

# ЛЕКЦИЯ

4

## Химия элементов VIIВ группы

# Химия элементов **VIB** группы

- 1. Общая характеристика  $d$ -элементов **VIB** группы*
  - 2. Природные ресурсы*
  - 3. Физические и химические свойства*
  - 4. Важнейшие соединения*
  - 5. Применение в фармацевтическом анализе и в медицине*
-

# ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

## PERIODIC TABLE OF THE ELEMENTS

<http://www.ktf-split.hr/periodni/en/>

PERIOD	GROUP I IA	GROUP IIA	GROUP IUPAC	GROUP IIIA	GROUP CAS	GROUP IVA	GROUP VA	GROUP VIA	GROUP VIIA	GROUP VIIIA								
1	1 1.0079 <b>H</b> HYDROGEN			5 10.811 <b>B</b> BORON						2 4.0026 <b>He</b> HELIUM								
2	3 6.941 <b>Li</b> LITHIUM	4 9.0122 <b>Be</b> BERYLLIUM																
3	11 22.990 <b>Na</b> SODIUM	12 24.305 <b>Mg</b> MAGNESIUM																
4	19 39.098 <b>K</b> POTASSIUM	20 40.078 <b>Ca</b> CALCIUM	21 44.956 <b>Sc</b> SCANDIUM	22 47.867 <b>Ti</b> TITANIUM	23 50.942 <b>V</b> VANADIUM	24 51.996 <b>Cr</b> CHROMIUM	25 54.938 <b>Mn</b> MANGANESE	26 55.845 <b>Fe</b> IRON	27 58.933 <b>Co</b> COBALT	28 58.693 <b>Ni</b> NICKEL	29 63.546 <b>Cu</b> COPPER	30 65.39 <b>Zn</b> ZINC	31 69.723 <b>Ga</b> GALLIUM	32 72.64 <b>Ge</b> GERMANIUM	33 74.922 <b>As</b> ARSENIC	34 78.96 <b>Se</b> SELENIUM	35 79.904 <b>Br</b> BROMINE	36 83.80 <b>Kr</b> KRYPTON
5	37 85.468 <b>Rb</b> RUBIDIUM	38 87.62 <b>Sr</b> STRONTIUM	39 88.906 <b>Y</b> YTTRIUM	40 91.224 <b>Zr</b> ZIRCONIUM	41 92.906 <b>Nb</b> NIOBIUM	42 95.94 <b>Mo</b> MOLYBDENUM	43 (98) <b>Tc</b> TECHNETIUM	44 101.07 <b>Ru</b> RUTHENIUM	45 102.91 <b>Rh</b> RHODIUM	46 106.42 <b>Pd</b> PALLADIUM	47 107.87 <b>Ag</b> SILVER	48 112.41 <b>Cd</b> CADMIUM	49 114.82 <b>In</b> INDIUM	50 118.71 <b>Sn</b> TIN	51 121.76 <b>Sb</b> ANTIMONY	52 127.60 <b>Te</b> TELLURIUM	53 126.90 <b>I</b> IODINE	54 131.29 <b>Xe</b> XENON
6	55 132.91 <b>Cs</b> CAESIUM	56 137.33 <b>Ba</b> BARIUM	57-71 <b>La-Lu</b> Lanthanide	72 178.49 <b>Hf</b> HAFNIUM	73 180.95 <b>Ta</b> TANTALUM	74 183.84 <b>W</b> TUNGSTEN	75 186.21 <b>Re</b> RHENIUM	76 190.23 <b>Os</b> OSMIUM	77 192.22 <b>Ir</b> IRIDIUM	78 195.08 <b>Pt</b> PLATINUM	79 196.97 <b>Au</b> GOLD	80 200.59 <b>Hg</b> MERCURY	81 204.38 <b>Tl</b> THALLIUM	82 207.2 <b>Pb</b> LEAD	83 208.98 <b>Bi</b> BISMUTH	84 (209) <b>Po</b> POLONIUM	85 (210) <b>At</b> ASTATINE	86 (222) <b>Rn</b> RADON
7	87 (223) <b>Fr</b> FRANCIUM	88 (226) <b>Ra</b> RADIUM	89-103 <b>Ac-Lr</b> Actinide	104 (261) <b>Rf</b> RUTHERFORDIUM	105 (262) <b>Db</b> DUBNIUM	106 (266) <b>Sg</b> SEABORGIUM	107 (269) <b>Bh</b> BOHRHIUM	108 (277) <b>Hs</b> HASSIUM	109 (268) <b>Mt</b> MEITNERIUM	110 (281) <b>Uun</b> UNUNNIUM	111 (272) <b>Uuu</b> UNUNUNIUM	112 (285) <b>Uub</b> UNUNBIUM		114 (289) <b>Uuq</b> UNUNQUADIUM				

RELATIVE ATOMIC MASS (A)

GROUP IUPAC

GROUP CAS

ATOMIC NUMBER

SYMBOL

ELEMENT NAME

- Metal
- Semimetal
- Nonmetal
- 1 Alkali metal
- 2 Alkaline earth metal
- Transition metals
- Lanthanide
- Actinide
- 16 Chalcogens element
- 17 Halogens element
- 18 Noble gas

STANDARD STATE (25 °C; 101 kPa)

Ne - gas Fe - solid  
Ga - liquid Tc - synthetic

### LANTHANIDE

57 138.91 <b>La</b> LANTHANUM	58 140.12 <b>Ce</b> CERIUM	59 140.91 <b>Pr</b> PRASEODYMIUM	60 144.24 <b>Nd</b> NEODYMIUM	61 (145) <b>Pm</b> PROMETHIUM	62 150.36 <b>Sm</b> SAMARIUM	63 151.96 <b>Eu</b> EUROPIUM	64 157.25 <b>Gd</b> GADOLINIUM	65 158.93 <b>Tb</b> TERBIUM	66 162.50 <b>Dy</b> DYSPROSIUM	67 164.93 <b>Ho</b> HOLMIUM	68 167.26 <b>Er</b> ERBIUM	69 168.93 <b>Tm</b> THULIUM	70 173.04 <b>Yb</b> YTTERBIUM	71 174.97 <b>Lu</b> LUTETIUM
-------------------------------------	----------------------------------	--	-------------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	----------------------------------	-----------------------------------	-------------------------------------	------------------------------------

