

# C2062 – Anorganická chemie II

## Chrom, molybden, wolfram a seaborgium

Zdeněk Moravec, hugo@chemi.muni.cz




**IUPAC Periodic Table of the Elements**

Key: atomic number, Symbol, name, (pronunciation), (element group), (oxidation state)

1 <b>H</b> Hydrogen (1.0078, 1.0082)																	18 <b>He</b> Helium 4.0026	
3 <b>Li</b> Lithium (6.941, 6.941)	4 <b>Be</b> Beryllium 9.0122															10 <b>Ne</b> Neon 20.180		
11 <b>Na</b> Sodium (22.989, 22.991)	12 <b>Mg</b> Magnesium (24.304, 24.307)															16 <b>S</b> Sulfur (32.06, 32.07)	17 <b>Cl</b> Chlorine (35.45, 35.45)	18 <b>Ar</b> Argon 39.948
19 <b>K</b> Potassium 39.098	20 <b>Ca</b> Calcium 40.078	21 <b>Sc</b> Scandium 44.956	22 <b>Ti</b> Titanium 47.88	23 <b>V</b> Vanadium 50.942	24 <b>Cr</b> Chromium 51.996	25 <b>Mn</b> Manganese 54.938	26 <b>Fe</b> Iron 55.845	27 <b>Co</b> Cobalt 58.933	28 <b>Ni</b> Nickel 58.693	29 <b>Cu</b> Copper 63.546	30 <b>Zn</b> Zinc 65.38	31 <b>Ga</b> Gallium 69.723	32 <b>Ge</b> Germanium 72.630	33 <b>As</b> Arsenic 74.922	34 <b>Se</b> Selenium 78.96	35 <b>Br</b> Bromine 79.904	36 <b>Kr</b> Krypton 83.798	
37 <b>Rb</b> Rubidium 85.468	38 <b>Sr</b> Strontium 87.62	39 <b>Y</b> Yttrium 88.906	40 <b>Zr</b> Zirconium 91.224	41 <b>Nb</b> Niobium 92.906	42 <b>Mo</b> Molybdenum 95.94	43 <b>Tc</b> Technetium 98.906	44 <b>Ru</b> Ruthenium 101.07	45 <b>Rh</b> Rhodium 102.91	46 <b>Pd</b> Palladium 106.42	47 <b>Ag</b> Silver 107.87	48 <b>Cd</b> Cadmium 112.41	49 <b>In</b> Indium 114.82	50 <b>Sn</b> Tin 118.71	51 <b>Sb</b> Antimony 121.76	52 <b>Te</b> Tellurium 127.60	53 <b>I</b> Iodine 126.90	54 <b>Xe</b> Xenon 131.29	
55 <b>Cs</b> Cesium 132.91	56 <b>Ba</b> Barium 137.33	57-71 <b>f-block</b>	72 <b>Hf</b> Hafnium 178.49	73 <b>Ta</b> Tantalum 180.95	74 <b>W</b> Tungsten 183.85	75 <b>Re</b> Rhenium 186.21	76 <b>Os</b> Osmium 190.23	77 <b>Ir</b> Iridium 192.22	78 <b>Pt</b> Platinum 195.08	79 <b>Au</b> Gold 196.97	80 <b>Hg</b> Mercury 200.59	81 <b>Tl</b> Thallium 204.38	82 <b>Pb</b> Lead 207.2	83 <b>Bi</b> Bismuth 208.98	84 <b>Po</b> Polonium 209	85 <b>At</b> Astatine 210	86 <b>Rn</b> Radon 222	
87 <b>Fr</b> Francium 223	88 <b>Ra</b> Radium 226	89-103 <b>f-block</b>	104 <b>Rf</b> Rutherfordium 261	105 <b>Db</b> Dubnium 262	106 <b>Sg</b> Seaborgium 263	107 <b>Bh</b> Bohrium 264	108 <b>Hs</b> Hassium 265	109 <b>Mt</b> Meitnerium 266	110 <b>Ds</b> Darmstadtium 267	111 <b>Rg</b> Roentgenium 268	112 <b>Cn</b> Copernicium 269	113 <b>Nh</b> Nihonium 270	114 <b>Fl</b> Flerovium 271	115 <b>Mc</b> Moscovium 272	116 <b>Lv</b> Livermorium 273	117 <b>Ts</b> Tennessine 274	118 <b>Og</b> Oganesson 276	



57 <b>La</b> Lanthanum 138.91	58 <b>Ce</b> Cerium 140.12	59 <b>Pr</b> Praseodymium 140.91	60 <b>Nd</b> Neodymium 144.24	61 <b>Pm</b> Promethium 145	62 <b>Sm</b> Samarium 150.36	63 <b>Eu</b> Europium 151.96	64 <b>Gd</b> Gadolinium 157.25	65 <b>Tb</b> Terbium 158.93	66 <b>Dy</b> Dysprosium 162.50	67 <b>Ho</b> Holmium 164.93	68 <b>Er</b> Erbium 167.26	69 <b>Tm</b> Thulium 168.93	70 <b>Yb</b> Ytterbium 173.05	71 <b>Lu</b> Lutetium 174.97
89 <b>Ac</b> Actinium 227	90 <b>Th</b> Thorium 232.04	91 <b>Pa</b> Protactinium 231.04	92 <b>U</b> Uranium 238.03	93 <b>Np</b> Neptunium 237	94 <b>Pu</b> Plutonium 244	95 <b>Am</b> Americium 243	96 <b>Cm</b> Curium 247	97 <b>Bk</b> Berkelium 247	98 <b>Cf</b> Californium 251	99 <b>Es</b> Einsteinium 252	100 <b>Fm</b> Fermium 257	101 <b>Md</b> Mendelevium 258	102 <b>No</b> Nobelium 259	103 <b>Lr</b> Lawrencium 260

	<i>Chrom</i>	<i>Molybden</i>	<i>Wolfram</i>
El. k.	$3d^5 4s^1$	$4d^5 5s^1$	$4f^{14} 5d^4 6s^2$
$T_v$ [°C]	2671	4639	5930
$T_t$ [°C]	1907	2623	3422
Objev	1794	1778	1802
	stříbrný <sup>1</sup> 	šedý <sup>2</sup> 	šedobílý <sup>3</sup> 

<sup>1</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

<sup>2</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons

<sup>3</sup>Zdroj: Alchemist-hp/Commons



- ▶ Chemické vlastnosti seaborgia nejsou příliš prozkoumány.
- ▶ Za vyšší teploty reaguje s kyslíkem a chlorovodíkem za vzniku oxychloridu:
  - ▶  $\text{Sg} + \text{O}_2 + 2 \text{HCl} \longrightarrow \text{SgO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2$
  - ▶ Reakcí s kyslíkem poskytuje oxid:
    - ▶  $2 \text{Sg} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{SgO}_3$
    - ▶ V přítomnosti vodní páry vzniká oxid-hydroxid:
      - ▶  $\text{SgO}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{SgO}_2(\text{OH})_2$
      - ▶ V roce 2014 se povedlo připravit hexakarbonyl  $[\text{Sg}(\text{CO})_6]$ .<sup>8</sup>
      - ▶  $\text{Sg} + 6 \text{CO} \longrightarrow [\text{Sg}(\text{CO})_6]$

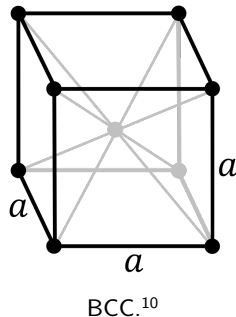
---

<sup>8</sup>Synthesis and detection of a seaborgium carbonyl complex



# Chemické a fyzikální vlastnosti

- ▶ Všechny tři prvky mají více stabilních izotopů, to omezuje maximální přesnost stanovení atomové hmotnosti.
- ▶ Byly objeveny na konci 18. století.
- ▶ Krystalují v tělesně centrované kubické mřížce (BCC).
- ▶ Jsou stříbrobílé, lesklé. V čistém stavu jsou poměrně měkké.
- ▶ Chrom je jediný prvek, který je za laboratorní teploty *antiferomagnetický*.<sup>9</sup>
- ▶ Wolfram má nejvyšší teplotu tání z kovů.



