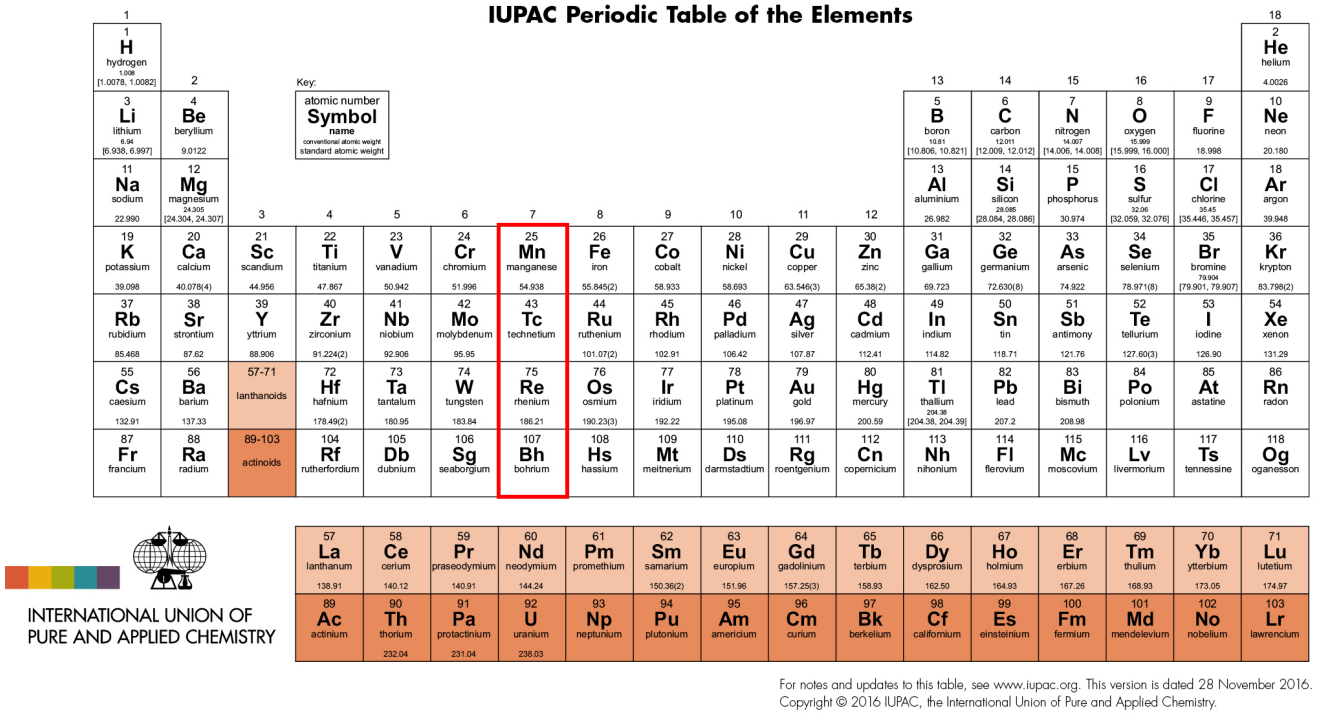
C2062 – Anorganická chemie II

Mangan, technecium, rhenium a bohrium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz



Úvod

	Mangan	*Technecium*	*Rhenium*
El. konfigurace	$3d^5\ 4s^2$	$4d^5\ 5s^2$	$4f^{14}\ 5d^5\ 6s^2$
Teplota tání [°C]	1246	2157	3186
Teplota varu [°C]	2061	4265	5630
Objeven	1774	1937	1908
Vzhled	stříbrný[1]	šedý[2]	stříbrošedé[3]

[1] Zdroj: Tomihahndorf/Commons
[2] Zdroj: MARCO CARDIN/Commons
[3] Zdroj: Alchemist-hp/Commons

Úvod

Bohrium

- Transuran, protonové číslo 107, Bh.
- Poprvé byl připraven v roce 1976:[4]
- $^{209}_{83}\mathrm{Bi} + ^{54}_{24}\mathrm{Cr} \longrightarrow ^{261}_{107}\mathrm{Bh} + 2\ ^{1}_{0}\mathrm{n}$
- Bylo pojmenován po dánském fyzikovi Nielsu Bohrovi, který získal Nobelovu cenu za fyziku za výzkum struktury atomu a radioaktivního záření.[5]
- Název byl schválen roku 1997.[6]

Niels Bohr.[7]

[4] Experiments on the synthesis of element 107
[5] The Nobel Prize in Physics 1922
[6] Names and symbols of transfermium elements (IUPAC Recommendations 1997)
[7] Zdroj: Niels Bohr's Nobel Prize biography

Terč	Projektil	Připravený izotop
^{208}Pb	^{55}Mn	^{263}Bh
^{209}Bi	^{54}Cr	^{263}Bh
^{209}Bi	^{52}Cr	^{261}Bh
^{238}U	^{31}P	^{269}Bh
^{243}Am	^{26}Mg	^{269}Bh
^{248}Cm	^{23}Na	^{271}Bh
^{249}Bk	^{22}Na	^{271}Bh

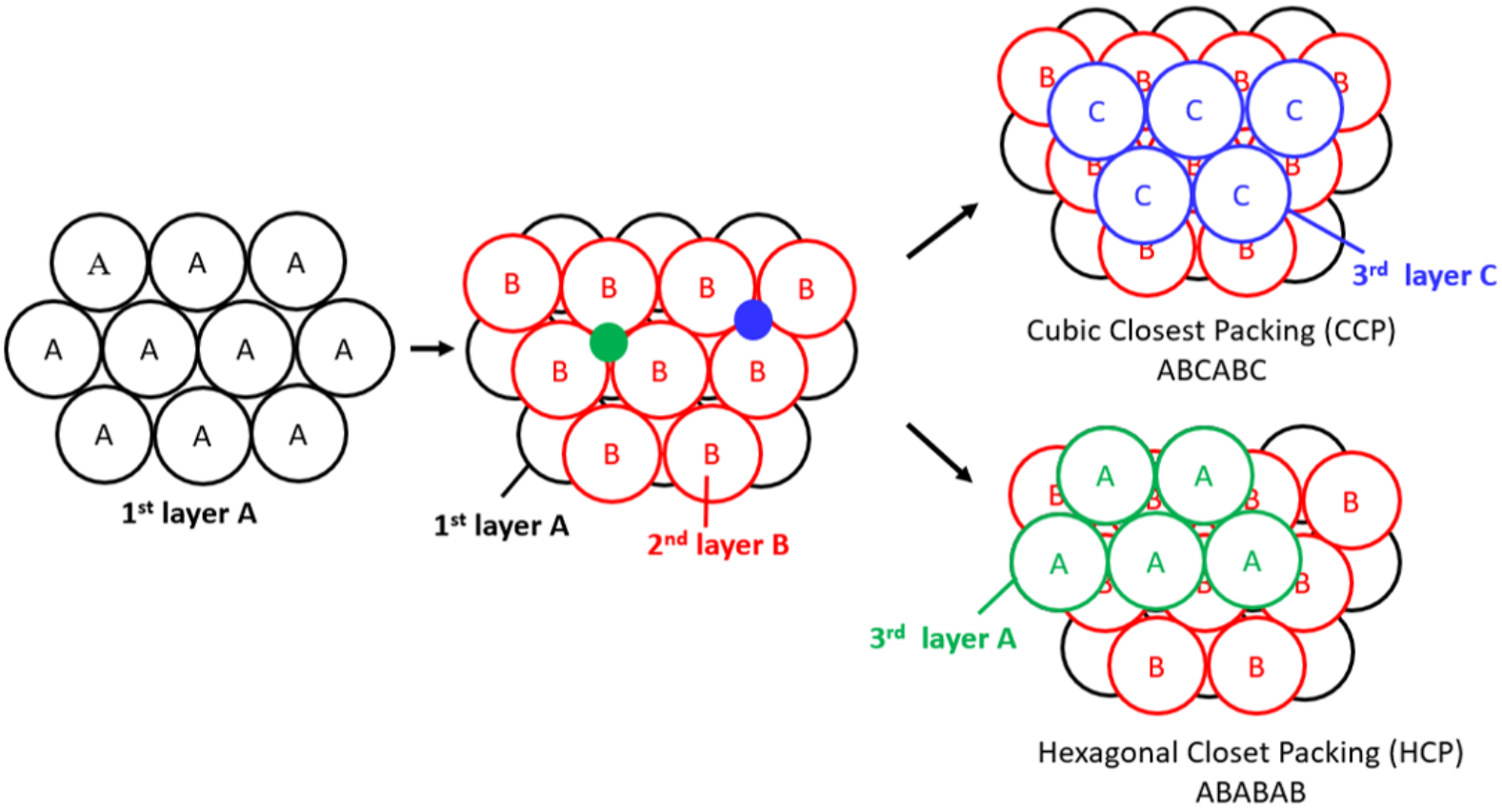
- Známe 11 radioizotopů a jeden jaderný izomer. Nejstabilnějším izotopem je ^{274}Bh s poločasem rozpadu 0,9 minut, příp. nepotvrzený izotop ^{278}Bh s poločasem rozpadu 11,5 minut.
- Tento izotop je součástí rozpadové řady flerovia.
- V roce 2000 byla publikována příprava BhO_3Cl:[8]
  - $2\,Bh + 3\,O_2 + 2\,HCl \xrightarrow{1000\,^\circ C} 2\,BhO_3Cl + H_2$

[8] Gas chemical investigation of bohrium

Chemické a fyzikální vlastnosti

- Mangan a rhenium jsou stabilní prvky, technecium je nejlehčí prvek, který nemá stabilní izotop.
- Manganu se ročně spotřebují milióny tun, naproti tomu technecium i rhenium jsou vzácné prvky.
- Jejich elektronová konfigurace je (n-1)d^5 ns^2.
- Mají vysoké teploty tání.
- Mangan vytváří čtyři allotropy, za laboratorní teploty je stabilní α modifikace krystalující v kubické prostorově centrované buňce.
- Technecium a rhenium krystalují v nejtěsnějším hexagonálním uspořádání.
- Mangan je tvrdý a křehký.
- Rhenium je těžko tavitelné, má druhou nejvyšší teplotu tání mezi přechodnými kovy.
- Nejstabilnější oxidační číslo manganu je II, nejvyšší hodnota oxidačního čísla je VII, tyto sloučeniny mají silnější oxidační vlastnosti než sloučeniny Cr^{VI}.

