

C2062 – Anorganická chemie II

Mangan, technecium, rhenium a bohrium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz




IUPAC Periodic Table of the Elements

Key: **atomic number**
Symbol
(element name weight standard atomic weight)

1 H Hydrogen 1.00784(7)																	18 He Helium 4.002602	
3 Li Lithium 6.941(6)	4 Be Beryllium 9.012182(2)															10 Ne Neon 20.1797(6)		
11 Na Sodium 22.98976928(2)	12 Mg Magnesium 24.304(6)															16 S Sulfur 32.06(5)	17 Cl Chlorine 35.45(3)	18 Ar Argon 39.948(1)
19 K Potassium 39.0983(1)	20 Ca Calcium 40.078(4)	21 Sc Scandium 44.955912(2)	22 Ti Titanium 47.88(7)	23 V Vanadium 50.9415(1)	24 Cr Chromium 51.9961(6)	25 Mn Manganese 54.938044(1)	26 Fe Iron 55.845(2)	27 Co Cobalt 58.933194(5)	28 Ni Nickel 58.6934(4)	29 Cu Copper 63.546(3)	30 Zn Zinc 65.38(4)	31 Ga Gallium 69.723(1)	32 Ge Germanium 72.630(8)	33 As Arsenic 74.92160(3)	34 Se Selenium 78.9718(8)	35 Br Bromine 79.904(1)	36 Kr Krypton 83.798(4)	
37 Rb Rubidium 85.4678(3)	38 Sr Strontium 87.62(3)	39 Y Yttrium 88.90584(2)	40 Zr Zirconium 91.224(2)	41 Nb Niobium 92.90638(2)	42 Mo Molybdenum 95.94(1)	43 Tc Technetium 98.9062(1)	44 Ru Ruthenium 101.07(2)	45 Rh Rhodium 101.07(2)	46 Pd Palladium 106.36(2)	47 Ag Silver 107.8682(4)	48 Cd Cadmium 112.411(8)	49 In Indium 114.818(8)	50 Sn Tin 118.710(7)	51 Sb Antimony 121.757(3)	52 Te Tellurium 127.603(2)	53 I Iodine 126.90547(3)	54 Xe Xenon 131.29(4)	
55 Cs Cesium 132.90545196(3)	56 Ba Barium 137.327(7)	57-71 f-block lanthanoids	72 Hf Hafnium 178.49(3)	73 Ta Tantalum 180.94788(2)	74 W Tungsten 183.84(1)	75 Re Rhenium 186.207(1)	76 Os Osmium 190.23(4)	77 Ir Iridium 192.222(1)	78 Pt Platinum 195.084(5)	79 Au Gold 196.966569(4)	80 Hg Mercury 200.59(2)	81 Tl Thallium 204.38(3)	82 Pb Lead 207.2(1)	83 Bi Bismuth 208.9804(1)	84 Po Polonium [209]	85 At Astatine [210]	86 Rn Radon [222]	
87 Fr Francium [223]	88 Ra Radium [226]	89-103 f-block actinoids	104 Rf Rutherfordium [261]	105 Db Dubnium [262]	106 Sg Seaborgium [263]	107 Bh Bohrium [264]	108 Hs Hassium [265]	109 Mt Meitnerium [266]	110 Ds Darmstadtium [267]	111 Cn Copernicium [268]	112 Nh Nihonium [269]	113 Fl Flerovium [270]	114 Mc Moscovium [271]	115 Lv Livermorium [272]	116 Ts Tennessine [273]	117 Og Oganesson [274]		



57 La Lanthanum 138.90547(7)	58 Ce Cerium 140.12(1)	59 Pr Praseodymium 140.90766(2)	60 Nd Neodymium 144.242(8)	61 Pm Promethium [145]	62 Sm Samarium 150.36(2)	63 Eu Europium 151.964(2)	64 Gd Gadolinium 157.25(3)	65 Tb Terbium 158.92534(7)	66 Dy Dysprosium 162.50(1)	67 Ho Holmium 164.93032(2)	68 Er Erbium 167.259(4)	69 Tm Thulium 168.93032(2)	70 Yb Ytterbium 173.054(8)	71 Lu Lutetium 174.967(1)
89 Ac Actinium [227]	90 Th Thorium 232.0377(4)	91 Pa Protactinium 231.03688(2)	92 U Uranium 238.02891(3)	93 Np Neptunium [237]	94 Pu Plutonium [244]	95 Am Americium [243]	96 Cm Curium [247]	97 Bk Berkelium [247]	98 Cf Californium [251]	99 Es Einsteinium [252]	100 Fm Fermium [257]	101 Md Mendelevium [258]	102 No Nobelium [259]	103 Lr Lawrencium [260]

	<i>Mangan</i>	<i>Technecium</i>	<i>Rhenium</i>
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 

¹Zdroj: Tomihahndorf/Commons

²Zdroj: MARCO CARDIN/Commons

³Zdroj: Alchemist-hp/Commons

- ▶ Patnáctý transuran, protonové číslo 107, Bh.
- ▶ Poprvé byl připraven v roce 1976:⁴
- ▶ ${}_{83}^{209}\text{Bi} + {}_{24}^{54}\text{Cr} \longrightarrow {}_{107}^{261}\text{Bh} + 2 {}_0^1\text{n}$
- ▶ 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

