

**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
<b>Mn</b>	1,30	0,54	0,26	1,60	0,+2,+3,+4, (+5), +6, +7
<b>Tc</b>	1,36	0,64	0,37	1,36	0,(+3),+4, (+5), +6, +7
<b>Re</b>	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.

Пирролюзит – *рис. слева* ( $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ );  
браунит ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ ); 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* ( $\text{MnCO}_3$ ).



# 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 ( $\text{CuReS}_4$ );**

**рениит ( $\text{ReS}_2$ ) – на Камчатке и Курилах обычно  
примесь в молибдените  $\text{MoS}_2$ ;**

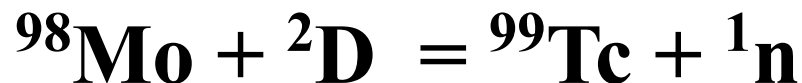
**таркианит ( $(\text{Cu,Fe})(\text{Re,Mo})_4\text{S}_8$ )**

# 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.

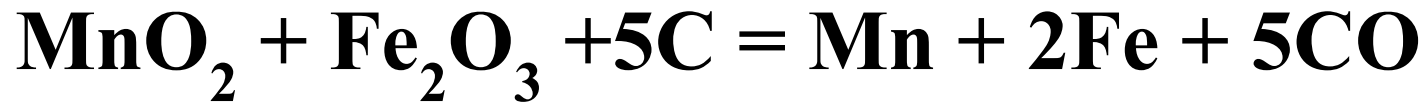


- **Re** – в 1925 г. немцы супруги Ноддак.

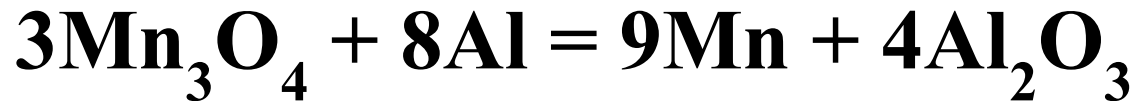
По имени Рейнской провинции.

# Получение простых веществ

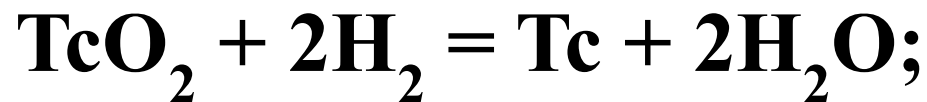
- Дешевый метод



- Дорогой метод – алюмотермия



- Получение технеция и рения



# Свойства простых веществ

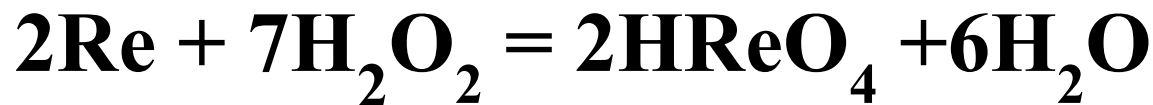
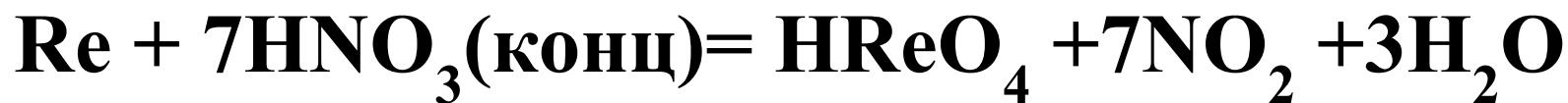
	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$
<b>Mn</b>	<b>1244</b>	<b>2120</b>	<b>7,43</b>
<b>Tc</b>	<b>2200</b>	<b>4600</b>	<b>11,5</b>
<b>Re</b>	<b>3180</b>	<b>5640</b>	<b>21,03</b>



