

Jana Brtníková, 371524

SKUPINA CHROMU:

Chrom:

Protonové číslo 24

Elektronová konfigurace [Ar]: $4s^13d^5$

Elektronegativita: 1,6

Chrom je prvek 6. Skupiny a 6. periody. Patří mezi neušlechtilé kovy.

Chrom se vyskytuje ve sloučenině zvané CHROMIT $FeCr_2O_4$.

Vlastnosti:

-Tvrký, stříbrolesklý kov

-Vyskytuje se převážně s oxidačním číslem III a VI

- Patří mezi stopové biogenní prvky (V těle se vyskytuje chrom s oxidačním číslem III- podílí se na metabolismu cukrů. Sloučeniny obsahující chrom s ox.č. VI jsou pro člověka toxické.)

-chrom je odolný vůči korozi- na vzduchu se pokrývá vrstvičkou oxidu

- k nejstálejší sloučeninám chromu patří chromité sloučeniny

Reakce:

-s kyslíkem (na Cr_2O_3)

-s halogeny (na halogenidy chromité)

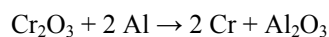
-se sírou (na Cr_2S_3)

Výroba:

-**aluminotermicky** z Cr_2O_3 nebo elektrolýzou roztoků jeho sloučenin

(Aluminotermie: např. $3 MnO_2 + 4 Al \rightarrow 2 Al_2O_3 + 3 Mn$)

Aluminotermie chromu: Oxid chromitý se také používá k aluminotermické výrobě čistého chrómu.



Použití:

-ke galvanickému pokovování

-jako FERROCHROM- slitina Fe a Cr se přidává do oceli

- slitina chromu s niklem se používá k výrobě elektrických odporů

Sloučeniny:

-OXIDY-

Oxid chromitý Cr_2O_3 :

- zelený prášek, nerozpustný ve vodě, amfoterní
- používá se k výrobě olejových barev jako tzv. chromová zeleň, k impregnaci dřeva, k ochraně kovových předmětů proti korozi

Oxid chromový CrO_3 :

- tmavočervené krystalky, jedovatý, hygroskopický, se silnými oxidačními účinky

-CHROMANY-

- žluté zbarvení, oxidační účinky
- reakcí s kyselinami vznikají oranžové dichromany s ještě slabšími oxidačními účinky
- Použití- např. jako pigment- tzv. chromová žluč- chroman olovnatý PbCrO_4

Komplexní sloučeniny- vytváří se poměrně často- např. kation hexaaquachromitý $\{\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\}^{3+}$

Skupina CHROMU: chrom, molybden a wolfram:

(Svým chemickým chováním se k nim přimyká také uran)

Všechny tyto prvky se mohou stabilizovat formálním odtržením 6ti elektronů za vzniku elektronové konfigurace vzácného plynu a dosažení maximálního oxidačního stavu VI.

Tento stav je stav nejstálější.

Nikdy není realizován tvorbou intové vazby, ale výhradně vznikem vazby KOVALENTNÍ.

Relativně nejméně stabilní vysoký oxidační stav vykazuje chrom. Sloučeniny Cr^{VI} jsou vesměs silná oxidovadla. Oxidační působení molybdenu a wolframu je mnohem slabší.

Prvky skupiny chromu dosahují také dalších a nižších oxidačních stavů, jsou to typičtí představitelé přechodných prvků. U chromu je největší variabilita ox.stupňů.

U skupiny chromu odolnost kovů proti působení chemických prvků a sloučenin vzrůstá s rostoucím atomovým číslem prvku, tzn. od chromu k wolframu.

- Chrom reaguje se všemi halogeny
- Molybden nereaguje s jodem
- Wolfram je i při vyšších teplotách odolný vůči působení jodu i bromu.

U chromu je i největší ochota reagovat s kyslíkem, chalkogeny, uhlíkem, křemíkem a bromem.

- Žádný z těchto prvků nereaguje s vodíkem!

CHROM:

Elektronová konfigurace valenční sféry $4s^1 3d^5$

Nejstálější a nejběžnější je ox. č. VI a III, ox. stav II je stálý za nepřítomnosti redukovaných látek. U ox. stavů V, IV, I, 0, -I, -II relativní stálost.

Atomy chromu v oxidačním stavu VI vykazují výlučně tetraedrickou nebo deformovanou tetraedrickou koordinaci. K vytvoření 4 vazeb sigma přispívají na atomu chromu orbitály 4s a 3d. Na slabé interakce pí se vedle orb. 3d v menší míře podílejí i orbitály 4p.