⁴Experiments on the synthesis of element 107

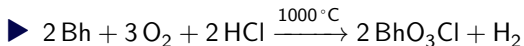
⁵The Nobel Prize in Physics 1922

⁶Names and symbols of transfermium elements (IUPAC Recommendations 1997)

⁷Zdroj: 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 ^{275}Bh s poločasem rozpadu 11,5 minut.
- ▶ Tento izotop je součástí rozpadové řady flerovia.
- ▶ V roce 2000 byla publikována příprava BhO_3Cl :⁸

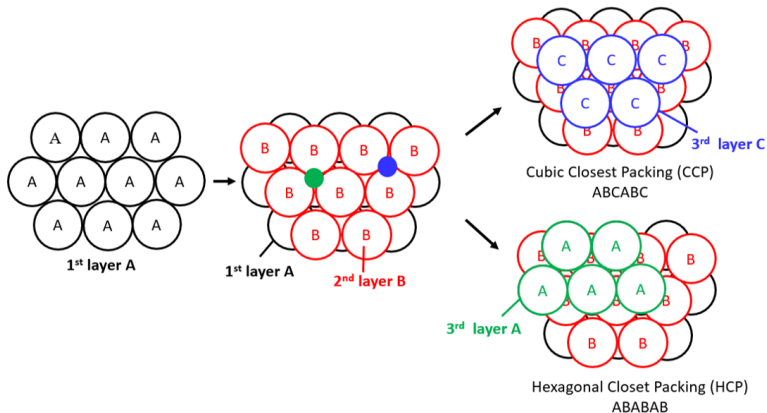


⁸Gas chemical investigation of bohrium

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



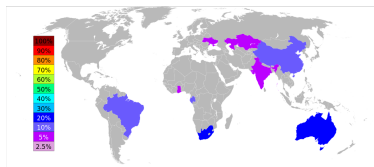
Kubické a hexagonální nejtěsnější uspořádání.⁹

⁹Zdroj: Yc794/Commons

Výskyt a získávání prvků

Mangan

- ▶ Koncentrace manganu v zemské kůře je asi 0,1 %, jde o 12. nejzastoupenější prvek.
- ▶ Nejdůležitějším minerálem je *pyrolusit*, 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

¹⁰The mineralogy of Manganese

¹¹Sphalerite

¹²Zdroj: Stone/Commons

Výskyt a získávání prvků

Mangan

Pyroluzit

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



Pyroluzit, Brazílie.¹⁵



Pyroluzit, Itálie.¹⁶

¹³Pyroluzit

¹⁴Pyrolusite

¹⁵Zdroj: Aram Dulyan/Commons

¹⁶Zdroj: Kluka/Commons

Výskyt a získávání prvků

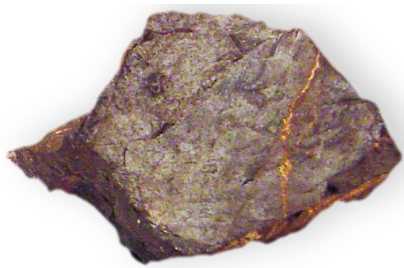
Mangan

Braunit

- ▶ Tetragonální minerál, $\text{Mn}^{2+}\text{Mn}_6^{3+}[\text{O}_8|\text{SiO}_4]$, hnědá až šedá barva.¹⁷
- ▶ Nesosilikát.¹⁸



Braunit, Afrika.¹⁹



Braunit, Japonsko.²⁰

¹⁷Braunit

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

¹⁹Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

²⁰Zdroj: Dave Dyet/Commons

Výskyt a získávání prvků

Mangan

Psilomelan

- ▶ Monoklinické minerály, $\text{Ba}(\text{Mn}^{2+})(\text{Mn}^{4+})_8\text{O}_{16}(\text{OH})_4$ nebo $(\text{Ba}, \text{H}_2\text{O})_2\text{Mn}_5\text{O}_{10}$, černá až šedá barva.²¹
- ▶ Skupina oxidických minerálů.²²
- ▶ Složení je proměnlivé.



Psilomelan, USA.²³



Psilomelan a vanadinit, Maroko.²⁴

²¹Psilomelan

²²Psilomelane

²³Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

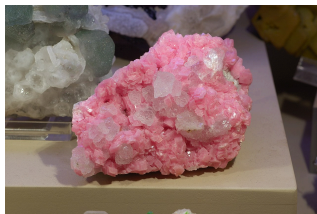
²⁴Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

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 modifikace rodochrozitu, Colorado.²⁸

²⁵Rodochrozit

²⁶Rhodochrosite

²⁷Zdroj: Eric Hunt/Commons

²⁸Zdroj: Eric Hunt/Commons

Výskyt a získávání prvků

Mangan

- ▶ Část manganových rud se zpracovává na *ferromangan*.
- ▶ 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.



