

# Элементы 7й группы

# Элементы 7 группы

3	4	5	6	<u>7</u>	8	9	10	11	12
Sc	Ti	V	Cr	<b>Mn</b>	Fe	Co	Ni	Cu	Zn
Y	Zr	Nb	Mo	<b>Tc</b>	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd
La	Hf	Ta	W	<b>Re</b>	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
$\chi$ (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 <sup>3</sup>	крист. структура	E <sup>0</sup> (M <sup>n+</sup> /M <sup>0</sup> ), В
<b>Mn</b>	1245	2080	7.43	α-Mn	-1.18 (n = 2)
<b>Tc</b>	2200	4600	11.49	ГПУ	+0.4 (n = 2)
<b>Re</b>	3180	5630	21.03	ГПУ	+0.3 (n = 3)

α-Mn

β-Mn

γ-Mn

δ-Mn



1000 К

1352 К

1416 К

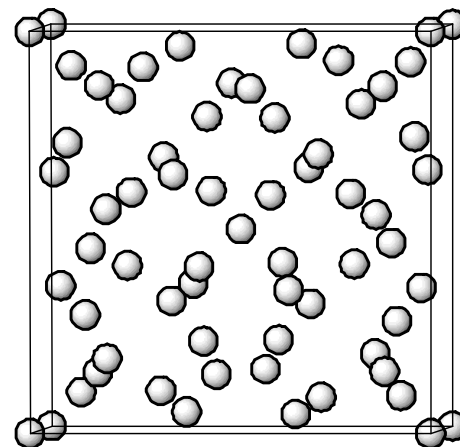


α-Mn

КПУ

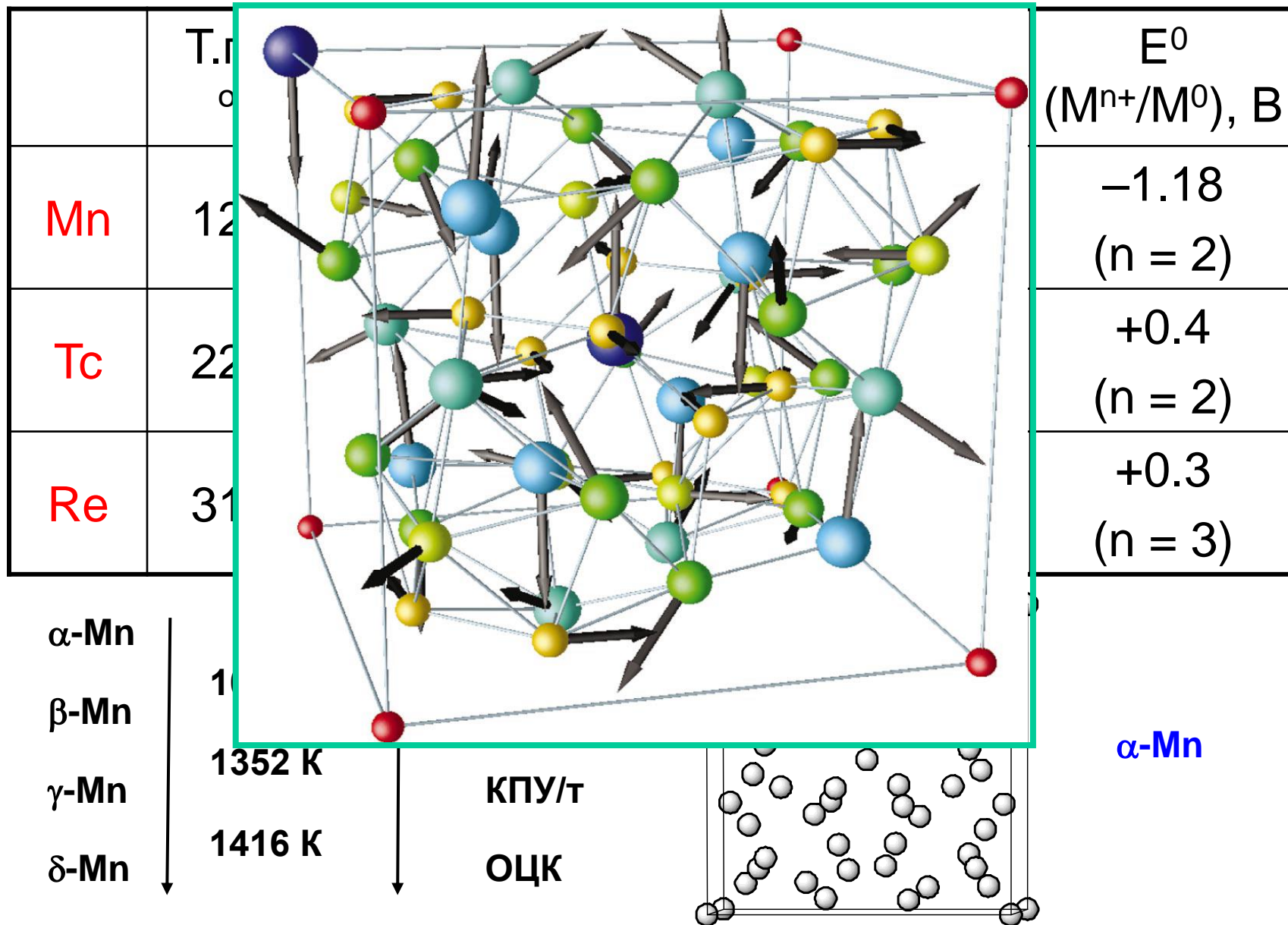
КПУ/Т

ОЦК



α-Mn

# Свойства металлов 7 группы



# Химические свойства Mn

1. Высокая реакционная способность



2. Растворяется в кислотах



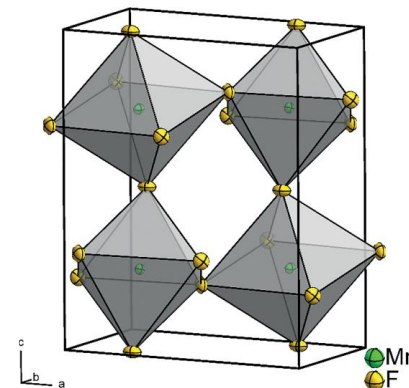
3. Пассивируется  $\text{HNO}_3$  (конц)

4. Не реагирует с щелочами

5. Не реагирует с  $\text{H}_2$ , не образует гидридов

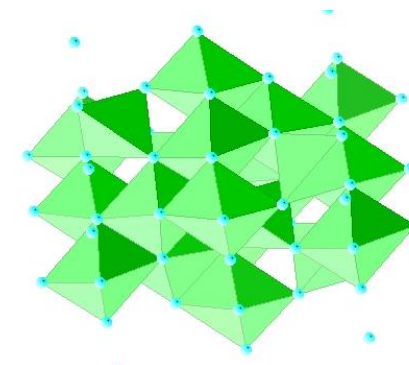
# Химические свойства Mn

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

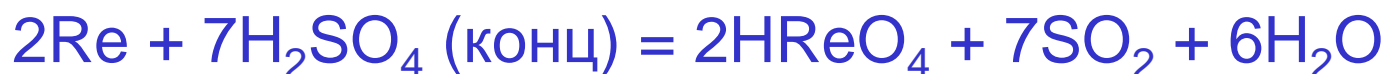
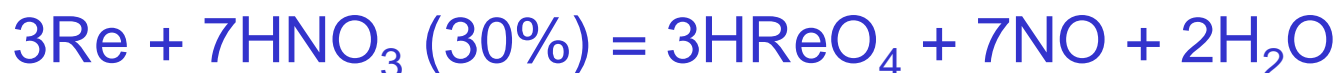




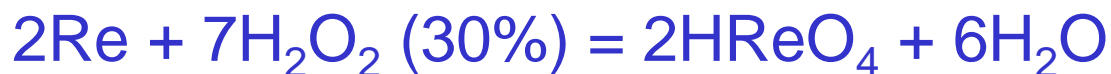
# Химические свойства Tc, Re

1. Не растворяются в кислотах-неокислителях

2. Растворяются в кислотах-окислителях

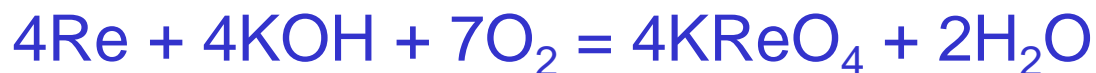


3. Растворяются на холоду в  $\text{H}_2\text{O}_2$



4. Не растворяются в щелочах

5. Окисляются в расплавах щелочей



# Химические свойства Tc, Re

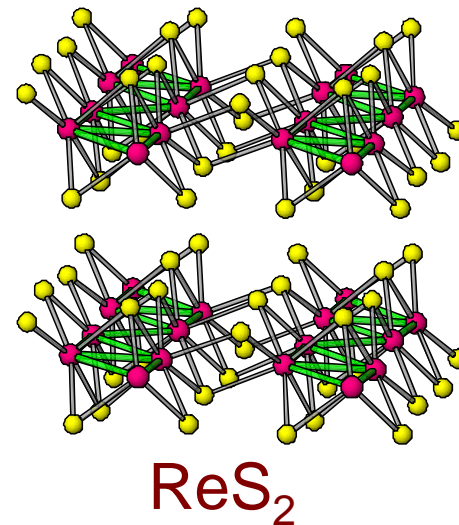
6. Tc, Re реагируют со многими неметаллами



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



7. Не образуют гидридов,  
не реагируют с  $\text{H}_2$



# Нахождение в природе

Марганец – распространенный элемент (0.028 ат.%)

основные минералы:

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

родохрозит  $\text{MnCO}_3$

биксбиит  $\text{Mn}_2\text{O}_3$

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

гаусманит  $\text{Mn}_3\text{O}_4$



*родохрозит*

Технеций – нет стабильных изотопов

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

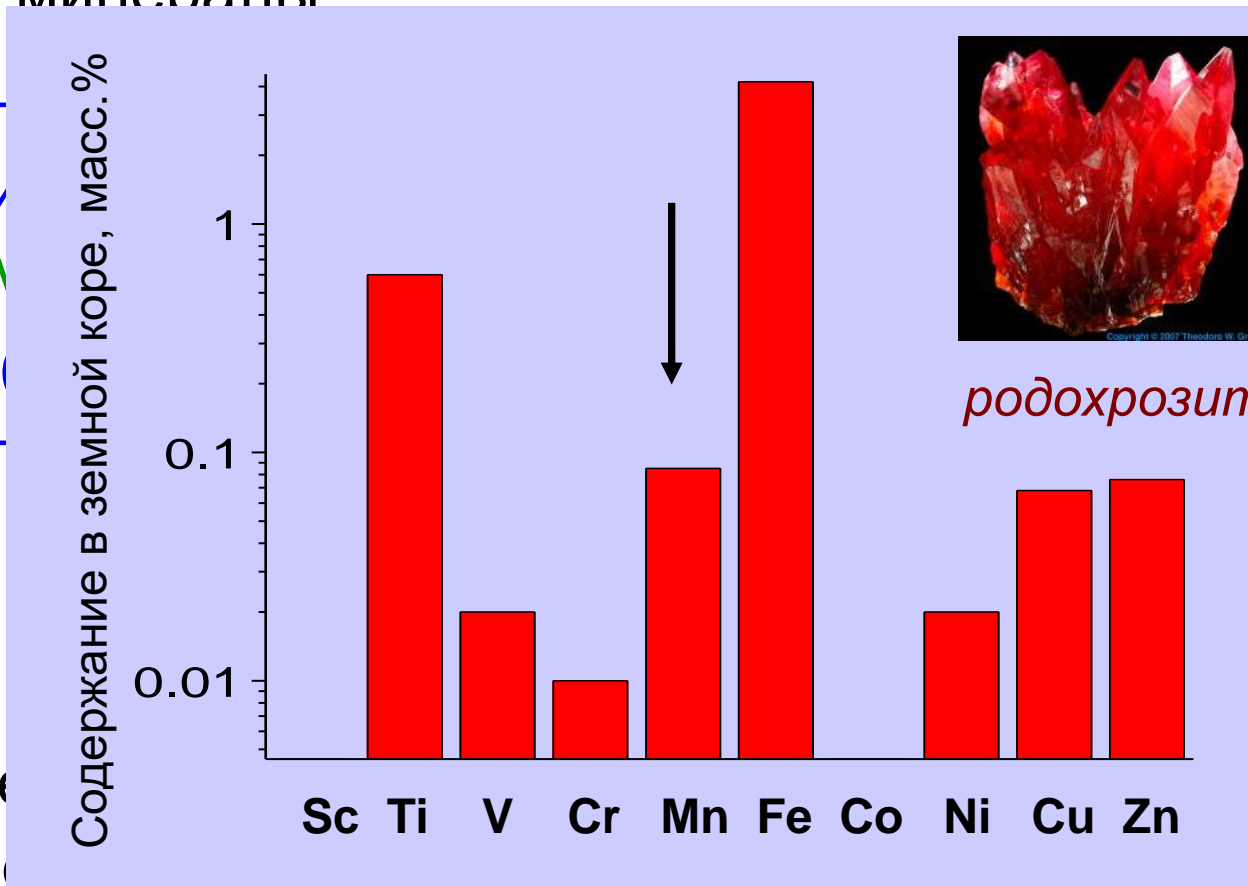
манганит (Mn)

