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 отличаюся от свойств Mn

Содержание в земной коре и минералы

- **Mn – 15 место**.

  Пиролюзит – *рис. слева* ($MnO_2 \cdot xH_2O$); **браунит** (Mn_2O_3); **манганит** ($MnO(OH)$); **гаусманнит** ($Mn_3O_4 = Mn^{II}Mn^{III}{}_2O_4$); **родохрозит** – *рис. справа* ($MnCO_3$).

Содержание в земной коре и минералы

Tc – первый искусственный элемент,

^{97}Tc: $t_{1/2}$ = 2,6·10^{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 ($(Cu,Fe)(Re,Mo)_4S_8$)

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.**

$$^{98}Mo + ^{2}D = ^{99}Tc + ^{1}n$$

- **Re – в 1925 г. немцы супруги Ноддак.**

  По имени Рейнской провинции.

Получение простых веществ

- **Дешевый метод**

$$MnO_2 + Fe_2O_3 + 5C = Mn + 2Fe + 5CO$$

- **Дорогой метод – алюмотермия**

$$3MnO_2 \cdot xH_2O = Mn_3O_4 + O_2 + 3xH_2O$$

$$3Mn_3O_4 + 8Al = 9Mn + 4Al_2O_3$$

- **Получение технеция и рения**

$$2NH_4TcO_4 = 2TcO_2 + 4H_2O + N_2;$$

$$TcO_2 + 2H_2 = Tc + 2H_2O;$$

$$2NH_4ReO_4 + 4H_2 = 2Re + N_2 + 8H_2O \ (1000\ ^oC)$$

Свойства простых веществ

	$T_{пл}$, °C	$T_{кип}$, °C	d, 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…

$Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2 \quad \Delta E^0 > 0$

$Mn + 4HNO_3(конц) = Mn(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$

$4Re + 4KOH + 7O_2 = 4KReO_4 + 2H_2O$ (расплав)

$Re + 7HNO_3(конц) = HReO_4 + 7NO_2 + 3H_2O$

$2Re + 7H_2O_2 = 2HReO_4 + 6H_2O$

Реакции при нагревании

$3Mn + 2O_2 = Mn_3O_4$ ($Mn^{II}Mn^{III}{}_2O_4$)

$3Mn + N_2 = Mn_3N_2$ (1200°C)

$Mn + Cl_2 = MnCl_2$

$Mn + F_2 = MnF_2$ (и MnF_3)

$4Re + 7O_2 = 2Re_2O_7$ (летучий оксид)

$2Re + 5Cl_2 = 2ReCl_5$

$Re + 2S = ReS_2$

Кислородные соединения M^{7+}

	$T_{пл}$,°C	$T_{кип}$,°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	$T_{разл}$ = 250°C	окислитель
$KTcO_4$	Пертехнат	бесцветный	$T_{разл}$ выше 1000°C	Не окислитель
$KReO_4$	Перренат	бесцветный	$T_{кип}$ = 1370°C	Не окислитель

$$2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

$$2MnO_4^- + 5H_2S + 6H^+ = 2Mn^{2+} + 5S + 8H_2O$$

$$2ReO_4^- + 7H_2S + 2H^+ = Re_2S_7\downarrow + 8H_2O$$

$KMnO_4$ как окислитель

Среда	Продукт восстановления	Цвет
pH<7	Mn^{2+}	бесцветный
pH>7	$MnO_2\downarrow$	бурый
pH>>7	MnO_4^{2-}	зеленый

Конпропорционирование

$$3MnSO_4 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 5MnO_2\downarrow + K_2SO_4 + 2H_2SO_4$$

Получение $KMnO_4$

Две стадии:

1) Щелочное плавление пиролюзита:

$$3MnO_2 + KClO_3 + 6KOH = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$$

2) Окисление до перманганата :

Cl_2, O_3, PbO_2, $(NH_4)_2S_2O_8$, $KBiO_3$, XeF_4

Экономично электрохимическое окисление:

КАТОД: $2H_2O + 2e = H_2 + 2OH^-$

АНОД: $MnO_4^{2-} - e = MnO_4^-$

$$2K_2MnO_4 + 2H_2O = 2KMnO_4 + 2KOH + H_2\uparrow$$

(формально)

Кислородные соединения Mn^{6+}

MnO_3 и H_2MnO_4 – не известны

Соли – манганаты (зеленый цвет)

Манганаты склонны диспропорционировать, особенно в кислой среде

$$3MnO_4^{2-} + 4H^+ = 2MnO_4^- + MnO_2\downarrow + 2H_2O$$

(пропускание CO_2)

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

$$6K_2MnO_4 + C_2H_5OH + H_2O = 6MnO_2\downarrow + 2K_2CO_3 + 8KOH$$

В зависимости от условий этанол можно окислить до альдегида или кислоты

Кислородные соединения Mn^{4+}

MnO_2 – важнейшее соединение

Свойства окислителя (при нагревании):

$$MnO_2 + 4HCl_{конц} = MnCl_2 + Cl_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2MnO_2 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Окисление до манганатов:

(сплавление)

$$3MnO_2 + KClO_3 + 3K_2CO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3CO_2$$

$$(KNO_3)$$

Кислородные соединения Mn^{4+}

Слабовыраженные амфотерные свойства

$MnO_2 + 4HF = MnF_4 + 2H_2O$

$MnO_2 + CaO = CaMnO_3$ (метаманганат (IV))

$CaMnO_3 + CaO = Ca_2MnO_4$ (ортоманганат (IV))

Кислородные соединения Mn^{2+}

MnO – серо-зеленый, не растворим в воде

$MnCO_3 = MnO + CO_2$ (при нагревании)

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

$MnCl_2 + 2NaOH = Mn(OH)_2\downarrow + 2NaCl$

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

$Mn(OH)_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + 2H_2O$

$Mn(OH)_2 + KOH = K[Mn(OH)_3]$

Соли Mn^{2+}

Водорастворимые соли:

$MnCl_2 \cdot 4H_2O$, $MnSO_4 \cdot 5H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ – в водных р-рах $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$

Не растворимые соли:

$MnCO_3$, MnS, MnC_2O_4

$MnCl_2 + (NH_4)_2S = MnS\downarrow + 2\ NH_4Cl$

MnS – темный, при стоянии зеленый

$ПР_{MnS} = 10^{-10}$, поэтому не осаждается H_2S, легко растворим в кислотах

Применение

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