Rozdíl mezi kubickým a hexagonálním nejtěsnějším uspořádáním



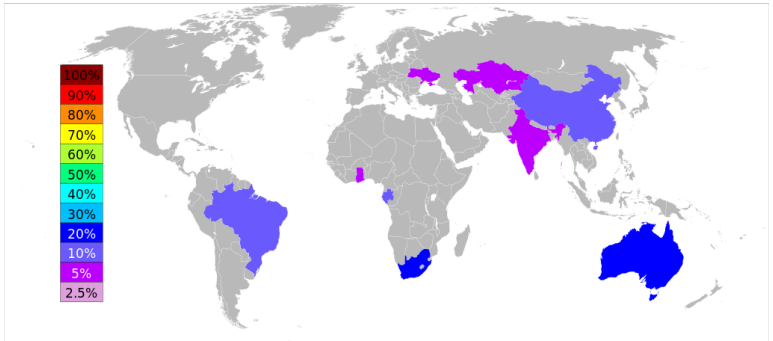
Kubické a hexagonální nejtěsnější uspořádání.[9]

[9] Zdroj: Yc794/Commons

Výskyt a získávání prvků

Mangan

- Koncentrace manganu v zemské kůře je asi 0,1 %, jde o 12. nejzastoupenější prvek.
- Nejdůležitějším minerálem je *pyroluzit*, MnO_2.
- Další významné minerály jsou *braunit*, *psilomelan* a *rhodochrosit*.
- Známe téměř 500 minerálů obsahujících mangan.[10]
- Mangan je také přítomen ve sfaleritech ($(Zn, Fe)S$) s vysokým obsahem železa.[11]
- Těží se převážně v Jižní Africe, Číně, Austrálii, Brazílii a Indii.



Světová produkce manganu v roce 2007.[12]

[10] The mineralogy of Manganese
[11] Sphalerite
[12] Zdroj: Stone/Commons

Pyroluzit (burel)

- Tetragonální minerál, MnO_2, černá až šedá barva.[13]
- Má strukturu rutilu.[14]
- Hlavní ruda manganu.

Pyroluzit, Brazílie.[15]

Pyroluzit, Itálie.[16]

[13] Pyroluzit
[14] Pyrolusite
[15] Zdroj: Aram Dulyan/Commons
[16] Zdroj: Kluka/Commons

Braunit

- Tetragonální minerál, $Mn^{2+}Mn_6^{3+}[O_8|SiO_4]$, hnědá až šedá barva.[17]
- Nesosilikát.[18]

Braunit, Afrika.[19]

Braunit, Japonsko.[20]

[17] Braunit

[18] Nesosilikáty mají ve své struktuře izolované tetraedry SiO_4, které jsou v prostoru propojeny přes koordinační polyedry jiných kationtů.

[19] Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

[20] Zdroj: Dave Dyet/Commons

Psilomelan

- Monoklinické minerály, $Ba(Mn^{2+})(Mn^{4+})_8O_{16}(OH)_4$ nebo $(Ba, H_2O)_2Mn_5O_{10}$, černá až šedá barva.[21]
- Skupina oxidických minerálů.[22]
- Složení je proměnlivé.

Psilomelan, USA.[23]

Psilomelan a vanadinit, Maroko.[24]

[21] Psilomelan
[22] Psilomelane
[23] Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons
[24] Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Rodochrozit

- Trigonální minerál, $MnCO_3$, růžová, červená až žlutá barva.[25]
- Biominerál, může být produkován houbami během oxidačních procesů.[26]
- Využívá se k výrobě manganových slitin.

Rodochrozit, Colorado.[27]

Růžová modofikace rodochrozitu, Colorado.[28]

[25] Rodochrozit
[26] Rhodochrosite
[27] Zdroj: Eric Hunt/Commons
[28] Zdroj: Eric Hunt/Commons

Výskyt a získávání prvků

Mangan

- Část manganových rud se zpracovává na *feromangan*.
- Manganová ruda se redukuje s železnou rudou a koksem ve vysokých nebo elektrických pecích.[29]
- Často se redukce provádí v přítomnosti vápence, který váže křemík a vytváří strusku.
- Obsahuje 75 % manganu a 7 % uhlíku.
- Světová produkce se pohybuje v miliónech tun.

Feromangan.[30]

[29] Ferromanganese

[30] Zdroj: Borvan53/Commons

Výskyt a získávání prvků

Mangan

- Surový mangan se získává redukcí železem.
- Ruda se redukuje zemním plynem, který vystupuje jako zdroj tepla i redukčního činidla (CO).
- Redukcí získáme burel, MnO_2. Mletím je snížen průměr částic na 150–250 μm, tím dojde ke zvýšení měrného povrchu a usnadnění extrakce.
- Extrakce se provádí kyselinou sírovou s rozpuštěnou železnatou solí.
- Železnatá sůl redukuje manganičité ionty na kovový mangan.
- Takto se získá více než 90 % manganu.
- Další čištění je možné provést elektrolyticky.[31]

[31] Electrolytic manganese metal production from manganese carbonate precipitate

Výskyt a získávání prvků

Mangan

- Standardní elektrodový potenciál Mn^{2+}/Mn je $-1{,}18$ V.
- Ruda se zpracuje na oxid manganatý.[32]
- Oxid manganatý se rozpustí v kyselině sírové:
- $MnO + H_2SO_4 \longrightarrow MnSO_4 + H_2O$
- Nečistoty jsou z roztoku odstraněny srážením sulfidem amonným.
- Čistý roztok je poté elektrolyzován:
- Katoda: $MnSO_4 + 2\,e^- \longrightarrow Mn + SO_4^{2-}$
- Anoda: $H_2O \longrightarrow 2\,H^+ + \frac{1}{2}\,O_2 + 2\,e^-$
- Celková reakce: $MnSO_4 + H_2O \longrightarrow Mn + H_2SO_4 + \frac{1}{2}\,O_2$

[32] The production of electrolytic manganese in South Africa

Výskyt a získávání prvků

Technecium

- Mendělejevova tabulka obsahovala mezeru mezi manganem a rheniem. Mendělejev tuto pozici obsadil hypotetickým prvkem *eka-manganem*.
- Prvek 43 byl oficiálně izolován a popsán až v roce 1937.
- První izolace proběhla z radioaktivní molybdenové fólie, která byla součástí cyklotronu.
- Prvek byl v roce 1947 pojmenován *technecium*.
- Než se podařilo technecium opravdu izolovat, bylo publikováno i několik mylných identifikací:

Rok	**Navrhované jméno**	**Jednalo se o**
1828	Polinium	Iridium
1845	Pelopium	Slitina niobu a tantalu
1847	Ilmenium	Slitina niobu a tantalu
1877	Davyum	Slitina iridia, rhodia a železa
1896	Lucium	Yttrium
1908	Nipponium	Rhenium

Výskyt a získávání prvků

Technecium

- Technecium se vyskytuje pouze ve stopových množstvích.[33]
- V přírodě se vyskytuje izotop ^{99}Tc s poločasem rozpadu 2,12.10^5 roků.
- Uměle se připravuje štěpením ^{238}U pomalými neutrony.
- $^{238}_{92}\mathrm{U} \longrightarrow {}^{137}_{53}\mathrm{I} + {}^{99}_{39}\mathrm{Y} + 2\,{}^{1}_{0}\mathrm{n}$
- ${}^{99}_{39}\mathrm{Y} \xrightarrow[1.47\,\mathrm{s}]{\beta^-} {}^{99}_{40}\mathrm{Zr} \xrightarrow[2.1\,\mathrm{s}]{\beta^-} {}^{99}_{41}\mathrm{Nb} \xrightarrow[15.0\,\mathrm{s}]{\beta^-} {}^{99}_{42}\mathrm{Mo} \xrightarrow[65.94\,\mathrm{h}]{\beta^-} {}^{99}_{43}\mathrm{Tc}$
- Je významnou složkou jaderného odpadu.
- Z něj se získává až po několika letech, aby došlo k rozpadu jader s kratším poločasem rozpadu a tím snížení aktivity odpadu.
- Roztok po izolaci plutonia a uranu v procesu PUREX obsahuje podíl technecistanu, $^{99}\mathrm{TcO}_4^-$.
- Ten lze extrahovat pyridem a poté vykrystalovat jako technecistan amonný, $\mathrm{NH}_4{}^{99}\mathrm{TcO}_4$.

[33] Technetium - The Unknown Center of the Periodic Table

Výskyt a získávání prvků

Technecium

- Nejpoužívanější je jaderný izomer ^{99m}Tc, který se získává z generátoru ^{99}Mo/^{99m}Tc.
- Mateřský izotop ^{99}Mo je ve formě MoO_4^{2-} immobilizován v horní části anexové kolony naplněné aluminou.
- Vznikající $^{99m}TcO_4^-$ je eluován roztokem NaCl.
- Izomer přechází do základního stavu emisí fotonu o energii 140 keV, poločas 6,0 hodin.
- V malé míře dochází také k rozpadu β^-:
- $^{99m}\mathrm{Tc} \longrightarrow {}^{99}\mathrm{Ru} + \beta^-$

Generátory ^{99}Mo/^{99m}Tc.[34]

[34] Zdroj: Kieran Maher/Commons

Výskyt a získávání prvků

Rhenium

- Rhenium je jedním z nejvzácnějších prvků, jeho koncentrace v zemské kůře je okolo 1 ppb.
- Vyskytuje se ve dvou minerálech: *rheniitu* (ReS_2) a *tarkianitu* ($(Cu, Fe)(Re, Mo)_4S_8$).[35]
- Komerčním zdrojem rhenia je molybdenit, který obsahuje asi 0,2 % rhenia.
- Největší zdroje rhenia se nacházejí v Chile.

