

## Podskupiny chromu, sloučeniny a charakteristika

Skupina chromu se nachází v 6. skupině. Obsahuje kovy chrom Cr, molybden Mo, a wolfram W. Chemickým chováním můžeme do této skupiny zařadit i aktinoid uran U.

Prvky 6. skupiny se mohou stabilizovat odtržením 6 elektronů. Vzniká elektronová konfigurace vzácného plynu, dosahují oxidačního čísla VI. Tento oxidační stav je nejstálejší. Tento stav není realizován tvorbou iontové vazby, jen vznikem vazby kovalentní.

Prvky skupiny chromu dosahují i nižších oxidačních stavů. Proto jsou typičtí představitelé přechodných kovů. Největší stabilitu oxidačních stavů má chrom.

Odolnost kovů proti působení chemických prvků a sloučenin stoupá ve skupině s rostoucím atomovým číslem – od chromu k wolframu. Chrom reaguje s halogeny, molybden nereaguje s jodem a wolfram při vyšších teplotách nereaguje s jodem ani s bromem.

Největší ochotu reagovat s kyslíkem, chalkogeny, uhlíkem, křemíkem nebo borem má chrom.

Žádný z kovů nereaguje s vodíkem. Podobně se mění i schopnost kovů reagovat s kyselinami. Aktinoid uran porušuje všechny uvedené relace. Uran vykazuje velkou reaktivitu k prvkům i sloučeninám, reaguje s kyselinami i hydroxidy, podléhá reakci s vodíkem. Uran je velmi reaktivní, elektropozitivní a neušlechtilý kov.

### Chrom

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

V elektronové konfiguraci dochází k přesmyknutí.

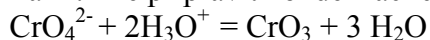
Nejstálejší a nejběžnější oxidační číslo chromu je VI, III, popř. II (bez přítomnosti redukovatelných látek)

Elementární chrom je na vzduchu stálý, jeho povrch se pasivuje (při laboratorní teplotě). Rozpouští se v HCl a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Při reakci s hydroxidy alkalických kovů poskytuje chromany.

Významné oxidy:

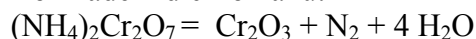
Oxid chromový CrO<sub>3</sub> – silně kyselý, kovalentní charakter, při reakci s vodou dává roztok kyseliny chromové. Oxid chromový je oxidační činidlo, některé jeho reakce jsou bouřlivé.

Oxid chromový je amfoterní látka, ve vodě se nerozpouští. Pokud je žíhán nereaguje s kyselinami. Lze připravit kondenzací chromanů v kyselém prostředí.



Příprava oxidu chromitého:

a) Rozkladem dichromanu:

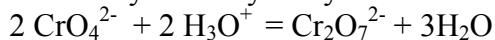


b) Redukcí chromanů a dichromanů (např. uhlíkem)

Hydroxid chromitý Cr(OH)<sub>3</sub> je amfoterní látka. Při reakci se silnými zásadami vznikají hydroxochromitany, s kyselinami pak soli chromité.

Oxidy a hydroxidy chromu jsou vesměs málo stábe.

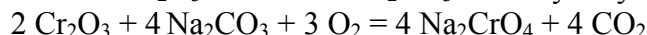
Chromany – soli kyseliny chromové H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Chromanový anion je zabarvený žlutě.



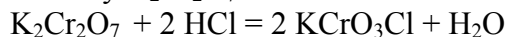
Chromanový anion podléhá kondenzační reakci a vzniká oranžový polychromanové anionty. Chromany a polychromany jsou silná oxidovadla.

Chromany připravujeme:

- Neutralizací vodných roztoků kys. chromové
- Oxidace  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  v tavenině  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  vzdušným kyslíkem:

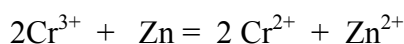


V chromanovém aniontu může dojít k náhradě atomu kyslíku halogenem – vzniká halogenochromanový anion, který se vyskytuje v halogenochromanech např. chlorchroman draselný  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$



Při nahrazení 2 atomů kyslíku získáme červenou kapalinu - dichlorid-dioxid chromový  $\text{CrCl}_2\text{O}_2$ , která

Sloučeniny obsahující brom nebo jod nelze připravit. Při přímém slučování s halogeny dosahuje chrom oxidačních čísel V a IV, a to jen při vzniku fluoridů. S ostatními halogenidy má chrom oxidační číslo III, redukcí chromitých halogenidů vodíkem vznikají halogenidy chromnaté. Ve vodných roztocích se chromité sloučeniny redukují na chromnaté sloučeniny působením kovového prášku chromu nebo zinku:



Chromnaté soli mají modré zbarvení a jsou velmi účinná redukovačla. Dovedou za vhodných podmínek redukovat protony z vodného roztoku na elementární vodík.

