

Лекція за темою «Елементи VII В групи»

Загальна характеристика елементів VII В групи

До елементів VII В групи періодичної системи належать елементи: Манган Mn, Технецій Tc та Реній Re. Усі ці елементи є електронними аналогами з електронною конфігурацією $(n-1)d^5ns^2$.

Характеристика елементів VII В групи

	Mn	Tc	Re
Валентні електрони	$3d^4s^2$	$4d^5s^2$	$5d^5s^2$
Атомна маса	54,9380	[99]	186,2
Металічний радіус, нм	0,130	0,136	0,137
Радіус умовного іона E^{7+} , нм	0,046	0,056	0,056
Енергія іонізації $E^0 \rightarrow E^+$, eВ	7,44	7,28	7,88
Відносна електронегативність	1,5	1,9	1,9
Густина, г/см ³	7,44	11,49	21,04
Температура плавлення, °С	1244	2200	3180

Як видно з таблиці, атомні та йонні радіуси, відносна електронегативність Технецію і Ренію близькі, тому їх властивості більш схожі між собою, ніж з Манганом. Слід зазначити, що перший потенціал іонізації у ряді Mn—Tc—Re змінюється не монотонне. Від Mn до Tc він зменшується і помітно зростає до Re, хоча атомні радіуси останніх дуже близькі. Це пояснюється тим, що $6s$ -електрони ренію підпадають під екран $4f$ -оболонки.

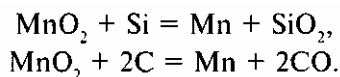
Для Мангану характерні ступені окиснення +2, +4, +7, хоча легко утворюються і похідні, в яких він виявляє ступінь окиснення 0, +3, +5 та +6. Для Технецію і Ренію найбільш стійкі сполуки у вищому ступені окиснення +7. Зміна ступеня окиснення супроводжується зміною характеру хімічних зв'язків (від ковалентних полярних у сполуках у вищому ступені окиснення до йонного зв'язку в сполуках у нижчому ступені окиснення) і характеру самої хімічної сполуки. Так, наприклад, Манган утворює основні оксиди MnO та Mn₂O₃ з йонним зв'язком, амфотерний MnO₂ — із змішаним, оксиди з кислотним характером — MnO₃, Mn₂O₇ — з ковалентним полярним.

Комплексні сполуки Мангану та його аналогів мають координаційні числа 6 і 4. Із зростанням ступеня окиснення збільшується тенденція до утворення аніонних комплексів і зменшується вірогідність утворення катіонних комплексів.

Поширення в природі і одержання металів VII B групи

Манган — один з найпоширеніших елементів на Землі. Його вміст у земній корі складає $9 \cdot 10^{-2} \%$. Важливіша природна сполука Мангану — піролюзит $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Технецій в природі не зустрічається, його одержують штучно за допомогою ядерних перетворень з урану. Реній самостійних родовищ не утворює. Він міститься як домішка у рудах різних металів.

Марганець одержують відновленням із оксидів вуглецем чи кремнієм:



У зв'язку з тим, що Mn головним чином використовують як додаток до різних сортів сталі, звичайно одержують не чистий Mn, а феромарганець.

Реній виділяють із відходів переробки руд Молібдену. Для цього одержаний калій перренат нагрівають у струмені водню:

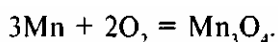


Фізичні і хімічні властивості простих речовин

Марганець, технецій та реній — сріблясто-білі, тверді, стійкі на повітрі, тугоплавкі метали.

За хімічними властивостями марганець помітно відрізняється від технецію та ренію. У електрохімічному ряді напруг манган розташований набагато лівіше водню (між магнієм та цинком), технецій і реній — правіше водню, тому це малоактивні метали.

При нагріванні на повітрі марганець стійкий завдяки утворенню на його поверхні захисної плівки Mn_2O_3 . При значному нагріванні він згоряє з утворенням оксиду складу Mn_3O_4 :

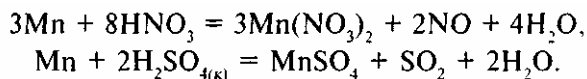


Технецій та реній згоряють з утворенням вищих оксидів складу E_2O_7 .

