

## Sechswertige Metalle.

601. Diese Metalle sind das Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, die die zweite Familie in der siebenten Gruppe des periodischen Systems bilden. Es sind harte, sehr schwer schmelzbare Metalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff beträchtlich ist. Ihre Wertigkeit ist wechselnd, sie bilden wenigstens drei Verbindungsarten  $MR_2$ ,  $MR_3$  und  $MR_6$ . Die Mannigfaltigkeit der Arten ist um so größer, je höher ihr Atomgewicht ist.

Das leichteste Element der Gruppe, das Chrom (Atomgewicht 52), ist auch das stärkste positive; die anderen, vor allem das Molybdän und Wolfram, verhalten sich in ihren Verbindungen mehr wie Metalloide.

Die Elemente bilden Anhydride der Form  $MO_3$ , die sich mit den Metalloxyden zu Salzen verbinden und sich von der Säure  $H_2MO_4$  oder unvollkommenen Anhydriden dieser Säuren ableiten. Alle diese Verbindungen sind vollständig analog den entsprechenden Schwefelverbindungen  $SO_3$ ,  $H_2SO_4$  und  $M_2SO_4$ .

### Chrom Cr.

Atomgewicht 51,74.

602. Das Chrom kommt als Chromeisenstein  $FeCr_2O_4$ , seltener als Bleichromat (Rotbleierz) vor. Man stellt es durch Reduktion von Chromoxyd her, entweder durch Aluminium mittels des Goldschmidt-Verfahrens oder durch Kohle im elektrischen Ofen nach dem Moissan-Verfahren.

Im letzten Falle enthält man ein kohlenstoffhaltiges Metall, beidemal entsteht das Metall in geschmolzener Form.

Das Chrom ist ein silberweißes Metall vom spezifischen Gewicht 6,3, im reinen Zustand verhältnismäßig dehnbar. Enthält es Kohlenstoff, so ist es außerordentlich hart und ritzt Glas und Stahl. Bei  $1489^{\circ}$  schmilzt es. In der Metallurgie spielt es eine wichtige Rolle, die Legierungen von Chrom und Eisen, die Ferrochrome, dienen zur Herstellung von Stahlsorten. Sie entstehen bei der Reduktion von Chromeisenstein im elektrischen Ofen.

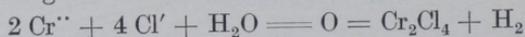
Das Chrom weist je nach dem Verfahren, die zu seiner Herstellung gedient haben, verschiedene chemische Eigenschaften auf. In

fein verteiltem, amorphen Zustande ist es außerordentlich wirksam, entzündet sich an der Luft und wird von allen Säuren heftig angegriffen. In dichtem Zustand widersteht es der Einwirkung der Salpetersäure und wird von Schwefelsäure nur in der Wärme angegriffen, dagegen löst Salzsäure es leicht auf. Seine Affinität zum Sauerstoff ist sehr groß, trotzdem ist das Gas bei gewöhnlicher Temperatur ohne Einfluß. Bei Weißglut entzündet sich Chrom in reinem Sauerstoff.

Es ist eines der Metalle, das am deutlichsten die Erscheinung der Passivität aufweist, nicht nur der Salpetersäure (vgl. 293), sondern auch der Salzsäure gegenüber. Ist es lange genug der Luft ausgesetzt, dann ist es bereits passiv. Längeres Verweilen unter Säuren bringt die Passivität zum Verschwinden, die wahrscheinlich durch die Bildung einer oberflächlichen Schicht von Chromoxyd verursacht wird. Ist das Chrom nicht rein, so geht die Auflösung in Salzsäure rhythmisch vor sich, d. h. die Geschwindigkeit der Reaktion nimmt erst zu, erreicht ein Maximum und fällt dann allmählich bis auf Null. Das Metall wird dann passiv, jedoch ist diese Passivität nur zeitweilig, und nach kürzerer oder längerer Zeit beginnt die Auflösung des Chroms mit denselben Änderungen der Geschwindigkeit.

Das Chrom bildet drei Hauptreihen von Verbindungen, die sich vom CrO (Chromoxydul), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Chromoxyd) und CrO<sub>3</sub> (Chromsäureanhydrid) ableiten. In der letzten Verbindungsart spielt das Chrom die Rolle eines Metalloids analog dem Schwefel.

