

7. skupina Mn, Tc, Re, Bh

Konfigurace valenční sféry (n-1)d⁵ ns² u Tc (n-1)d⁶ ns¹, max. ox. stav +VII, neušlechtilé, poměrně reaktivní, těžko tavitelné kovy, Mn^{VII} nestálý (působí silně oxidačně), Tc^{VII} a Re^{VII} mnohem stálejší, Mn – největší variabilita ox. stavů VII až –III (d¹⁰), většina sloučenin kovalentních, iontové jen s nízkými ox. stavy (př. II).

Halogenidy:

ReF₇, MnF₄, MnX₂ – u ostatních prvků složení sloučenin komplikované

Mn: *Magnes* – byl považován za odrůdu magnetovce (Fe₃O₄), křehký a značně tvrdý kov světle šedé barvy, 1 g/kg zeminy, v jemně práškovém stavu je pyroforický, nejstabilnější ox. stav +II.

Mn²⁺: MnO – zelený, bazický; Mn(OH)₂ – bezbarvý, bazický, na vzduchu se oxiduje až na černý MnO₂, v roztocích [Mn(H₂O)₆]²⁺

Mn³⁺: MnF₃ – rubínově červený, [Mn(CN)₆]³⁻, Mn₂O₃ – černý prášek

Mn⁴⁺: MnO₂ (burel) - černošedý, v kyselém prostředí působí silně oxidačně, amfoterní



Mn⁵⁺: MnO₄³⁻

Mn⁶⁺: MnO₄²⁻ - soli hypotetické k. manganové, pevné stálé, v roztoku jen v silně alk. prostředí,



jinak disproportionují:



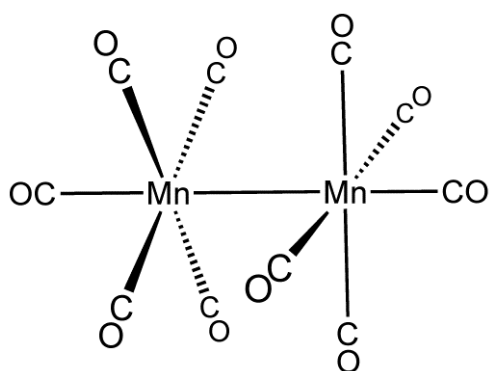
Mn⁷⁺: Mn₂O₇ – explozivní silně kyselá zelená kapalina (blesky ve zkumavce), s vodou poskytuje kyselinu manganistou HMnO₄ – stálá jen v roztoku, silně oxidující, stejně jako její soli:



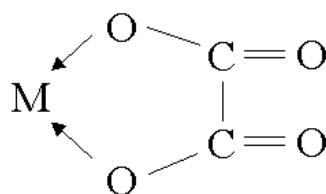
MnO₄⁻ lze připravit silnými oxidovadly (PbO₂, PrO₂, CeO₂, BiO₃⁻, FeO₄²⁻, ClO⁻, BrO⁻, peroxosloučeninami, anodickou oxidací) za katolyt. působení těžkých kovů přítomných ve stopách v použitých chemikáliích

Halogenidy u ox. stavů II a III, fluoridy i IV, MnS a MnS₂, Mn₃C, Mn₂N, Mn₄N.

Organokovy: [Mn⁰₂(CO)₁₀] - dekarbonyl dimanganu, [Mn₂(CO)₉L], [MnI(CO)₅], RMnX, Mn(CH₃COO)₂, MnC₂O₄, [Mn(C₅H₅)₂], obdoba u Tc a Re neexistuje.



acac⁻:



šťavelan:

Komplexy: max. **v ox. stavu IV** - $[\text{MnX}_6]^{2-}$ a $[\text{MnX}_5]^-$, kde X = F, Cl, IO_3 a CN; **v ox. stavu III** - $[\text{Mn}(\text{acac})_3]$, $\text{K}_3[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, komplexy většinou oktaedrické a vysokospinové, nízkospinový oktaedrický komplex tmavě červený $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{MnX}_5]^{2-}$, kde X = F, Cl; **v ox. stavu II** nejvíce komplexů – $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vysokospinový oktaedrický; nízkospinový komplex $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{MnX}_4]^{2-}$ (X = Cl^- , Br^- , I^-).

