

Elemente der VI. Nebengruppe (Chrom, Molybdän, Wolfram)

Zur VI. Nebengruppe gehören die Schwermetalle Chrom, Molybdän und Wolfram, deren niedere Oxydationsstufen Basennatur zeigen, während die Oxide der höchsten Oxydationsstufe, MeO_3 , als Säureanhydrid wirken und Salze liefern, die besonders beim Chrom mehrfach mit den Sulfaten übereinstimmen. Doch herrscht die Neigung zur Bildung von Polysäuren, besonders bei Molybdän und Wolfram, entschieden vor. Wieder nimmt, wie in der IV. und V. Nebengruppe, die Beständigkeit der höchsten Oxydationsstufe – hier $+6$ – mit steigendem Atomgewicht zu.

Chrom, Cr

Atomgewicht	51,996
Schmelzpunkt	1890 °C
Siedepunkt	2480 °C
Dichte	7,2 g/cm ³

Vorkommen

Abgesehen von Chromgranat, Chromturmalin und Rotbleierz, findet sich Chrom in einigen Mineralen der Spinellgruppe, wie im Chromspinell und besonders im *Chrom-eisenerz*, (*Chromit*), FeCr_2O_4 . Es ist das Ausgangsmaterial für alle Chromverbindungen, kristallisiert kubisch und bildet unregelmäßig gestaltete, zuweilen linsenförmige Ausscheidungen in Olivingesteinen oder den aus ihnen hervorgegangenen Serpentin. Durch vollkommene Zerstörung des Muttergesteins entstehen die aus angereichertem Chrom-eisenerz bestehenden Chromeisenlager. Solche Lager werden in den UdSSR, der Türkei, Südrhodesien, der Südafrikanischen Union, auf den Philippinen, in Neucaledonien, Jugoslawien, Griechenland und Kuba ausgebeutet. Die Weltproduktion an Chromeisenstein betrug 1957 etwa $4,6 \cdot 10^6$ t.

Darstellung und Verwendung von Chrom und Chromverbindungen

Die Gewinnung von Chrom gelingt nicht durch Reduktion des Oxids mit Kohle, weil bei der erforderlichen hohen Temperatur nur Carbide, wie Cr_3C_2 , Cr_7C_3 und Cr_{23}C_6 entstehen. Mit sehr sorgfältig getrocknetem Wasserstoff läßt sich Chrom(III)-oxid schon bei 1000 °C zum Metall reduzieren (G. GRUBE). Bei der Elektrolyse von Chromchloridlösungen an Quecksilberkathoden entsteht ein weiches, glänzendes Chromamalgam, aus dem im Vakuum das Quecksilber abdestilliert wird, wobei Chrom zurückbleibt. Auch aus wäßriger Lösung von Chrom(III)sulfat und Chromsäure erhält man bei hoher Stromdichte kathodisch wasserstoffhaltiges Chrom, das durch Erhitzen im Vakuum vom Wasserstoff befreit werden kann.

Am einfachsten reduziert man Chrom(III)-oxid aluminothermisch. In den Schlacken, die bei diesem Verfahren anfallen, findet man gelegentlich dunkelrote Rubinkriställchen.

Sehr viel größere Bedeutung als die Gewinnung von reinem Chrom hat die Darstellung von *Ferrochrom*. Dazu wird Chromeisenstein mit Kohle im elektrischen Ofen reduziert.

Das Ferrochrom mit etwa 60 % Cr wird durch „Frischen“ mit Chromerz, oft unter Zugabe von Silicium, im Elektrohochofen mit basischem Futter von seinem Kohlenstoffgehalt befreit und dient zur Herstellung von Stahllegierungen.

Zur Herstellung von Chromverbindungen wird das Chromerz durch Schmelzen mit Soda an der Luft oder durch Aufschluß mit Kaliumhydroxid und Luft zu Alkalichromaten oxydiert.

Chromverbindungen finden ausgedehnte Verwendung in Form der Chromate als Oxydationsmittel und zur Bereitung der Metallchromate, die als Chromfarben (der Name Chrom kommt vom griechischen Wort $\chi\rho\omega\mu\alpha \triangleq$ Farbe) gebraucht werden sowie in Form der Chrom(III)-salze in der Lederindustrie und für grüne Farbpigmente (siehe S. 630).

Chrom wird ferner für korrosionsbeständige Überzüge für Stahl verwendet. Bei der elektrolytischen Verchromung scheidet man das Chrom meist auf einer Zwischenschicht von Cadmium, Nickel oder Kupfer ab.

Eigenschaften

Chrom ist ein silberweißes, glänzendes, sehr hartes Metall, das Glas ritzt und sich an der Luft sowie auch unter Wasser nicht oxydiert. Diese große Härte des metallischen Chroms ist auf die Anwesenheit von Wasserstoff oder geringer Mengen von Oxiden im Metall zurückzuführen. Das reinste, im Wasserstoffstrom bei 1600 °C ausgeglühte Metall ist zäh und duktil. Chrom kristallisiert ebenso wie Molybdän und Wolfram im kubisch innenzentrierten Gitter. Die bei der Elektrolyse erhältliche hexagonale Form ist kein reines Chrom, sondern enthält Wasserstoff. Gegen Salpetersäure und als Anode in verdünnter Schwefelsäure wird das Chrom passiv, indem es sich mit einer nur wenige Moleküle dicken, aber dichten Oxidhaut bedeckt.

Stellt man 2 Chrombleche als Anode und Kathode in 10%iger Schwefelsäure einander gegenüber, so löst sich an der Anode rotgelbe Chromsäure, an der Kathode unter Wasserstoffentwicklung grünes Chrom(III)-salz auf. Bringt man danach beide Stücke in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, so löst sich das kathodisch beeinflusste Chrom weiterhin unter Wasserstoffentwicklung zu Chrom(III)-salz, das anodisch behandelte dagegen bleibt indifferent wie ein Edelmetall. Berührt man aber das letztere unter der Flüssigkeit mit einem Zinkstab, so daß am Chrom Wasserstoff frei wird, so ist die Passivität beseitigt, und nun löst sich auch dieses Stück in der verdünnten Säure. Umgekehrt wird das kathodisch aktivierte Chrom passiv, wenn man es als Anode schaltet oder mit rauchender Salpetersäure kurze Zeit behandelt.

Oft findet man, daß an ein und demselben Stück des Metalls aktive und passive Schichten abwechseln, so daß verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure rhythmisch, d. h. abwechselnd schneller und langsamer, mit deutlichen Ruhepausen auflösen.

Chromverbindungen

Chrom kann in den Oxydationsstufen +1...+6 auftreten. Am beständigsten sind die Chrom(III)-verbindungen, die manche Übereinstimmung mit den Aluminiumverbindungen zeigen. Zahlreich sind die z. T. sehr beständigen Chrom(III)-komplexe. Durch Oxydation gehen die Chrom(III)-verbindungen in die Chromate(VI) über. Die Chrom(II)-verbindungen sind wenig beständig und wirken stark reduzierend. Die Verbindungen der Oxydationsstufen +1, +4 und +5 sind in Lösung unbeständig.