603. Chromoxydulverbindungen erhält man, indem man Chrom in den entsprechenden Säuren auflöst oder Chromoxydverbindungen mit Zink reduziert, was aber unter Ausschluß der Luft geschehen muß. Die Chromoxydulsalze sind blau und besitzen außerordentlich reduzierende Eigenschaften. Chromion Cr<sup>2+</sup> besitzt ein derartiges Bestreben, in den Chromizustand Cr<sup>3+</sup> überzugehen, daß die Lösungen von Chromoxydulsalzen unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von basischen Chromisalzen langsam Wasser zersetzen.



Die Lösungen absorbieren den Sauerstoff so schnell, daß sie dazu dienen können, aus einem Gemisch die letzten Gasspuren zu entfernen.

Wasserfreies Chromchlorür CrCl<sub>2</sub>, das durch Auflösen von Chrom in gasförmiger Salzsäure entsteht, ist weiß; es liefert eine blaue Lösung. Behandelt man die Lösung eines Chromoxydulsalzes mit Natriumazetat, so erhält man einen roten Niederschlag von Chromoazetat, das einzige Salz, das man mit Luft in Berührung bringen darf. Man bewahrt es feucht auf; durch Zersetzung mit starken Säuren dient es zur Darstellung von Lösungen der anderen Chromoxydulsalze.

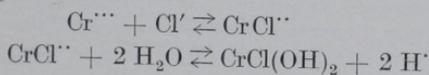
Chromoxydul ist unbekannt; das Hydroxyd Cr(OH)<sub>2</sub> ist ein gelber Niederschlag, der Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasserstoffentwicklung zersetzt.

604. Die Chromverbindungen leiten sich von einem dreiwertigen Cr<sup>3+</sup> ab und sind häufig mit den entsprechenden Aluminium-

verbindungen isomorph. Chromoxyd ist grün, die wasserfreien Verbindungen jedoch rosa. Sie lösen sich in kaltem Wasser unter Bildung violetter Hydratsalze auf. Das Chromium ist also violett.

Wie Aluminiumhydroxyd ist Chromhydroxyd eine sehr schwache Base; daher sind die Chromoxydsalze in Lösung stark hydrolysiert, besonders wenn sie einer schwachen Säure entstammen, und besitzen eine deutlich saure Reaktion. Die Lösungen der Chromoxydsalze weisen eine besondere Eigentümlichkeit auf. Erhitzt man sie über 50°, so werden sie grün und setzen bei dem Abkühlen keine Kristalle mehr ab. Dampft man sie zum Trocknen ein, so erhält man gleichfalls keine Kristalle, sondern eine gummiartige grüne Masse. Nach längerer oder kürzerer Zeit (manchmal sind dazu einige Monate nötig) geht die grüne Modifikation in die violette, kristallisierbare Form über. Lange glaubte man, daß es sich um eine einfache Hydrolyse unter Bildung basischer Salze und Säuren handelte; die Erscheinung ist jedoch verwickelter.

Es bilden sich positive, komplexe Ionen, die durch Verbindung des Chromiums mit mehreren negativen Ionen des salzbildenden Restes entstehen. Diese komplexen Ionen  $\text{CrX}^{\cdot\cdot}$  oder  $\text{CrX}_2^{\cdot}$  bilden grüne, gleichfalls hydrolysierbare Salze:



Erhitzt man eine Lösung von Chromchlorid, so beobachtet man, daß das Silberion nicht mehr als  $\frac{2}{3}$  des Chlors ausfällt; das eine der drei Chloratome ist also nicht mehr im Ionenzustand vorhanden. Allmählich und in der Kälte geht die umgekehrte Reaktion vor sich, die drei Chloratome gehen wieder in Ionen über. Dann enthält die Lösung nur noch das Ion  $\text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot}$ , das Chromisalz kann auskristallisieren.

Das Chromium bildet dank seiner geringen Elektroaffinität leicht komplexe Ionen.

Chromoxyd  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  kommt wie das Aluminiumoxyd (vgl. 564) in mehreren Modifikationen vor, die sich untereinander durch Farbe, Zustand (amorph oder kristallinisch) und Widerstandsfähigkeit gegen Säuren unterscheiden. Das dichte, bei hoher Temperatur dargestellte Chromoxyd wird von Säuren nicht angegriffen. Das kristallisierte Oxyd ist isomorph mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Es ist schön tiefgrün gefärbt; die amorphen Modifikationen gewöhnlich schmutzig graugrün. Man stellt Chromoxyd durch Reduktion oder Zersetzung des Chromsäureanhydrids  $\text{CrO}_3$  oder durch Glühen des Hydroxyds  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dar. Erhitzt man Ammoniumbichromat, so erhält man ein sehr voluminöses, leichtes, poröses Oxyd, das Gase auf der Oberfläche wie Platinschwamm verdichtet und als Kontaksubstanz verwendet werden kann, um die Verbindungen zwischen Gasen zu begünstigen.