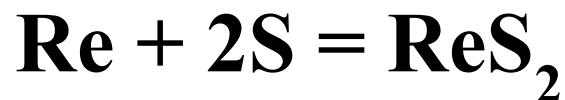
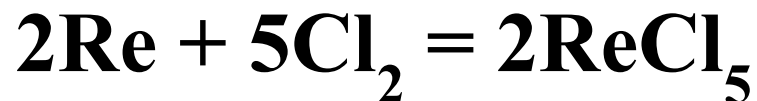
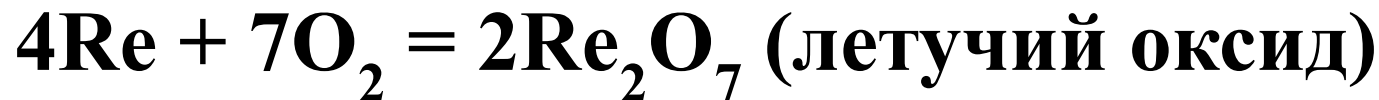
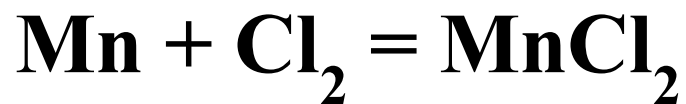
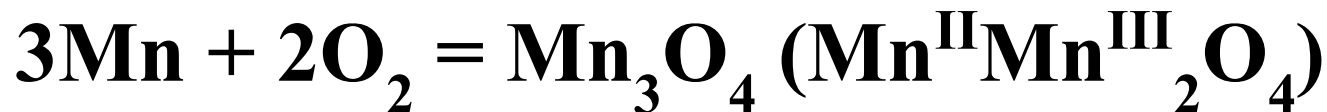
# Хим. свойства простых веществ

## Положение в ряду напряж. металлов

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



# Реакции при нагревании



# Кислородные соединения $M^{7+}$

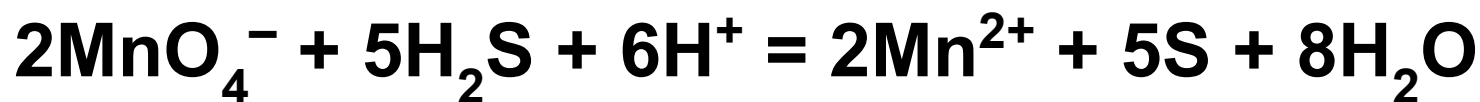
	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	Свойства
$Mn_2O_7$	6	Разл. $55^\circ\text{C}$	Зеленый/красный, неустойчив, сильный <b>ОКИСЛИТЕЛЬ</b>
$Tc_2O_7$	120	311	Желтый, <b>не окислитель</b>
$Re_2O_7$	301	362	Желтый, <b>не окислитель</b>

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

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

# Соли $M^{7+}$

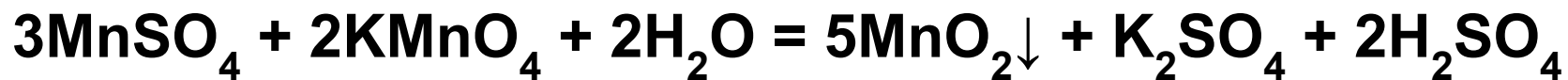
	Название	Цвет	Устойчивость	Св-ва
$KMnO_4$	Перманганат	фиолетовый	$T_{\text{разл}} = 250^\circ\text{C}$	<b>ОКИСЛИТЕЛЬ</b>
$KTcO_4$	Пертехнат	бесцветный	$T_{\text{разл}}$ выше $1000^\circ\text{C}$	<b>Не ОКИСЛИТЕЛЬ</b>
$KReO_4$	Перренат	бесцветный	$T_{\text{кип}} = 1370^\circ\text{C}$	<b>Не ОКИСЛИТЕЛЬ</b>