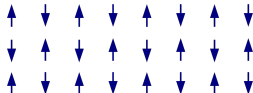
<sup>9</sup>Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium

<sup>10</sup>Zdroj: Daniel Mayer, DrBob/Commons

- ▶ Chrom je antiferromagnetický, tzn. že má magnetické domény orientované opačně, navzájem se jejich vliv ruší.
- ▶ Toto uspořádání je zpravidla stabilní jen za nízkých teplot. Po dosažení tzv. *Néelovy teploty* dojde k přechodu na paramagnetické uspořádání.
- ▶ U chromu je hodnota Néelovy teploty  $38\text{ }^{\circ}\text{C}$ .<sup>11</sup>
- ▶ Néelova teplota je pojmenována podle francouzského fyzika Louise Néela,<sup>12</sup> objevitele antiferromagnetismu, za který získal Nobelovu cenu za fyziku v roce 1970.<sup>13</sup>



Louis Néel.<sup>14</sup>



<sup>11</sup>Spin-density-wave antiferromagnetism in chromium

<sup>12</sup>Louis Néel (1904–2000)

<sup>13</sup>Nobelova cena za fyziku 1970

<sup>14</sup>Zdroj: Farabola/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Chrom

- ▶ Zastoupení chromu v zemské kůře je srovnatelné s vanadem a chlorem, pohybuje se kolem 122 ppm. Ostatní dva prvky jsou podstatně vzácnější.
- ▶ Známe téměř 300 minerálů obsahujících chrom.<sup>15</sup>
- ▶ Hlavní rudou chromu je chromit,  $\text{Fe}^{2+}\text{Cr}_2^{3+}\text{O}_4$ .
- ▶ Další důležité minerály jsou magnesiochromit  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$  a uvarovit  $\text{Ca}_3\text{Cr}_2(\text{SiO}_4)_3$ .
- ▶ Hlavními producenty chromu jsou Jižní Afrika, Kazachstán, Turecko a Indie.



Vývoj výroby chromu.<sup>16</sup>

<sup>15</sup>The mineralogy of Chromium

<sup>16</sup>Zdroj: U.S. Geological Survey/Commons

### Chromit

- ▶ Kubický minerál,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , černá barva.<sup>17</sup>
- ▶ Má strukturu spinelu.



Chromit.<sup>18</sup>



Chromitový důl v Montaně.<sup>19</sup>

<sup>17</sup>Chromit

<sup>18</sup>Zdroj: Andrew Silver/Commons

<sup>19</sup>Zdroj: Russell Lee/Commons

### Magnesiochromit

- ▶ Kubický minerál,  $\text{MgCr}_2\text{O}_4$ , černá až tmavě červená barva.<sup>20</sup>
- ▶ Má strukturu spinelu.



Magnesiochromit.<sup>21</sup>

---

<sup>20</sup>Magnesiochromite

<sup>21</sup>Zdroj: John Sobolewski/ Commons

# Výskyt a získávání prvků

Chrom

## Uvarovit

- ▶ Kubický minerál,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ , smaragdově zelená barva je způsobená přítomností chromu.<sup>22</sup>
- ▶ Má strukturu granátu.
- ▶ Je pojmenován po hraběti Sergeji Semjonovičovi Uvarovi, ruskému učenici a amatérském mineralogovi.



Magnesiochromit.<sup>23</sup>



Sergej Uvarov.<sup>24</sup>

---

<sup>22</sup>Uvarovit

<sup>23</sup>Zdroj: Géry PARENT/ Commons

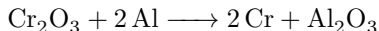
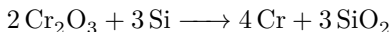
<sup>24</sup>Zdroj: Orest Kiprenskij/ Commons



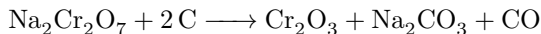
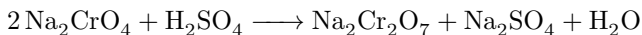
# Výskyt a získávání prvků

## Chrom

- ▶ Chrom se vyrábí buď v kovové formě nebo přímo jako slitina *ferrochrom*.<sup>29</sup>
- ▶ Kovový chrom se vyrábí redukcí oxidu chromitého křemíkem nebo hliníkem:<sup>30</sup>



- ▶ Oxid chromitý se získává oxidací taveniny chromitu s alkalickým hydroxidem nebo uhličitánem a následnou redukcí uhlíkem:



<sup>29</sup>Ferrochrome – ScienceDirect

<sup>30</sup>Make Thermite from Chromium Oxide



# Výskyt a získávání prvků

## Chrom

- ▶ Redukcí chromitu ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) uhlíkem získáme slitinu ferrochrom ( $\text{FeCr}$ ).
- ▶ Zpravidla obsahuje 50–70 % chromu.
- ▶ Redukce se provádí buď v elektrickém oblouku nebo elektrické peci, vyžaduje velké množství energie.
- ▶ Většina vyrobeného ferrochromu se využívá pro výrobu nerezové oceli, která obsahuje přibližně 18 % chromu.<sup>31</sup>



Ferrochrom.<sup>32</sup>

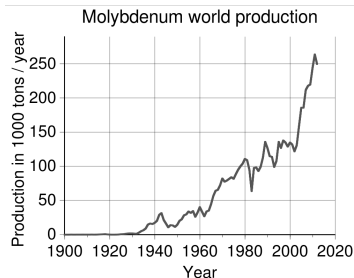
<sup>31</sup>Druhy nerezové oceli a příklady jejího užití

<sup>32</sup>Zdroj: FocalPoint/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Molybden

- ▶ Zastoupení molybdenu v zemské kůře je asi 1,5 ppm.
- ▶ Známe téměř padesát minerálů obsahujících molybden.
- ▶ Průmyslově nejdůležitějším minerálem je molybdenit,  $\text{MoS}_2$ .
- ▶ Největšími producenty jsou Čína, USA a Chile.
- ▶ Kromě molybdenitu se získává molybden jako vedlejší produkt výroby mědi a wolframu.



Objem celosvětové výroby molybdenu.<sup>33</sup>

<sup>33</sup>Zdroj: Con-struct/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Molybden

- ▶ Nejstarším molybdenitovým dolem byl Knaben v jižním Norsku.<sup>34</sup>
- ▶ Otevřen byl roku 1885 a provoz byl ukončen roku 1973.
- ▶ V letech 1885–1939 zde bylo odhadem vytěženo asi 570 tun molybdenitu.
- ▶ Důl byl znovuotevřen v roce 2007 a nyní produkuje okolo 100 tun ročně.