Velmi stálý je ox. stav III. Ostatní, méně běžné oxidační stavy jsou charakterizovány vytvářením dvou druhů koor. polyedrů: tetraedrického- je-li dosaženo koor. č. 4 a oktaedrického je-li dosaženo koor. č. 6. Jsou možná i některá další prostorová uspořádání.

Elementární chrom je za laboratorních podmínek na vzduchu stálý, jeho povrch se pasivuje.

Rozpouští se ve zředěné. HCl a H₂SO₄.

Při styku s taveninami hydroxidů alkalických kovů za přítomnosti vzdušného kyslíku poskytuje chromany.

Oxidy chromu:

Oxid chromový CrO₃- silně kyselý, má kovalentní charakter a s vodou dává roztok kyseliny chromové. Je oxidačním činidlem, s některými látkami schopnými oxidace reaguje explozivně.

- lze připravit kondenzací chromanů v kyselém prostředí $CrO_4^{2-} + 2 H_3O^+ = CrO_3 + H_2O$

Oxid chromitý Cr₂O₃ – amfoterní látka, ve vodě se nerozpouští, po vyžhání reaguje s kyselinami. Je redoxně indiferentní látkou.

- připravuje se: $(NH_4)_2 Cr_2O_7 = Cr_2O_3 + 4 H_2O$

Nebo průmyslově redukcí chromanů a dichromanů.

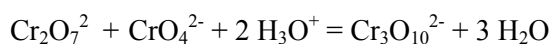
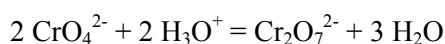
Hydroxidy:

Hydroxid chromitý Cr(OH)₃ je amfoterní látka. Se silnými látkami hydrolyzuje na hydrochromany. : $Cr(OH)_3 + OH^- = [Cr(OH)_4]^-$

S kyselinami dává soli chromité. Lze je připravit hydrolyzou solí chromitých v alkalickém prostředí.

Oxidy a hydroxidy obsahující atomy chromu v dalších, méně běžných ox. stavech jsou vesměs látky málo stálé.

CHROMANY jsou soli kyseliny chromové H₂CrO₄. Chromanový aniont (žlutý) podléhá v kyselém roztoku kondenzační reakci.



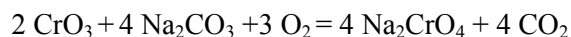
ta vede ke vzniku oranžově zbarvených polychromanových aniontů.

Chromany a polychromany jsou silná oxidovadla.

PŘÍPRAVA CHROMANŮ:

Neutralizací vodných roztoků kyseliny chromové

-oxidací Cr_2O_3 v tavenině Na_2CO_3 vzdušným kyslíkem, dusičnanem, atd.



Při přímém slučování halogenů s chromem lze u chromu dosáhnout nejvýše ox. stavů V a VI, a to jen u vzniku fluoridů a ostatní halogeny halogenidy chromité. Jejich redukcí vodíkem se připraví halogenidy chromnaté. Ve vodných roztocích lze redukovat všechny chromité sloučeniny na sloučeniny chromnaté účinkem kovového práškového chromu nebo zinku. $2 \text{Cr}^{3+} + \text{Zn} = 2 \text{Cr}^{2+} + \text{Zn}^{2+}$

Modře zbarvené soli chromnaté jsou extrémně účinná redukovaná, schopna redukovat za vhodných podmínek protony z vodného roztoku na elementární vodík.

Sulfidy chromu ve vyšších oxidačních stavech nejsou známa.

Stálý je sulfid chromitý Cr_2S_3 (získávaný přímou syntézou z prvků).

Další známé jsou nitridy a karbidy chromu: CrN , CrN_2 , Cr_3C_2 .

Jedny z nejrozmanitějších a nejrozsáhlejších jsou komplexní sloučeniny chromu. Nejčastější je kation chromitý jako středový kation.

Obvyklé ligandy jsou molekuly vody, amoniak, aminy, pyridin, močovina, a ionty F^- , Cl^- , Br^- , CN^- , SCN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, NO^+ , atd.

Zajímavé skupiny látek: Estery kyseliny chromové, třída organokovových sloučenin chromu, hexakarbonyl chromu a jeho deriváty.

Technický význam: sloučeniny chromu jsou velmi významné.

Oxid chromový: složka pokovovacích lázní, používá se jako oxidační činidlo, výchozí látka pro přípravu některých organokovových sloučenin a esterů kyseliny chromové.