Chromoxyd löst sich in geschmolzenen Silikaten auf und färbt sie grün.

Chromhydroxyd  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ist ein gelatinöser, grüner Niederschlag, der durch Einwirkung von Ammoniak auf ein Chromoxydsalz

entsteht, wobei ein Überschuß der Base zu vermeiden ist. Wie Aluminiumhydroxyd ist es eine schwache Base, kann sich aber auch wie eine Säure verhalten. Es löst sich in Ätznatron unter Bildung einer metallischen Verbindung  $\text{CrO—ONa}$ , des Natriumchromits, eines Salzes des unvollständigen Anhydrids  $\text{CrO—OH}$ . Jedoch ist die saure Funktion des Chromhydroxyds oder seiner Anhydride weniger deutlich als die des Aluminiumhydroxyds, und die Chromite hydrolysieren sich vollständig unter Rückbildung des Chromhydroxyds, das ausfällt:



Die Hydrolyse geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei  $100^\circ$  fast augenblicklich vor sich.

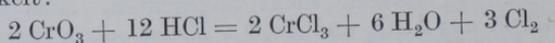
Das Chromhydroxyd kann auch eine kolloidale Lösung bilden; diese Modifikation besteht in den Lösungen der Chromisalze und vor allem der Salze schwacher Säuren ( $\text{CrFl}_3$ ). Wie  $\text{Al(OH)}_3$  bildet Chromhydroxyd Lacke mit den Farbstoffen, einige Chromsalze dienen als Beizen.

Man kennt mehrere Abkömmlinge des  $\text{Cr(OH)}_3$ , die durch teilweise Wasserabspaltung entstehen; das prachtvoll grüne Hydroxyd  $(\text{OH})_2\text{Cr—O—Cr(OH)}_2$  dient als Farbe (Guignets Grün);  $\text{Fe(CrO}_2)_2$ , das Eisenderivat des Hydroxyds  $\text{O = CrOH}$  ist der den Spinellen analoge Chromeisenstein.

Chromfluorid  $\text{CrFl}_3$  wird industriell hergestellt und dient als Beize.

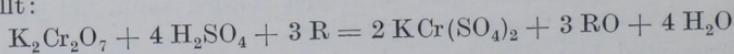
Chromchlorid  $\text{CrCl}_3$  wird in Form wasserfreier kristallinischer Schüppchen von rosa Farbe erhalten, wenn man eine Mischung von Chromoxyd und Kohle oder metallisches Chrom in einer Chloratmosphäre erhitzt. Seine Dampfdichte ist 79 ( $\text{H} = 1$ ) und entspricht der Formel  $\text{CrCl}_3$ . In reinem Wasser löst es sich nicht auf, jedoch geht die Auflösung in Gegenwart einer Spur von Chromoxydulsalz sehr schnell vor sich.

Das Hydratsalz  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  wird dargestellt, indem man Chromsäureanhydrid oder ein Bichromat in Salzsäure auflöst, wobei sich Chlor entwickelt:



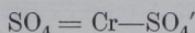
Man braucht Lösungen von Chromchlorid zum Gerben der Häute.

Chromisulfat  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  ist ein violettes Salz, das Alaune bilden kann. Der Alaun  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$  wird durch Reduktion von Kaliumbichromat in Gegenwart von Schwefelsäure dargestellt:



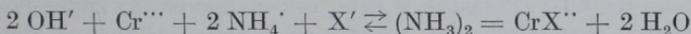
Er kristallisiert in großen, tiefblauen Oktaedern und wird in der Gerberei und Färberei verwendet. Auf  $110^\circ$  erhitzt, verwandelt er sich in ein wasserlösliches Salz  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ , dessen Lösung jedoch keine Eigenschaft des Chromions oder des Ions  $\text{SO}_4''$  aufweist.

