

Элементы 7й группы

Лекции 9-10

Элементы 7 группы

3	4	5	6	7	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
C.O.	2,3,4,(5),6,7	(2),3,4,5,(6),7	(2),3,4,5,6,7

Свойства металлов 7 группы

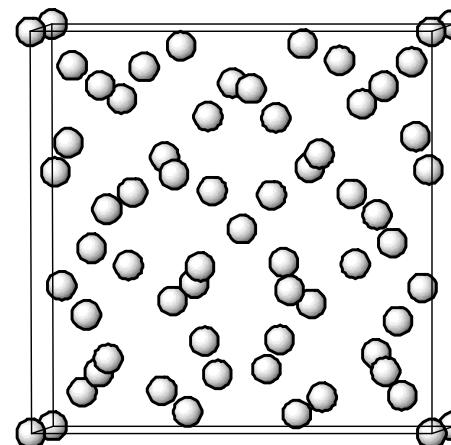
	Т.пл., °C	Т.кип., °C	d, г/см ³	крист. структура	E^0 (M ⁿ⁺ /M ⁰), В
Mn	1245	2080	7.43	α -Mn	-1.18 (n = 2)
Tc	2200	4600	11.49	ГПУ	+0.4 (n = 2)
Re	3180	5900	21.03	ГПУ	+0.3 (n = 3)

α -Mn
 β -Mn
 γ -Mn
 δ -Mn

↓ ↓

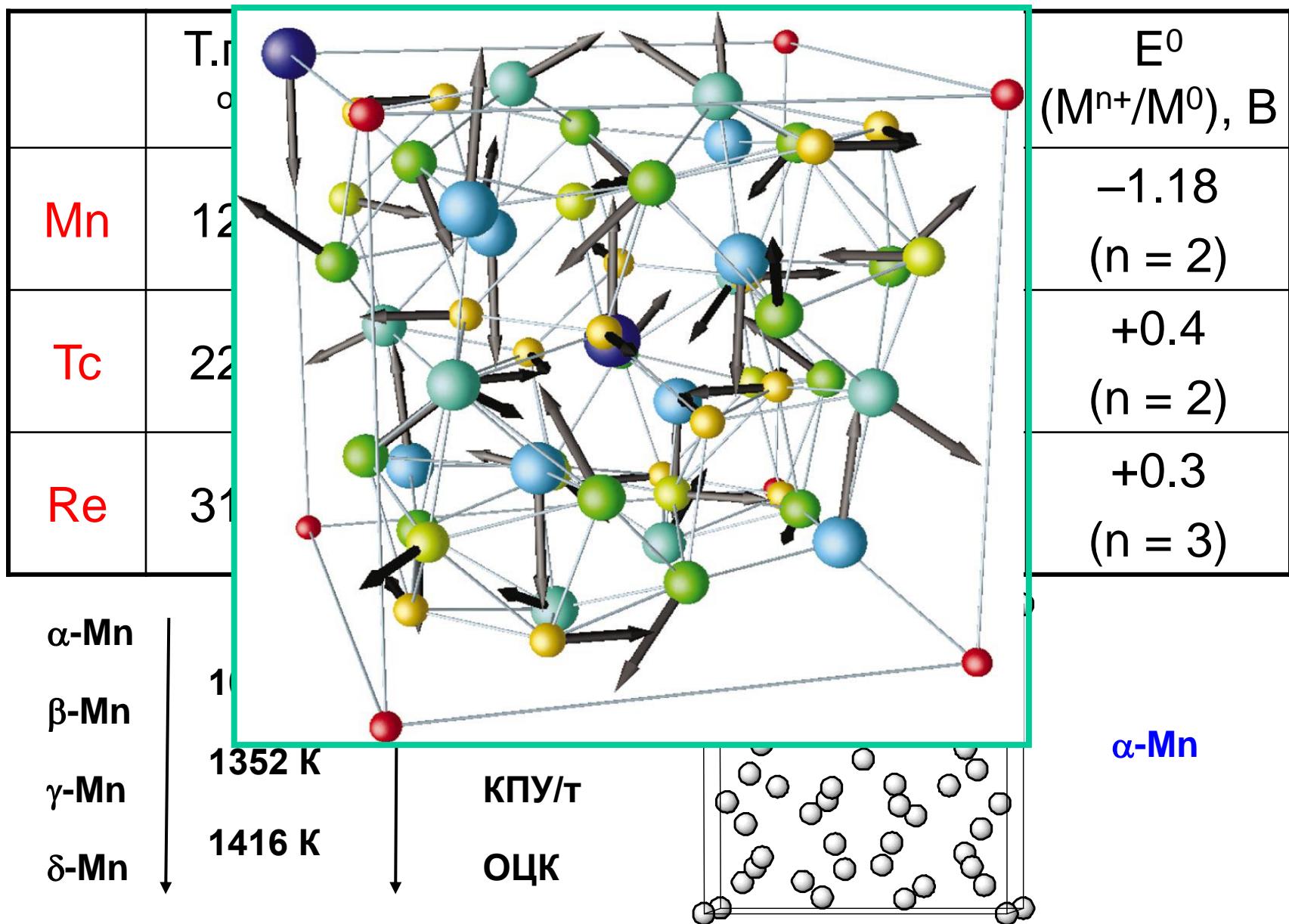
1000 К
 1352 К
 1416 К

α -Mn
 КПУ
 КПУ/Т
 ОЦК



α -Mn

Свойства металлов 7 группы



Химические свойства Mn

1. Высокая реакционная способность



2. Растворяется в кислотах



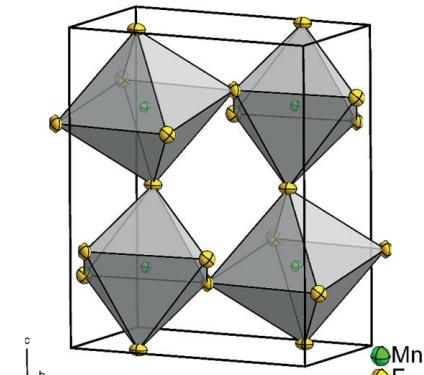
3. Пассивируется HNO_3 (конц)

4. Не реагирует с щелочами

5. Не реагирует с H_2 , не образует гидридов

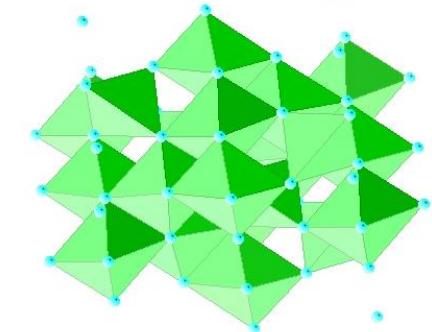
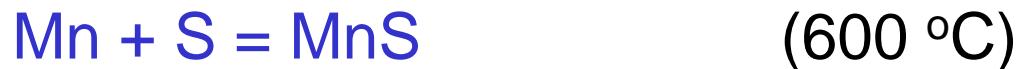
Химические свойства Mn

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

Химические свойства Mn

8. Реагирует с углеродом, образуя карбиды



9. Легко образует сплавы и интерметаллиды

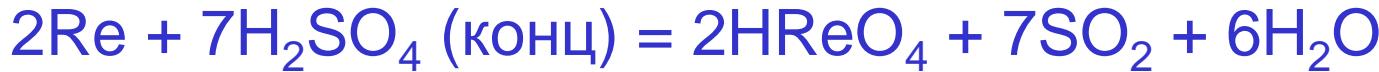
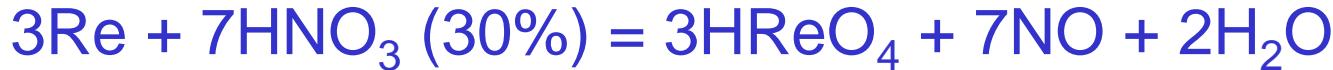


10. Растворяется с образованием комплексов



Химические свойства Tc, Re

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях
2. Не растворяются в щелочах
3. Растворяются в кислотах-окислителях



4. Растворяются на холodu в H_2O_2



5. Окисляются в расплавах щелочей



Химические свойства Tc, Re

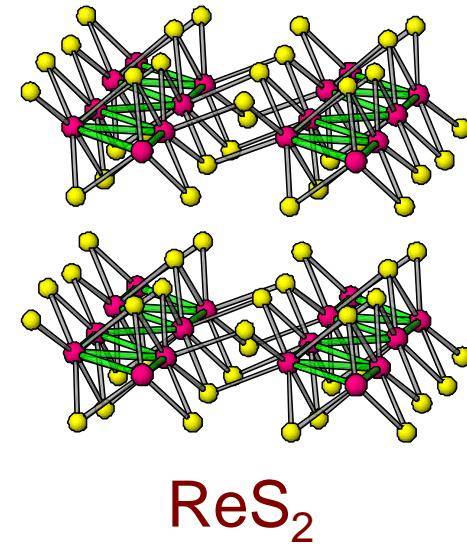
6. Tc, Re реагируют со многими неметаллами



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

браунит 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:

пиролюзит

родохрозит

браунит (Mn₃Fe₂SiO₆)

