

Хімія елементів VII В групи

Манган, технецій і реній – повні електронні аналоги з конфігурацією валентних електронів $(n-1) d^5 ns^2$.

	Mn	Tc	Re
$r_{\text{метал.}}, \text{ нм}$	0.130	0.136	0.137
$r E^{2+}, \text{ нм}$	0.081	—	—
$E_{\text{іоніз.}} E^{\circ} \rightarrow E^{+}, \text{ eB}$	7.44	7.28	7.88

Атомні радіуси технецію і ренію ближчі, тому їхні властивості більш подібні між собою, ніж з манганом.

У сполуках Манган може виявляти ступені окиснення +2, +3, +4, +6 і +7.

	s	p			d					f						
1	↑↓															
2	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓												
3	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑							
$^{25}\text{Mn}^4$	↑↓															

Mn^0	$3d^5 4s^2$	Mn
Mn^{+2}	$3d^5 4s^0$	Mn(OH)_2 , MnSO_4
Mn^{+4}	$3d^3 4s^0$	MnO_2
Mn^{+6}	$3d^1 4s^0$	K_2MnO_4
Mn^{+7}	$3d^0 4s^0$	HMnO_4 , KMnO_4

Манган найбільш часто зустрічається у вигляді мінералів: піролюзиту MnO_2 , гаусманіту Mn_3O_4 і брауніту Mn_2O_3 . Основні світові ресурси марганцевих руд (приблизно 88 %) зосереджено в Україні (Нікопольське родовище) і в Грузії (Чіатурське родовище).

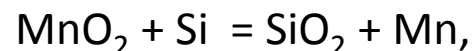


Добування мангану

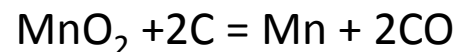


Манган одержують:

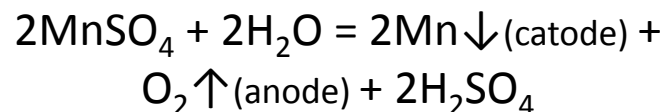
- кремнійтермічним методом:



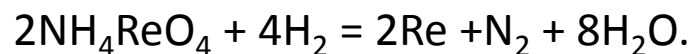
- відновленням коксом



-електролізом водного розчину MnSO_4

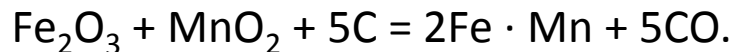


Реній отримують нагріванням NH_4ReO_4 в струмені водню:

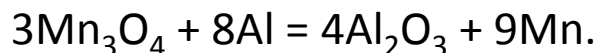


Джерелом отримання технецію є продукти поділу урану.

З руд звичайно одержують не чистий манган, а сплав мангану, заліза і вуглецю – феромарганець (70-90 % Mn). Виплавку феромарганцю ведуть із суміші марганцевих і залізних руд в електропечах, при цьому манган відновлюється вуглецем:



В лабораторних умовах невелику кількість Мангану можна отримати алюмотермічним способом. Оскільки алюміній дуже бурхливо реагує з діоксидом мангану, то використовують прожарений піролюзит. При прожарюванні піролюзиту утворюється оксид мангану Mn_3O_4 (або $\text{Mn}^{+2}_2\text{Mn}^{+4}\text{O}_4$), який з алюмінієм реагує менш енергійно:



Фізичні властивості

У вигляді простих речовин марганець, технецій і реній метали сріблясто-білого кольору. Технецій і реній мають високі значення температур плавлення і кипіння. Реній за тугоплавкістю поступається лише вольфраму.

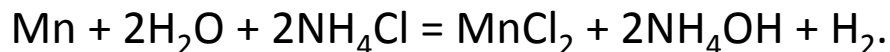


Хімічні властивості

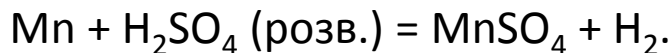
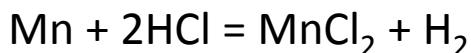
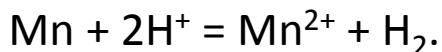
- ❑ Марганець належить до досить активних металів. Компактний метал на повітрі окислюється лише з поверхні, подальше окислення практично не протікає внаслідок утворення поверхневої захисної оксидної плівки.
- ❑ Хімічна активність простих речовин в ряду Mn-Tc-Re знижується. Так, в ряду напруг Mn розміщується до водню, а Tc і Re – після нього.
- ❑ При кімнатній температурі чистий металічний марганець не реагує з водою, але повільно реагує з водяною парою з виділенням молекулярного водню.