Rhenium.[36]

[35] The mineralogy of Rhenium
[36] Zdroj: Alchemist-hp/Commons

Molybdenit

- Hexagonální minerál, MoS_2, modravě šedá barva.[37]
- Využívá se v ocelářském a chemickém průmyslu.
- Dříve se krystaly molybdenitu (nebo FeS_2, $PbCO_3$) využívaly ke konstrukci hrotových diod (cat's whisker detectors) určených k demodulaci rádiového signálu.

Molybdenit, Mexiko.[38]

Molybdenit na křemeni, Kanada.[39]

[37] Molybdenit
[38] Zdroj: James St. John/Commons
[39] Zdroj: Didier Descouens/Commons

Rheniit

- Trojklonný minerál, ReS_2, černá až stříbrno-bílá barva.[40]
- Velmi vzácný, poprvé byl nalezen v roce 1994 v Rusku.[41]

Rheniit, Rusko.[42]

Rheniit na lávě, Rusko.[43]

[40] Rheniite
[41] Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano
[42] Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons
[43] Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

Výskyt a získávání prvků

Rhenium

- Rhenium se vyrábí z polétavých prachů vznikajících pražením molybdenitu.
- Kov je oxidován na Re_2O_7 a oxid je poté srážen chloridem amonným:
- $Re_2O_7 + 2\,NH_4Cl + H_2O \longrightarrow 2\,NH_4ReO_4 + 2\,HCl$
- Kovové rhenium se připravuje redukcí rhenistanu amonného vodíkem:[44]
- $2\,NH_4ReO_4 + 7\,H_2 \xrightarrow{300\,^\circ C} 2\,Re + 8\,H_2O + 2\,NH_3$
- Celosvětová roční produkce rhenia se pohybuje okolo 50 tun.[45]

[44] Investigation on ammonium perrhenate behaviour in nitrogen, argon and hydrogen atmosphere as a part of rhenium extraction process

[45] Rhenium Statistics and Information

Využití prvků

Mangan

- Většina manganu se využívá ve slitinách, nejčastěji v železných (v ocelích), ale i v hliníkových.
- V ocelářství se využívá *feromangan*, což je slitina manganu a železa s obsahem až 80 % manganu. Vyrábí se redukcí směsi oxidu manganičitého a železitého koksem ve vysoké nebo elektrické peci.[46]
- Mangan je při výrobě ocelí nenahraditelný, slouží k fixaci síry. Zabraňuje vzniku sulfidů železa na hranicích zrn.
- Váže rozpuštěný kyslík, síru a fosfor.
- Malá množství manganu zvyšují opracovatelnost ocelí za vyšší teploty, vytváří totiž sulfidy, které mají vysokou teplotu tání.

Feromangan.[47]

[46] Manganese processing
[47] Zdroj: Borvan53/Commons

Využití prvků

Mangan

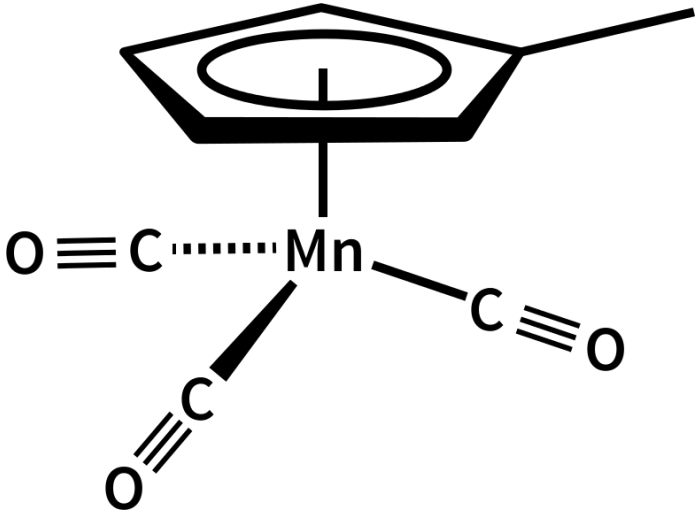
- Ve slitinách s hliníkem se používá jen malý podíl manganu, do 1,5 %. Tyto slitiny mají vyšší pevnost a lepší odolnost vůči korozi než čistý hliník.

Slitina	**Obsah Al [%]**	**Obsah legur**
3003	98,4	Mn 1,5; Cu 0,12
3004	97,8	Mn 1,2; Mg 1
3005	98,5	Mn 1,0; Mg 0,5
3102	99,8	Mn 0,2
3103	98,8	Mn 1,2
3105	97,8	Mn 0,55; Mg 0,5
3203	98,8	Mn 1,2
3303	98,8	Mn 1,2
4015	96,8	Si 2,0; Mn 1,0; Mg 0,2
5026	93,9	Mg 4,5; Mn 1; Si 0,9; Fe 0,4; Cu 0,3

Využití prvků

Mangan

- Trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)mangan, MMT, se používá jako náhrada tetraethylolova.[48]
- Zvyšuje oktanové číslo benzínu.
- Připravuje se redukcí bis(methylcyklopentadienyl)manganatého komplexu triethylhliníkem v atmosféře CO.
- Reakce je silně exotermní, bez chlazení může vést k výbuchu.[49]



[48] Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)manganese
[49] Runaway: Explosion at T2 Laboratories

Využití prvků

Mangan

- *Oxid manganičitý*, *burel*, MnO_2.
- Využívá se jako pigment v keramice a sklářství, v suchých článcích a organické syntéze.
- V dnešní době jsou běžnější alkalické články, kde je anoda tvořena práškovým zinkem v hydroxidu draselném, starší zinko-uhlíkové články mají anodu tvořenou zinkovým pláštěm článku.
- V suchých článcích vystupuje, ve směsi s mletým grafitem, jako katoda.
- $Zn + 2\,Cl^- \longrightarrow ZnCl_2 + 2\,e^-$
- $2\,MnO_2 + 2\,NH_4Cl + H_2O + 2\,e^- \longrightarrow Mn_2O_3 + 2\,NH_4OH + 2\,Cl^-$

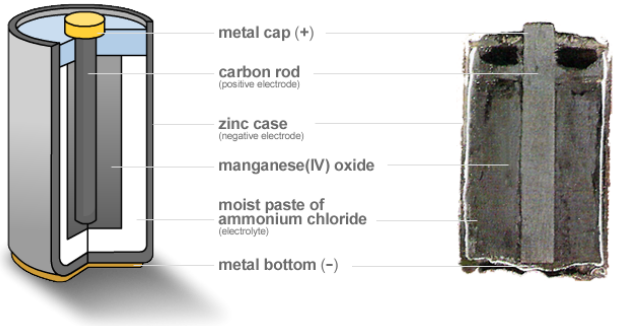


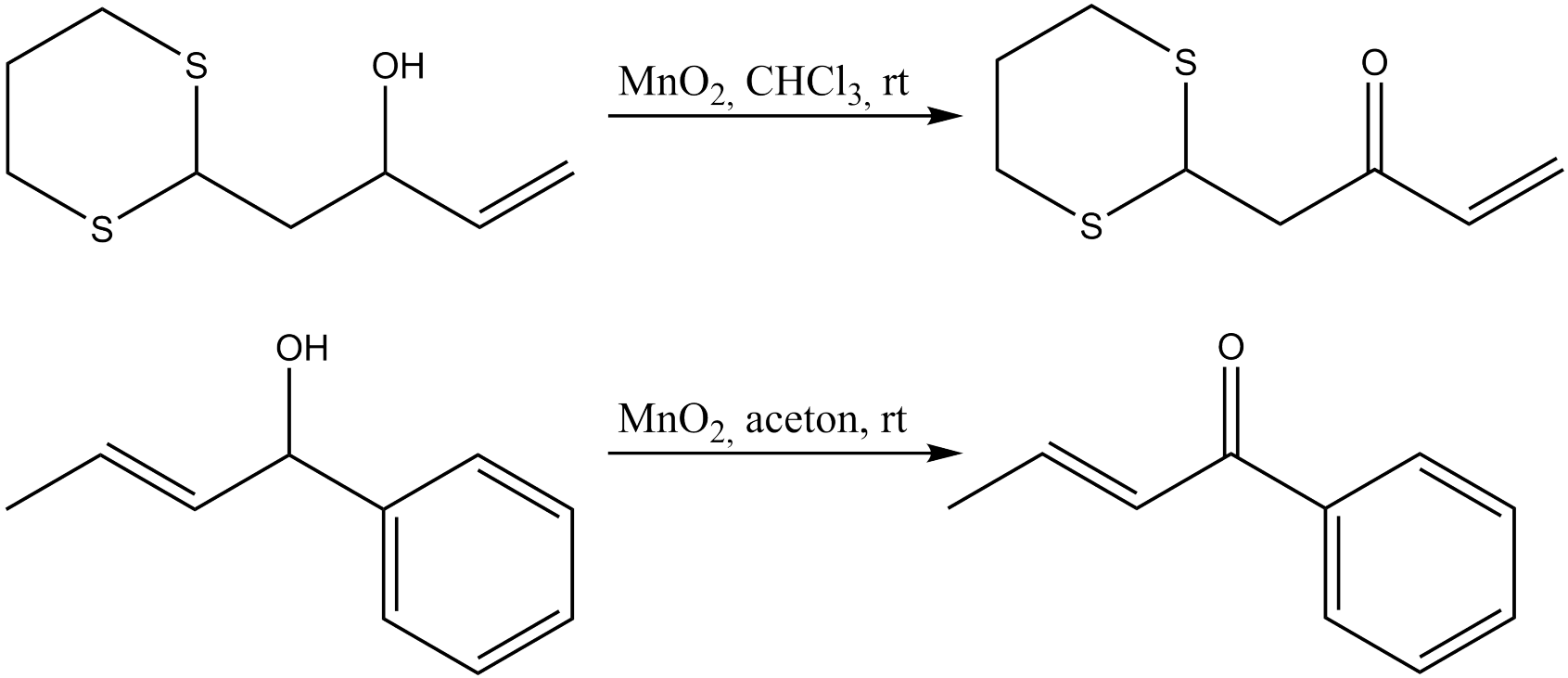
Schéma a řez zinko-uhlíkovým článkem.[50]

[50] Zdroj: Mcy jerry/Commons

Využití prvků

Mangan

- V organické syntéze se využívá MnO_2 jako oxidační činidlo.
- Oxiduje alkoholy na karbonyly:[51]
- $RCH{=}CHCH_2OH + MnO_2 \longrightarrow RCH{=}CHCHO + MnO + H_2O$



[51] Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis || Manganese Dioxide.

