

3.4.4. Chromowce

3.4.4.1. Ogólna charakterystyka chromowców

Do grupy chromowców należą pierwiastki bloku *dsp* o sześciოდodatnich rdzeniach – chrom, molibden, wolfram. Do grupy tej należy również otrzymany w 1974 roku promieniotwórczy pierwiastek okresu VI o liczbie atomowej 106, dla którego w 1997 roku IUPAC zarekomendował nazwę Seaborgium – Sg, w miejsce stosowanej dotychczas nazwy tymczasowej „Unnilhexium – Unh”.

Tablica 59
Charakterystyka rdzeni chromowców

Pierwiastek		Cr	Mo	W
Właściwości				
Liczba atomowa		24	42	74
Stabilne izotopy [%]		50 – 4,31	92 – 15,86	180 – 0,135
		52 – 83,76	94 – 9,12	182 – 26,41
		53 – 9,55	95 – 15,70	183 – 14,40
		54 – 2,38	96 – 16,50	184 – 30,64
			97 – 9,45	186 – 28,41
			98 – 23,75	
			100 – 9,62	
Masa atomowa [j.m.a.]		51,996	95,94	183,45
Częstość występowania w skorupie ziemskiej, masowa [ppm]		122	1,2	1,2
Energie jonizacji rdzeni [eV]		161	127	
Energie wiązania elektronów przez rdzenie M^{6+} [eV]	1	90,6	75,0	61
	2	69,5	61,1	48
	3	49,2	46,4	35
	4	31,0	27,0	24
	5	16,5	15,2	17,7
	6	6,8	7,3	8,0
Promienie jonowe dla $lk = 6$ [pm]	M^{2+}	82 _{HS}		
	M^{3+}	61,5		
Promienie atomowe [pm]		128	139	140

Pierwiastek 106 został otrzymany w cyklotronie w wyniku reakcji pomiędzy jądrami ołowiu i chromu:



Półokres rozpadu otrzymanego izotopu wynosi 0,007 sekundy. Otrzymano również inne izotopy Unh o liczbach masowych 260, 261, 263, 265 i 266. Najdłuższe półokresy rozpadu, oceniane na 30 sekund mają izotopy 265 i 266.

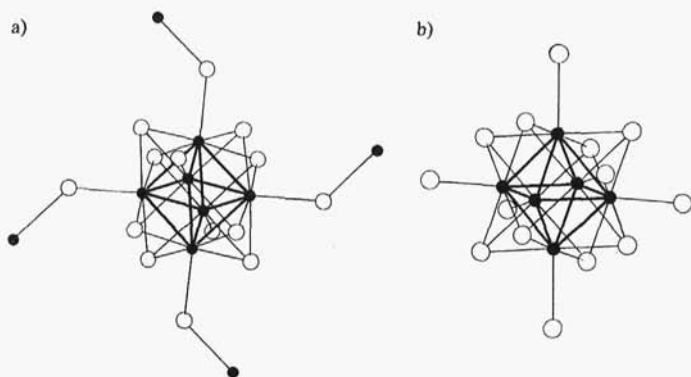
Charakterystyka rdzeni pierwiastków należących do tej grupy jest podana w tabl. 59.

3.4.4.2. Fazy metaliczne i kationy chromowców

Fazy metaliczne chromowców, pod ciśnieniem atmosferycznym, mają regularne wewnętrznie centrowane sieci krystaliczne (grupa przestrzenna $Im\bar{3}m$) z krawędziami komórek elementarnych wynoszącymi 329,7 pm dla chromu (298 K), 314,67 pm dla molibdenu (293 K), 316,49 pm dla wolframu (298 K) i stechiometriach $Z = 2$. Dla faz metalicznych chromowców nie stwierdzono przemian temperaturowych i ciśnieniowych I rodzaju, jedynie chrom w temp. 312 K wykazuje przemianę fazową II rodzaju związaną z przejściem ze stanu paramagnetycznego w antyferromagnetyczny, tzw. punkt Neela.