З кислотами неокисниками марганець взаємодіє повільно. При цьому утворюються тільки похідні Mn (II):



Марганець реагує з кислотами-окисниками (HNO_3 , H_2SO_4 (конц.)), оскільки він не здатний пасивуватися:



Реній більш пасивний — хлоридна, розведена сульфатна і флуоридна кислоти на нього не діють. Нітратна кислота окиснює його у ренієву кислоту:

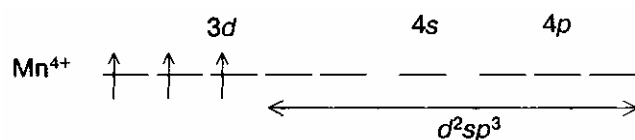


При нагріванні Mn, Tc та Re енергійно взаємодіють з галогенами. Так, марганець із фтором та хлором утворює сполуки, які відповідають нижчим та проміжним ступеням окиснення + 2, + 3, + 4, тоді як з бромом та йодом він утворює лише дигалогеніди.

Манган (II) хлорид MnCl_2 — тугоплавка сполука з іонним типом зв'язку. Він існує як у вигляді безводної солі, так і у вигляді кристалогідрату $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ рожевого кольору. Манган (IV) хлорид MnCl_4 дуже нестійкий. Він легко розкладається:



Його стабілізація відбувається шляхом комплексоутворення у вигляді комплексу $[\text{MnCl}_6]^{2-}$. Кординаційне число Mn (IV) дорівнює 6, що відповідає кількості вільних орбіталей:



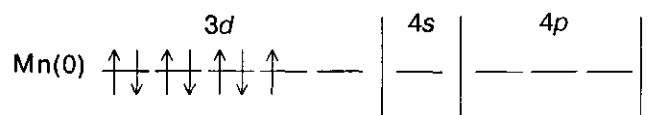
Атомні орбіталі Мангану в цьому комплексі знаходяться у стані d^2sp^3 -гібридизації. Технецій та реній утворюють галогеніди тільки у вищому ступені окиснення, наприклад ReF_7 .

Внаслідок стійкості наполовину заповненого d -підрівня, а отже зниження хімічної активності, елементи VI B групи з неметалами реагують тільки при нагріванні.

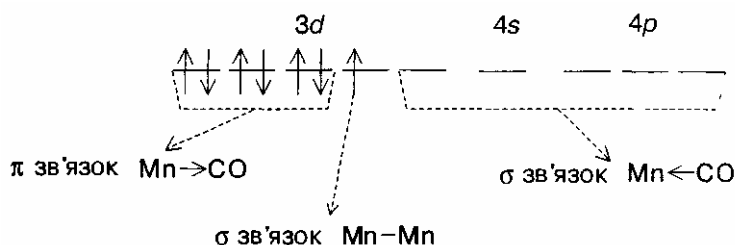
З азотом марганець утворює стехіометричні та нестехіометричні нітриди: Mn_4N , Mn_2N , Mn_3N_2 ; з вуглецем — карбіди: Mn_3C , Mn_5C_2 ; з сіркою — сульфіди: MnS , MnS_2 ; з кремнієм — силіциди: Mn_3Si , Mn_5Si_3 . Усі ці сполуки використовують у металургійній промисловості.

Манган, як і основна маса d -елементів, утворює сполуки у нульовому ступені окиснення. Цей ступінь окиснення виявляється у декакарбонілдимангану

$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$. Ця комплексна сполука містить манган з електронною конфігурацією d^7 :

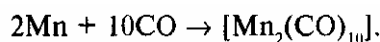


За рахунок вільних $3d$ -, $4s$ - та $4p$ -орбіталей атом Мангану здатний приєднувати п'ять молекул CO за донорно-акцепторним механізмом. При цьому донором виступає неподілена електронна пара молекули CO , а акцептором — вільні орбіталі $\text{Mn}(0)$. Внаслідок такої взаємодії утворюється радикал $\text{Mn}(\text{CO})_5$ з одним неспареним електроном. У зв'язку з ненасиченістю цієї молекули утворюється димер $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$, в якому за рахунок неспарених електронів утворюється σ -зв'язок Mn—Mn :



Діамагнетизм $[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ підтверджує утворення зв'язку Mn—Mn за обмінним механізмом.

Тільки карбоніли Ніколу та Феруму одержують безпосередньою взаємодією металу з карбон (II) оксидом. Марган карбоніл утворюється внаслідок відновлення манган (II) ацетату в присутності CO . Як відновник використовують триетилалюміній:

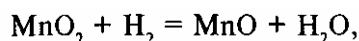


$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$ — це тверда золотисто-жовта речовина з $t_{\text{пл}} = +154$ °С. Технецій та реній утворюють карбоніли аналогічної будови.

