

Элементы 7й группы

Лекции 9-10

Элементы 7 группы

3	4	5	6	<u>7</u>	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg

Mn марганец

Tc технеций

Re рений

Свойства элементов 7 группы

	Mn	Tc	Re
Ат. №	25	43	75
Эл. Конф.	$3d^5 4s^2$	$4d^5 5s^2$	$4f^{14} 5d^5 6s^2$
R(ат.), пм	130	136	137
I_1 , эВ	7.44	7.28	7.88
I_2 , эВ	15.64	15.26	16.71
χ (A-R)	1.60	1.36	1.46
С.О.	2,3,4,(5),6,7	(2),3,4,5,(6),7	(2),3,4,5,6,7

Свойства металлов 7 группы

	Т.пл., °С	Т.кип., °С	d, г/см ³	крист. структура	E ⁰ (M ⁿ⁺ /M ⁰), В
Mn	1245	2080	7.43	α-Mn	-1.18 (n = 2)
Tc	2200	4600	11.49	ГПУ	+0.4 (n = 2)
Re	3180	5630	21.03	ГПУ	+0.3 (n = 3)

α-Mn

β-Mn

γ-Mn

δ-Mn

1000 К

1352 К

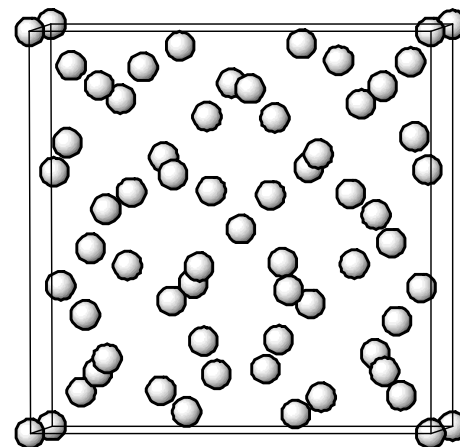
1416 К

α-Mn

КПУ

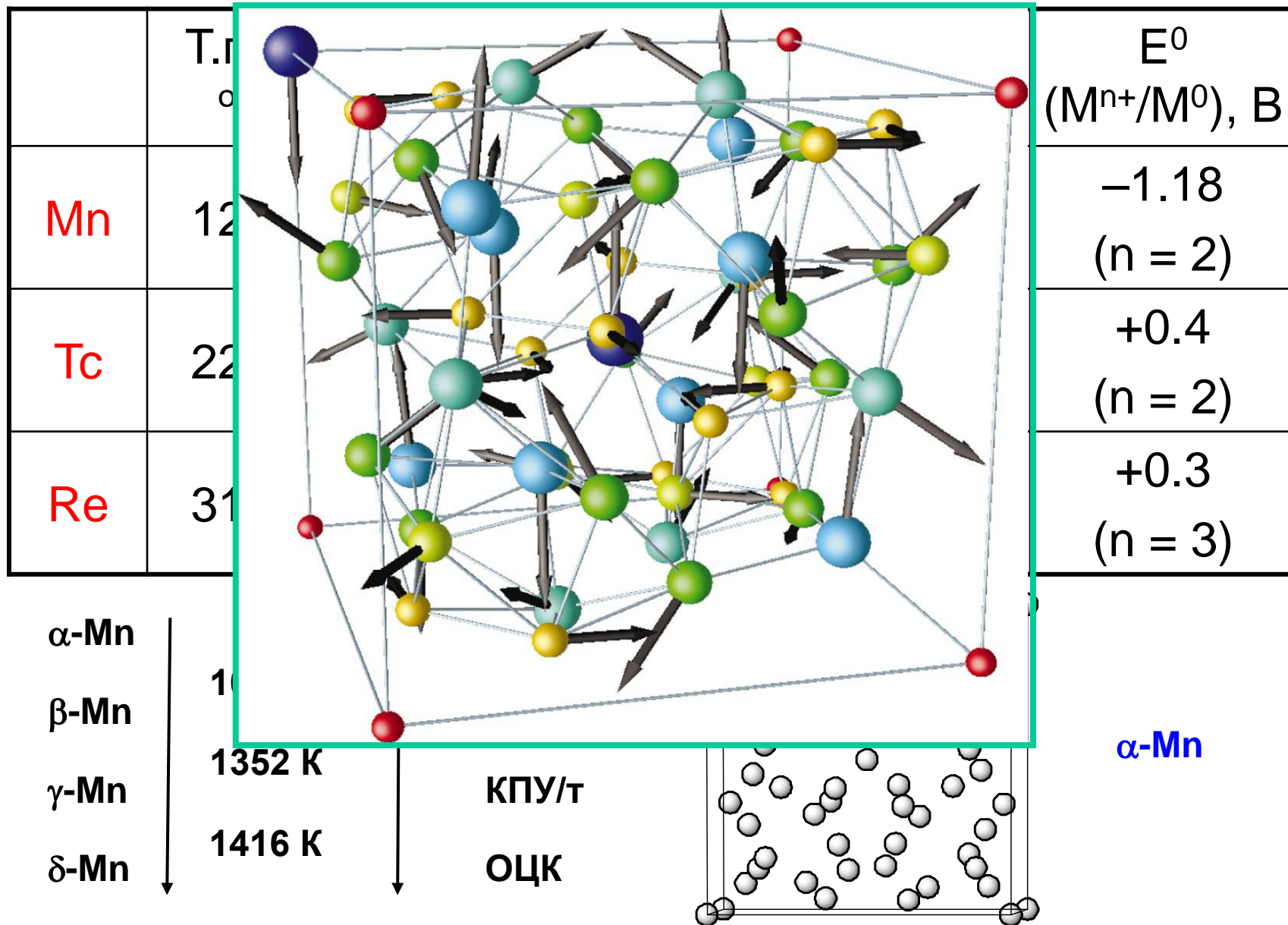
КПУ/Т

ОЦК



α-Mn

Свойства металлов 7 группы



Химические свойства Mn

1. Высокая реакционная способность



2. Растворяется в кислотах



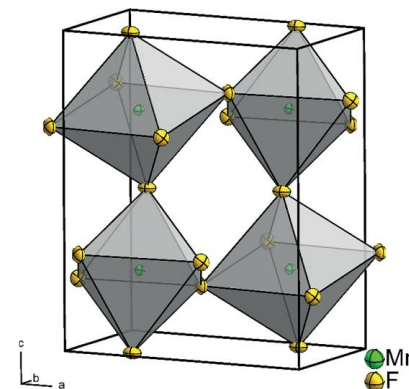
3. Пассивируется HNO_3 (конц)

4. Не реагирует с щелочами

5. Не реагирует с H_2 , не образует гидридов

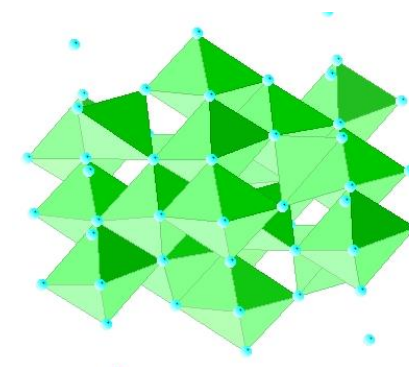
Химические свойства Mn

6. Реагирует F_2 , O_2 с образованием Mn^{3+}



MnF_3

7. Реагирует с другими галогенами и многими неметаллами с образованием Mn^{2+}



Mn_3O_4

Mn^{2+} , P^{1-} , P^0

Химические свойства Mn

8. Реагирует с углеродом, образуя карбиды



9. Легко образует сплавы и интерметаллиды



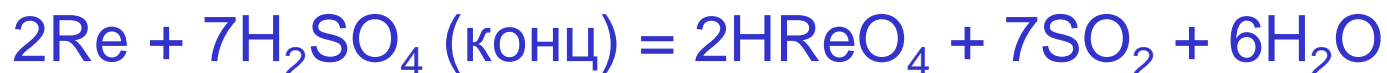
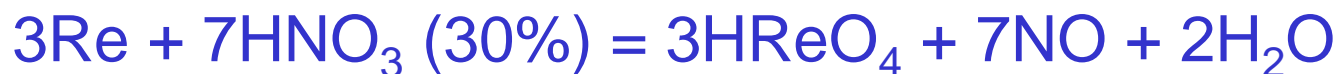
10. Растворяется с образованием комплексов



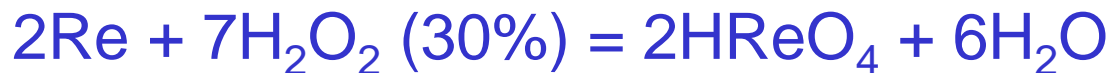
Химические свойства Tc, Re

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях

2. Растворяются в кислотах-окислителях

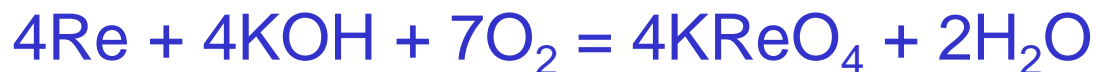


3. Растворяются на холоду в H_2O_2



4. Не растворяются в щелочах

5. Окисляются в расплавах щелочей



Химические свойства Tc, Re

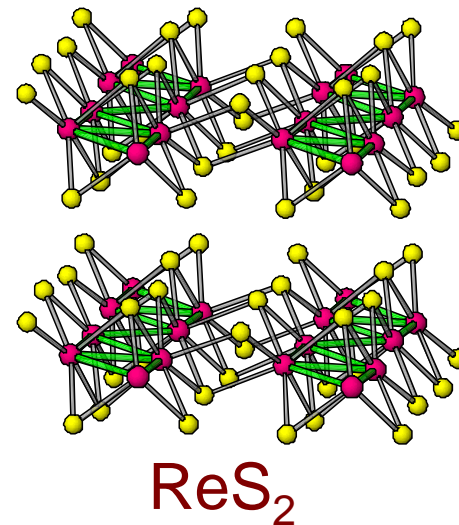
6. Tc, Re реагируют со многими неметаллами



горят в кислороде при $T > 400 \text{ }^\circ\text{C}$



7. Не образуют гидридов,
не реагируют с H_2



Нахождение в природе

Марганец – распространенный элемент (0.028 ат.%)

основные минералы:

пиролюзит $\beta\text{-MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

родохрозит MnCO_3

биксбиит Mn_2O_3

манганит $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

гаусманит Mn_3O_4



родохрозит

Технеций – нет стабильных изотопов

$T_{1/2} (^{98}\text{Tc}) = 4 \cdot 10^6$ лет, β -излучатель

Рений – редкий и рассеянный элемент, извлекается из молибденовых или медных руд при содержании металла

$> 0.002 \%$

Нахождение в природе

Марганец – распространенный элемент (0.028 ат.%)

ОСНОВНЫЕ МИНЕРАЛЫ:

пирролюзит

родохрозит

браунит (Mn)

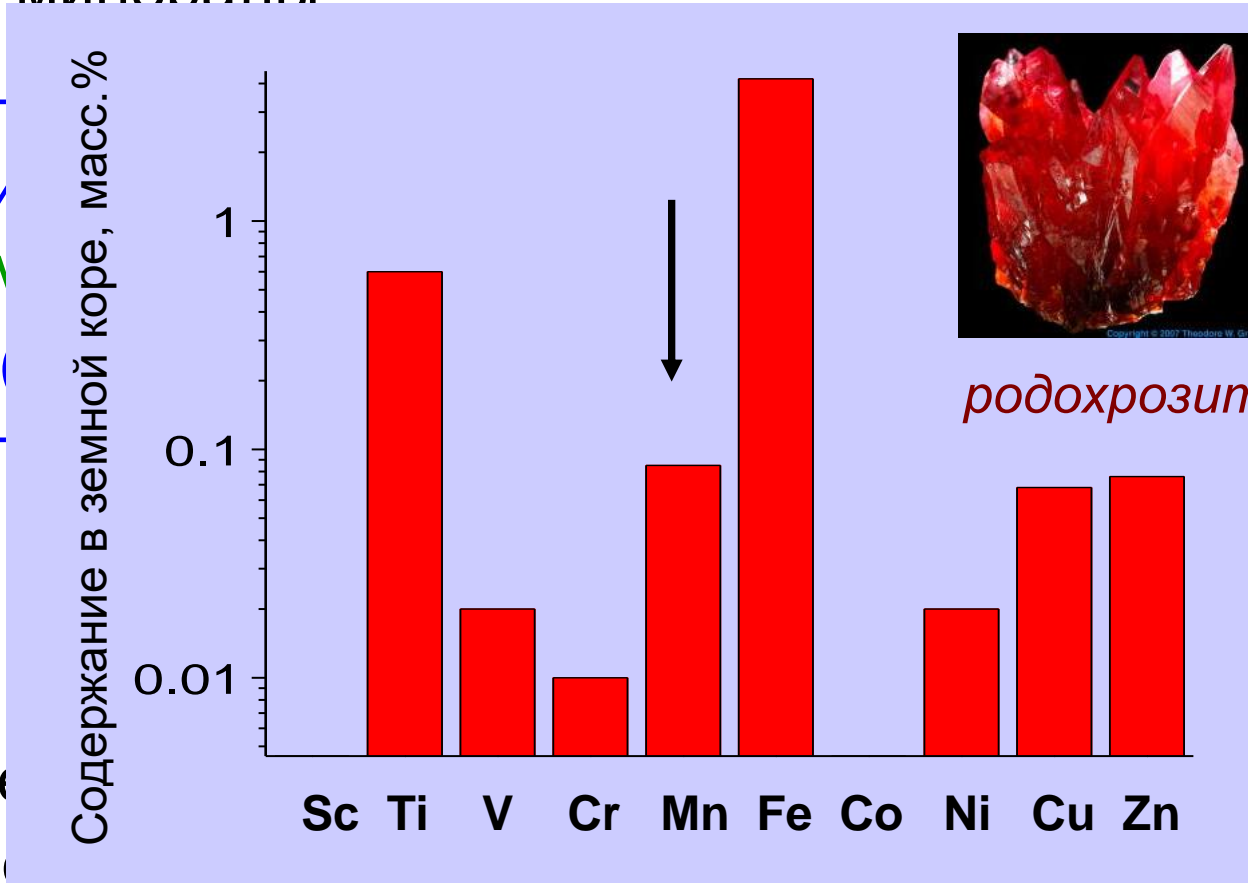
манганит (Mn)