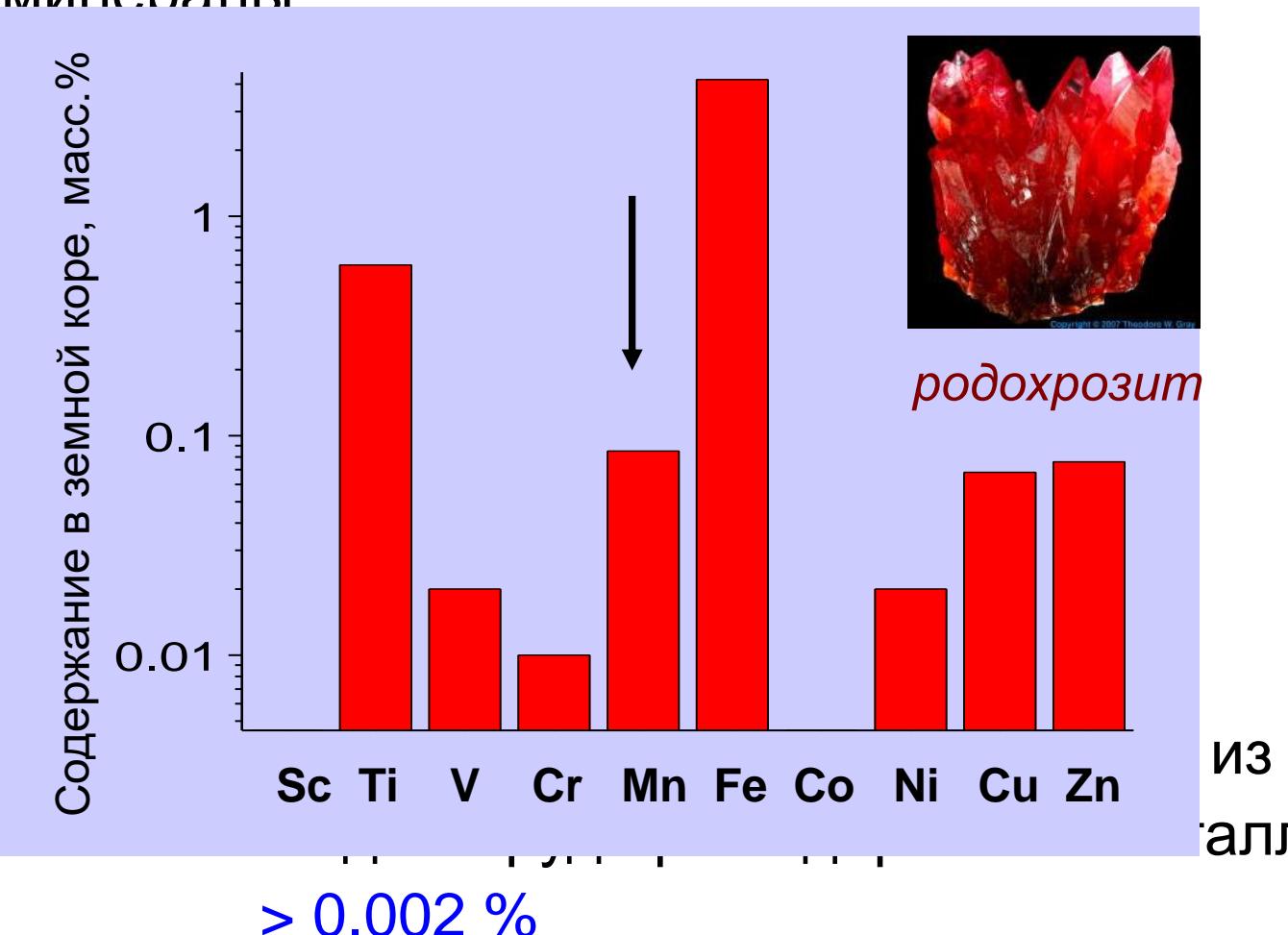
манганит (MnO₂)

гаусманит

Технеций

Рений – редкоземельный элемент

мolibден



из
алла

Нахождение в природе

Марганец

основные

пиролюзиты

родохрозиты

брауниты

манганиниты

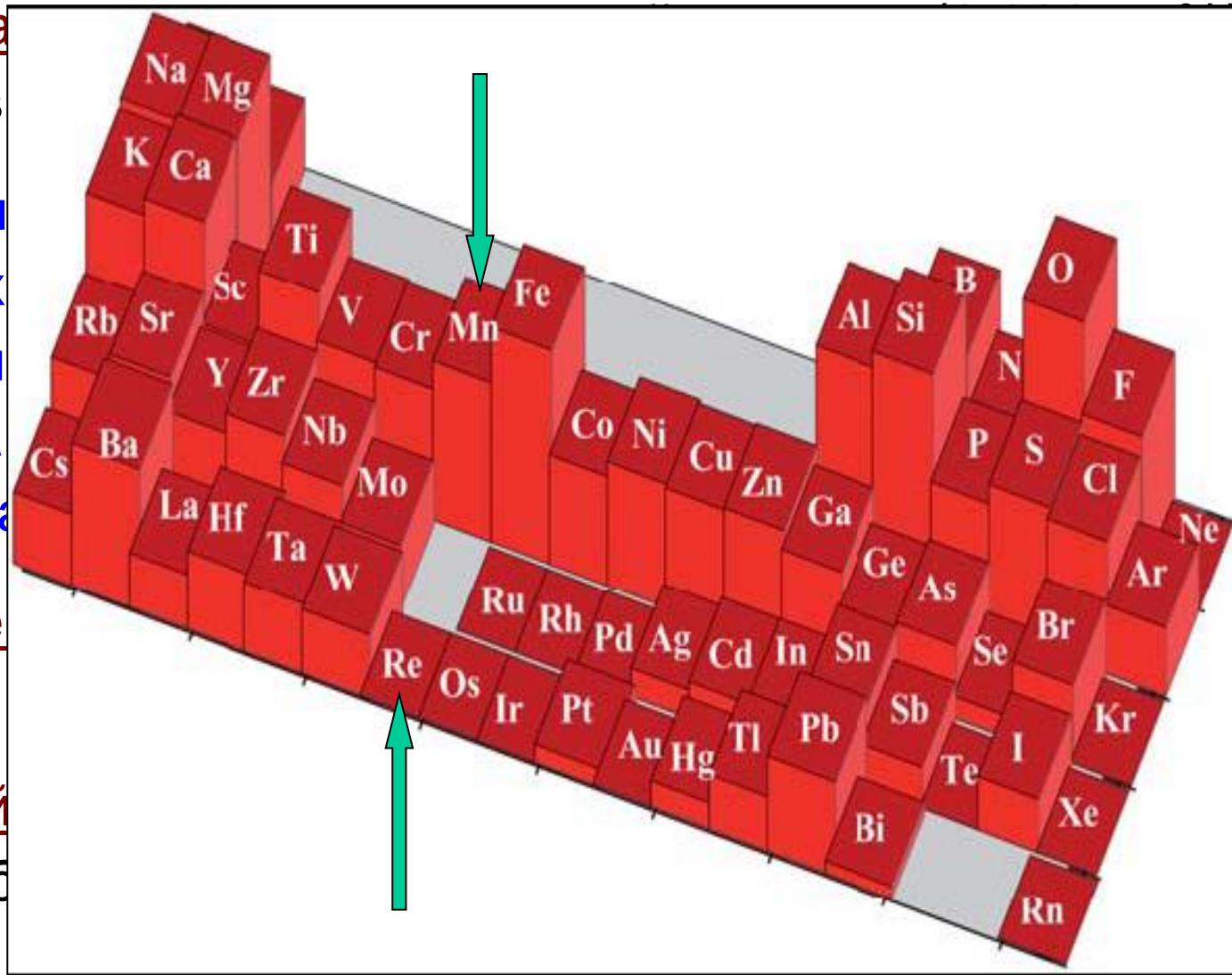
гаусманситы

Технеций

Рений

молибдениты

из алла



Получение Mn

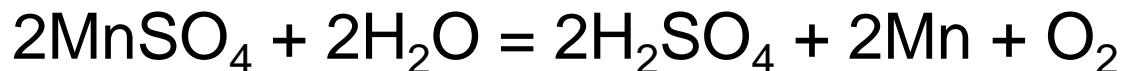
Основные процессы получения Mn:



>30% Mn



Очистка:



(электролиз раствора (электровыщелачивание))



Получение Tc, Re

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

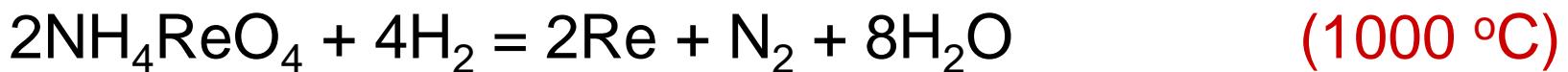
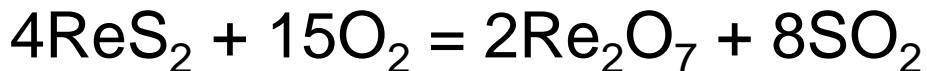
Самые устойчивые изотопы

^{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 O.	Gruppe I.	Gruppe II.	Gruppe III.	Gruppe IV.	Gruppe V.	Gruppe VI.	Gruppe VII.	Gruppe VIII.
		H ₁						
2. He ₄ ₂	Li ₇ ₃	Be ₉ ₄	B ₁₁ ₅	C ₁₂ ₆	Ne ₁₄ ₇	O ₁₆ ₈	F ₁₉ ₉	
3. 20 Ne ₁₀	23 Na ₁₁	24 Mg ₁₂	27 Al ₁₃	28 Si ₁₄	31 P ₁₅	32 S ₁₆	35,5 Cl 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.	64 Cu ₂₉	65 Zn ₃₀	70 Ga ₃₁	72 Ge ₃₂	75 As ₃₃	79 Se ₃₄	80 Br ₃₅	
6. Kr ₈₂ ₃₆	Rb ₈₅ ₃₇	Sr ₈₇ ₃₈	Y ₈₉ ₃₉	Zr ₉₀ ₄₀	Nb ₉₄ ₄₁	Ta ₉₆ ₄₂	W ₁₀₀ ₄₃	Ru ₁₀₂ , Rh ₁₀₃ , Pd ₁₀₆ ₄₄ ₄₅ ₄₆
7.	108 Ag ₄₇	112 Cd ₄₈	114 In ₄₉	119 Sn ₅₀	122 Sb ₅₁	128 Te ₅₂	127 I 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
	197 Au ₇₉	201 Hg ₈₀	204 Tl ₈₁	207 Pb ₈₂	209 Bi ₈₃			
Em ₂₂₂ ₈₆		Ra ₂₂₆ ₈₈	Ac ₂₃₀ ₈₉	Th ₂₃₂ ₉₀	Pa ₂₃₅ ₉₁	U ₂₃₈ ₉₂		

РУССКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. МЕНДЕЛЕЕВЫЙ

6.		H	B	C	N	O	F		
2.	He	Li	Be	Al	Si	P	S	Cl	
3.	He	Na	Mg	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn
4.	Ar	K		Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
5.		Cu							Ru Rh Pd
6.	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		
7.		Ag	Cd	Jn	Sn	Sb	Te	J	
8.	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Jl	
9.									
10.		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	
11.		Tu	Yb	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os Jr Pt
12.	Ru	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	-	
		-	Ra	Ac	Th	Pa	U		
1.	R	R'O	RO	R'O'	RO'	R'O'	RO'	R'O'	RO'
2.						RH'	RH'	RH'	RH'