### ACTINIDE

89 (227) <b>Ac</b> ACTINIUM	90 232.04 <b>Th</b> THORIUM	91 231.04 <b>Pa</b> PROTACTINIUM	92 238.03 <b>U</b> URANIUM	93 (237) <b>Np</b> NEPTUNIUM	94 (244) <b>Pu</b> PLUTONIUM	95 (243) <b>Am</b> AMERICIUM	96 (247) <b>Cm</b> CURIUM	97 (247) <b>Bk</b> BERKELIUM	98 (251) <b>Cf</b> CALIFORNIUM	99 (252) <b>Es</b> EINSTEINIUM	100 (257) <b>Fm</b> FERMIUM	101 (258) <b>Md</b> MENDELEVIUM	102 (259) <b>No</b> NOBELIUM	103 (262) <b>Lr</b> LAWRENCIUM
-----------------------------------	-----------------------------------	--	----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	---------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------	--------------------------------------	-----------------------------------	---------------------------------------	------------------------------------	--------------------------------------

(1) Pure Appl. Chem., 73, No. 4, 667-683 (2001)  
Relative atomic mass is shown with five significant figures. For elements having no stable nuclides, the value enclosed in brackets indicates the mass number of the longest-lived isotope of the element.

However three such elements (Th, Pa, and U) do have a characteristic terrestrial isotopic composition, and for these an atomic weight is tabulated.

## Некоторые свойства элементов VII B группы

	Mn	Tc	Re
Содержание в земной коре (мас. доля, %)	$3,2 \cdot 10^{-2}$	следы	$8,5 \cdot 10^{-9}$
Электронная конфигурация	[Ar]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	[Kr]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>	[Xe]4s <sup>2</sup> 3d <sup>5</sup>
Радиус атома, нм	0,127	0,136	0,137
Энергия ионизации, кДж/моль	717	702	756
Электроотрицательность	1,60	1,36	1,46
t плавления, °С	1245	≈2250	3190
Плотность, г/см <sup>3</sup>	7,44	11,5	21,0
Степень окисления в соединениях	+2,+3,+4, +6, +7	+2,+4, +6, +7	+2,+3,+4, +6, +7

## Элементы VIII группы Mn, Tc, Re, Rh

---

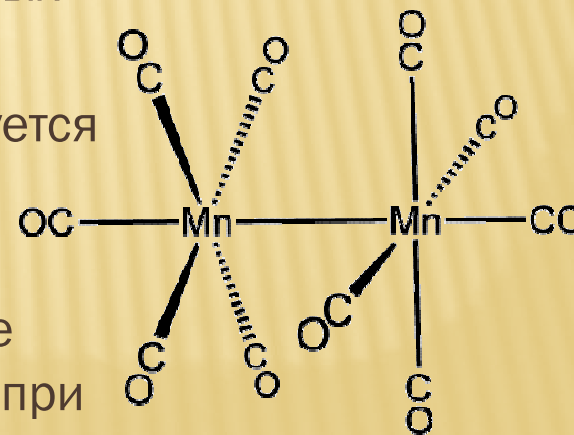
В ряду стандартных электродных потенциалов металлов **Mn** стоит до **H<sub>2</sub>**, а **Tc** и **Re** располагаются после **H<sub>2</sub>**.

В соединениях **Mn, Tc, Re** проявляют переменную степень окисления: **0, +2, +3, +4, +6, +7**

Нулевую степень окисления **Mn** имеет в карбониле марганца **Mn<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>**.

# КАРБОНИЛЫ

- Атом металла в карбониле находится **в нулевой степени окисления**. Карбонилы бывают одно-, двух- и многоядерными, при этом *d*-элементы с чётным числом валентных электронов образуют одноядерные, а с нечётным — двухъядерные карбонилы со связью металл-металл.
- Общий способ получения карбониллов металлов заключается во взаимодействии окиси углерода (CO) с металлами или их солями при повышенных температурах и давлении.
- Термическое разложение карбониллов используется для нанесения металлических покрытий на поверхности сложной формы.
- Некоторые карбонилы применяются в качестве катализаторов важных химических процессов: при синтезе карбоновых кислот и их производных.



**В солях наиболее устойчивая степень окисления**

**Mn<sup>+2</sup> (MnSO<sub>4</sub>);**

**в оксидах самая устойчивая степень окисления**

**Mn<sup>+4</sup> (MnO<sub>2</sub>).**

**Наиболее устойчивы соединения Tc и Re содержат эти элементы в степени окисления +7.**

**Характер связи Mn, Tc, Re в соединениях с другими атомами изменяется в зависимости от их степени окисления. Соединения с низкой степенью окисления (+2) имеют ионный характер связи; в соединениях с высокой степенью окисления (+7) наблюдается ковалентный характер связи (с кислородом).**

## 2. ПРИРОДНЫЕ РЕСУРСЫ

Только **Mn** и **Re** встречаются в природе в виде соединений; **Tc** получают с помощью ядерных превращений.

Пиrolюзит  $MnO_2$ ,



Родохрозит  $MnCO_3$



**Железо – марганцевые конкреции**

Рений содержащий (промышленный) минерал – **молибденит  $MoS_2$** . В нем находят до **1,88% Re**.