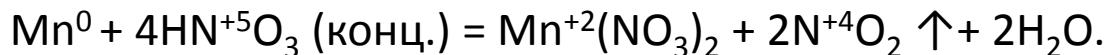
- ❑ Марганець, подібно до магнію, легко розчиняється у воді за наявності хлориду амонію:



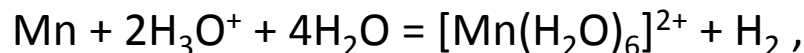
- ❑ Марганець достатньо активно взаємодіє з розведеною HCl і H₂SO₄, а технецій і реній лише з HNO₃. Марганець легко розчиняється в кислотах з утворенням солей Mn (II):



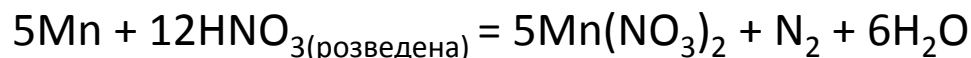
- ❑ При взаємодії марганцю з кислотами-окисниками виділяються продукти їхнього відновлення:



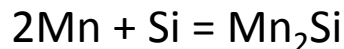
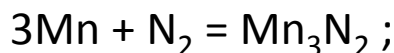
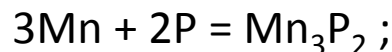
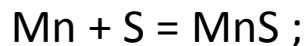
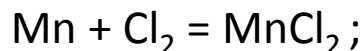
- ❑ У відповідності із стійкими ступенями окиснення взаємодія марганцю з розведеними кислотами приводить до утворення катіонного аквакомплексу:



- ❑ Взаємодія марганцю з азотною кислотою має деякі особливості.



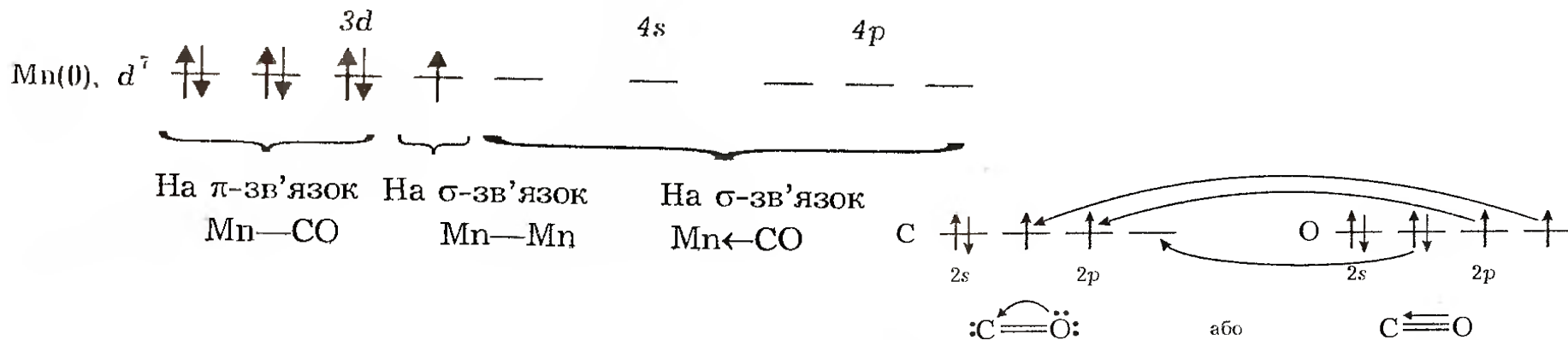
- ❑ Внаслідок достатньо високої хімічної активності, марганець легко окиснюється киснем, сіркою, галогенами при нагріванні, особливо в порошкоподібному стані:



Сполуки Mn(0), Tc(0), Re(0).

Нульовий ступінь окиснення у d-елементів проявляється в сполуках з σ -донорними і π -акцепторними лігандами. Так, для мангану і його аналогів відомі карбоніли складу $E_2(CO)_{10}$. Ці сполуки діамагнітні.

Для пояснення природи хімічного зв'язку у карбонілах можна вважати, що усі валентні електрони мангану перебувають на d підрівні:



Хімічний зв'язок M-CO в карбонілах металів включає σ - і π -зв'язки.

