

PODSKUPINA MANGÁNU

Do VIIa podskupiny periodickej sústavy sa zaraďujú prvky *podskupiny mangánu*: mangán, technécium a rénium.

Atómy všetkých troch prvkov majú elektrónovú konfiguráciu valenčných orbitálov $((n-1)d^5(ns)^2$. Napriek tomu sa prvok s najnižším atómovým číslom, mangán, vlastnosťami podstatne líši od ďalších dvoch prvkov, technécia a rénia.

Uvedené prvky majú však aj niektoré spoločné znaky, napr. ich oxidy typu MO_2 sú značne stabilné. Podobnosť sa prejavuje aj oproti susedným prvkom v rámci periódy: všetky tvoria anióny typu MO_4^{2-} , napr. v chrómanoch, mangánanoch a železanoch. V oxidačnom stupni VII možno pozorovať aj podobnosť s prvkami VIIb podskupiny, halogénmi, keďže napr. atómy Cl^{VII} a Mn^{VII} majú formálne podobnú (osemelektrónovú) konfiguráciu vonkajšej elektrónovej vrstvy.

MANGÁN

SPÔSOB VÄZBY

Pri atóme mangánu je všetkých päť 3d orbitálov obsadených po jednom elektróne, čo je také stabilné usporiadanie, že sa najľahšie odovzdávajú dva elektróny zo 4s-orbitálu. Atóm mangánu v zlúčeninách mangánatých má najčastejšie oktaedrickú koordináciu. Všetky zlúčeniny mangánu, ktoré majú elektróny v d-orbitáloch, sú farebné. Intenzívne sfarbené sú však aj zlúčeniny manganité. Okrem zlúčenín mangánatých, manganičitých a manganistých sa mangán vyskytuje vo všetkých oxidačných stupňoch od VII po -III.

Mangán je striebrobiely kov vzhľadom podobný železu. Kryštalizuje v troch modifikáciách v závislosti od spôsobu prípravy. Aluminotermicky vznikajú kubické modifikácie α a β . Elektrolyticky sa tvorí modifikácia γ .

Mangán je neušľachtilý kov, ktorý sa môže rozpustiť v kyslých aj v zásaditých roztokoch na mangánaté zlúčeniny, pričom sa uvoľňuje vodík. V práškovom stave reaguje aj s vodou a patrí teda medzi najelektropozitívnejšie kovy.

Zlúčeniny mangánaté - najstálejší oxidačný stupeň Mn^{II} (mangánaté zlúčeniny) - ružovo sfarbený **katión hexaakvamangánatý** $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. Alebo málo rozpustný biely **hydroxid mangánatý** $Mn(OH)_2$

Mangánaté soli jestvujú so všetkými známymi aniónmi. Vo vode rozpustné soli sa vyskytujú v roztoku obvykle v podobe katiónu $[Mn(H_2O)_6]^{2+}$. V tuhom stave jestvujú obvykle v podobe ružovo sfarbených kryštalohydrátov, z ktorých najdôležitejšie sú $MnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ a $MnCl_2 \cdot 4H_2O$.

Zlúčeniny manganité, manganičité, manganičnany a mangánany

Manganité soli - vo vodnom prostredí sú stále len také zlúčeniny manganité, ktoré sú nerozpustné, napr. $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$. Z halogenidov mangánatých je v tuhom skupenstve známy len červenofialovo sfarbený **fluorid manganitý** MnF_3 .

Šedočierno sfarbený kryštalický **oxid manganičitý** MnO_2 je pomerne stály. V kyslom prostredí má silné oxidačné vlastnosti, napr. kyselinu chlorovodíkovú oxiduje na chlór.

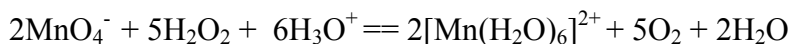
Mangánany $\text{M}^{\text{I}}_2\text{MnO}_4$ sú vo vode dobre rozpustné. Stále sú len v silno zásaditom prostredí, kým v neutrálnom prostredí sa rýchlo disproportionujú:

Manganičnany sa kyslíkom ľahko oxidujú a v kyslom vodnom roztoku sa disproportionujú

Zlúčeniny manganisté:

Manganistany $\text{M}^{\text{I}}\text{MnO}_4$ sú veľmi silné oxidačné činidlá, a to ako v kyslom prostredí tak aj v zásaditom prostredí. Výhodným spôsobom prípravy manganistanu, využívaným aj priemyselne, je elektrochemická oxidácia mangánu.