Důl Knaben.<sup>35</sup>

<sup>34</sup>Knaben 1 Mine

<sup>35</sup>Zdroj: 91/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Molybden

### Molybdenit

- ▶ Hexagonální minerál,  $\text{MoS}_2$ , modravě šedá barva.<sup>36</sup>
- ▶ Využívá se v ocelářském a chemickém průmyslu.
- ▶ Dříve se krystaly molybdenitu (nebo  $\text{FeS}_2$ ,  $\text{PbCO}_3$ ) využívaly ke konstrukci hrotových diod (cat's whisker detectors) určených k demodulaci rádiového signálu.<sup>37</sup>



Molybdenit.<sup>38</sup>



Molybdenit na křemenu.<sup>39</sup>

---

<sup>36</sup>Molybdenit

<sup>37</sup>Crystal Detector: Cat's Whisker Radio Detector

<sup>38</sup>Zdroj: Svdmolen/Commons

<sup>39</sup>Zdroj: Didier Descouens/Commons

# Výskyt a získávání prvků

Molybden



Hrotová dioda z rádia užívaná před 2. světovou válkou.<sup>40</sup>

<sup>40</sup>Zdroj: Holger.Ellgaard/Commons

### Wulfenit

- ▶ Tetragonální minerál,  $\text{PbMoO}_4$ , oranžová až žlutá barva, ale může být i šedý, hnědý, zelený, příp. černý.<sup>41</sup>
- ▶ Variabilita barev pochází od příměsí, čistý wulfenit je bezbarvý. Žlutá až červená barva je způsobená přítomností chromu.



Wulfenit na kalcitu.<sup>42</sup>



Wulfenit, Maroko.<sup>43</sup>

<sup>41</sup>Wulfenit

<sup>42</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>43</sup>Zdroj: Didier Descouens/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Molybden

### Powellit

- ▶ Tetragonální minerál,  $\text{CaMoO}_4$ , žlutá až zelená barva.<sup>44</sup>
- ▶ Může také obsahovat wolfram.
- ▶ Poprvé byl popsán roku 1891.



Powelit, Chile.<sup>45</sup>



Powelit, Indie.<sup>46</sup>

---

<sup>44</sup>Powellite

<sup>45</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>46</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Molybden

- ▶ Molybden se získává buď přímo z molybdenitu nebo jako vedlejší produkt při výrobě mědi.
- ▶ Sulfid se nejprve přečistí flotací a poté se praží na vzduchu:
- ▶ 
$$2 \text{MoS}_2 + 7 \text{O}_2 \xrightarrow{700^\circ\text{C}} 2 \text{MoO}_3 + 4 \text{SO}_2$$
- ▶ Oxid se extrahuje vodným roztokem amoniaku, tím se odstraní část mědi a molybden přejde na molybdenan:
- ▶ 
$$\text{MoO}_3 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow (\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$$
- ▶ Zbytek mědi je vysrážen sulfanem. Molybdenan přejde, v závislosti na podmínkách, na dimolybdenan  $((\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7)$  nebo heptamolybdenan  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24})$ .
- ▶ Kalcinací získáme oxid molybdenový, který je možné přečistit sublimací při teplotě 1100 °C.
- ▶ 
$$(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 \longrightarrow 2 \text{MoO}_3 + 2 \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$$



# Výskyt a získávání prvků

## Molybden

- ▶ Oxid molybdenový lze využít přímo nebo se aluminotermicky převádí na *ferromolybden*.<sup>47</sup>
- ▶  $\text{MoO}_3 + 2 \text{Al} + \text{Fe} \longrightarrow \text{MoFe} + \text{Al}_2\text{O}_3$
- ▶ Ten obsahuje 60–75 % molybdenu a využívá se dále na výrobu korozivzdorných nožů, rychlořezných ocelí a také pancířů (HSLA oceli – High-Strength Low-Alloy Steel – Vysokopevnostní nízkolegovaná ocel).
- ▶ Kovový molybden získáme redukcí oxidu pomocí vodíku:
- ▶  $\text{MoO}_3 + 3 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Mo} + 3 \text{H}_2\text{O}$

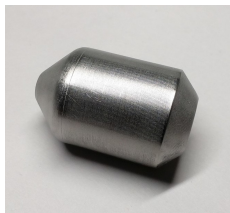
---

<sup>47</sup>Ferromolybdenum - Properties, Applications

# Výskyt a získávání prvků

## Wolfram

- ▶ Zastoupení wolframu v zemské kůře je srovnatelné s molybdenem, pohybuje se kolem 1,2 ppm.
- ▶ Je popsáno 36 minerálů obsahujících wolfram.<sup>48</sup>
- ▶ Nejvýznamnějšími zdroji jsou wolframit a scheelit, ostatní minerály se nenacházejí ve významnějších množstvích.
- ▶ Hlavní naleziště jsou v Číně, USA, Jižní Koreji a na území bývalého SSSR.



Wolframová elektroda.<sup>49</sup>

---

<sup>48</sup>The mineralogy of Tungsten

<sup>49</sup>Zdroj: 2x910/ Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Wolfram

### Wolframit

- ▶ Monoklinický minerál,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ , šedá až hnědočerná barva.<sup>50</sup>
- ▶ Hlavní zdroj wolframu.<sup>51</sup>



Wolframit.<sup>52</sup>



Wolframit, Horní Slavkov.<sup>53</sup>

---

<sup>50</sup>Wolframit

<sup>51</sup>Wolframite

<sup>52</sup>Zdroj: Eurico Zimbres/Commons

<sup>53</sup>Zdroj: Jan Helebrant/Commons

# Výskyt a získávání prvků

Wolfram

## Scheelit

- ▶ Tetragonální minerál,  $\text{CaWO}_4$ , proměnlivá barva.<sup>54</sup>
- ▶ Syntetické scheelity se využívají jako scintilátory a aktivní prostředí pro pevnolátkové lasery.<sup>55</sup>



Scheelit a fluorit.<sup>56</sup>



Scheelit na muskovitu.<sup>57</sup>

<sup>54</sup>Scheelite

<sup>55</sup>Investigation of Yb:CaWO<sub>4</sub> as a potential new self-Raman laser crystal

<sup>56</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons

<sup>57</sup>Zdroj: Didier Descouens/Commons

# Výskyt a získávání prvků

## Wolfram

- ▶ Výchozí surovinou pro kovový wolfram je hydratovaný oxid wolframový ( $\text{WO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nebo  $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ ), který se označuje jako *wolframová kyselina*.
- ▶ Připravuje se buď tavením wolframitu s NaOH a loužením taveniny vodou a kyselinou nebo reakcí scheelitu s kyselinou chlorovodíkovou.
- ▶ Kyselina wolframová se následně praží, čímž získáme  $\text{WO}_3$ .
- ▶ Redukcí vodíkem nebo uhlíkem získáme práškový wolfram.
- ▶ Vzhledem k vysoké teplotě tání není ekonomické vyrábět wolframové ingoty, proto se wolfram spéká (sintruje) a lisuje s malým množstvím niklu nebo jiného kovu.

- ▶ Nejvíc chromu se využívá ve slitinách a povrchových úpravách.
- ▶ *Chromování* je elektrolytický proces, při kterém se vytvoří ochranná vrstva chromu na povrchu kovového předmětu.
- ▶ Kromě vyšší odolnosti vůči korozi a vyšší pevnosti má chromová vrstva i dekorativní účel (např. u veteránů).<sup>58</sup>
- ▶ Postupů chromování je mnoho, vychází se buď z šestimocného chromu ( $\text{CrO}_3$ ) nebo trojmocného ( $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ).