гаусманит

Технеций

Рений – редкий элемент

молибденит



> 0.002 %

# Нахождение в природе

Марганец

ОСНОВ

пирол

родох

браун

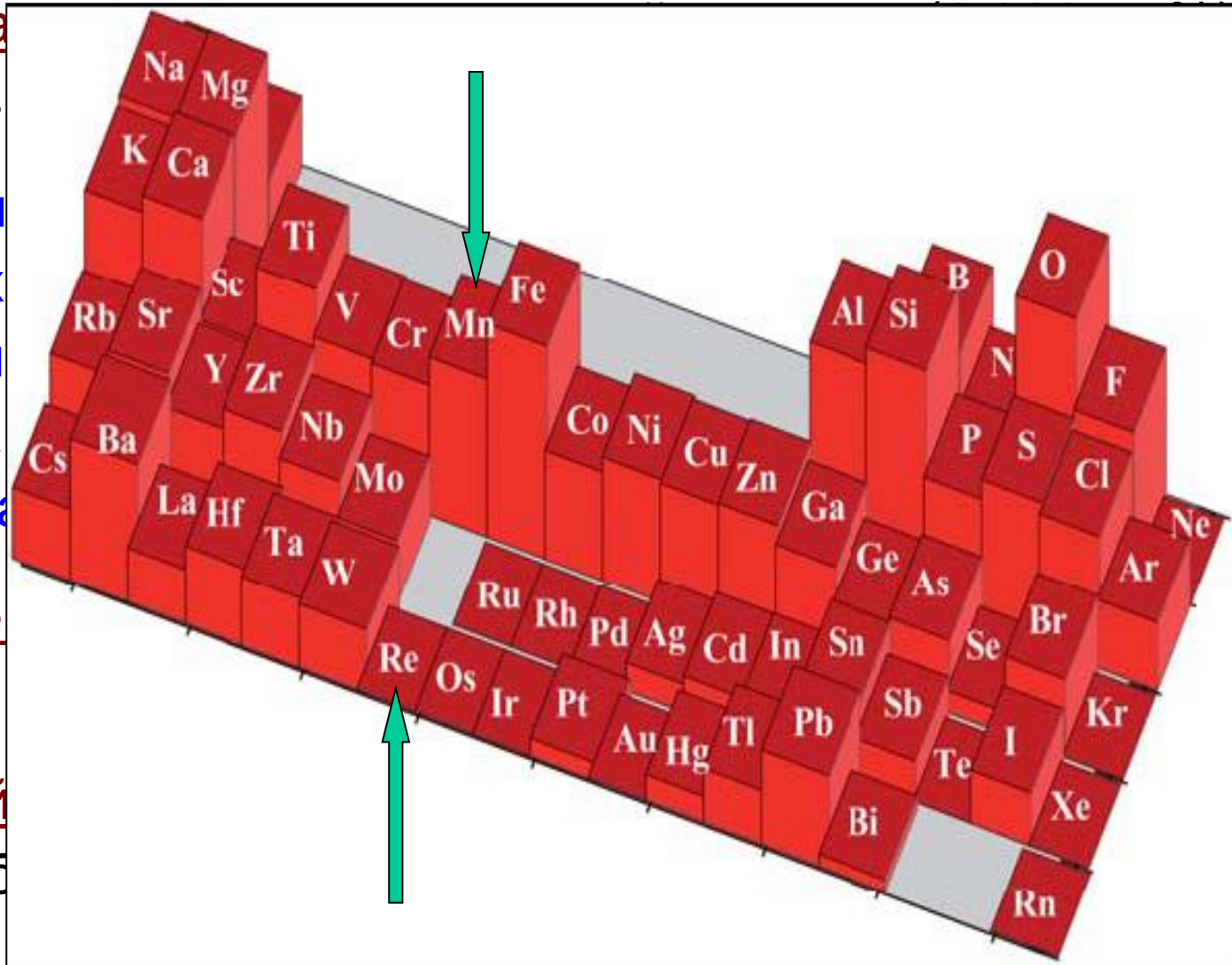
манга

гаусма

Технеций

Рений

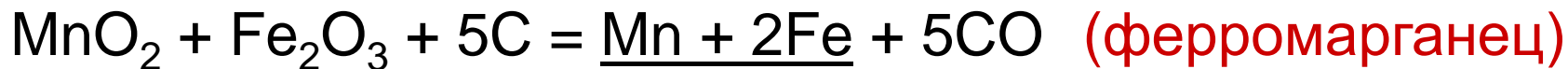
молиб



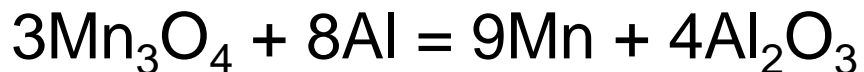
из  
алла

# Получение Mn

Основные процессы получения Mn:

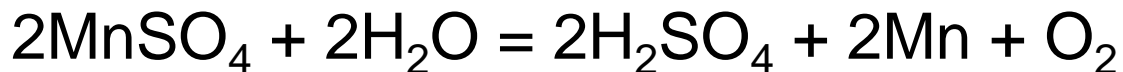
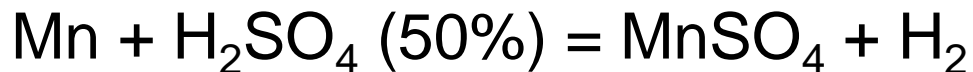


>30% Mn



(алюмотермия)

Очистка:



(электролиз раствора (электровыщелачивание))



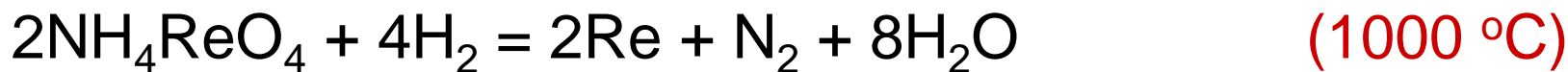
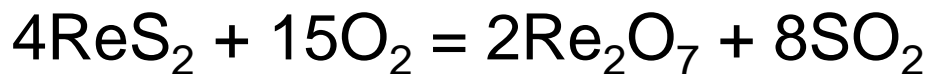
# Получение Tc, Re

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

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

2. Основные процессы получения Re:

Основной минерал – молибденит  $\text{MoS}_2$  (+  $\text{ReS}_2$ )



Всего ~50-60 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.	Ne 10	Na 11	Mg 12	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	
4.	Ar 18	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26, Co 27, Ni 28
5.		Cu 29	Zn 30	Ba 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	
6.	Kr 36	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Mn 43	Ru 44, Rh 45, Pd 46
7.		Hg 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	
8.	X 54	Cs 55	Ba 56	La 57-71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76, Ir 77, Pt 78
		Fr 79	Ra 80	Ac 81	Pb 82	Bi 83	84	85	
	Em 86		Ra 88	Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92		



МЕАНДРЕВСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ  
И. МЕНДЕЛЕЕВ

	I	II	III	IV	V	VI	VII						
1	H												
2	He	Li	Be	B	C	N	O	F					
3	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl					
4	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni		
5													
6	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo				Ru	Rh	Pd
7													
8	Xe	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd	JI					
9													
10													
11													
12	Rn	-	Ra	Ac	Th	Pa	U						
13													
14													
15													
16													
17													
18													

159.  
28

106.  
46

195.  
78

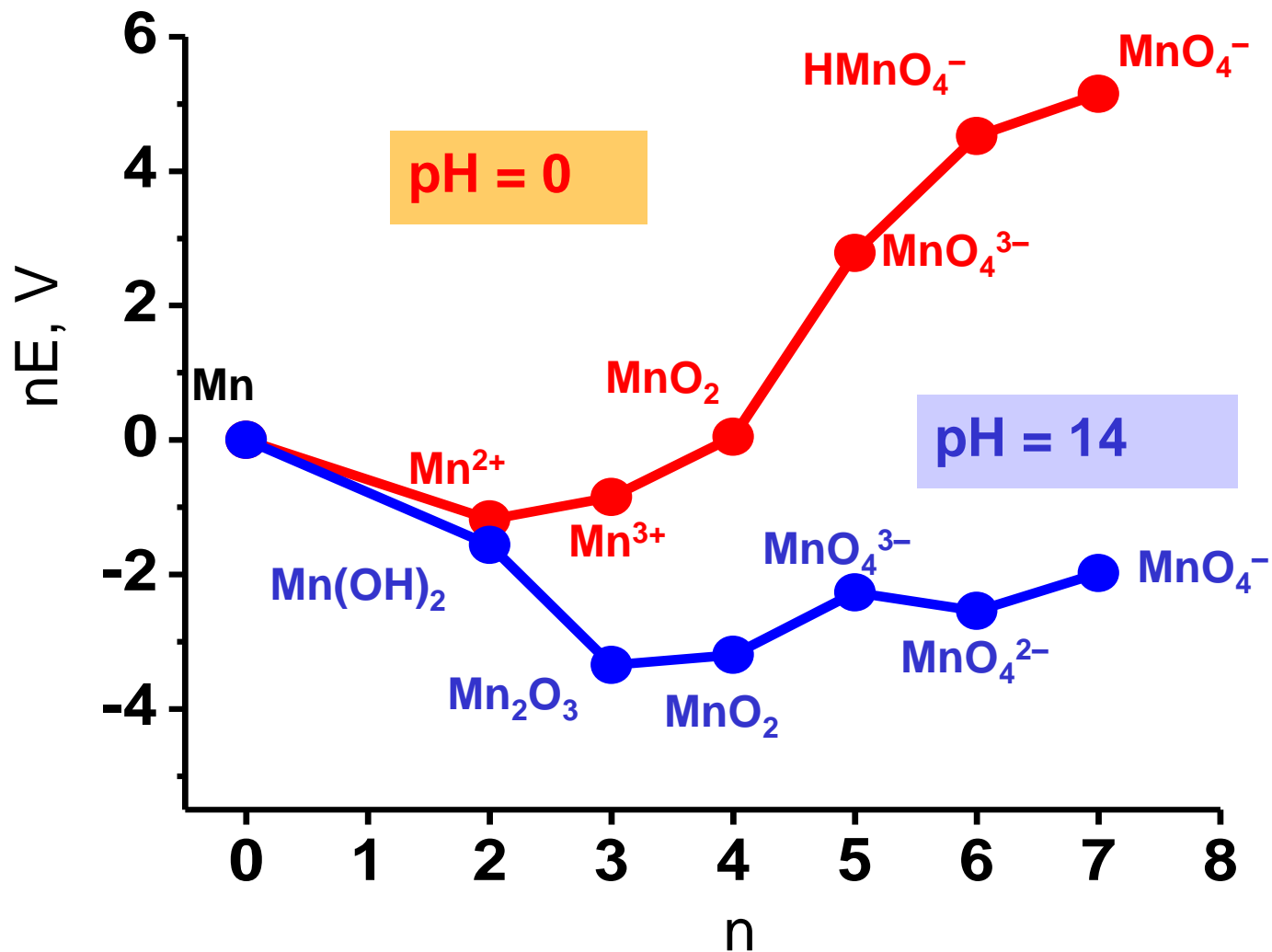
# Применение металлов 7 группы

1. **Mn** – для инструментальных и конструкционных сталей высокой ударной стойкости
2. **Mn** – бронзы
3. **Mn** – электротехнические сплавы
4. **Mn<sup>2+</sup>** – микродобавки к удобрениям
5. **MnO<sub>2</sub>** – в электрохимических элементах
6. **KMnO<sub>4</sub>** – промышленный окислитель
7. **<sup>99</sup>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