Ferromangan.³⁰

²⁹Ferromanganese

³⁰Zdroj: 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

³¹Electrolytic manganese metal production from manganese carbonate precipitate

Výskyt a získávání prvků

Mangan

- ▶ Standardní elektrodový potenciál Mn^{2+}/Mn je $-1,18\text{ V}$.
- ▶ Ruda se zpracuje na oxid manganatý.³²
- ▶ Oxid manganatý se rozpustí v kyselině sírové:
- ▶ $\text{MnO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Nečistoty jsou z roztoku odstraněny srážením sulfidem amonným.
- ▶ Čistý roztok je poté elektrolyzován:
- ▶ Katoda: $\text{MnSO}_4 + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn} + \text{SO}_4^{2-}$
- ▶ Anoda: $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$
- ▶ Celková reakce: $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Mn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2$

³²The production of electrolytic manganese in South Africa ▶ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀ ◀

Výskyt a získávání prvků

Technecium

- ▶ Technecium se vyskytuje pouze ve stopových množstvích.
- ▶ V přírodě se vyskytuje izotop ^{99}Tc s poločasem rozpadu $2,12 \cdot 10^5$ roků.
- ▶ Uměle se připravuje štěpením ^{238}U pomalými neutrony.
- ▶ $^{238}_{92}\text{U} \longrightarrow ^{137}_{53}\text{I} + ^{99}_{39}\text{Y} + 2\ ^1_0\text{n}$
- ▶ $^{99}_{39}\text{Y} \xrightarrow[1.47\text{s}]{\beta^-} ^{99}_{40}\text{Zr} \xrightarrow[2.1\text{s}]{\beta^-} ^{99}_{41}\text{Nb} \xrightarrow[15.0\text{s}]{\beta^-} ^{99}_{42}\text{Mo} \xrightarrow[65.94\text{h}]{\beta^-} ^{99}_{43}\text{Tc}$
- ▶ Tvoří až 6 % 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, $^{99}\text{TcO}_4^-$.
- ▶ Ten lze extrahovat pyridem a poté vykrystalovat jako technecistan amonný, $\text{NH}_4^{99}\text{TcO}_4$.

Výskyt a získávání prvků

Technecium

- ▶ Nejpoužívanější je jaderný izomer ^{99m}Tc , který se získává z generátoru $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$.
- ▶ Mateřský izotop ^{99}Mo je ve formě MoO_4^{2-} immobilizován v horní části anexové kolony naplněné aluminou.
- ▶ Vznikající $^{99m}\text{TcO}_4^-$ 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^- :
- ▶ $^{99m}\text{Tc} \longrightarrow ^{99}\text{Ru} + \beta^-$



Generátory $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$.³³

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* ($((\text{Cu}, \text{Fe})(\text{Re}, \text{Mo})_4\text{S}_8)$).³⁴
- ▶ Komerčním zdrojem rhenia je molybdenit, který obsahuje asi 0,2 % rhenia.
- ▶ Největší zdroje rhenia se nacházejí v Chile.



Rhenium.³⁵

³⁴The mineralogy of Rhenium

³⁵Zdroj: Alchemist-hp/Commons

Molybdenit

- ▶ Hexagonální minerál, MoS_2 , modravě šedá barva.³⁶
- ▶ 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.³⁷



Molybdenit na křemeni, Kanada.³⁸

³⁶Molybdenit

³⁷Zdroj: James St. John/Commons

³⁸Zdroj: Didier Descouens/Commons

Rheniit

- ▶ Trojklonný minerál, ReS_2 , černá až stříbrno-bílá barva.³⁹
- ▶ Velmi vzácný, poprvé byl nalezen v roce 1994 v Rusku.⁴⁰



Rheniit, Rusko.⁴¹



Rheniit na lávě, Rusko.⁴²

³⁹Rheniite

⁴⁰Discovery of a pure rhenium mineral at Kudriavy volcano

⁴¹Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

⁴²Zdroj: 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:
- ▶ $\text{Re}_2\text{O}_7 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 2 \text{HCl}$
- ▶ Kovové rhenium se připravuje redukcí rhenistanu amonného vodíkem:⁴³
- ▶ $2 \text{NH}_4\text{ReO}_4 + 7 \text{H}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2 \text{Re} + 8 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NH}_3$
- ▶ Celosvětová roční produkce rhenia se pohybuje okolo 50 tun.⁴⁴

⁴³Investigation on ammonium perrhenate behaviour in nitrogen, argon and hydrogen atmosphere as a part of rhenium extraction process

⁴⁴Rhenium 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 *ferromangan*, což je slitina manganu a železa s obsahem až 80 % manganu. Vyrábí se redukcí směsi oxidu manganického a železitého koksem ve vysoké nebo elektrické peci.⁴⁵
- ▶ 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.



Ferromangan.⁴⁶

⁴⁵Manganese processing

⁴⁶Zdroj: Borvan53/ Commons

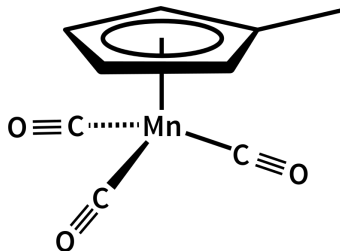
- ▶ Ve slitinách s hliníkem se používá jen malý podíl manganu, do 1,5 %. Tyto slitiny mají vyšší pevnost a lepší odolnost vůči korozi než čistý hliník.