Využití prvků

Mangan

- *Manganistan draselný*, $KMnO_4$.
- Ročně se ho vyrobí asi 500 000 tun.
- Je to velice účinné oxidační činidlo.
- Využívá se i v lékařství jako dezinfekce.

Reakce manganistanu s glycerolem.[52]

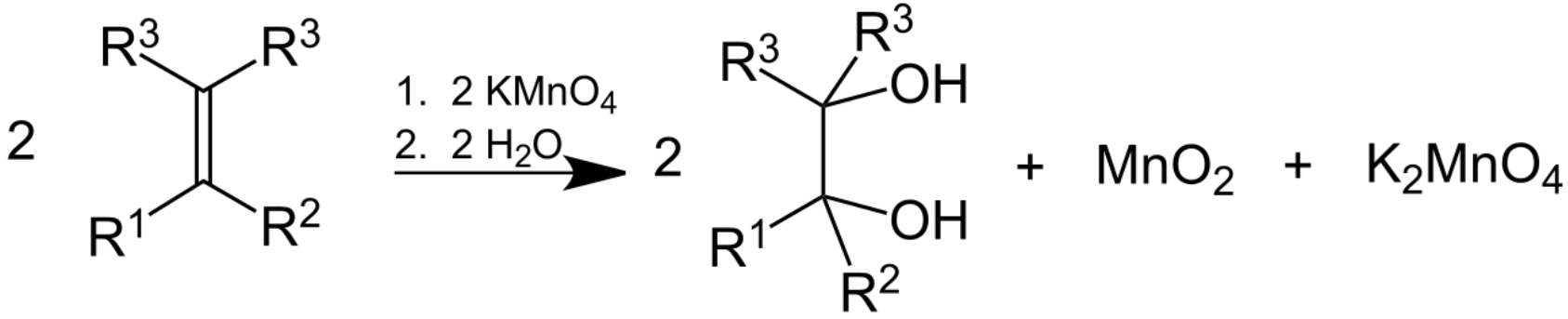
Rozpouštění $KMnO_4$ ve vodě.[53]

[52] Zdroj: Adam Redzikowski/Commons
[53] Zdroj: Asistent ISP/Commons

Využití prvků

Mangan

- Hlavní využití nachází manganistan v organické syntéze.[54]
- Alkeny dokáže oxidovat na dieny.[55]
- Alkyny oxiduje na diony, terminální alkyny na karboxylové kyseliny.
- Alkoholy oxiduje na karbonyly.



-

[54] The Classical Permanganate Ion: Still a Novel Oxidant in Organic Chemistry
[55] Oxidation of Organic Molecules by $KMnO_4$

Manganometrie

- *Manganometrie* je metoda redoxní odměrné analýzy.
- Odměrným roztokem je manganistan draselný.
- Titrace se provádí v kyselém prostředí.
- $MnO_4^- + 8\,H^+ + 5\,e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4\,H_2O$
- Jako indikátor se využívají první kapky nezreagovaného manganistanu.
- Manganometrií je možné stanovit koncentraci železa, dusitanů, peroxidů i organických analytů:
- $5\,CH_3OH + 6\,MnO_4^- + 18\,H^+ \longrightarrow 5\,CO_2 + 6\,Mn^{2+} + 19\,H_2O$
- Standardizace se provádí na roztok kyseliny šťavelové nebo šťavelanu sodného.
- $2\,KMnO_4 + 6\,HCl + 5\,(COOH)_2 \longrightarrow 2\,MnCl_2 + 10\,CO_2 + 2\,KCl + 8\,H_2O$

Využití prvků

Technecium

- Jaderný izomer ^{99m}Tc se využívá v medicíně k zobrazování orgánů.
- Radiofarmaka obsahující izotop ^{99m}Tc se využívají ke studiu mozku, srdce, jater ledvin a dalších orgánů.
- Izomer ^{95m}Tc s poločasem rozpadu 61 dnů se používá ke studiu pohybu technecia v životním prostředí a v živočišných i rostlinných organismech.

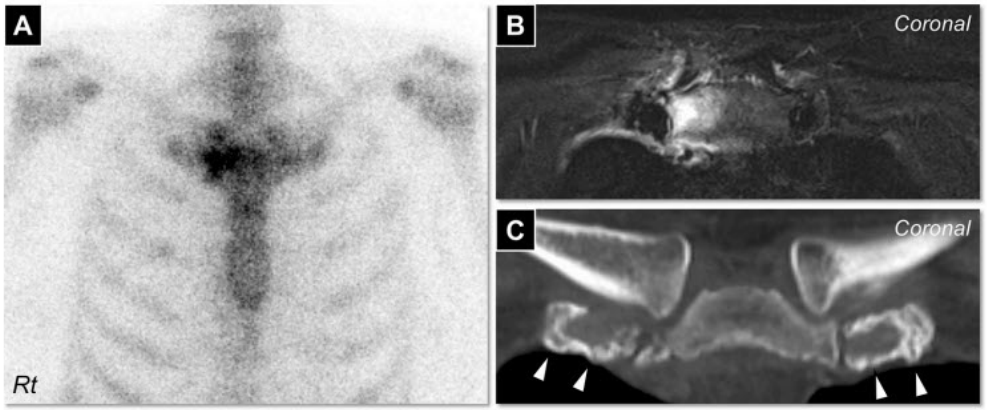


Figure 1. A) ^{99}Tc bone scintigraphy showed "bull's head sign." B) Contrast-enhanced magnetic resonance imaging showed a contrast effect on the manubrium around the right sternoclavicular joint in a T2-weighted image. C) Bone computed tomography showed hyperostosis in the bilateral first sternal cartilage (arrowheads).

^{99}Tc scintigrafie skeletu.[56]

[56] Zdroj: Koichiro Yamamoto, Hiroyuki Honda, Hideharu Hagiya, Fumio Otsuka/Commons

Využití prvků

Rhenium

- Hlavní využití rhenia je ve slitinách odolných vůči vysokým teplotám. Část se také využívá v katalýze.[57]
- Slitiny rhenia se využívají ve vysokoteplotních aplikacích, např. v proudových motorech

Test proudového motoru.[58]

[57] Rhythms of rhenium
[58] Zdroj: U.S. Air Force/Commons

Využití prvků

Rhenium

- Rhenium zvyšuje opracovatelnost wolframu za nízkých teplot.
- Také zlepšuje stabilitu slitin za vysokých teplot.
- Z toho důvodu se vyrábějí slitiny wolframu s rheniem až do koncentrace 27 % rhenia, což je jeho maximální rozpustnost.
- Slitina wolframu s rheniem se také využívá jako zdroj RTG záření.
- Vyrábí se z ní vlákna používaná v MS spektrometrii a manometrech.

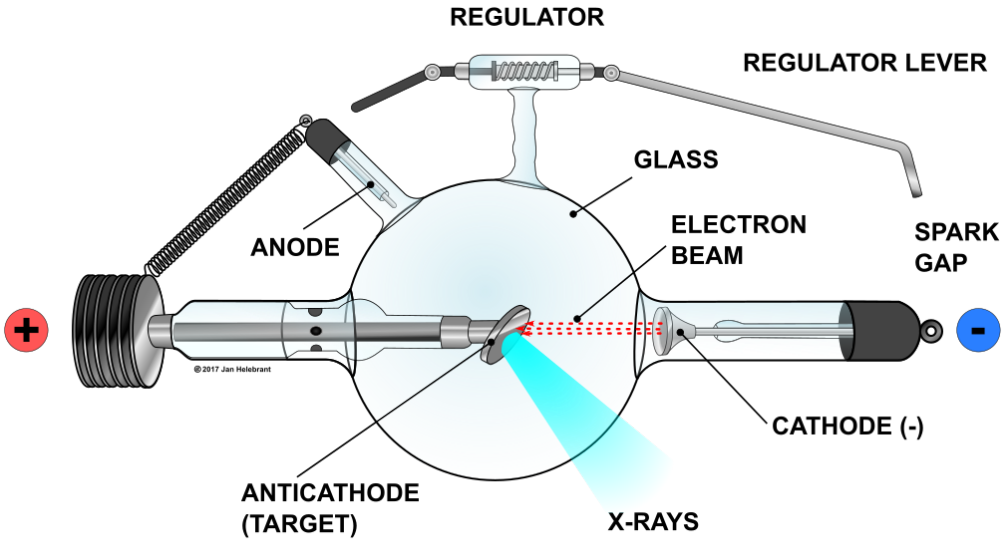


Schéma zdroje RTG záření.[59]

[59] Zdroj: Jhelebrant/Commons

Sloučeniny

- Mangan je poměrně reaktivní, na vzduchu se oxiduje, v jemném stavu je pyroforický.
- Nejstabilnější oxidační číslo je II.
- Sloučeniny Mn^{VII} jsou silná oxidovadla.
- Maximální koordinační číslo je 6.
- Rozkládá vodu za vzniku vodíku.
- Ve zředěných kyselinách se rozpouští za vzniku manganatých solí.
- S nekovy reaguje až za vyšších teplot.
- V kyslíku, dusíku, chloru a fluoru hoří:

$$
\begin{aligned}
3\,\mathrm{Mn} + 2\,\mathrm{O_2} &\longrightarrow \mathrm{Mn_3O_4} \\
3\,\mathrm{Mn} + \mathrm{N_2} &\longrightarrow \mathrm{Mn_3N_2} \\
\mathrm{Mn} + \mathrm{Cl_2} &\longrightarrow \mathrm{MnCl_2} \\
4\,\mathrm{Mn} + 5\,\mathrm{F_2} &\longrightarrow 2\,\mathrm{MnF_2} + 2\,\mathrm{MnF_3}
\end{aligned}
$$

Sloučeniny

- Technecium i rhenium jsou méně reaktivní než mangan a jsou si chováním velmi podobné.
- Vytvářejí sloučeniny v oxidačních číslech 0 až VII.
- Sloučeniny v oxidačním čísle II jsou vzácné.
- Sloučeniny M^{VII} mají jen slabé oxidační vlastnosti.
- Informací o chemii technecia není příliš, především kvůli jeho radioaktivitě.
- Rhenium dosahuje ve sloučeninách až koordinačního čísla 9.
- Zahříváním v kyslíku hoří na M_2O_7.
- Se sírou vzniká MS_2.
- S fluorem vznikají směsi produktů $TcF_5 + TcF_6$ a $ReF_6 + ReF_7$.

