

Skupina manganu

Vypracovala: Veronika Beličková
17.11.2015

379165 V Brne,

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

- označenie: Mn
- atómové číslo: 25
- elektrónová konfigurácia: [Ar] 3d⁵ 4s²
- elektronegativita: 1,6
- prvok 7. (VII.B) skupiny, 4. periódy, patri medzi neušľachtilé kovy
- doba objavenia: 18. storočie
- príprava v dobe objavenia: zahrievanie burelu s práškovým uhlím, vzniklo "magnézium", v roku 1808 dostalo názov mangán, aby nedošlo k zámene s magnéziom (horčíkom); vo veľmi čistej forme bol mangán vyrobený v 30. rokoch 20. storočia elektrolýzou vodných roztokov mangánatých solí
- použitie v dobe objavenia: výroba skla
- nálezisko rúd v dobe objavenia: Európa
- nálezisko rúd v Čechách v dobe objavenia: Jablonec, Krkonoše, okolie České Kamenice a Falknov
- teplota topenia: 1246 °C
- teplota varu: 2061 °C
- skupenstvo (pri 20 °C): pevné
- zaradenie: prechodné kovy
- oxidačné stavy: I-VII

Charakteristika

Hneď po železe je mangán druhým najrozšírenejším ťažkým kovom v zemskej kôre. Je to zlý vodič tepla a elektrickej energie.

Mangán patrí medzi ťažké kovy, ktoré človek do istej miery potrebuje, ale len do určitej miery. V ľudskom tele je mangán prítomný v koncentrácii okolo 0,65 mg/kg. Je prvkom, ktorý je dôležitý pre tvorbu krvi a podieľa sa na správnom vývoji medzibunkovej hmoty kostí a chrupaviek.

Pomáha tiež strážiť hladinu cholesterolu v krvi. Ovplyvňuje rast ľudského plodu počas vývoja jeho orgánov a správou funkciou vnútorného ucha, kvôli udržiavaniu rovnováhy.

Naopak prebytok mangánu v potrave môže pôsobiť predovšetkým na nervovú sústavu a pôsobí problémy v prejavoch Parkinsonovej choroby. Dlhodobá expozícia vysokými dávkami mangánu môže podľa niektorých údajov zapríčiniť vznik Parkinsonovej choroby.

Toxicita zlúčenín mangánu je všeobecne nízka a prejavuje sa účinkami na centrálnu nervovú sústavu, tvorbu krvi, obličky a pečeň. Po vdýchnutí prachu MnO₂ alebo FeMn

dochádza u exponovaných ľudí k zápalom pľúc. Dlhodobé vdychovanie prachu s obsahom Mn vyvoláva ochorenie podobné silikózi.

Akútna otrava hrozí pri použití manganistanu draselného (KMnO_4). Vyvoláva poleptanie zažívacieho traktu, zápal obličiek až smrť. Smrtiaca dávka je 5 - 10 g. Jeho prach dráždi dýchacie cesty.

Elementárny mangán alebo jeho zlúčeniny môžu pri dlhodobej expozícii vyvolať chronickú otravu Mn, závažné ochorenie nazvané manganizmus. Objavuje sa po niekoľkých mesiacoch až dvadsiatich rokoch expozície. Choroba sa prejavuje predovšetkým v neuropsychických alebo neurologických poruchách (nechutenstvo, ospalosť, nekľud, sexuálne poruchy, zlá nálada, agresivita a pod.). Neskôr na kŕčové žily, strnulosť výrazu tváre, nezrozumiteľnosť reči, poruchy zraku, svrbenie kože, poškodenie obličiek, zvýšenie funkcie štítnej žľazy.