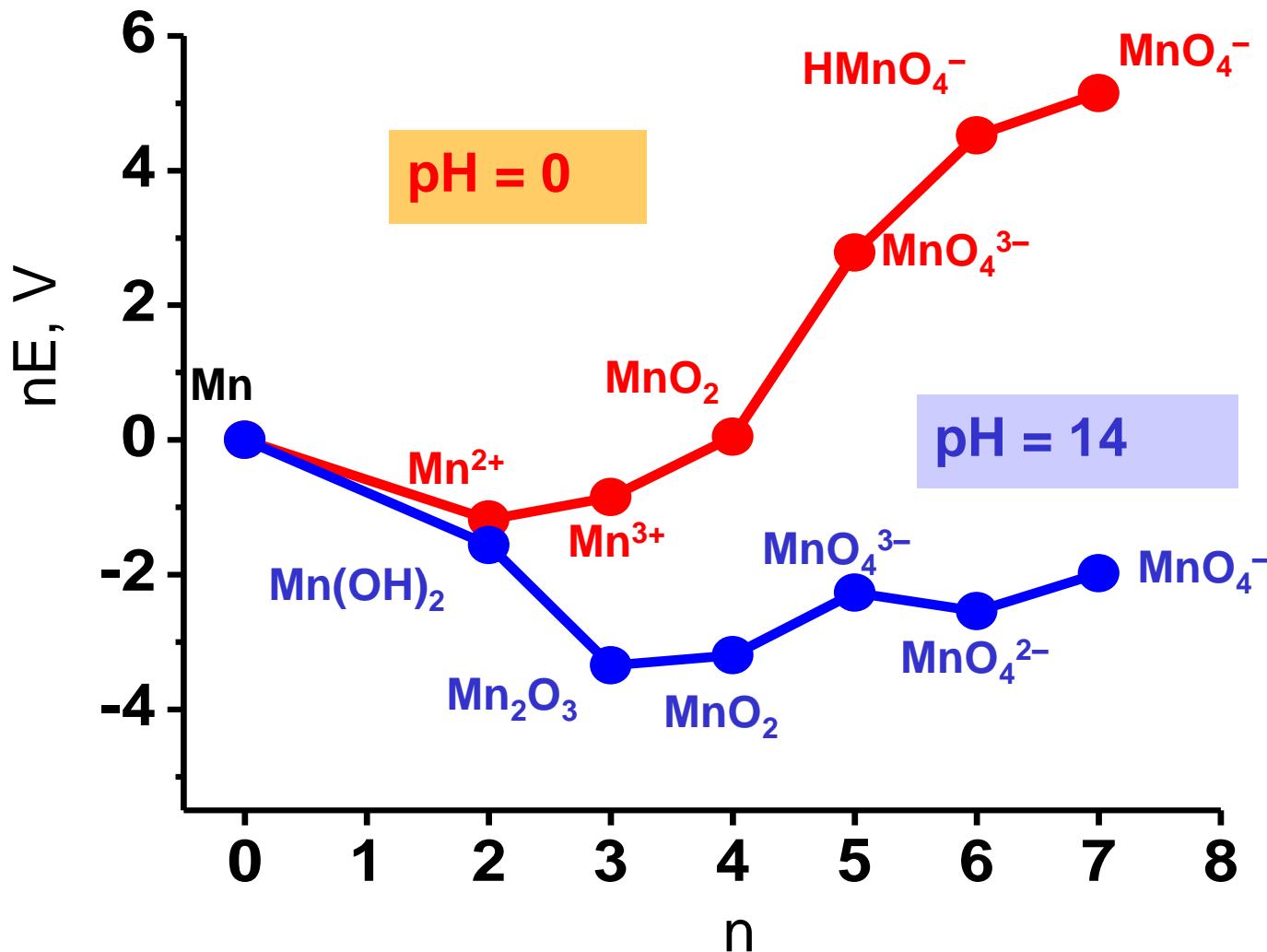
Применение металлов 7 группы

1. Mn – для инструментальных и конструкционных сталей высокой ударной стойкости
2. Mn – бронзы
3. Mn – электротехнические сплавы
4. Mn²⁺ – микродобавки к удобрениям
5. MnO₂ – в электрохимических элементах
6. KMnO₄ – промышленный окислитель
7. ⁹⁹Tc – в медицине для диагностики
8. Re – катализаторы в нефтехимической промышленности
9. Re – в электротехнике и измерительных приборах



Ферромарганец
Mn (12%)

Диаграмма Фроста для Mn

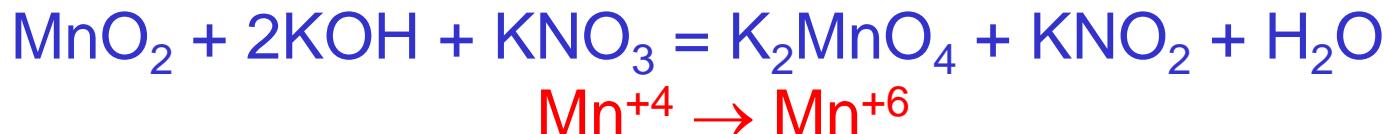


Red/Ox свойства Mn

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:

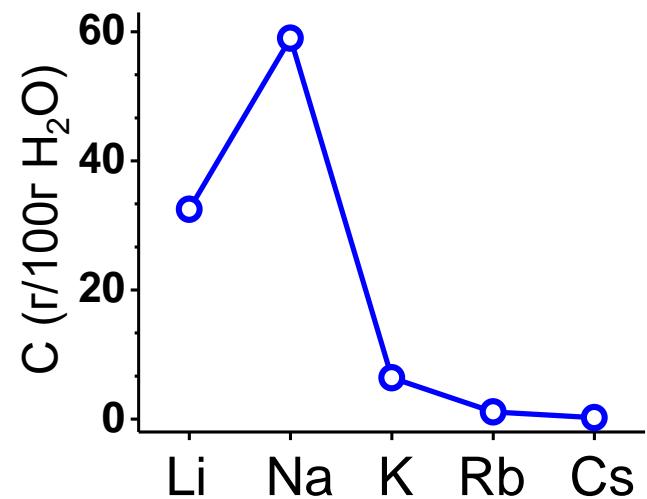


Сильная кислота, $C_{\max} = 20\%$



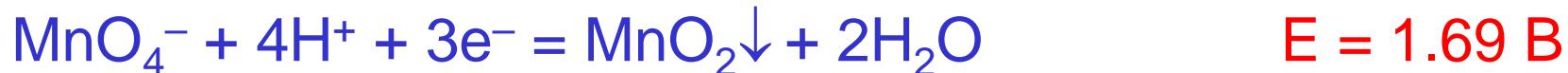
Ангидрид Mn_2O_7

Соли - перманганаты



Высшие степени окисления Mn

3. Окислитель (+7):



Но:



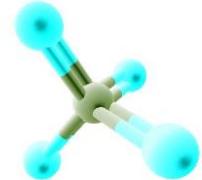
Высшие степени окисления Mn

4. Диспропорционирование манганата(VI):



Кислота H_2MnO_4 и оксид MnO_3 неизвестны

5. Окислитель (+6):



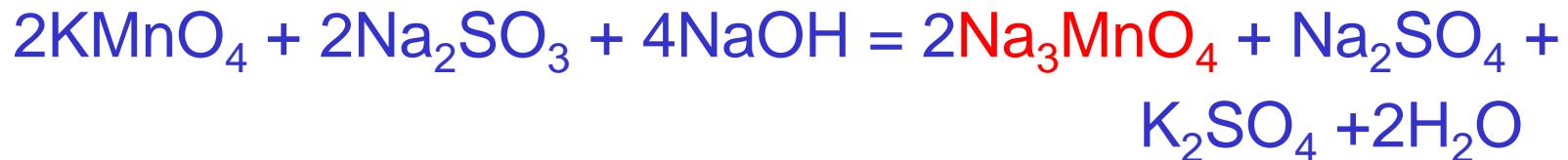
6. Манганаты(VI) изоморфны сульфатам и хроматам



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

Соединения Mn(V,IV)

1. Соединения Mn(V) неустойчивы, сильные окислители

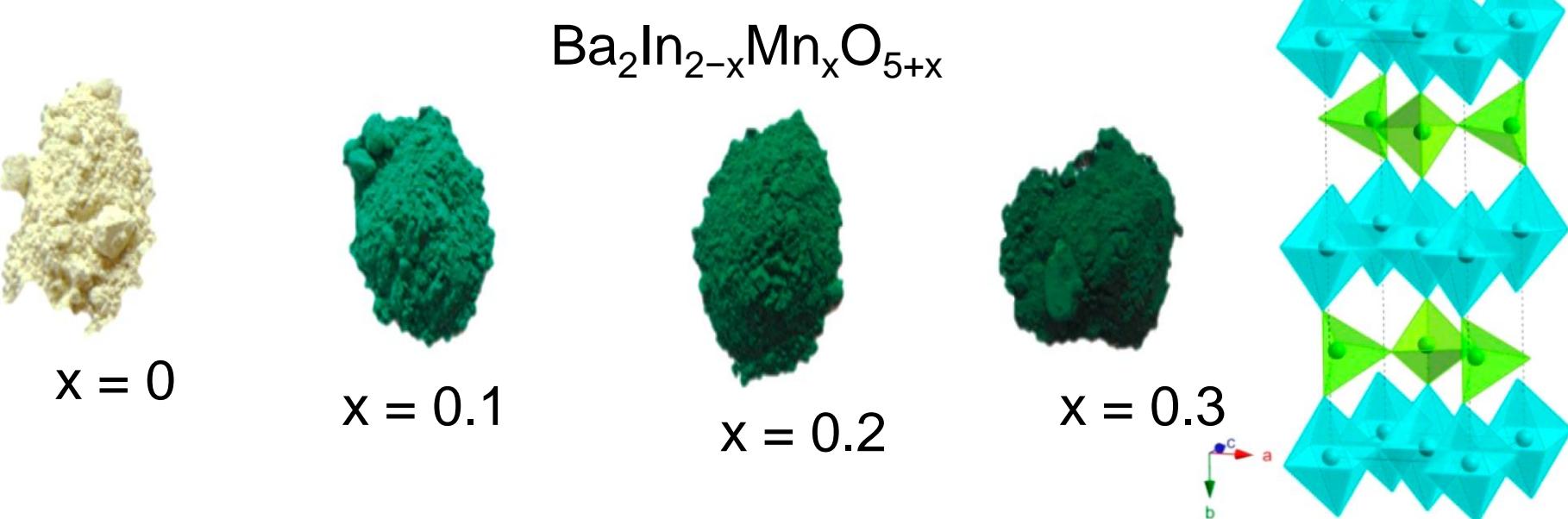


2. Соединения Mn(V) диспропорционируют
в кислой и щелочной среде



Соединения Mn(V,IV)

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

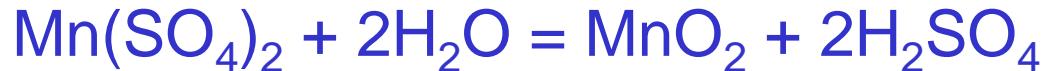


4. Соединения Mn(IV) слабые окислители



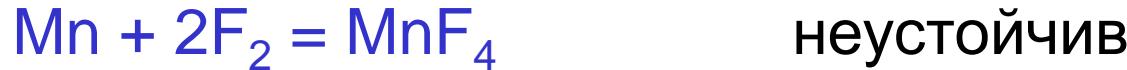
Соединения Mn(V,IV)

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

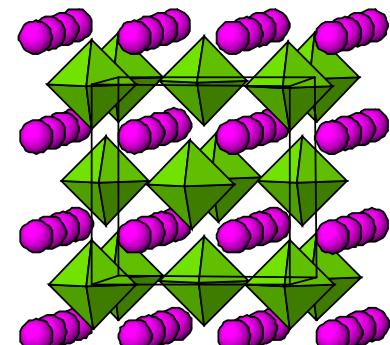


6. MnO_2 имеет структуру рутила

7. Известен фторид Mn(IV)

