

Pedagogická fakulta MU v Brně

Katedra Chemie



Anorganická chemie 2

Seminární práce na téma:

Skupina manganu

Mangan (1774; C.W. Sheele, T.O. Bergman)

- označení: **Mn**
- atomové číslo: **25**
- elektronová konfigurace: **[Ar] 3d⁵ 4s²**
- elektronegativita: 1,6
- prvek 7. (VII.B) skupiny, 4. periody, patří mezi **neušlechtilé kovy**
- doba objevu: **18. století**
- **příprava v době objevu:** zahříváním burelu s práškovým uhlím, vzniklo „mangesium“, v roce 1808 dostalo název *mangan*, aby nedošlo k záměně s magnesiem (hořčík); ve velmi čisté formě byl mangan vyroben ve 30. letech 20. století elektrolýzou vodných roztoků manganatých solí
- **použití v době objevu:** výroba skla
- **naleziště rud v době objevu:** Evropa
- **naleziště rud v Čechách v době objevu:** Jablonec, Krkonoše, okolí České Kamenice a Falknov
- **teplota tání:** 1246 °C
- **teplota varu:** 2061 °C
- skupenství (při 20 °C): **pevné**
- zařazení: **přechodné kovy**
- oxidační stavy: **I-VII**

Charakteristika

Hned po železe je mangan **druhým nejrozšířenějším těžkým kovem v zemské kůře**. Je to špatný vodič tepla i elektrické energie.

Mangan patří mezi **těžké kovy**, které člověk do jisté míry potřebuje, ale, jak se říká, všeho moc škodí. V lidském těle je mangan přítomen v koncentraci kolem 0,65 mg/kg. Je prvkem důležitým pro **krvetvorbu** a podílí se na **správném vývoji mezibuněčné hmoty, kostí a chrupavek**. Pomáhá také hlídat **hladinu cholesterolu** v krvi. Mangan rovněž ovlivňuje **růst** lidského plodu, **vývoj** jeho orgánů a správnou **funkci vnitřního ucha** důležitého pro udržování rovnováhy.

Naopak **přebytek manganu** v potravě působí negativně především na nervovou soustavu a působí potíže podobné projevům Parkinsonovy nemoci. Dlouhodobá expozice vysokými dávkami manganu může podle některých údajů zapříčinit vznik Parkinsonovy nemoci.

Akutní toxicita sloučenin manganu je obecně nízká a projevuje se účinky na centrální nervovou soustavu, krvetvorbu, ledviny a játra. Po inhalaci prachu MnO₂ nebo FeMn dochází u exponovaných lidí k zánětům plic. Dlouhé vdechování prachu s obsahem manganu vyvolává onemocnění podobné silikóze.

Akutní otrava hrozí při požití manganistanu draselného (KMnO₄). Vyvolává poleptání zažívacího traktu, zánět ledvin až smrt. Letální dávka je 5 – 10 g. Jeho prach dráždí dýchací cesty.

Elementární mangan či jeho sloučeniny mohou při dlouhodobé expozici vyvolat chronickou otravu manganem, závažné onemocnění nazývané **manganismus**. Objevuje se po několika měsících až 20 letech expozice. Choroba se projevuje především v neuropsychických či neurologických poruchách (nechutenství, ospalost, neklid, sexuální poruchy, špatná nálada, agresivita apod.). Později se pak křečovitě pohyby, strnulost výrazu obličeje, nesrozumitelnost řeči, třes, poruchy zraku, slinění, svědění kůže, poškození ledvin, zvýšení funkce štítné žlázy a jiné.

Těžké otravy sloučeninami manganu se váží k prostředí dolů a úpraven manganových rud a dále také k závodům na výrobu slitin s manganem či k výrobě suchých galvanických článků.

Výskyt

-pouze ve formě sloučenin, nejdůležitější manganové rudy:

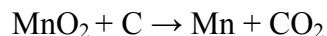
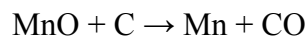
- pyroluzit (**burel**, polyanit, ramsdelit) **MnO₂**
- braunit Mn₂O₃
- manganit MnO(OH)
- hausmanit MnO·Mn₂O₃
- rhodochrozit (dialogit) MnCO₃
- helvín Mn₄Be₃[S|(SiO₄)₃]
- hollandit Ba(Mn⁴⁺Mn²⁺)₈O₁₆
- kryptomelan K(Mn⁴⁺Mn²⁺)₈O₁₆

Vlastnosti a reakce

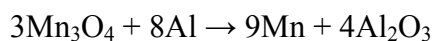
- stříbrolesklý, tvrdý kov
- vyskytuje se s oxidačním číslem II-VII (nejčastěji II)
- rozpustný v kyselinách i zásadách na manganaté sloučeniny
- reaguje s kyslíkem na MnO₂, sirou na MnS, halogeny (na halogenidy manganaté), vodou na Mn(OH)₂