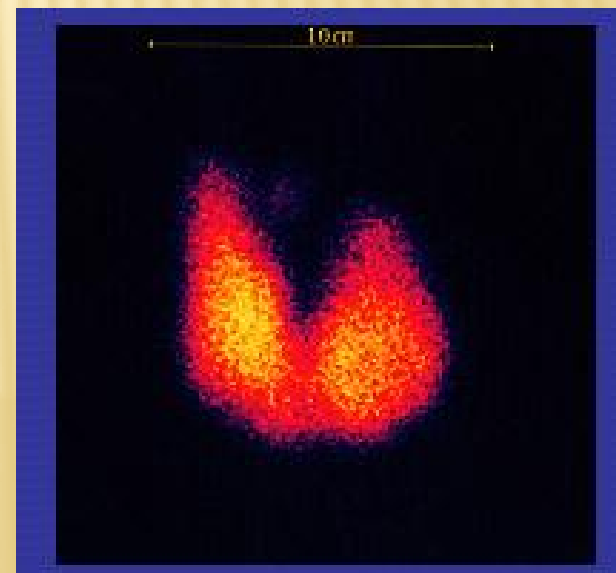


# ТЕХНЕЦИЙ – СИНТЕТИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

Технеций не имеет стабильных изотопов.

Широко используется в ядерной медицине для исследований мозга, сердца, щитовидной железы, легких, печени, желчного пузыря, почек, костей скелета, крови, а также для диагностики опухолей.

Технеций при введении в организм попадает почти во все органы, но в основном задерживается в желудке и щитовидной железе.

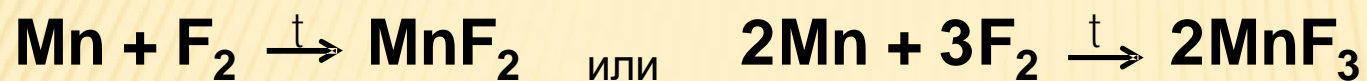
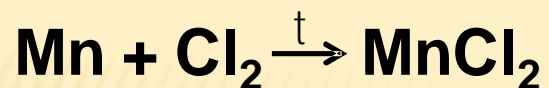


### 3. ФИЗИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАРГАНЦА

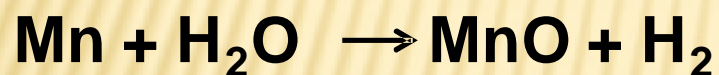
---

◦ Серебристо-белый, твердый, стойкий на воздухе. Чистый **Mn** можно прокатывать и штамповать. При обычной температуре не обладает заметной реакционной способностью, но при нагревании бурно реагирует с большинством неметаллов

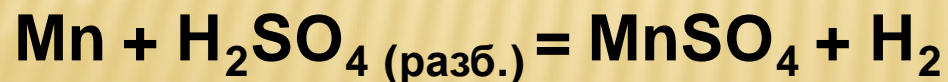
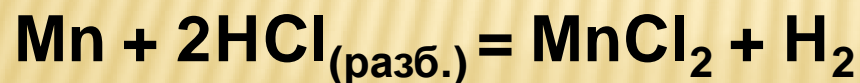




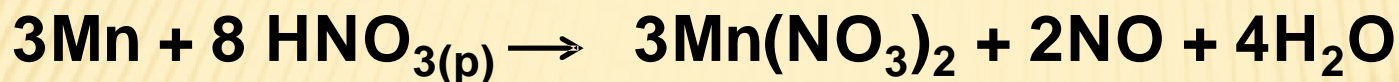
*С водородом марганец не реагирует.*



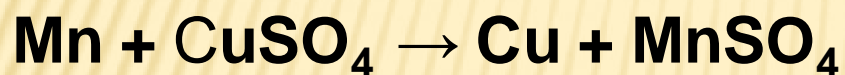
*При комнатной температуре Mn с H<sub>2</sub>O реагирует очень медленно; при нагревании реакция ускоряется.*



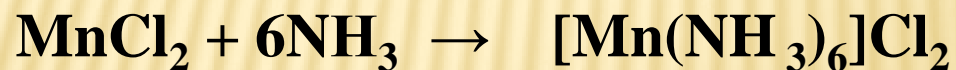
**Холодные концентрированные  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$  не реагируют с  $\text{Mn}$ , но реагируют при нагревании.**



**$\text{Mn}$  восстанавливает из растворов ионы менее активных металлов**



***Комплексные соединения  $\text{Mn}(\text{II})$  неустойчивы и в водных растворах разрушаются.***



***Устойчивы комплексные цианиды:***



## 4. ВАЖНЕЙШИЕ СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА.

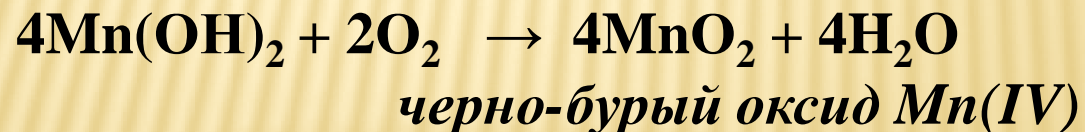
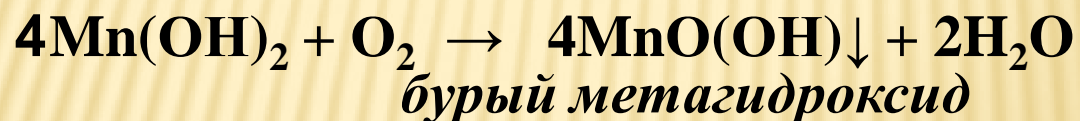
### СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (II)

**ОКСИД МАРГАНЦА (II)** –  $\text{MnO}$  твердое зеленое вещество, практически не растворяется в воде. Обладает основными свойствами