Silné oxidačné vlastnosti manganistanu draselného KmnO_4 , ktorý je najobvyklejším manganistanom, sa využívajú najmä v analytickej chémii na stanovenie rozličných redukujúcich látok (*manganometria*), napr. železnatých solí alebo peroxidu vodíka



Kyselina mangánová nie je známa, **kyselina manganistá** HMnO_4 jestvuje len vo vodnom roztoku.

VÝSKYT V PRÍRODE, PRÍPRAVA A POUŽITIE MANGÁNU

Mangán je v prírode veľmi rozšírený (0,032mólových % v zemskej kôre). Vyskytuje sa výlučne v podobe zlúčenín, z ktorých najdôležitešie sú oxidy burel čiže pyroluzit MnO_2 , braunit Mn_2O_3 , manganit $\text{MnO}(\text{OH})$ a hausmanit Mn_3O_4 , ktorý je podvojným oxidom 2MnO . Mangánové rudy často obsahujú železo. Hlavná priemyselná metóda výroby čistého mangánu je elektrolýza

Zo značnej časti mangánových rúd, obsahujúcich železo, sa nevyrába čistý mangán, ale jeho zliatiny so železom, tzv. *feromangán* (75 až 80% Mn) a *zrkadlovina* (15 až 20% Mn). Tieto zliatiny sa vyrábajú redukciou zmesi oxidov železa a mangánu uhlíkom. Používajú sa vo veľkom množstve pri výrobe ocele. Mangán tu má dve hlavné funkcie. Najdôležitejšia je jeho veľká reaktivita pri vysokých teplotách, ktorá umožňuje odstrániť z roztavenej ocele zvyšky rozpustených zlúčenín kyslíka a síry, ktoré v podobe oxidu alebo sulfidu mangánateho prechádzajú do trosky, čím sa zlepšuje kvalita ocele. Druhým spôsobom využitia mangánu je príprava mangánových ocelí (obsahujúcich 10% Mn), ktoré sú veľmi tvrdé a odolné proti opotrebeniu.

TECHNÉCIUM A RÉNIUM

Technécium sa v prírode nevyskytuje. Všetky izotopy technécia sú rádioaktívne. Jeho pomerne stabilný izotop ^{99}Tc (polčas rozpadu $2,2 \cdot 10^5$ rokov) vzniká jadrovou reakciou a je aj produktom štiepenia uránu v jadrových reaktoroch.

Rénium je veľmi vzácny prvok. Vyskytuje sa najmä ako prímes v molybdenite.

V zlúčeninách sa vyskytujú v oxidačných stupňoch od -I do VII.

Z aniónov najobvyklejšie sú tetraedrické anióny TcO_4^- a ReO_4^- , ktoré na rozdiel od aniónu MnO_4^- majú len málo výrazné oxidačné vlastnosti. Technécium a rénius sa chemickými vlastnosťami navzájom značne podobajú a líšia sa výrazne od mangánu.

ZLÚČENINY TECHNÉCIA A RÉNIA

Oxidáciou technécia a rénia na vzduchu vznikajú prchavé oxidy Tc_2O_7 a Re_2O_7 (na rozdiel od mangánu, kde oxid Mn_2O_7 nemožno pripraviť priamou syntézou). Sú to hydrofobické látky, rozpustné vo vode na silné kyseliny HTcO_4 a HReO_4 , ktoré tvoria bezfarebné soli (na rozdiel od manganistanov, ktoré sú purpurovofialové).

Tepelne najstálejším oxidom technécia je **oxid technecičitý** TcO_2 , ktorý bez rozkladu sublimuje pri 1000°C .

Oxid reničitý ReO_2 , ktorý vzniká redukciou **oxidu renistého** Re_2O_7 , je menej stály a zahrievaním sa disproportionuje

Technécium a rénius sa od mangánu líšia aj stabilitou *halogenidov*. Kým pri mangáne boli známe len halogenidy mangánaté a fluorid manganitý a manganičitý, pri technéciume a najmä pri réniu halogenidy typu MX_2 vôbec neexistujú a stále sú predovšetkým halogenidy s vysokým oxidačným stupňom kovu.