гаусманит

Технеций

Рений – редкий элемент

молибденит



> 0.002 %

Нахождение в природе

Марганец

ОСНОВ

пирол

родох

браун

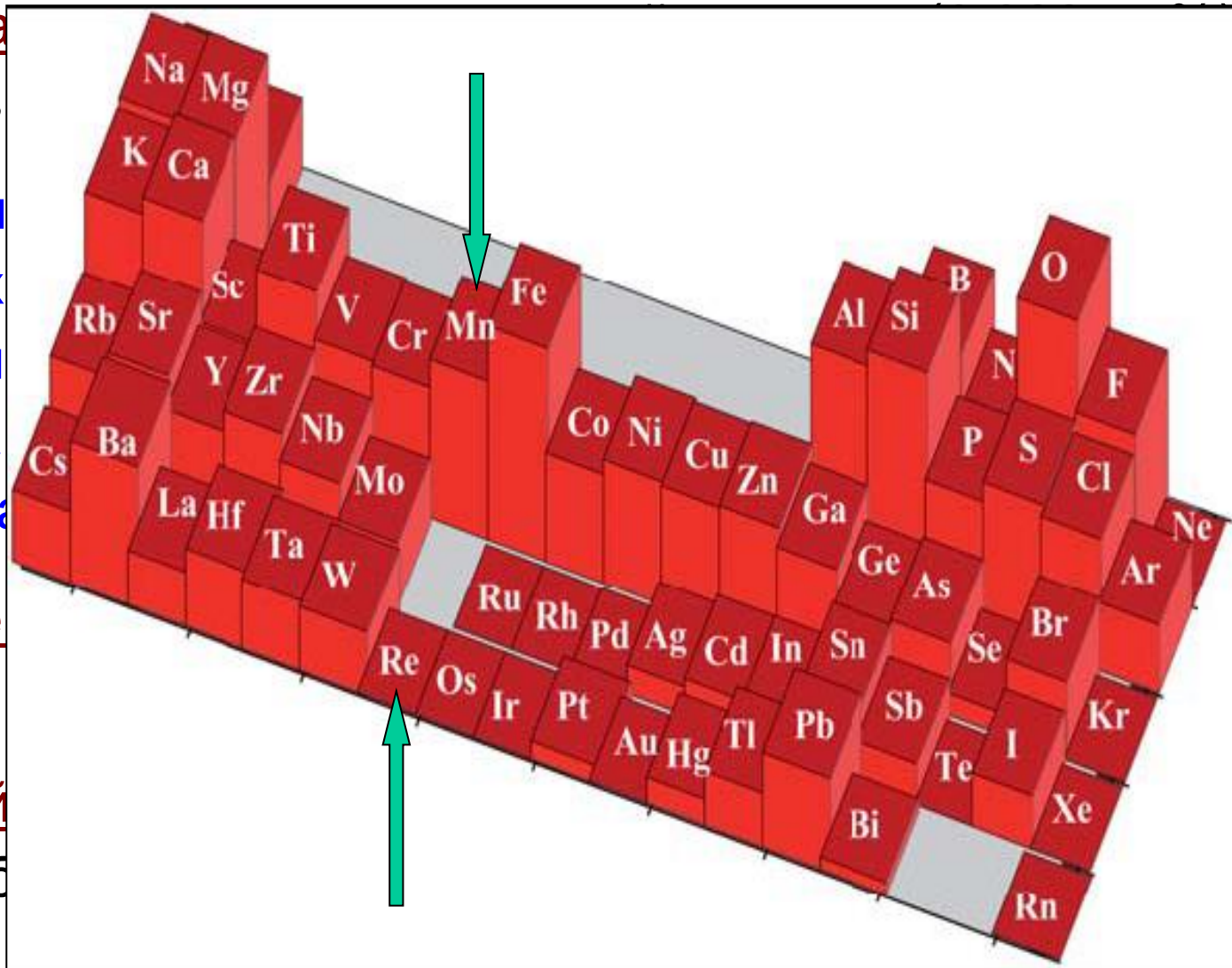
манга

гаусма

Технеций

Рений

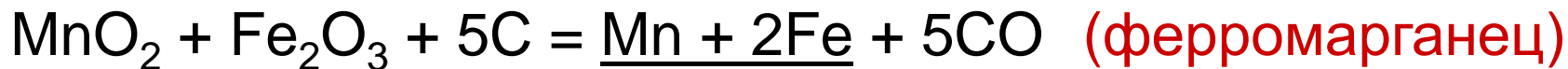
молиб



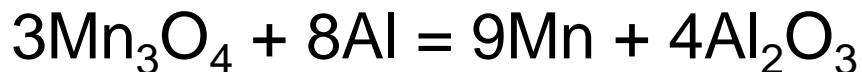
из
алла

Получение Mn

Основные процессы получения Mn:

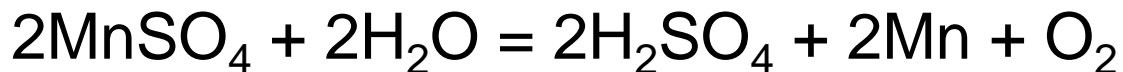
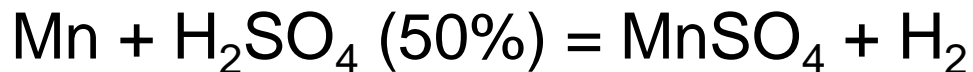


>30% Mn



(алюмотермия)

Очистка:



(электролиз раствора (электровыщелачивание))



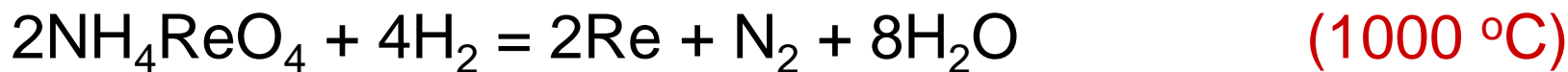
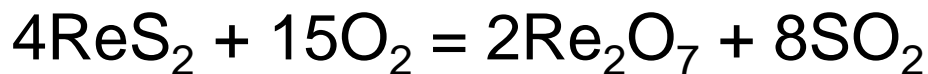
Получение Tc, Re

1. Tc не получают из природных минералов, но выделяют из продуктов деления урана

Самые устойчивые изотопы ^{99}Tc ($\tau_{1/2} = 2 \cdot 10^5$ лет)
 ^{98}Tc ($\tau_{1/2} = 4 \cdot 10^6$ лет)

2. Основные процессы получения Re:

Основной минерал – молибденит MoS_2 (+ ReS_2)



Всего ~60 тонн в год в мире

Periodisches System der Elemente.

	Gruppe 0.	Gruppe I.	Gruppe II.	Gruppe III.	Gruppe IV.	Gruppe V.	Gruppe VI.	Gruppe VII.	Gruppe VIII.
		h1 1							
2.	He 4 2	Li 7 3	Be 9 4	B 11 5	C 12 6	N 14 7	O 16 8	F 19 9	
3.	20Ne 10	23Na 11	24Mg 12	27Al 13	28Si 14	31P 15	32S 16	35Cl 17	
4.	Ar 40 18	K 39 19	Ca 40 20	Sc 45 21	Ti 48 22	V 51 23	Cr 52 24	Mn 55 25	Fe 56. Co 59. Ni 59. 26 27 28
5.		64Cu 29	65Zn 30	70Ba 31	72Ge 32	75As 33	79Se 34	80Br 35	
6.	Kr 82 36	Rb 85 37	Sr 87 38	Y 89 39	Zr 90 40	Nb 94 41	Mo 96 42	Mn 100 43	Ru 102. Rh 103. Pd 106. 44 45 46
7.		108Hg 47	112Cd 48	114In 49	119Sn 50	122Sb 51	128Te 52	127I 53	
8.	X 131 54	Cs 133 55	Ba 137 56	La 139 57-71	Hf 178 72	Ta 182 73	W 184 74	Re 190 75	Os 191. Ir 193. Pt 195. 76 77 78
		197Au 79	201Hg 80	204Tl 81	207Pb 82	209Bi 83	84	85	
	Em 222 86		Ra 226 88	Ac 230 89	Th 232 90	Pa 235 91	U 238 92		

МЕАНДРЕВСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ
 Д. МЕНДЕЛЕЕВА

	I	II	III	IV	V	VI	VII
	H						
1	He	Li	Be	B	C	N	O
2	Ne	Li	Be	B	C	N	O
3	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S
4	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr
5		Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se
6	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo
7		Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te
8	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
9		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho
10		Tu	Yb	Lu	Hf	Ta	W
11		Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po
12	Ra	-	Ra	Ac	Th	Pa	U
13	R	R'O	RO	R'O	RO	R'O	RO
14				RH'	RH'	RH'	RH'