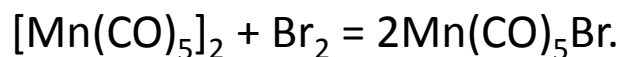
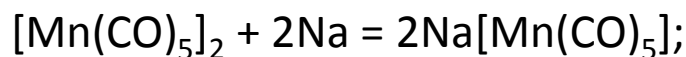
- ❑ σ -зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом за рахунок вільних орбіталей атома d-елемента і електронних пар карбону молекул CO.
- ❑ π -зв'язок виникає за дативним механізмом за рахунок вільних $\pi^{\text{розр}}$ -орбіталей молекул CO і d-електронних пар атома d-елемента.
- ❑ Mn(0) за рахунок п'яти вільних орбіталей приєднує п'ять молекул CO, утворюючи радикал $Mn(CO)_5$.
- ❑ За рахунок непарних електронів атомів марганцю виникає σ -зв'язок Mn-Mn, тому радикали $Mn(CO)_5$ об'єднуються в молекулу $Mn_2(CO)_{10}$.

Карбоніли $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ (жовтий), $\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$ і $\text{Re}(\text{CO})_{10}$ – безбарвні – це тверді речовини, які легко сублімуються.

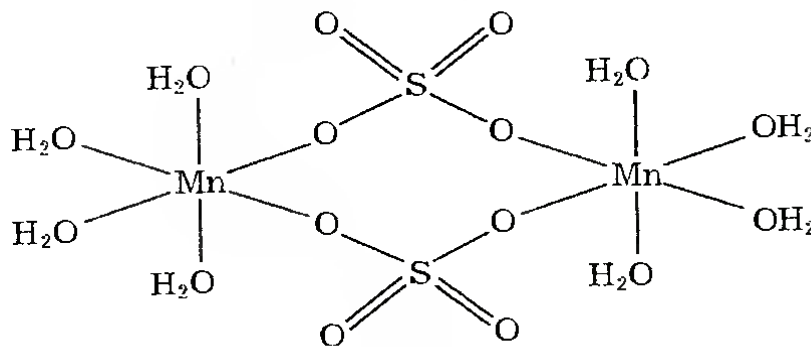
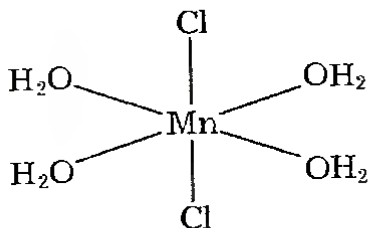
Карбоніли металів схильні до реакцій заміщення і окиснення-відновлення.

Так, CO – групи в молекулах карбонілів можуть заміщуватися на інші ліганди σ -донорного і π -акцепторного типу (PF_3 , PCl_3 , NO та ін.).

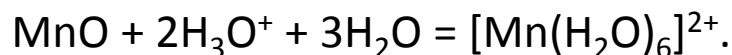
Окиснювально-відновні реакції, наприклад:



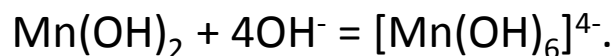
- ❑ Для Mn (II) характерне КЧ = 6, що відповідає октаедричному розміщенню зв'язків. Сполуки Mn (II) парамагнітні.
- ❑ Більшість солей Mn (II) добре розчинні у воді.
- ❑ Малорозчинні MnO, MnS, MnF₂, Mn(OH)₂, MnCO₃, Mn₃(PO₄)₂.
- ❑ При розчиненні у воді солі Mn (II) дисоціюють, утворюючи аквакомплекс $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, які надають розчинам рожевого забарвлення. Такого ж кольору є кристалогідрати Mn (II), наприклад $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
- ❑ У кристалогідратах з меншим числом молекул води роль лігандів, крім H₂O-групи, відіграють їх аніонні складові. Наприклад, в $\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ і $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ октаедричне оточення Mn (II) виникає за рахунок молекул води і атомів хлору; в кристалогідраті $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ група SO₄ відіграє роль зв'язуючого містка між атомами Mn (II)



- ❑ За хімічними властивостями сполуки Mn(II) амфотерні (переважають ознаки основних сполук).
- ❑ В реакціях без зміни ступеня окиснення для них найбільш характерний перехід в катіонні комплекси. Так, оксид MnO, як і гідроксид Mn(OH)₂, легко взаємодіють з кислотами з утворенням аквакомплексів:



Гідроксокомплекси Mn (II) дуже нестійкі. Вони утворюються під час тривалого нагрівання Mn(OH)₂ з концентрованими лугами:

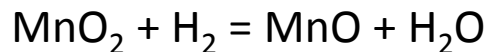


- ❑ З гідроксоманганатів (II) виділені у вільному стані K₄[Mn(OH)₆], Ba₂[Mn(OH)₆] (червоного кольору) та деякі інші. Всі вони у водних розчинах повністю руйнуються. Тому ні металічний марганець, ні його оксид і гідроксид в звичайних умовах з лугами не реагують.

