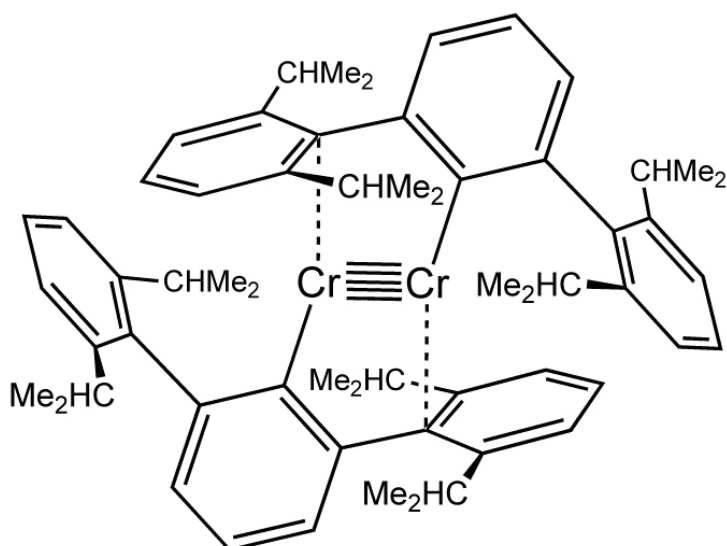


## 6. skupina Cr, Mo, W, Sg

Konfigurace valenční sféry  $ns^2 (n-1)d^4$  u Cr a Mo  $ns^1 (n-1)d^5$ . Max. ox. stav VI, nižší ox. stavy nejspíše vytváří Cr ( $Cr^{VI}$  je silné oxidovadlo), nejvíce stabilních ox. stavů; kovalentní vazby, nejméně chemicky odolný Cr, nejvíce W (Cr reaguje se všemi halogeny, Mo a W nereaguje s I), nereagují s  $H_2$ , na vzduchu se pohlávkají tenkou vrstvou oxidu (pasivace). Cr i Mo jsou biogenní prvky (W také bioaktivní), u Cr je nejstabilnější oxidační číslo +III, u Mo a W +VI.

**Cr:** *Chromos* – barevný, světle bílý, lesklý, velmi tvrdý a zároveň křehký kov, cca 0,2 g/kg zeminy, v oxidačním stavu +II silně redukční vl., v neox. kys. se rozpouští v ox. pasivuje, s halogenidy vznikají  $CrF_6$ ,  $CrF_5$ ,  $CrF_4$  dále  $CrCl_3$ ,  $CrBr_3$  a  $CrI_3$ , redukcí dále  $CrCl_2$ ,  $CrBr_2$  a  $CrI_2$ , Cr tvoří nejrozmanitější komplexní sloučeniny (především  $Cr^{3+}$ ), organokovové sloučeniny:  $[Cr(CO)_6]$  a deriváty  $[Cr(CO)_{6-x}X_x]^{3-x}$ ,  $[Cr(\eta^5 - C_5H_5)_2]$ ,  $[Cr(\eta^6 - C_6H_6)_2]$ , paterná vazba:



$Cr^{2+}$ : silná redukční činidla, působením  $O_2$  se samovolně oxidují za vzniku  $Cr^{3+}$ , v analytické chemii – reduktometrické titrace – jedny z

nejsilnějších redukčních činidel,  $\text{CrCl}_2$  ( $\text{Cr}_2\text{Cl}_4$ ) a  $\text{CrSO}_4$ , připravují se redukcí roztoků solí chromitých zinkem v kyselém prostředí.

**Cr<sup>3+</sup>**: neomezeně stálé, obvykle zelené, barvení skla, činění kůží.

- $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – barevný pigment – chromová *zeleň* - inertní látka, nerozpustná ve vodě, v kyselinách a ani v zásadách, laboratorní příprava: rozklad dichromanu amonného (sopka).