Proste kationy o ładunku $+2$ i $+3$, trwale w roztworach wodnych i wchodzące w skład stałych połączeń jonowych, poznano jedynie dla chromu. Kationy Cr^{2+} tworzą z jonami fluorowców X^- jonowe związki: CrF_2 , CrCl_2 , CrBr_2 i CrI_2 . We wszystkich tych połączeniach kation Cr^{2+} ma zdeformowane ośmiościenne otoczenie, wynikające z częściowego zapełnienia podpowłoki d rdzenia chromu przez cztery elektrony walencyjne, czyli z tzw. efektu Jahn-Tellera. Odległości Cr-X we fluorku i chlorku, mających przestrzenną strukturę, wynoszą $4 \times 298 - 201$ i 2×243 pm oraz 4×239 i 2×291 pm, zaś w bromku i jodku o warstwowych strukturach odległości te wynoszą odpowiednio 4×254 i 2×300 pm oraz 4×275 i 2×313 pm. Tlenek chromu CrO ma jonową strukturę typu NaCl z odległościami Cr-O wynoszącymi 205 pm. Również ośmiościnną koordynację, z efektem Jahn-Tellera, wykazują kationy Cr^{2+} w siarczku chromu(II), w którym odległości Cr-S wynoszą 4×243 i 2×288 pm.

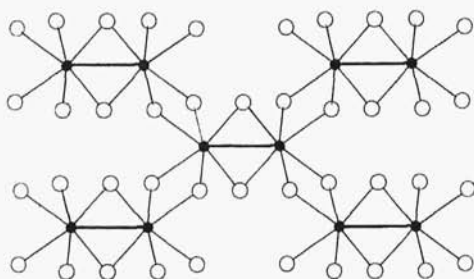
Molibden i wolfram na +2 stopniu utlenienia tworzą również chlorki, bromki i jodki (nie tworzą fluorków) o stechiometrii MX_2 i budowie klasterowej (rys. 151). W związkach tych ośmiościenne klaster



Rys. 151. Fragmenty struktur: a) MX_2 ($M = Mo, W$; $X = Cl, Br, I$), b) W_6Br_{14}

metalów M_6^{12+} , stabilizowane przez 24 elektrony ($e_v = 4$), wiążą nad środkami swych trójkątnych ścian 8 anionów X^- , tworząc klaster $M_6X_8^{4+}$, dalsze 6 anionów X^- związane jest przez 6 rdzeni metalu w wierzchołkach klasteru, tworząc wysycony układ $M_6X_{14}^{2-}$, w którym 4 wierzchołkowe ligandy X^- , wspólne z innymi klasterami, tworzą warstwy o stechiometrii MX_2 . Odległości Mo-Mo w klasterach $MoCl_2$ wynoszą 261–262 pm. Utlenienie części rdzeni M w klasterach M_6^{12+} prowadzi do otrzymania klasterów metali z 22 elektronami walencyjnymi M_6^{4+} ($e_v = 3,66$), które stabilizują się przez wiązanie ośmiu i sześciu jonów X^- , w sposób podany uprzednio, w elektroobojętnych cząsteczkach M_6X_{14} , np. w W_6Br_{14} (rys. 151b).

Oddziaływania chromowców na +3 stopniu utlenienia na aniony X^- różnią się wyraźnie i nawet w przypadku chromu wiązania Cr-X są w znacznym stopniu kowalencyjne. Najpełniej jonowe oddziaływania występują w związkach chromu(III), w których kation Cr^{3+} ma koordynację ośmiościnną, a odległości Cr-X wynoszą: w CrF_3 204 pm (struktura przestrzenna typu ReO_3), w $CrCl_3$ (struktura warstwowa) – 3×233 i 3×236 pm oraz w $CrBr_3$ 252 pm (również struktura warstwowa). We fluorowcowych związkach Mo(III) występują już wyraźne oddziaływania Mo-Mo. MoF_3 ma jeszcze

Rys. 152. Budowa MoCl₃

strukturę identyczną z CrF₃ z odległościami Mo-F wynoszącymi 204 pm, lecz już w MoCl₃ występują wiązania Mo-Mo o długości 276 pm, a więc krótsze niż w fazie metalicznej molibdenu. W warstwowej strukturze MoCl₃ występują dimery Mo₂Cl₁₀ z ośmiościnnym otoczeniem rdzeni molibdenu, w których dwa ośmiościany MoO₆ mają wspólną krawędź i są powiązane dodatkowo wiązaniem Mo-Mo. Dimery Mo₂Cl₁₀ uwspólniają dwie następne krawędzie, tworząc warstwę (rys. 152).