Sloučeniny

Oxidační číslo	**Mn**	**Tc/Re**
−III	$[Mn(CO)(NO)_3]$	$[M(CO)_4]^{3-}$
−II	$[Mn(ftalocyanin)]^{2-}$	-
−I	$[Mn(CO)_5]^{-}$	$[M(CO)_5]^{-}$
0	$[Mn_2(CO)_{10}]$	$[M_2(CO)_{10}]$
I	$[Mn_2(CO)_{10}]$	$[M_2(CO)_{10}]$
II	$[MnBr_4]^{2-}$	$[M_2Cl_2(diars)_2]$
III	$[Mn(bipy)(NO_3)_3]$	$[M(CN)_7]^{4-}$
IV	$[MnF_6]^{2-}$	$[MI_6]^{2-}$
V	$[MnO_4]^{3-}$	$[MOCl_4]^{-}$
VI	$[MnO_4]^{2-}$	$[ReOCl_4]$
VII	$[MnO_4]^{-}$	$[MO_4]^{-}$

* Ligand NO^+ – nitrosonium
* diars – 1,2-Bis(dimethylarsino)benzene

Oxidační stav VII

- Oxid manganistý se i za nízkých teplot rozkládá na MnO_2, někdy i explozivně:
- $2\,Mn_2O_7 \xrightarrow{-10^\circ C} 4\,MnO_2 + 3\,O_2$
- Reaguje explozivně i se stopami organických sloučenin.[60]
- Kyselinu manganistou, $HMnO_4$, lze získat odpařením roztoku (získaného pomocí iontoměničů) za nízké teploty.
- Binární halogenidy nebyly dosud izolovány.
- Reakcí manganistanu s halogenidem kyseliny sírové získáme oxid-halogenidy:
- $KMnO_4 + 2\,HSO_3F \longrightarrow MnO_3F + KSO_3F + H_2SO_4$
- $KMnO_4 + 2\,HSO_3Cl \longrightarrow MnO_3Cl + KSO_3Cl + H_2SO_4$
- Obě tyto sloučeniny jsou silná oxidační činidla.

[60] Video: reakce oxidu manganistého s ethanolem

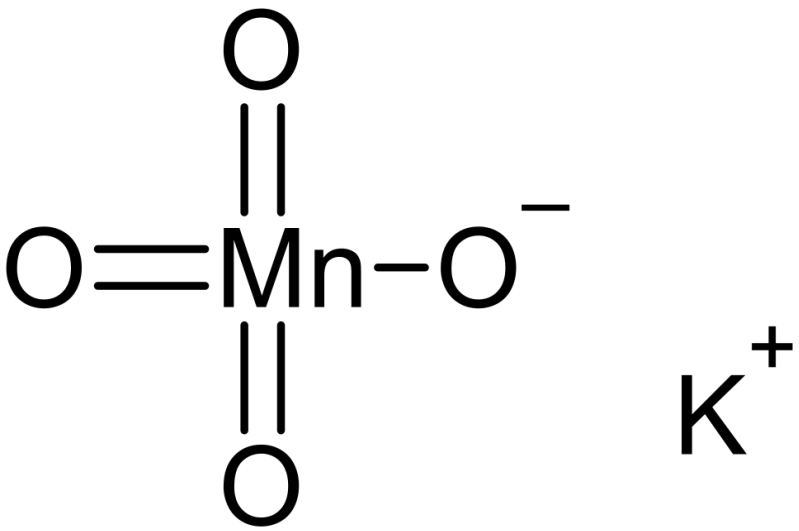
Manganistan draselný

- Nejvýznamnější sloučeninou je manganistan draselný, $KMnO_4$.
- Ročně se ho vyrobí asi půl milionu tun.
- Koncentrovaná kyselina sírová ho převádí na oxid:
- $2\,KMnO_4 + H_2SO_4 \longrightarrow Mn_2O_7 + K_2SO_4 + H_2O$
- Vyrábí se oxidací burelu na manganan:
  - $2\,MnO_2 + 4\,KOH + O_2 \xrightarrow{200\ ^\circ C} 2\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O$
- a následnou elektrochemickou oxidací v bazickém prostředí:[61]
  - Anoda: $K_2MnO_4 \longrightarrow KMnO_4 + K^+ + e^-$
  - Katoda: $H_2O + e^- \longrightarrow OH^- + \frac{1}{2}\,O_2$

[61] Electrosynthesis of Potassium Permanganate in a Cation Exchange Membrane Cell

Manganistan draselný

Manganistan draselný.[62]



[62] Zdroj: Ondřej Mangl/Commons

Oxidační stav VI

- Manganany jsou nestálé a v kyselém prostředí disproporcionují:
- $K_2MnO_4 + 4\,HCl \longrightarrow 2\,KMnO_4 + MnO_2 + 4\,KCl + 2\,H_2O$
- Redukcí manganistanu pomocí SO_2 získáme oxid-chlorid manganový, hnědou kapalinu, která ochotně hydrolyzuje.
- Manganany lze připravit zahříváním burelu s hydroxidy alkalických kovů:
- $2\,MnO_2 + 4\,KOH + O_2 \longrightarrow 2\,K_2MnO_4 + 2\,H_2O$
- Manganan lze oxidovat chlorem na manganistan:
- $2\,K_2MnO_4 + Cl_2 \longrightarrow 2\,KMnO_4 + 2\,KCl$

Oxidační stav V

- Binární halogenidy nejsou známy.
- Jediným známým oxid-halogenidem je $MnOCl_3$:[63]
- $KMnO_4 + HSO_3Cl \longrightarrow MnOCl_3 + KHSO_4$
- Je hydrolyticky nestabilní, ochotně hydrolyzuje na manganičnany.
- Roztoky manganičnanů jsou stabilní jen v silně zásaditém prostředí, jinak dochází k disproporcionaci:
- $2\,MnO_4^{3-} + 2\,H_2O \longrightarrow MnO_4^{2-} + MnO_2 + 4\,OH^-$

[63] New and unusual compounds of manganese: MnO_3Cl, MnO_2Cl_2 and $MnOCl_3$ with remarks on Mn_2O_7

Oxidační stav IV

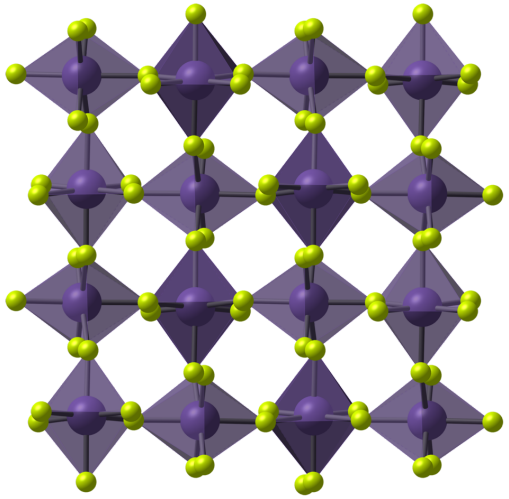
- Jediným známým halogenidem je MnF_4, vzniká přímou reakcí prvků.
- Další možnou přípravou je reakce MnF_2 s fluorem při ozařování UV zářením:[64]
- $MnF_2 + F_2 \xrightarrow{HF, UV, RT} MnF_4$
- Je to modrá, pevná látka, která se samovolně rozkládá:
- $2\,MnF_4 \rightleftharpoons 2\,MnF_3 + F_2$
- Oxid manganičitý, MnO_2, vytváří několik polymorfních forem. Zpravidla jsou nestechiometrické, pouze vysokoteplotní forma β-MnO_2 je stechiometrická.
- Má oxidační vlastnosti:
- $MnO_2 + 4\,HCl \xrightarrow{T} MnCl_2 + Cl_2 + 2\,H_2O$

[64] Room temperature syntheses of MnF_3, MnF_4 and hexafluoromanganete(IV) salts of alkali cations

Sloučeniny

Sloučeniny manganu v oxidačním stavu IV

- Reakcí manganistanu s fluoridem v prostředí kyseliny fluorovodíkové získáme komplexní hexafluoromanganičitany:[65]
- $2\,KMnO_4 + 2\,KF + 10\,HF + 3\,H_2O_2 \longrightarrow 2\,K_2MnF_6 + 8\,H_2O + 3\,O_2$
- Struktura je podobná sloučeninám typu AB_2X_6, ionty K^+ a F^- jsou uspořádány střídavě v kubické a hexagonální mřížce, ionty Mn^{VI} jsou umístěny v oktaedrických dutinách a tvoří oktaedry $[MnF_6]^{2-}$.