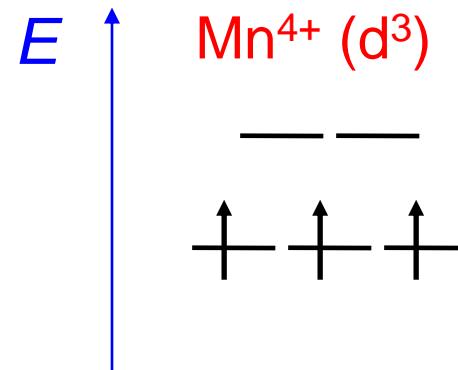
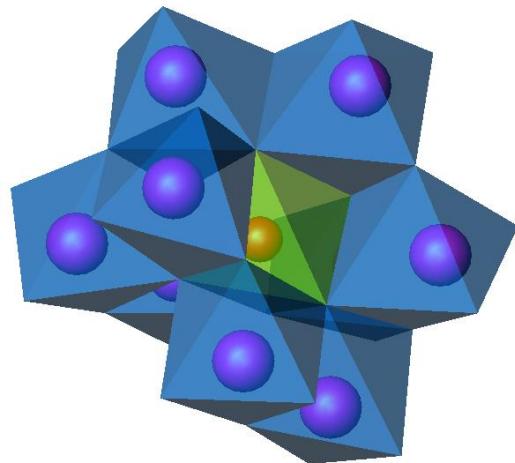
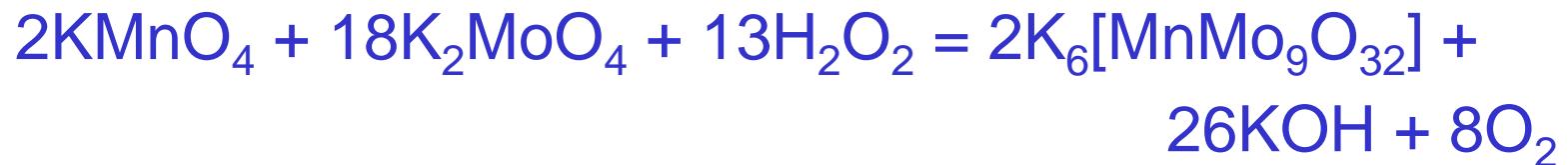


8. Известны комплексы Mn(IV),
самые устойчивые – фторидные



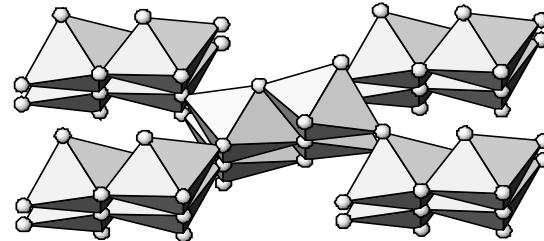
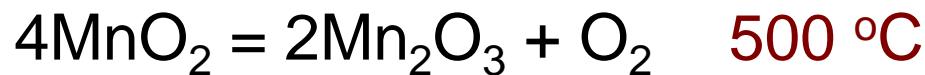
Соединения Mn(V,IV)

9. Mn(IV) (октаэдр, d³) стабилизируется в гетерополисоединениях



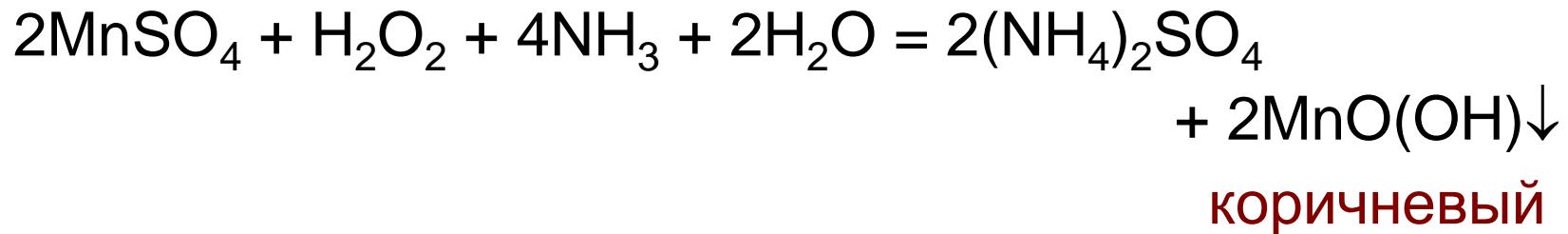
Соединения Mn(III)

1. Бинарные соединения:

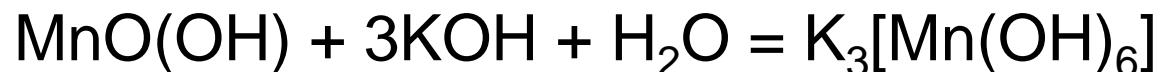


MnO(OH)

2. Гидроксид Mn(III)



Амфотерный гидроксид

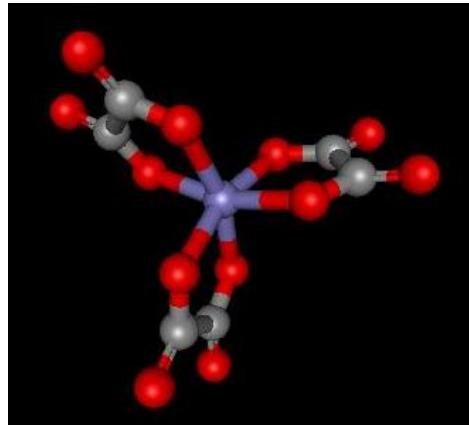


Комплексы Mn(III)

1. Стабилизация Mn(III) путем образования комплексов

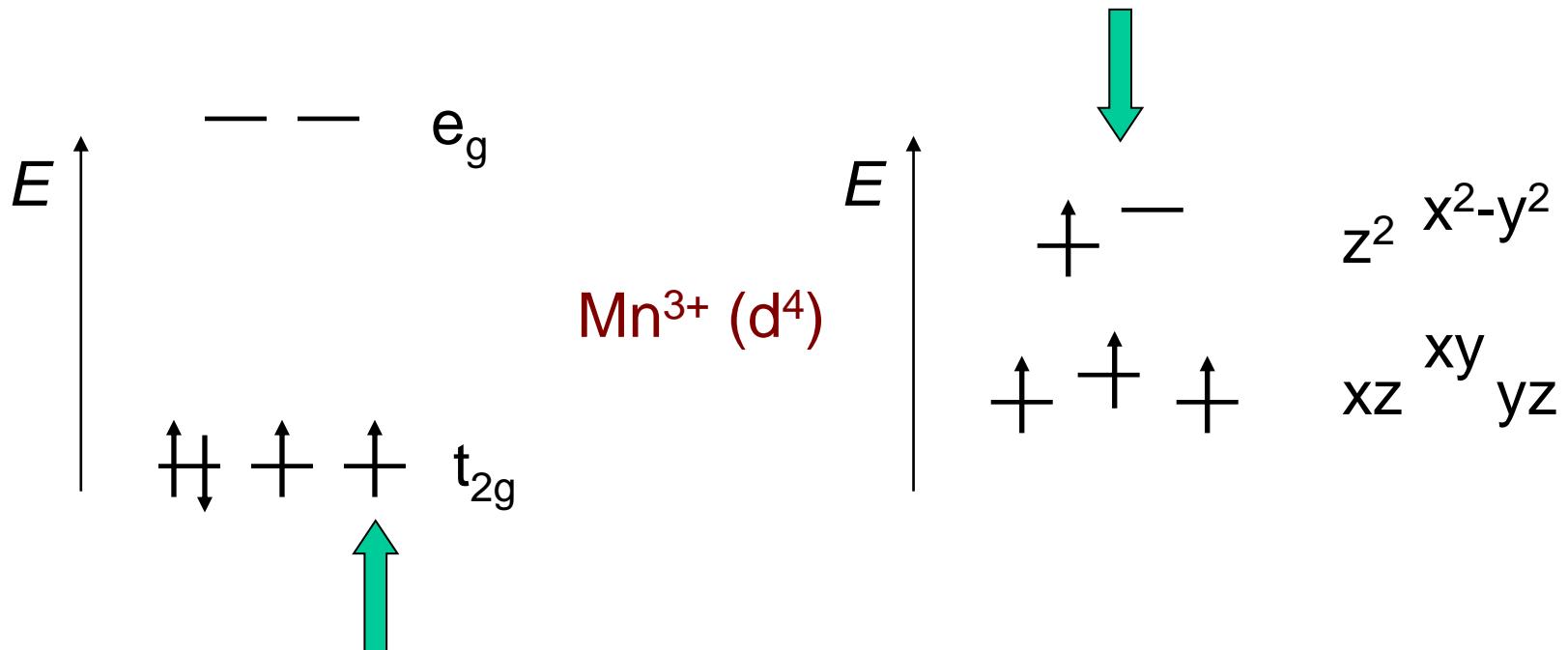


2. Более устойчивы хелатные комплексы

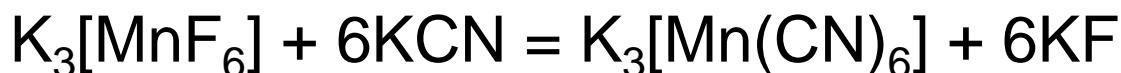
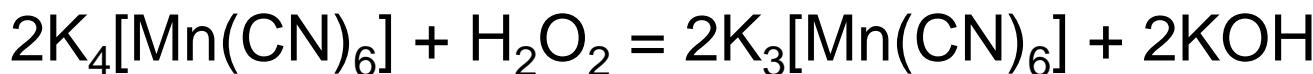


Комплексы Mn(III)

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



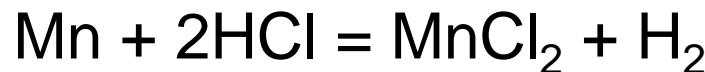
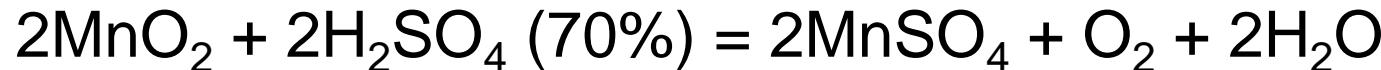
4. Известны низкоспиновые комплексы, $\mu \approx 2.8$ мБ



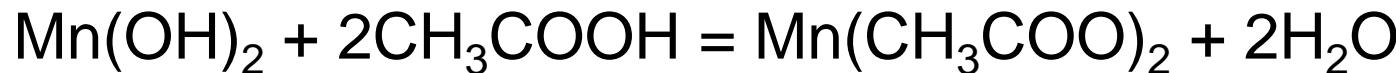
красный

Соединения Mn(II)