**ГИДРОКСИД МАРГАНЦА (II)** –  $\text{Mn(OH)}_2$  (белый)

*На воздухе:*

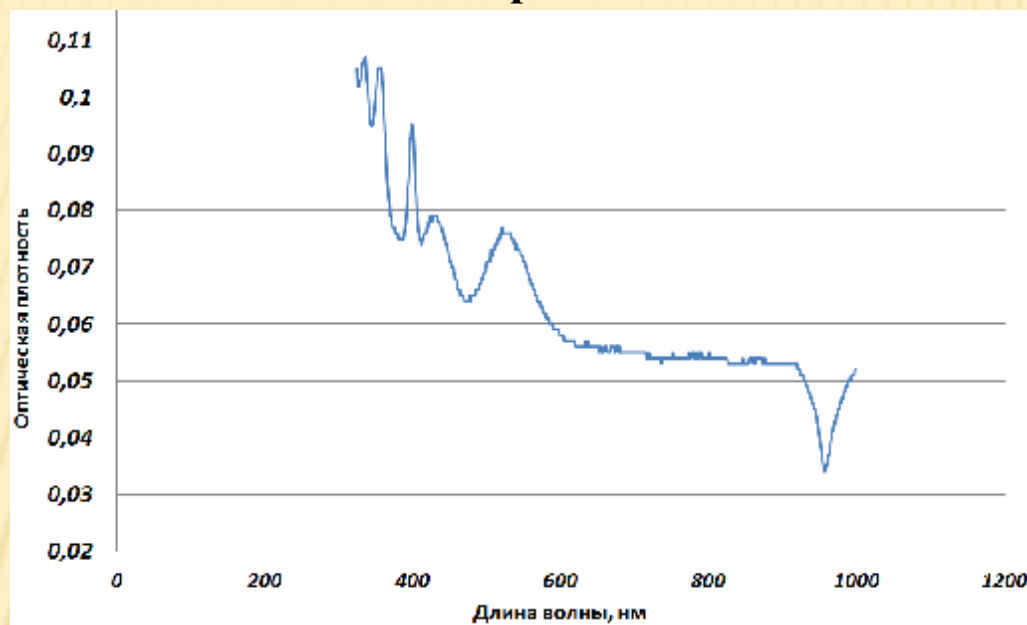


*Растворяется в кислотах:*



## **Гидратированный $\text{Mn}^{2+}$ – $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$**

**бледно-розовый цвет**



**Сильные окислители переводят соединения  $\text{Mn}(\text{II})$  в манганаты уравнение (1) или в перманганаты уравнение (2)**



# Соли $Mn^{2+}$ весьма гигроскопичны

$MnCl_2$  безводный



$MnCl_2 \cdot 4H_2O$

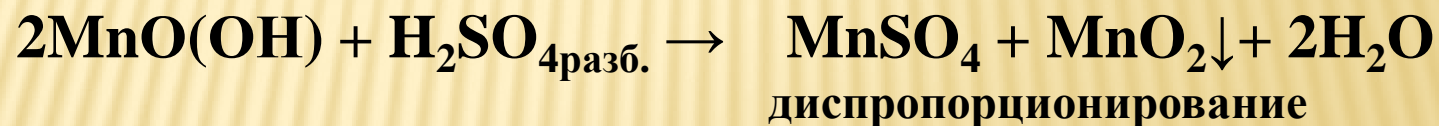


## ***СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (III)***

**Оксид марганца (III)** – твердое бурое вещество, в воде практически не растворяется. Степень окисления +3 для марганца неустойчива. Оксиду марганца (III)  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  соответствует метгидроксид  $\text{MnO}(\text{OH})$ . Их кислотно-основные свойства выражены слабо. Окисляют кислоты, которые обладают восстановительными свойствами