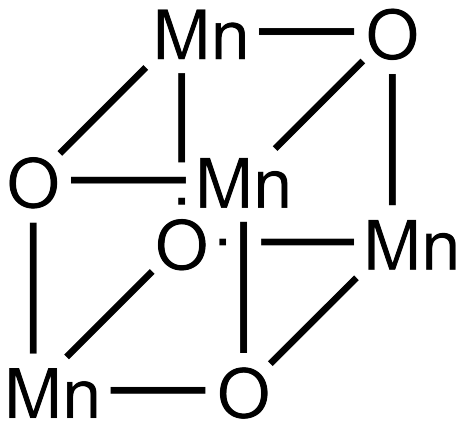


Krystalová struktura fluoridu manganičitého.[66]

[65] Über eine neue Darstellung des Kalium-hexafluoromanganats(IV)
[66] Zdroj: Ben Mills/Commons

Monomolekulární magnety

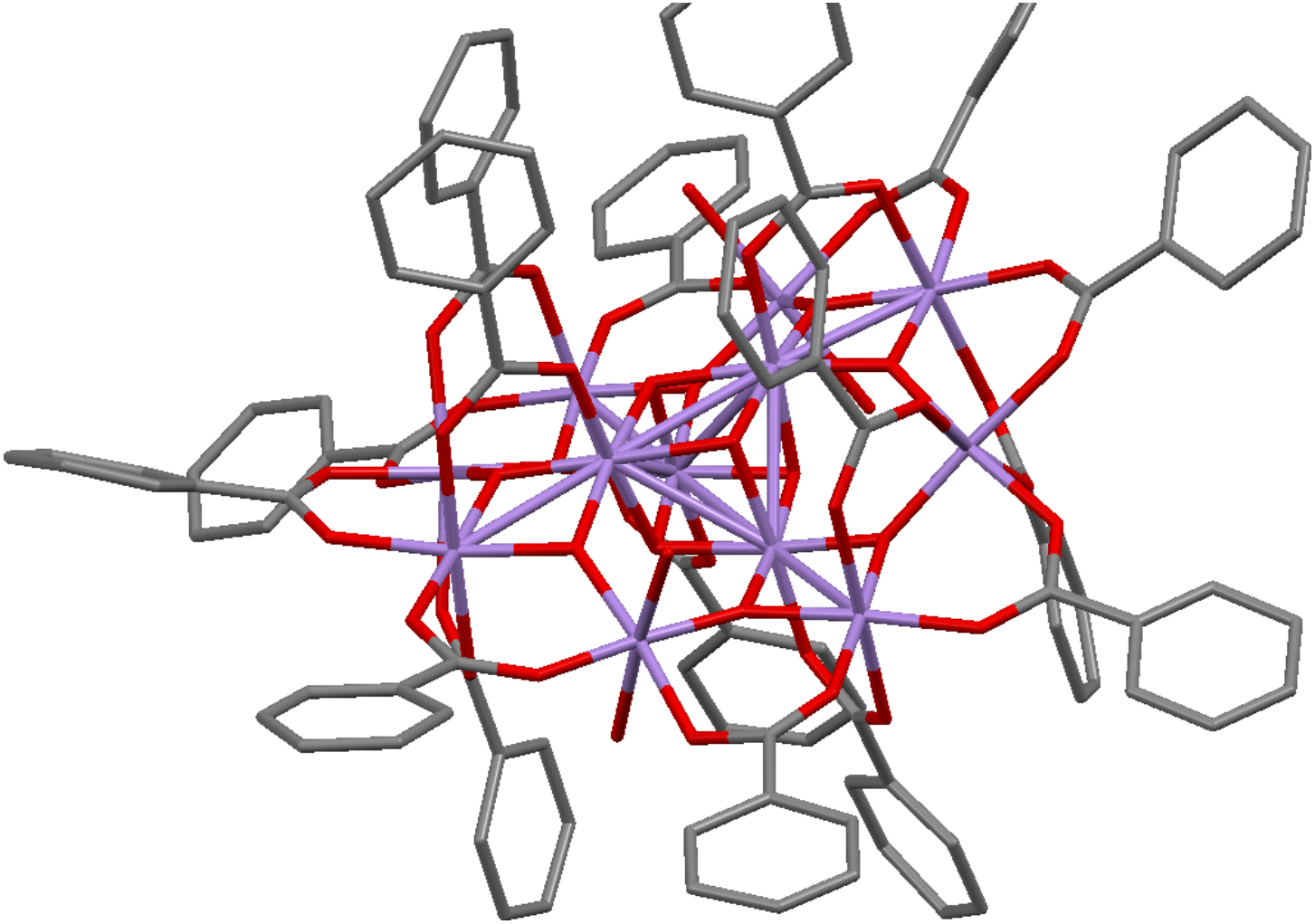
- V roce 1991 byla publikována příprava sloučeniny obsahující centrální kubickou jednotku $Mn_4^{IV}O_4$.
- Tuto látku lze připravit reakcí octanu mangantého s kyselinou benzoovou a manganistanem tetrabutylamonným.[67]
- Sloučenina $[Mn_{12}O_{12}(OPh)_{16}(H_2O)_4]$ vykazuje superparamagnetické chování.
- Sloučeniny tohoto typu jsou označovány jako *monomolekulární magnety* (SMM – *Single-Molecular Magnets*).



[67] High-spin molecules: $[Mn_{12}O_{12}(O_2CR)_{16}(H_2O)_4]$

Sloučeniny

Sloučeniny manganu v oxidačním stavu IV



Struktura $[Mn_{12}O_{12}(OPh)_{16}(H_2O)_4]$.

Oxidační stav III

- Jediným známým binárním halogenidem je fluorid manganitý, MnF_3.
- Snadno hydrolyzuje, ale termicky je stabilní.
- Připravuje se oxidací manganatých solí fluorem:[68]
- $2\,MnF_2 + F_2 \longrightarrow 2\,MnF_3$
- S alkalickými halogenidy vytváří hexafluoromanganitany:
- $MnF_3 + 3\,NaF \longrightarrow Na_3MnF_6$
- Oktaedrický anion MnF_6^{3-}, stejně jako další vysokospinové komplexy s konfigurací d^4 je deformován vlivem Jahnova-Tellerova efektu.[69]
- Naproti tomu, komplex vznikající reakcí K_3MnF_6 s KCN je nízkospinový a anionty jsou pravidelné oktaedry:
- $K_3MnF_6 + 6\,KCN \longrightarrow K_3[Mn(CN)_6] + 6\,KF$

[68] Room temperature syntheses of MnF_3, MnF_4 and hexafluoromanganete(IV) salts of alkali cations

[69] Jahn-Teller Distortions

Sloučeniny

Sloučeniny manganu v oxidačním stavu III

- Oxid manganitý, Mn_2O_3, je černá pevná látka, kterou lze připravit zahříváním MnO_2 na teplotu nad 800 °C.
- Vzniká také v suchých článcích obsahujících burel:
- $2\,MnO_2 + Zn \longrightarrow Mn_2O_3 + ZnO$
- Reakcí nadbytku oxidu draselného s oxidem manganitým v zatavené niklové bombičce při teplotě 610 °C lze za deset dní připravit červené krystaly dimanganitanu draselného ($K_6Mn_2O_6$).[70]
- Tmavěčervený komplexní anion $[Mn(CN)_6]^{3-}$ můžeme připravit proháněním vzduchu vodným roztokem manganaté soli a kyanidu.
- Manganatá sůl je oxidována vzdušným kyslíkem:
- $4\,MnCl_2 + O_2 + 20\,KCN + 4\,HCN \longrightarrow 4\,K_3[Mn(CN)_6] + 2\,H_2O + 8\,KCl$

[70] Das erste Oxomanganat (III) mit Inselstruktur: $K_6[Mn_2O_6]$

Oxidační stav II

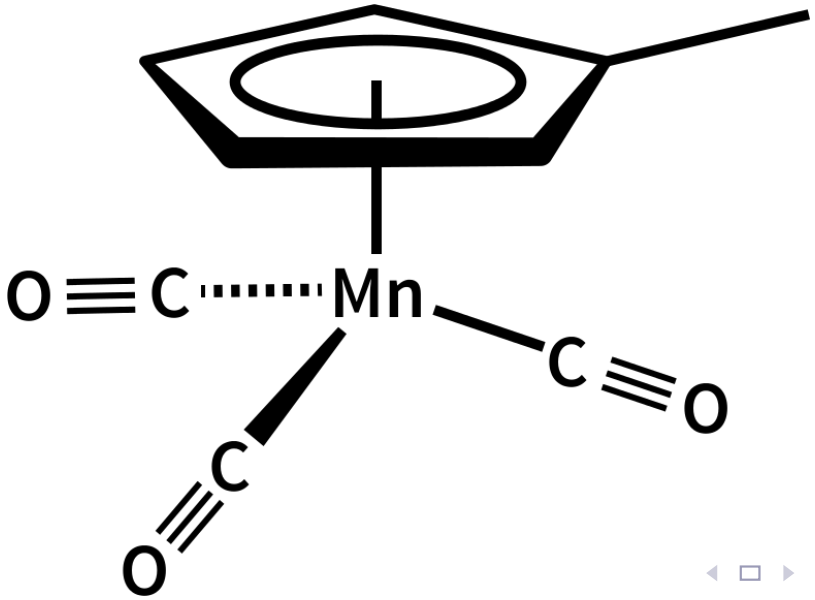
- Manganaté soli jsou zpravidla růžové nebo bezbarvé.
- Známe všechny halogenidy manganaté.
- Chlorid a síran je možné připravit zahříváním burelu s příslušnou kyselinou:
- $2\,MnO_2 + 4\,HCl \longrightarrow 2\,MnCl_2 + O_2 + 2\,H_2O$
- Fluorid a bromid lze připravit reakcí uhličitanu manganatého s příslušnou kyselinou halogenovodíkovou.
- $MnCO_3 + 2\,HF \longrightarrow MnF_2 + CO_2 + H_2O$
- Bezvodé lze získat termickou dehydratací.
- Jodid se připravuje přímo z prvků.
- Manganaté komplexy jsou zpravidla vysokospinové.
- Nízkospinový je pouze kyano komplex $K_4[Mn(CN)_6]$, který připravíme reakcí vodných roztoků uhličitanu a kyanidu draselného:
- $MnCO_3 + 6\,KCN \xrightarrow{H_2O} K_4[Mn(CN)_6] + K_2CO_3$