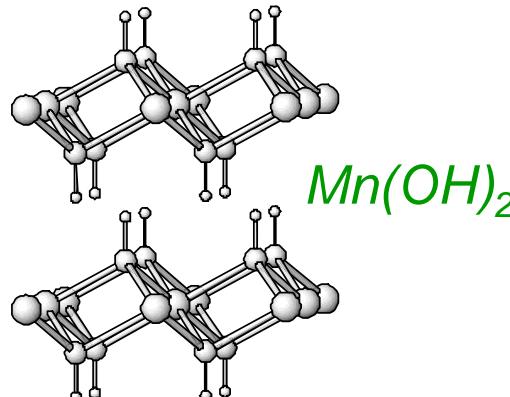
1. Получение:



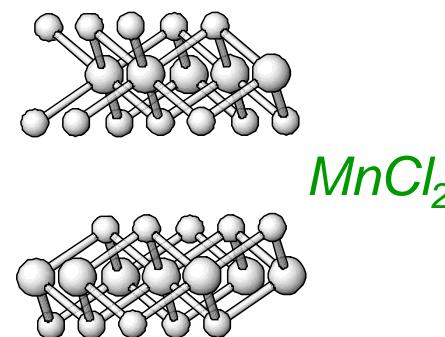
2. Гидроксид – сильное основание, $\text{pK}_b = 3.3$



разлагается при разбавлении



$\text{Mn}(\text{OH})_2$



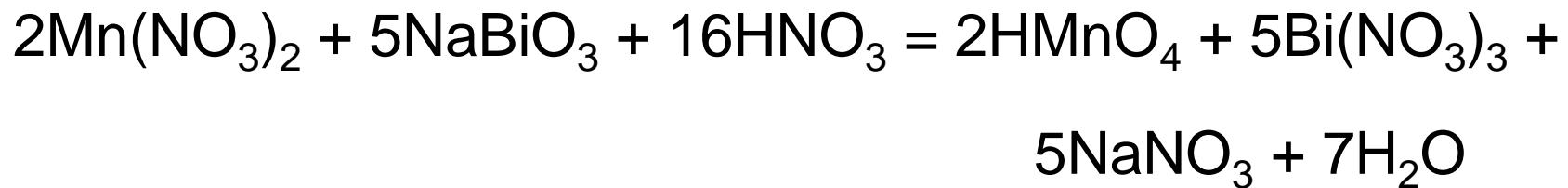
MnCl_2

Соединения Mn(II)

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



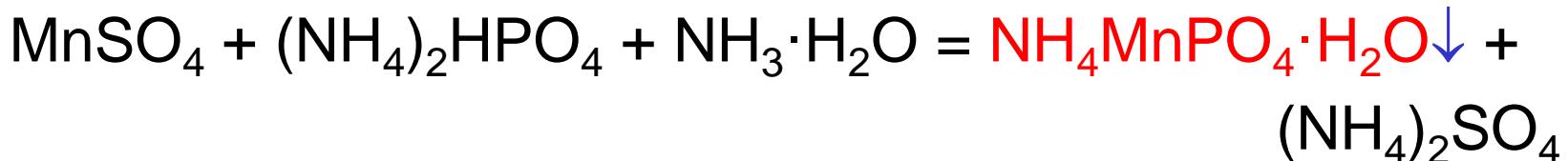
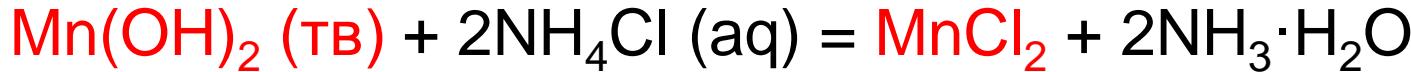
4. Mn(II) окисляется в кислой среде только сильными окислителями



Другие сильные окислители: PbO₂, K₂S₂O₈

Соединения Mn(II)

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



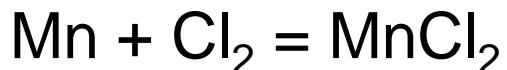
Причина сходства:

pK_b: $Mg(OH)_2 = 2.6$; $Mn(OH)_2 = 3.3$

R: $Mg^{2+} = 72$ пм; $Mn^{2+} = 79$ пм

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.	r-TiO ₂	CdCl ₂	CdCl ₂	CdI ₂
тип				

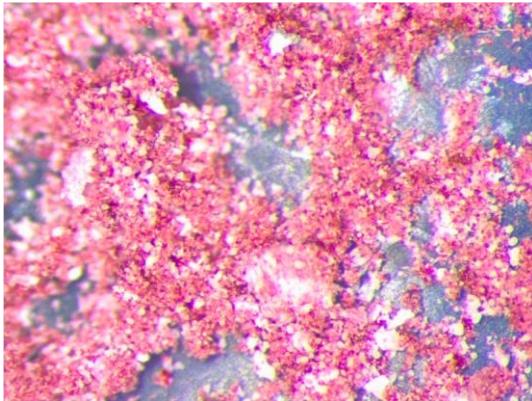


MnF_2 нерастворим в воде, известен $\text{MnF}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

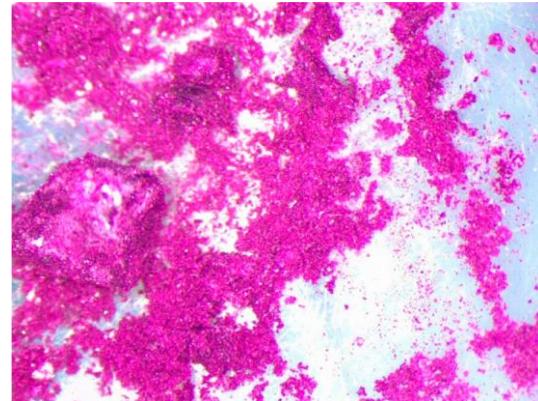
MnCl_2 , MnBr_2 , MnI_2 растворимы, гидратированы в р-ре



Фториды Mn(II/III)



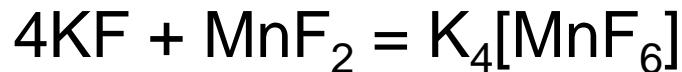
Mn₂F₅



Mn₃F₈

Комплексы Mn(II)

1. Наиболее устойчивы оксо- и фторо-комpleксы:



2. Большинство комплексов с другими лигандами разлагаются водой:



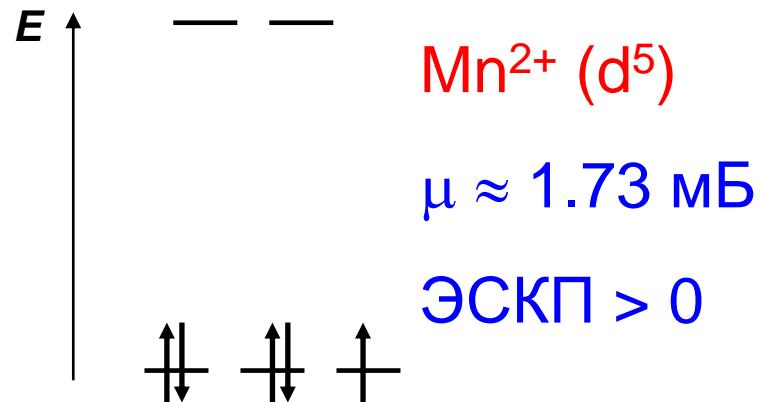
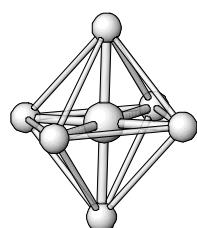
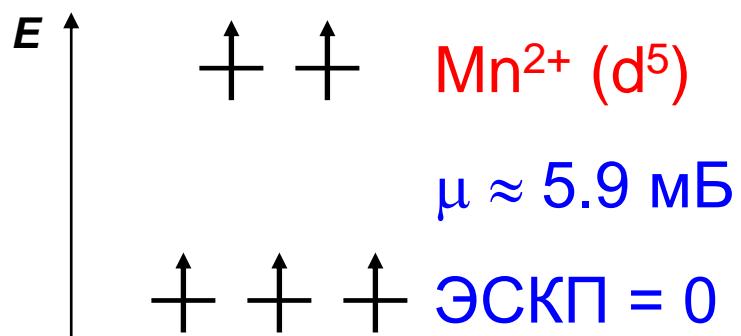
3. Известны тетраэдрические комплексы



Комплексы Mn(II)

4. Октаэдрические комплексы Mn(II)

высокоспиновые, неокрашенные



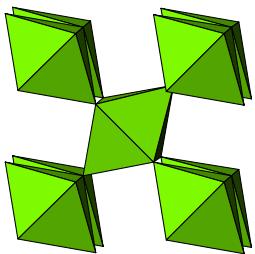
темно-синий, низкоспиновый

Оксиды Mn

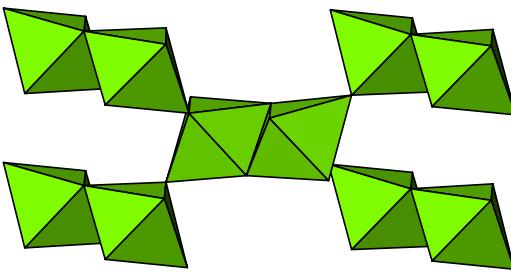


кислотный

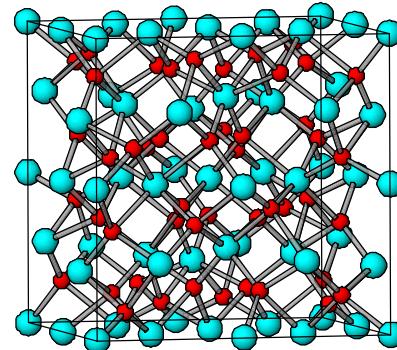
основный



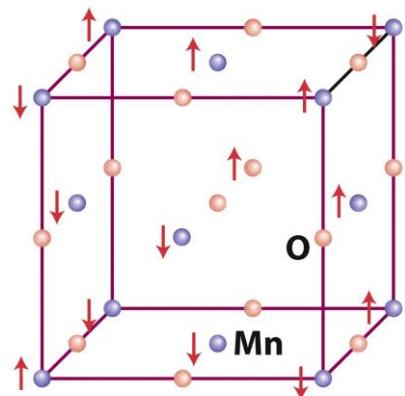
$\alpha\text{-MnO}_2$ пиролюзит



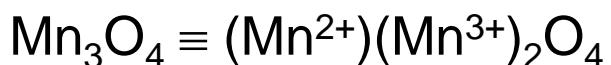
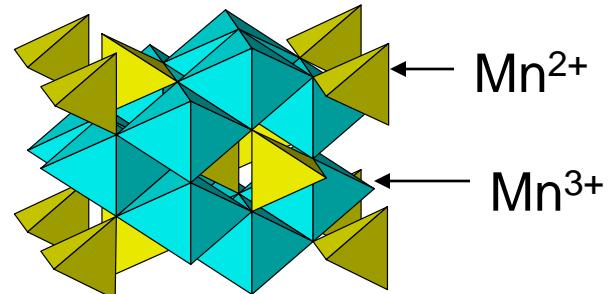
$\gamma\text{-MnO}_2$ рамсделлит



