

**Побочная подгруппа
VII группы
периодической
системы**

H	He								
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne		
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar		
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra								

Mn, Tc, Re $(n-1)d^5ns^2$

	r, M^0 (Å)	r, M^{4+} (Å)	r, M^{7+} (Å)	Электро- отриц.	Степени окисления
Mn	1,30	0,54	0,26	1,60	0,+2,+3,+4, (+5), +6, +7
Tc	1,36	0,64	0,37	1,36	0,(+3),+4, (+5), +6, +7
Re	1,37	0,63	0,40	1,46	0,(+3),+4, (+5), +6, +7

**Свойства Tc и Re очень похожи и сильно
отличаются от свойств Mn**

Содержание в земной коре и минералы

- Mn – 15 место.

Пиrolюзит – *рис. слева* ($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$);
браунит (Mn_2O_3); манганит ($\text{MnO}(\text{OH})$);
гаусманнит ($\text{Mn}_3\text{O}_4 = \text{Mn}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{III}}_2\text{O}_4$);
родохрозит – *рис. справа* (MnCO_3).



Содержание в земной коре и минералы

Tc – первый искусственный элемент,

$^{97}\text{Tc}: t_{1/2} = 2,6 \cdot 10^6$ лет.

Re – 81 место, ОЧЕНЬ редкий и рассеянный!!!

Джезказганит (CuReS_4);

**рениит (ReS_2) – на Камчатке и Курилах обычно
примесь в молибдените MoS_2 ;**

таркианит ($(\text{Cu,Fe})(\text{Re,Mo})_4\text{S}_8$)

Открытие элементов

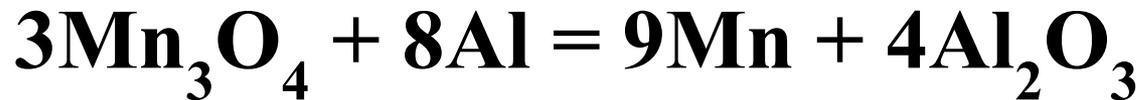
- **Mn** – в 1774 г. шведы Шееле и Ган.
Мангановый камень (пиролюзит)
ремесленники добавляли в стекло
- **Tc** – в 1871 г. Д.И. Менделеев предсказал существование экамарганца; итальянцы Сегре и Перрье получили в 1936 г.
$$^{98}\text{Mo} + ^2\text{D} = ^{99}\text{Tc} + ^1_0\text{n}$$
- **Re** – в 1925 г. немцы супруги Ноддак.
По имени Рейнской провинции.

Получение простых веществ

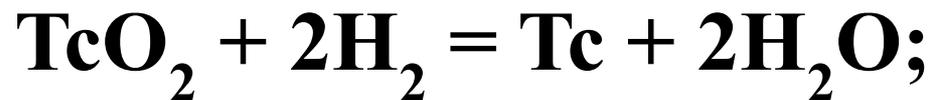
- Дешевый метод



- Дорогой метод – алюмотермия



- Получение технеция и рения



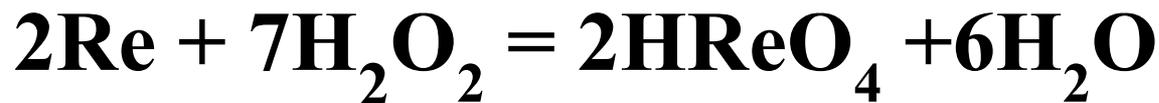
Свойства простых веществ

	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
Mn	1244	2120	7,43
Tc	2200	4600	11,5
Re	3180	5640	21,03

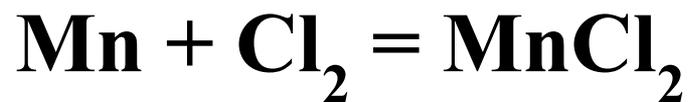
Хим. свойства простых веществ

Положение в ряду напряж. металлов

....Mg **Mn** Zn...**H** Cu **Tc** Re...



Реакции при нагревании



Кислородные соединения M^{7+}

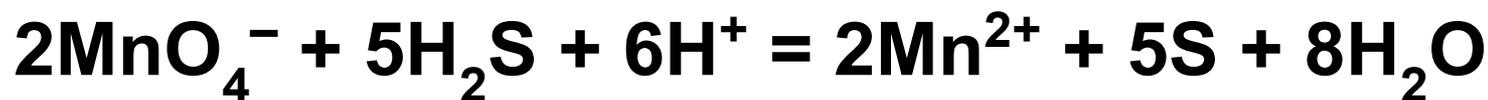
	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Свойства
Mn_2O_7	6	Разл. 55°C	Зеленый/красный, неустойчив, сильный ОКИСЛИТЕЛЬ
Tc_2O_7	120	311	Желтый, не окислитель
Re_2O_7	301	362	Желтый, не окислитель

$M_2O_7 + H_2O = 2HMO_4$ **Сильные кислоты**, сила уменьшается в ряду Mn-Tc-Re

$HMnO_4$ нестабильна и существует только в растворах (до 20%)