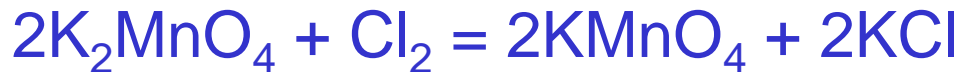


# Red/Ox свойства Mn

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:

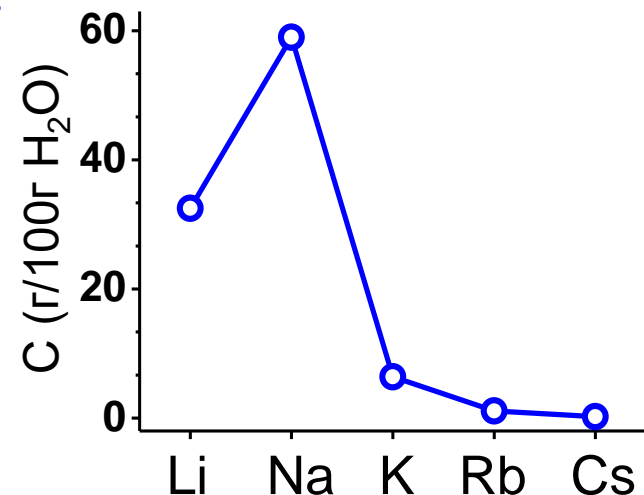


Сильная кислота,  $C_{\text{max}} = 20\%$



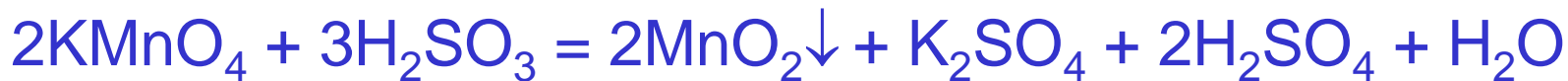
Ангидрид  $\text{Mn}_2\text{O}_7$

Соли – перманганаты



# Высшие степени окисления Mn

3. Окислитель (+7):



Ho:



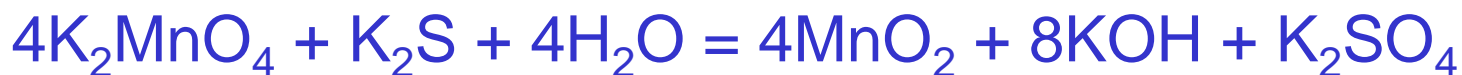
# Высшие степени окисления Mn

4. Диспропорционирование манганата(VI):



Кислота  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  и оксид  $\text{MnO}_3$  неизвестны

5. Окислитель (+6):



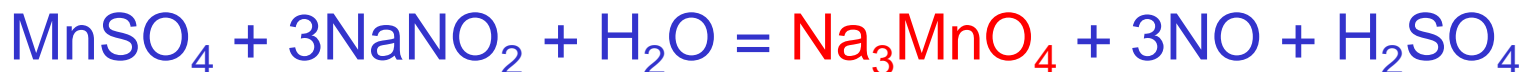
6. Манганаты(VI) изоморфны сульфатам и хроматам



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



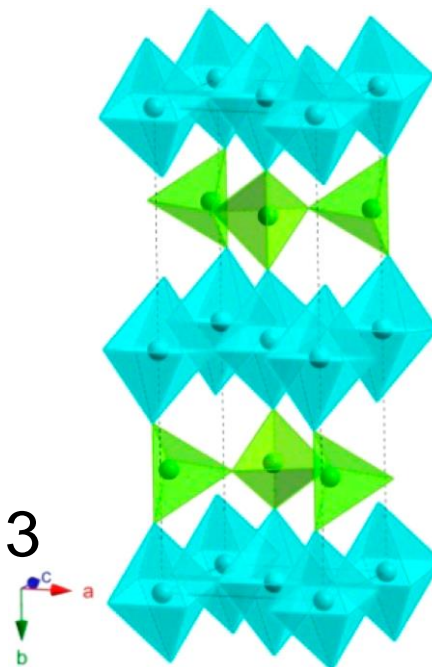
x = 0.1



x = 0.2



x = 0.3

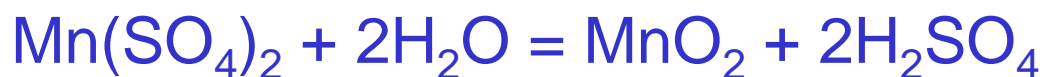


4. Соединения Mn(IV) слабые окислители



# Соединения Mn(V,IV)

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



6.  $\text{MnO}_2$  имеет структуру рутила

7. Известен фторид Mn(IV)

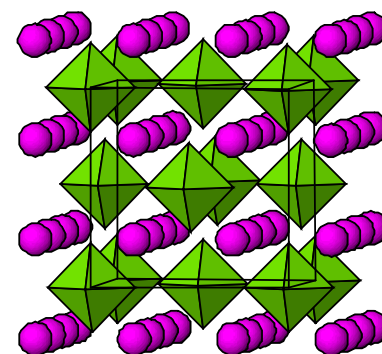


неустойчив



(40 °C)

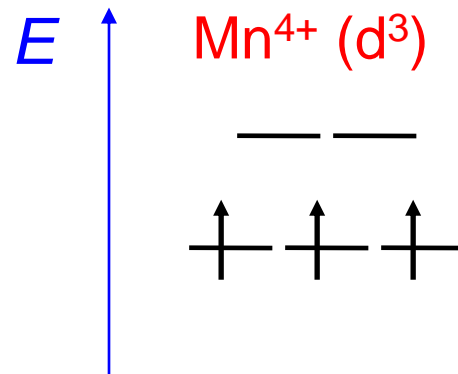
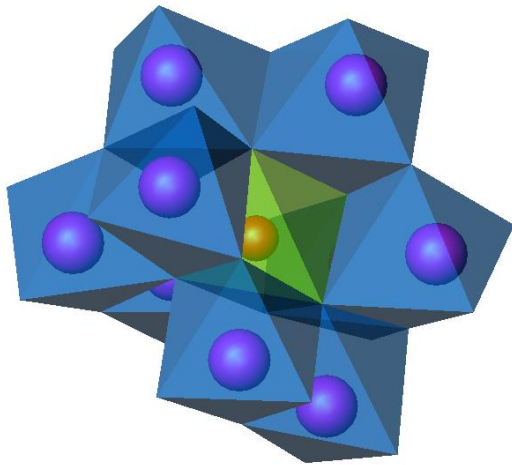
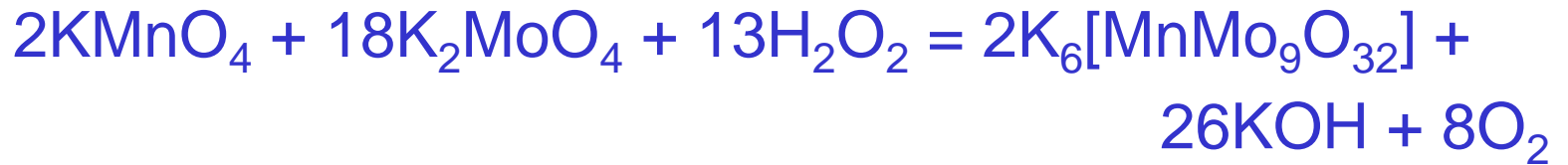
8. Известны комплексы Mn(IV),  
самые устойчивые – фторидные



**$\text{K}_2\text{MnF}_6$**

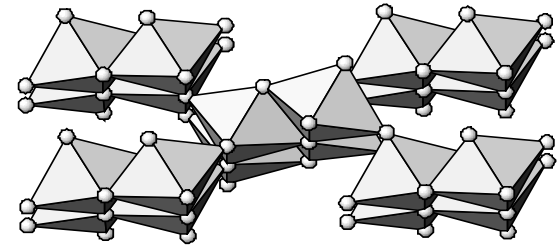
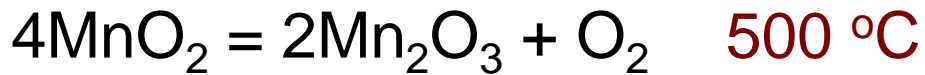
# Соединения Mn(V,IV)

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



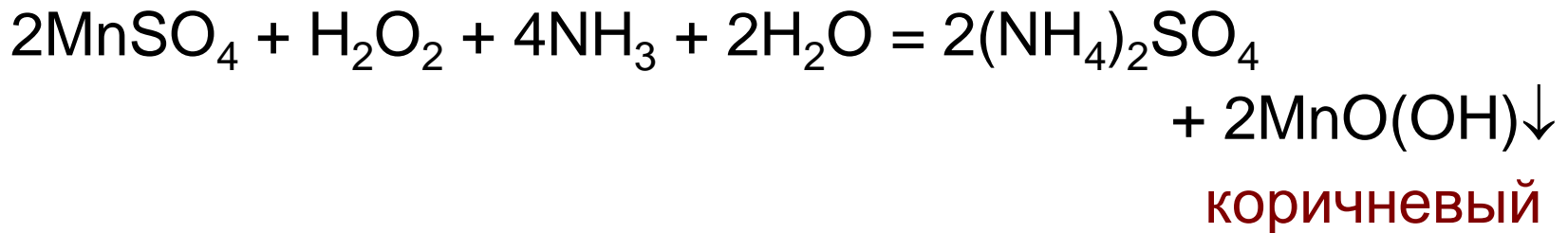
# Соединения Mn(III)