159.
28

106.
46

195.
78

Р
6
2. ф
3.
4. П
5.
6. К
7.
8. X
E

2.
159.
28
106.
46
195.
78

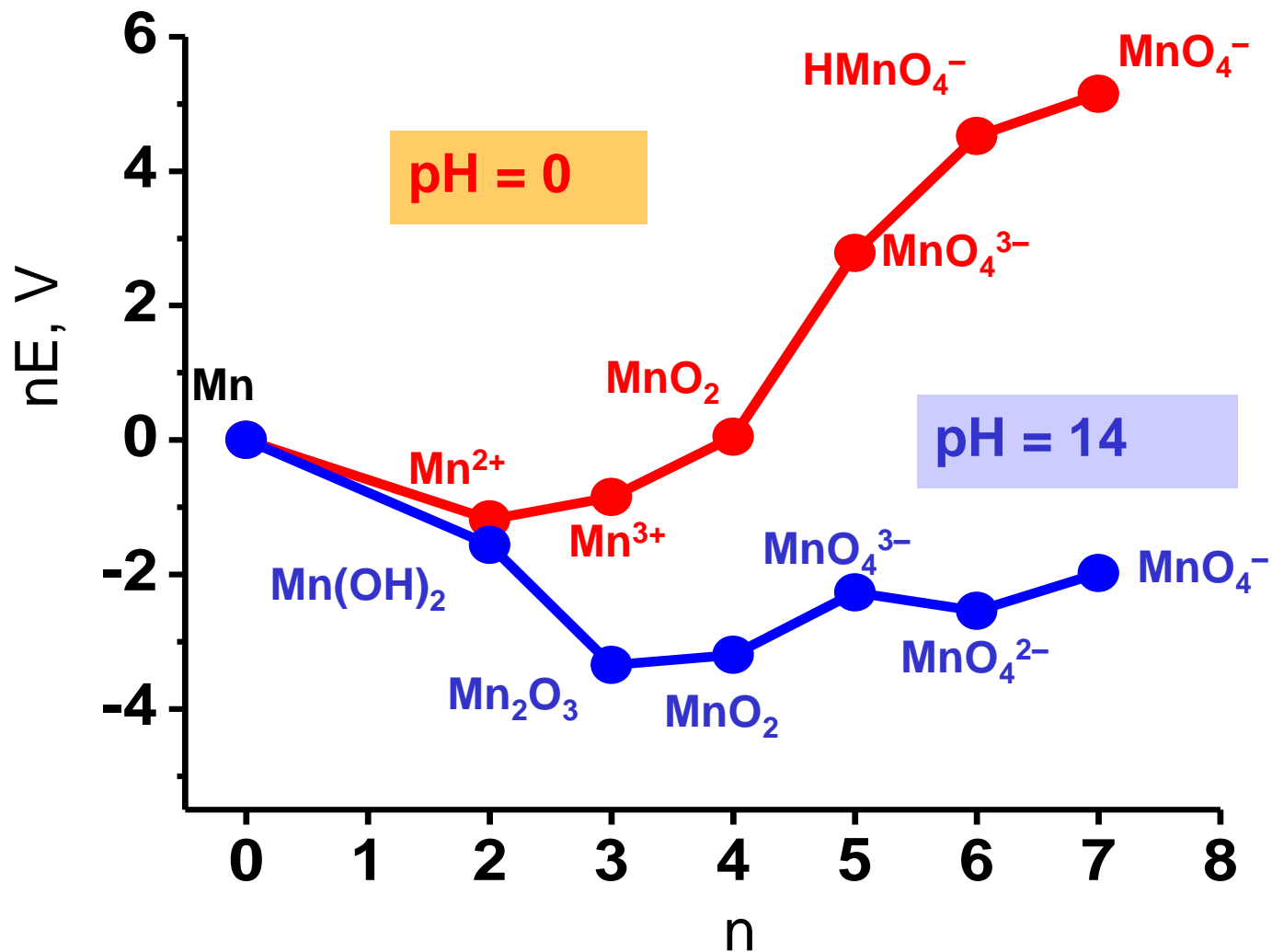
Применение металлов 7 группы

1. **Mn** – для инструментальных и конструкционных сталей высокой ударной стойкости
2. **Mn** – бронзы
3. **Mn** – электротехнические сплавы
4. Mn^{2+} – микродобавки к удобрениям
5. MnO_2 – в электрохимических элементах
6. KMnO_4 – промышленный окислитель
7. ^{99}Tc – в медицине для диагностики
8. **Re** – катализаторы в нефтехимической промышленности
9. **Re** – в электротехнике и измерительных приборах



Ферромарганец
Mn (12%)

Диаграмма Фроста для Mn

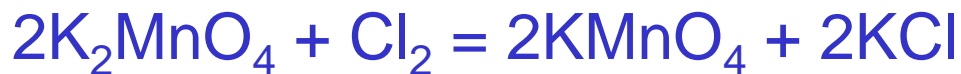


Red/Ox свойства Mn

1. В кислой среде самая устойчивая с.о. +2
2. В щелочной среде устойчивы с.о. +3, +4, +6
3. В кислой среде с.о. Mn^{+2} сопропорционирует с высшими с.о. с образованием Mn^{+3}
4. С.о. +5 всегда неустойчива по отношению к диспропорционированию
5. В кислой среде окислительные свойства выражены сильнее, чем в щелочной

Высшие степени окисления Mn

1. Получение:



2. Марганцевая кислота:

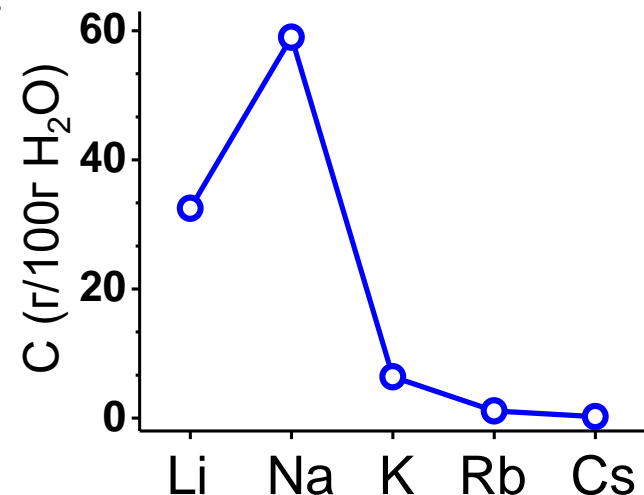


Сильная кислота, $C_{\text{max}} = 20\%$



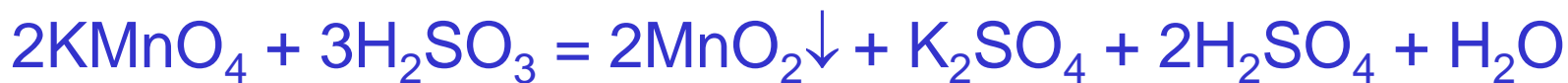
Ангидрид Mn_2O_7

Соли - перманганаты



Высшие степени окисления Mn

3. Окислитель (+7):



Ho:



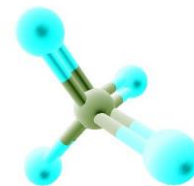
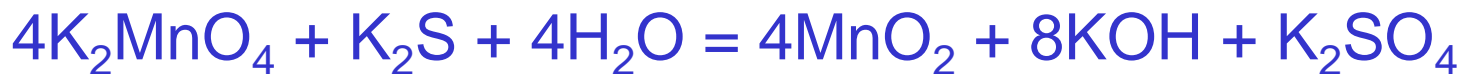
Высшие степени окисления Mn

4. Диспропорционирование манганата(VI):



Кислота H_2MnO_4 и оксид MnO_3 неизвестны

5. Окислитель (+6):



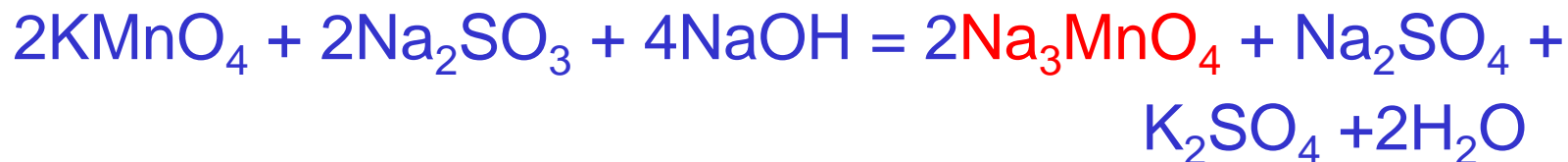
6. Манганаты(VI) изоморфны сульфатам и хроматам



7. Манганаты(VI) парамагнитны, $\mu \approx 1.73$ мБ (d^1)

Соединения Mn(V,IV)

1. Соединения Mn(V) неустойчивы, сильные окислители



2. Соединения Mn(V) диспропорционируют

в кислой и щелочной среде



Соединения Mn(V,IV)

3. Устойчивость соединений Mn(V) повышается путем матричной стабилизации



x = 0



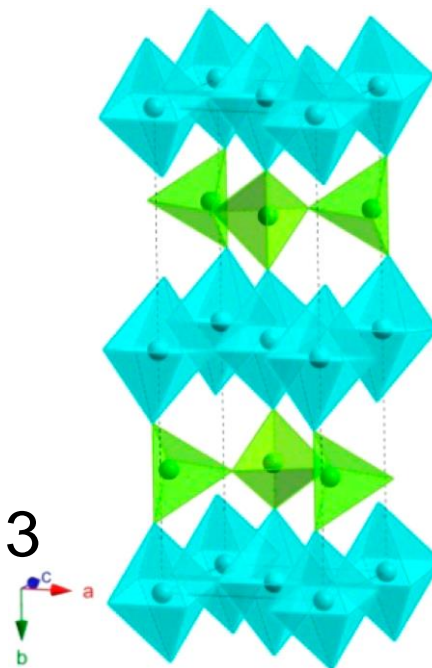
x = 0.1



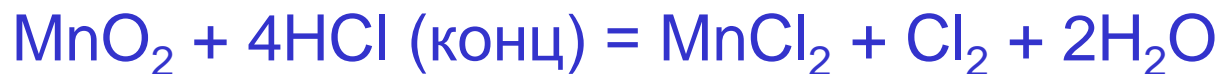
x = 0.2



x = 0.3

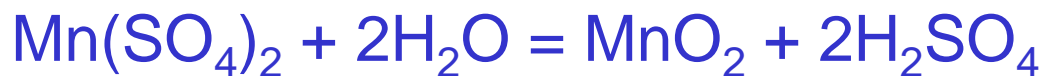


4. Соединения Mn(IV) слабые окислители



Соединения Mn(V,IV)

5. Соли Mn(IV) легко гидролизуются (не red/ox!):



6. MnO_2 имеет структуру рутила

7. Известен фторид Mn(IV)

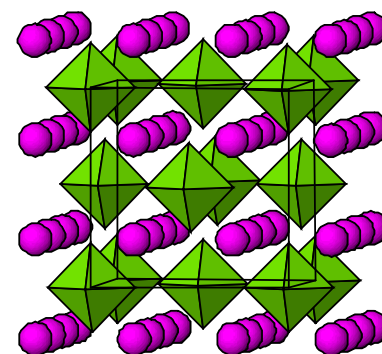


неустойчив



(40 °C)

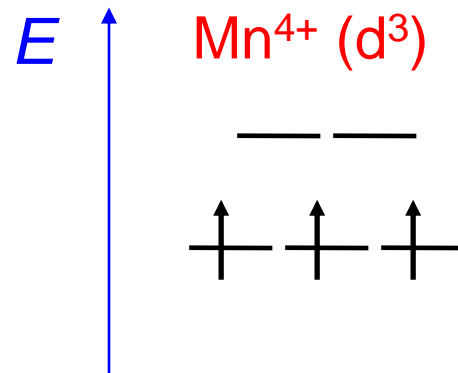
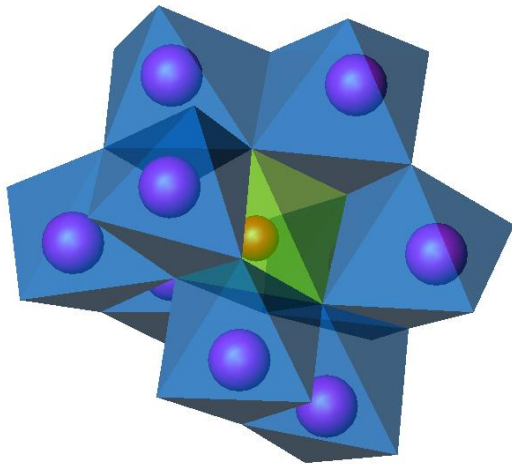
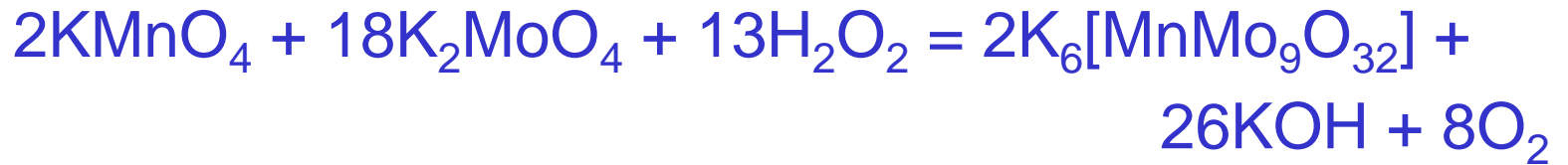
8. Известны комплексы Mn(IV),
самые устойчивые – фторидные



K_2MnF_6

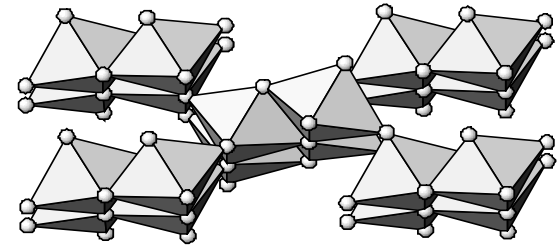
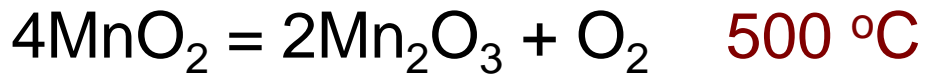
Соединения Mn(V,IV)

9. Mn(IV) (октаэдр, d^3) стабилизируется в гетерополисоединениях



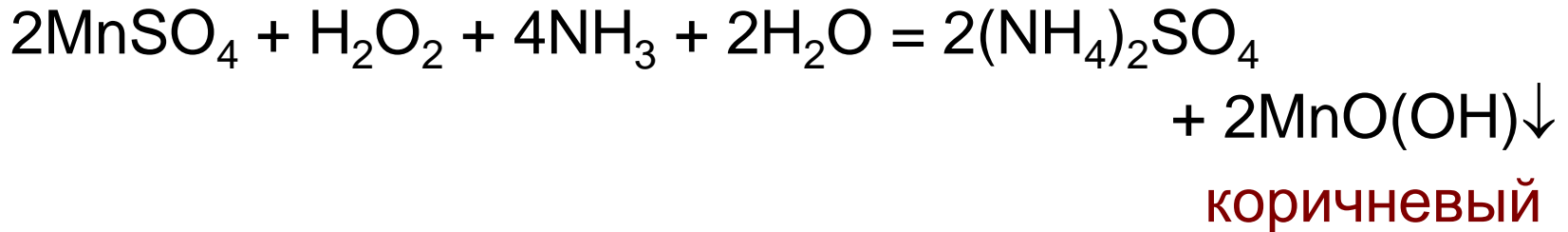
Соединения Mn(III)