Під дією аміаку на безводні солі мангану(II) утворюються аміачні комплекси, наприклад [Mn(NH₃)₆]Cl₂, [Mn(NH₃)₆](ClO₄)₂. Водною вони руйнуються:



- ❑ Оксид MnO – порошок сіро-зеленого кольору, який має змінний склад (MnO – $\text{MnO}_{1,5}$) і володіє напівпровідниковими властивостями. Його отримують нагріванням піролюзиту MnO_2 в атмосфері водню або CO при $t^\circ = 700\text{-}900^\circ\text{C}$:



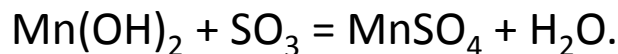
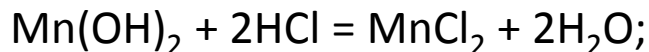
або розкладом MnCO_3 , оксалату мангану MnC_2O_4 , $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ в атмосфері водню при 300°C .



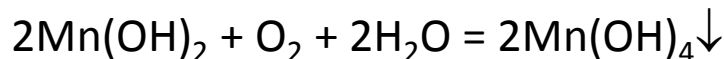
- ❑ Оскільки MnO з водою не реагує, то гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ (білого кольору) отримують непрямым шляхом – дією лугів на розчин солі $\text{Mn}(\text{II})$:



- ❑ Гідроксид $\text{Mn}(\text{II})$ з кислотами або з кислотними оксидами легко утворює солі;

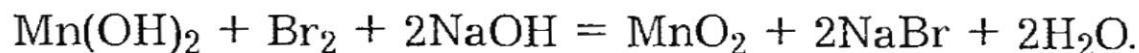


- ❑ на повітрі гідроксид $\text{Mn}(\text{II})$ легко окиснюється до $\text{Mn}(\text{OH})_4$:

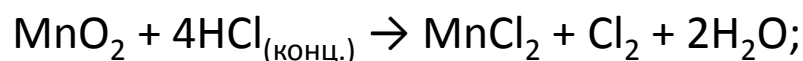
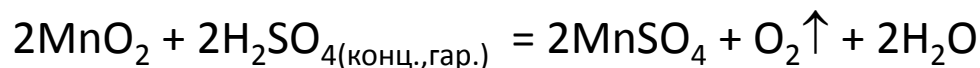


Формула $\text{Mn}(\text{OH})_4$ для позначення складу продукту реакції є умовною, оскільки він має змінний склад $(\text{MnO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_y$. Проміжними продуктами окиснення є сполуки мангану(III), втім числі $\text{Mn}(\text{OH})_3$.

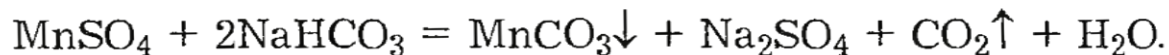
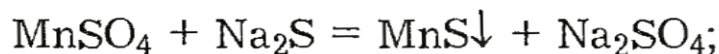
Гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ у лужному середовищі миттєво окиснюється галогенами (Cl_2 , Br_2) до сполук мангану (IV):



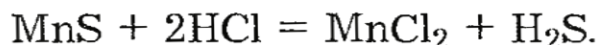
Солі $\text{Mn}(\text{II})$ утворюються при взаємодії MnO_2 з кислотами за рівнянням:



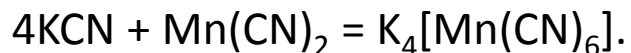
Нерозчинними солями мангану(II) є сульфід MnS , фторид MnF_2 , карбонат MnCO_3 і фосфат $\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Їх можна добути за реакціями обміну:



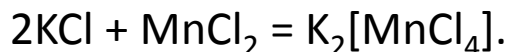
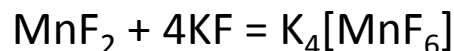
Сульфід MnS має рожеве забарвлення і відносно велике значення добутку розчинності ($\text{ДР} \approx 10^{-15}$), тому досить легко розчиняється в сильних кислотах:



- ❑ Кислотні властивості сполуки Mn(II) проявляють при взаємодії з однотипними похідними лужних металів. Так, нерозчинний у воді Mn(CN)_2 (білого кольору) за рахунок комплексоутворення розчиняється в присутності KCN :



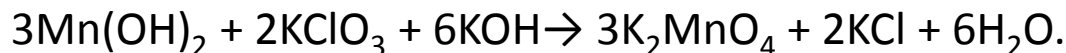
аналогічно відбувається реакції:



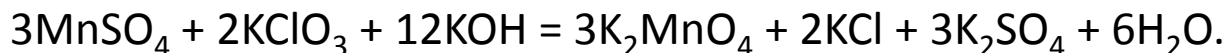
- ❑ Більшість манганатів (II) (крім комплексних ціанідів) в розведених розчинах руйнується.
- ❑ При дії окиснювачів похідні Mn(II) проявляють відновні властивості. Так, в лужному середовищі Mn(OH)_2 легко окиснюється навіть молекулярним киснем повітря, тому осад Mn(OH)_2 , який отримують обмінною реакцією, швидко темніє (Mn(OH)_4 – бурий) або:



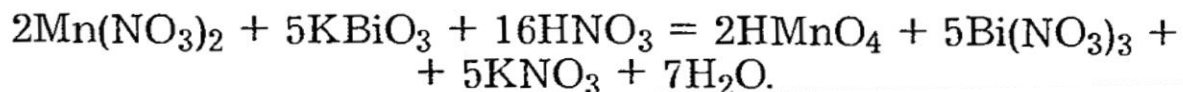
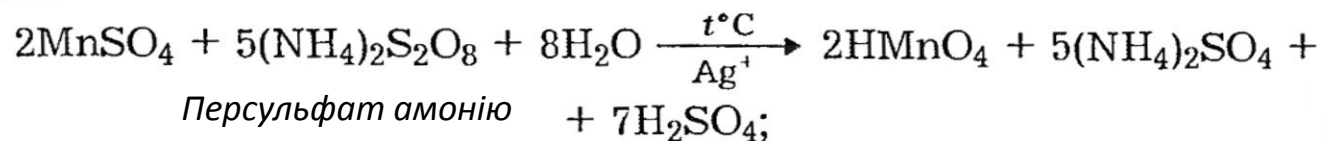
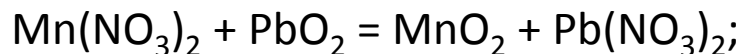
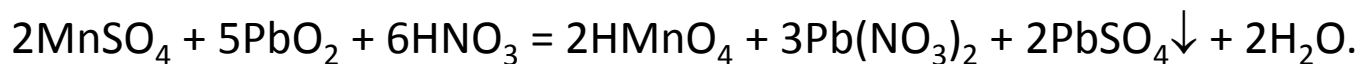
- ❑ У сильнолужному середовищі Mn(OH)_2 можна окислити до манганатів Mn(VI) – сполук зеленого кольору.



- ❑ В сильнолужному середовищі окиснення солей мангану Mn(II) супроводжується утворенням манганатів Mn(VI) – похідних комплексу MnO_4^{2-} :

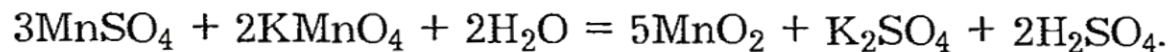


- ❑ Сильні окиснювачі, такі, як PbO_2 (окиснює в кислому середовищі), переводять сполуки Mn(II) в оксоманганати Mn(VII) – похідні комплексу MnO_4^{4-} :



Бісмутат калію дуже сильний окислювач. Він здатний Mn^{2+} окиснювати на холоді до MnO_4^- . При цьому утворюється манганатна кислота (розчин забарвлюється в бузково-червоний колір).

У слабкокислому, нейтральному або лужному середовищі солі мангану(II) окиснюються аніоном MnO_4^- до сполук мангану(IV):



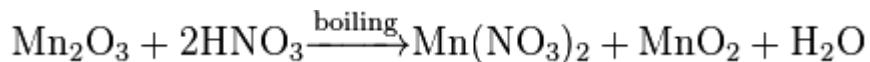
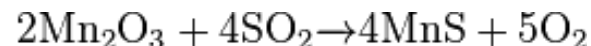
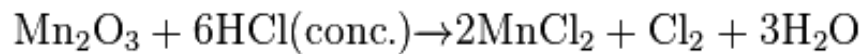
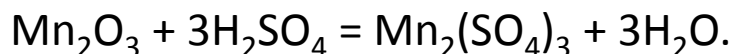
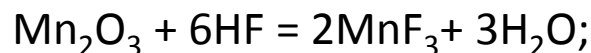
- ❑ Оксид Mn(III) Mn_2O_3 зустрічається в природі у вигляді мінералу брауніту. В лабораторії утворюється при обережному нагріванні MnO_2 при температурі 530 – 940°C:



- ❑ За вищої температури розкладання діоксиду мангану супроводжується утворенням оксиду Mn_3O_4 :

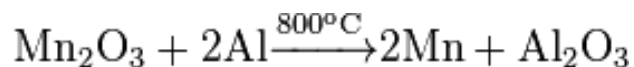
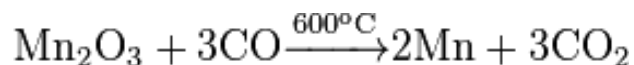
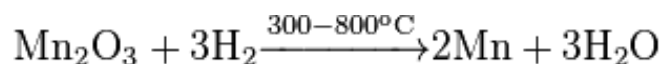


- ❑ Основний оксид Mn_2O_3 – тверда речовина чорного кольору, погано розчинна у воді Mn_2O_3 - це основний оксид, який при взаємодії з кислотами утворює солі мангану (III):



- ❑ Гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_3$ погано розчинний у воді, виявляє слабкі основні властивості.