Alkalickým oxidačním tavením:



- $\text{Cr}(\text{OH})_3$  – šedozelená sraženina, vzniká reakcí chromitých kationů s hydroxidovými aniony, v kyselém prostředí vznikají chromité soli:



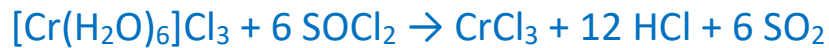
V zásaditém prostředí vznikají chromitany:



Z chromitanů se reakcí s oxidačními činidly připravují chromany:



- $\text{CrCl}_3$  – v bezvodém stavu červenofialová látka, z vodného roztoku vzniká  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  lépe  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$  – smaragdově zelený, chlorid chromitý tvoří s jinými chloridy komplexy o složení  $\text{M}_2[\text{CrCl}_5]$  (M – alkalický kov nebo amonný kation), tyto látky mají nejčastěji červenou barvu a jsou stálé pouze v koncentrovaných roztocích v přítomnosti chlorovodíku, ve zředěných roztocích se komplex rozpadá na původní chloridy, bezvodý  $\text{CrCl}_3$  vzniká reakcí s chloridem thionylu:



- $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  – v bezvodém stavu barva broskvových květů, z vodného roztoku oktadekahydrát  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ .
- $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (kamenec chromitý) - tmavě fialová látka, v barvířství a koželužství.

**Cr<sup>4+</sup>**:  $\text{CrO}_2$  – feromagnetický, záznamové médium.

**Cr<sup>5+</sup>**:  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{O}_2)_4]$  – červený paramagnetický.

**Cr<sup>6+</sup>**: středně silná oxidační činidla, soli kyseliny chromové – chromany  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  nebo kyseliny dichromové – dichromany  $(\text{Cr}_2\text{O}_7)^{2-}$ , v roztocích přecházejí mezi sebou v závislosti na pH, chromany stálé v alkalickém prostředí (obvykle žluté), dichromany (oranžové), stabilní v kyselém pH.



Náhradou atomu kyslíku halogenem v chromanovém aniontu lze připravit halogenochromany.

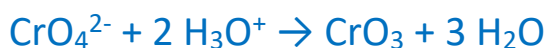


Nahrazením dvou atomů kyslíku (mimo Br a I), dostaneme dichloridchromylu – červenou kapalinu, má silné oxidační účinky, s vodou se hydrolyzuje:



- $\text{CrO}_3$  – tmavě červená látka, velmi silně hygroskopická, vzniká reakcí dichromanu s koncentrovanou kyselinou sírovou, silně jedovatý, na vzduchu se postupně mění v zlatožlutou kyselinu chromovou  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (roztok).

Možná příprava:



- $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – primární oxidimetrický standard pro titrace, protože jej lze připravit ve velmi vysoké čistotě, neomezeně stálý, oxidační činidlo v reakcích.
- $\text{PbCrO}_4$  – nerost *krokoit*, žlutá, ve vodě nerozpustná sloučenina, rozpustný v roztocích hydroxidů, působením malého množství hydroxidu, vzniká zásaditý chroman olovnatý  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ , červený – *chromová červeň*.

Při výrobě barev je důležitý  $\text{BaCrO}_4$  – *žlutý ultramarín*,  $\text{PbCrO}_4$  – *chromová žluť*,  $3\text{ZnCrO}_4 \cdot \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  – *zinková žluť*.

### Výroba Cr:

Výskyt – minerál chromit  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ .



Takto vzniká ferrochrom.

### Čistý Cr:

Louháním NaOH z rudy vzniká  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , redukcí C vzniká  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , pak redukce:



**Použití:** slitiny s Fe, Cr určuje tvrdost a odolnost (nástroje), antikoroziční estetické povlaky, chirurgické nástroje, nerez ocel (Fe, Cr, Ni).

**Biologický význam:** metabolismus cukrů a tuků.

Přirozený zdroj: melasa, přírodní hnědý cukr, červená řepa, lesní plodiny, kvasnice a pivo.