Výskyt

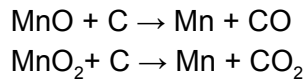
- len vo forme zlúčenín, najdôležitejšie mangánové rudy:
- pyroluzit (burel, polyanit, ramsdelit) MnO_2
- braunit Mn_2O_3
- manganit $\text{MnO}(\text{OH})$
- hausmanit $\text{MnO} \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3$
- rhodochrozit (dialogit) MnCO_3
- helvín $\text{Mn}_4\text{Be}_3[\text{S}(\text{SiO}_4)_3]$
- hollandit $\text{Ba}(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$
- kryptomelan $\text{K}(\text{Mn}^{4+}\text{Mn}^{2+})_8\text{O}_{16}$

Vlastnosti a reakcie

- strieborný, lesklý, tvrdý kov
- vyskytuje sa s oxidačným číslom II-VII (najčastejšie II)
- rozpustný v kyselinách aj v zásadách na manganaté zlúčeniny
- reaguje s kyslíkom na MnO_2 , sírou na MnS , halogény (na halogenidy manganaté), vodou na $\text{Mn}(\text{OH})_2$

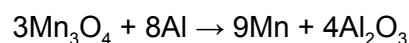
Výroba

Pre technické účely sa Mn najčastejšie vyrába ako feromangán priamou redukciou bohatých kyslíkatých rúd uhlíkom vo vysokej alebo oblúkovej peci:



Čistý kovový Mn sa vyrába aluminotermickú alebo elektrolýzou okysleného vodného roztoku síranu manganatého. Na aluminotermickú výrobu ide použiť priamo MnO_2 , reakcia s hliníkom by prebiehala veľmi prudko a za vývoja veľkého množstva tepla. Burel sa najprv praží v rotačných peciach pri teplote 525°C pri vzniku Mn_2O_3 , pri teplote nad 900°C potom vzniká Mn_3O_4 , ktorý sa redukuje:

525°C za vzniku Mn_2O_3 , pri teplote nad 900°C potom vzniká Mn_3O_4 , ktorý sa redukuje:



Použitie

Viac ako 85% celkovej produkcie Mn sa využíva ako legujúca prísada ocele. Mn podstatným spôsobom ovplyvňuje pevnosť ocele v ťahu, tvrdosť, v menšej miere aj pružnosť a kujnosť. Vysoká pevná a húževnatá je Hadfieldová oceľ s obsahom Mn okolo 12%, Hadfieldová oceľ sa využíva hlavne v zbroji výrobe a ku konštrukcii veľmi namáhavých súčastí do strojov. Významné množstvo Mn sa spotrebuje k legitovaniu hliníku. Prídavok 0,8 až 1,5 % Mn podstatným spôsobom ovplyvňuje odolnosť AL voči chemickej korózii. Mn legovaný hliník nachádza uplatnenie hlavne pri výrobe obalov v potravinárstve. Ďalšie využitie nachádza kovový Mn ako prísada pre farbenie skla ako súčasť celej rady zliatin.

Zliatiny manganu

- Bismanol - zliatina Mn s Bi sa používa na výrobu veľmi silných permanentných magnetov.
- Heuslerova zliatina- zliatina Mn s Sb sa využíva k výrobe permanentných magnetov
- Manganin - zliatina Mn s Ni, a Cu sa používa k výrobe odporových vyhrievacích drôtov a presných elektrických odporov
- Manganový bronz - zlatina Mn s Cu, a Sn sa používa k odlievaniu veľmi presných súčiastiek pre jemnú mechaniku
- Duraluminium - zliatina Mn, Cu, Mg, Al, Si je dôležitý konštrukčný materiál v leteectve a kozmickej techniky

Zlúčeniny mangánu

Zlúčeniny mangánu sa používajú ako pigmenty, oxidačné činidlá a katalyzátory. Manganistan draselný KMnO_4 je dôležitým oxidačným činidlom a dezinfekčným prostriedkom, podobné využitie ma tiež manganistan sodný NaMnO_4 a analytickej chémii sa používa ku stanoveniu látok redukčnej povahy

- manganometria

Manganistan amónny NH_4MnO_4 - veľmi silné oxidačné činidlo, mal obmedzené využitie v pyrotechnike.