# **KMnO<sub>4</sub> как окислитель**

<b>Среда</b>	<b>Продукт восстановления</b>	<b>Цвет</b>
<b>pH &lt; 7</b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>бесцветный</b>
<b>pH &gt; 7</b>	<b>MnO<sub>2</sub>↓</b>	<b>бурый</b>
<b>pH &gt;&gt; 7</b>	<b>MnO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>	<b>зеленый</b>

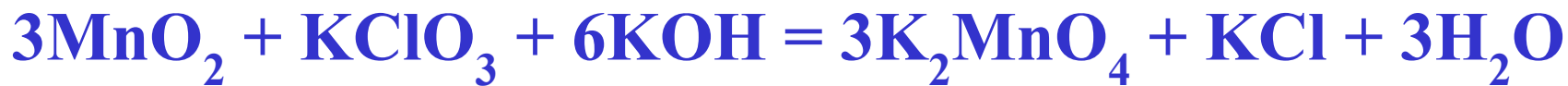
## **Конпропорционирование**



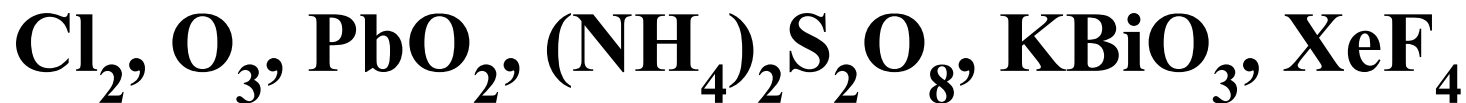
# Получение $\text{KMnO}_4$

*Две стадии:*

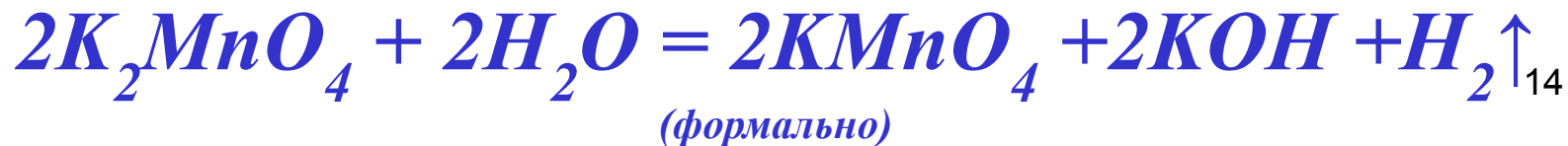
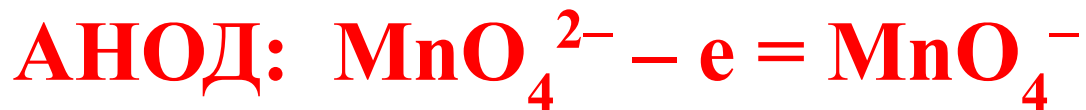
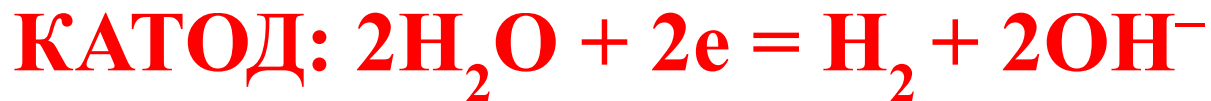
1) Щелочное плавление пиролюзита:



2) Окисление до перманганата :



Экономично электрохимическое окисление:

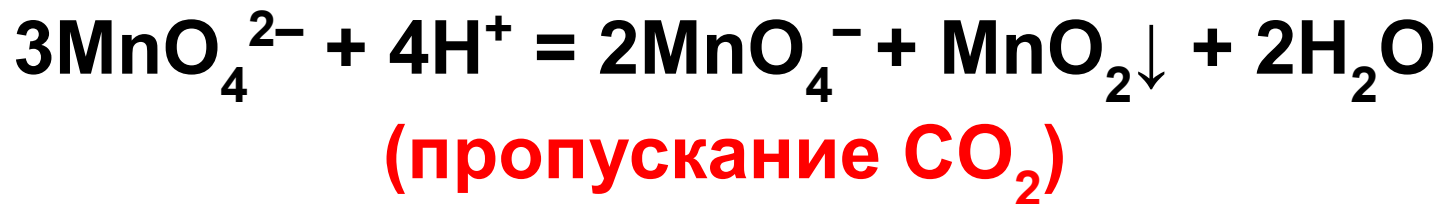


# Кислородные соединения $\text{Mn}^{6+}$

$\text{MnO}_3$  и  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  – не известны

Соли – манганаты (зеленый цвет)

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



# Кислородные соединения $\text{Mn}^{6+}$

**Манганаты – сильные окислители, особенно в кислой среде, где восстанавливаются до  $\text{Mn}^{2+}$ ; в щелочной среде восстанавливаются до  $\text{MnO}_2$**

**Окисление органики**



**В зависимости от условий этанол**

**можно окислить до альдегида или кислоты**



# Кислородные соединения $\text{Mn}^{4+}$

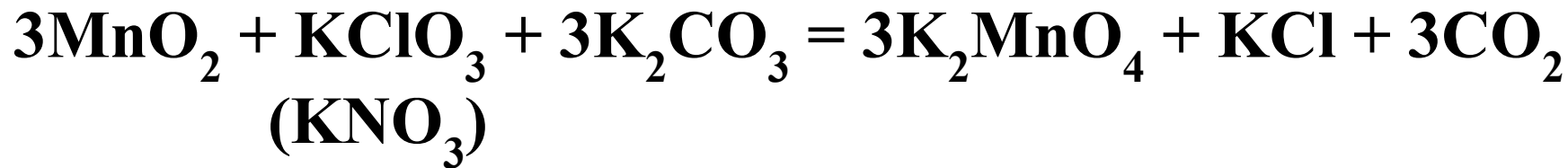
$\text{MnO}_2$  – важнейшее соединение

Свойства окислителя (при нагревании):



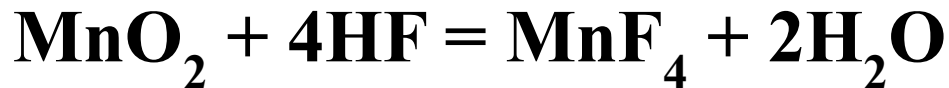
Окисление до манганатов:

(сплавление)



# Кислородные соединения $\text{Mn}^{4+}$

## Слабовыраженные амфотерные свойства



# Кислородные соединения $\text{Mn}^{2+}$

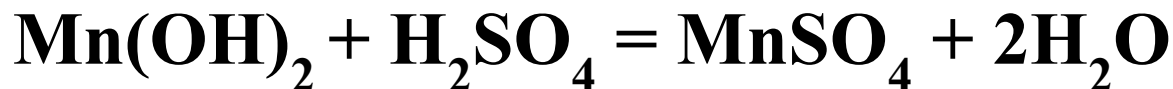
$\text{MnO}$  – серо-зеленый, не растворим в воде



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



$\text{Mn}(\text{OH})_2$  – **белый, окисляется на воздухе, легко растворим в кислотах, растворим в крепких щелочах**



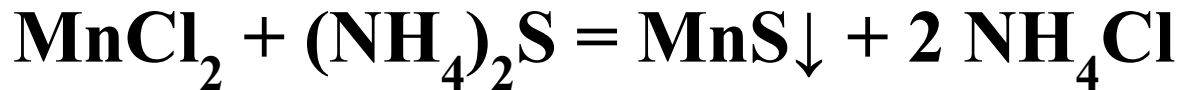
# Соли $Mn^{2+}$

**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:**

$MnCO_3$ ,  $MnS$ ,  $MnC_2O_4$



$MnS$  – темный, при стоянии зеленый

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

# Применение

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