## 1. Бинарные соединения:

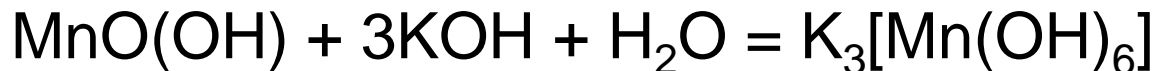


*MnO(OH)*

## 2. Гидроксид Mn(III)

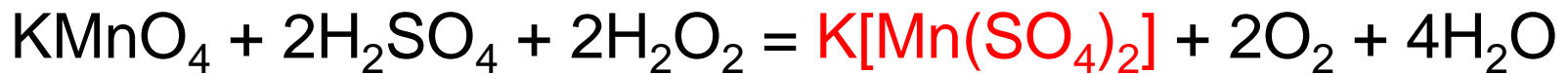


Амфотерный гидроксид

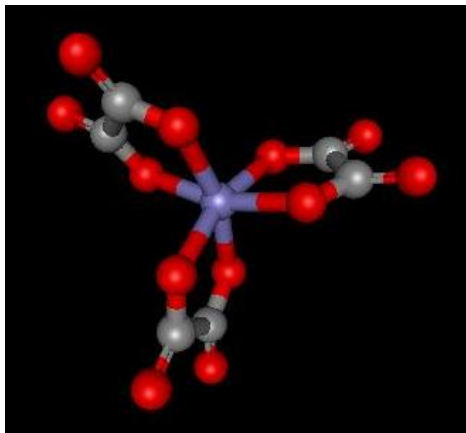


# Комплексы Mn(III)

## 1. Стабилизация Mn(III) путем образования комплексов

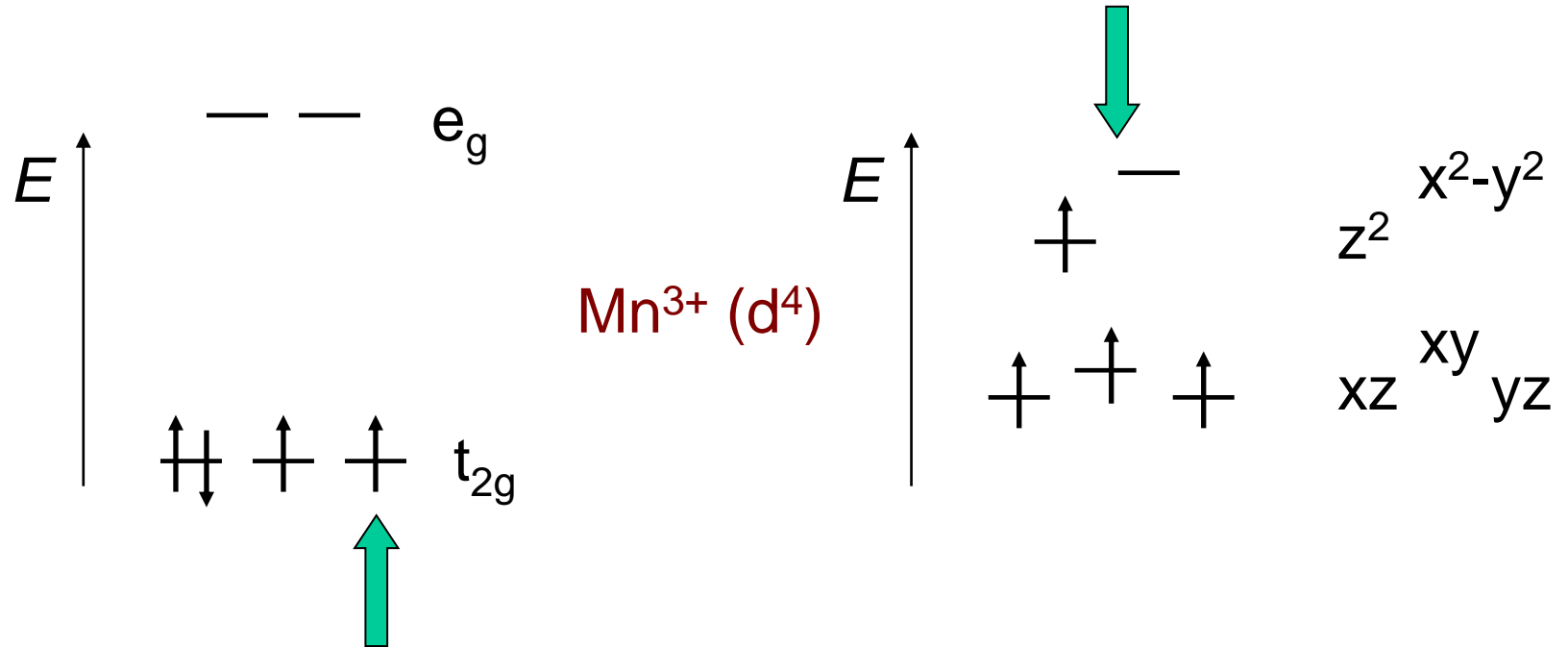


## 2. Более устойчивы хелатные комплексы

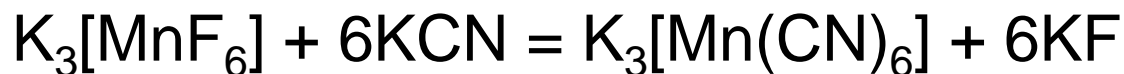
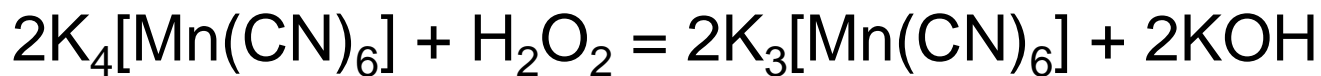


# Комплексы Mn(III)

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



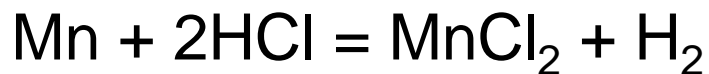
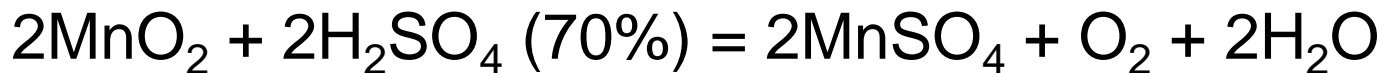
4. Известны низкоспиновые комплексы,  $\mu \approx 2.8$  мБ



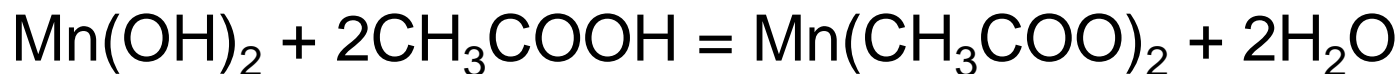
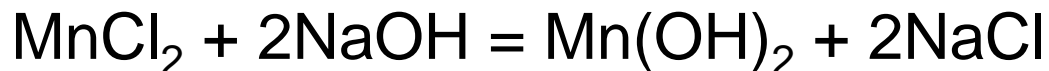
красный

# Соединения Mn(II)

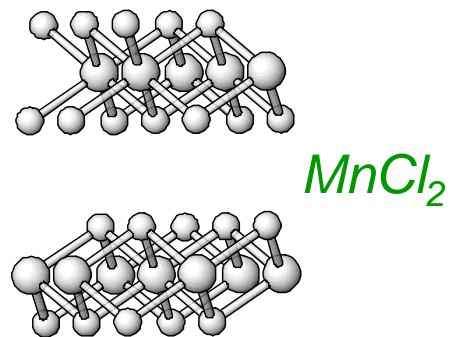
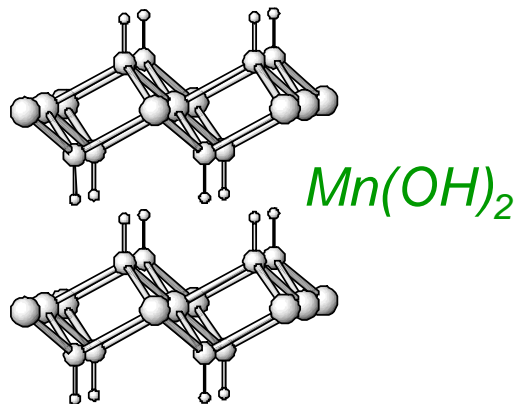
## 1. Получение:



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

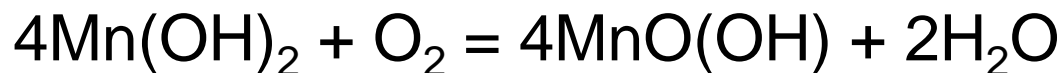
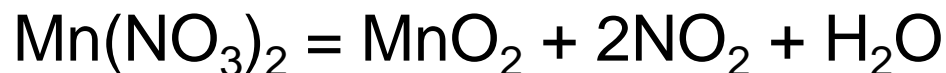


разлагается при разбавлении

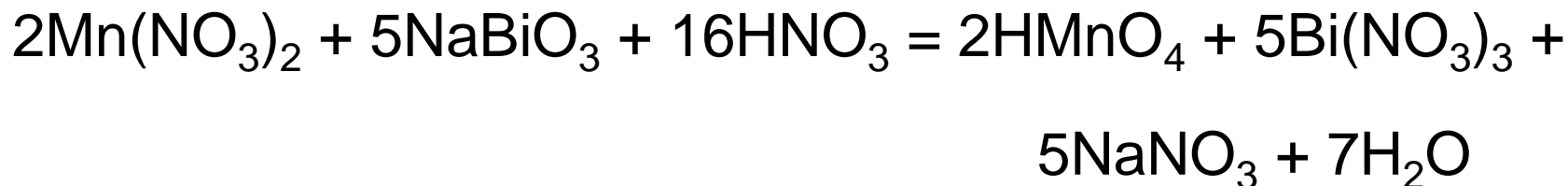


# Соединения Mn(II)

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



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

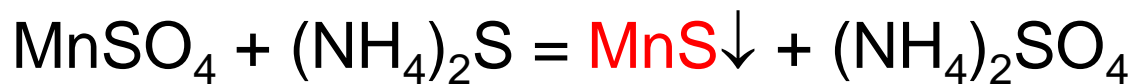
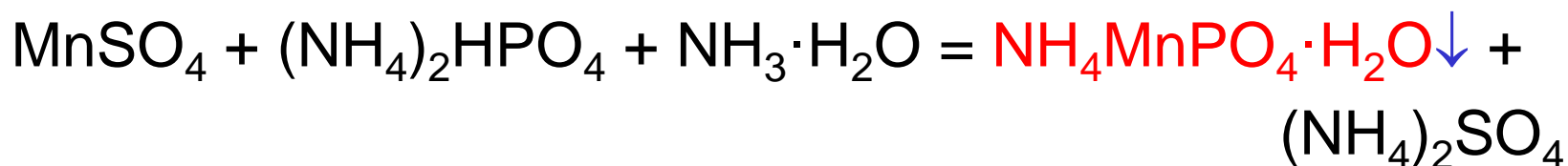
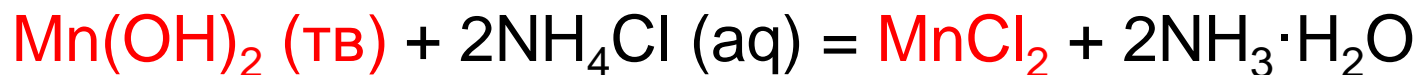


Другие сильные окислители:  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$

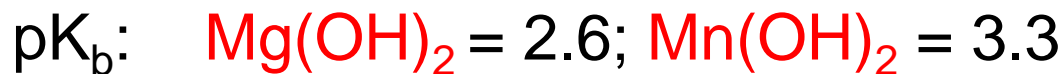


# Соединения Mn(II)

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

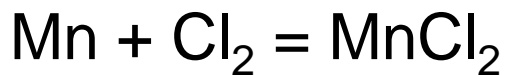


Причина сходства:



# 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	t-TiO <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	CdCl <sub>2</sub>	CdI <sub>2</sub>

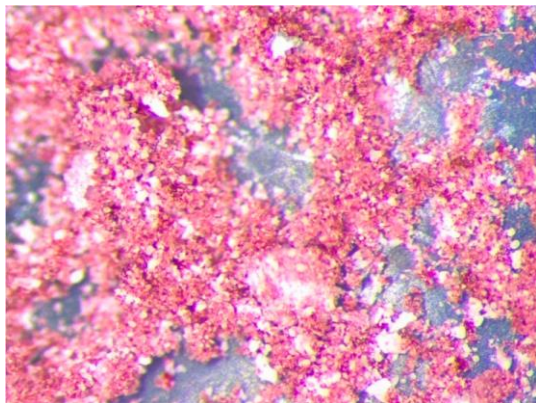
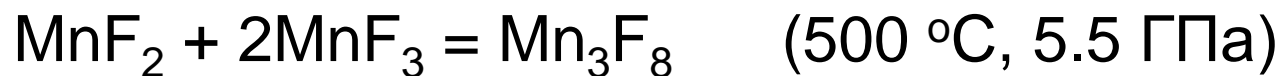


$MnF_2$  нерастворим в воде, известен  $MnF_2 \cdot 4H_2O$

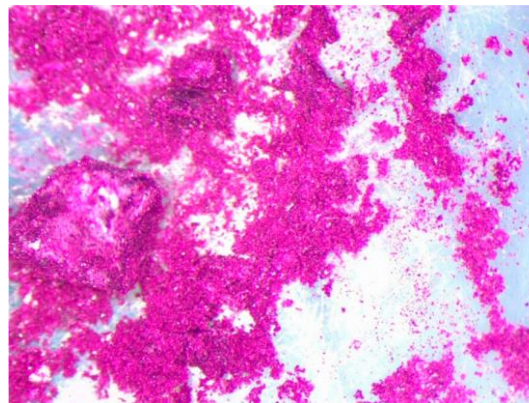
$MnCl_2$ ,  $MnBr_2$ ,  $MnI_2$  растворимы, гидратированы в р-ре



# Фториды Mn(II/III)



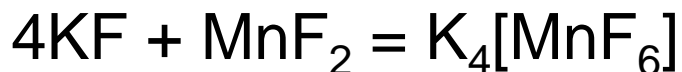
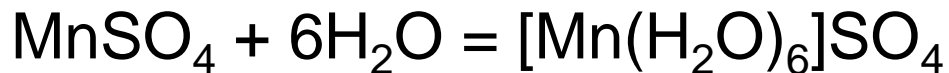
$\text{Mn}_2\text{F}_5$



$\text{Mn}_3\text{F}_8$

# Комплексы Mn(II)

1. Наиболее устойчивы оксо- и фторо-комплексы:



2. Большинство комплексов с другими лигандами разлагаются водой:



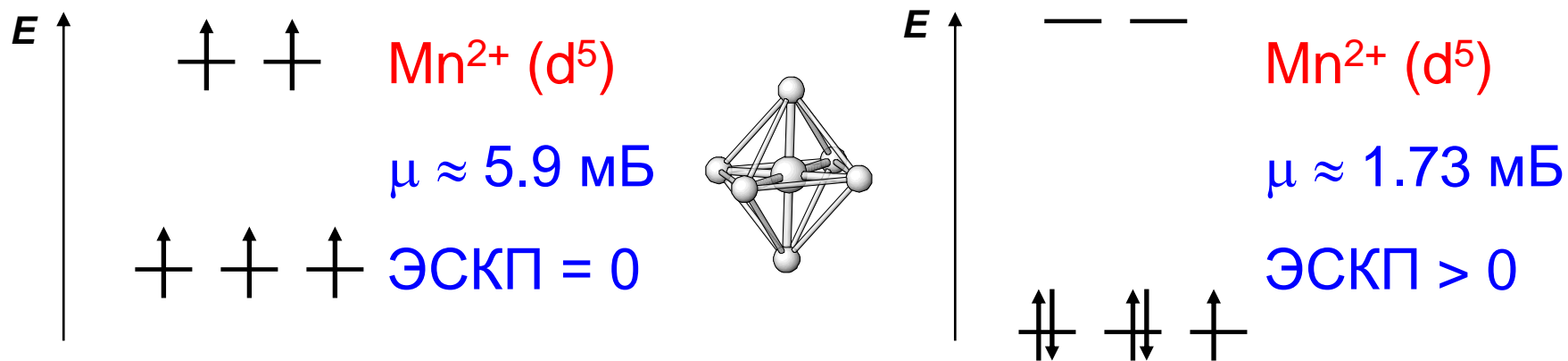
3. Известны тетраэдрические комплексы



# Комплексы Mn(II)

## 4. Октаэдрические комплексы Mn(II)

высокоспиновые, неокрашенные



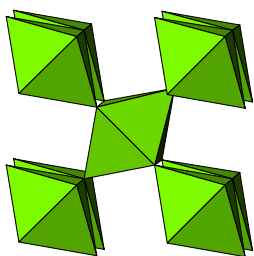
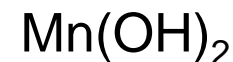
ТЕМНО-СИНИЙ, НИЗКОСПИНОВЫЙ

# Оксиды Mn

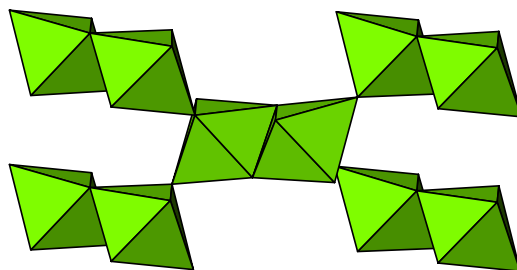


*кислотный*

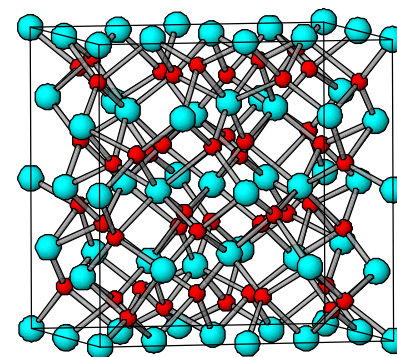
*основный*



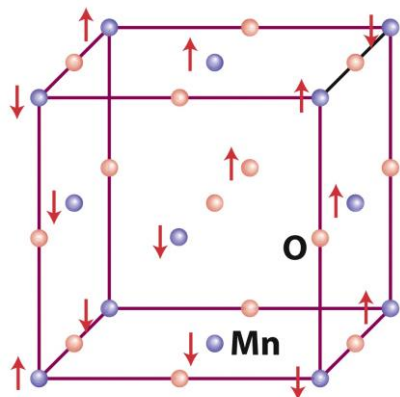
$\alpha$ -MnO<sub>2</sub> пиролюзит



$\gamma$ -MnO<sub>2</sub> рамсделлит

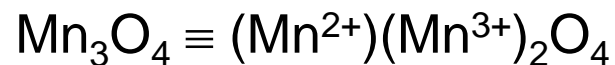
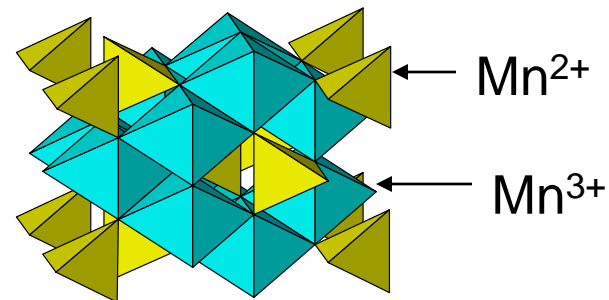


Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

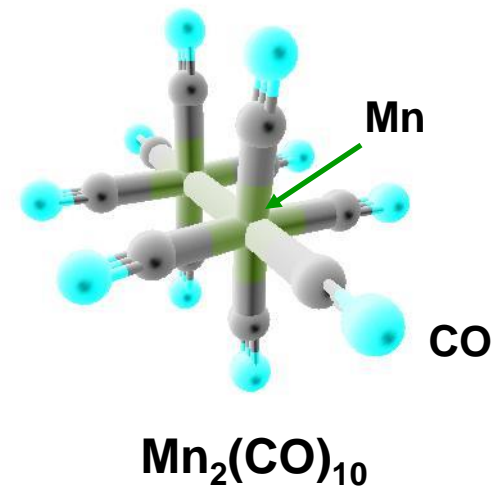
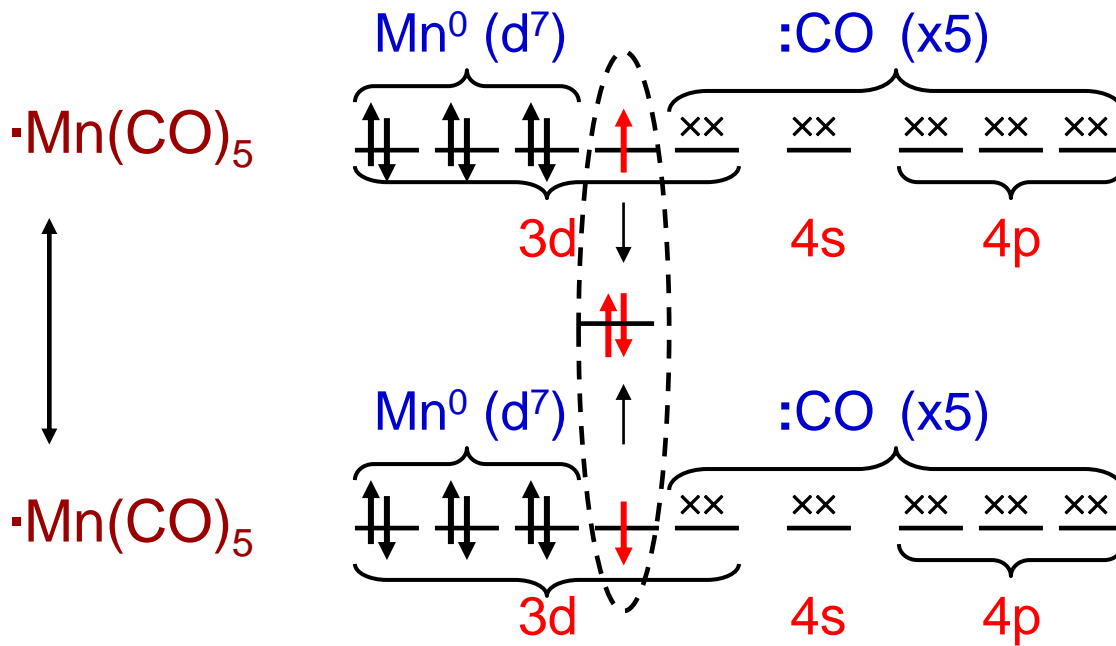
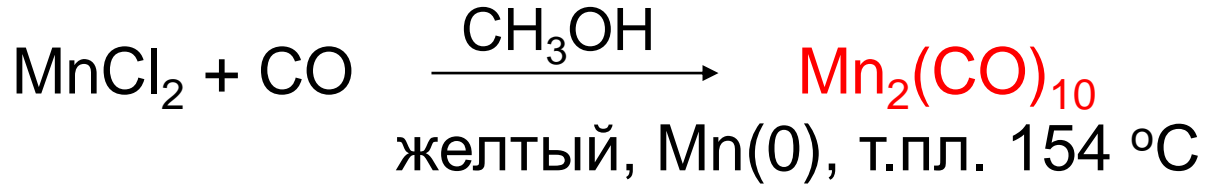


**MnO:**

Антиферромагнитное  
упорядочение

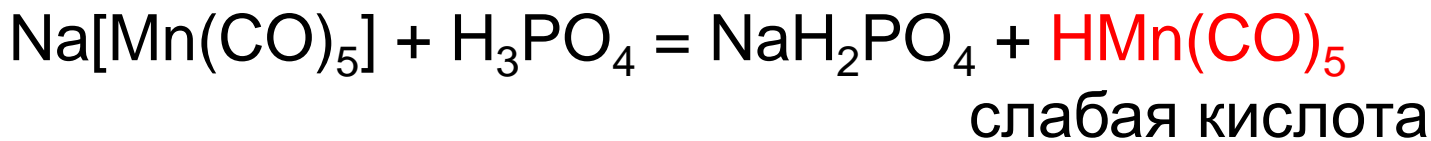


# Карбонилы Mn

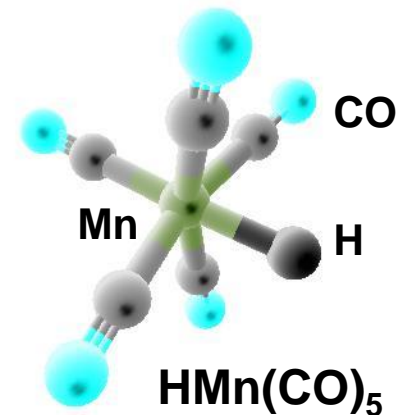


# Карбонилы Mn

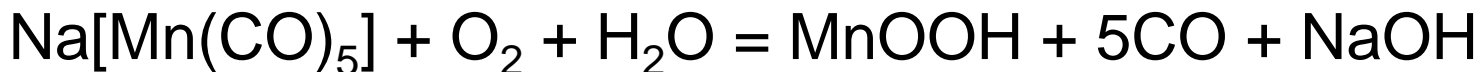
## Карбонилаты



## Галогенкарбонилы



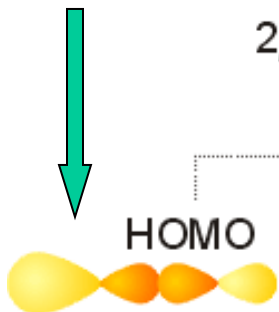
Все карбонильные соединения Mn легко окисляются во влажном воздухе