1. Бинарные соединения:

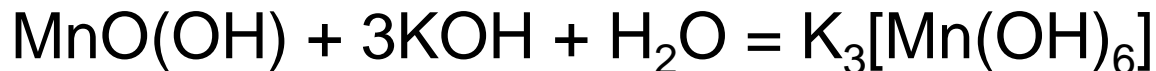


MnO(OH)

2. Гидроксид Mn(III)

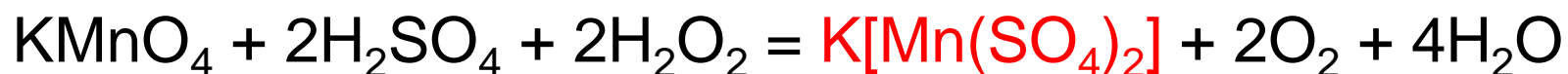


Амфотерный гидроксид

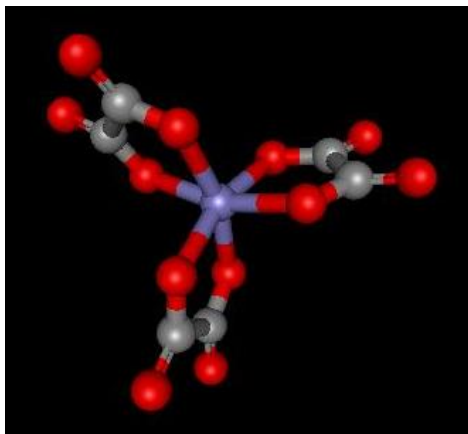
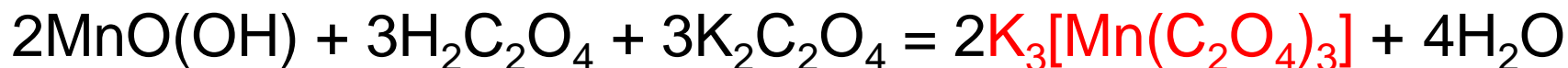


Комплексы Mn(III)

1. Стабилизация Mn(III) путем образования комплексов

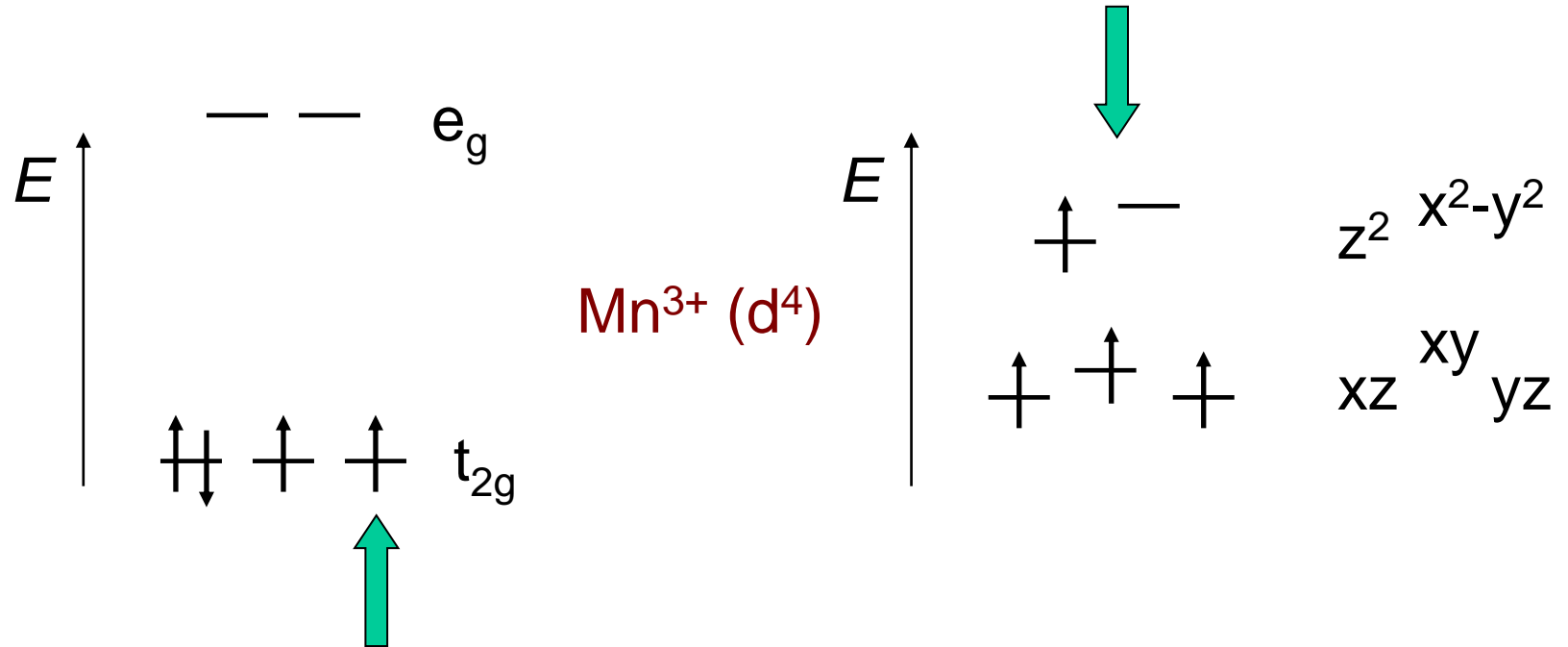


2. Более устойчивы хелатные комплексы

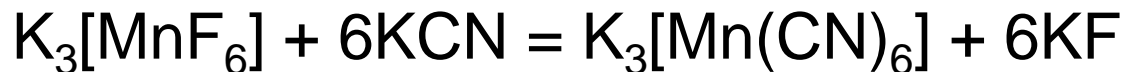
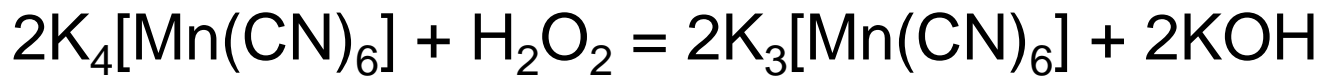


Комплексы Mn(III)

3. Большинство комплексов Mn(III) высокоспиновые
Ян-Теллеровское искажение октаэдра, $\mu \approx 4.9$ мБ



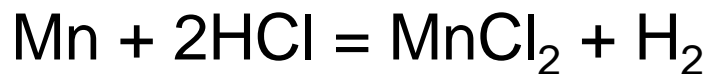
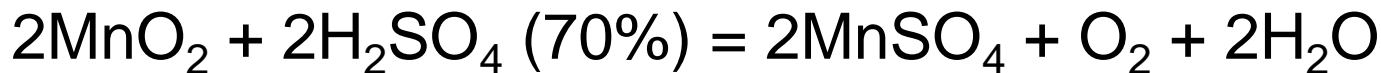
4. Известны низкоспиновые комплексы, $\mu \approx 2.8$ мБ



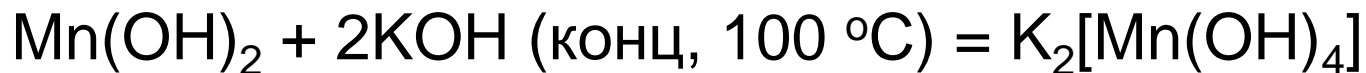
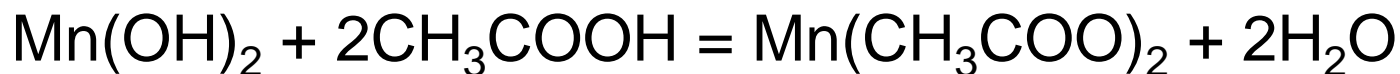
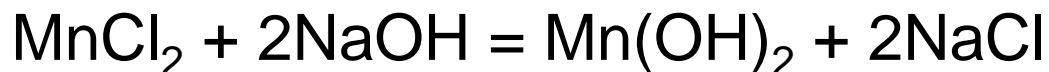
красный

Соединения Mn(II)

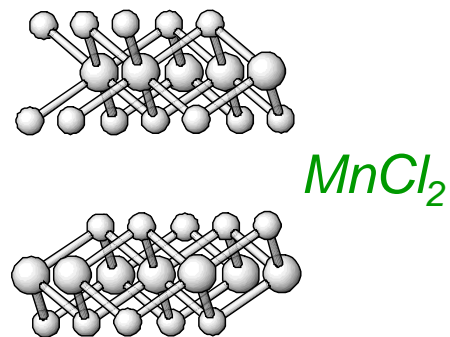
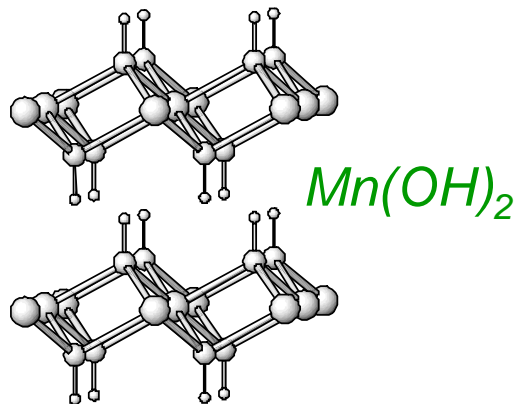
1. Получение:



2. Гидроксид – сильное основание, $\text{p}K_b = 3.3$

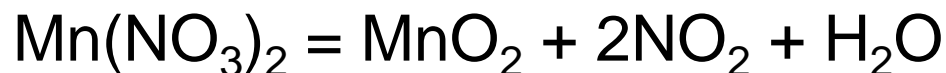


разлагается при разбавлении

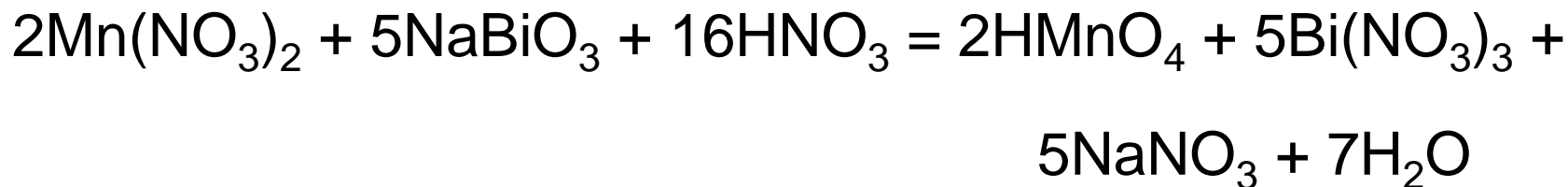


Соединения Mn(II)

3. Mn(II) окисляется в щелочной среде или при нагревании:



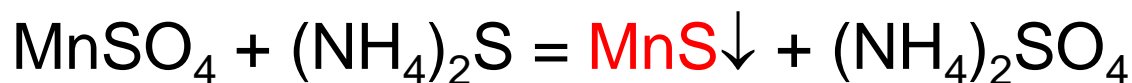
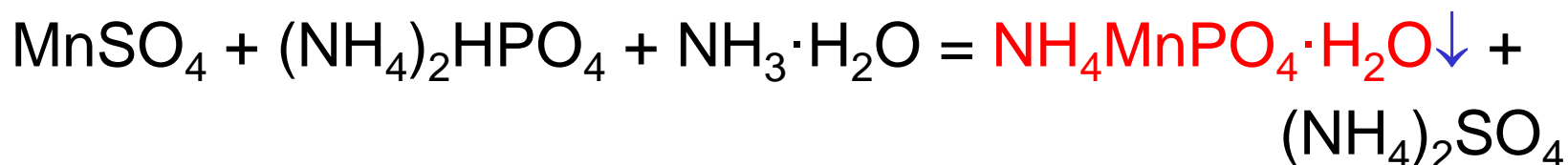
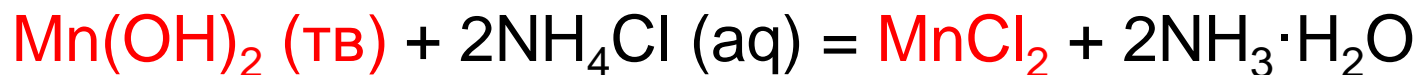
4. Mn(II) окисляется в кислой среде только сильными окислителями



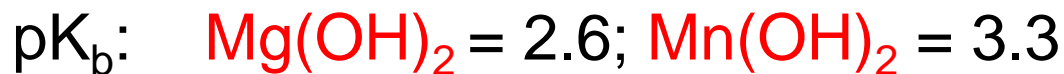
Другие сильные окислители: PbO_2 , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