Výroba

Pro **technické účely** se mangan nejčastěji vyrábí jako **feromangan** přímou **redukcí** bohatých kyslíkatých rud **uhlíkem** ve vysoké nebo obloukové peci:



Čistý kovový mangan se vyrábí **aluminotermicky** nebo **elektrolýzou okyseleného vodného roztoku síranu manganatého**. Pro aluminotermickou výrobu nelze použít přímo MnO_2 , reakce s hliníkem by probíhala velice prudce a za vývoje velkého množství tepla. Burel se nejprve praží v rotační peci při teplotě 525°C za vzniku Mn_2O_3 , při teplotě nad 900°C poté vzniká Mn_3O_4 , který se redukuje:



Použití

Více než 85% celkové produkce manganu se využívá jako legující přísada ocelí. Mangan podstatným způsobem ovlivňuje pevnost oceli v tahu, tvrdost, v menší míře i pružnost a kujnost. Vysoce pevná a houževnatá je hadfieldova ocel s obsahem manganu okolo 12%. Hadfieldova ocel se využívá zejména ve zbrojní výrobě a ke konstrukci velmi namáhaných strojních součástí.

Významné množství manganu se spotřebovává k legování hliníku. Přídavek 0,8 až 1,5% manganu podstatným způsobem ovlivňuje odolnost hliníku vůči chemické korozi. Manganem legovaný [hliník](#) nalézá uplatnění zejména při výrobě obalů pro potravinářství.

Další využití nalézá kovový mangan jako přísada pro barvení skla a jako součást celé řady slitin.

Slitiny manganu

- Bismanol - slitina manganu s [bismutem](#) se používá k výrobě velmi silných permanentních magnetů.
- Heuslerova slitina - slitina manganu s [antimonem](#) se využívá k výrobě permanentních magnetů
- Manganin - slitina manganu s [niklem](#) a [mědí](#) se používá k výrobě odporových topných drátů a přesných elektrických odporů.
- Manganový bronz - slitina manganu s mědí a [cínem](#) se používá k odlévání velmi přesných

součástek pro jemnou mechaniku.

•Duraluminium - slitina manganu s mědí, hořčíkem, hliníkem a křemíkem, důležitý konstrukční materiál v letectví a kosmické technice.

Sloučeniny manganu

Sloučeniny manganu se používají jako pigmenty, oxidační činidla a katalyzátory.

- Manganistan draselný KMnO_4 - důležité oxidační činidlo a desinfekční prostředek, podobné využití má také manganistan sodný NaMnO_4 , v analytické chemii se užívá ke stanovení látek redukční povahy - manganometrie
- Manganistan amonný NH_4MnO_4 - velmi silné oxidační činidlo, nacházel omezené využití v pyrotechnice
- Síran manganatý MnSO_4 - bílý pigment k barvení keramiky, pro výrobu laků a barev
- Dusičnan manganatý $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ - zdroj manganu v hnojivech a prostředcích pro výživu rostlin
- Oxid manganatý MnO - zelený pigment, zdroj manganu v hnojivech a prostředcích pro výživu rostlin
- Oxid manganitý Mn_2O_3 - černý pigment
- Oxid manganičitý, Burel MnO_2 - černý pigment, oxidační činidlo, depolarizátor suchých elektrických článků, přísada do skla
- Oxid manganistý Mn_2O_7 - velmi silné oxidační činidlo
- Uhličitan manganatý MnCO_3 - oxidační činidlo pro výrobě hydrochinonu z anilínu, výchozí surovina pro výrobu dalších sloučenin manganu
- Octan manganatý $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ - katalyzátor při výrobě kyseliny octové oxidací acetaldehydu

Technecium (1937; G. Pierre, E. Segré)

-označení: **Tc**

-protonové číslo: 43

-prvek 7.sk, 5. periody

-**teplota tání:** 2172 °C

-**teplota varu:** 4877 °C

-elektronegativita 1,9

-elektronová konfigurace **[Kr]4d⁵ 5s²**

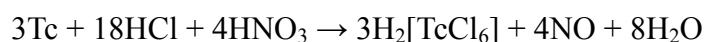
- skupenství (NP) : **pevné**
- oxidační stavy: **IV, VI, VII**
- zařazení: **přechodné kovy**

Chemické vlastnosti a reakce technecia

Chemický prvek technecium je stříbrošedý, radioaktivní kov, krystalující v hexagonální soustavě. Technecium se rozpouští pouze v koncentrované kyselině dusičné a koncentrované kyselině sírové za vzniku kyseliny technicisté HTcO_4 :



Reakce technecia s lučavkou královskou probíhá za vzniku komplexní kyseliny hexachlorotechnicité:



Zahřáté v atmosféře [kyslíku](#) shoří za vzniku těkavého, žlutě zbarveného oxidu technicistého Tc_2O_7 .