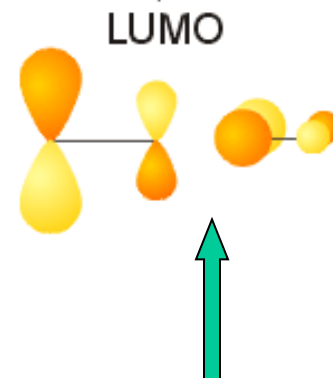
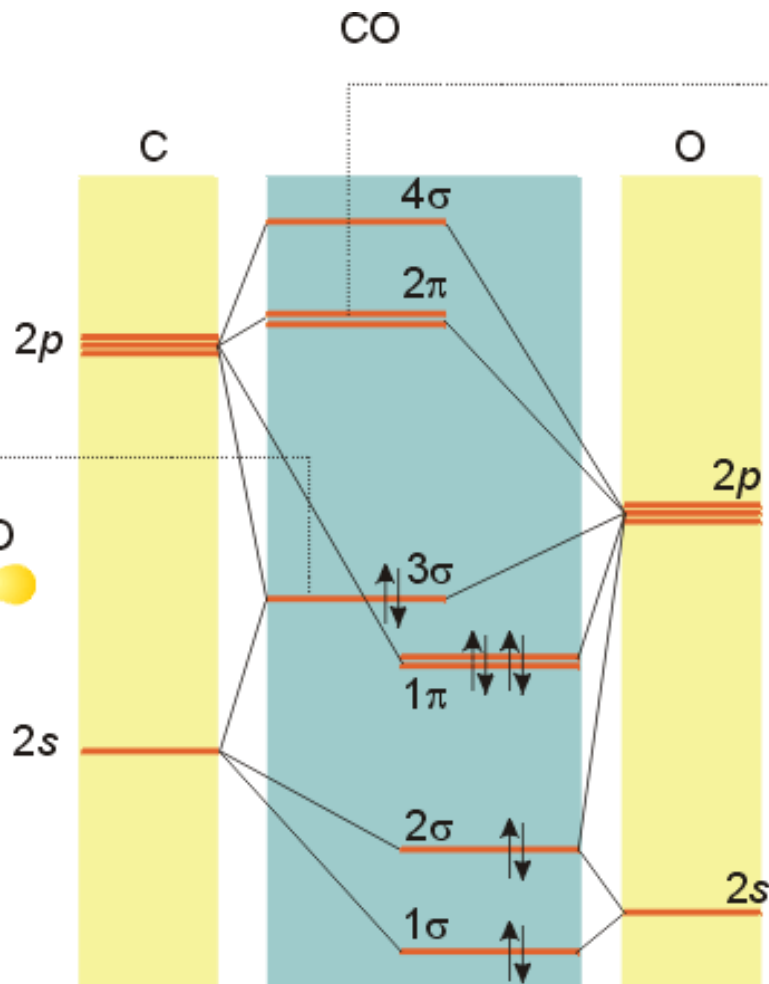


# CO как лиганд в карбонилах

передает  
электронную  
плотность на  
d—орбитали  
металла



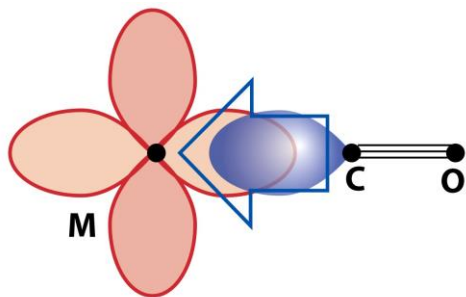
***σ-донор***



принимают  
электронную  
плотность с  
d—орбиталей  
металла

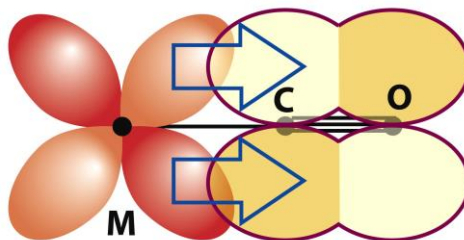
***π-акцептор***

# 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



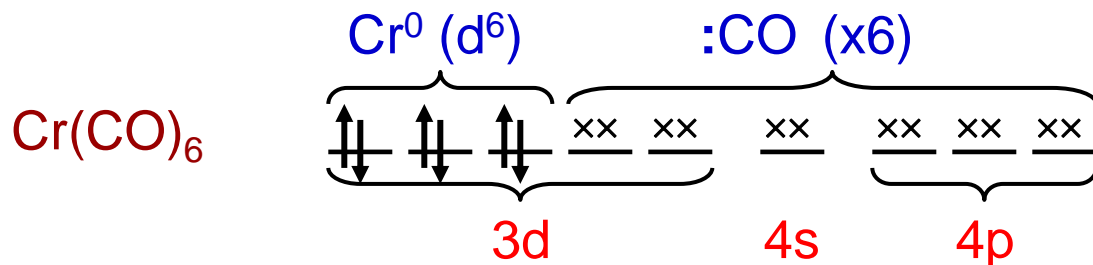
16

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:

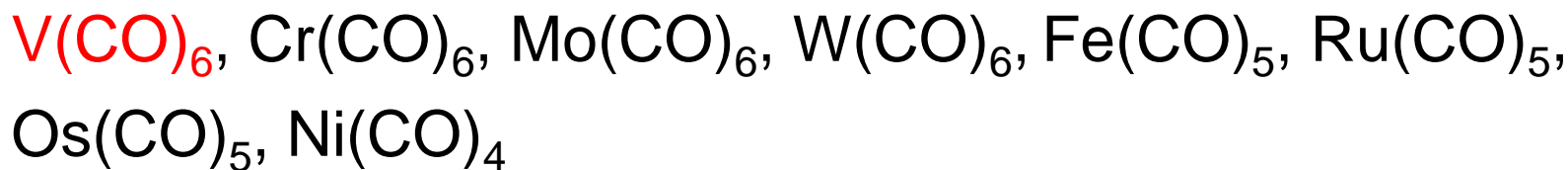
в карбонилах переходный металл стремится приобрести **18-электронную** конфигурацию



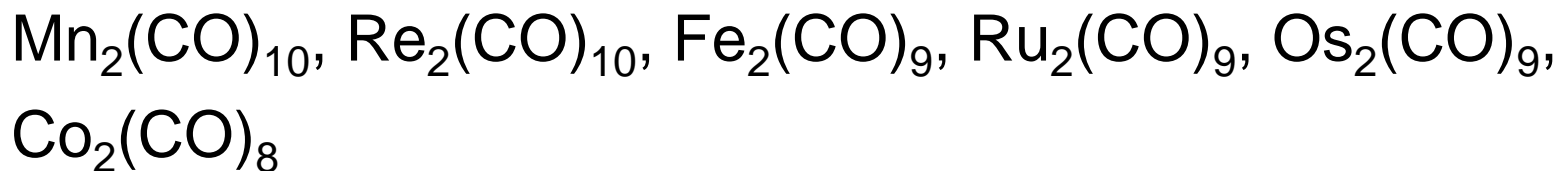
Cr	6 e
6(CO)	12 e
$\Sigma$	18 e

# Карбонилы металлов

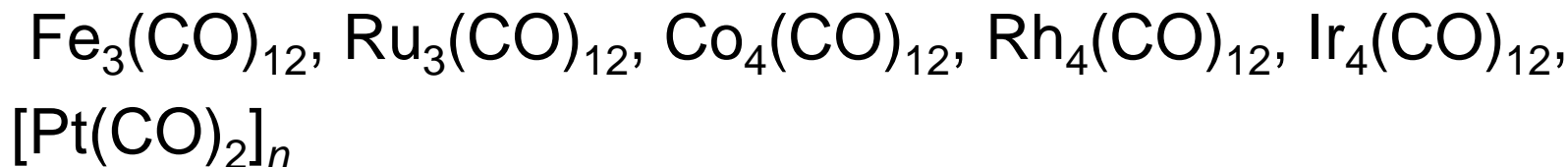
## Моноядерные карбонилы



## Биядерные карбонилы



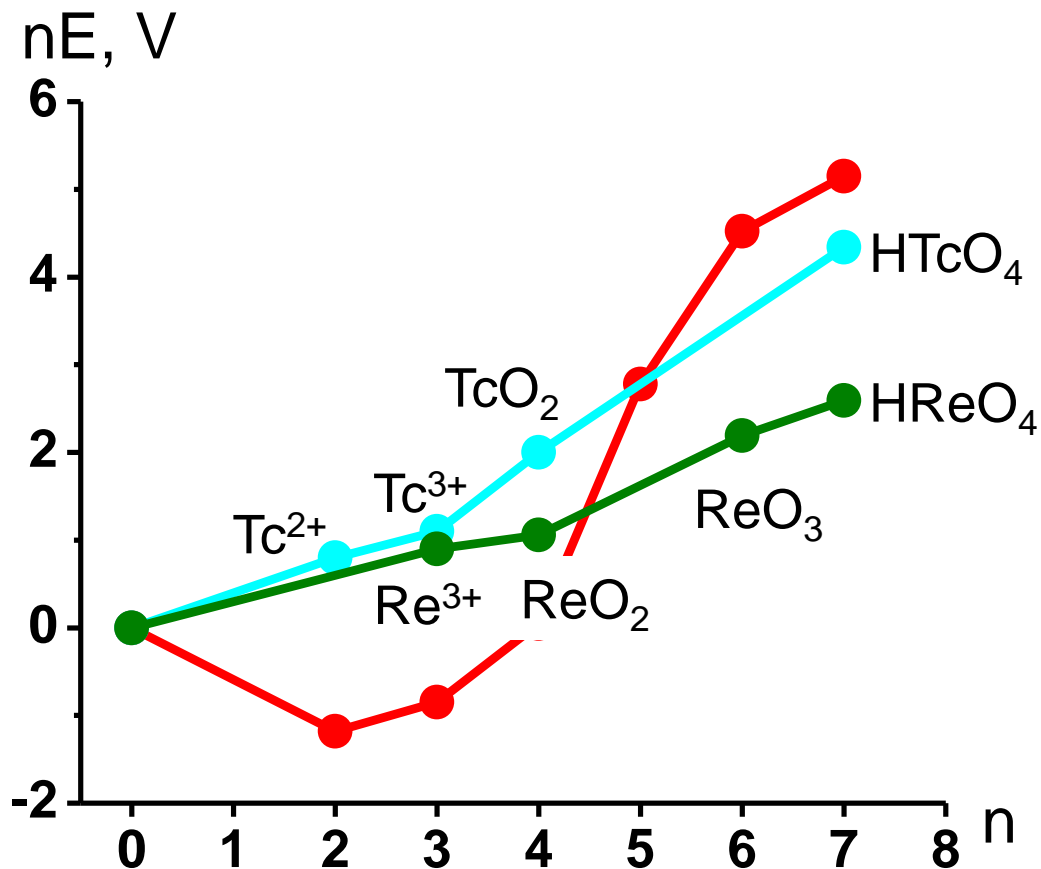
## Многоядерные карбонилы



Правило 18 электронов !

(правило Сиджвика)

# Диаграмма Фроста для Tc, Re при pH=0



# Соединения Tc, Re(VII)

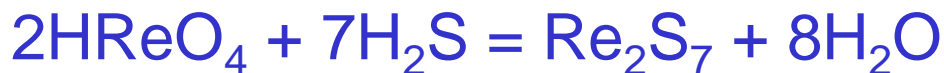
1.  $Tc_2O_7$  (т.пл. 120 °С, т.кип. 311 °С)

$Re_2O_7$  (т.пл. 301 °С, т.кип. 362 °С)

летучие вещества желтого цвета, ангидриды кислот

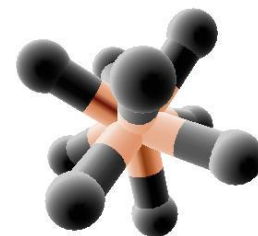


2.  $HTcO_4$  и  $HReO_4$  кислоты средней силы, не окислители



3. Соли – пертехнетаты и перренаты – устойчивы

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



$[ReH_9]^{2-}$

# Соединения Tc, Re(VII)

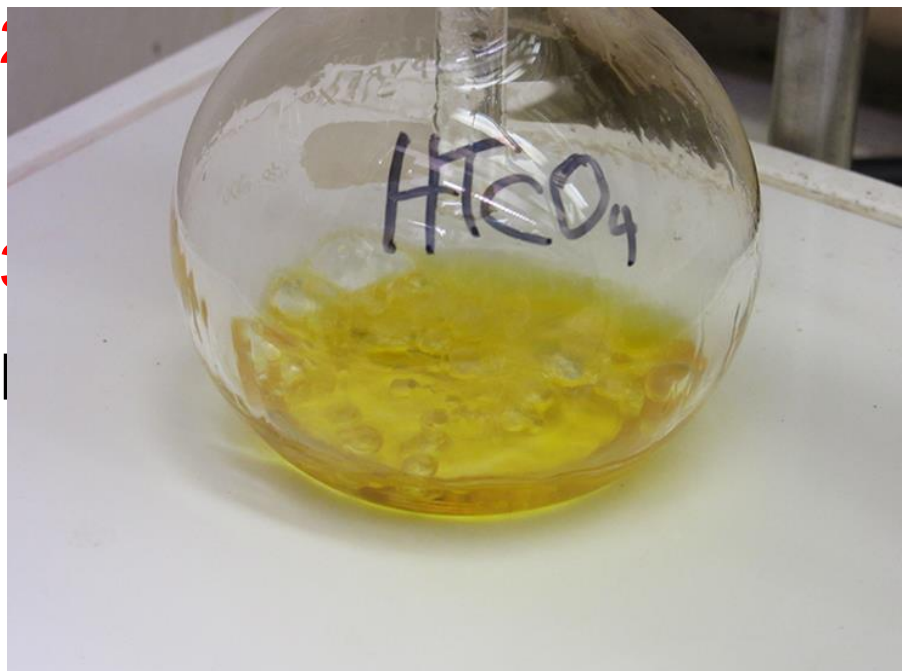
1.  $Tc_2O_7$  (т.пл. 120 °С, т.кип. 311 °С)