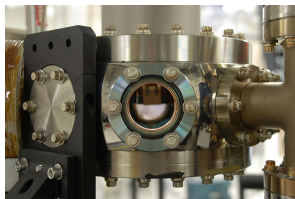
Chromování na motocyklu.<sup>59</sup>

---

<sup>58</sup>Chrome plating feature

<sup>59</sup>Zdroj: Atoma/Commons

- ▶ *Nerezové oceli* jsou skupinou ocelí, obsahujících nejméně 11 % chromu.
- ▶ Korozivzdornost lze zvýšit:<sup>60</sup>
  - ▶ Zvýšením obsahu chromu nad 11 %.
  - ▶ Přídavkem minimálně 8 % niklu.
  - ▶ Přídavkem molybdenu.
- ▶ Nerezová ocel se využívá v architektuře, medicíně, chemickém a petrochemickém průmyslu, vodním potrubí, automobilovém průmyslu, atd.



Vakuová aparatura z nerezové oceli.<sup>61</sup>

<sup>60</sup>The Stainless Steel Family

<sup>61</sup>Zdroj: Eric Magnan/Commons

- ▶ Korund dopovaný chromem má rudou barvu, označuje se jako *rubín*.
- ▶ Využívá se jako aktivní prostředí pro pevnolátkové lasery.<sup>62</sup>
- ▶ Toxicity sloučenin  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  se využívá při konzervaci dřeva a ochraně před termity a houbami.
- ▶ Oxid chromitý se dříve využíval ve vysoko-  
teplotních aplikacích, např. v pecích, formách pro vypalování, apod. Vzhledem k možnosti vzniku toxických  $\text{Cr}^{\text{VI}}$  sloučenin se od tohoto využití upouští.



Rubín.<sup>63</sup>

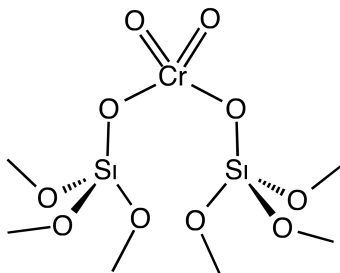
---

<sup>62</sup>Stimulated Optical Radiation in Ruby

<sup>63</sup>Zdroj: Robert M. Lavinsky/Commons



- ▶ Sloučeniny chromu nacházejí využití i v katalýze, asi nejpoužívanější je *Phillipsův katalyzátor* pro výrobu PE.<sup>64</sup>
- ▶ Jedná se o oxid chromový immobilizovaný na povrchu silikagelu.
- ▶ Aktivní látkou je ester kyseliny chromové.
- ▶  $n\text{C}_2\text{H}_4 \longrightarrow [-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$



<sup>64</sup>Vysokohustotní polyetylen (HDPE)

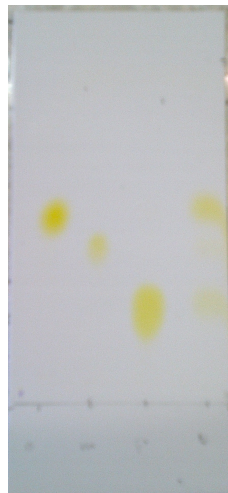
- ▶ Více než 80 % molybdenu se využívá v různých ocelích.<sup>65</sup>
- ▶ Molybden má velmi dobrou teplotní odolnost a malou teplotní roztažnost, což rozšiřuje aplikační možnosti, tyto slitiny lze využívat pro konstrukci vojenských pancéřování, součástí letadel, elektrických kontaktů, motorů, atd.
- ▶ Molybdenové oceli mají vysokou odolnost vůči korozi, používají se v rychlořezných a dalších náročných aplikacích.
- ▶ Kovový molybden se využívá jako katalyzátor pro chemiluminiscenční detekci  $\text{NO}_x$ :<sup>66</sup>
- ▶  $3\text{NO}_2 + \text{Mo} \xrightarrow{320^\circ\text{C}} 3\text{NO} + \text{MoO}_3$
- ▶  $\text{NO} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_2^* + \text{O}_2$
- ▶  $\text{NO}_2^* \longrightarrow \text{NO}_2 + h\nu$

---

<sup>65</sup>Molybdenum: applications

<sup>66</sup>Monitoring of Atmospheric Behaviour of  $\text{NO}_x$  from Vehicular Traffic

- ▶ Molybdenové anody se využívají jako nízkonapěťové zdroje RTG záření např. pro mamografii.<sup>67</sup>
- ▶ Sulfid molybdeničitý,  $\text{MoS}_2$ , se využívá jako pevný lubrikant.
- ▶ Směsné oxidy molybdenu se využívají jako katalyzátory v organické syntéze.<sup>68</sup>
- ▶ Kyselina dodekamolybdáto-fosforečná,  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , se využívá k barvení skvrn v TLC, váže se na fenoly, uhlovodíkové vosky, alkaloidy a steroidy.<sup>69</sup>



<sup>67</sup>Anode (x-ray tube)

<sup>68</sup>Surface chemistry of phase-pure M1 MoVTenb oxide during operation in selective oxidation of propane to acrylic acid

<sup>69</sup>Stains for Developing TLC Plates

- ▶ Zhruba polovina produkce wolframu se využívá pro výrobu karbidu wolframu, WC.
- ▶ Ten je součástí slinutých karbidů pro výrobu obráběcích a tvářecích nástrojů a dalších mechanicky a tepelně namáhaných dílů.
- ▶ Vyrábějí se práškovou metalurgií.
- ▶ WIDIA – WC-Co – karbid wolframu s kobaltem.



Vrták z Wc-Co.<sup>70</sup>



Pilový kotouč WIDIA.<sup>71</sup>

<sup>70</sup>Zdroj: Horst/Commons

<sup>71</sup>Zdroj: Basilicofresco/Commons

- ▶ Díky vysoké hustotě může nahradit ochuzený uran v podkaliberních střelách.
- ▶ Tyto střely neobsahují explozivní nálož, ale slouží k proražení objektu využitím kinetické energie projektilu.
- ▶  $E_k = \frac{1}{2} mv^2$
- ▶ Aby bylo dosaženo maximální kinetické energie je nutné, aby měl projektil vysokou hmotnost a rychlost.
- ▶ Pro maximalizaci průraznosti projektilu je jeho tvar podobný dlouhému hrotu.
- ▶ Délka projektilu určuje maximální hloubku penetrace.

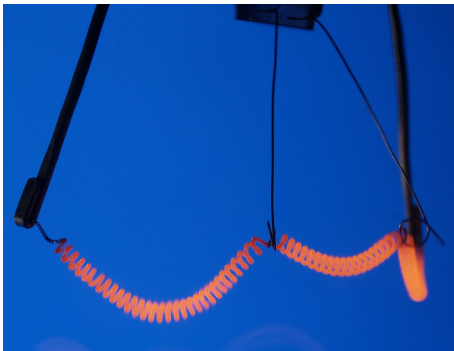


Podkaliberní  
střela.<sup>72</sup>

---

<sup>72</sup>Zdroj: Spike78/Commons

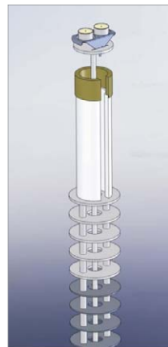
- ▶ Vysoké teplotní odolnosti se využívá ve vláknech žárovek, kde se wolfram používá už od roku 1908.
- ▶ Wolframová topná tělesa se využívají v pecích do velmi vysokých teplot (až 2800 °C).