Chromace a estery kyseliny chromové slouží k vybarvování tkanin a leptání kovů v koženodělném průmyslu při vyčiňování kůží.

Chromany: výroba organických barviv.

Některé sloučeniny chromu: anorganické pigmenty.

Chrom je velmi významný: v ocelářství, při výrobě slitin neželezných kovů a při protikorozní ochraně součástí.

Surovinové zdroje chromu se vyčerpávají a mimoto jsou jeho sloučeniny toxické (Cr^{VI}) často se tedy usiluje o jeho nahrazování jinými, vhodnějšími materiály.

MOLYBDEN:

Elektronová konfigurace valenční sféry je $5s^1 4d^5$

Snadno se stabilizuje do oxidačního stavu VI, v němž formálně mají konfiguraci vzácného plynu kryptonu. Stálý je také ox. stav IV.

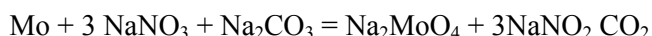
Běžné jsou sloučeniny v ox. stavech V, III, II. V některých sloučeninách vesměs komplexního charakteru byla prokázána existence ox. stavů I, 0, -II.

Kovový molybden je velmi odolný vůči působení kyselin, Kov však není ušlechtilý a příčinou odolnosti molybdenu ke kyselinám je především pasivace jeho povrchu.

Rozpouští se v horké HCl a v H_2SO_4 . Dobře jej rozpouští také některé další kyseliny a směsi oxidujících kyselin.

Molybden neodolává ani působení oxidujících zásaditých tavenin.

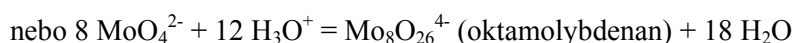
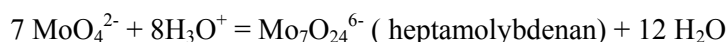
Podléhá například reakci:



Jeho oxidy a to hlavně MoO_3 se chovají jinak než sloučeniny chromu. MoO_3 je nerozpustný ve vodě, má vysoký bod tání a jeho kyselost a oxidační účinky jsou menší než u oxidu chromového. Odlišné chování je způsobeno polymerním charakterem mřížky oxidu molybdenového., vyšší elektropozitivitou molybdenu ve srovnání s chromem a podstatně větší stabilitou oxidačního stavu VI.

Redukcí MoO_3 vodíkem lze získat oxid molibdeničitý MoO_2 .

Reakcí MoO_3 s oxidy nebo hydroxidy alkalických kovů lze připravit molybdenany, které patří mezi nejstálější sloučeniny molybdenu. Jejich ox. účinky jsou slabší než u chromanů. Výrazný je sklon molybdenanového aniontu k polykondenzaci, kterou lze pozorovat v neutrálních a kyselých roztocích, Prostý tetraedrický anion molybdenanový MoO_4^{2-} je stálý pouze v alkalickém prostředí. Dojde-li k utopení bazicity roztoku přidávkem kyseliny, nastává kondenzace na heptamolybdenan.



Kondenzační reakci podléhá molybdenanový anion někdy i za spoluúčasti cizích aniontů, které jeví podobnou kondenzační schopnost. V takovém případě tvoří tzv. heteropolyanionty, např.:



Kyselina molybdenová: na rozdíl od kyseliny chromové prakticky postrádá oxidační účinky. Je velmi málo rozpustná ve vodě. Lze ji připravit vytěsněním silnou minerální kyselinou z molybdenanu.

Halogenidy molybdenu se odvozují od jeho oxidačních stavů VI, V, IV, III, II. Fluor v důsledku velké hodnoty elektronegativity lépe stabilizuje vyšší oxidační stavy molybdenu. Jod naproti tomu poskytuje jodidy molybdenanu v nižších oxidačních stavech. Struktura nižších halogenidů molybdenu je velmi složitá, např. $MoCl_2$ má polyjadernou strukturu s vazbami Mo-Mo. Atomy Mo^{III} nejsou ve struktuře této sloučeniny ve skutečnosti vůbec přítomny. Podobné uspořádání mají i halogenidy Mo^{III} , Mo^{IV} a Mo^V .

Všechny halogenidy molybdenu podléhají při styku s vodou hydrolyze a halogenidy molybdenu v nižších oxidačních stupních za přítomnosti vzdušného kyslíku i oxidují.