Sloučeniny

Sloučeniny manganu v oxidačním stavu I

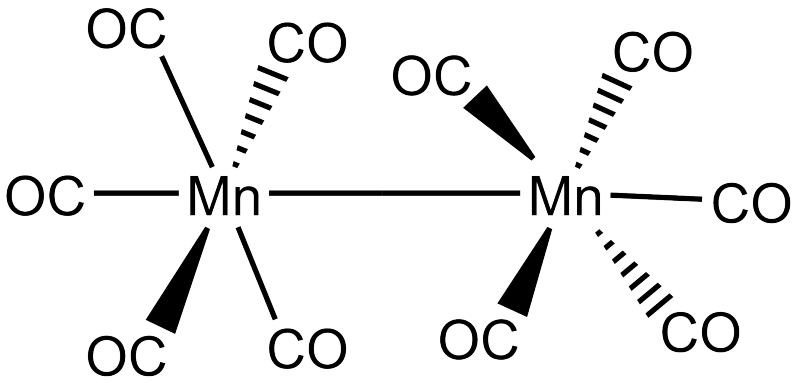
Oxidační stav I

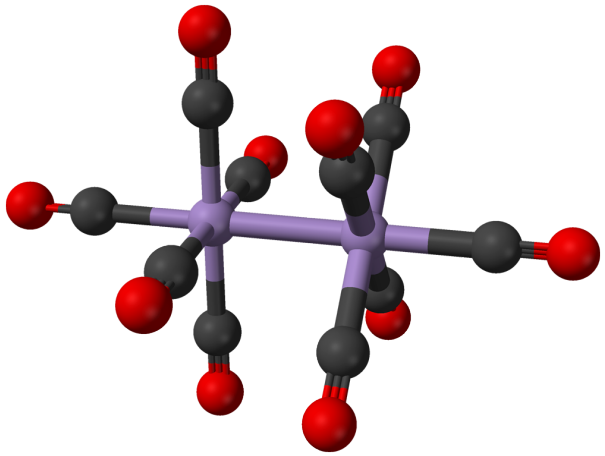
- Tento oxidační stav je běžnější u organokovových sloučenin s π-akceptorními ligandy, např. crownethery nebo pyrazoly.
- Reakcí deoxygenovaného vodného roztoku NaCN s práškovým manganem získáme komplex $Na_5[Mn(CN)_6]$.
- Tuto sloučeninu lze připravit i redukcí $Na_4[Mn(CN)_6]$ sodným amalgámem.
- Do této skupiny sloučenin patří i trikarbonyl(methylcyklopentadienyl) mangan.



Oxidační stav 0

- Dekakarbonyldimanganu, $Mn_2(CO)_{10}$, je žlutá krystalická látka s teplotou tání 154 °C.
- Připravuje se redukcí trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)manganu sodíkem v atmosféře N_2 a CO.[71]





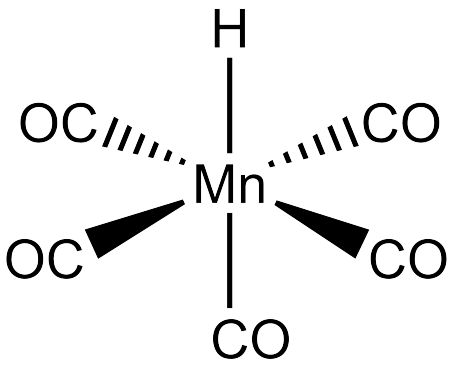
Kuličkový model dekakarbonyldimanganu.[72]

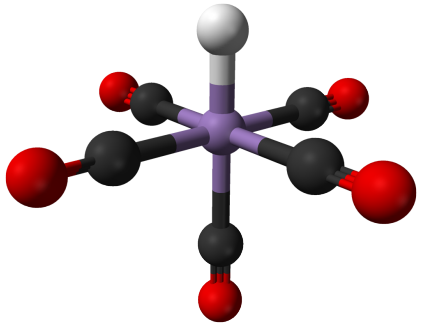
[71] A convenient synthesis of dimanganese decarbonyl from inexpensive starting materials at atmospheric pressure

[72] Zdroj: Ben Mills/Commons

Oxidační stav −I

- Do této skupiny sloučenin patří jeden z nejstabilnějších hydridů první periody přechodných kovů.
- Pentakarbonylhydridomangan, $[HMn(CO)_5]$, je bezbarvá kapalina.
- Lze ho připravit reakcí dekakarbonyldimanganu s borohydridem:
- $2\,LiHBEt_3 + Mn_2(CO)_5 \longrightarrow 2\,Li[Mn(CO)_5] + H_2 + 2\,Et_3B$
- $Li[Mn(CO)_5] + CF_3SO_3H \longrightarrow HMn(CO)_5 + Li^+CF_3SO_3^-$
- $pK_a = 7{,}1$ ve vodném prostředí.[73]



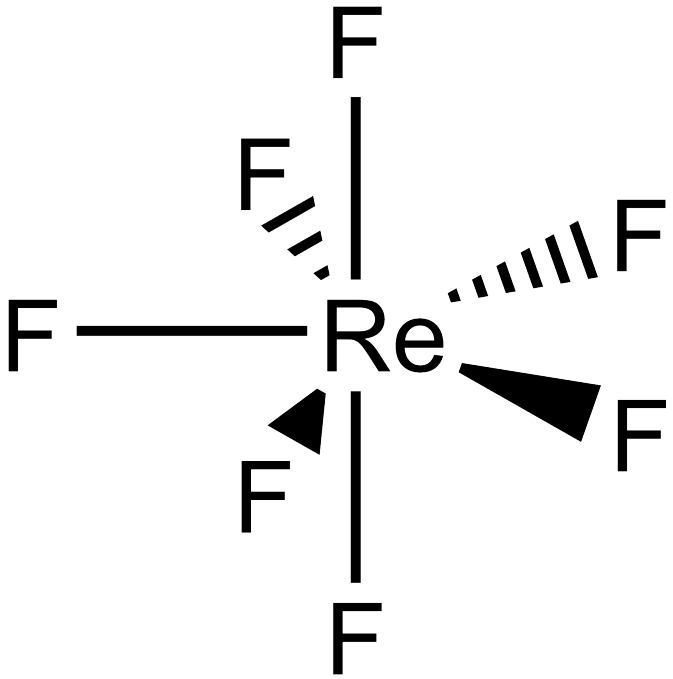


Kuličkový model pentakarbonylhydridomanganu.[74]

[73] Brønsted–Lowry Acid Strength of Metal Hydride and Dihydrogen Complexes
[74] Zdroj: Jynto and Ben Mills/Commons

Oxidační stavu VII–V

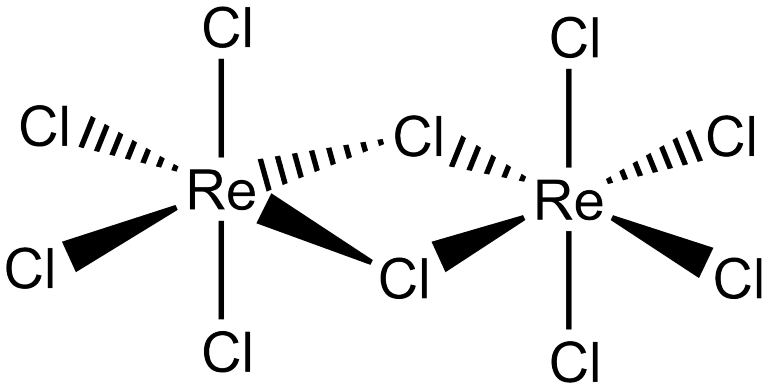
- Kovové rhenium poskytuje s fluorem buď ReF_6 nebo ReF_7, v závislosti na podmínkách.
- ReF_7 je žlutá pevná látka, taje při 48 °C.
- Je to druhý stabilní heptafluorid, prvním je IF_7.
- Má strukturu deformované pentagonální bipyramidy.[75]
- Vzniká při teplotě 400 °C:
- $2\,Re + 7\,F_2 \xrightarrow{400\,^\circ C} 2\,ReF_7$
- S fluoridy vytváří komplexní anionty ReF_8^-.
- Reakcí s SbF_5 poskytuje kation ReF_6^+.
- $SbF_5 + ReF_7 \longrightarrow [ReF_6][SbF_6]$



[75] Crystal and Molecular Structures of Rhenium Heptafluoride

Oxidační stavu VII–V

- ReF_5 se připravuje rozkladem na wolframovém vlákně:
- $ReF_6 \xrightarrow{600\,^\circ C} ReF_5$
- nebo reakcí s fluoridem fosforitým:[76]
- $2\,ReF_6 + PF_3 \longrightarrow 2\,ReF_5 + PF_5$
- Přímá reakce Tc s fluorem vede k TcF_6 a TcF_5.
- TcF_7 nebyl zatím připraven.
- Reakce s chlorem a bromem vedou k halogenidům v oxidačním stupni VI a V. Chlorid rheničný je dimerní, Re_2Cl_{10}.

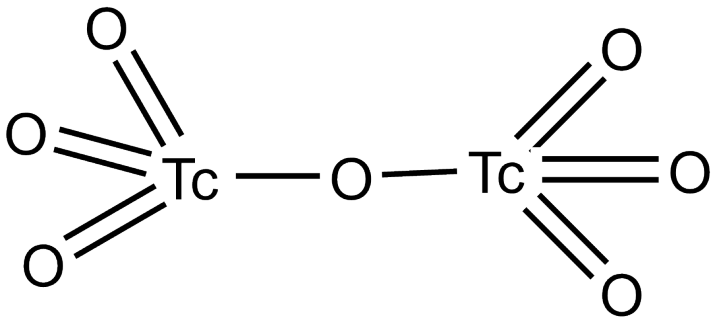


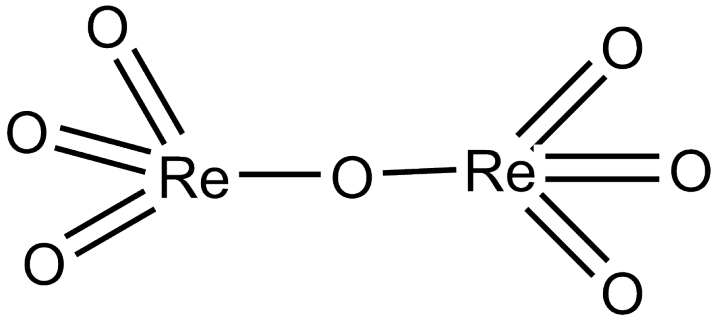
[76] Reactivity of transition metal fluorides. VIII. Reactions of rhenium heptafluoride and hexafluoride