Wolframové vlákno.<sup>73</sup>

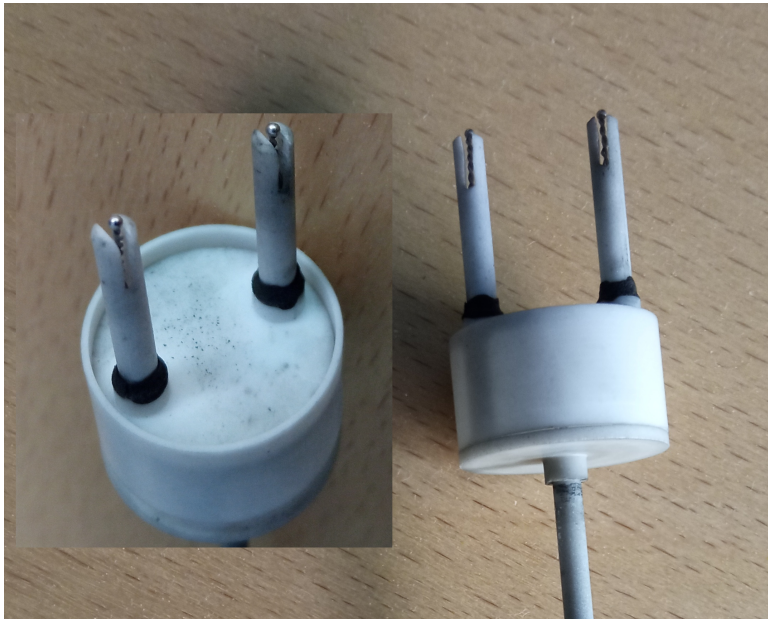
<sup>73</sup>Zdroj: Arnoldius/Commons

- ▶ Termická analýza je soubor metod studujících chování vzorku během teplotního programu.
- ▶ Standardně se využívají termočlánky ze slitiny Pt/Rh.
- ▶ Pro redukční prostředí se využívá TG/DTA držák s termočlánky typu W – slitina W/Re.
- ▶ Velmi citlivý na stopy kyslíku - nutno používat Zr getter.
- ▶ Umožňuje měření v redukční atmosféře, např. ve formovacím plynu ( $H_2/N_2$  5:95).
- ▶ Studium redukce oxidů wolframu, thoria a uranu.



# Využití

Wolfram





- ▶ Kovy jsou na vzduchu za laboratorní teploty stálé.
- ▶ Za vyšší teploty reagují s většinou nekovů za vzniku intersticiálních nebo nestechiometrických sloučenin.
- ▶ Molybden a wolfram si jsou chemicky velmi podobné.
- ▶ Vytváří sloučeniny v rozmezí oxidačních čísel  $-II$  až  $+VI$ .
- ▶ Všechny tři prvky vytváří polyanionty, Mo a W poskytují bohatší skupinu aniontů.
- ▶ Oxidační stav VI je stabilní u všech tří prvků.
- ▶ U chromu je nejstabilnějším oxidačním stavem III, sloučeniny v oxidačním stavu V a IV jsou nestabilní.
- ▶ Sloučeniny chromu v oxidačním čísle VI jsou karcinogenní.<sup>74</sup>
- ▶ Molybden a wolfram vytváří v oxidačním stavu IV a V sloučeniny stabilní ve vodném roztoku.

---

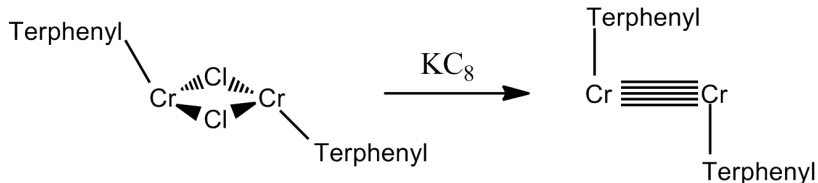
<sup>74</sup>The toxicology of chromium with respect to its chemical speciation: A review

Oxidační stav	Cr	Mo/W
-II (d <sup>8</sup> )	[Cr(CO) <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>	[M(CO) <sub>5</sub> ] <sup>2-</sup>
-I (d <sup>7</sup> )	[Cr <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>	[M <sub>2</sub> (CO) <sub>10</sub> ] <sup>2-</sup>
0 (d <sup>6</sup> )	[Cr(bipy) <sub>3</sub> ]	[M(CO) <sub>6</sub> ]
I (d <sup>5</sup> )	[Cr(CNR) <sub>6</sub> ] <sup>+</sup>	[M(CO) <sub>6</sub> ]
II (d <sup>4</sup> )	[Cr(OPPh) <sub>2</sub> I <sub>2</sub> ]	[Mo <sub>2</sub> Cl <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup> [W <sub>2</sub> Me <sub>8</sub> ] <sup>4-</sup>
III (d <sup>3</sup> )	[CrCl <sub>4</sub> ] <sup>-</sup>	[(RO) <sub>3</sub> Mo≡Mo(RO) <sub>3</sub> ] [(R <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> W≡W(R <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> ]
IV (d <sup>2</sup> )	[Cr(CO) <sub>4</sub> ] <sup>4+</sup>	[MCl <sub>6</sub> ] <sup>2-</sup>
V (d <sup>1</sup> )	CrO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	[MF <sub>6</sub> ] <sup>-</sup> [M(CN) <sub>6</sub> ] <sup>3-</sup>
VI (d <sup>0</sup> )	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	MO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>

# Sloučeniny

## Paterná vazba

- ▶ U sloučenin chromu byla poprvé pozorována paterná vazba.<sup>75</sup>
- ▶ Tato vazba vzniká sdílením deseti elektronů:  $\sigma^2\pi^4\delta^4$ .
- ▶ Vazba typu  $\delta$  je realizována překryvem čtyř laloků d-orbitalů.
- ▶ Můžeme ji připravit redukcí dimerních sloučenin kovů pomocí interkalátu grafitu.

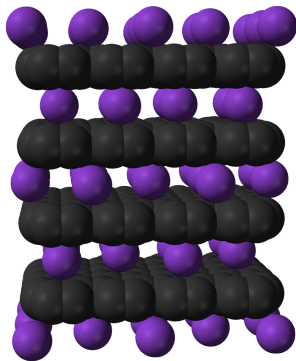


<sup>75</sup>First stable molecule with fivefold metal-metal bonding is synthesized

# Sloučeniny

## Paterná vazba

- ▶ *Interkaláty grafitu* jsou sloučeniny s obecným vzorcem  $CX_m$ , vznikají zavedením iontů  $X^{n+}$  nebo  $X^{n-}$  mezi vrstvy grafitu.
- ▶ Liší zbarvením i elektrickými vlastnostmi. Přípravují se reakcí grafitu se silnými oxidačními nebo redukčními činidly, např.  $K, O_2 + H_2SO_4$ .
- ▶ Mezi nejlépe prozkoumané systémy patří interkaláty s draslíkem, např.  $KC_8, KC_{24}, KC_{36}, KC_{48}$  a  $KC_{60}$ .