Síran manganatý MnSO_4 - biely pigment k farbeniu keramiky, na výrobu lakov a farieb.

Dusičnan manganatý $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ - zdroj mangánu v hnojivách a prostriedkoch na výživu rastlín.

Oxid manganatý MnO - zelená pigment, zdroj Mn v hnojivách a prostriedkoch na výživu rastlín.

·Oxid manganitý Mn_2O_3 - čierny pigment

·Oxid manganičitý, Burel MnO_2 - čierny pigment, oxidačné činidlo, depolarizátor suchých elektrických článkov, prísada do skla

·Oxid manganistý Mn_2O_7 - veľmi silné oxidačné činidlo

·Uhlíčan manganatý MnCO_3 - oxidačné činidlo na výrobu hydrochinonu z anilínu, východzia surovina na výrobu ďalších zlúčenín Mn

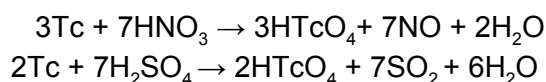
·Octan manganatý $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}$ - katalyzátor pri výrobe kyseliny octovej oxidáciou acetaldehydu

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

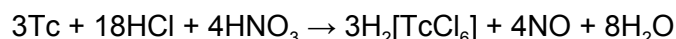
- označenie: Tc
 - protonové číslo: 43
 - prvok 7. sk, 5. periódy
 - teplota topenia: 2172 °C
 - teplota varu: 4877 °C
 - elektronegativita 1,9
 - elektrónová konfigurácia $[\text{Kr}] 4d_5 5s_2$
- skupenstvo (NP) : pevné
- oxidačné stavy: IV, VI, VII
- zaradenie: prechodné kovy

Chemické vlastnosti a reakcie technecia

Chemický prvok Technecium je striebrošedý, rádioaktívny kov, kryštalizujúci v hexagonálnej sústave. Technecium sa rozpúšťa len v koncentrovanej kyseline dusičnej a koncentrovanej kyseline sírovej za vzniku kyseliny technicisté HTcO_4 :



Reakcia technecia s lúčavkou kráľovskou prebieha za vzniku komplexnej kyseliny hexachlorotechnicitej:



Zahriate v atmosfére kyslíku zhorí pri vzniku prchavého, žltó sfarbeného oxidu technicistého



V zlúčeninách vystupuje technecium najčastejšie ako sedemmocný kation Tc^{7+} , so silným oxidačným prostredím sa vyskytuje vo forme technicistého aniónu TcO_4^- . Chemické vlastnosti technicistých zlúčenín sa najviac podobajú vlastnostiam zlúčenín sedemmocného thenia.

Chemické vlastnosti zlúčenín štvormocného a šesťmocného technecia sa najviac podobajú vlastnostiam zlúčenín Mn.

Výskyt, príprava a využitie:

Technecium je umelo pripravený radioaktívny prvok, ktorý sa v prírode takmer nevyskytuje. Technecium sa získava bombardovaním molybdenoneutróny v jadrovom reaktore, pri ktorom najprv vznikne nestály izotop molybdenu ^{99}Mo , ktorý sa beta rozpadom premieňa na ^{99}Tc . V fáze výskumu je príprava technecia v cyklotróne.

Najstálejším izotopom technecia je ^{99}Tc ($T_{1/2} = 2,12 \cdot 10^5$ rokov), ktorý bol v roku 1962 v stopovom množstve izolovaný z afrických uránových rúd (B. T. Kena a P. K. Kuroda) ako produkt rádioaktívnej premeny ^{238}U . Jeho výskyt bol tiež zistený v spektrách niektorých hviezd (hviezdy spektrálneho typu S, N, M).

Technecium je supervodič I. typu, veľmi silno pohlcuje pomalé neutróny a je účinným inhibítorom korózie ocele, uhlikatá oceľ s prídavkom technicistanu draselného KTcO_4 v množstve okolo 50 ppm, má vynikajúcu koróznou odolnosť aj za veľmi vysokých tlakov a teplôt.