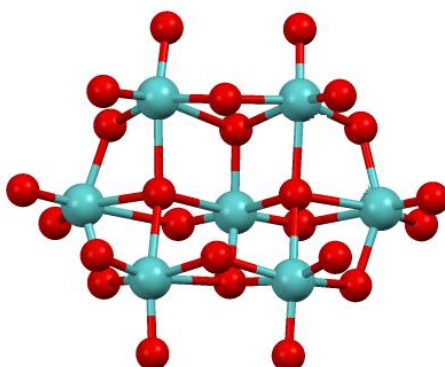
**Další známé sloučeniny**:  $\text{Cr}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{CrN}_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,

**Mo**: *molybdos – olovo* (v olověných rudách, vše, co píše), stříbřitý až šedobílý, tvrdý a křehký kov; 5 mg/kg zeminy, běžné ox. stavy: +VI, +IV, +III, +II; neušlechtilý ale odolný vůči kyselinám – pasivace (v HCl a lučavce se rozpouští), rozpouští se v oxidujících alkalických taveninách:



Výskyt minerál molybdenit  $\text{MoS}_2$ .

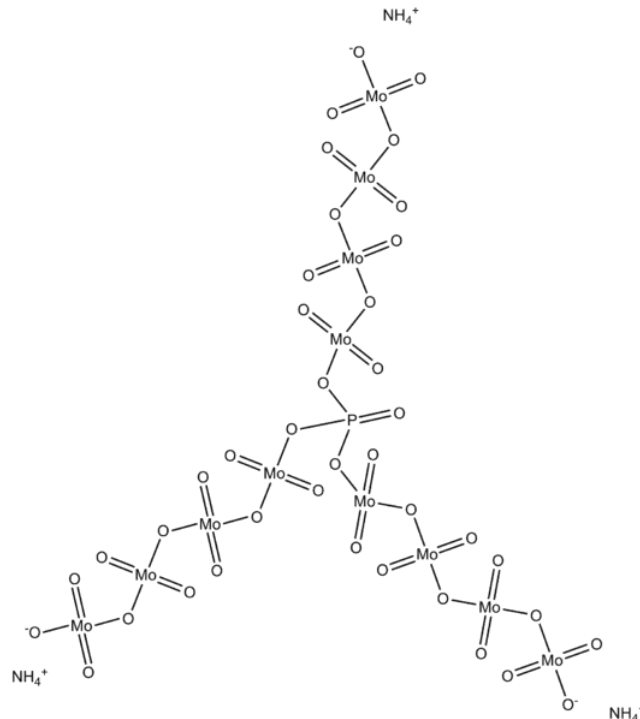
$\text{MoO}_3$  – méně kyselý a méně oxidující než  $\text{CrO}_3$  (polymerní struktura, vyšší elektropozitivita Mo, větší stabilita ox. stavu +VI), redukcí Mo či  $\text{H}_2$  vzniká  $\text{MoO}_2$ , s oxidy či hydroxidy alk. kovů vznikají nejst. sloučeniny Mo – molybdenany, ve srovnání s chromany málo oxidující, vysoký sklon k polykondenzaci už v neutrálních a kyselých roztocích:



Snadno tvoří i heteropolyanionty:



$(\text{NH}_4)_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  je žlutá, ve vodě špatně rozpustná látka – důkaz fosforečnanů v roztocích.



Autor: Mvejr, tetraksooxofosforečnano-dodekamolybdenan amonný

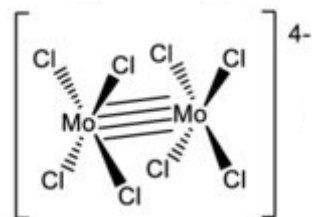
Kyselina molybdenová  $\text{H}_2\text{MoO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (vytěsněním z molybdenanu silnou kyselinou) nemá ox. účinky.

