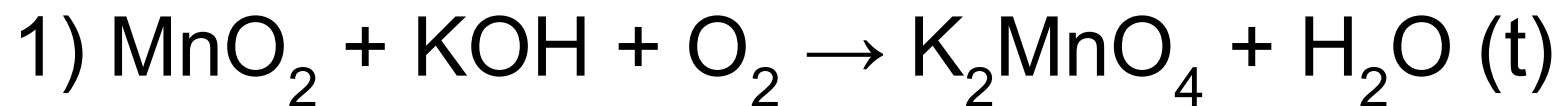
↑  $\xrightarrow{\hspace{15em}}$  устойчивость

↓ сила кислот, окисл. способность

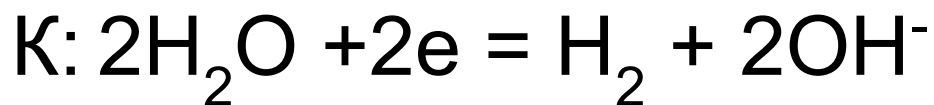
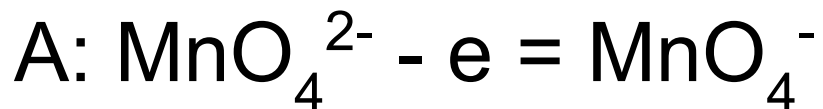
# Характерные соединения

## Получение $\text{KMnO}_4$

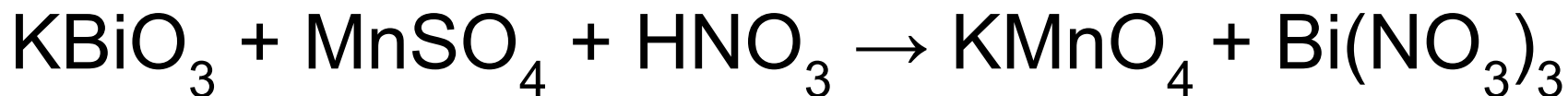
В промышленности:



2) Электролиз расплава:



В лаборатории:



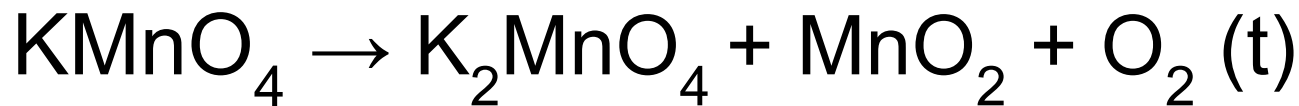
...



# Характерные соединения

$\text{HMnO}_4$  – сильная кислота (как  $\text{HCl}$ ),  
не устойчивая

Перманганаты – термически неустойчивы



$\text{KMnO}_4$  – сильный окислитель

$\text{KReO}_4$ ,  $\text{KTcO}_4$  – стойкие,  $t_{\text{пл.}} > 540^\circ\text{C}$

слабые ок-ли

# Кластерные соединения

Кластеры – это соединения со связями

**Me – Me**

Особенно они характерны для Tc и Re.

Кластерные карбонилы:  $[\text{Э}_2(\text{CO})_{10}]$ ,

кластерные галогениды:  $\text{Re}_3\text{Cl}_9$