W MoBr₃ i MoI₃ również występują pary połączonych ośmiościanów MoX₆, lecz łączą się one przez trójkątne ściany w grupy Mo₂X₉, z dodatkowym wiązaniem Mo-Mo, którego długość w MoBr₃ wynosi 292 pm. Jednostki Mo₂X₉ poprzez uwspólnienie przeciwległych ścian łączą się w łańcuchy, w których liniowo ułożone rdzenie Mo dwóch różnych jednostek Mo₂X₉ znajdują się, w przypadku MoBr₃, w odległości większej, wynoszącej 314 pm.

Związki WX₃ (WF₃ jest nieznan) mają już budowę klasterową, podobną do związków niobu i tantalu. Tworzone są one na bazie metalicznych, ośmiościennych, osiemnastoelektronowych klasterów W₆¹⁸⁺ (*e_v* = 3), które wiążąc 12 anionów X⁻ nad wszystkimi krawędziami ośmiościanów W₆, tworzą układy W₆X₁₂⁶⁺. Dalsze sześć anionów X⁻ związanych przez rdzenie wolframu w wierzchołkach ośmiościanów tworzy elektroobojętne cząsteczki W₆X₁₈, będące podstawowymi elementami strukturalnymi związków WX₃.

Jonowe związki na trzecim stopniu utlenienia z anionami tlenkowymi i siarczkowymi tworzy jedynie chrom w Cr₂O₃ i Cr₂S₃. Kationy Cr³⁺ w tlenku i siarczku mają ośmiościenne otoczenie z odległościami Cr-O wynoszącymi od 165 do 195 pm i Cr-S 242 pm.

W reakcjach chemicznych fazy metaliczne chromowców wykazują dwa typy reaktywności, metaliczny chrom może być reduktorem,

natomiast wszystkie mogą reagować jako reagenty „pseudosprężone” o właściwościach reduktorów i kwasów.

Charakterystyka fizykochemiczna faz metalicznych chromowców jest podana w tabl. 60.

Tablica 60

Charakterystyka fizykochemiczna jednopierwiastkowych faz chromowców

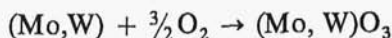
Właściwości faz metalicznych \ Pierwiastek	Cr	Mo	W
Gęstość [$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	7,2	10,2	19,3
Temperatura topnienia [K]	2153	2890	3660
Temperatura wrzenia [K]	2945	4885	5930
Praca wyjścia [eV]	4,58	4,29	4,51
Energia sieci krystalicznej [$\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$]	337,5	652	905
Przewodnictwo elektryczne w temp. 300 K [$\text{MS} \cdot \text{m}^{-1}$]	7,87	19,23	17,70
Potencjał normalny [V] M^{n+}/M^0	$\text{Cr}^{2+} - 0,913$ $\text{Cr}^{3+} - 0,71$	$\text{Mo}^{3+} - 0,2$	$\text{W(VI)} - 1,1$
Przenikalność magnetyczna [$\text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^3$]	$+4,45 \cdot 10^{-8}$	$+1,2 \cdot 10^{-8}$	$+4,0 \cdot 10^{-9}$
Przewodnictwo cieplne w temp. 300 K [$\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	93,7	138	174
Ciepło właściwe c_p [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	23,3	24,1	24,3
Entropia molowa [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$]	23,5	28,7	32,6

Lite metale są odporne na działanie wielu czynników chemicznych, szczególnie odporny jest chrom, dzięki tworzeniu się na powierzchni metalu pasywującej warstewki szczelnie przylegającego tlenku. Ujemna wartość potencjału normalnego chromu i stabilność jego kationów Cr^{2+} i Cr^{3+} w roztworach wodnych, pozwala utlenić go działaniem kationów wodorowych. Kwas siarkowy reaguje z chromem, utleniając go w atmosferze beztlenowej do błękitnych, uwodnionych jonów Cr^{2+}



a przy dostępie powietrza otrzymujemy roztwór zawierający jasno-zielone, uwodnione kationy Cr^{3+} .