Es hat sich ein komplexes negatives grünes Ion gebildet,

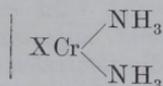


von dem man verschiedene Salze und sogar die entsprechende Säure hergestellt hat:  $\text{H}[\text{Cr}(\text{SO}_4)_2] \cdot 11 \text{H}_2\text{O}$ , die man durch Erhitzen von Chromisulfat mit einem Molekül Schwefelsäure erhalten kann. Andere ähnliche, jedoch kompliziertere Säuren erhält man durch Erhitzen des Sulfats mit 2—6 Molekülen Schwefelsäure. Ihre allgemeine Formel ist  $\text{H}_{2n}\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_{n+3}$ . Allmählich zerfallen sie in Chromionen,  $\text{SO}_4''$ -Ionen und H-Ionen. Alle ihre Salze sind in Wasser unlöslich.

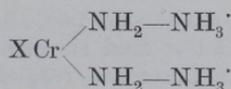
Chromhydroxyd löst sich in Ammoniak in Gegenwart von Ammoniumsalzen auf. Es entsteht ein komplexes Ion, in dem der salzbildende Rest des Ammoniumsalzes an das Chrom gebunden ist, wobei dieses gleichzeitig den Wasserstoff des Ammoniums durch seine anderen Valenzen ersetzt.



In Wirklichkeit ist der Vorgang oft noch komplizierter. Das Ammonium selbst ersetzt ein oder mehrere Male den Wasserstoff des Ions



und das komplexe Ion gestaltet sich folgendermaßen



Die so entstehenden komplexen Ionen besitzen also die allgemeine Formel  $\text{XCr}(\text{NH}_3)_n$ , ihre Salze die Formel  $\text{X}_3\text{Cr}(\text{NH}_3)_n$ . Von den drei Radikalen X sind jedoch nur zwei, bisweilen nur eines ionisierbar. Nach dem Wert von n wechselt die Farbe der Salze. Man kennt eine ganze Reihe von Verbindungen des Chromammoniums.

Wir werden etwas Ähnliches beim Studium der Kobaltammoniumverbindungen kennen lernen.

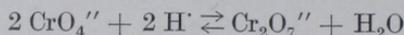
**605.** Chromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  konnte nicht isoliert werden, doch kennt man ihr Anhydrid, ihre Salze und ihr Säurechlorid. Die Chromate sind mit den Sulfaten isomorph.

Chromsäureanhydrid  $\text{CrO}_3$  stellt man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kaliumbichromat  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  dar. Man verwendet einen großen Überschuß von konzentrierter Schwefelsäure, in der Chromsäureanhydrid wenig löslich ist. So erhält man schöne, zerfließliche, purpurrote Nadeln, die gegen  $200^\circ$  schmelzen und sich bei  $250^\circ$  in  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$  zersetzen. Chromsäureanhydrid ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel und zerstört die meisten organischen Stoffe. Läßt man einen Tropfen Alkohol auf trockenes Chromsäureanhydrid fallen,

so entzündet er sich. Bei den Oxydationsvorgängen verlieren 2 Moleküle Chromsäureanhydrid 3 Atome Sauerstoff

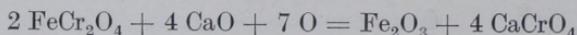


Chromsäureanhydrid ist in Wasser sehr löslich. Die orangefarbene Lösung verhält sich, als ob sie in der Hauptsache aus Dichromsäure bestünde. Die Umsetzung, die augenblicklich Pyroschwefelsäure und ihre Salze in Schwefelsäure oder saure Sulfate verwandelt und das Bestehen des Ions  $\text{S}_2\text{O}_7''$  (vgl. 244) unmöglich macht, tritt für die Dichromsäure nicht ein. Im Gegenteil wird das Ion  $\text{CrO}_4''$  augenblicklich durch das H'-Ion unter Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -Ionen reduziert.



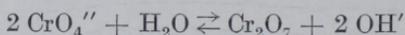
Die Reaktion ist reversibel, der Anteil an  $\text{CrO}_4''$ -Ionen jedoch immer gering, obwohl man sie nachweisen kann.

Wenn die Chromsäure  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  unbekannt ist, so kennt man doch ihre Salze. Man stellt das neutrale Kaliumchromat durch Erhitzen von Chromeisenstein mit Kalk an der Luft dar.



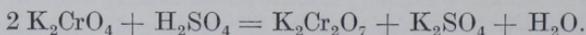
Das lösliche Calciumchromat wird in Wasser aufgenommen und der Lösung ein Alkalikarbonat zugesetzt, das kohlen-sauren Kalk ausfällt. So gewinnt man die neutralen Chromate des Kaliums und Natrium, die im Wasser sehr löslich und deshalb schwer zu reinigen sind.