Оксид мангану відновлюється воднем, алюмінієм, оксидом карбону до металу:



❑ Солі Mn(III), як правило, нестійкі.

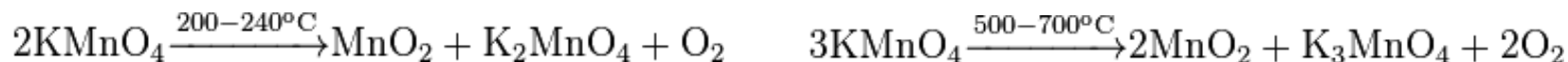
У водних розчинах солі Mn(III) розкладаються:



❑ Серед стійких сполук Mn(IV) є: діоксид MnO_2 , тетрафторид MnF_4 .

❑ Відносно стійкими є похідні гексагалогеноманганатів Mn(IV) – комплексів типу MnF_6^{2-} , MnCl_6^{2-} , тоді, як MnCl_2 легко розкладається, а MnF_4 дуже реакційноздатний.

У лабораторних умовах MnO_2 отримують термічним розкладанням перманганату калію:

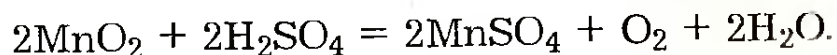
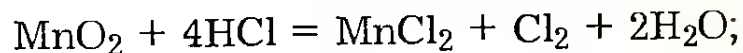


Також можна отримати реакцією перманганату калію з пероксидом водню:



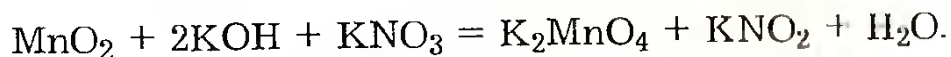
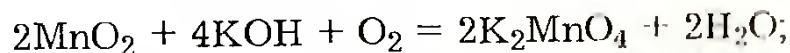
❑ Діоксид мангану MnO_2 – чорно-бура тверда речовина, частіше всього змінного складу. Це – найстійкіша сполука мангану, вона широко розповсюджена в земній корі (піролюзит).

❑ При звичайних умовах MnO_2 у воді не розчиняється і є досить інертним – без нагрівання стійкий до більшості кислот. Під дією кислот виконує роль окисника:

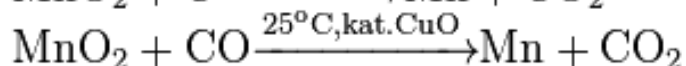
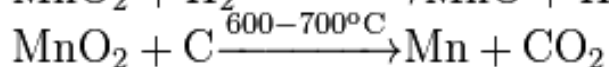
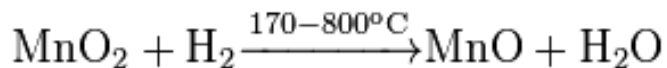


❑ За хімічною природою MnO_2 амфотерний.

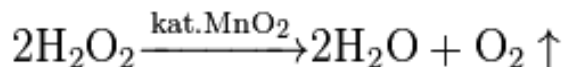
❑ При сплавленні з лугами або основними оксидами, наприклад:



утворюються манганати Me_2MnO_4 і манганіти MeMnO_3 дуже різної і складної будови. Під дією водню, коксу або оксиду карбону, $\text{MnO}_2(\text{II})$ може відновлюватись до металу або MnO :



Оксид марганцю є каталізатором розкладання пероксиду (перекису) водню:



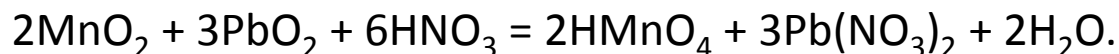
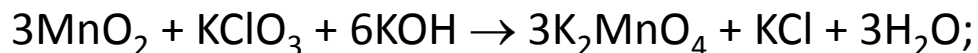
Діоксид мангану не реагує з холодною H_2SO_4 (конц.); а при нагріванні спочатку утворює сульфат мангану (III) і виділяється кисень ($\sim 110^\circ\text{C}$); при вищій температурі сульфат мангану (III) переходить в сульфат мангану (II) і також виділяється кисень.