***Взаимодействие с кислотами - окислителями:***





# В КОМПЛЕКСАХ С БЕЛКАМИ ИОНЫ МАРГАНЦА (II) МОГУТ ОКИСЛЯТЬСЯ ДО МАРГАНЦА (III)

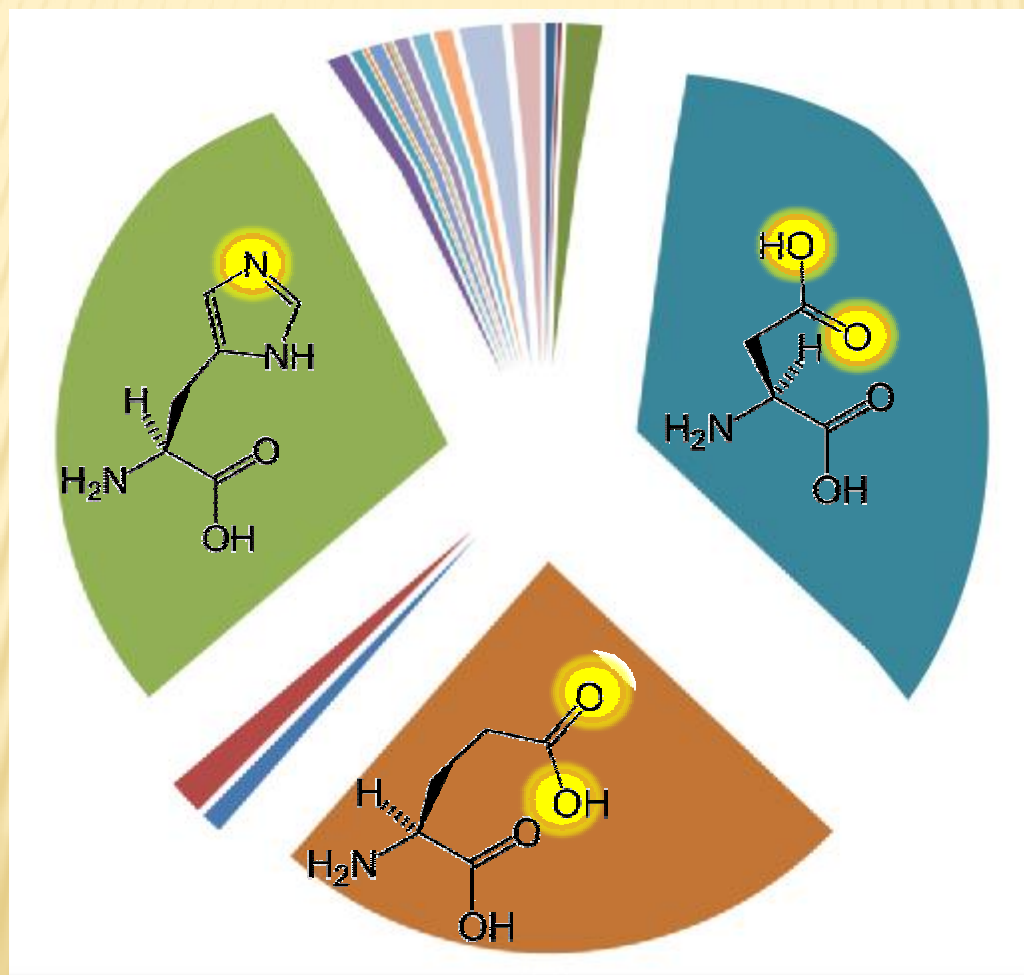


Супероксиддисмутаза человека  
(тетрамер)



Супероксиддисмутаза человека  
(димер)