Molybden vytváří dva stálé sulfidy- MoS₂ a MoS₃

Pro molybdenanový anion je charakteristická jeho schopnost nahradit své atomy síry za vzniku aniontu tetrathiomolybdenanového.: $\text{MoO}_4^{2-} + 4 \text{S}^{2-} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{MoS}_4^{2-} + 8 \text{OH}^-$

Molybden vytváří intersticiální nitridy a karbidy, vyznačující se velmi kompaktní mřížkou, velkou tvrdostí a malou těkavostí. Molybden dobře tvoří komplexní částice, a to především molybden v oxidačních stavech VI, V a IV. Molybden jako středový atom dosahuje vysokých koordinačních čísel. Jako ligandy se uplatňují CN^- , SCN^- , F^- , Cl^- , O^{2-} , OH^- , některé organické anionty a molekuly a anorganické oxoanionty.

Rozsáhlá je skupina organokovových sloučenin molybdenu. Molybden se váže se skupinami Co za vzniku karbonylů a jejich derivátů a je schopen vazby s anionty C_5H_5^- , s anionty boranů a karboranů i s alkyly a aryly. V organokovových sloučeninách se vyskytují též vazby Mo- Mo a Mo- halogen.

Použití molybdenu:

-největší použití je v elementárním stavu v ocelářství při výrově některých speciálních slitin vynikajících velkou chemickou odolností. Uplatnili se jeho sulfidy jako maziva, heteropolymolybdenany a smíšené oxidy, vyznačující se intenzivně modrým zbarvením (analytická chemie, barvářství)

WOLFRAM:

Atomy wolframu s elektronovou konfigurací valenční sféry $6s^2 5d^4$ jeví výraznou snahu stabilizovat se na ox. stav VI. Přestože jsou pro wolfram dosažitelné i nižší ox. stavy, tendence k jejich realizaci je minimální.

Oxid wolframový a wolframany nemají téměř žádné oxidační účinky.

Kyselina wolframová je ve vodě nerozpustná a může se připravovat vytěsněním svých solí-wolframů- silnějšími minerálními kyselinami. Je málo kyselá a také nemá oxidační účinky.

Wolframany polykondenzují v kyselém prostředí a kromě izopolyaniontů vytvářejí za přítomnosti vhodných cizích aniontů i heteropolyanionty.

Redukcí wolframů alkalických kovů se tvoří intenzivně zbarvené tuhé fáze, tzv, wolframové hrozny, v nichž je část atomů wolframu redukována na oxidační stav W^{V} , a složení těchto látek je proto nestechiometrické.

Wolfram v oxidačním stavu VI může být koordinován několika málo druhy ligandů. Nižší oxidační stavy, které by se mohly v tvorbě komplexních částic výrazně uplatnit, nejsou u wolframu běžné.

Wolfram má **technické využití** především v elementárním stavu jako konstrukční materiál na výrobu některých zařízení používaných ve vědě a technice. Uplatňuje se především pro svou nesnadnou tavitelnost a malou chemickou reaktivitu. Některé sloučeniny slouží jako pigmenty (BaWO_4), nebo jako komponenty skloviny pro výroby skel nepropouštějících rentgenové záření a záření alfa. Nižší

halogenidy wolframu se uplatňují v katalýze, např. WCl_4 je katalyzátorem disproportionačních reakcí alkenů.

URAN:

Patří do skupiny aktinoidů. $7s^2 5f^3 6d^1$. Chemickým chováním se ale blíží skupině chromu. Kovový uran i jeho sloučeniny mají technický význam.

Nejvyšší oxidační stav uranu je VI. Jeho stálé oxidační stavy jsou V, VI a III.

Elementární uran je kov velmi málo ušlechtilý a dosti elektropozitivní. Na vzduchu se povrchově oxiduje, při spalování shoří na smíšený oxid U_3O_8 .

Oxid uranový UO_3 , který lze připravit termickým rozkladem dusičnanu uranylu $UO_2(NO_3)_2$, je slabě amfoterní. Rozpouští se v kyselinách na uranylové soli a roztoky hydroxidů alkalických kovů poskytuje uranany. Diuranan sodný $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$ má použití jako pigment.

Z halogenidů uranu je důležitý UF_6 , který v důsledku kompaktní struktury své oktaedrické molekuly je látkou těkavou. Toho se využívá při dělení izotopů ^{235}U a ^{238}U při získávání jaderného paliva.

Uran ve svých komplexních sloučeninách dosahuje velmi vysokých koordinačních čísel (8-12).

Tvorba komplexů je velmi důležitým jevem v procesech dělení komponent „vyhořelého“ jaderného paliva a při získávání uranu a jeho sloučenin z přírodních zdrojů.