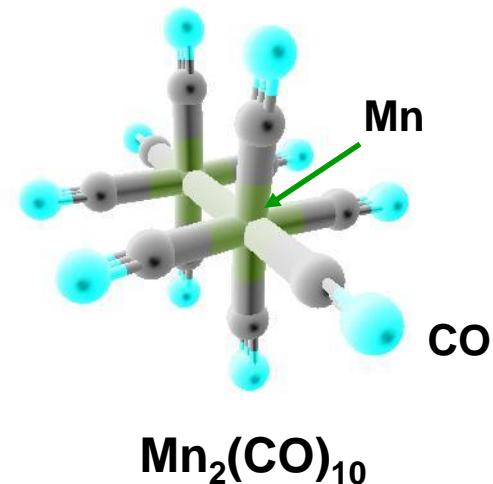
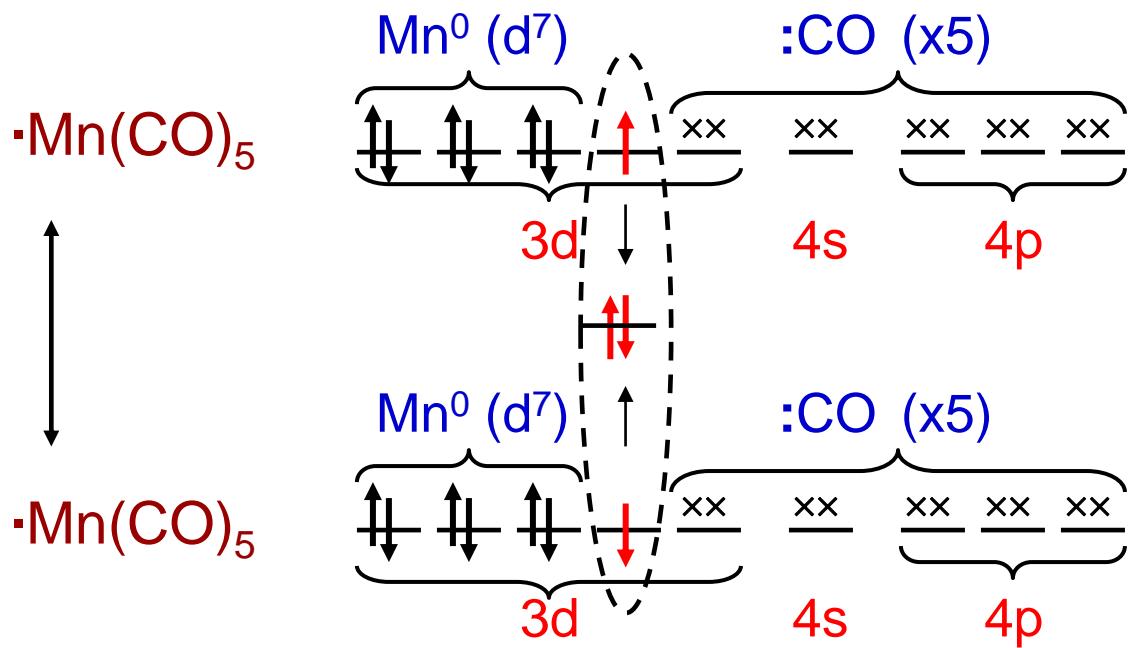
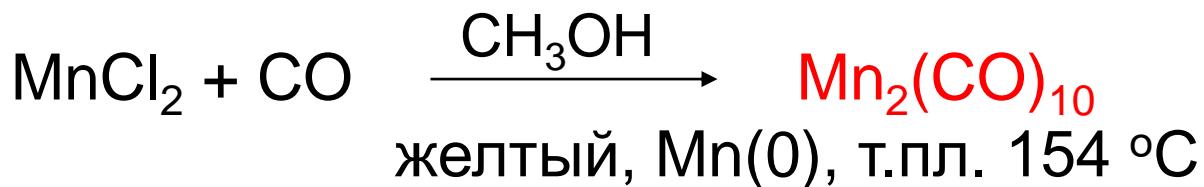
Mn_2O_3



MnO:
Антиферромагнитное
упорядочение

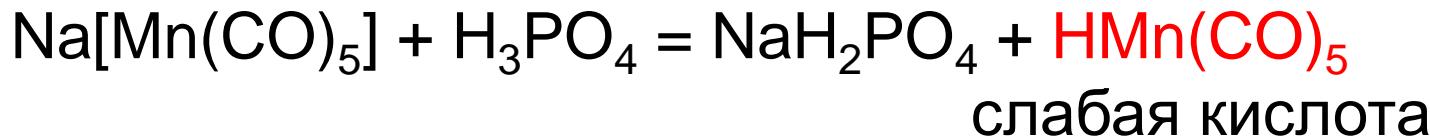


Карбонилы Mn



Карбонилы Mn

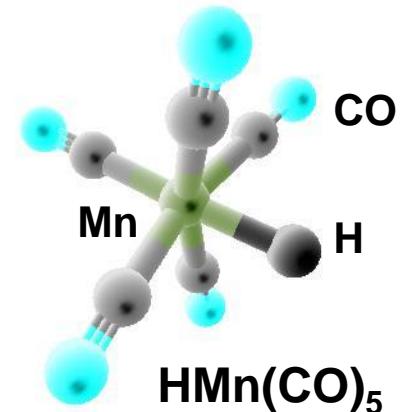
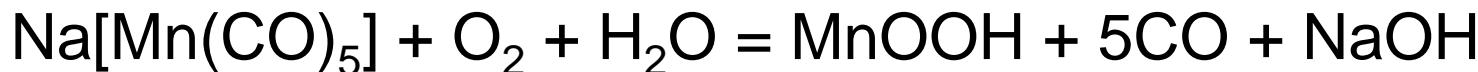
Карбонилаты



Галогенкарбонилы



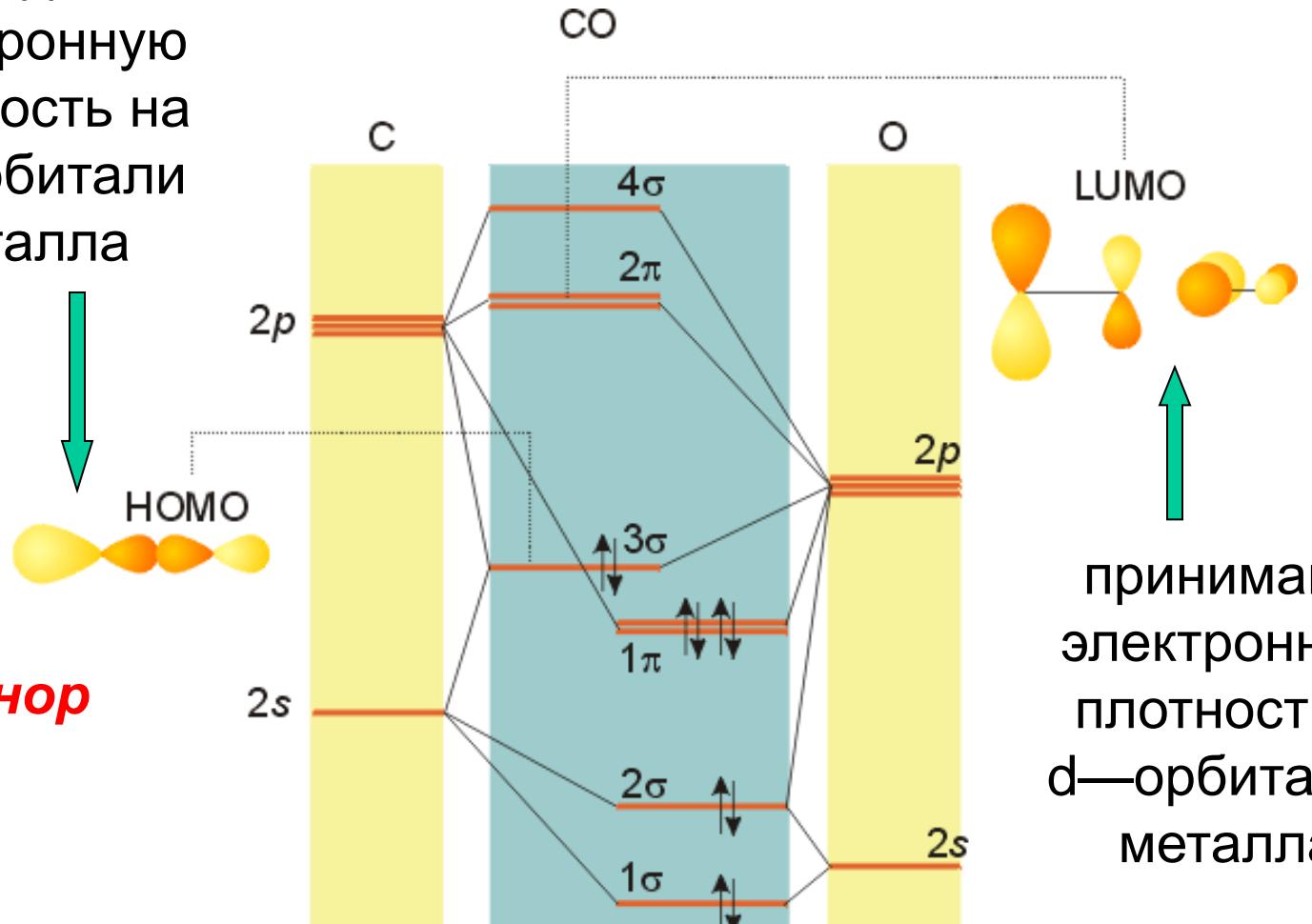
Все карбонильные соединения Mn легко окисляются во влажном воздухе



СО как лиганд в карбонилах

передает
электронную
плотность на
d—орбитали
металла

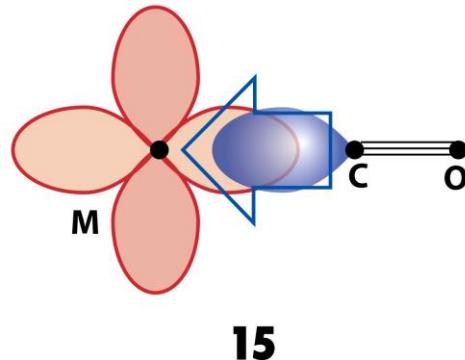
σ-донор



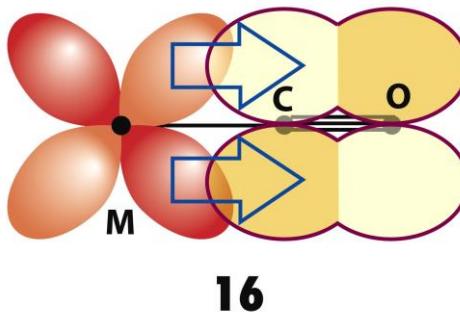
принимают
электронную
плотность с
d—орбиталей
металла