Соединения Mn(II)

5. Сходство $Mn^{2+} \leftrightarrow Mg^{2+}$

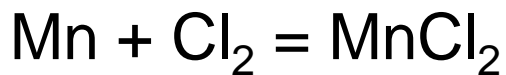


Причина сходства:



Галогениды Mn(II)

	MnF_2	$MnCl_2$	$MnBr_2$	MnI_2
т.пл.	930°C	650°C	698°C	637°C
Цвет	светло- желтый	светло- розовый	светло- розовый	светло- розовый
Стр. тип	r-TiO ₂	CdCl ₂	CdCl ₂	CdI ₂

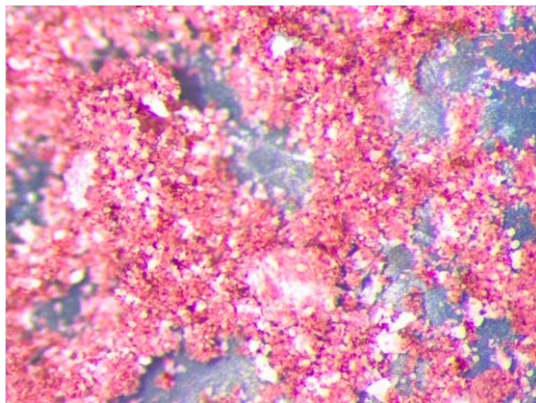
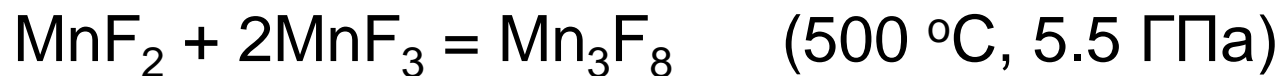


MnF_2 нерастворим в воде, известен $MnF_2 \cdot 4H_2O$

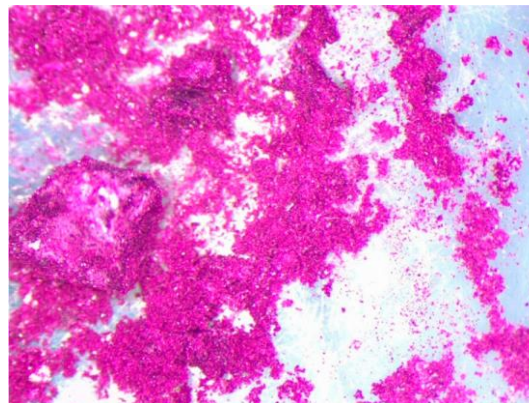
$MnCl_2$, $MnBr_2$, MnI_2 растворимы, гидратированы в р-ре



Фториды Mn(II/III)



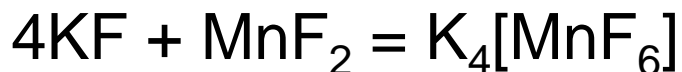
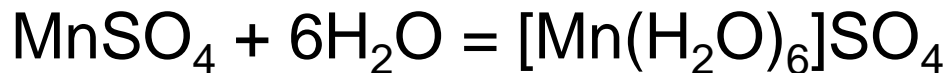
Mn_2F_5



Mn_3F_8

Комплексы Mn(II)

1. Наиболее устойчивы оксо- и фторо-комплексы:



2. Большинство комплексов с другими лигандами разлагаются водой:



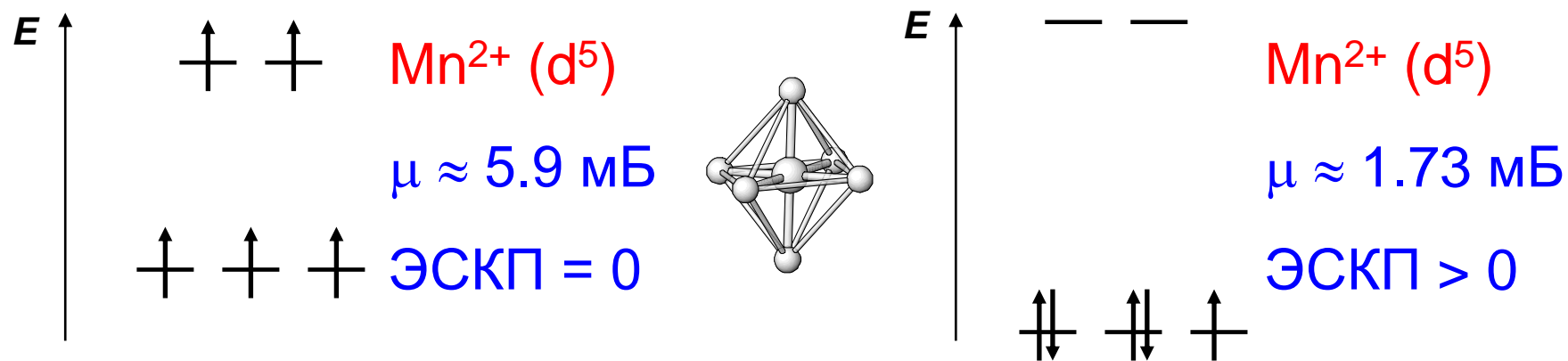
3. Известны тетраэдрические комплексы



Комплексы Mn(II)

4. Октаэдрические комплексы Mn(II)

высокоспиновые, неокрашенные



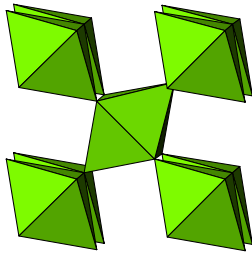
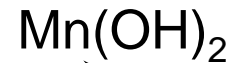
ТЕМНО-СИНИЙ, НИЗКОСПИНОВЫЙ

Оксиды Mn

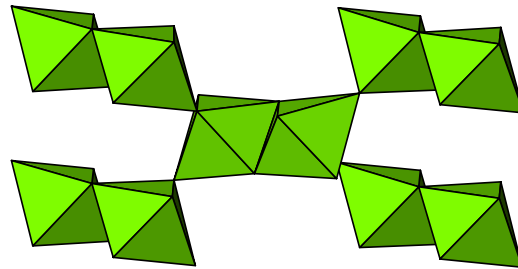


кислотный

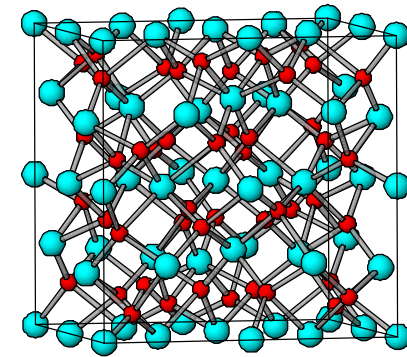
основный



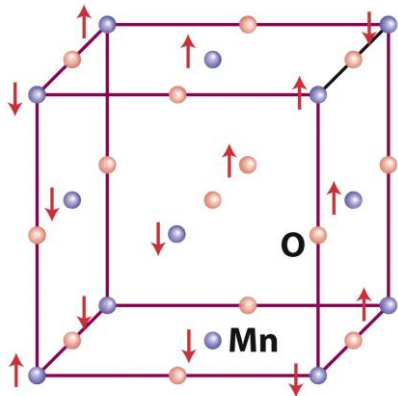
α -MnO₂ пиролюзит



γ -MnO₂ рамсделлит

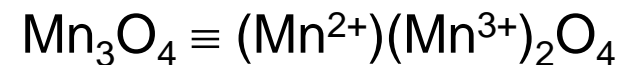
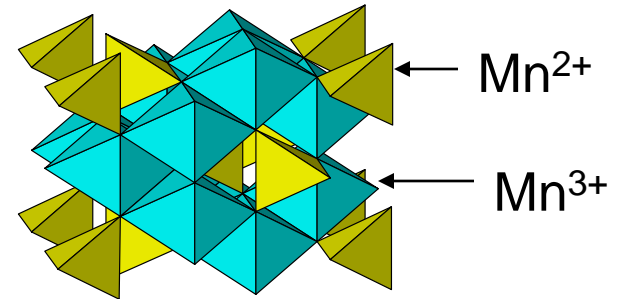


Mn₂O₃

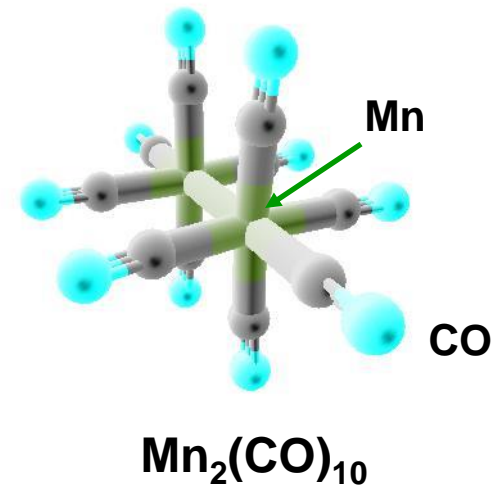
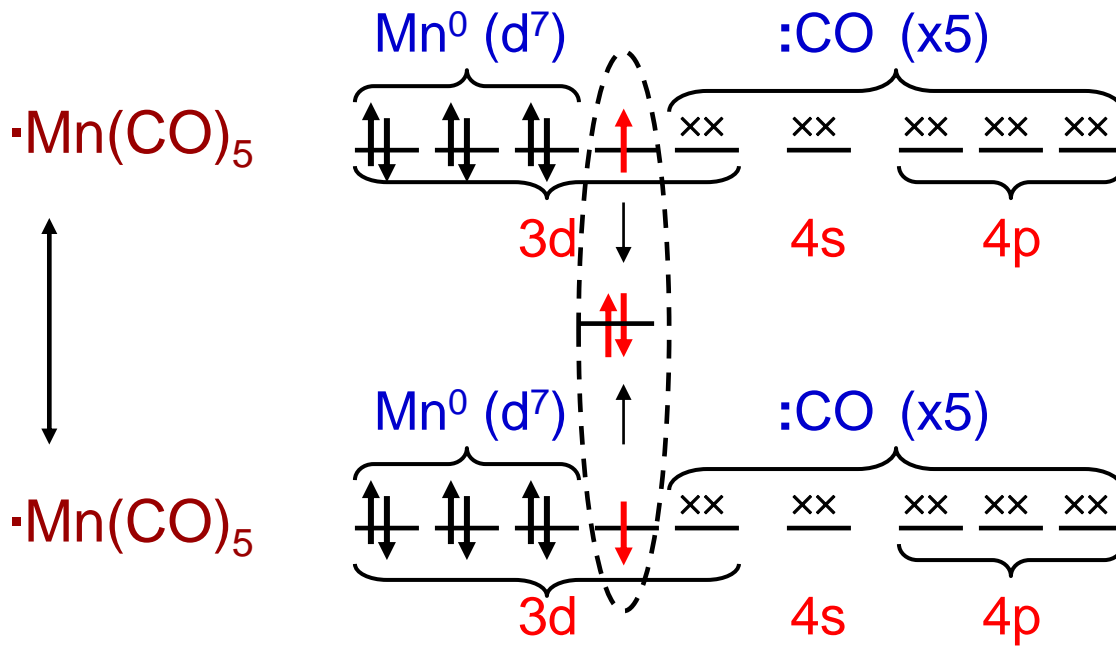
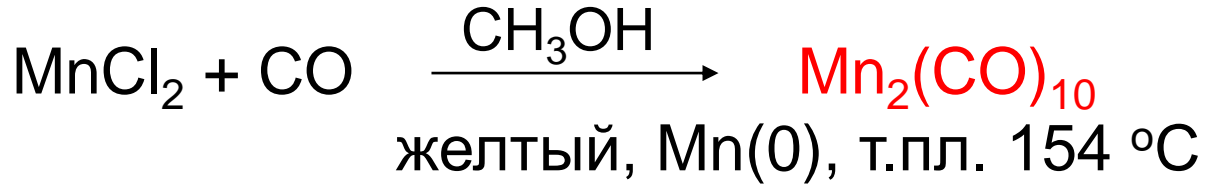


MnO:

Антиферромагнитное
упорядочение

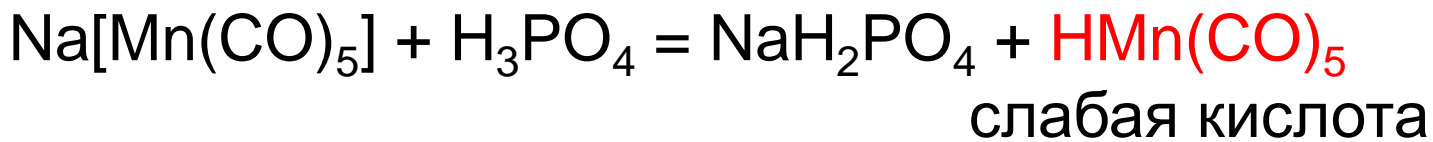


Карбонилы Mn

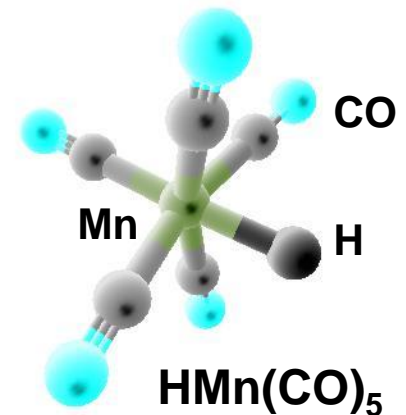


Карбонилы Mn

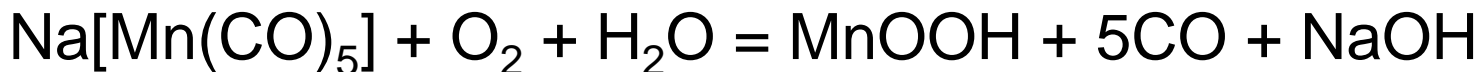
Карбонилаты



Галогенкарбонилы

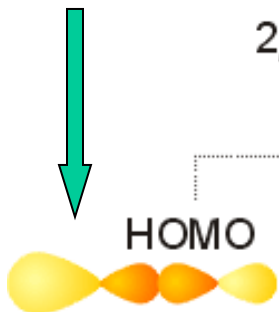


Все карбонильные соединения Mn легко окисляются во влажном воздухе

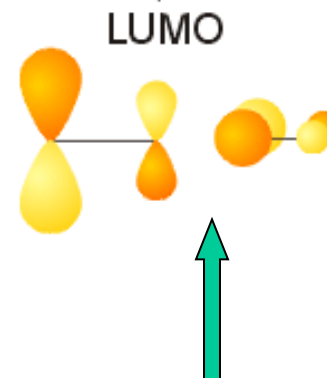
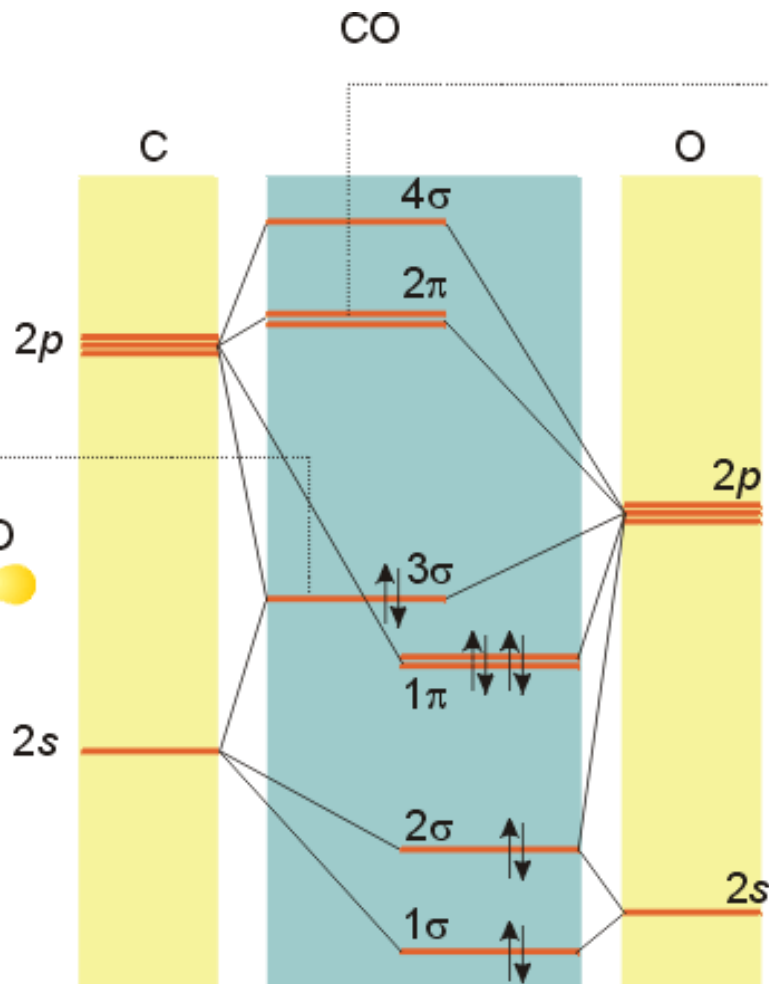


CO как лиганд в карбонилах

передает
электронную
плотность на
d—орбитали
металла



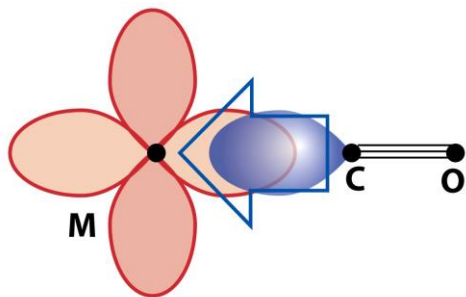
σ-донор



принимают
электронную
плотность с
d—орбиталей
металла

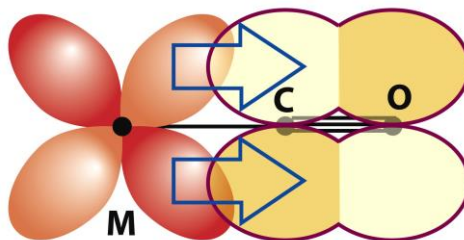
π-акцептор

Образование карбонил



15

Structure 21-15
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, L.L. Overton, J.P.ourke, M.T. Weale, and F.A. Armstrong



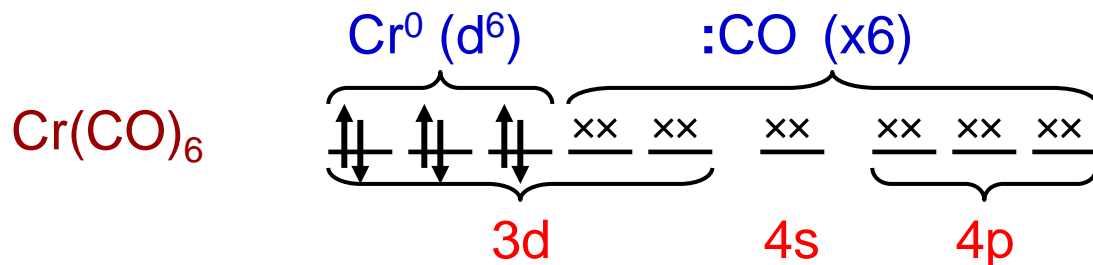
16

Structure 21-16
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D.F. Shriver, P.W. Atkins, L.L. Overton, J.P.ourke, M.T. Weale, and F.A. Armstrong

$$\angle(\text{M}-\text{C}\equiv\text{O}) = 180^\circ$$

Правило 18 электронов:

в карбонилах переходный металл стремится приобрести **18-электронную** конфигурацию



Cr	6 e
6(CO)	12 e
Σ	18 e

Карбонилы металлов

Моноядерные карбонилы

$V(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, $Mo(CO)_6$, $W(CO)_6$, $Fe(CO)_5$, $Ru(CO)_5$,
 $Os(CO)_5$, $Ni(CO)_4$

Биядерные карбонилы

$Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, $Fe_2(CO)_9$, $Ru_2(CO)_9$, $Os_2(CO)_9$,
 $Co_2(CO)_8$

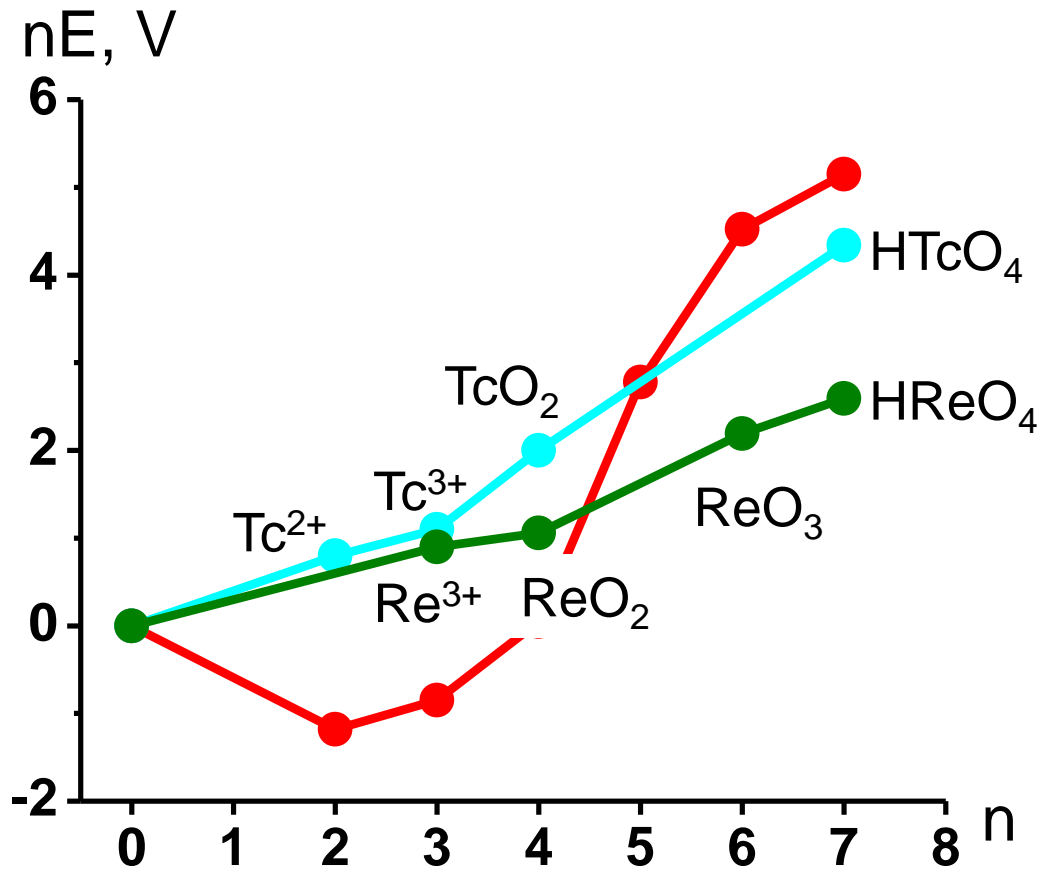
Многоядерные карбонилы

$Fe_3(CO)_{12}$, $Ru_3(CO)_{12}$, $Co_4(CO)_{12}$, $Rh_4(CO)_{12}$, $Ir_4(CO)_{12}$,
 $[Pt(CO)_2]_n$

Правило 18 электронов !

(правило Сиджвика)

Диаграмма Фроста для Tc, Re при pH=0



Соединения Tc, Re(VII)

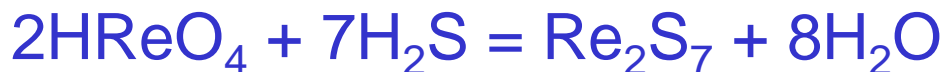
1. Tc_2O_7 (т.пл. 120 °С, т.кип. 311 °С)

Re_2O_7 (т.пл. 301 °С, т.кип. 362 °С)

летучие вещества желтого цвета, ангидриды кислот

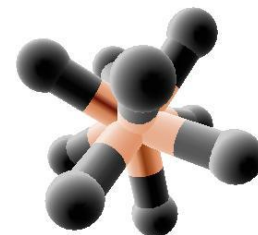


2. $HTcO_4$ и $HReO_4$ кислоты средней силы, не окислители



3. Соли – пертехнетаты и перренаты – устойчивы

$KReO_4$: т.пл. 555 °С, т.кип. 1370 °С



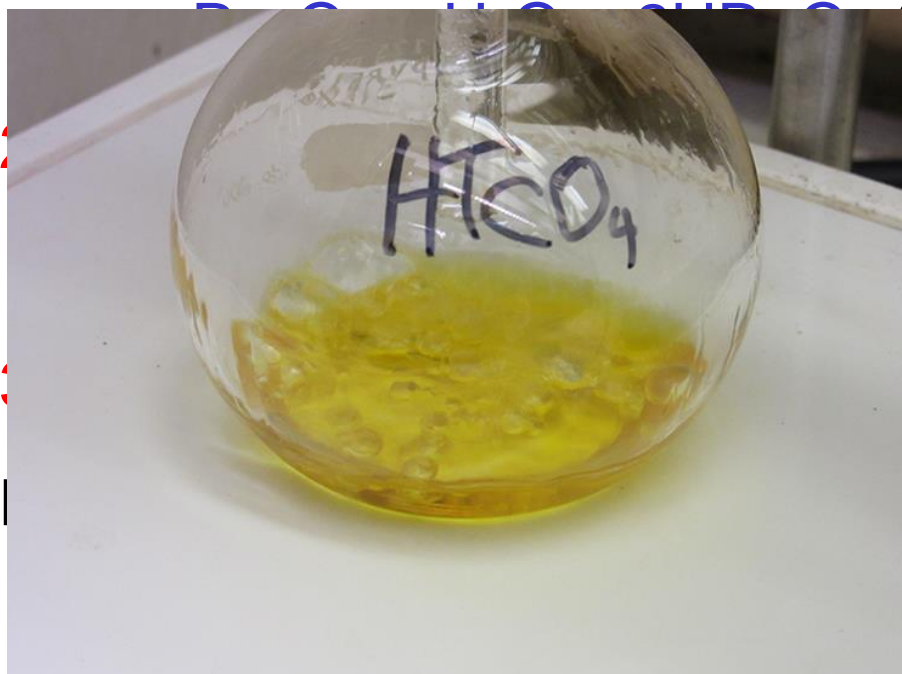
$[ReH_9]^{2-}$

Соединения Tc, Re(VII)