Оксиди і гідроксиди Мангану

Манган утворює такі оксиди: MnO , Mn_2O_3 , MnO_2 , Mn_2O_7 .

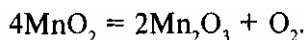
Манган (II) оксид MnO одержують відновленням MnO_2 :



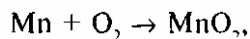
або термічним розкладанням MnCO_3 в інертній атмосфері:



При тривалому нагріванні на повітрі MnO_2 утворюється манган (III) оксид:



Манган (IV) оксид MnO_2 одержують безпосереднім окисненням марганцю киснем повітря:



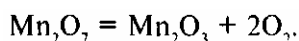
або термічним розкладанням манган (II) нітрату:



Вищий манган (VII) оксид Mn_2O_7 можна одержати тільки непрямим шляхом, взаємодією калій перманганату з концентрованою сульфатною кислотою:



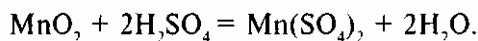
Манган (VII) оксид Mn_2O_7 є зеленувато-бура масляниста рідина. Цей оксид — дуже сильний окисник, він вибухає навіть при слабкому ударі:



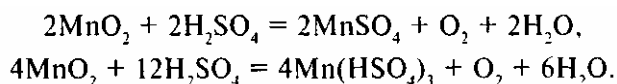
Ефір, етанол та інші органічні рідини при контакті з Mn_2O_7 спалахують.

У залежності від ступеня окиснення Мангану змінюється і характер оксидів. Нижчі оксиди MnO , Mn_2O_3 характеризуються основними властивостями, оксид у проміжному ступені окиснення MnO_2 — амфотерними, вищий оксид Mn_2O_7 — кислотними.

Найбільше значення серед усіх оксидів має манган (IV) оксид MnO_2 — тверда речовина, яка має забарвлення від темно-сірого до чорного і зустрічається в природі у вигляді мінералу **піролюзиту**. Його амфотерність виявляється слабо. На холоді діоксид мангану не реагує з більшістю кислот, але з концентрованою сульфатною кислотою утворює дуже нестійку сіль $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ чорного кольору:



При нагріванні MnO_2 з концентрованою сульфатною кислотою можуть перебігати декілька процесів, які супроводжуються виділенням кисню і характеризуються такими рівняннями реакцій:

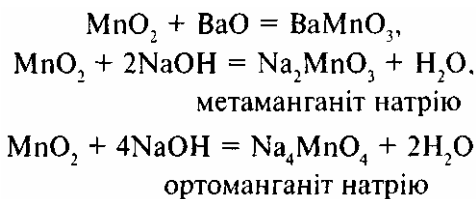


При нагріванні MnO_2 з концентрованою HCl відбувається виділення хлору, внаслідок окиснення хлорид-іонів:



Кислотний характер MnO_2 виявляється тільки при його прожарюванні з

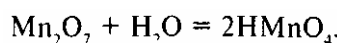
оксидами металів чи лугами:



Манган (IV) оксид має високу каталітичну активність. Так, він прискорює розкладання H_2O_2 та KClO_3 .

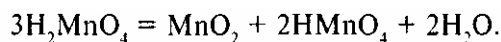
Усі оксиди Мангану, крім Mn_2O_7 , з водою не взаємодіють, тому відповідні їм гідроксиди одержують побічним шляхом.

Манган (VII) оксид енергійно взаємодіє з водою, утворюючи HMnO_4 :

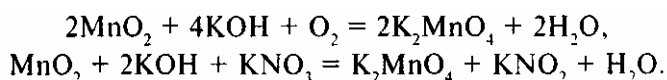


У чистому вигляді HMnO_4 не виділений, а його водний розчин — це марганцева кислота. Технецій та реній у аналогічних умовах утворюють технецієву HTcO_4 та ренієву HReO_4 кислоти. Солі цих кислот називають відповідно перманганатами, пертехнатами та перренатами.