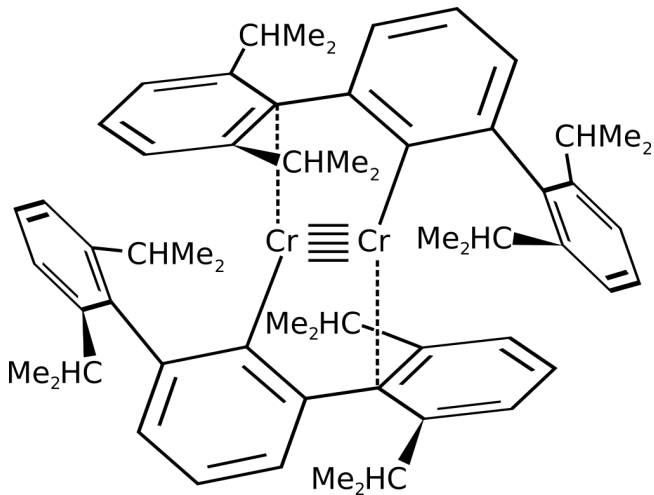


Krystalová struktura  $KC_8$ , fialové kuličky představují ionty  $K^+$ .<sup>76</sup>

<sup>76</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons

# Sloučeniny

## Paterná vazba

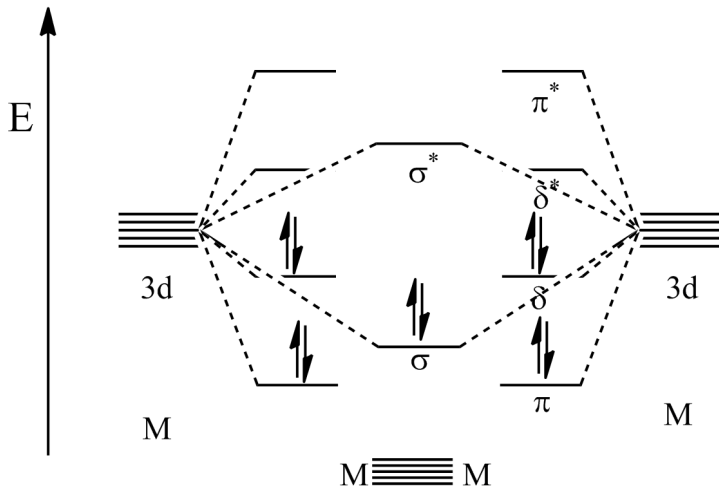


Paterná vazba.<sup>77</sup>

<sup>77</sup>Zdroj: Benrr101/Commons

# Sloučiny

## Paterná vazba



<sup>78</sup>Zdroj: Jeremiy77/Commons

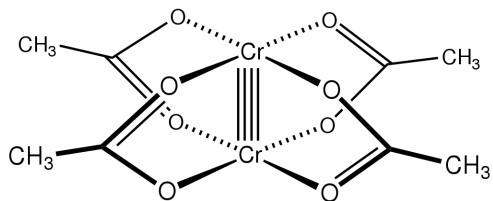
- ▶ *Octan chromnatý* je příkladem sloučeniny  $\text{Cr}^{\text{II}}$  se čtvernou vazbou mezi atomy chromu.
- ▶ Vytváří krystalický dihydrát  $\text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2$ .
- ▶ Připravuje se redukcí chloridu chromitého zinkem a následnou reakcí s octanem sodným. Z vodného roztoku se sráží ve formě červeného prášku.<sup>79</sup>
- ▶  $2 \text{CrCl}_3 + \text{Zn} \longrightarrow 2 \text{CrCl}_2 + \text{ZnCl}_2$
- ▶  $2 \text{CrCl}_2 + 4 \text{CH}_3\text{COONa} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Cr}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4(\text{H}_2\text{O})_2 + 4 \text{NaCl}$

---

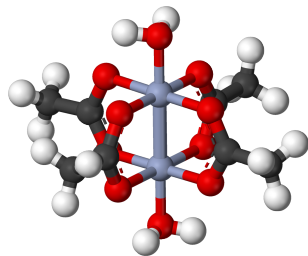
<sup>79</sup>Anhydrous Chromium(II) Acetate, Chromium(II) Acetate 1-Hydrate, and Bis(2,4-Pentanedionato)Chromium (II)

# Sloučeniny

## Octan chromnatý



Octan chromnatý.<sup>80</sup>



Kuličkový model octanu chromnatého.<sup>81</sup>

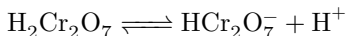
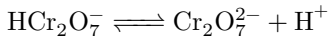
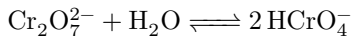
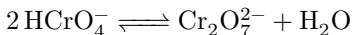
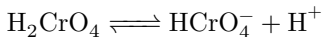
<sup>80</sup>Zdroj: Smokefoot/Commons

<sup>81</sup>Zdroj: Ben Mills/Commons



### Isopolyanionty

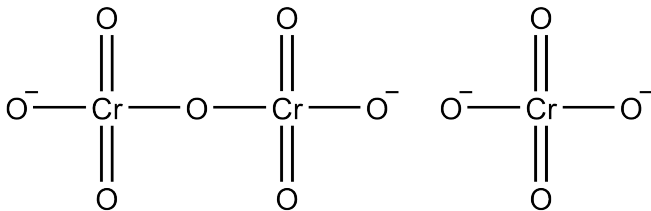
- ▶ Okyslením roztoku alkalického chromanu získáme roztok dichromanu.
- ▶ Tato změna se projeví i změnou barvy ze žluté na oranžovou.
- ▶ Proces je reverzibilní a lze ho popsat poměrně složitým systémem rovnováh.



- ▶ Polymerizace může dále pokračovat, ale zastavuje se na tri- a tetra-chromanech ( $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$  a  $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ ).
- ▶ Polyaniionty jsou tvořeny tetraedry  $\text{CrO}_4$  spojenými vrcholem.

# Sloučeniny

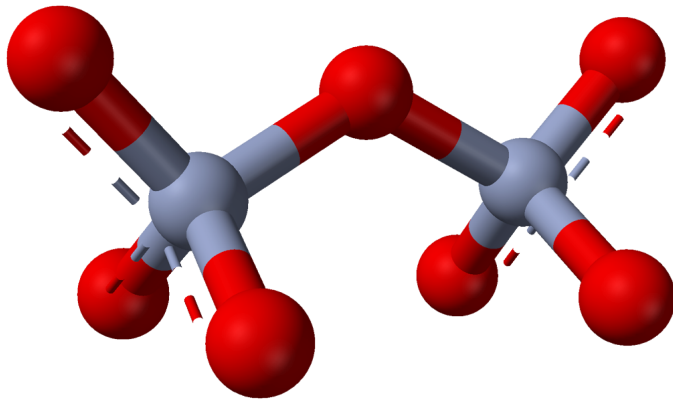
## Isopolyanionty



Roztoky dichromanu a chromanu.<sup>82</sup>

# Sloučeniny

## Isopolyanionty



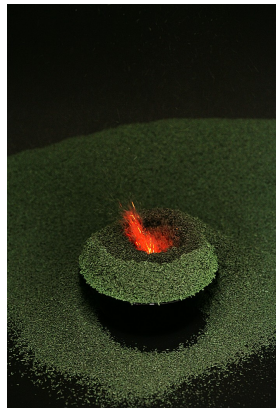
Anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .<sup>83</sup>

# Sloučeniny

## Isopolyanionty

- ▶ Sloučeniny chromu v oxidačním čísle VI jsou karcinogenní.
- ▶ Chromany jsou silná oxidační činidla, využívají se např. v bichromátometrii:
- ▶  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \longrightarrow 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- ▶ Jako odměrný roztok se využívá chroman draselný, který není na rozdíl od sodného hygroskopický.
- ▶ Umožňuje stanovení např. železnatých solí a organických látek, např. hydrochinonu:
- ▶  $6\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ \longrightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- ▶  $3\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2 + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 8\text{H}^+ \longrightarrow 3\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2 + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$
- ▶ Dichroman amonný podléhá samovolnému rozkladu za uvolnění plynného dusíku a vzniku oxidu chromitého:
- ▶  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\uparrow + 4\text{H}_2\text{O}\uparrow$
- ▶ Rozklad probíhá poměrně efektně – pokus sopka.
- ▶ Oxid chromitý připravený touto (suchou) cestou lze jen obtížně převést do roztoku, odolává i působení kyselin.