Praktický význam technecium ako technický kov nemá.

Technecium v medicíne

Veľmi významné je využitie metastabilného radionuklidu $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 6$ hod.) vo forme technicistanu sodného, ako čistého gama žiarenia s energiou fotónov 140 keV, v nukleárnej medicíne. Technecium má v jadrovej medicíne dominantné postavenie viac ako 80% všetkých rádiofarmak vychádza z technecia.

Rhenium (1925; Noddack, Tackeová, Berg)

označenie: Re

-protónové číslo: 75

-prvok 7. sk., 6.periódy

-teplota topenia: $3180\text{ }^\circ\text{C}$

-teplota varu: $5627\text{ }^\circ\text{C}$

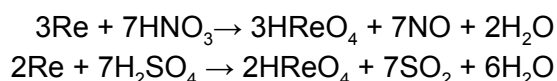
-elektronegativita 1,9

-elektrónová konfigurácia: $[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^5 6s^2$

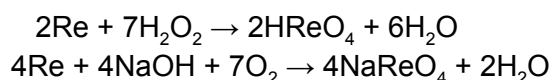
- skupenstvo (NP) : pevné
- zaradenie: prechodné kovy
- oxidačné stavy: III-VII

Chemické vlastnosti a reakcie rhenia

Chemický prvok rhenium je kujný kov, vzhľadom je podobný platine. Práškové rhenium je šedomodrý prášok. Kovové rhenium odoláva väčšine minerálnych kyselín s výnimkou kyseliny dusičnej a koncentrovanej kyseliny sírovej, v ktorých sa veľmi dobre rozpúšťa za vzniku kyseliny rhenistej HReO_4



Ochotne reaguje s koncentrovaným roztokom peroxidu vodíka alebo s koncentrovaným hydroxidom sodným sýteným kyslíkom:



Na vlhkom vzduchu rhenium pomaly pokrýva vrstvu kyseliny rhenistej, nereaguje s vodíkom a dusíkom. S kyslíkom sa zlučuje až za teplôt nad 1000°C , naopak s fluórom reaguje už za teploty 125°C za vzniku fluoridu rhenového ReF_6 pri teplote 750°C vytvára fluorid rhenistý ReF_7 . S chlóróm sa pri teplote 400°C zlučuje na chlorid rheničný ReCl_5 . Dobre reaguje s forfórom za vzniku celej rady zlúčenín, napr.: Re_2P , ReP alebo ReP_3 , za vysokého tlaku sa zlučuje s oxidom uhoľnatým za vzniku pentakarbonylu $[\text{Re}(\text{CO})_5]_2$, s wolframíom netvorí zliatinu ale intermetalickú zlúčeninu W_2Re_3 .

V zlúčeninách vystupuje rhenium prevažne ako štvor a sedemocný. Zlúčenín rhenia v iných oxidačných stupniciach nie sú príliš časté, občas sa jeda len o oxidy a chloridy. Ďalšie chemické vlastnosti rhenia a jeho zlúčenín sa najviac podobajú vlastnostiam Mn. Jednoduchý analytické dôkaz rhenia v kyslom roztoku je možné predviesť zavádzaním sulfátu, prítomnosť rhenia sa prejaví vznikom sýtej čierne zrazeniny sulfidu rhenistého Re_2S_7 .

Výskyt rhenia v prírode

Rhenium prvýkrát identifikoval Noddack, Tackeová a Berg v roku 1925 ako prímiesv platinovej rudy. V roku 1928 pripravili kovové rhenium v množstve 1 g zpracovaním 660 kg molybdenitu.