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.⁴⁷
- ▶ 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.⁴⁸



⁴⁷Tricarbonyl(methylcyclopentadienyl)manganese

⁴⁸Runaway: Explosion at T2 Laboratories

Využití prvků

Mangan

- ▶ *Oxid mangančitý, burel, MnO₂.*
- ▶ 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 katóda.
- ▶ $\text{Zn} + 2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{ZnCl}_2 + 2 \text{e}^-$
- ▶ $2 \text{MnO}_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + 2 \text{NH}_4\text{OH} + 2 \text{Cl}^-$

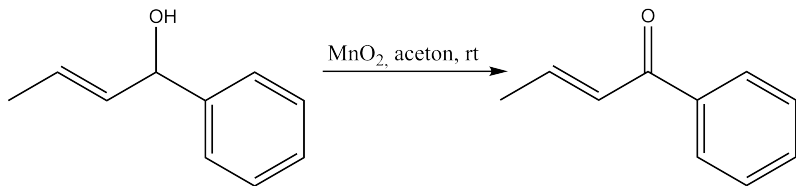
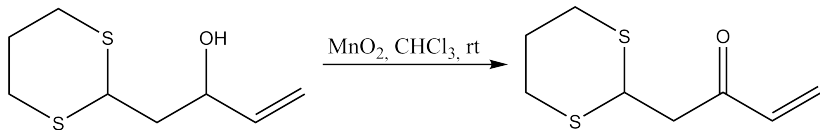


Schéma a řez zinko-uhlíkovým článkem.⁴⁹

Využití prvků

Mangan

- ▶ V organické syntéze se využívá MnO_2 jako oxidační činidlo.
- ▶ Oxiduje alkoholy na karbonyly:⁵⁰
- ▶ $\text{RCH}=\text{CHCH}_2\text{OH} + \text{MnO}_2 \longrightarrow \text{RCH}=\text{CHCHO} + \text{MnO} + \text{H}_2\text{O}$



⁵⁰Encyclopedia 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.⁵¹



Rozpuštění KMnO_4 ve vodě.⁵²

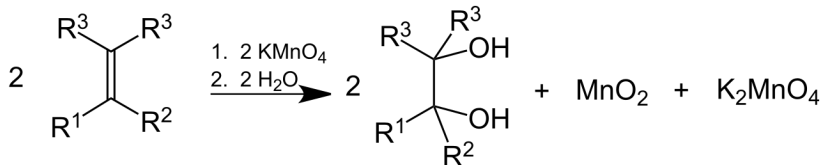
⁵¹Zdroj: Adam Redzikowski/Commons

⁵²Zdroj: Asistent ISP/Commons

Využití prvků

Mangan

- ▶ Hlavní využití nachází manganistan v organické syntéze.⁵³
- ▶ Alkeny dokáže oxidovat na dieny.⁵⁴
- ▶ Alkyny oxiduje na diony, terminální alkyny na karboxylové kyseliny.
- ▶ Alkoholy oxiduje na karbonyly.



⁵³The Classical Permanganate Ion: Still a Novel Oxidant in Organic Chemistry

⁵⁴Oxidation of Organic Molecules by KMnO_4

Manganometrie

- ▶ *Manganometrie* je metoda redoxní odměrné analýzy.
- ▶ Odměrným roztokem je manganistan draselný.
- ▶ Titrace se provádí v kyselém prostředí.
- ▶ $\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$
- ▶ Jako indikátor se využívají první kapky nezreagovaného manganistanu.
- ▶ Manganometrií je možné stanovit koncentraci železa, dusitanů, peroxidů i organických analytů:
- ▶ $5\text{CH}_3\text{OH} + 6\text{MnO}_4^- + 18\text{H}^+ \longrightarrow 5\text{CO}_2 + 6\text{Mn}^{2+} + 19\text{H}_2\text{O}$
- ▶ Standardizace se provádí na roztok kyseliny šťavelové nebo šťavelanu sodného.
- ▶ $2\text{KMnO}_4 + 6\text{HCl} + 5(\text{COOH})_2 \longrightarrow 2\text{MnCl}_2 + 10\text{CO}_2 + 2\text{KCl} + 8\text{H}_2\text{O}$

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.

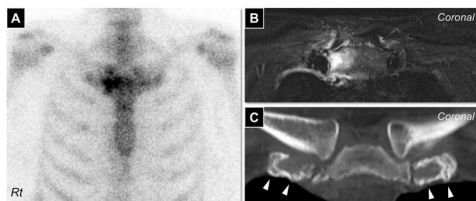


Figure 1. A) ^{99m}Tc bone scintigraphy showed “bull’s head sign.” B) Contrast-enhanced magnetic resonance imaging showed a contrast effect on the manubrium around the right sternoclavicular joint in a T2-weighted image. C) Bone computed tomography showed hyperostosis in the bilateral first sternal cartilage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

^{99}Tc scintigrafie skeletu.⁵⁵

Využití prvků

Rhenium

- ▶ Hlavní využití rhenia je ve slitinách odolných vůči vysokým teplotám. Část se také využívá v katalýze.⁵⁶
- ▶ Slitiny rhenia se využívají ve vysokoteplotních aplikacích, např. v proudových motorech



Test proudového motoru.⁵⁷

⁵⁶Rhythms of rhenium

⁵⁷Zdroj: 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.

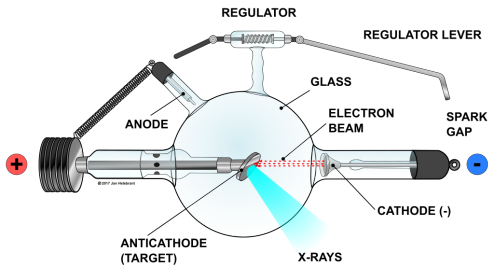
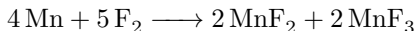
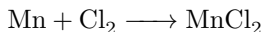
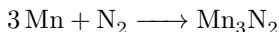
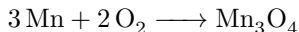


Schéma zdroje RTG záření.⁵⁸

⁵⁸Zdroj: 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:



- ▶ 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 $ReF_6 + ReF_7$.