Sopka – termický rozklad dichromanu amonného<sup>84,85,86</sup>

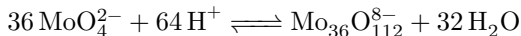
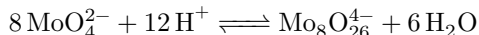
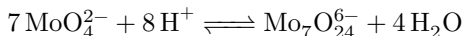


<sup>84</sup>Zdroj: Rando Tuvikene/Commons

<sup>85</sup>Zdroj: Rando Tuvikene/Commons

<sup>86</sup>Zdroj: Rando Tuvikene/Commons

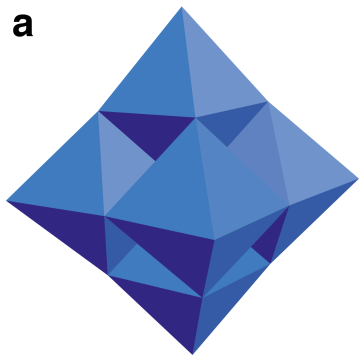
- ▶ U molybdenu a wolframu probíhá polymerace za vzniku složitějších systémů.
- ▶ Ze silně okyselených roztoků krystalizuje žlutá „kyselina molybdenová“,  $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  nebo bílá „kyselina wolframová“,  $\text{WO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .
- ▶ Ze zásaditých roztoků krystalizují monomerní soli, např.  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .
- ▶ Mezi těmito extrémy obsahují roztoky ionty tvořené propojenými oktaedry  $\text{MO}_6$ .
- ▶ Ustavení rovnováhy trvá u polymolybdenanů minuty, ale u wolframanů až týdny.
- ▶ Jednotlivé oligomery lze izolovat krystalizací, je nutno pečlivě regulovat pH, koncentraci a teplotu.



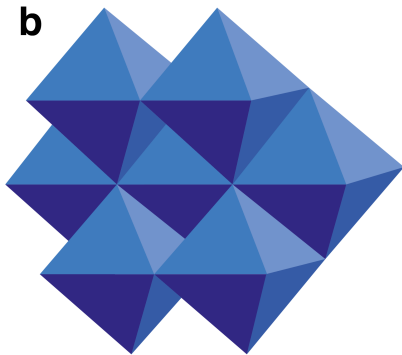
# Sloučeniny

## Isopolyanionty

**a**



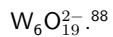
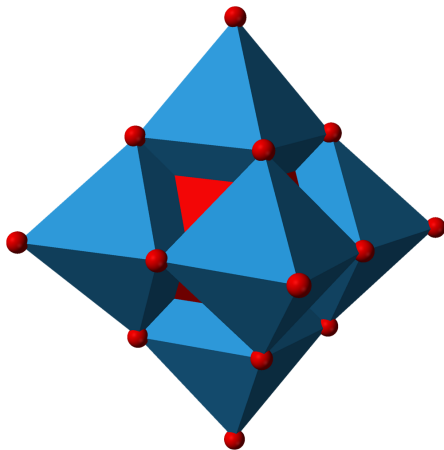
**b**



a)  $\text{Mo}_6\text{O}_{19}^{2-}$ ; b)  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  <sup>87</sup>

# Sloučeniny

## Isopolyanionty



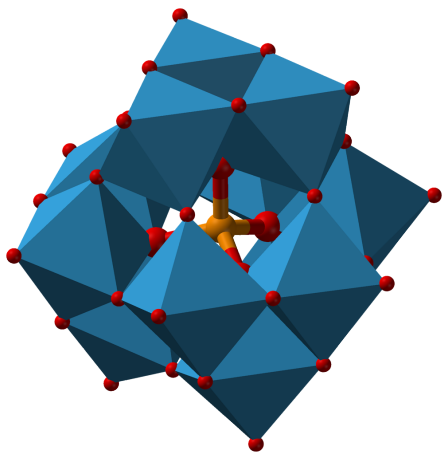


- ▶ V roce 1826 izoloval J. J. Berzelius žlutou sraženinu po okyselení roztoku obsahujícího fosforečnan a molybdenan.<sup>89</sup>
- ▶ Sraženina byla charakterizována jako  $\text{H}_3\text{PMo}_2\text{O}_{40}$ .
- ▶ Tuto reakci je možné využít ke kvantitativnímu stanovení fosforu ve vzorku.<sup>90</sup>
- ▶ Oktaedry  $\text{MoO}_6$  vytvářejí dutinu, uvnitř níž je umístěn fosforečnanový anion.
- ▶ Podobnou strukturu známe i s wolframem,  $\text{H}_3\text{PW}_2\text{O}_{40}$ .
- ▶ Volné kyseliny a soli s malými kationty jsou velmi dobře rozpustné ve vodě.
- ▶ V současnosti známe celou řadu sloučenin s podobnou strukturou a různými kationty.

---

<sup>89</sup>The structure and formula of 12-phosphotungstic acid

<sup>90</sup>The molybdate method for the determination of phosphorus, particularly in basic slag and in steel



Struktura heteropolyaniontu  $[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ .<sup>91</sup>

<sup>91</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

Oxidační stav			
VI	přechodný	IV	III
CrO <sub>3</sub>	Cr <sub>3</sub> O <sub>8</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Cr <sub>5</sub> O <sub>12</sub> , ...	CrO <sub>2</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MoO <sub>3</sub>	Mo <sub>9</sub> O <sub>26</sub> , Mo <sub>8</sub> O <sub>23</sub> , Mo <sub>5</sub> O <sub>14</sub> , Mo <sub>17</sub> O <sub>47</sub> , Mo <sub>4</sub> O <sub>11</sub>	MoO <sub>2</sub>	-
WO <sub>3</sub>	W <sub>40</sub> O <sub>119</sub> , W <sub>50</sub> O <sub>148</sub> , W <sub>20</sub> O <sub>58</sub> , W <sub>18</sub> O <sub>49</sub>	WO <sub>2</sub>	W <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

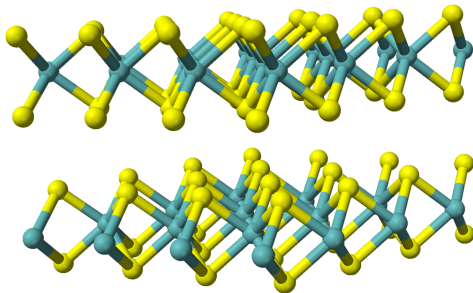
- ▶ Oxid chromitý, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, připravený srážením je amfoterní a ochotně se rozpouští v kyselinách i zásadách. Připravené soli obsahují kation [Cr(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>.
- ▶ Oxid wolframitý, W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, byl připraven roku 2006 ve formě tenkého filmu. Jako prekurzor byl použit W<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub> a teplota během deposice byla mezi 140 a 240 °C.<sup>92</sup>

<sup>92</sup>Atomic Layer Deposition of Tungsten(III) Oxide Thin Films from W<sub>2</sub>(NMe<sub>2</sub>)<sub>6</sub> and Water: Precursor-Based Control of Oxidation State in the Thin Film Material

# Sloučeniny

## Sulfid molybdeničitý

- ▶ Sulfid molybdeničitý,  $\text{MoS}_2$ , je černý prášek.
- ▶ V krystalickém stavu má vrstevnatou strukturu.
- ▶ V přírodě se vyskytuje jako minerál molybdenit.
- ▶ V bulkovém stavu je diamagnetický a jde o nepřímý polovodič.<sup>93</sup>



Kuličkový model  $\text{MoS}_2$ .<sup>94</sup>

<sup>93</sup>Přechod mezi pásy je spojen se změnou hybnosti, proto jde o nezářivé přechody.