Sloučeniny

Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu VII–V

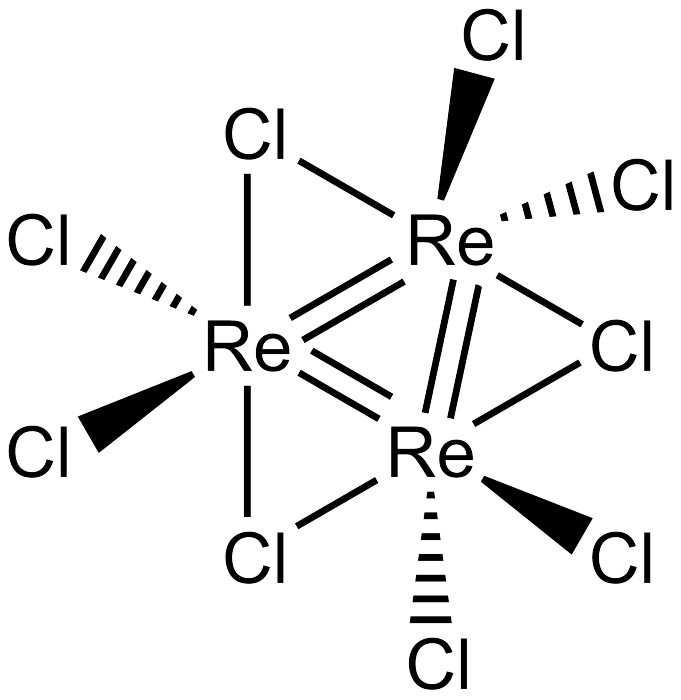
- Těkavé oxidy, M_2O_7, vznikají spalováním kovů v kyslíku. Jsou anhydridy kyselin (obě jsou silné):
- $Tc_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2\,HTcO_4$
- Kyseliny HMO_4 byly izolovány i v krystalickém stavu, jejich soli jsou isostrukturní s MnO_4^-.
- Jsou tvořeny tetraedry MO_4 spojenými vrcholy.
- Technecistany a rhenistany jsou běžnou výchozí látkou pro studium sloučenin těchto kovů.
- Oxid rheniový lze připravit redukcí oxidem uhelnatým, oxid technecíový nebyl zatím připraven:
- $Re_2O_7 + CO \longrightarrow 2\,ReO_3 + CO_2$





Oxidační stav IV

- Modrý ReF_4 můžeme připravit redukcí ReF_5 vodíkem na platinové síťce.
- $ReCl_4$ se připravuje komproporcionací $ReCl_5$ a Re_3Cl_9 za vyšší teploty.
- $TcCl_4$ lze připravit přímo z prvků[77] nebo reakcí Tc_2O_7 s CCl_4.
  - Při teplotě 450 °C se rozkládá za vzniku $TcCl_3$ a $TcCl_2$.
- Oxidy MO_2 se připravují redukcí M_2O_7 pomocí čistého kovu nebo vodíku.
- Známe všechny oktaedrické komplexy typu MX_6^{2-}.

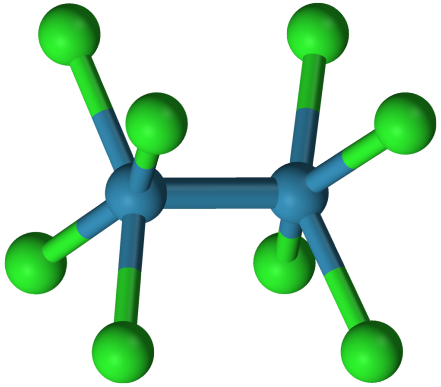


Struktura Re_3Cl_9

[77] Recent Advances in Technetium Halide Chemistry

Oxidační stav III

- U sloučenin v oxidačním stavu III je běžná vazba kov-kov, halogenidy jsou trimerní.
- Halogenidy ochotně vytvářejí adukty s lewisovými bazemi:
- $[Re_3Cl_9(py)_3] \xleftarrow{py} [Re_3Cl_9] \xrightarrow{PR_3} [Re_3Cl_9(PR_3)]$
- Anion $Re_2Cl_8^{2-}$ byl první sloučeninou, u které byla prokázána *čtverná vazba*.[78]



Kuličkový model $Re_2Cl_8^{2-}$.[79]

[78] The Crystal and Molecular Structure of Dipotassium Octachlorodirhenate(III) Dihydrate, $K_2[Re_2Cl_8] \cdot 2\,H_2O$

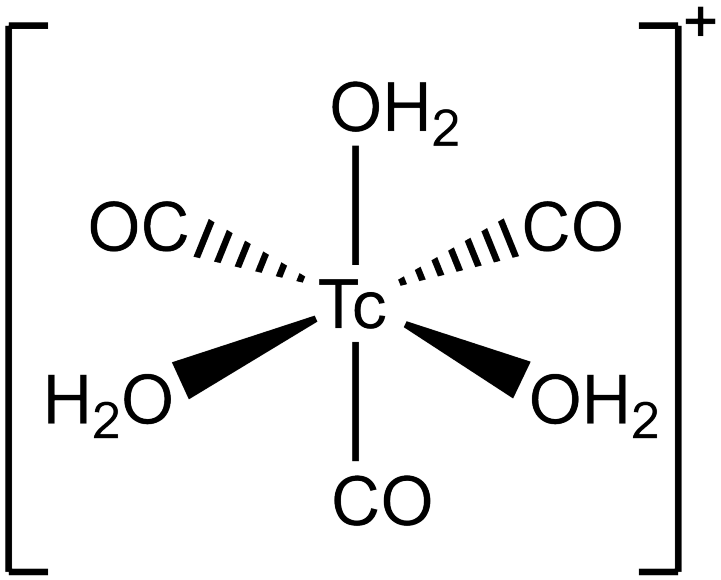
[79] Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

Sloučeniny

Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu I

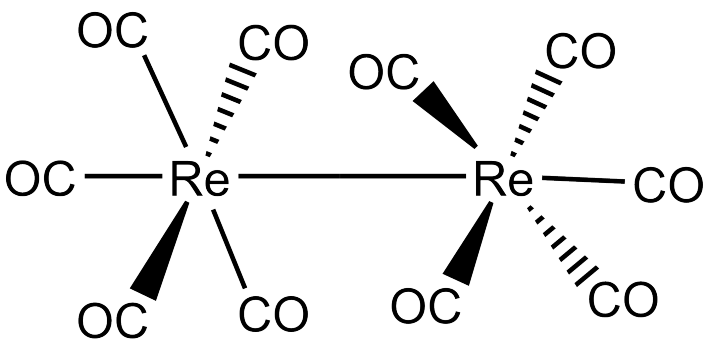
Oxidační stav I

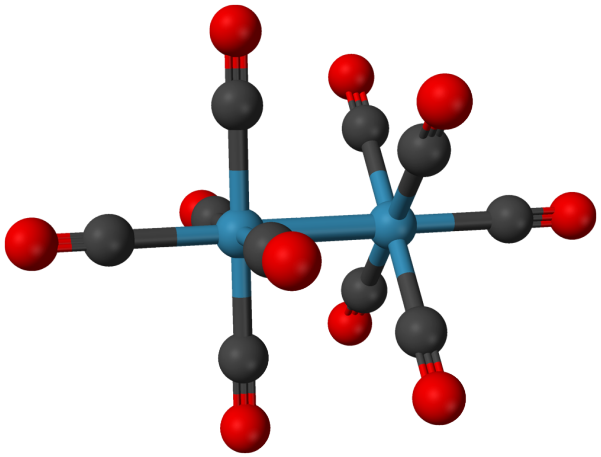
- Oxidační stav I je stabilizován π-akceptorními ligandy, např. CO.
- Tyto sloučeniny ^{99m}Tc jsou zajímavé pro diagnostické snímkování, např. $[Tc(H_2O)_3(CO)_3]^+$.
- Oktaedrický kation $[Tc(RNC)_6]^+$ můžeme připravit redukcí technecistanu pomocí dithioničitanu $S_2O_4^{2-}$ v přítomnosti izokyanidu RNC.



Oxidační stav 0

- Dekakarbonyldirhenia, $Re_2(CO)_5$, je bílá krystalická látka s teplotou tání 170 °C.
- Připravuje se redukcí rhenistanu draselného sodíkem v atmosféře CO za vysokého tlaku a teploty.[80]

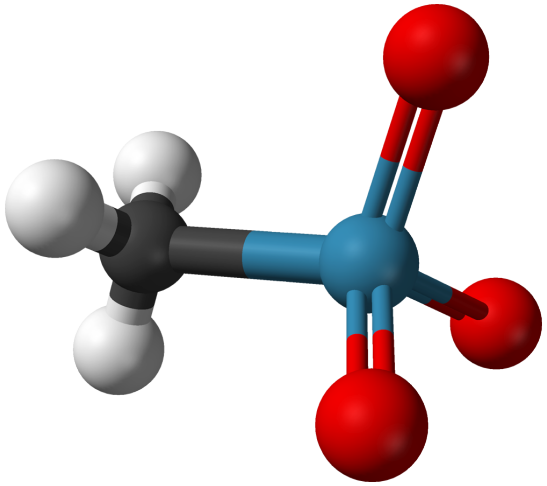




Kuličkový model dekakarbonyldirhenia.[81]

[80] Molecular structure of dirhenium decacarbonyl
[81] Zdroj: Ben Mills/Commons

- *Methyl-trioxorhenium*
- $MeReO_3$ – těkavá, bezbarvá pevná látka. Využívá se jako katalyzátor.
- Oxidační stav rhenia je +VII.
- Lze jej připravit reakcí oxidu rhenistého s tetramethylcínem:
- $Re_2O_7 + Me_4Sn \longrightarrow MeReO_3 + Me_3SnOReO_3$
- Katalyzuje mnoho typů reakcí, např.:[82]
  - Metateze olefinů
  - Oxidaci alkynů na kyseliny nebo diony
  - Oxidaci alkenů na epoxidy



Kuličkový model methyl--trioxorhenia.[83]

[82] Methyltrioxorhenium (MTO)
[83] Zdroj: Ben Mills/Commons

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec
hugo@chemi.muni.cz
https://is.muni.cz/www/moravec/