Oxidační číslo	Mn	Tc/Re
-III	$[\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3]$	$[\text{M}(\text{CO})_4]^{3-}$
-II	$[\text{Mn}(\text{ftalocyanin})]^{2-}$	-
-I	$[\text{Mn}(\text{CO})_5]^-$	$[\text{M}(\text{CO})_5]^-$
0	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	$[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$
I	$[\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}]$	$[\text{M}_2(\text{CO})_{10}]$
II	$[\text{MnBr}_4]^{2-}$	$[\text{M}_2\text{Cl}_2(\text{diars})_2]$
III	$[\text{Mn}(\text{bipy})(\text{NO}_3)_3]$	$[\text{M}(\text{CN})_7]^{4-}$
IV	$[\text{MnF}_6]^{2-}$	$[\text{Ml}_6]^{2-}$
V	$[\text{MnO}_4]^{3-}$	$[\text{MOCl}_4]^-$
VI	$[\text{MnO}_4]^{2-}$	$[\text{ReOCl}_4]$
VII	$[\text{MnO}_4]^-$	$[\text{MO}_4]^-$

* 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:
- ▶ $2 \text{Mn}_2\text{O}_7 \xrightarrow{-10^\circ\text{C}} 4 \text{MnO}_2 + 3 \text{O}_2$
- ▶ Reaguje explozivně i se stopami organických sloučenin.⁵⁹
- ▶ 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:
- ▶ $\text{KMnO}_4 + 2 \text{HSO}_3\text{F} \longrightarrow \text{MnO}_3\text{F} + \text{KSO}_3\text{F} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ $\text{KMnO}_4 + 2 \text{HSO}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{MnO}_3\text{Cl} + \text{KSO}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{SO}_4$
- ▶ Obě tyto sloučeniny jsou silná oxidační činidla.

⁵⁹Video: reakce oxidu manganistého s ethanolem

Sloučeniny

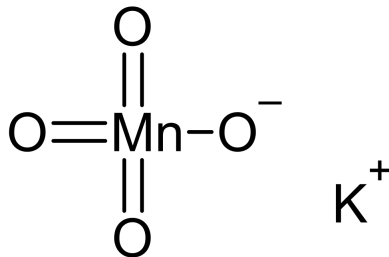
Sloučeniny manganu v oxidačním stavu VII

Manganistan draselný

- ▶ Nejvýznamnější sloučeninou je manganistan draselný, KMnO_4 .
- ▶ Koncentrovaná kyselina sírová ho převádí na oxid:
 $2 \text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$



Manganistan draselný.⁶⁰



⁶⁰Zdroj: Ondřej Mangl/ Commons

Oxidační stav VI

- ▶ Manganany jsou nestálé a v kyselém prostředí disproportionují:
- ▶ $\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 4 \text{KCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Redukcí manganistanu pomocí SO_2 získáme oxid-chlorid manganový, hnědou kapalinu, která ochotně hydrolyzuje.
- ▶ Manganany lze připravit zahříváním burelu s hydroxidy alkalických kovů:
- ▶ $2 \text{MnO}_2 + 4 \text{KOH} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{K}_2\text{MnO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Manganan lze oxidovat chlorem na manganistan:
- ▶ $2 \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow 2 \text{KMnO}_4 + 2 \text{KCl}$

Sloučeniny

Sloučeniny manganu v oxidačním stavu V

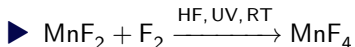
Oxidační stav V

- ▶ Binární halogenidy nejsou známy.
- ▶ Jediným známým oxid-halogenidem je MnOCl_3 .⁶¹
- ▶ $\text{KMnO}_4 + \text{HSO}_3\text{Cl} \longrightarrow \text{MnOCl}_3 + \text{KHSO}_4$
- ▶ Je hydrolyticky nestabilní, ochotně hydrolyzuje na manganičnany.
- ▶ Roztoky manganičnanů jsou stabilní jen v silně zásaditém prostředí, jinak dochází k disproportionaci:
- ▶ $2 \text{MnO}_4^{3-} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{MnO}_4^{2-} + \text{MnO}_2 + 4 \text{OH}^-$

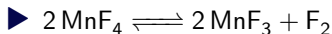
⁶¹New and unusual compounds of manganese: MnO_3Cl , MnO_2Cl_2 and MnOCl_3 with remarks on Mn_2O_7

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:⁶²

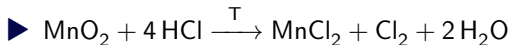


- ▶ Je to modrá, pevná látka, která se samovolně rozkládá:



- ▶ Oxid mangančitý, MnO_2 , vytváří několik polymorfních forem. Zpravidla jsou nestechiometrické, pouze vysokoteplotní forma $\beta\text{-MnO}_2$ je stechiometrická.

- ▶ Má oxidační vlastnosti:

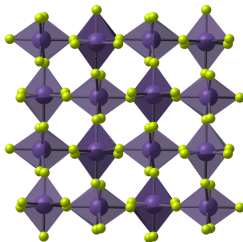


⁶²Room temperature syntheses of MnF_3 , MnF_4 and hexafluoromanganate(IV) salts of alkali cations

Sloučeniny

Sloučeniny manganu v oxidačním stavu IV

- ▶ Reakcí manganistanu s fluoridem v prostředí kyseliny fluorovodíkové získáme komplexní hexafluoromanganičitany.⁶³
- ▶ $2\text{KMnO}_4 + 2\text{KF} + 10\text{HF} + 3\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{K}_2\text{MnF}_6 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$
- ▶ 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 $[\text{MnF}_6]^{2-}$.



