# 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: 4s13d5

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 H2SO4. Při reakci s hydroxidy alkalických kovů poskytuje chromany.

Významné oxidy:

Oxid chromový CrO3 – 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.

CrO42- + 2H3O+ = CrO3 + 3 H2O

Příprava oxidu chromitého:

1. Rozkladem dichromanu:  
   (NH4)2Cr2O7 = Cr2O3 + N2 + 4 H2O
2. Redukcí chromanů a dichromanů (např. uhlíkem)

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

Oxidy a hydroxidy chromu jsou vesměs málo stále.

Chromany – soli kyseliny chromové H2CrO4. Chromanový anion je zabarvený žlutě.

2 CrO42- + 2 H3O+  = Cr2O72- + 3H2O

Cr2O72- + CrO42- + 2 H3O+ = Cr3O102- + 3 H2O

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

Chromany připravujeme:

1. Neutralizací vodných roztoků kys. chromové
2. Oxidace Cr2O3 v tavenině Na2CO3 vzdušným kyslíkem:  
   2 Cr2O3 + 4Na2CO3 + 3 O2 = 4 Na2CrO4 + 4 CO2

V chromanovém aniontu může dojít k náhradě atomu kyslíku halogenem – vzniká halogenochromanový anion, který se vyskytuje v halogenochromanech např. chlorchroman draselný K2Cr2O7

K2Cr2O7  + 2 HCl = 2 KCrO3Cl + H2O

Při nahrazení 2 atomů kyslíku získáme červenou kapalinu - dichlorid-dioxid chromový CrCl2O2, která

Sloučeniny obsahující brom nebo jod nelze připravit. Při přímém slučování s halogeny dosahuje chrom oxidačních čísel V a IV, a to jen při vzniků 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:

2Cr3+ + Zn = 2 Cr2+ + Zn2+

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

Jako stálý sulfid se uvádí Cr2S3, který lze získat přímou syntézou prvků.

Mezi další sloučeniny chromu patří nitridy a karbidy: CrN, CrN2 a Cr3C2.

V komplexních sloučeninách vystupuje chrom jako kation chromitý, obvyklý ligand jsou halogenidy, CN-, 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, protikorozní ochrana součástek.

Sloučeniny chromu s oxidačním číslem VI jsou toxické.

## Molybden

Elektronová konfigurace 5s14d5

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 HCl a H2SO4. Molybden reaguje s oxidujícími zásaditými taveninami:

Mo + 3NaNO3 + Na2CO3 = Na2MoO4 + 3 NaNO2 + CO2

Chování oxidů se liší od sloučenin chromu. MoO3 je nerozpustný ve vodě, má vysoký bod tání a má menší kyselost a oxidační účinky než u oxidu chromového. Redukcí MoO3 vodíkem získáme MoO2. Mezistupně této reakce jsou atomy Mo s oxidačním číslem VI, V, IV. MoO3 reaguje s oxidy nebo hydroxidy alkalických kovů a vznikají molybdenany, tedy nejstálejší sloučeniny molybdenu. Oxidační účinky jsou slabší než oxidační účinky chromu. Molybdenový anion má sklon k polykondenzaci, která jepozorovatelná v neutrálních a kyselých roztocích. MoO42- je stálý pouze v alkalickém prostředí. Pokud přídáme kyselinu, nastává kondenzace na heptamolybdenan.

7 MoO42- + 8 H2O → Mo7O246- + 12 H2O

nebo oktamolybdenan:

8MoO42- + 12 H2O → Mo8O264- + 18 H2O

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

Kyselina molybdenová H2MoO4⋅H2O 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 (MoF6, MoF5, MoF4, MoF3), jod stabilizuje nižší oxidační stavy Mo (MoI4, MoI3, MoI2).

Struktura nižších halogenidů molybdenu je složitá.

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

Molybden tvoří 2 stálé sulfidy – MoS2 a MoS3. Molybdenanový anion tedy nahradil atomy kyslíku atomy síry za vzniku tetrathiomolybdenanového aniontu:

MoO42- + 4S2- + 4 H2O → MoS42- + 8 OH-

Molybden podobně jako chrom tvoří intersticiální nitridy a karbidy (Mo2N, 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 CN-, SCN-, F-, Cl-, O2- 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 C5H5-, 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 6x25d4. 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 wolframanů – 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 wolframanů alkalických kovů se tvoří tzv. wolframové bronzy – zabarvené tuhé fáze. Wolfram je částečně redukován na WV 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 BaWO4, jako komponenty skloviny skel, které nepropouštějí rentgenové záření a záření γ. Nižší halogenidy wolframu se využívají v katalýze (WCl4 – katalyzátor disproporionačních reakcí alkenů).

## Uran

Patří do skupiny aktinoidů. Jeho elektronová konfigurace je 7s25f36d1. 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 U3O8.

Oxid uranový (UO3) lze připravit rozkladem dusičnanu uranylu (UO2(NO3)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 Na2U2O7 ⋅ 6H2O se používá jako pigment uranová žluť.

Uran reaguje s halogeny, důležitou sloučeninou je UF6, který je těkavý. Toho se využívá při získávání paliva - dělením izotopů 235U a 238U.

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.