Z dwutlenem metale reagują w podwyższonych temperaturach, jako reduktory i kwasy, tworząc odpowiednie tlenki

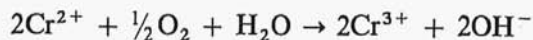


Również w reakcjach pomiędzy fazami metalicznymi chromowców i pozostałymi tlenowcami tworzą się związki na niskich stopniach utlenienia, w przypadku chromu Cr_2S_3 , z dużym udziałem wiązania jonowego, a w przypadku molibdenu i wolframu klastrowe, kowalencyjne, z wiązaniami o charakterze metalicznym lub związki na wyższych stopniach utlenienia typowo kowalencyjne, np. MoS_2 , WS_3 .

Chromowce reagują łatwo z dwufluorowcami z utworzeniem, głównie kowalencyjnych związków MX_6 o różnej, zależnej od właściwości redukujących X^- i utleniających M^{6+} , stabilności.

Kationy Cr^{2+} i Cr^{3+} , jako jedyne tworzone przez chromowce, wykazują właściwości typowe dla kationów pierwiastków bloku *dsp*, mających elektrony walencyjne. Cr^{2+} może w reakcjach chemicznych być reduktorem (red) i utleniaczem (ox), oraz reduktorem i kwasem (red-ac), zaś Cr^{3+} utleniaczem (ox), reduktorem i jednocześnie kwasem (red-ac), oraz tylko kwasem (ac).

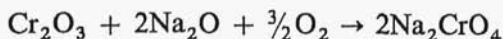
Kationy Cr^{2+} wykazują silne właściwości redukujące, zarówno w roztworach wodnych, jak i w fazie stałej, łatwo utleniając się do jonów Cr^{3+} , np.:



Kationy Cr^{3+} i Cr^{2+} mogą być zredukowane do faz metalicznych, np. w procesie elektrolitycznej redukcji katodowej. Oba kationy pod działaniem silnych utleniaczy mogą być w roztworze utlenione do jonów CrO_4^{2-} , ulegają wówczas reakcji, którą można ująć zapisem reakcji półokwowej przekształcenia jonów jako reagentów (red-ac)



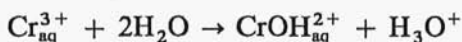
W reakcjach tego typu, z udziałem jonowych tlenków CrO lub Cr_2O_3 , zachodzących w obecności tlenków silnie zasadowych, rolę utleniacza i zasady spełnia dwutlen



Modyfikacją tej reakcji, prowadzącej do otrzymania z tlenku chromu(III) związków chromu zawierających jego drobiny na +4 czy +5 stopniu utlenienia, jest złożony proces synproporcjonacji pomiędzy Cr_2O_3 i np. Na_2CrO_4 z dodatkiem Na_2O , przebiegający w atmosferze obojętnego gazu i, w zależności od stechiometrii, prowadzący do Na_3CrO_4 lub Na_4CrO_4 , np.:



Kation Cr^{3+} wykazuje silne właściwości kwasowe, w roztworach wodnych ulega hydrolizie



a wartość wykładnika stałej hydrolizy wynosi 3,95. W fazie stałej kationy Cr^{3+} mogą wiązać większą liczbę np. anionów O^{2-} , niż w tlenku, tworząc polimeryczne podsieci anionowe soli chromu(III), np. CrO_2^- , CrO_3^{3-} czy CrO_4^{5-} .

3.4.5. Manganowce

3.4.5.1. Ogólna charakterystyka manganowców

Do grupy manganowców zaliczamy pierwiastki bloku *dsp* o siedmiu dodatnich rdzeniach – mangan, technet, ren i otrzymany sztucznie w 1976 r. pierwiastek o liczbie atomowej 107, o rekomendowanej przez IUPAC nazwie Bohrium – Bh w miejsce obecnie używanej tymczasowej nazwy – „Unnilseptium – Uns”. Również technet jest pierwiastkiem otrzymywanym sztucznie, nie mającym trwałych izotopów. Chemia technetu jest jednak poznana dobrze ze względu na możliwości otrzymywania go w znacznych ilościach, jako ubocznego produktu przy eksploatacji reaktorów atomowych. Technet ma trzy izotopy o długich półokresach rozpadu:

- ^{97}Tc , $\tau_{1/2} = 2,6 \cdot 10^5$ lat, rozpad – wychwyt K,
- ^{98}Tc , $\tau_{1/2} = 1,5 \cdot 10^6$ lat, rozpad – β^- ,
- ^{99}Tc , $\tau_{1/2} = 2,2 \cdot 10^6$ lat, rozpad – β^- .