<sup>94</sup>Zdroj: Benjah-bmm27/Commons

# Sloučeniny

## Sulfid molybdeničitý

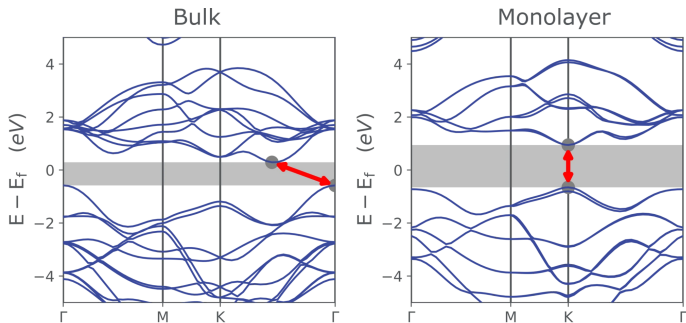


Práškový sulfid molybdeničitý,  $\text{MoS}_2$

# Sloučiny

## Sulfid molybdeničitý

- ▶ Podobně, jako v případě grafitu, můžeme i  $\text{MoS}_2$  exfoliovat.
- ▶ Získáme tak 2D materiál, který má optoelektrické vlastnosti závislé na počtu a kvalitě vrstev.
- ▶ Pokud odstraníme interakce mezi vrstvami, získáme přímý polovodič se šířkou zakázaného pásu odpovídající červené barvě.<sup>95</sup>



### Fluorid chromylu

- ▶ Fluorid chromylu,  $\text{CrO}_2\text{F}_2$ , fialová pevná látka, tavenina je zbarvená do červena.
- ▶ Poprvé byl popsán v roce 1952, připraven byl reakcí oxidu chromového s fluorovodíkem:<sup>96</sup>
- ▶  $\text{CrO}_3 + 2 \text{HF} \longrightarrow \text{CrO}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Je to velmi silné oxidační a fluorační činidlo, lze s ním manipulovat pouze v nádobách bez obsahu kovů a křemíku:<sup>97</sup>
- ▶  $\text{CrO}_2\text{F}_2 + \text{MO} \longrightarrow \text{MF}_2 + \text{CrO}_3$
- ▶  $\text{CrO}_2\text{F}_2 + 2 \text{MF} \longrightarrow \text{M}_2[\text{CrO}_2\text{F}_4]$
- ▶ Reaguje také s Lewisovými kyselinami, dokáže odebrat organickou kyselinu z anhydridu za vzniku acylfluoridu:
- ▶  $\text{CrO}_2\text{F}_2 + 2 (\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow (\text{CF}_3\text{COO})_2\text{CrO}_2 + 2 \text{CF}_3\text{COF}$

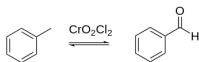
<sup>96</sup>Pure Chromyl Fluoride

<sup>97</sup>The chemistry of chromyl fluoride III. Reactions with inorganic systems

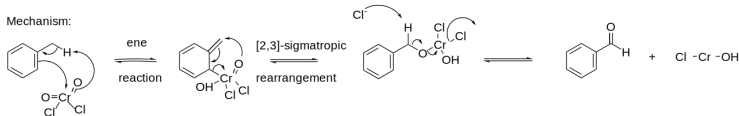
### Chlorid chromylu

- ▶ Chlorid chromylu,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , červenohnědá kapalina.
- ▶ Lze jej připravit reakcí dichromanu s kyselinou chlorovodíkovou v přítomnosti kyseliny sírové, jako dehydratačního činidla:<sup>98</sup>
- ▶  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{HCl} \longrightarrow 2 \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O}$
- ▶ nebo oxidu chromového s bezvodým chlorovodíkem:
- ▶  $\text{CrO}_3 + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- ▶ Dokáže oxidovat toluen na benzaldehyd:

Etard Reaction



Mechanism:



Étardova reakce.<sup>99</sup>

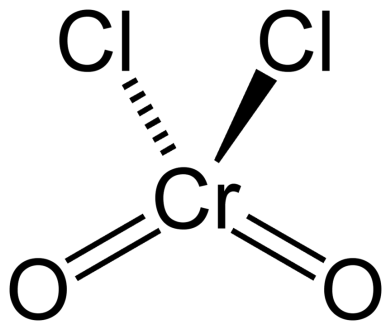
<sup>98</sup>Chromyl Chloride [Chromium(VI) Dioxochloride]

<sup>99</sup>Zdroj: Ryconrad/Commons



# Sloučeniny

## Halogenidy chromylu



<sup>100</sup>Zdroj: 102% Yield/Commons



Chlorid chromylu v ampulích.<sup>100</sup>

- ▶ Koncentrace **molybdenu** v živých organismech je nízká, ale i tak je nezbytný.
- ▶ Nedostatek molybdenu u lidí není příliš častý, může způsobit mentální poruchy.<sup>101</sup>
- ▶ Nedostatek molybdenu u kvěťáku a brokolice způsobuje tzv. *vyslepnutí*, čímž je myšleno netvoření růžic, příp. tvorba silně redukováných růžic.<sup>102</sup>
- ▶ U kukuřice způsobuje nedostatek molybdenu předčasné klíčení semen.<sup>103</sup>
- ▶ Molybden se účastní fixace dusíku a metabolismu fosforu.
- ▶ Je součástí bílkoviny *molybdoferredoxinu*, která obsahuje Fe–S motiv a molybden oktaedricky koordinovaný sírou.<sup>104</sup>

---

<sup>101</sup>Molybdenum

<sup>102</sup>Mo-deficientní vyslepnutí kvěťáku a brokolice

<sup>103</sup>Soil acidity effects on premature germination in immature maize grain

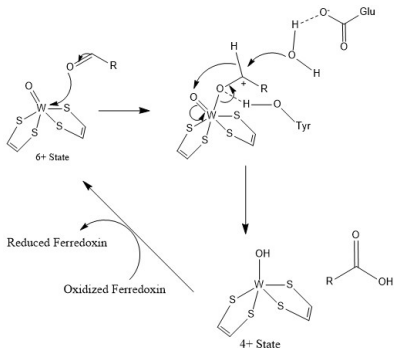
<sup>104</sup>Molybdoferredoxin



Předčasně naklíčená kukuřice.<sup>105</sup>

<sup>105</sup>Zdroj: Alandmanson/Commons

- ▶ **Wolfram** je nejtěžším kovem, který se vyskytuje v biologických systémech.
- ▶ Vyskytuje se u některých prokaryotních bakterií, kde je součástí enzymů oxidoreduktas, např. *aldehyd ferredoxin oxidoreduktázy*.<sup>106</sup>



Mechanismus funkce aldehyd ferredoxin oxidoreduktázy.<sup>107</sup>

<sup>106</sup> Aldehyde Oxidoreductases from *Pyrococcus furiosus*

<sup>107</sup> Zdroj: jejenii6/Commons

# Děkuji za pozornost

Zdeněk Moravec

`hugo@chemi.muni.cz`

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