π-акцептор

Образование карбонилов



15



16

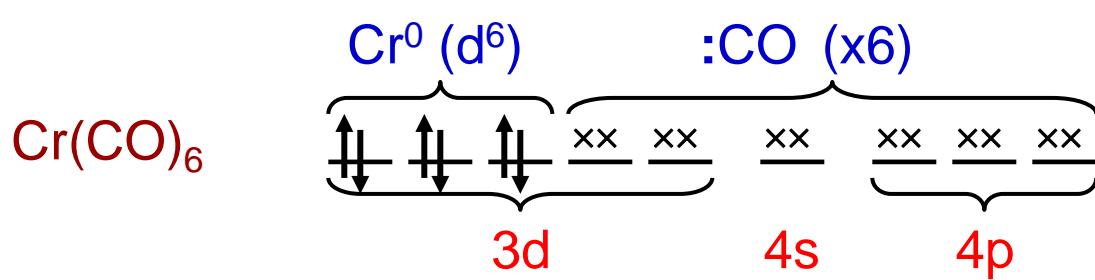
$$\angle(M-C\equiv O) = 180^\circ$$

Structure 21-15
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 21-16
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

Правило 18 электронов:

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



Cr	6 e
$6(\text{CO})$	12 e
Σ	18 e

Карбонилы металлов

Моноядерные карбонилы

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

Биядерные карбонилы

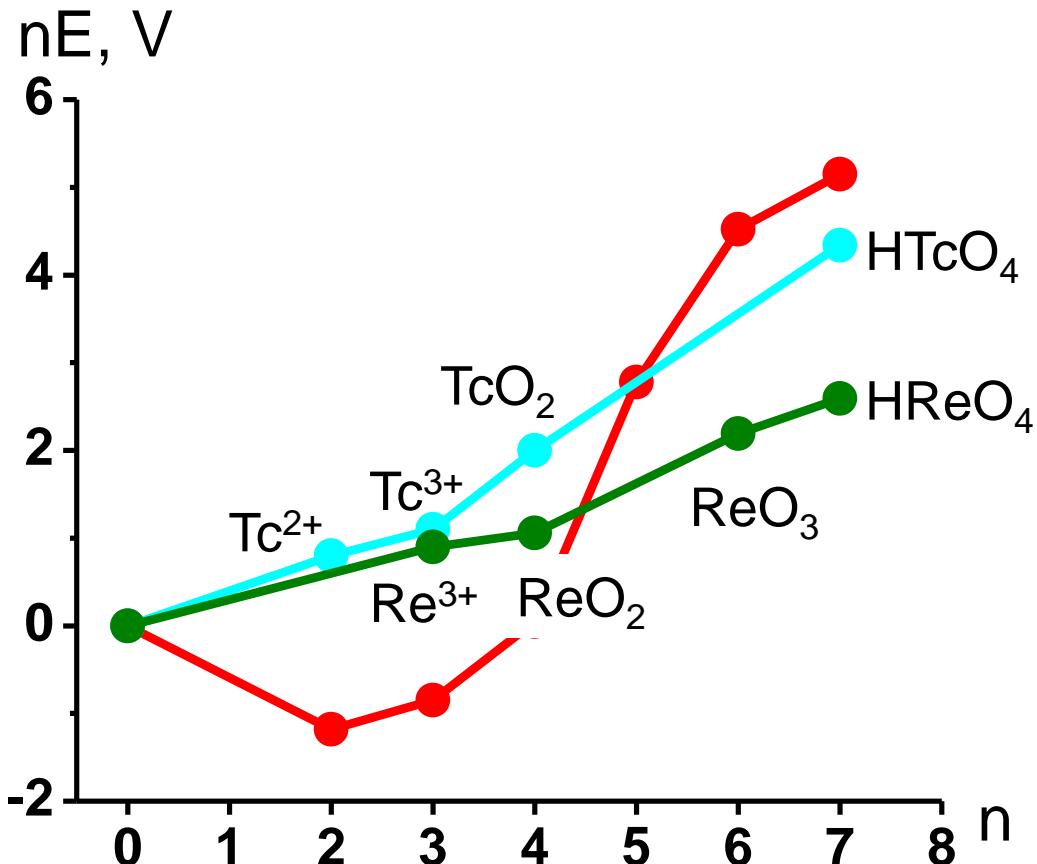
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, $\text{Os}_2(\text{CO})_9$,
 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

Многоядерные карбонилы

$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$

Правило 18 электронов !
(правило Сиджвика)

Диаграмма Фроста для Tc, Re при pH=0



Соединения Tc, Re(VII)

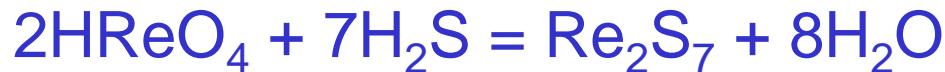
1. Tc_2O_7 (т.пл. 120 °C, т.кип. 311 °C)

Re_2O_7 (т.пл. 301 °C, т.кип. 362 °C)

летучие вещества желтого цвета, ангидриды кислот

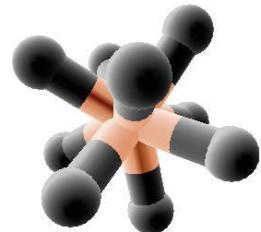


2. HTcO_4 и HReO_4 кислоты средней силы, не окислители



3. Соли – пертехнетаты и перренаты – устойчивы

KReO_4 : т.пл. 555 °C, т.кип. 1370 °C

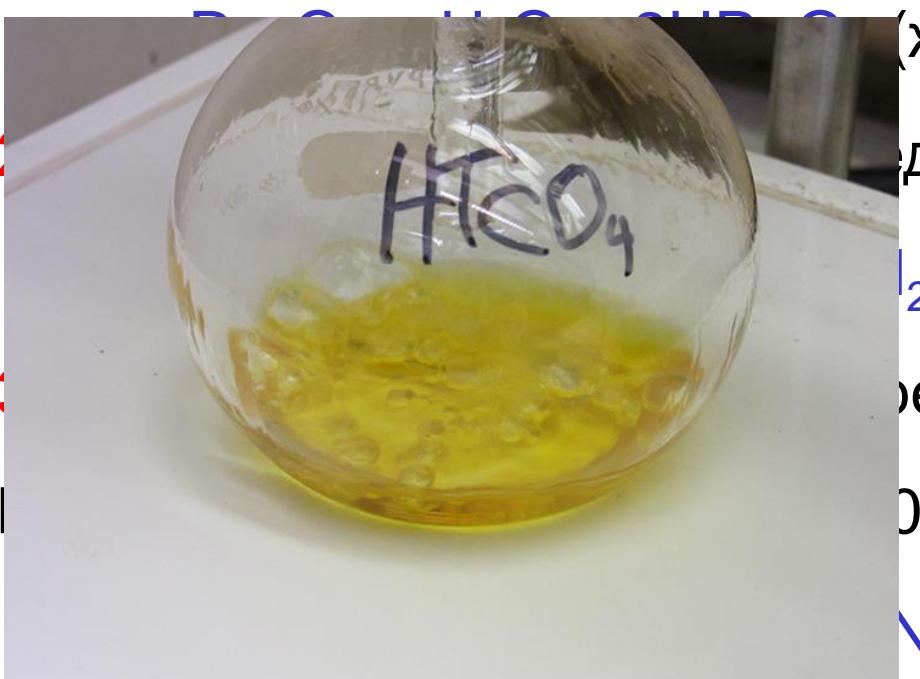


Соединения Tc, Re(VII)

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

Re_2O_7 (т.пл. 301 °C, т.кип. 362 °C)

летучие вещества желтого цвета, ангидриды кислот

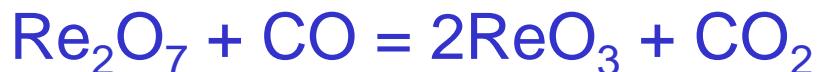
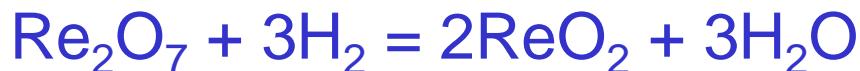


Соединения Tc, Re(VII)

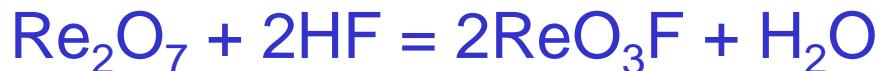
4. $E(ReO_4^-/ReO_2) = 0.51$ В; $E(ReO_4^-/Re^{3+}) = 0.42$ В;

$E(ReO_4^-/Re) = 0.37$ В

5. Восстанавливаются при нагревании



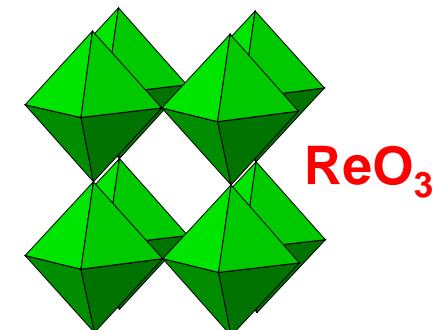
6. Известны оксогалогениды



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

Соединения Tc, 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



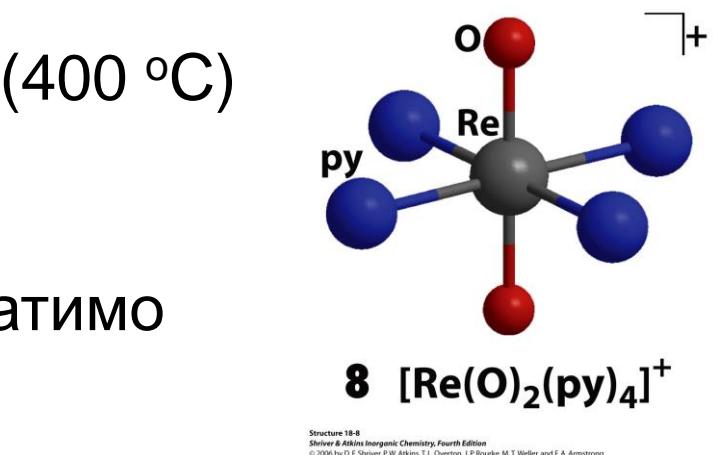
2. Re_2O_5 , неустойчив:



3. Известны ренаты(V)



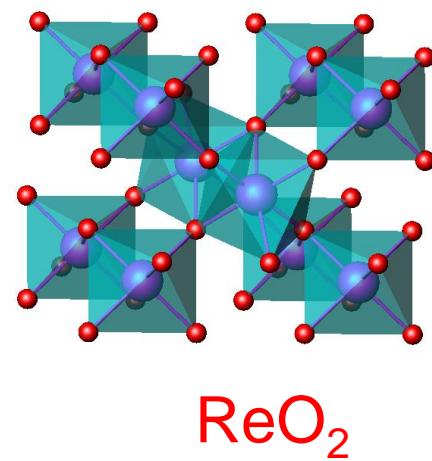
4. Для Re(V) известны устойчивые комплексы