$Re_2O_7$  (т.пл. 301 °С, т.кип. 362 °С)

летучие вещества желтого цвета, ангидриды кислот

$Tc_2O_7 + H_2O = 2HTcO_4$  (желтый)

$Re_2O_7 + H_2O = 2HReO_4$  (желтый)



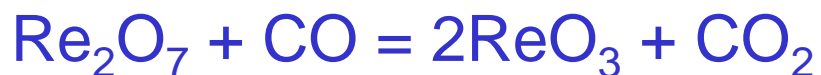
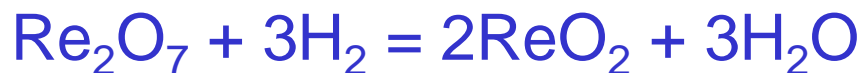
# Соединения Tc, Re(VII)

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

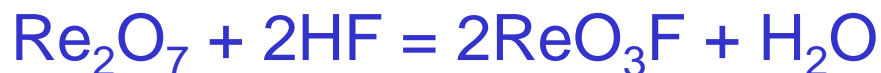
$E^\circ(\text{ReO}_4^-/\text{Re}) = 0.37 \text{ V}$        $\text{pH} = 0$

$E^\circ(\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_2) = -0.59 \text{ V}$        $\text{pH} = 14$

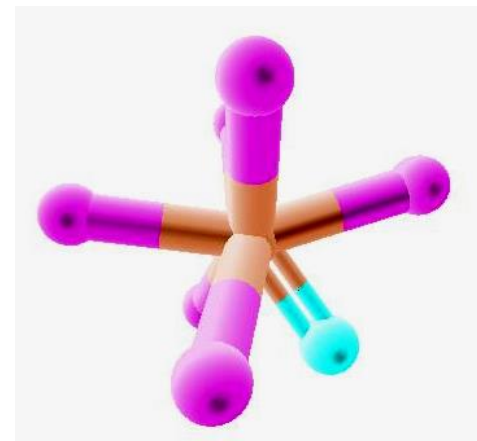
5. Восстанавливаются при нагревании



6. Известны оксогалогениды



7. Отличие Tc(VII) от Re(VII): только  $\text{ReF}_7$  существует



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

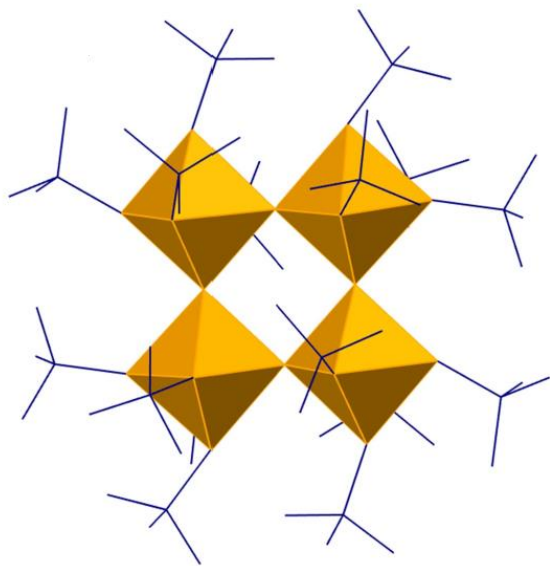
# Восстановление Tc(VII)

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

При концентрировании растворов  $\text{HTcO}_4$ :



темно-красный

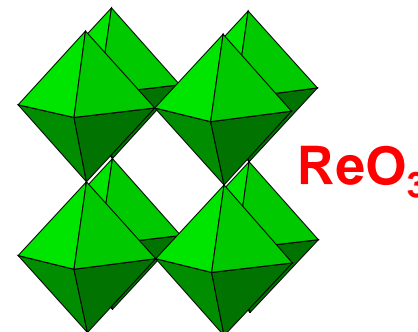


$[\text{H}_7\text{O}_3][\text{Tc}_{20}\text{O}_{68}]$   
Более сильная  
кислота, чем  $\text{HTcO}_4$



# Соединения Тс, Re(VI)

1.  $\text{ReO}_3$  – красное вещество, металл;  $\text{TcO}_3$  неизвестен



2. Ренаты(VI) получают окислением  $\text{ReO}_2$



3. Известны  $\text{TcF}_6$ ,  $\text{ReF}_6$



4. Гидролиз



# Соединения Tc, Re(V)

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



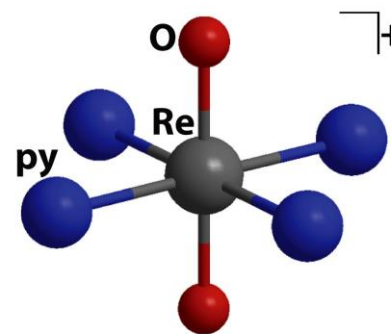
2.  $Re_2O_5$ , неустойчив:



3. Известны ренаты(V)



4. Для Re(V) известны устойчивые комплексы



**8**  $[Re(O)_2(py)_4]^+$

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

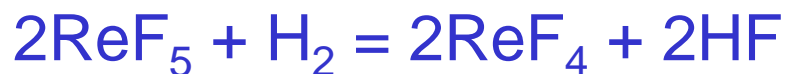
# Соединения Tc, Re(IV)

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



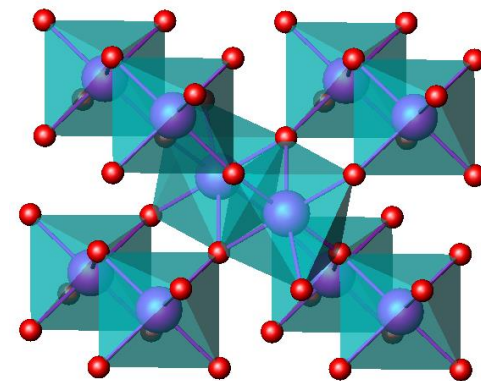
3. Известны галогениды  $MX_4$  (кроме  $TcCl_4$ )



4. Галогениды гигроскопичны



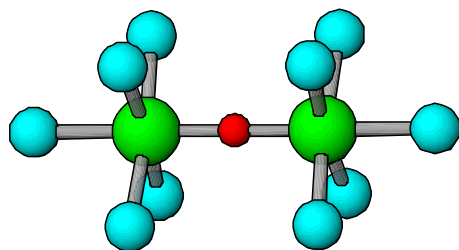
необратимый процесс



$ReO_2$

# Соединения Tc, Re(IV)

5. Образуют полиядерные оксогалогенокомплексы

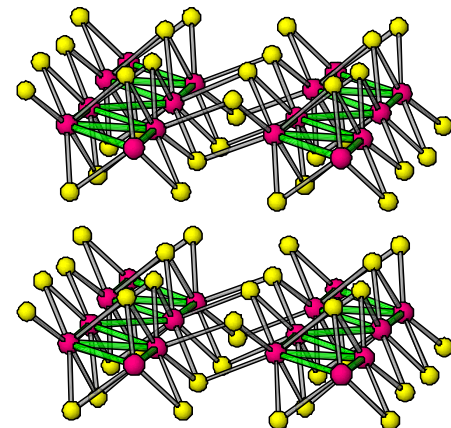


6. Сульфиды  $\text{TcS}_2$ ,  $\text{ReS}_2$  термически устойчивы

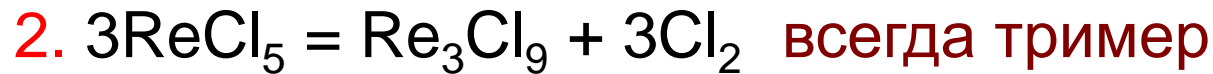
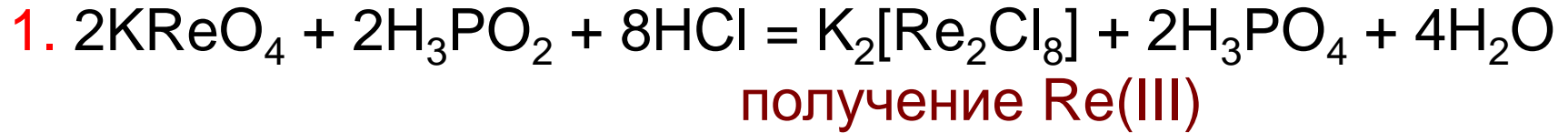


Рениит,  $\text{ReS}_2$

Единственное  
месторождение на  
Курилах



# Соединения Tc, Re(III)

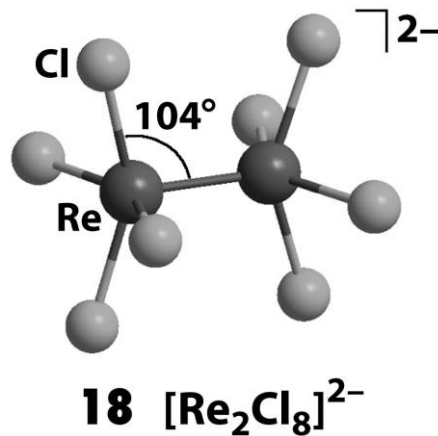


Изомеры:  $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8]$  (синий)

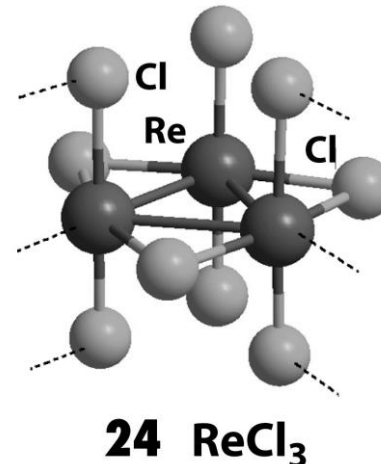
$\text{K}_3[\text{Re}_3\text{Cl}_{12}]$  (красный)

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)