Die neutralen Chromate sind fast alle in festem Zustand gelb, chromsaures Silber rot. Gelöst sind sie gelb (Farbe des Ions  $\text{CrO}_4''$ ). Die Lösungen der löslichen Chromate reagieren infolge der Hydrolyse des Ions  $\text{CrO}_4''$  durch die H'-Ionen des Wassers alkalisch.



Die neutralen Chromate des Baryums, Bleis und Silbers sind unlöslich in Wasser, aber löslich in Säuren, da Chromsäure eine schwache Säure ist. Bleichromat dient als Farbe (Chromgelb).

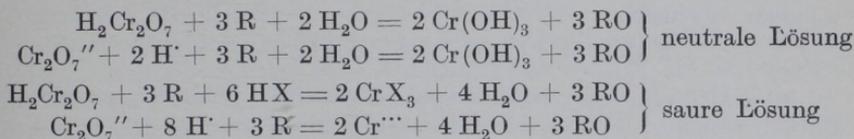
606. Behandelt man die neutralen Kalium- oder Natriumchromate mit einem halben Molekül Schwefelsäure, so führt man sie in Bichromate über:



Kaliumbichromat ist recht wenig löslich und kann leicht durch Kristallisation gereinigt werden. Es kristallisiert in großen, orange-farbenen Prismen. Es ist die wichtigste Chromverbindung. Natriumbichromat ist sehr löslich und hygroskopisch, daher auch schwieriger zu reinigen. Beide Salze werden industriell in großen Mengen hergestellt und dienen als Oxydationsmittel.

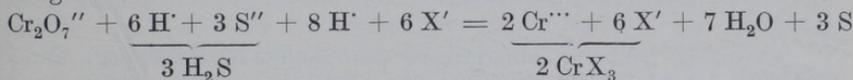
Dichromsäure (Chromsäure der technischen Sprache) oder, was auf dasselbe herauskommt, ein Gemisch von Schwefelsäure und Dichromat bildet in der Tat eines der energischsten Oxydationsmittel,

die man besitzt. Es gibt drei Sauerstoffatome an reduzierende Stoffe ab und geht in Chromhydroxyd über. Ist Säure zugegen, so löst dieses sich zu einem Chromisalz auf.



Gewöhnlich arbeitet man in stark saurer Lösung.

Chromsäure oxydiert Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung:



Die Bichromate sind löslich. Behandelt man jedoch eine Lösung von Bichromat mit einem löslichen Baryumsalz, so erhält man einen Niederschlag von neutralem Baryumchromat, was beweist, daß die Lösung  $\text{CrO}_4''$ -Ionen enthält.

607. Behandelt man Gelatine mit einer Lösung von Bichromat, so wird sie nach der Belichtung wasserunlöslich.

Die Belichtung verursacht eine Reduktion des Bichromats durch die Gelatine, wobei sich Chromoxyd bildet; dieses verbindet sich mit der Gelatine, indem es sie gerbt. Diese Eigenschaft wird in der Photographie verwendet.

608. Die Bichromate sind Verbindungen von einem Molekül Chromsäureanhydrid mit neutralen Chromaten:  $\text{K}_2\text{CrO}_4 \cdot \text{CrO}_3$ . Man kennt Salze, die sich von noch komplexeren Säuren ableiten, die der Trischwefelsäure analog sind (vgl. 244).

Das Chlorid der Chromsäure oder Chromylechlorid  $\text{Cl}_2\text{CrO}_2$  wird durch Destillation eines Gemisches von Natriumchlorid und Kaliumbichromat mit konzentrierter Schwefelsäure hergestellt. Es ist eine rote, bei  $117^\circ$  siedende Flüssigkeit, die durch Wasser leicht zersetzt wird. In der organischen Chemie wird es als Oxydationsmittel verwendet.

Das Chlorid  $\text{ClCrO}_3\text{H}$  oder die Chlorochromsäure, das Analogon von  $\text{ClSO}_3\text{H}$  ist unbekannt; man hat jedoch die Salze darstellen können, was für die Salze der Säure  $\text{ClSO}_3\text{H}$  nicht gelungen ist.

Man wiegt die Chromoxydsalze als Chromoxyd, die Chromate als chromsaurer Blei. 100 Teile  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  entsprechen 68,4 Teilen Cr; 100 Teile  $\text{PbCrO}_4$  31 Teilen  $\text{CrO}_3$ .

Chrom wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

## Molybdän Mo.

Atomgewicht 96.

609. Das Molybdän kommt hauptsächlich als Molybdänglanz  $\text{MoS}_2$  vor. Man röstet die Schwefelverbindung und bekommt so Molybdän-