Structure 16.4
Shriver & Atkins Inorganic Chemistry, Fourth Edition
© 2006 by D. P. Shriver, P. W. Atkins, T. L. Overton, J. P. Rourke, M. T. Weller, and F. A. Armstrong

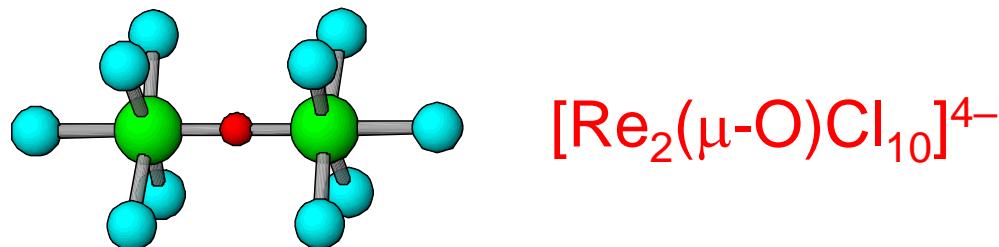
Соединения Tc, Re(IV)

1. TcO₂ и ReO₂: черные, структура рутила,
не растворяются в воде, щелочах, кислотах
2. TcO₂, ReO₂ окисляются до M(VII) даже в кислой среде
$$\text{ReO}_2 + \text{HNO}_3 \text{ (30\%)} = \text{HReO}_4 + \text{NO}$$
3. Известны галогениды TcF₄, TcCl₄, ReF₄, ReCl₄, ReBr₄, Rel₄
$$2\text{ReF}_5 + \text{H}_2 = 2\text{ReF}_4 + 2\text{HF}$$
$$2\text{Re}_2\text{O}_7 + 7\text{CCl}_4 = 4\text{ReCl}_4 + 7\text{CO}_2 + 6\text{Cl}_2$$
4. Галогениды гигроскопичны
$$\text{ReCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ReO}_2 + 4\text{HCl}$$
 необратимый процесс



Соединения Tc, Re(IV)

5. Образуют полиядерные оксогалогенокомплексы



6. Сульфиды TcS_2 , ReS_2 термически устойчивы

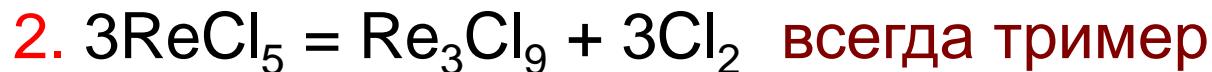


Рениит,
 ReS_2



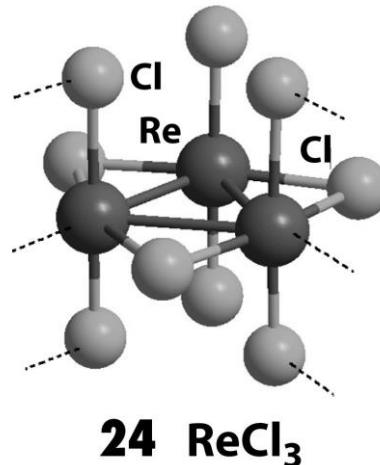
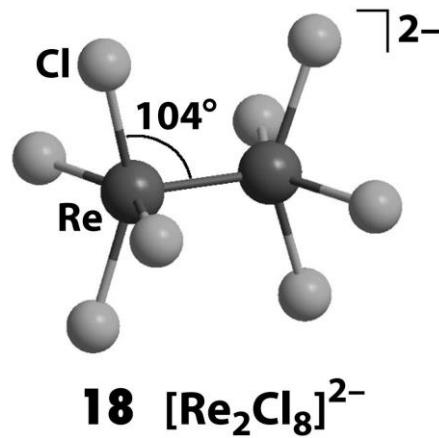
Единственное
месторождение на
Камчатке

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

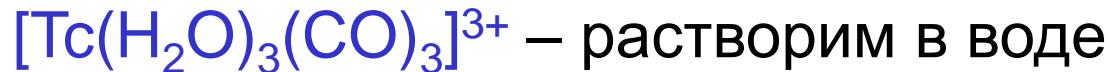
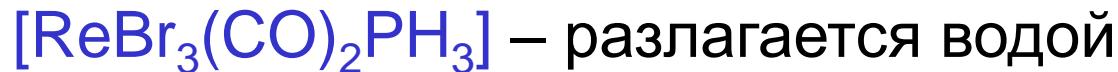


Соединения Tc, Re(III)

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

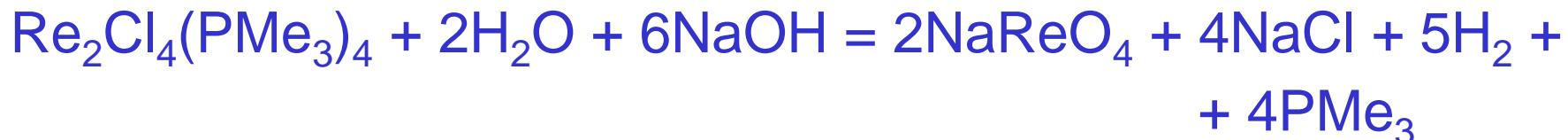


Низшие с.о. Tc, Re

1. Известны соединения Tc, Re(II)

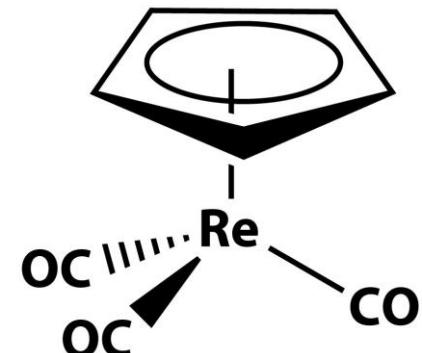
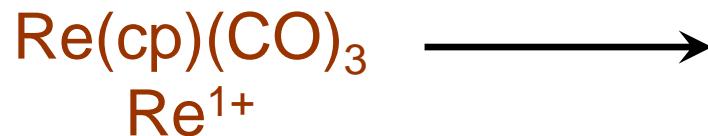


2. Не существуют в водных растворах, легко окисляются



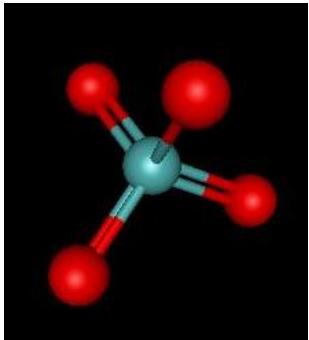
3. Галогениды Tc, Re(II) неизвестны

4. Известны карбонилы и их производные

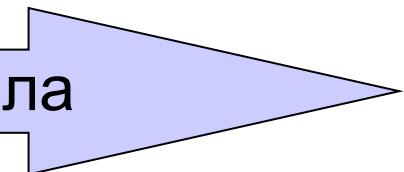


83

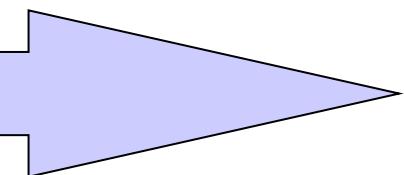
Сравнение свойств в группе



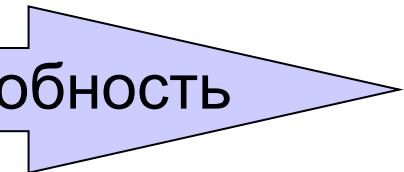
Увеличивается радиус металла



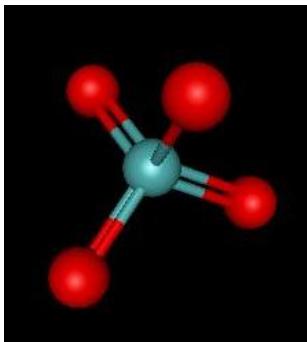
Уменьшается сила кислот



Уменьшается окислительная способность



Сравнение свойств в периоде



Возрастает число связей M=O

Увеличивается сила кислот

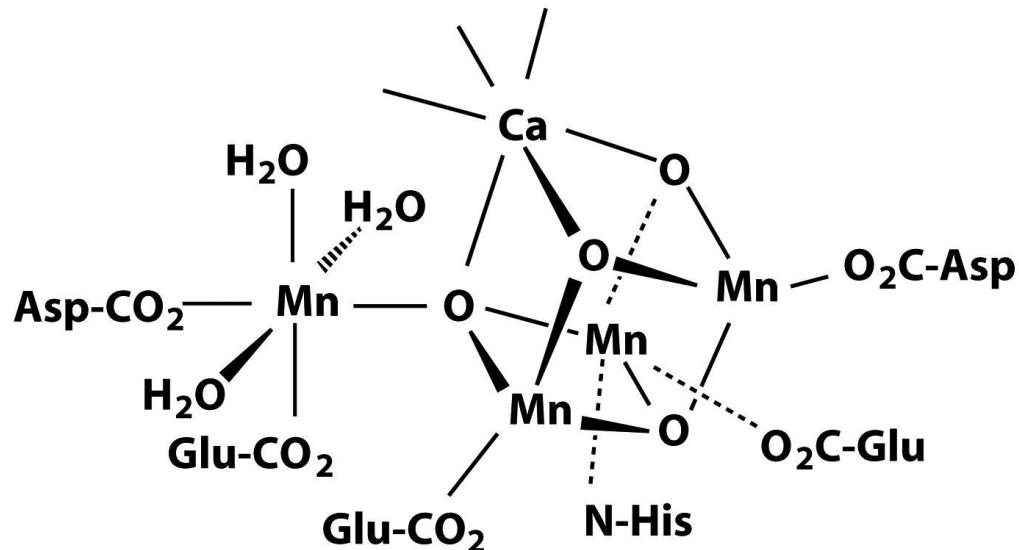
Уменьшается радиус металла

Увеличивается с.о. металла

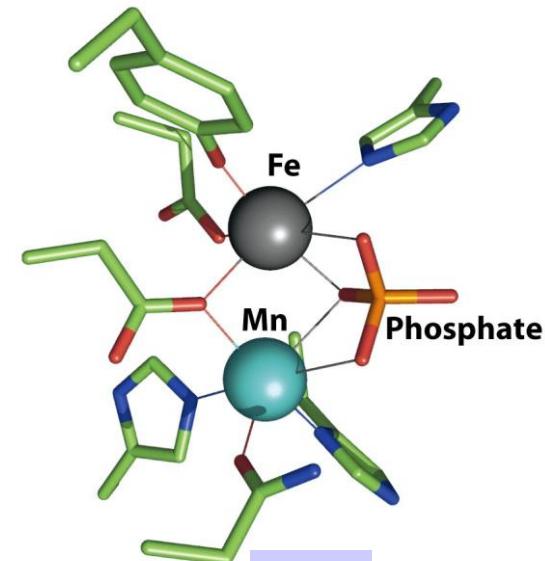
Увеличивается окислительная способность

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.