Соли M^{7+}

	Название	Цвет	Устойчивость	Св-ва
$KMnO_4$	Перманганат	фиолетовый	$T_{\text{разл}} = 250^\circ\text{C}$	ОКИСЛИТЕЛЬ
$KTcO_4$	Пертехнат	бесцветный	$T_{\text{разл}}$ выше 1000°C	Не ОКИСЛИТЕЛЬ
$KReO_4$	Перренат	бесцветный	$T_{\text{кип}} = 1370^\circ\text{C}$	Не ОКИСЛИТЕЛЬ



KMnO₄ как окислитель

Среда	Продукт восстановления	Цвет
pH < 7	Mn²⁺	бесцветный
pH > 7	MnO₂↓	бурый
pH >> 7	MnO₄²⁻	зеленый

Конпропорционирование



Получение KMnO_4

Две стадии:

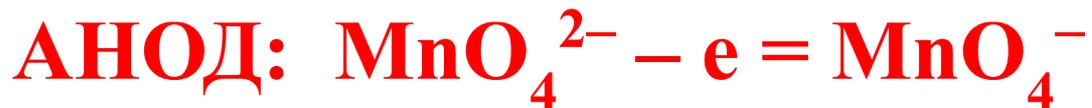
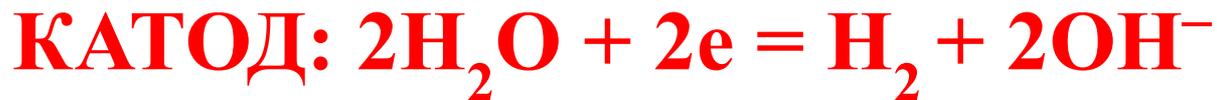
1) Щелочное плавление пиролюзита:



2) Окисление до перманганата :



Экономично электрохимическое окисление:



Кислородные соединения Mn^{6+}

MnO_3 и H_2MnO_4 – не известны

Соли – манганаты (зеленый цвет)

**Манганаты склонны диспропорционировать,
особенно в кислой среде**



Кислородные соединения Mn^{6+}

Манганаты – сильные окислители, особенно в кислой среде, где восстанавливаются до Mn^{2+} ; в щелочной среде восстанавливаются до MnO_2

Окисление органики



В зависимости от условий этанол

можно окислить до альдегида или кислоты

Кислородные соединения Mn^{4+}

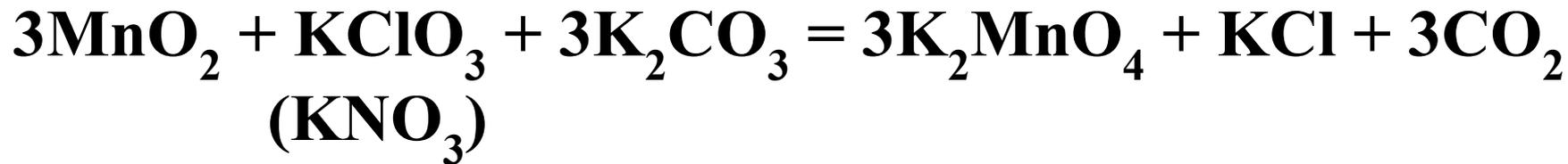
MnO_2 – важнейшее соединение

Свойства окислителя (при нагревании):



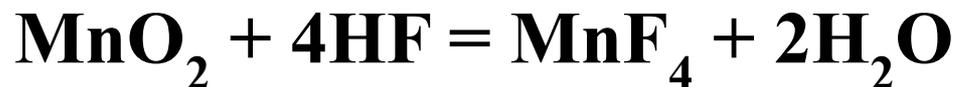
Окисление до манганатов:

(сплавление)



Кислородные соединения Mn^{4+}

Слабовыраженные амфотерные свойства



Кислородные соединения Mn^{2+}

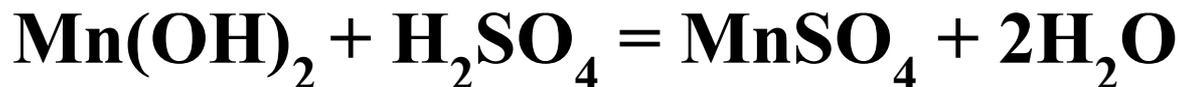
MnO – серо-зеленый, не растворим в воде



Встречается в природе в виде минерала (розовые кристаллы) родохрозита (марганцевый шпат).



Mn(OH)_2 – **белый, окисляется на воздухе, легко растворим в кислотах, растворим в крепких щелочах**



Соли Mn^{2+}

Водорастворимые соли:

$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – в
водных р-рах $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$

Не растворимые соли:

MnCO_3 , MnS , MnC_2O_4



MnS – темный, при стоянии зеленый

$\text{PR}_{\text{MnS}} = 10^{-10}$, поэтому не осаждается H_2S , легко
растворим в кислотах

Применение

- **Mn** – марганцовые стали (твердость, износостойчивость). Микроудобрения
- **Tc** – радиодиагностика
- **Re** – сплавы (жаропрочность, кислотоустойчивость), катализатор гидрирования