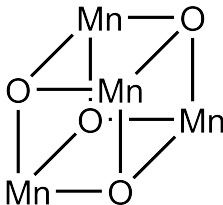
Krystalová struktura fluoridu manganičitého.⁶⁴

⁶³Über eine neue Darstellung des Kalium-hexafluoromanganats(IV)

⁶⁴Zdroj: Ben Mills/Commons

Monomolekulární magnety

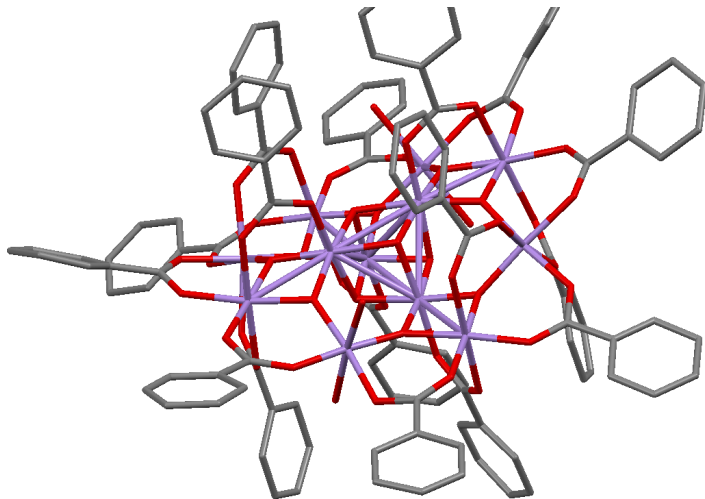
- ▶ V roce 1991 byla publikována příprava sloučeniny obsahující centrální kubickou jednotku $\text{Mn}_4^{\text{IV}}\text{O}_4$.
- ▶ Tuto látku lze připravit reakcí octanu mangantého s kyselinou benzoovou a manganistanem tetrabutylamonným.⁶⁵
- ▶ Sloučenina $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ vykazuje superparamagnetické chování.
- ▶ Sloučeniny tohoto typu jsou označovány jako *monomolekulární magnety* (SMM – Single-Molecular Magnets).



⁶⁵High-spin molecules: $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CR})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$

Sloučeniny

Sloučeniny manganu v oxidačním stavu IV



Struktura $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{OPh})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$.

Oxidační stav III

- ▶ Jediným známým binárním halogenidem je fluorid manganitý, MnF_3 .
- ▶ Snadno hydrolyzuje, ale termicky je stabilní.
- ▶ Připravuje se oxidací manganatých solí fluorem:⁶⁶
- ▶ $2 \text{MnF}_2 + \text{F}_2 \longrightarrow 2 \text{MnF}_3$
- ▶ S alkalickými halogenidy vytváří hexafluoromanganitany:
- ▶ $\text{MnF}_3 + 3 \text{NaF} \longrightarrow \text{Na}_3\text{MnF}_6$
- ▶ Oktaedrický anion MnF_6^{3-} , stejně jako další vysokospinové komplexy s konfigurací d^4 je deformován vlivem Jahnova-Tellerova efektu.⁶⁷
- ▶ Naproti tomu, komplex vznikající reakcí K_3MnF_6 s KCN je nízkospinový a anionty jsou pravidelné oktaedry:
- ▶ $\text{K}_3\text{MnF}_6 + 6 \text{KCN} \longrightarrow \text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] + 6 \text{KF}$

⁶⁶Room temperature syntheses of MnF_3 , MnF_4 and hexafluoromanganate(IV) salts of alkali cations

⁶⁷Jahn-Teller Distortions

Sloučeniny

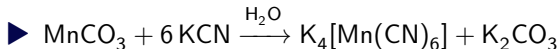
Sloučeniny manganu v oxidačním stavu III

- ▶ Oxid manganitý, Mn_2O_3 , je černá pevná látka, kterou lze připravit zahříváním MnO_2 na teplotu nad $800\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ Vzniká také v suchých člancích obsahujících burel:
- ▶ $2\text{MnO}_2 + \text{Zn} \longrightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$
- ▶ Reakcí nadbytku oxidu draselného s oxidem manganitým v zatavené niklové bombičce při teplotě $610\text{ }^\circ\text{C}$ lze za deset dní připravit červené krystaly dimanganitanu draselného ($\text{K}_6\text{Mn}_2\text{O}_6$).⁶⁸
- ▶ Tmavěčervený komplexní anion $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{3-}$ můžeme připravit proháněním vzduchu vodným roztokem manganaté soli a kyanidu.
- ▶ Manganatá sůl je oxidována vzdušným kyslíkem:
- ▶ $4\text{MnCl}_2 + \text{O}_2 + 20\text{KCN} + 4\text{HCN} \longrightarrow 4\text{K}_3[\text{Mn}(\text{CN})_6] + 2\text{H}_2\text{O} + 8\text{KCl}$

⁶⁸Das erste Oxomanganat (III) mit Inselstruktur: $\text{K}_6[\text{Mn}_2\text{O}_6]$