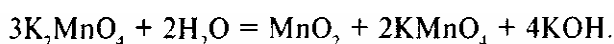
При спробі одержати марганцевату кислоту H_2MnO_4 дією концентрованої H_2SO_4 на відповідну сіль утворюється суміш MnO_2 та HMnO_4 , внаслідок диспропорціювання нестійкої H_2MnO_4 :



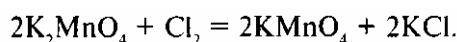
Манганат-іон MnO_4^{2-} стабільний тільки у лужному середовищі, тому солі H_2MnO_4 — манганати одержують сплавленням з лугами у присутності кисню або інших окисників:



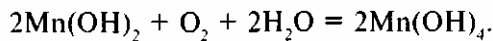
Манганати — сполуки яскраво-зеленого кольору. У нейтральному та кислому середовищі диспропорціонують, як і відповідна їм кислота:



Дією сильних окисників манганати окиснюються у перманганати:

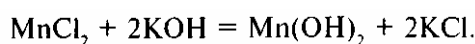


У зв'язку з тим, що MnO_2 нерозчинний у воді, відповідний йому малорозчинний гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_4$ можна одержати окисненням гідроксиду $\text{Mn}(\text{OH})_2$ киснем повітря:

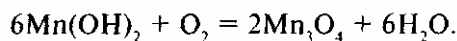


Як і відповідний йому оксид, $\text{Mn}(\text{OH})_4$ з хімічної точки зору є амфотерним гідроксидом. Формула манган (IV) гідроксиду $\text{Mn}(\text{OH})_4$ є умовною, гідрат оксиду, який йому відповідає, має вигляд: $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Гідратованому манган (IV) оксиду відповідають дві кислоти — *метамарганцеватиста* H_2MnO_3 та *ортомарганцеватиста* H_4MnO_4 , яким відповідають солі — манганіти.

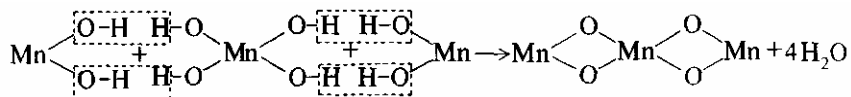
Манган (II) гідроксид $\text{Mn}(\text{OH})_2$ утворюється у вигляді білого осаду дією лугів чи розчину амоніаку на розчинні солі Mn^{2+} :



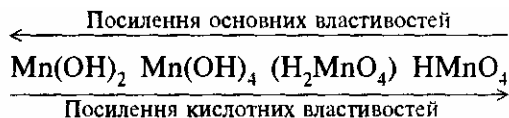
Це основа середньої сили, яка легко окиснюється киснем:



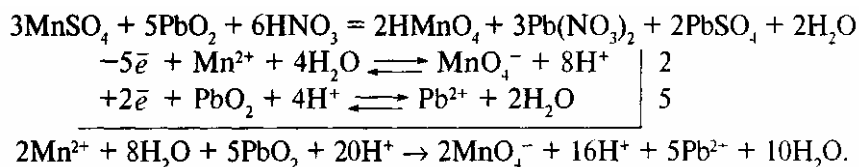
Mn_3O_4 з хімічної точки зору є манган (II) манганітом Mn_2MnO_4 і може бути одержаний взаємодією основи $\text{Mn}(\text{OH})_2$ з кислотою H_4MnO_4 :



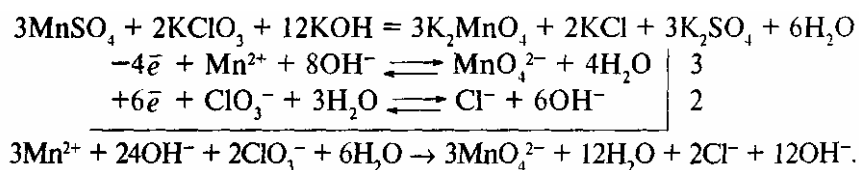
Аналізуючи хімічні властивості гідроксидів Мангану у різних ступенях окиснення, можна зробити висновок про те, що підвищення ступеня окиснення атома Мангану пов'язано із збільшенням його заряду та зменшенням іонного радіуса. Це призводить до зміцнення зв'язку $\text{Mn}-\text{O}$ і навпаки до послаблення зв'язку $\text{O}-\text{H}$, що неодмінно впливає на збільшення кислотних властивостей. Як показує наведена схема, кислотно-основні властивості у цьому ряді закономірно змінюються:



Так само закономірно змінюється окиснювально-відновний характер сполук Мангану. У нижчому ступені окиснення (+ 2) вони мають відновні властивості. При їх окисненні сильними окисниками, у кислому середовищі утворюються похідні Mn (VII), які забарвлюють розчин у червоно-фіолетовий колір:



Дана реакція лежить в основі якісного виявлення солей Mn (II). У лужному середовищі продуктами окиснення Mn (II) є сполуки Mn (VI):

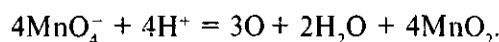


Окиснювально-відновна двоїстість MnO_2 була розглянута вище.