Ve sloučeninách vystupuje technecium nejčastěji jako sedmimocný kation Tc^{7+} , v silně oxidačním prostředí se vyskytuje ve formě technicistého anionu TcO_4^- . Chemické vlastnosti technicistých sloučenin se nejvíce podobají vlastnostem sloučenin sedmimocného rhenia. Chemické vlastnosti sloučenin čtyř a šestimocného technecia se nejvíce podobají vlastnostem sloučenin manganu.

Výskyt, příprava a využití

Technecium je uměle připravený radioaktivní prvek, který se v přírodě téměř nevyskytuje. Technecium se získává bombardováním [molybdenu](#) neutrony v jaderném reaktoru, při kterém nejprve vznikne nestálý izotop molybdenu ^{99}Mo , který se beta rozpadem přeměňuje na ^{99}Tc . Ve fázi výzkumu je příprava technecia v cyklotronu.

Nejstálějším izotopem technecia je ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,12 \cdot 10^5$ let), který byl v roce 1962 ve stopovém množství izolován z afrických uranových rud (B. T. Kena a P. K. Kuroda) jako produkt radioaktivní přeměny ^{238}U . Jeho výskyt byl také zjištěn ve spektrech některých hvězd (hvězdy spektrálního typu S, N, M).

Technecium je supravodič I. typu, velice silně pohlcuje pomalé neutrony a je účinným inhibitorem koroze oceli, uhlíkatá ocel s přídavkem technicistanu draselného KTcO_4 v množství okolo 50 ppm, má vynikající korozní odolnost i za velmi vysokých tlaků a teplot. Praktický význam technecium jako technický kov nemá.

Technecium v medicíně

Velmi významné je využití metastabilního radionuklidu ^{99m}Tc ($T_{1/2} = 6$ hod.) ve formě **technicistanu sodného**, jako čistého gama zářiče s energií fotonů 140 keV, v nukleární medicíně. Technecium má v jaderné medicíně dominantní postavení, **více než 80% všech radiofarmak vychází z technecia**.

Rhenium (1925; Noddack, Tackeová, Berg)

-označení: **Re**

-protonové číslo: 75

-prvek 7. sk., 6. periody

-teplota tání: 3180 °C

-teplota varu: 5627 °C

-elektronegativita 1,9

-elektronová konfigurace: $[\text{Xe}]4f_{14} 5d_5 6s_2$

-skupenství (NP) : **pevné**

-zařazení: **přechodné kovy**

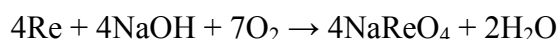
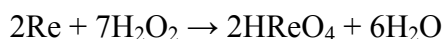
-oxidační stavy: **III-VII**

Chemické vlastnosti a reakce rhenia

Chemický prvek rhenium je **kujný kov, vzhledem podobný platině**. Práškové rhenium je **šedomodrý prášek**. Kovové rhenium odolává většině minerálních kyselin s výjimkou **kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny sírové**, ve kterých se velmi dobře rozpouští za vzniku **kyseliny rhenisté HReO_4** :



Ochotně reaguje s koncentrovaným roztokem **peroxidu vodíku** nebo s koncentrovaným hydroxidem sodným syceným kyslíkem:



Na **vlhkém vzduchu** se rhenium pomalu pokrývá **vrstvou kyseliny rhenisté, nereaguje s vodíkem a dusíkem**. S **kyslíkem** se slučuje až za teplot nad **1000°C**, naopak s **fluorem** reaguje již za teploty **125°C** za vzniku fluoridu rhenového **ReF_6** , při teplotě **750°C** vytváří fluorid rhenistý **ReF_7** . S **chlorem** se při teplotě **400°C** slučuje na chlorid rheničný **ReCl_5** . Ochotně reaguje s **fosforem** za

vzniku celé řady sloučenin, např. **Re₂P**, **ReP** nebo **ReP₃**, za vysokého tlaku se slučuje s oxidem uhelnatým za vzniku pentakarbonylu **[Re(CO)₅]₂**, s **wolframem** netvoří slitinu, ale intermetalickou sloučeninu **W₂Re₃**.

Ve sloučeninách vystupuje rhenium převážně jako **čtyř a sedmimocné**. Sloučeniny rhenia v jiných oxidačních stupních nejsou příliš časté, obvykle se jedná pouze o oxidy a chloridy.

Další chemické vlastnosti rhenia a jeho sloučenin se nejvíce **podobají vlastnostem manganu**.

Jednoduchý analytický důkaz rhenia v kyselém roztoku je možné provést zaváděním sulfanu, přítomnost rhenia se projeví vznikem sytě černé sraženiny sulfidu rhenistého Re₂S₇.