# АМИНОКИСЛОТНЫЕ ОСТАТКИ, СВЯЗЫВАЮЩИЕ ИОНЫ МАРГАНЦА (II) В БЕЛКАХ БАКТЕРИЙ

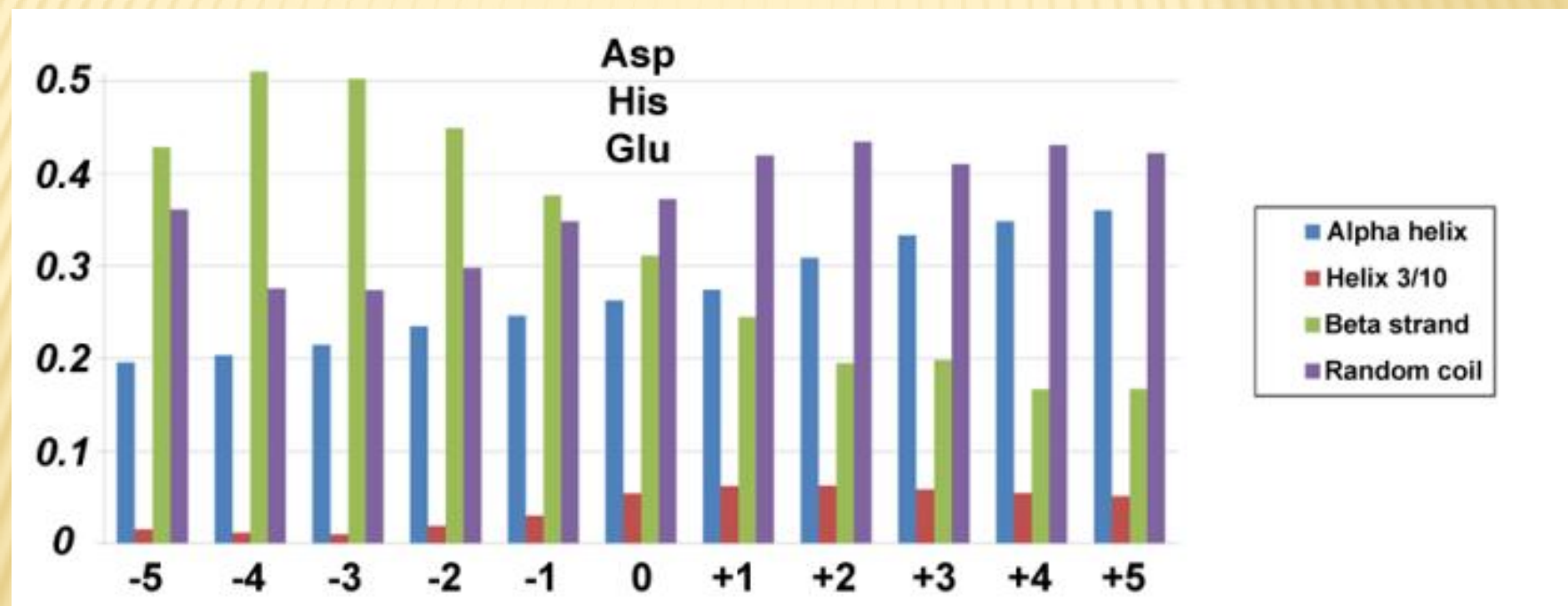


His: 14,76%

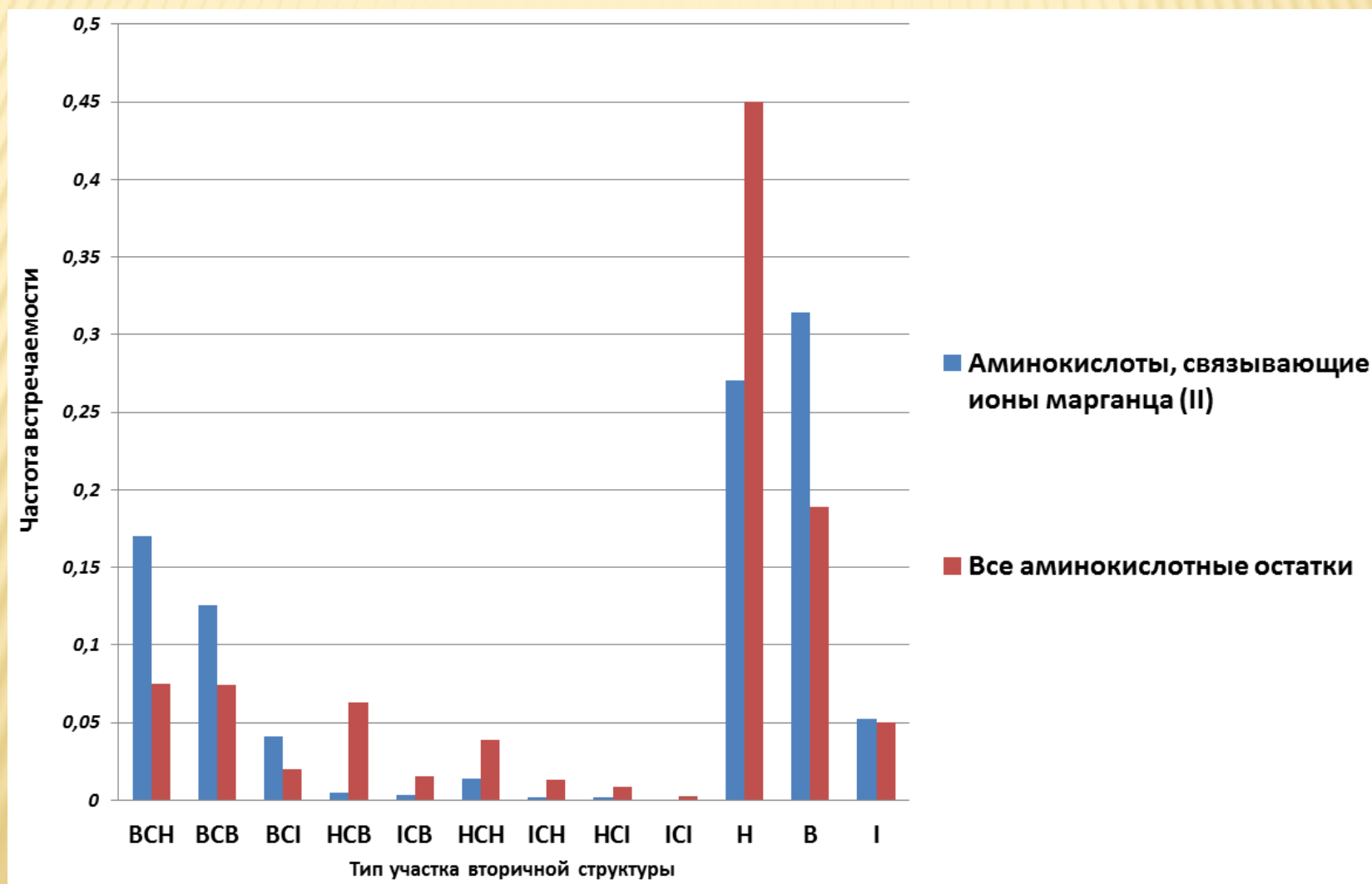
Asp: 6,82%

Glu: 3,51%

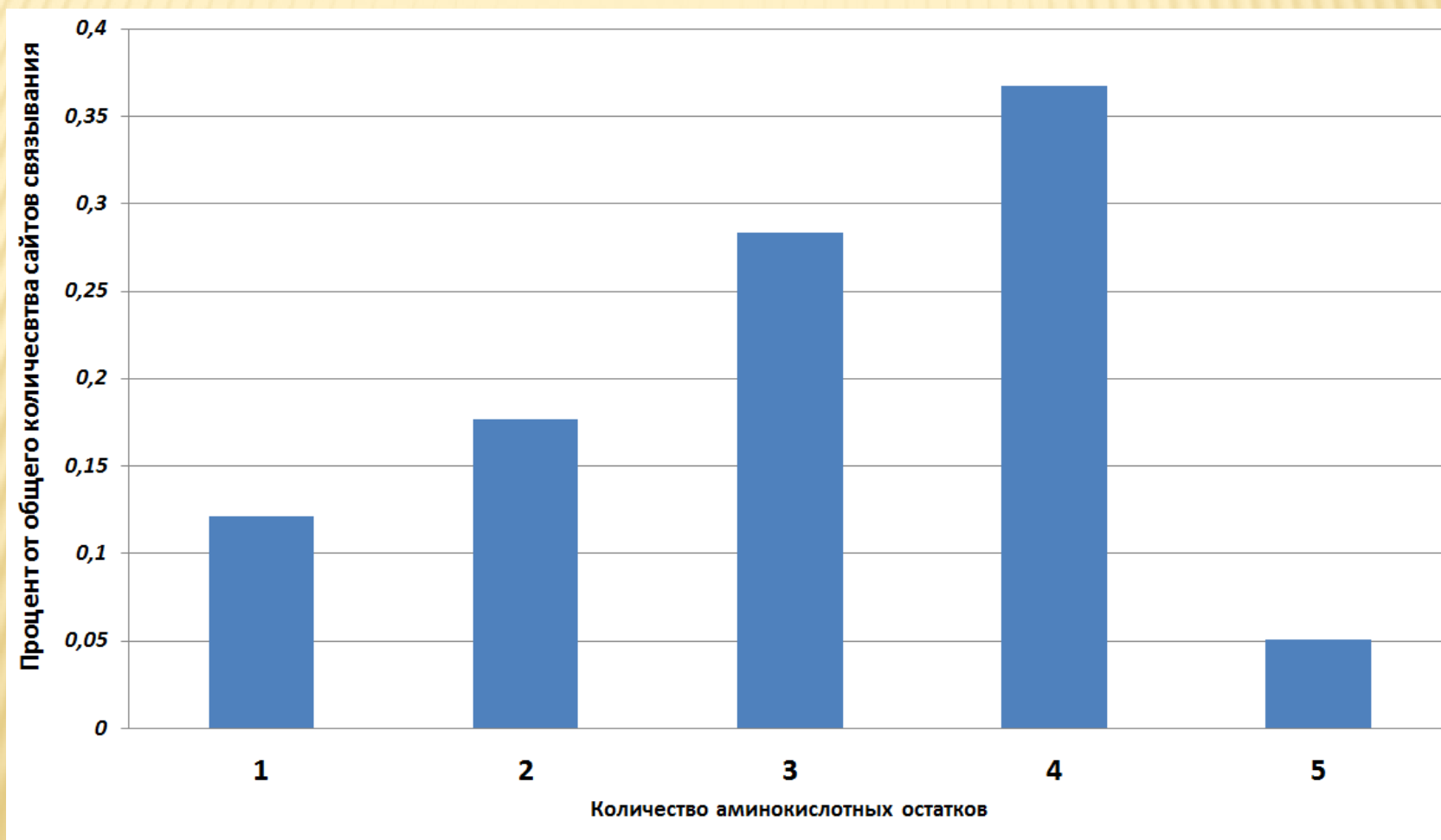
# МОТИВЫ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ, СВЯЗЫВАЮЩИЕ ИОНЫ МАРГАНЦА (II) В БЕЛКАХ БАКТЕРИЙ