Найбільше значення у фармацевтичній практиці має калій перманганат KMnO_4 — сполука Мангану у вищому ступені окиснення (+7). Калій перманганат — це темно-фіолетові кристали, малорозчинні у воді. Його одержують електролізом концентрованого розчину K_2MnO_4 .

Калій перманганат — сильний окисник, в залежності від $p\text{H}$ середовища утворюються різні продукти його відновлення.

Водні розчини калій перманганату самі по собі нестійкі і повільно розкладаються. У кислому середовищі цей процес прискорюється:



Як сіль, утворена сильною основою і сильною кислотою, KMnO_4 у водному розчині не гідролізується. У нейтральних розчинах розкладання відбувається досить повільно. Воно прискорюється дією світла, тому приготовлені розчини перманганату калію слід зберігати у склянках з темного скла.

Розчин KMnO_4 широко використовують в аналітичній хімії для кількісного визначення відновників титруванням (метод перманганатометрії). Кінцеву точку титрування визначають за встановленням рожевого забарвлення, обумовленого однією надлишковою краплею титранту KMnO_4 .

У кислому розчині при надлишку відновника перебігає відновлення перманганат-іона до майже безбарвного Mn^{2+} :



У нейтральному та слаболужному середовищі утворюється бурий осад MnO_2 :

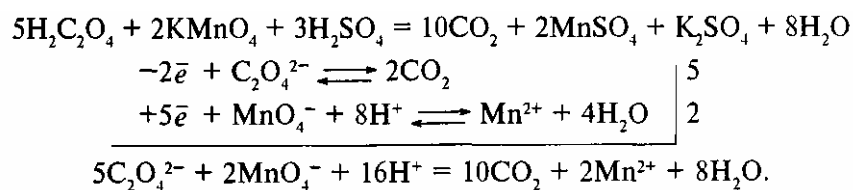


У сильнолужному середовищі розчин набуває зеленого забарвлення:

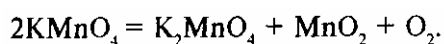


Калій перманганат, як сильний окисник, здатний окиснювати багато органічних речовин. Так, суміш гліцеролу з подрібненим KMnO_4 самоспалахує.

Щавлева кислота знебарвлює перманганат-іон, сама при цьому окиснюється до CO_2 :



При нагріванні калій перманганат розкладається з утворенням кисню:



Цю реакцію використовують у лабораторії для одержання кисню.

Біологічне значення і використання в медицині сполук Мангану

Манган є важливим елементом для життєдіяльності усіх живих організмів. Загальна масова частка Мангану в організмі людини складає $1 \cdot 10^{-5} \%$. Добова потреба людини у марганці 5-7 мг. Він потрапляє в організм, головним чином, з рослинними харчовими продуктами. Найбільша його кількість міститься у вівсяній, пшеничній крупі та рисі. Багато Мангану знаходиться в мигдальних горіхах, молочному шоколаді.

Біологічна дія Мангану обумовлена його здатністю до комплексоутворення з кисне- та азотовмісними лігандами ферментів, гормонів та вітамінів. Завдяки цьому він впливає на жировий, білковий та вуглеводний обмін. Нестача Мангану призводить до відкладення жиру в організмі, викликаючи патологічне ожиріння. Марганець впливає на мінеральний обмін: солі Мангану сприяють засвоєнню Фосфору і Кальцію, приймають участь у засвоєнні Йоду та синтезі гормонів щитовидної залози. У комбінації з солями Купруму Манган стимулює процеси кровотворення. Невеликі додатки сполук Мангану до звичайних добрив помітно покращують врожайність деяких сільськогосподарських культур (кукурудза, цукровий буряк, картопля та інші). Солі Мангану входять до складу багатьох полівітамінів з мікроелементами. Широке застосування у медичній практиці має калій перманганат. Розчини KMnO_4 з масовою часткою 0,01-0,1 % використовують в урології та гінекології для полоскань і спринцевань, для промивання шлунку при отруєннях. Розчини більш високих концентрацій (0,1-0,5 %) — для промивання ран. При опіках першого ступеня рекомендують обробляти поверхню розчином KMnO_4 з масовою часткою 2,5-4 %.