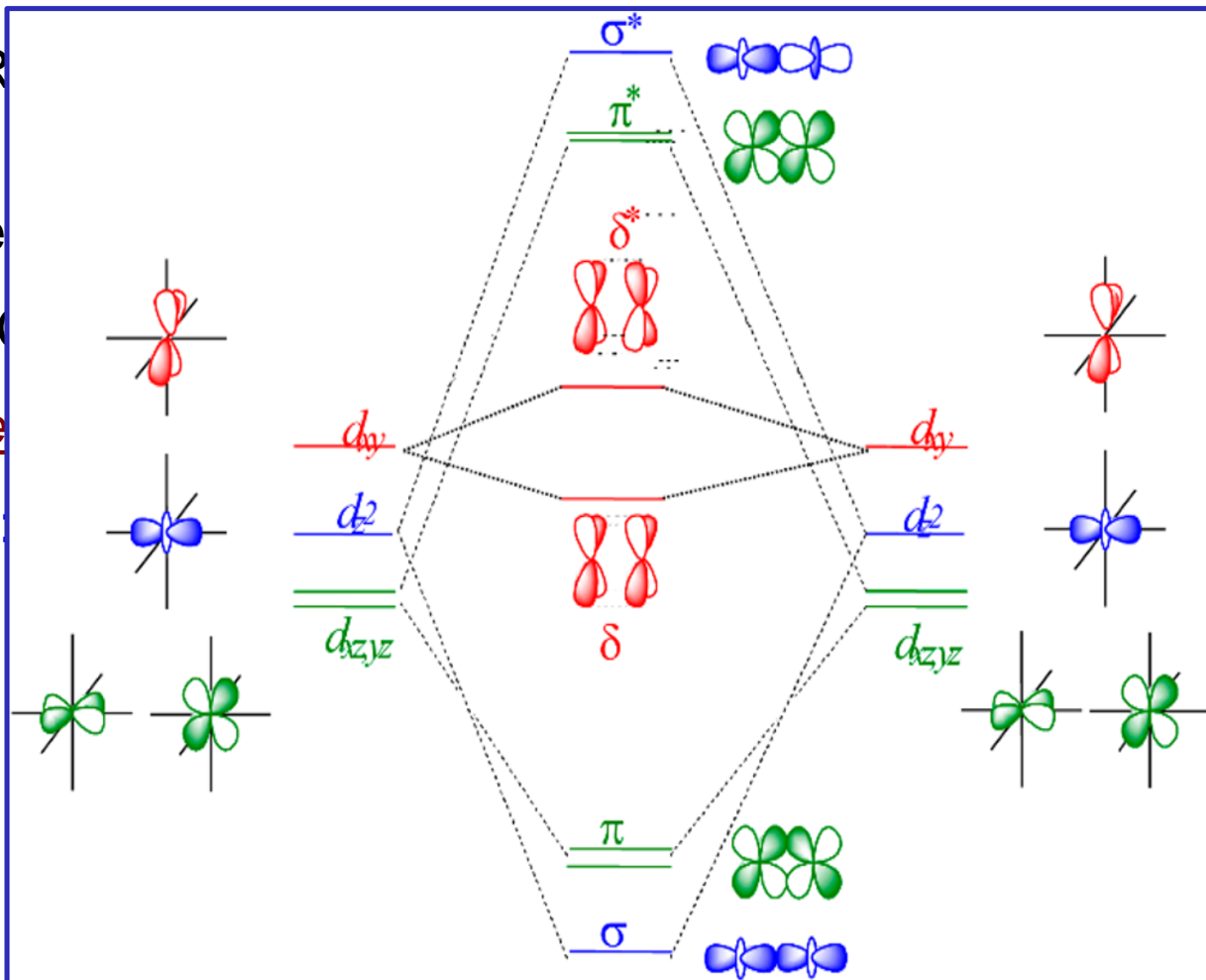
1. 2KR

2. 3Re

3. Re<sub>3</sub>O

Изомер

Связи



2O

й)

48 пм

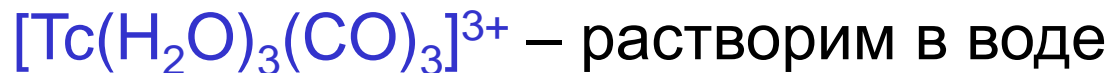
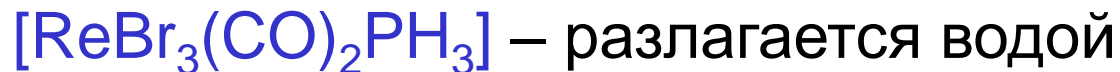
# Соединения Tc, Re(III)

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  $\pi$ -акцепторными лигандами

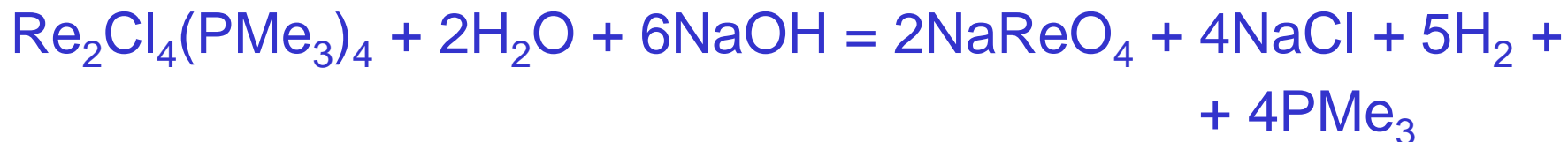


# Низшие с.о. Tc, Re

1. Известны соединения Tc, Re(II)

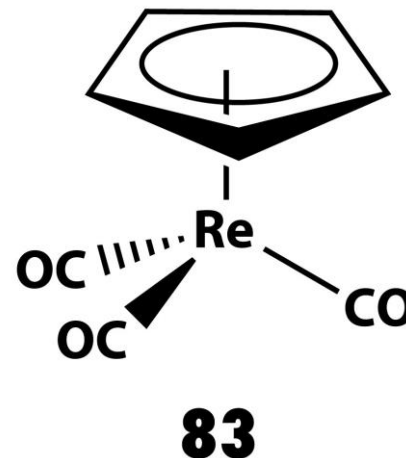
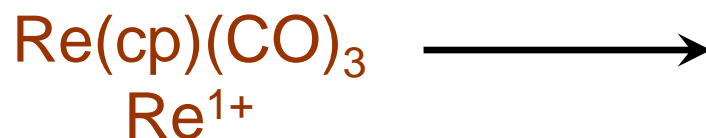


2. Не существуют в водных растворах, легко окисляются



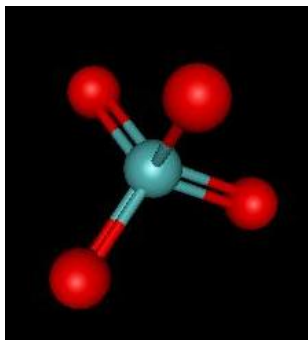
3. Галогениды Tc, Re(II) неизвестны

4. Известны карбонилы и их производные





# Сравнение свойств в группе

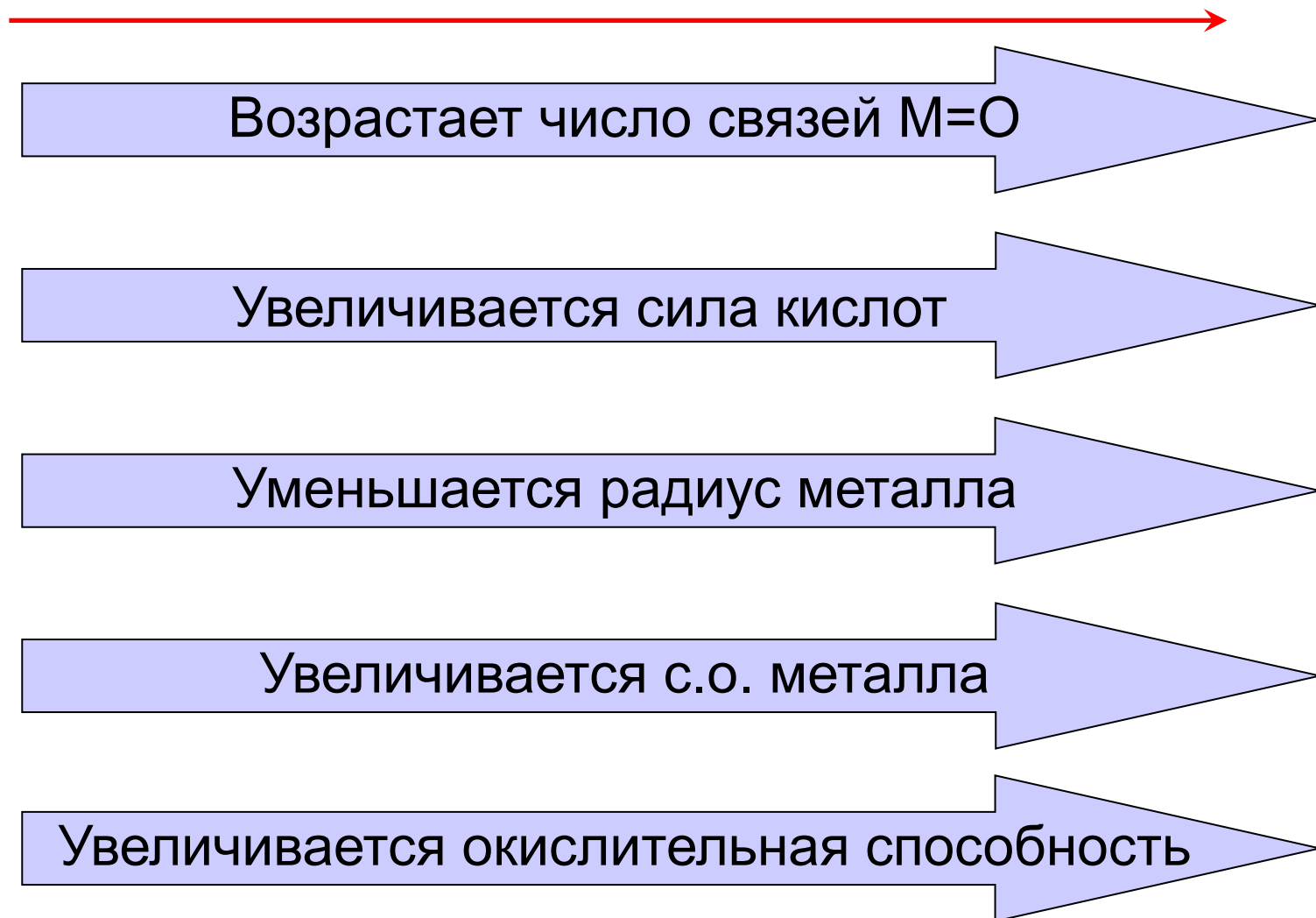
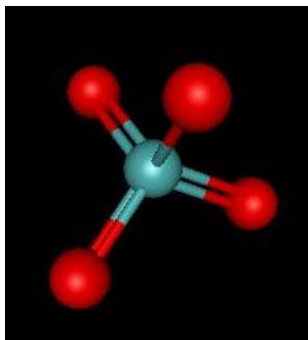


Увеличивается радиус металла

Уменьшается сила кислот

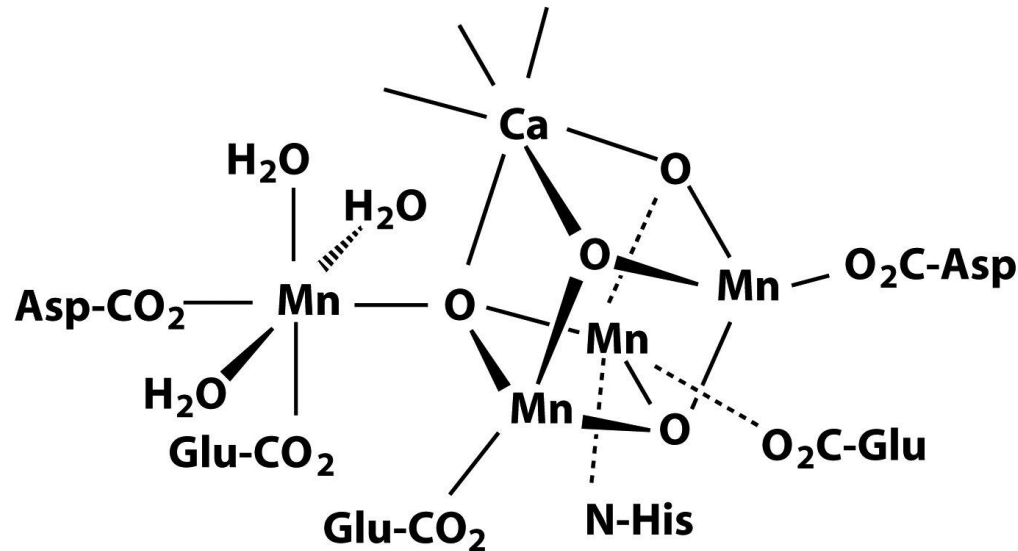
Уменьшается окислительная способность

# Сравнение свойств в периоде

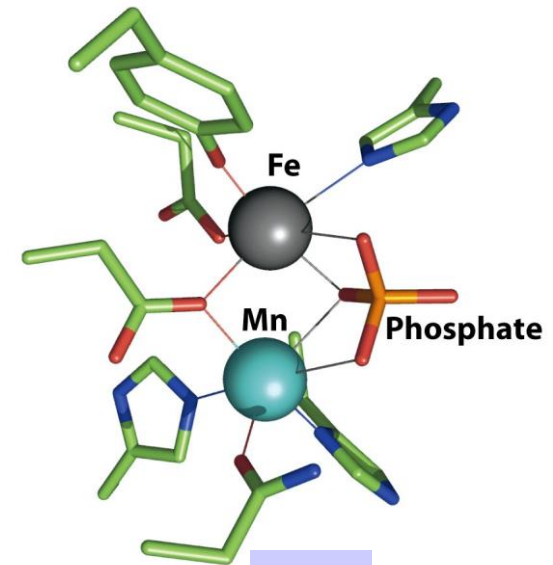


# Биологическая роль Mn

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)<sub>2</sub>** – основание средней силы, **HMO<sub>4</sub>** – 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.