Výskyt rhenia v přírodě

Rhenium poprvé identifikovali **Noddack, Tackeová a Berg v roce 1925** jako příměs v platinové rudě. V roce 1928 připravili kovové rhenium v množství 1 g zpracováním 660 kg molybdenitu.

Rhenium se v přírodě vyskytuje **velmi vzácně**, jeho obsah v zemské kůře se pohybuje okolo **0,0000001%**. Přírodní rhenium je směsí stabilního izotopu ¹⁸⁵Re a radioaktivního izotopu ¹⁸⁷Re, který má poločas rozpadu 4,5.10¹⁰ let. Uměle bylo připraveno dalších 31 izotopů rhenia s nukleonovými čísly 160 ~ 192.

Rhenium se nalézá jako **ryzí kov** a v několika minerálech, např. **Rhenit** ReS₂ a **tarkianit** (Cu,Fe)(Re,Mo)₄S₈. Poměrně značné množství rhenia se vyskytuje jako izomorfní náhrada molybdenu v molybdenitu **MoS₂**, který je hlavním zdrojem pro průmyslovou výrobu rhenia.

Největším producentem rhenia bylo v roce 2012 s roční těžbou 27 t čistého kovu Chile, v USA bylo vytěženo 9,4 t, největším evropským producentem rhenia je s roční těžbou 6,2 t Polsko. Celosvětová roční výroba rhenia v roce 2012 činila 52 t. Ověřené světové zásoby rhenia jsou 2,5 Mt, z toho na Chile připadá 1,3 Mt. Celkové zásoby rhenia se odhadují na 5 Mt čistého kovu.

Výroba a využití rhenia

Rhenium se získává z **odpadních kalů při výrobě mědi a molybdenu**. Kaly se nejprve podrobí oxidaci, rhenium přejde na rhenistany, přidávkou roztoku KCl se vysráží rhenistan draselný KReO₄, ze kterého se redukcí **vodíkem** připraví práškové rhenium:



Kovové rhenium se vyrábí slinováním práškového rhenia nebo redukcí rhenistanu amonného NH₄ReO₄ vodíkem:



Cena surového chilského rhenia dosahovala v roce 2010 úrovně 2300 USD/kg, práškové kazašské

rhenium o katalytické čistotě se obchodovalo za 4500-4900 USD/kg.

Naprostá většina vyrobeného rhenia se spotřebovává k **legování slitin pro výrobu proudových motorů a plynových turbín**. Z rhenia se vyrábějí **termočlánky pro měření vysokých teplot a katalyzátory** řady chemických reakcí. **Diborid rhenia ReB_2** je extrémně tvrdý a odolný materiál a má značnou perspektivu ve výrobě břitů obráběcích nástrojů. **Fluorid rhenový ReF_6** slouží jako zdroj rhenia pro pokovování elektrických kontaktů. **Dimerní chlorid rheničný $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$** je katalyzátorem řady reakcí olefinů.

Bohrium (1976; G. Flerov, Y. Oganessian)

-označení: **Bh**

-protonové číslo: 107

-prvek 7. skupiny, 7. periody

-elektronová konfigurace **$[\text{Rn}]5f^{14} 6d^5 7s^2$**

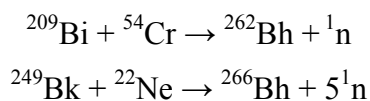
-skupenství (při norm. podm.) **pevné**

-oxidační stavy: **4**

-zařazení: **homolog rhenia**

Bohrium je silně radioaktivní kovový prvek, nejstabilnější izotop ^{271}Bh má poločas rozpadu 1 minutu.

V přírodě se bohrium nenalézá, připravuje se jadernými reakcemi v urychlovači částic. Poprvé bylo připraveno srážkami bismutu s těžkými jádry chromu, další izotopy byly později získány reakcí berkelia s neonem:



Chemické a fyzikální vlastnosti bohria ani jeho sloučenin **nebyly doposud spolehlivě určeny**. Podle polohy prvku v periodické tabulce by se mělo jednat o homolog rhenia **Praktické využití bohrium ani jeho sloučeniny, kromě vědeckého výzkumu, nemají.**

Zdroje:

REMY, Heinrich. *Anorganická chemie - II. díl*. 2. české vydání, dotisk. Praha: SNTL 1972, s. 225-257

LANG, Otto. Skripta. In: *Klinika nukleární medicíny* [online]. [cit. 2012-08-03]. Dostupné z: <http://old.lf3.cuni.cz/.../scriptai.htm>

BENEŠOVÁ, Marika. *Odmaturuj! z chemie*. Vyd. 1. Brno: Didaktis, 2002, 208 s. ISBN 80-862-8556-1.