Výroba Mn:



Takto vzniká ferromangan (v rudě je i Fe, také karbidy).

Čistý Mn:

Pro prudkost reakce MnO_2 s Al se nejprve MnO_2 převádí na Mn_3O_4 :



Extra čistý Mn: elektrolýzou MnSO_4

Použití: 95 % slitiny s Fe, sklářský, keramický a chemický průmysl; KMnO_4 – dezinfekce (nevýhodou je tmavý vznikající MnO_2), pyrotechnika; barvířství MnSO_4 MnCl_2 aj.; staré galvanické články.

Biologický význam: *Nedostatek Mn* – problémy v cévním systému (nežádoucí změny v metabolismu cholesterolu); důležitý pro metabolismus cukrů (nedostatek Mn – cukrovka).

Hlavními přirozenými zdroji Mn: obilniny, hrášek, olivy, borůvky, špenát a ořechy.

DDD: 20–30 mg Mn/den.

Přebytek Mn: nervová soustava – potíže podobné projevům Parkinsonovy nemoci.

Tc: *technetos* – umělý, ^{98}Tc $T_{1/2} = 4,2 \cdot 10^6$ let, stopové množství, vzniká z U (na 1 g U – 27 mg Tc), nejstabilnější ox. stav +VII, TcO_2 – černý ($2 \text{NH}_4\text{TcO}_4 \rightarrow 2 \text{TcO}_2 + \text{N}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$), Tc_2O_7 – žlutý, středně silné oxidovadlo, kyselý, s vodou tvoří kyselinu, soli kyseliny; halogenidy $\text{Tc}^{\text{IV a VI}}$, TcS_2 , Tc_2S_7 ! (vnitřně se neoxiduje).

Organokovy a komplexy: podobné typy jako Mn ale v menším rozsahu.

Výroba Tc: bombardování Mo neutrony v reaktoru



Použití: ^{98}Tc , ^{99}Tc ($T_{1/2} = 213 \cdot 10^3$ let), $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($T_{1/2} = 6$ h) v biologii a medicíně pro sledování metabolismu vybraných sloučenin a sledování kostní tkáně.

Re: *Rhenus* – Rýn, těžký a tvrdý, odolný kovový prvek s vysokým bodem tání (3. nejvyšší z prvků – 3186 °C), 1–5 ng/kg, ReO_2 – černý, ReO_3 – červený, Re_2O_7 – červený, slabé oxidovadlo, kyselý, s vodou tvoří kyselinu, soli kyseliny; halogenidy $\text{Re}^{\text{III, IV, V, VI, VII}}$, ReS_2 , Re_2S_7 , ReF_7 – jediný heptahalogenid ve skupině

Organokovy a komplexy: anorganické ligandy pouze F^- , OH^- a O^{2-} a dalšími org. ligandy

Výroba Re:



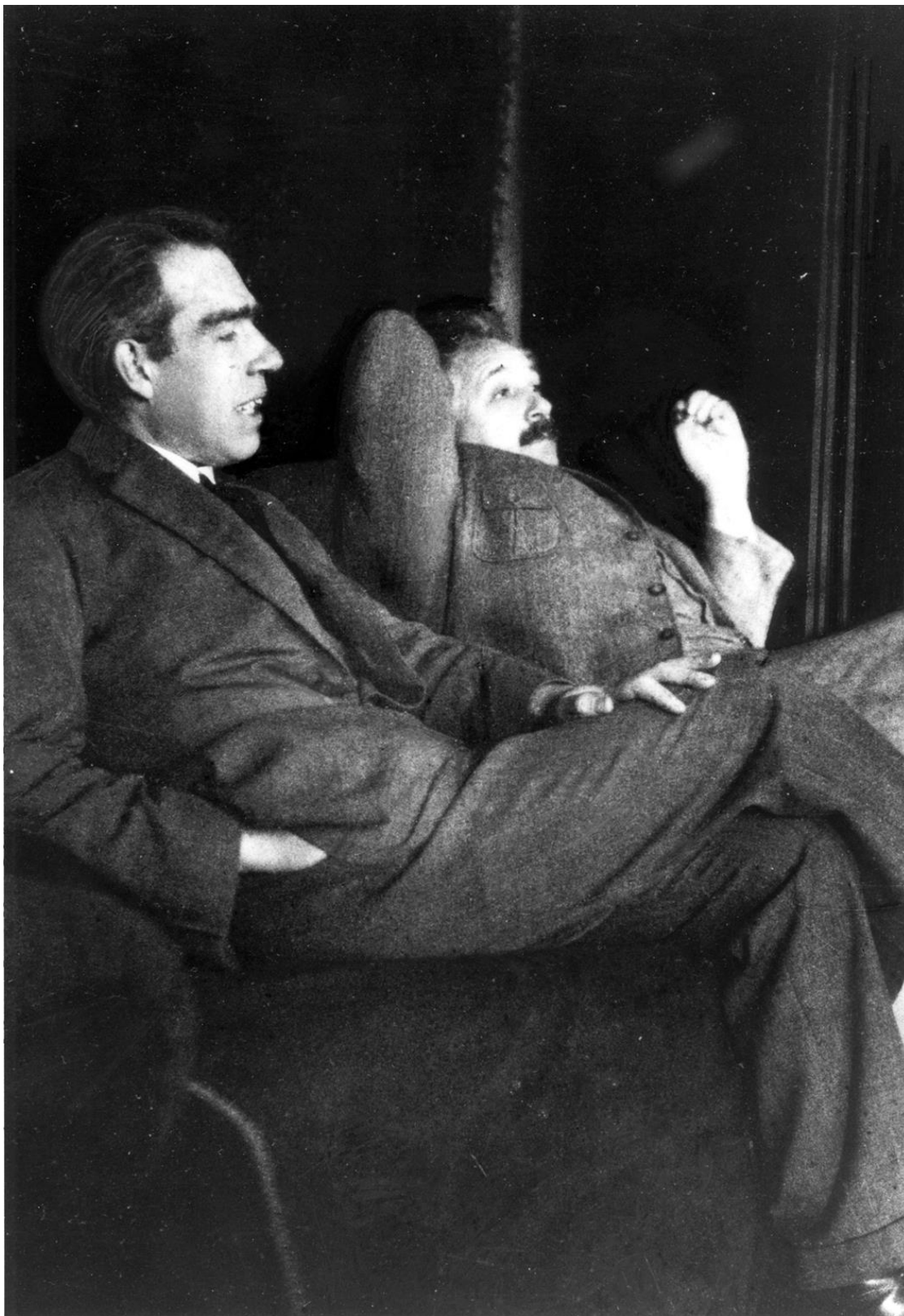


Použití: slitiny, blesky do fotoaparátů, katalýza (hydrogenace), s wolframem v RTG lampách

Bh: *Niels Bohr (1885 – 1962), Nobelova cena za fyziku 1922 – výzkum struktury atomů a záření z nich vycházející, účastnil se projektu Manhattan – krycí jméno Nicholas Baker, prosazoval aby „atomové tajemství“ bylo přístupné všem vědcům, Bohrův model atomu; připraveno poprvé roku 1981 v Německu, ^{270}Bh $T_{1/2} = 61$ s.*



Sloučeniny: BhO_3Cl



E: „Bůh nehraje v kostky.“

B: „Neříkejte Bohu, co má se svými kostkami dělat.“