# МОТИВЫ ВТОРИЧНОЙ СТРУКТУРЫ, СВЯЗЫВАЮЩИЕ ИОНЫ МАРГАНЦА (II)



# КОЛИЧЕСТВО АМИНОКИСЛОТНЫХ ОСТАТКОВ, СВЯЗЫВАЮЩИХ ОДИН И ТОТ ЖЕ ИОН МАРГАНЦА (II)

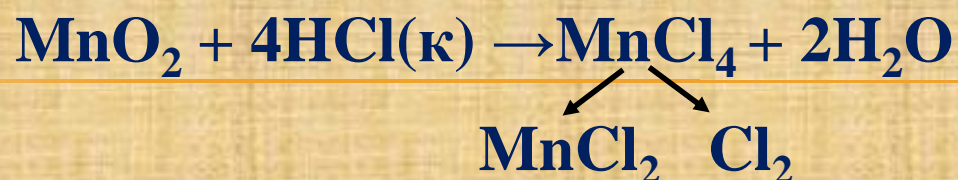
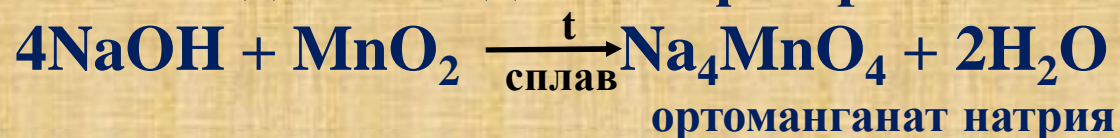


## СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (IV)

Устойчивые соединения марганца (IV) –

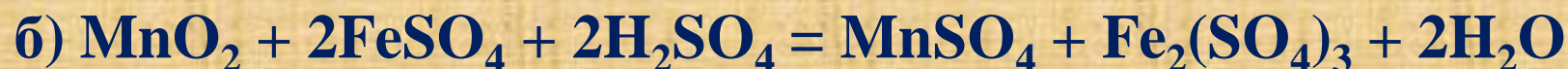


**MnO<sub>2</sub>** – темно-бурое или почти черное вещество, не растворяется в воде. Обладает амфотерными свойствами



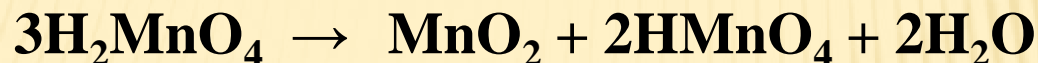
С разбавленными кислотами **MnO<sub>2</sub>** не реагирует.

**MnO<sub>2</sub>** проявляет ОВ-двойственность:



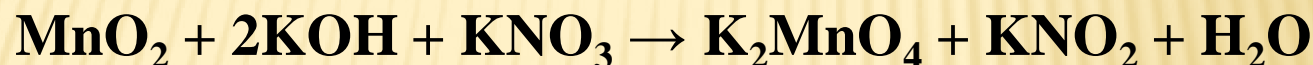
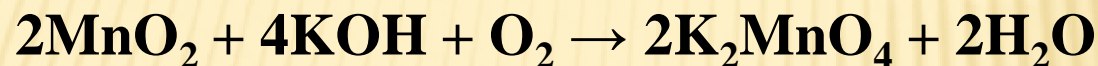
## СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (VI)

$\text{MnO}_3$  – неизвестен. Оксиду  $\text{MnO}_3$  соответствует нестойкая марганцовистая кислота.  $\text{H}_2\text{MnO}_4$  в растворе диспропорционирует



Соли манганаты зеленого цвета и образуют зеленые растворы.

**Получение.**

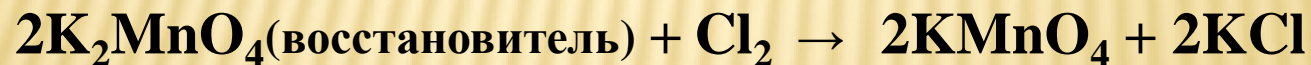


Соли манганаты в растворе диспропорционируют



Устойчивы в сильно щелочных растворах.

**Манганаты** – сильные окислители и слабые восстановители.

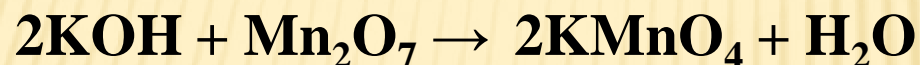


## ***СОЕДИНЕНИЯ МАРГАНЦА (VII)***

**$Mn_2O_7$**  – маслянистая жидкость темно-зеленого цвета. В воде образует марганцовую кислоту  **$HMnO_4$** . Известна только в холодных водных растворах. При концентрациях ее  $> 20\%$  разлагается по внутримолекулярному механизму.



**$Mn_2O_7$**  – кислотный оксид



Соли  **$HMnO_4$**  – перманганаты красно-фиолетового цвета, сильные окислители, особенно в кислой среде.