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:
- ▶ $2 \text{MnO}_2 + 4 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{MnCl}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Fluorid a bromid lze připravit reakcí uhličitanu manganatého s příslušnou kyselinou halogenovodíkovou.
- ▶ $\text{MnCO}_3 + 2 \text{HF} \longrightarrow \text{MnF}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Bezvodé lze získat termickou dehydratací.
- ▶ Jodid se připravuje přímo z prvků.
- ▶ Manganaté komplexy jsou zpravidla vysokospinové.
- ▶ Nízko-spinový je pouze kyano komplex $\text{K}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$, který připravíme reakcí vodných roztoků uhličitanu a kyanidu draselného:

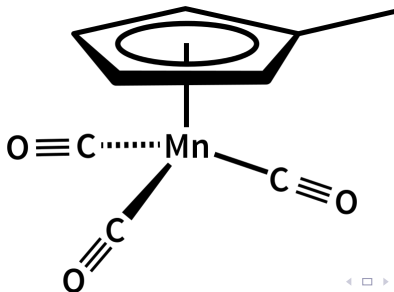


Sloučeniny

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 $\text{Na}_5[\text{Mn}(\text{CN})_6]$.
- ▶ Tuto sloučeninu lze připravit i redukcí $\text{Na}_4[\text{Mn}(\text{CN})_6]$ sodným amalgámem.
- ▶ Do této skupiny sloučenin patří i trikarbonyl(methylcyklopentadienyl) mangan.

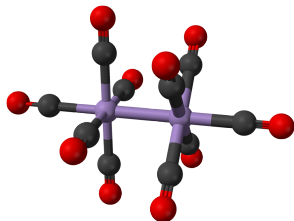
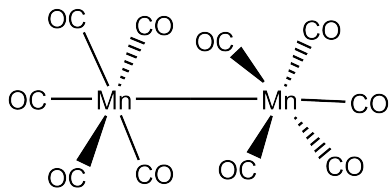


Sloučeniny

Sloučeniny manganu v oxidačním stavu 0

Oxidační stav 0

- ▶ Dekakarbonyldimanganu, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, je žlutá krystalická látka s teplotou tání $154\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ Připravuje se redukcí trikarbonyl(methylcyklopentadienyl)manganu sodíkem v atmosféře N_2 a CO .⁶⁹



Kuličkový model dekarbonyldimanganu.⁷⁰

⁶⁹A convenient synthesis of dimanganese decarbonyl from inexpensive starting materials at atmospheric pressure

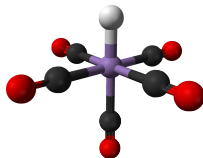
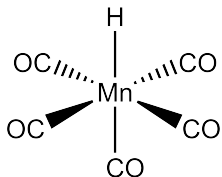
⁷⁰Zdroj: Ben Mills/Commons

Sloučeniny

Sloučeniny manganu v oxidačním stavu –I

Oxidační stav –I

- ▶ Do této skupiny sloučenin patří jeden z nejstabilnějších hydridů první periody přechodných kovů.
- ▶ Pentakarbonylhydridomangan, $[\text{HMn}(\text{CO})_5]$, je bezbarvá kapalina.
- ▶ Lze ho připravit reakcí dekarbonyldimanganu s borohydridem:
- ▶ $2 \text{LiHBEt}_3 + \text{Mn}_2(\text{CO})_5 \longrightarrow 2 \text{Li}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{H}_2 + 2 \text{Et}_3\text{B}$
- ▶ $\text{Li}[\text{Mn}(\text{CO})_5] + \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H} \longrightarrow \text{HMn}(\text{CO})_5 + \text{Li}^+\text{CF}_3\text{SO}_3^-$
- ▶ $\text{p}K_a = 7,1$ ve vodném prostředí.⁷¹



Kuličkový model pentakarbonylhydridomanganu.⁷²

⁷¹Brønsted–Lowry Acid Strength of Metal Hydride and Dihydrogen Complexes

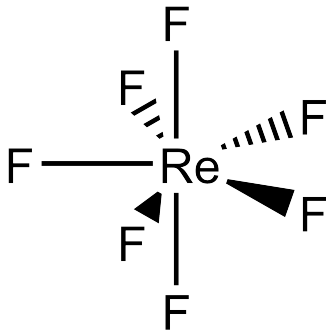
⁷²Zdroj: Jynto and Ben Mills/Commons

Sloučeniny

Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu VII–V

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 $48\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ Je to druhý stabilní heptafluorid, prvním je IF_7 .
- ▶ Má strukturu deformované pentagonální bipyramidy.⁷³
- ▶ Vzniká při teplotě $400\text{ }^\circ\text{C}$:
- ▶ $2\text{Re} + 7\text{F}_2 \xrightarrow{400\text{ }^\circ\text{C}} 2\text{ReF}_7$
- ▶ S fluoridy vytváří komplexní anionty ReF_8^- .
- ▶ Reakcí s SbF_5 poskytuje kation ReF_6^+ .
- ▶ $\text{SbF}_5 + \text{ReF}_7 \longrightarrow [\text{ReF}_6][\text{SbF}_6]$



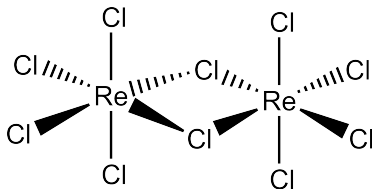
⁷³Crystal and Molecular Structures of Rhenium Heptafluoride

Sloučeniny

Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu VII–V

Oxidační stavu VII–V

- ▶ ReF_5 se připravuje rozkladem na wolframovém vlákně:
- ▶ $\text{ReF}_6 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{ReF}_5$
- ▶ nebo reakcí s fluoridem fosforitým:⁷⁴
- ▶ $2 \text{ReF}_6 + \text{PF}_3 \longrightarrow 2 \text{ReF}_5 + \text{PF}_5$
- ▶ 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, $\text{Re}_2\text{Cl}_{10}$.