1. Tc_2O_7 (т.пл. 120 °С, т.кип. 311 °С)

Re_2O_7 (т.пл. 301 °С, т.кип. 362 °С)

летучие вещества желтого цвета, ангидриды кислот

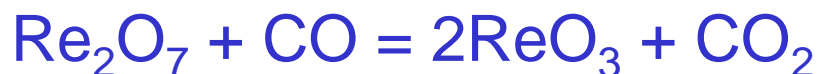
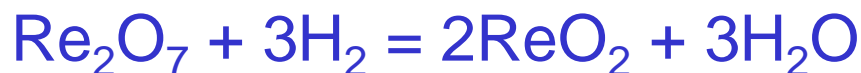


Соединения Tc, Re(VII)

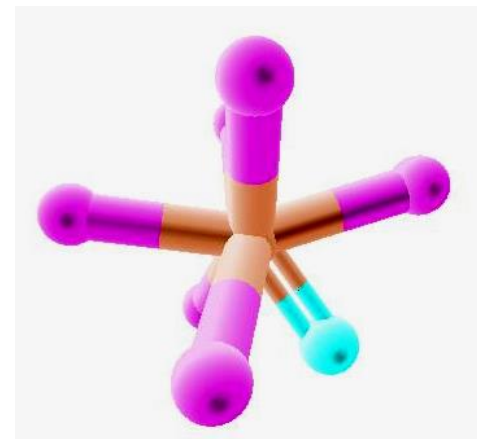
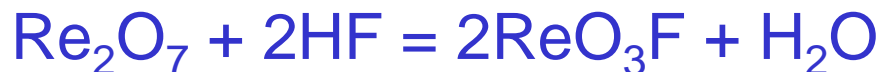
4. $E(\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2) = 0.51 \text{ В}$; $E(\text{ReO}_4^-/\text{Re}^{3+}) = 0.42 \text{ В}$;

$E(\text{ReO}_4^-/\text{Re}) = 0.37 \text{ В}$

5. Восстанавливаются при нагревании



6. Известны оксогалогениды



$[\text{ReOCl}_6]^-$

7. Отличие Tc(VII) от Re(VII): только ReF_7 существует

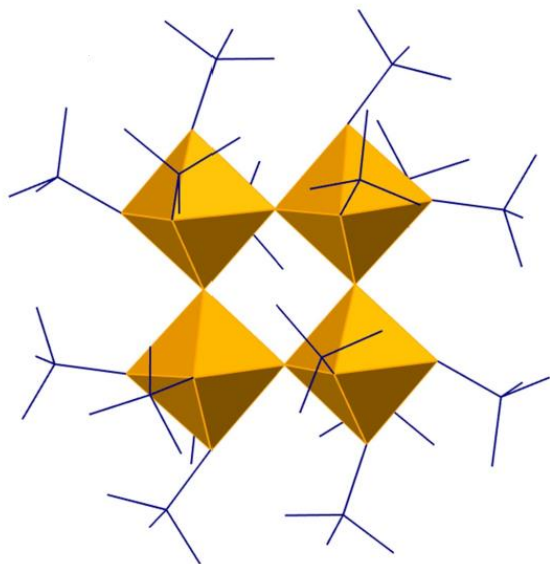
Восстановление Tc(VII)

8. $E(\text{TcO}_4^-/\text{TcO}_2) = 0.7 \text{ V}$; $E(\text{TcO}_4^-/\text{Tc}) = 0.6 \text{ V}$

При концентрировании растворов HTcO_4 :



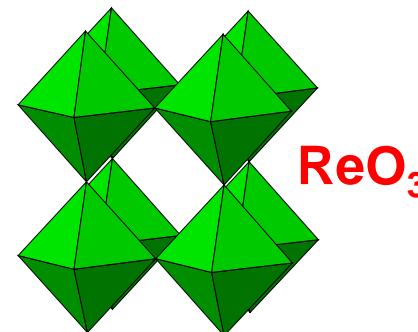
темно-красный



$[\text{H}_7\text{O}_3][\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]$
Более сильная
кислота, чем HTcO_4

Соединения Тс, Re(VI)

1. ReO_3 – красное вещество, металл; TcO_3 неизвестен



2. Ренаты(VI) получают окислением ReO_2



3. Известны TcF_6 , ReF_6



4. Гидролиз



Соединения Tc, Re(V)

1. Известны галогениды (V) TcF_5 , ReF_5 , $ReCl_5$ и $ReBr_5$



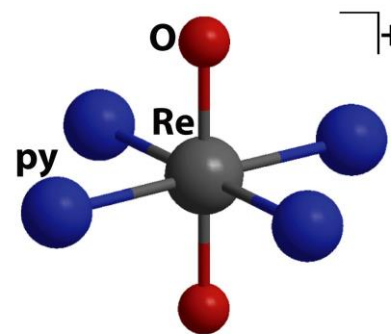
2. Re_2O_5 , неустойчив:



3. Известны ренаты(V)



4. Для Re(V) известны устойчивые комплексы



Structure 18-8
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by G. F. Shriver, F. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

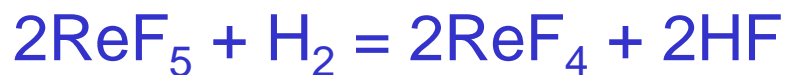
Соединения Tc, Re(IV)

1. TcO_2 и ReO_2 : черные, структура, производная от рутила, не растворяются в воде, щелочах, кислотах

2. TcO_2 , ReO_2 окисляются до M(VII) даже в кислой среде



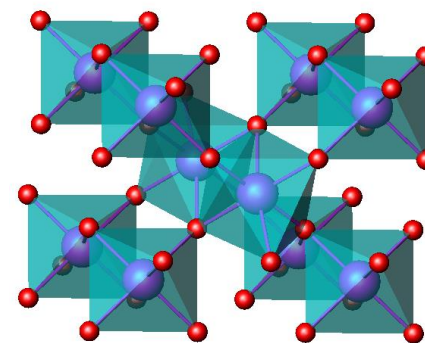
3. Известны галогениды TcF_4 , $TcCl_4$, ReF_4 , $ReCl_4$, $ReBr_4$, ReI_4



4. Галогениды гигроскопичны



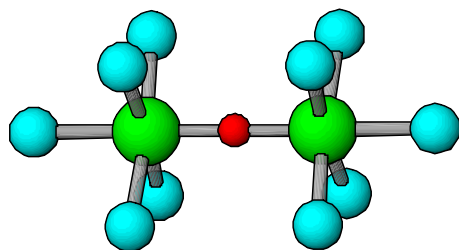
необратимый процесс



ReO_2

Соединения Tc, Re(IV)

5. Образуют полиядерные оксогалогенокомплексы



6. Сульфиды TcS_2 , ReS_2 термически устойчивы

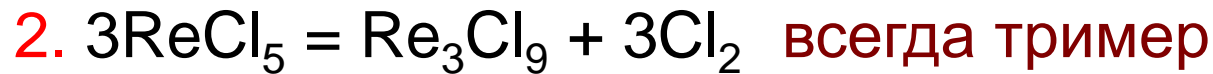
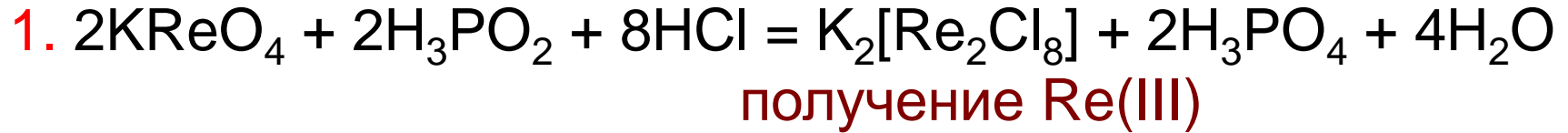


Рениит,
 ReS_2



Единственное
месторождение на
Курилах

Соединения Tc, Re(III)

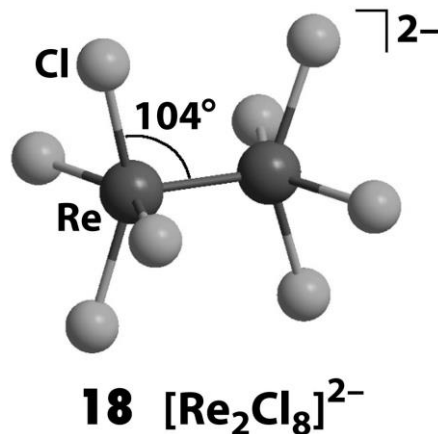


Изомеры: $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$ (синий)

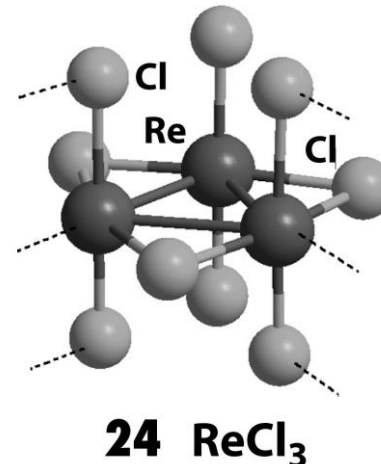
$\text{K}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$ (красный)

Связи: четверная Re–Re 224 пм

двойная Re–Re 248 пм



Structure 18-18
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong



Structure 18-24
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. F. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

Соединения Тс, Re(III)

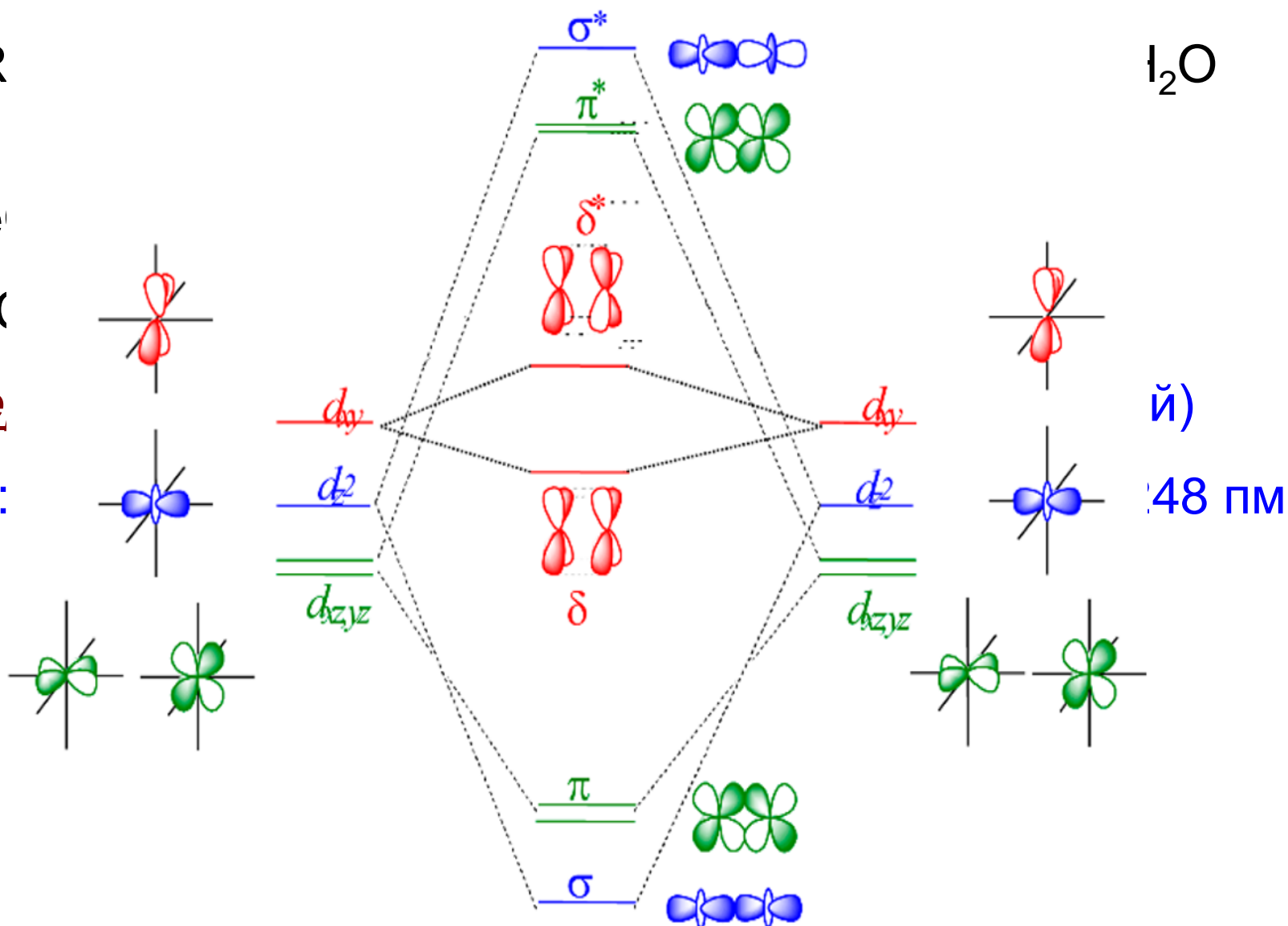
1. 2KR

2. 3ReI

3. Re₃(

Изоме

Связи:



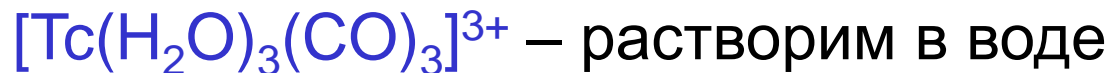
Соединения Tc, Re(III)

4. Соединения Tc, Re(III) часто содержат связь M–M, обычно – повышенной кратности

5. Кратность связи сохраняется в реакциях замещения



6. Известны моноядерные соединения Tc, Re(III) с π -акцепторными лигандами

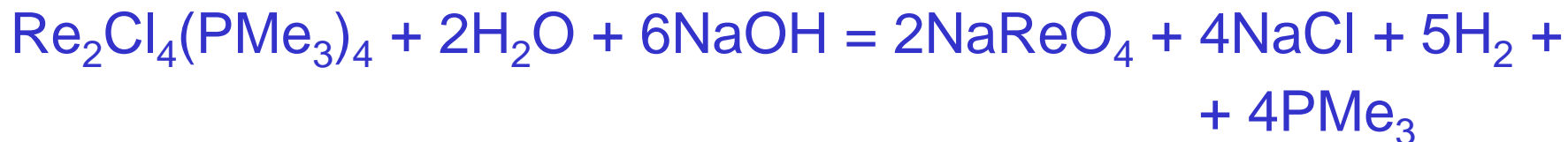


Низшие с.о. Tc, Re

1. Известны соединения Tc, Re(II)

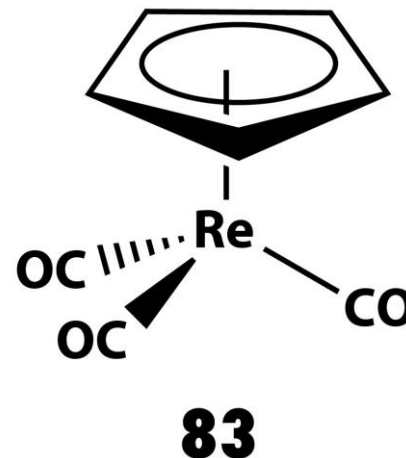
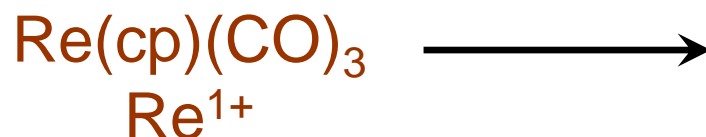


2. Не существуют в водных растворах, легко окисляются

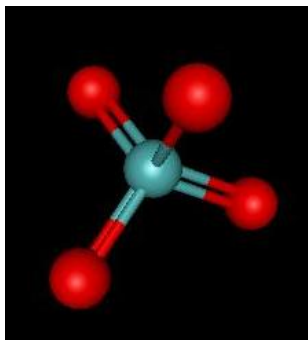


3. Галогениды Tc, Re(II) неизвестны

4. Известны карбонилы и их производные



Сравнение свойств в группе

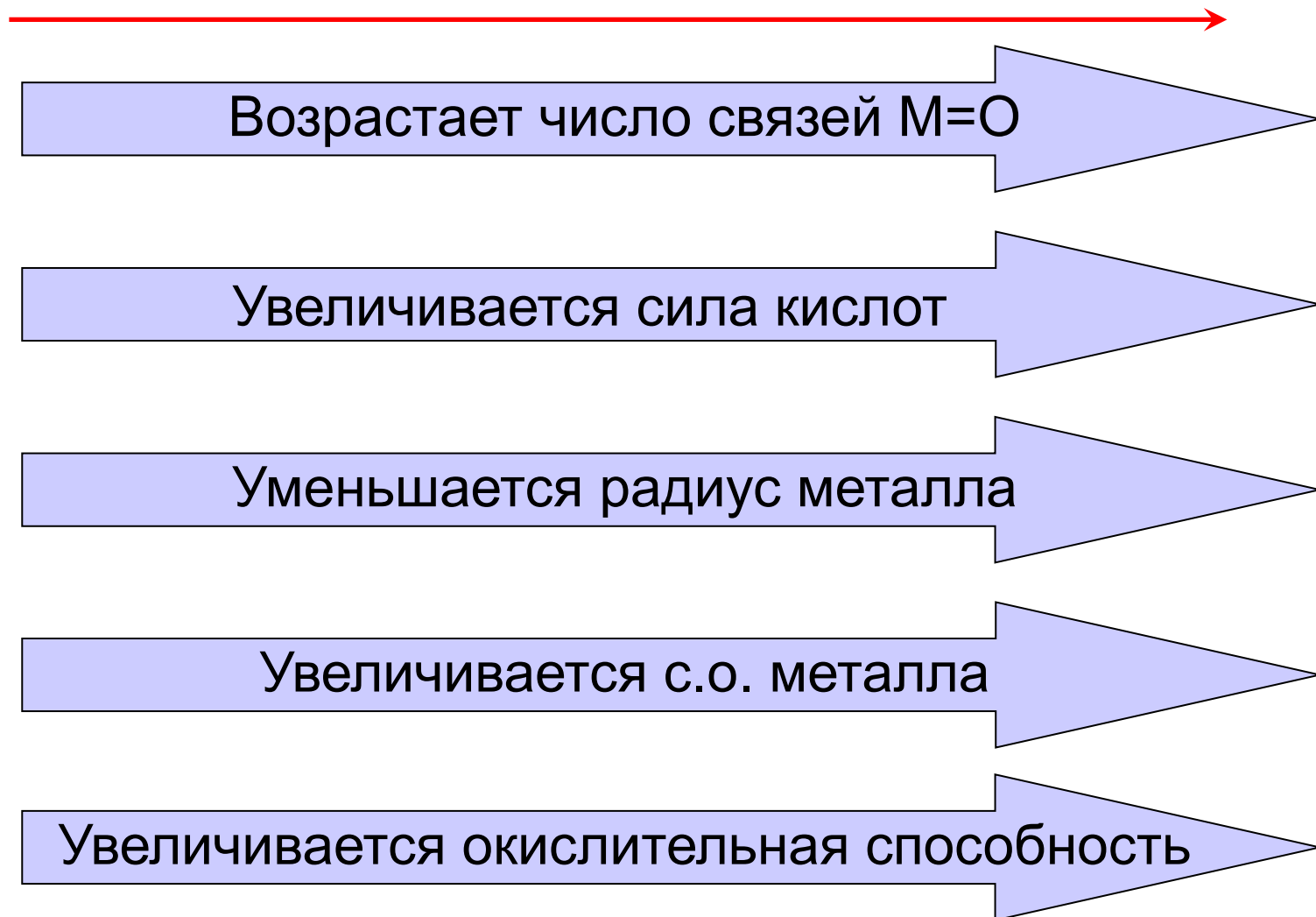
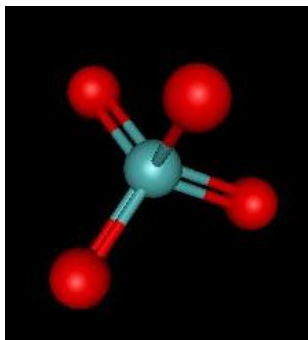


Увеличивается радиус металла

Уменьшается сила кислот

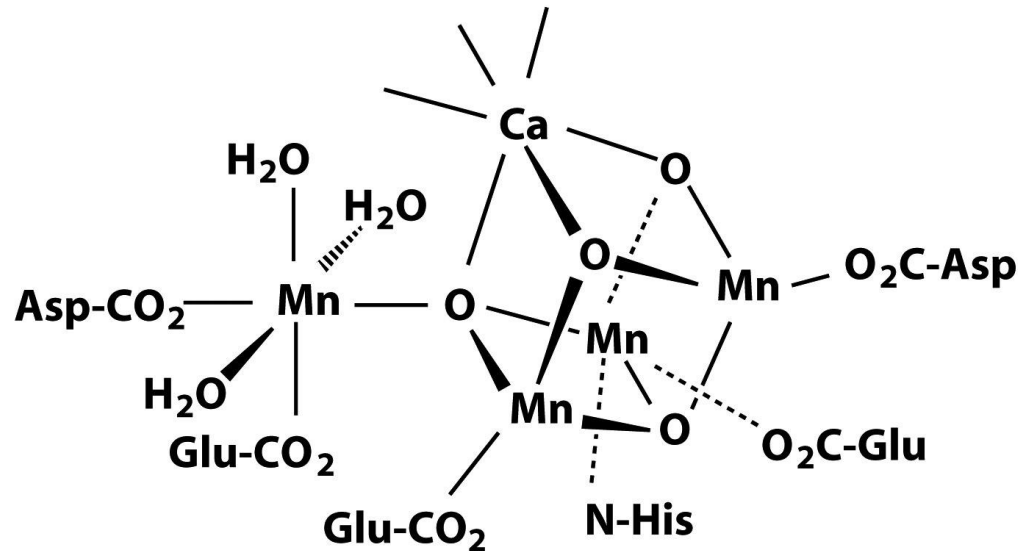
Уменьшается окислительная способность

Сравнение свойств в периоде

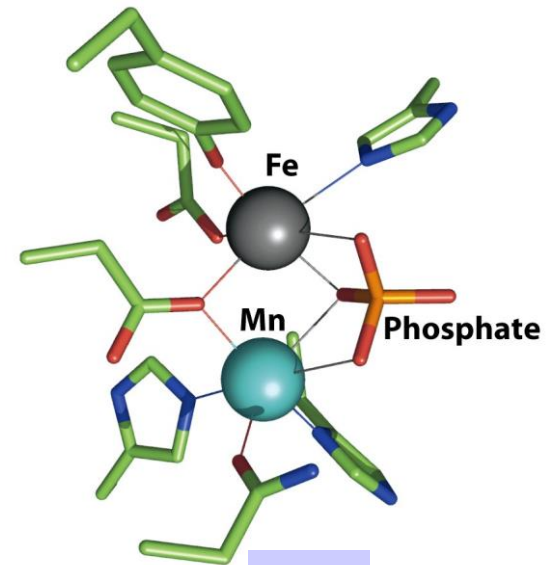


Биологическая роль Mn

1. Mn – биогенный элемент
2. В хлорофилле ($Mn^{4+}/Mn^{3+}/Mn^{2+}$) как катализатор выделения O_2
3. В фосфатазе (Fe^{3+}/Mn^{2+}) для расщепления эфиров фосфорной кислоты в растениях



2



3

Основные тенденции в 7 группе

1. Свойства **Mn** отличаются от свойств **Tc** и **Re**, которые похожи между собой.
2. Вниз по группе увеличивается устойчивость высших с.о., уменьшается устойчивость низших с.о., соединения **Tc(III)** и **Re(III)** стабилизированы кратными связями **M–M**.
3. **Mn** в высших с.о. проявляет свойства окислителя, в кислой среде – сильного, **Tc** и **Re** в низших с.о. проявляют восстановительную активность.
4. **Mn(OH)₂** – основание средней силы, **HMO₄** – типичные кислоты, вниз по группе сила кислот уменьшается.
5. Вниз по группе и с уменьшением с.о. увеличивается устойчивость комплексов с донорными атомами **Cl, N, S, P**, уменьшается устойчивость *оксо*- и *фторо*-комплексов.