Jako stálý sulfid se uvádí  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ , který lze získat přímou syntézou prvků.

Mezi další sloučeniny chromu patří nitridy a karbidy:  $\text{CrN}$ ,  $\text{CrN}_2$  a  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ .

V komplexních sloučeninách vystupuje chrom jako kation chromitý, obvyklý ligand jsou halogenidy,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$  a další.

Použití:

Oxid chromový

Pokovovací lázně

Oxidační činidlo

Výchozí látka pro přípravu organokovových sloučenin a esterů kys. chromové

Chromité soli a chromany

Barvení tkanin

Moření a leptání kovů

Vyčiňování kůží

Chromany mají využití při výrobě organických barviv

Chrom se využívá jako organický pigment, při výrobě slitin neželezných kovů, protikoroziní ochrana součástí.

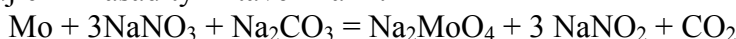
Sloučeniny chromu s oxidačním číslem VI jsou toxické.

## Molybden

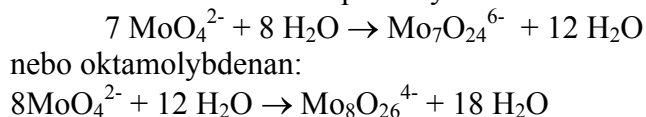
Elektronová konfigurace  $5s^1 4d^5$

Nabývají oxidačního čísla VI. Molybden s oxidačním číslem IV je stálý. Běžné jsou i sloučeniny s oxidačním číslem V, III a II.

Kovový molybden je odolná vůči kyselinám. Jako kov není ušlechtilý – odolnost vůči kyselinám je díky pasivace povrchu. Rozpouští se v horké  $\text{HCl}$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Molybden reaguje s oxidujícími zásaditými taveninami:



Chování oxidů se liší od sloučenin chromu.  $\text{MoO}_3$  je nerozpustný ve vodě, má vysoký bod tání a má menší kyselost a oxidační účinky než u oxidu chromového. Redukcí  $\text{MoO}_3$  vodíkem získáme  $\text{MoO}_2$ . Mezi stupně této reakce jsou atomy Mo s oxidačním číslem VI, V, IV.  $\text{MoO}_3$  reaguje s oxidy nebo hydroxidy alkalických kovů a vznikají molybdenany, tedy nejstálější sloučeniny molybdenu. Oxidační účinky jsou slabší než oxidační účinky chromu. Molybdenový anion má sklon k polykondenzaci, která je pozorovatelná v neutrálních a kyselých roztocích.  $\text{MoO}_4^{2-}$  je stálý pouze v alkalickém prostředí. Pokud přidáme kyselinu, nastává kondenzace na heptamolybdenan.



Kondenzaci může podléhat molybdenanový anion za účasti cizích aniontů, které mají podobnou kondenzační schopnost. Tvoří tzv. heteropolyanionty.

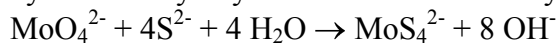
Kyselina molybdenová  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  oproti kyselině chromové nemá oxidační účinky. Je málo rozpustná ve vodě, čímž se také liší od kyseliny chromové. Kyselina lze připravit vytěsněním silnou minerální kyselinou z molybdenanu.

Halogenidy molybdenu jsou odvozeny od oxidačních stavů VI, V, IV, III, II. Fluor díky velké hodnotě elektronegativity stabilizuje vyšší oxidační stavy Mo ( $\text{MoF}_6$ ,  $\text{MoF}_5$ ,  $\text{MoF}_4$ ,  $\text{MoF}_3$ ), jod stabilizuje nižší oxidační stavy Mo ( $\text{MoI}_4$ ,  $\text{MoI}_3$ ,  $\text{MoI}_2$ ).

Struktura nižších halogenidů molybdenu je složitá.

Halogenidy Mo podléhají při reakci s vodou hydrolyze, halogenidy nižších oxidačních stupňů se za přítomnosti kyslíku oxidují.