З нітратною кислотою також виділяється кисень:



При взаємодії сполук $\text{Mn}(\text{IV})$ з сильними окиснювачами утворюються похідні $\text{Mn}(\text{VI})$ і $\text{Mn}(\text{VII})$, наприклад:



Манганат калію K_2MnO_4 самочинно розкладається на перманганат калію і діоксид мангану:



Діючи на перманганати холодним 90%-м розчином сульфатної кислоти можна отримати оксид мангану (VII) у вигляді зелено-чорної маслянистої рідини:



Сполуки Mn(VI), Te(VI), Re(VI).

Сполуки, в яких ступінь окиснення мангану і його аналогів +6, нечисленні.

Найбільш стійкі сполуки ренію і технецію, для яких відомі фториди і хлориди, ряд оксогалідів і оксиди, наприклад:

ReF_6 – блідо-жовтий

ReOF_4 – синій

ReO_3 – червоний

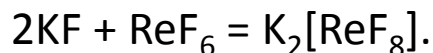
Галіди, оксогаліди і оксиди Te(VI) і Re(VI) – кислотні сполуки, їм відповідають аніонні комплекси, наприклад:

ReF_6 $[\text{ReF}_8]^{2-}$

ReOF_4 $[\text{ReOF}_5]^-$

ReO_3 $[\text{ReO}_4]^{2-}$

Так, рідкий ReF_6 взаємодіє з фторидами лужних металів з утворенням солей іону ReF_8^{2-} :



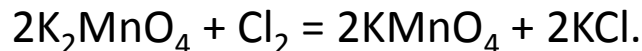
Похідні іонів $[\text{EOF}_5]^-$ та $[\text{EO}_4]^{2-}$ отримують непрямым шляхом.

Ступінь окиснення +6 мангану дещо стабілізується в аніоні MnO_4^{2-} , який називається манганатом.

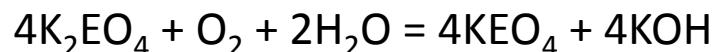
Манганати мають досить сильні окиснювальні властивості:



Однак, при дії більш сильних окиснювачів вони перетворюються в перманганати(VII):



Похідні Tc(VI) і Re(VI), навпаки, легко окиснюються навіть молекулярним киснем повітря:



При нагріванні вище 500 °C манганат (VI) калію розпадається на манганат (IV) (так званий манганат калію) і кисень, який правда, внаслідок утворення твердих розчинів виділяється не повністю:



В чистому стані відомі манганати тільки лужних металів.

Манганат (VI) барію використовують в якості фарби (касселева зелена). Зокрема нею користуються у фресковому живописі.

Сполуки Mn(VII), Tc(VII) і Re(VII).

- ❑ Стійкість сполук в ряду Mn(VII), Tc(VII), і Re(VII) зростає.
- ❑ Так, для Mn(VII) відомі лише оксид Mn_2O_7 і оксофторид MnO_3F , а для Re(VII) отримано низку сполук: $\text{ReF}_7 - \text{ReOF}_5 - \text{ReO}_2\text{F}_3 - \text{ReO}_3\text{F} - \text{Re}_2\text{O}_7$.
- ❑ Сполукам мангану (VII), технецію (VII), і ренію (VII) відповідають стійкі аніонні тетраедричні комплекси типу EO_4 .
- ❑ Максимальне координаційне число ренію проявляється в сполуках $\text{K}_2[\text{ReF}_9]$ і $\text{K}_2[\text{ReH}_9]$.
- ❑ Оксид мангану Mn_2O_7 ($\Delta H_f^\circ = -743$ кДж/моль) - нестійка зеленкувато-чорна масляниста рідина. Її отримують дією концентрованої H_2SO_4 на манганати (VII):

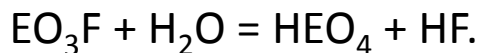
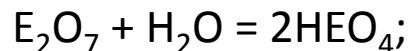


- ❑ Якщо не вживати спеціальних заходів, оксид мангану (VII) розкладається з вибухом:



- ❑ Оксид технецію (VII) Tc_2O_7 і оксид ренію (VII) Re_2O_7 – стійкі кристалічні речовини жовтого кольору. Їх можна отримати безпосереднім окисненням простих речовин.