Halogenidy (+II až +VI)  $\text{MoF}_6$  až 3,  $\text{MoI}_4$  až 2, struktura nižších halogenidů je složitá (polyjaderné struktury s vazbou Mo – Mo), při styku s vodou hydrolyzují, halogenidy v nižším ox. stavu při styku s  $\text{O}_2$  se i oxidují.

Molybdenany snadno nahrazují O za S:



Komplexní sloučeniny (IV – VI) koordinační číslo až 8, rozsáhlé organokovové sloučeniny  $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$  a deriváty  $[\text{Mo}(\text{CO})_{6-x}\text{X}_x]^{3-x}$ ,  $[\text{Mo}(\eta^5 - \text{C}_5\text{H}_5)_2]$ , v aniontu  $[\text{Mo}_2\text{Cl}_8]^{4-}$  čtverná vazba:



### Výroba Mo:



**Použití:** slitiny – speciální oceli, děla, vrtáky, obrábění kovů, písní kroužky; katalyzátory k odstranění sirných sloučenin z ropy;  $\text{MoS}_2$  – mazadlo; molybdenany – pigmenty, analytická chemie.

**Biologický význam:** enzymatické systémy – metabolismus železa a detoxikace sulfidů, prevence zubního kazu (zvyšuje tvrdost zubní skloviny). Nedostatek Mo – anémie, záchvaty astmatu, zvýšená kazivost zubů, zhoršená ochrana proti infekci močového měchýře, depresivních stavy, impotence.

Přirozený zdroj: luštěniny, celozrnné pečivo a listová zelenina.

**Ostatní známé sloučeniny:**  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Mo}_2\text{N}$ ,  $\text{MoN}$ ,

**W:** tung stone – těžký kámen; wolf rahm – vlčí pěna – převáděl cín do strusky, požíral ho jako vlk ovce, šedý až stříbřitě bílý, velmi těžký a mimořádně obtížně tavitelný kov (3 422 °C – nejvíce z kovových

prvků); 10 mg/kg zeminy; převážně v ox. stavu +VI;  $\text{WO}_3$  či wolframany téměř žádné ox. účinky;  $\text{H}_2\text{WO}_3$  nerozpustná, vzniká působením silných kyselin na wolframany; wolframany polykondenzují za vzniku iso- i heteropolyaniontů ( $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$ ); redukcí wolframů alk. kovů vznikají intenzivně barevné „wolframové bronzky“ (směs  $\text{W}^{\text{VI}}$  a  $\text{W}^{\text{V}}$ ); koord. chemie je chudá včetně organokovových sloučenin.

Výskyt: scheelit  $\text{CaWO}_4$  a wolframit  $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ .

Výroba W:



**Použití:**  $\text{BaWO}_4$  – pigment; W – skla na stínění RTG a  $\gamma$ , žárovková vlákna, kinetické střely;  $\text{WCl}_4$  – katalýza,  $\text{W}_2\text{C}$ , WC – brusiva, vrtné soupravy ( $\text{WO}_3 + 4 \text{C} \rightarrow \text{WC} + 3 \text{CO}$ ).

**Ostatní známé sloučeniny:** Oxidy  $\text{WO}_3$  a  $\text{WO}_2$  (redukcí  $\text{WO}_3$  W), sulfidy  $\text{WS}_2$ ,  $\text{WS}_3$ ,  $\text{WF}_{6-4}$ ,  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{WBr}_6$

**Sg:** *Glenn T. Seaborg (Nobelova cena za chemii 1951 – objevy v chemii transuranů)*, připraveno poprvé roku 1974 v Berkeley, nejdelší poločas rozpadu cca 21 s.



**Sloučeniny:**

$\text{SgO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{SgO}_2\text{F}_2$ ,  $\text{SgO}_3$ ,  $\text{SgO}_2(\text{OH})_2$ ,  $[\text{SgO}_2\text{F}_3]^-$ ,  $[\text{Sg}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})]^+$