Molybden tvoří 2 stálé sulfidy –  $\text{MoS}_2$  a  $\text{MoS}_3$ . Molybdenanový anion tedy nahradil atomy kyslíku atomy síry za vzniku tetrathiomolybdenanového aniontu:



Molybden podobně jako chrom tvoří intersticiální nitridy a karbidy ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ,  $\text{MoC}$ ), které mají velmi kompaktní mřížku. Jsou také tvrdé a mají malou těkavost.

Molybden má velkou schopnost tvořit komplexní částice, především v oxidačních stavech VI, V a IV. Jako středový atom může dosáhnout velmi vysokých koordinačních čísel (častý výskyt jako koordinační číslo 8). Ligandy tvoří  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SCN}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ , organické anionty a molekuly – chaláty a anorganické oxoanionty.

Organokovové sloučeniny Mo tvoří rozsáhlou skupinu. Mo se váže na CO a vznikají karbonyly a jejich deriváty. Mo je schopen vazby s anionty  $\text{C}_5\text{H}_5^-$ , s anionty boranů i s alkyly a aryly. I v organokovových sloučeninách se nacházejí vazby Mo — Mo a Mo — halogen.

Využití má molybden v elementárním stavu v ocelářství – výroba speciálních slitin s velkou chemickou odolností. Jejich sulfidy se využívají jako maziva, heteropolymolybdenany v analytické chemii a smíšené oxidy, které mají intenzivní modré zabarvení. Smíšené oxidy se využívají v analytické chemii nebo v barvářství.

## Wolfram

Jeho elektronová konfigurace valenční sféry je  $6x^25d^4$ . Wolfram se snaží stabilizovat se na oxidační stav VI, dosažitelné jsou i nižší oxidační stavy, ale snaha k realizaci je minimální.

Oxid wolframový a wolframany nemají skoro žádné oxidační účinky.

Kyselina wolframová je nerozpustná ve vodě, vzniká vytěsněním z wolframů – silnějšími minerálními kyselinami. Je málo kyselá, nemá žádné oxidační účinky.

Wolframany polykondenzují v kyselém prostředí, tvoří izopolyanionty a při přítomnosti vhodných cizích aniontů i heteropolyanionty.

Redukcí wolframů alkalických kovů se tvoří tzv. wolframové bronzy – zabarvené tuhé fáze. Wolfram je částečně redukován na  $W^V$  a složení látek je tedy nestechiometrické.

Wolfram je velmi podobný molybdenu – v existenci, vlastnostech binárních sloučenin, chování a dalších ternárních sloučenin. Organokovové sloučeniny i jejich variabilita jsou méně rozsáhlé. Totéž platí pro komplexních sloučenin wolframu.

Wolfram může být koordinován v oxidačním stavu VI jen několika druhy ligandů. Nižší stavy nejsou běžné.

Wolfram se využívá v elementárním stavu jako konstrukční materiál, který slouží k výrobě zařízení používaných ve vědě a technice.

Wolfram je snadno tavitelný, má malou chemickou reaktivitu.

Jeho některé sloučeniny slouží jako pigmenty  $BaWO_4$ , jako komponenty skloviny skel, které nepropouštějí rentgenové záření a záření  $\gamma$ . Nižší halogenidy wolframu se využívají v katalýze ( $WCl_4$  – katalyzátor disproportionačních reakcí alkenů).

## Uran

Patří do skupiny aktinoidů. Jeho elektronová konfigurace je  $7s^25f^36d^1$ . Jeho chemické chování je ale bližší prvkům skupiny chromu. Kovový uran má technický význam. Nejvyšší oxidační číslo uranu je VI. Dále se vyskytuje v oxidačních stavech V, IV, III. Elementární uran je málo ušlechtilý kov, elektropozitivní. Na vzduchu se oxiduje na povrchu a při hoření vzniká smíšený oxid  $U_3O_8$ .

Oxid uranový ( $UO_3$ ) lze připravit rozkladem dusičnanu uranylu ( $UO_2(NO_3)_2$ ), a je slabě amfoterní. Oxid uranový je rozpustný v kyselinách na uranové soli. Při reakci s roztoky hydroxidů alkalických kovů vznikají uranany.

Diuranan sodný  $Na_2U_2O_7 \cdot 6H_2O$  se používá jako pigment uranová žlutá.

Uran reaguje s halogeny, důležitou sloučeninou je  $UF_6$ , který je těkavý. Toho se využívá při získávání paliva - dělením izotopů  $^{235}U$  a  $^{238}U$ .

Uran v komplexních sloučeninách dosahuje vysokých koordinačních čísel 8 – 12. Tvorba komplexu je důležitý jev při procesech dělení vyhořelého jaderného paliva a při získávání uranu z přírodních zdrojů.