Rhenium sa v prírode vyskytuje veľmi vzácne, jeho obsah v zemskej kôre sa pohybuje okolo 0,00000001%. Prírodné rhenium je zmesou stabilného izotopu ^{185}Re a radioaktívneho

izotopu ^{187}Re , ktorý má poločas rozpadu 4,5.1010 let. Umelo bolo pripravených ďalších 31 izotopov rhenia s nukleonovými číslami 160 ~ 192.

Rhenium sa nachádza ako čistý kov a v niekoľkých mineráloch, napr. Rhenit ReS_2 a tarkianit $(\text{Cu,Fe})(\text{Re,Mo})_4\text{S}_8$. Pomerne značné množstvo rhenia sa vyskytuje ako izomorfná náhrada molybdénu v molybdenitu MoS_2 , ktorý je hlavným zdrojom pre priemyslovú výrobu rhenia.

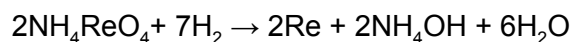
Najväčším producentom rhenia bolo v roku 2012 s ročnou ťažbou 27 t čistého kovu Chile, v USA bolo vyťažených 9,4 t, najväčším európskym producentom rhenia je s ročnou ťažbou 6,2 t Poľsko. Celosvetová ročná výroba rhenia v roku 2012 bola 52 t. Overené svetové zásoby rhenia sú 2,5 Mt, z toho na Chile pripadá 1,3 Mt. Celkovej zásoby rhenia sa odhaduje 5 Mt čistého kovu.

Výroba a využitie rhenia

Rhenium sa získava z odpadných kanálov pri výrobe medi a molybdénu. Kaly sa najprv podrobia oxidácii, rhenium prejde na rhenistany, prídavkom roztoku KCl sa vyzráža rhenistan draselný KReO_4 z ktorého sa redukciami vodíkom pripraví práškové rhenium:



Kovové rhenium sa vyrába slinovaním práškového rhenia alebo redukciami rhenistanu amónneho NH_4ReO_4 vodíkom:



Cena surového chilského rhenia dosahovala v roku 2010 úroveň 2300 USD/kg, práškové kazašské rhenium s katalytickou čistotou sa obchodovalo za 4500-4900 USD/kg.

Podstatná väčšina vyrobeného rhenia sa spotrebovala k legovaniu zlatin pre výrobu prúdových motorov a plynových trúb. Z rhenia sa vyrábajú termočlánky na meranie vysokých teplôt a katalyzátory rady chemických reakcií. Diborid rhenia ReB_2 je extrémne tvrdý a odolný materiál a má značnú perspektívu vo výrobe britov obrábaných nástrojov. Fluorid rhenový ReF_6 slúži ako zdroj rhenia pre pokovovanie elektrických kontaktov. Dimerná chlorid rheničný $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$ je katalyzátorom rady reakcie olefinov.

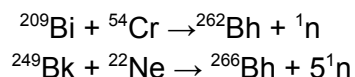
Bohrium (1976; G. Flerov, Y. Oganessian)

- označenie: Bh
- protónové číslo: 107
- prvok 7. skupiny, 7. periódy
- elektrónová konfigurácia $[\text{Rn}]5f^{14} 6d^5 7s^2$
- skupenstvo (pri normálnych podmienkach) pevné

- oxidačné stavy: 4
- zaradenie: homolog rhenia

Bohrium je veľmi radioaktívny kovový prvok, najstabilnejší izotop ^{271}Bh má poločas rozpadu 1 min.

V prírode sa bohrium nenachádza, pripravuje sa jadrovými reakciami v urýchľovači častíc. Prvákrát bolo pripravené zrážkami bismutu s ťažkými jadrami chromu, ďalšie izotopy boli neskôr získané reakciou berkelia s neónom:



Chemické a fyzikálne vlastnosti bohria ani jeho zlúčenín neboli doposiaľ spoľahlivo určené. Podľa polohy prvku v periodickej tabuľke by sa malo jednať o homolog rhenia.

Praktické využitie bohrium ani jeho zlúčeniny, okrem vedeckého výskumu, nemajú.

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.