- ❑ В звичайних умовах MnO_3F – рідина.
- ❑ Галіди, оксогаліди і оксиди E(VII) – типові кислотні сполуки. Вони енергійно взаємодіють з водою з утворенням кислот:



- ❑ Тетраоксоманганат (VII) гідрогену HMnO_4 у вільному стані не отриманий, а максимально можлива концентрація його у водних розчинах 20%.
- ❑ Тетраоксотехнат (VII) гідрогену HTcO_4 – червона кристалічна речовина,
- ❑ тетраоксоренат (VII) гідрогену HReO_4 не виділено.
- ❑ У водних розчинах HEO_4 є сильними кислотами, які називаються марганцевою, технецієвою і ренієвою кислотами. В ряду:



сила кислот дещо зменшується.

- ❑ Більшість похідних MnO_4^- , TcO_4^- , ReO_4^- добре розчинні у воді.
- ❑ Порівняно важко розчинні солі K^+ , Rb^+ і Cs^+ .
- ❑ Іон MnO_4^- – яскравого червоно-фіолетового забарвлення; TcO_4^- - рожевий; ReO_4^- – безколірний.

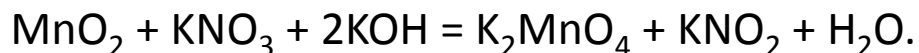
- ❑ Сполуки Mn(VII) – сильні окиснювачі. Наприклад, при зіткненні з Mn_2O_7 ефір і спирт самозаймаються.
- ❑ Тетраоксоманганати (VII) в якості сильних окиснювачів широко застосовуються в лабораторній практиці.

Можливі наступні напрямки відновлення іону MnO_4^-

- ❑ В кислому середовищі утворюються катіонні комплекси типу $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, в сильнолужному середовищі – аніони MnO_4^{2-} , в нейтральному і лужному – похідні Mn(IV), частіше MnO_2 .
- ❑ При нагріванні оксоманганати (VII) розпадаються:



- ❑ Із сполук елементів підгрупи мангану найбільше значення має MnO_2 . Це вихідний продукт для отримання всіх інших похідних мангану. Діоксид застосовують також в якості каталізатора, дешевого окиснювача, деполяризатора в гальванічних елементах.
- ❑ Раніше перманганат калію отримували окисненням або діоксиду мангану, або манганату калію. Діоксид мангану окиснювали селітрою при сплавленні з лугом:

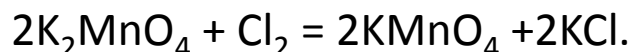


манганат калію

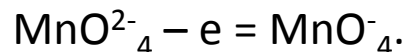
- ❑ Манганат калію, який утворився в розчині, самовільно розпадається на перманганат калію і діоксид марганцю:



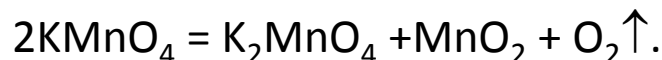
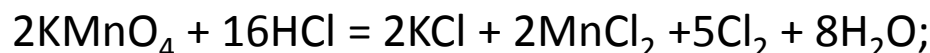
- ❑ За другим способом манганат калію окиснюють хлором:



- ❑ Зараз перманганат калію отримують електролітичним окисненням манганату:



- ❑ Перманганат калію використовується в лабораторії для отримання хлору і кисню:



- ❑ Перманганат калію є найбільш вживаним окиснювачем в препаративній органічній хімії. Він служить також для очищення речовин від органічних домішок, наприклад для очистки від домішок оцтової кислоти.
- ❑ В аналітичній хімії перманганат калію застосовують для кількісного визначення речовин, які володіють відновними властивостями (Fe^{2+} , Sn^{2+} , AsO_3^{3-} , H_2O_2 , щавлева і мурашина кислоти азотиста кислота і т.д.) – титриметричний метод окиснювально-відновного титрування – перманганатометрія.

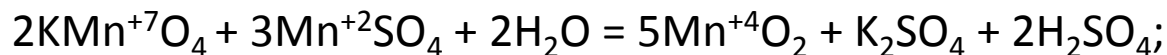
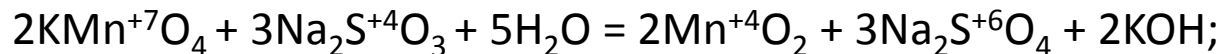
Перманганати дуже сильні окисники, особливо у кислому середовищі.

Залежно від кислотності середовища перманганат-іони відновлюються до різних продуктів:

❑ у кислому середовищі іон MnO_4^- завжди відновлюється до Mn^{2+} , наприклад:



❑ у нейтральному або слабколужному середовищі, як правило, утворюється оксид мангану (IV) MnO_2 у вигляді бурого осаду:



❑ у лужному середовищі перманганат-іон відновлюється до манганату (VI):