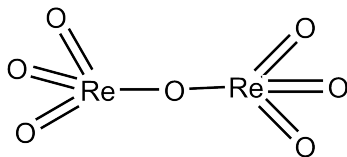
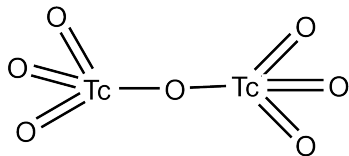


⁷⁴Reactivity of transition metal fluorides. VIII. Reactions of rhenium heptafluoride and hexafluoride

Sloučeniny

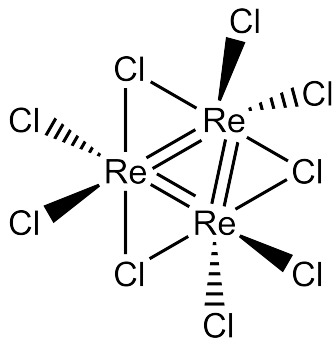
Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu VII–V

- ▶ Těkavé oxidy, M_2O_7 , vznikají spalováním kovů v kyslíku. Jsou anhydridy kyselin (obě jsou silné):
- ▶ $Tc_2O_7 + H_2O \longrightarrow 2HTcO_4$
- ▶ 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 techneciový nebyl zatím připraven:
- ▶ $Re_2O_7 + CO \longrightarrow 2ReO_3 + CO_2$



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 prvků⁷⁵ nebo reakcí Tc_2O_7 s CCl_4 .
 - ▶ Při teplotě $450\text{ }^\circ\text{C}$ 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

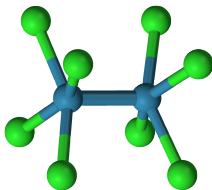
⁷⁵Recent Advances in Technetium Halide Chemistry

Sloučeniny

Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu III

Oxidační stav III

- ▶ U sloučenin v oxidačním stavu III je běžná vazba kov-kov, halogenidy jsou trimerní.
- ▶ Halogenidy ochotně vytvářejí adukty s lewisovými bazemi:
- ▶ $[\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{py})_3] \xleftarrow{\text{py}} [\text{Re}_3\text{Cl}_9] \xrightarrow{\text{PR}_3} [\text{Re}_3\text{Cl}_9(\text{PR}_3)]$
- ▶ Anion $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ byl první sloučeninou, u které byla prokázána čtverná vazba.⁷⁶



Kuličkový model $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$.⁷⁷

⁷⁶The Crystal and Molecular Structure of Dipotassium Octachlorodirhenate(III) Dihydrate, $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

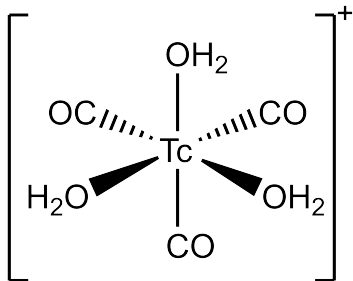
⁷⁷Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

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. $[\text{Tc}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})_3]^+$.
- ▶ Oktaedrický kation $[\text{Tc}(\text{RNC})_6]^+$ můžeme připravit redukcí technecistanu pomocí dithioničitanu $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ v přítomnosti izokyanidu RNC.

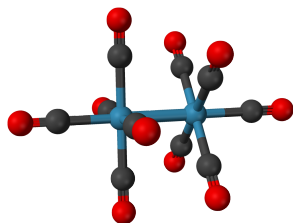
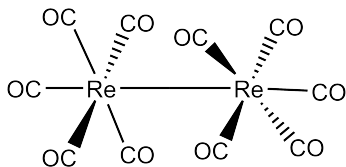


Sloučeniny

Sloučeniny Tc a Re v oxidačním stavu 0

Oxidační stav 0

- ▶ Dekakarbonyldirhenia, $\text{Rh}_2(\text{CO})_{10}$, je bílá krystalická látka s teplotou tání $170\text{ }^\circ\text{C}$.
- ▶ Připravuje se redukcí rhenistanu draselného sodíkem v atmosféře CO za vysokého tlaku a teploty.⁷⁸



Kuličkový model dekarbonyldirhenia.⁷⁹

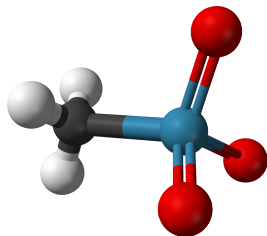
⁷⁸Molecular structure of dirhenium decacarbonyl

⁷⁹Zdroj: Ben Mills/Commons

Sloučeniny

Organokovové sloučeniny

- ▶ *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:
- ▶ $\text{Re}_2\text{O}_7 + \text{Me}_4\text{Sn} \longrightarrow \text{MeReO}_3 + \text{Me}_3\text{SnOReO}_3$
- ▶ Katalyzuje mnoho typů reakcí, např.:⁸⁰
 - ▶ Metateze olefinů
 - ▶ Oxidaci alkynů na kyseliny nebo diony
 - ▶ Oxidaci alkenů na epoxidy



Kuličkový model methyl-trioxorhenia.⁸¹

⁸⁰Methyltrioxorhenium (MTO)

⁸¹Zdroj: Ben Mills/Commons

Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

`https://is.muni.cz/www/moravec/`