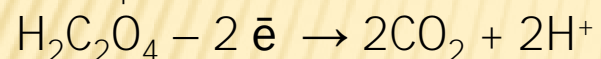
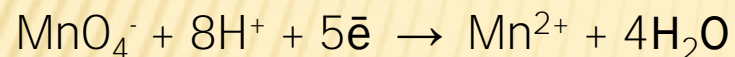
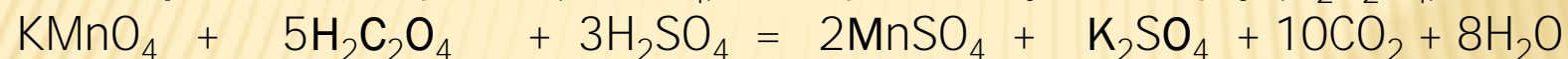


***$KMnO_4$  гидролизу не подвергается, т.к.  $HMnO_4$  - сильная кислота***



# ПЕРМАНГАНАТОМЕТРИЯ

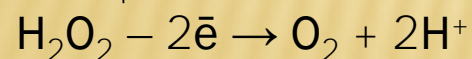
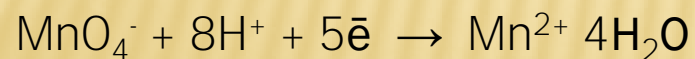
**Стандартизация** титранта ( $\text{KMnO}_4$ ) по первичному стандарту ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ )



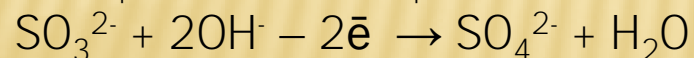
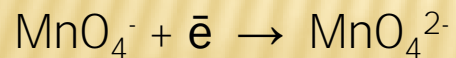
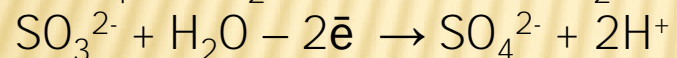
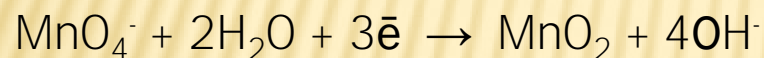
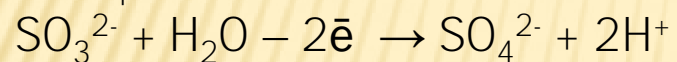
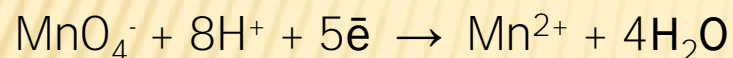
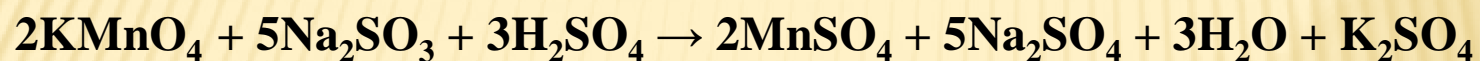
**Пример 1** – определение концентрация ионов железа (II)



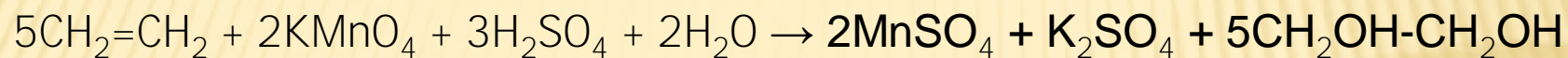
**Пример 2** – определение концентрация пероксида водорода



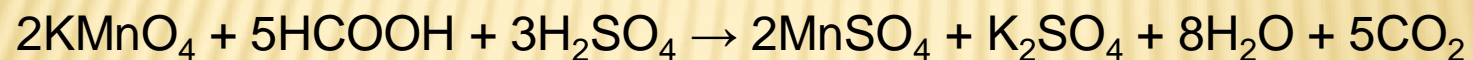
# РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ ЗАВИСИТ ОТ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ



# КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА ДВОЙНУЮ СВЯЗЬ В УГЛЕВОДОРОДАХ



# КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА АЛЬДЕГИДЫ



# ЦВЕТ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА



# МАРГАНЕЦ – ЭССЕНЦИАЛЬНЫЙ ЭЛЕМЕНТ

В крови человека –  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л. Суточная потребность: 3-8 мг. Находится в растениях – багульник, вахта трехлистная, лапчатка, чай, кофе, свекла, помидоры, картофель.  $Mn^{2+}$  активирует многие ферменты.

**Металлоферменты:** аргиназа, супероксиддисмутаза.

**Избыток.** Манганоз (утомляемость, сонливость, ослабление памяти) ПДК (Mn) = 0,01 мг/м<sup>3</sup>. «Марганцевое безумие» - хроническое отравление на производстве.

**Недостаток.** Снижение синтеза холестерина и половых гормонов, что ведет к снижению репродуктивной функции.

***$MnSO_4$  нейтрализует яд паука каракурта***

# ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

---

- Разбавленные растворы (около 0,1 %) перманганата калия нашли широчайшее применение в медицине как антисептическое средство, для полоскания горла, промывания ран, обработки ожогов. В качестве рвотного средства для приёма внутрь при отравлениях морфином, аконитином и некоторыми другими алкалоидами используют разбавленный (0,02-0,1%) раствор перманганата калия.

# ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

---

- Перманганат калия – антисептическое средство. При соприкосновении с органическими веществами перманганат калия выделяет атомарный кислород. Образующийся при восстановлении препарата оксид образует с белками комплексные соединения – альбуминаты (за счёт этого калия перманганат в малых концентрациях оказывает вяжущее, а в концентрированных растворах – раздражающее, прижигающее и дубящее действие).

# ПРИМЕНЕНИЕ В МЕДИЦИНЕ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА

---

- ò Способность калия перманганата обезвреживать некоторые яды лежит в основе использования его растворов для промывания желудка при отравлениях неизвестным ядом и пищевых токсикоинфекциях.
- ò 14 июня 2013 года на Украине перманганат калия был признан прекурсором и внесён в список наркотических веществ.



---

**СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ!**