

In den niederen Oxydations- und Chlorationsstufen wird die Uebereinstimmung der Schwefelgruppe und Chromgruppe noch geringer, sobald man Substanzen von typisch ähnlicher Zusammensetzung vergleicht. Die tieferen Oxyde des Chroms bilden dagegen Salze, welche grosse Aehnlichkeit mit denjenigen des Mangans, Eisens und Aluminiums aufweisen. Für Molybdän und Wolfram kennt man die entsprechenden Salze mit Oxysäuren nicht; diese beiden Elemente erscheinen vorzugsweise sechswerthig.

Von allen bekannten Elementen besitzt Uran das höchste Atomgewicht; neben Thorium einziger Repräsentant einer sonst noch völlig unbekannten Periode weist es in mehrfacher Hinsicht ganz eigenthümliche Verbindungsverhältnisse auf; insbesondere hat man ein freilich sehr unbeständiges Urantetroxyd UO_4 .

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Atomvolum
Chrom	52.14	6.8	oberhalb 2000°	7.7
Molybdän . .	96.03	9.1	sehr hoch	10.5
Wolfram . . .	184.1	19.13	sehr hoch	9.6
Uran	239.4	18.7	ca. 1500	12.8

46. Chrom.

$\text{Cr} = 52.14$.

Das Chrom tritt nur in Verbindungen auf und wurde 1797 von Vauquelin in einem sibirischen Mineral, dem Rothbleierz, CrO_4Pb , entdeckt; seinen Namen erhielt es von der starken Färbung seiner Verbindungen ($\chi\rho\omega\mu\alpha$ die Farbe). Ausser dem Metalle selbst beobachtete der genannte Chemiker noch die Existenz des grünen Chromoxyds Cr_2O_3 und der Chromsäure CrO_3 und wies bald darauf das Chrom als färbende Substanz im Smaragd und im Spinell nach. Im Chrom-eisenstein, $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Fe}$, dem Hauptausgangsmaterial für die übrigen Verbindungen des Chroms, wurde das Element bereits 1799 wahrgenommen. Obwohl das Chrom noch in manchen Eisenerzen, und spurenweise im Serpentin, in Glimmern und Chloriten, die grüne Färbung besitzen, vorkommt, gehört es doch zu den in der Natur weniger verbreiteten Grundstoffen.

Das Metall kann man in verschiedenartiger Weise, obwohl nicht ganz leicht, darstellen. Aus Chromchlorid, Cr_2Cl_6 , erhält man Chrom, wenn man bei Rothglut in einem Wasserstoffstrome Natriumdampf über ersteres leitet. Ferner bekommt man Chrom dadurch, dass man ein Gemenge von 1 Thl. violetterm Chromchlorid und 2 Thln. geschmolzenem Chlorkalium-Chlornatrium in einen hessischen Tiegel fest eindrückt, mit 2 Thln. Zink und schliesslich mit einer stärkeren Lage von Chlorkalium überschichtet und das Ganze so zum Glühen erhitzt, dass möglichst wenig vom Zink verbrennt; dem

entstandenen Metall entzieht man das Zink mit verdünnter Salpetersäure, wobei das Chrom in hellen kleinen Rhomboëdern zurückbleibt. Aus Chromoxyd, Cr_2O_3 , erhält man es durch sehr starkes Glühen mit Kohle. Im elektrischen Schmelzofen bekommt man durch Reduction von Chromoxyd mittels Kohle ein kohlehaltiges Rohchrom, das man zur Reinigung im Voltabogen umschmilzt. Elektrolyse von Chromalkalichlorid, mit technischem Chrom als Anode, wurde vorgeschlagen.

Das **Chrom** bildet ein glänzendes, hellgraues Krystallpulver oder nahezu weisse, kleine Rhomboëder vom specif. Gew. 6.8; es schmilzt erst im elektrischen Ofen und erstarrt dann zu einer glänzenden, stahlgrauen, politurfähigen Masse. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt Chrom sich nur langsam, in Sauerstoff verbrennt es mit hellem Licht; durch Eintragen in schmelzendes Kaliumchlorat oder in Salpeter erhält man chromsaures Kali, CrO_4K_2 . Alkalien lösen es leicht bei Gegenwart von Kaliumchlorat oder Salpeter. Durch Salpetersäure wird es nicht angegriffen. In erwärmter verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sich das Chrom rasch unter Wasserstoffbildung auf; beim Erhitzen in Chlorgas gibt es violettes Chromchlorid.

Ein Zusatz von Chrom macht Metalle und Metalllegirungen erheblich widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen und gegen die meisten chemischen Agentien; Chromlegirungen werden daher zur Herstellung von Geräthen und Apparaten neuerdings häufiger benutzt.

Sauerstoffverbindungen des Chroms.

Chromoxydul, CrO , ist wasserfrei nicht bekannt; Chromoxydulhydrat, CrO_2H_2 , erhält man aus sauerstofffreien Chromchlorurlösungen durch Zusatz von Kalilauge als gelben Niederschlag, der bei Luftabschluss getrocknet und erhitzt unter Entbindung von Wasser und Wasserstoff in das Sesquioxyd übergeht ($2\text{CrO}_2\text{H}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$).

Chromoxyd, Chromsesquioxyd, Cr_2O_3 , bildet sich beim Glühen der verschiedenen Oxydationsstufen des Chroms, beispielsweise aus Trioxyd: $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$, sowie aus Chromoxydhydrat; ferner aus chromsauren Salzen mit flüchtiger Basis oder auch aus solchen mit fixen Alkalien nach Schwefelzusatz. Das amorphe, grüne Oxyd erstarrt, im Gebläsefeuer geschmolzen, zu einer grünscharzen, metallglänzenden und sehr harten Krystallmasse; in dunklen hexagonalen Kryställchen vom spec. Gew. 5.61 erhält man es beim Durchleiten der Dämpfe von Chromoxychlorid durch eine glühende Röhre. Das amorphe Chromoxyd löst sich leicht in Säuren, während das stark gegläutete darin fast ganz unlöslich ist, und erst durch längeres Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure oder Zusammenschmelzen mit saurem Kaliumsulfat aufgeschlossen wird. Silicate, sowohl natürliche (s. o.) als auch die künstlichen Glasflüsse, werden durch Chromoxyd schön grün gefärbt. Chromoxydhydrat $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{H}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$: ist die Zusammensetzung des hellblauen Niederschlags, der durch Ammoniak in alkalifreien Chromoxydsalzlösungen entsteht, nach dem Trocknen über Schwefelsäure. Derselbe geht im Vacuum fast ganz in $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{H}_6$ über, und beim Erwärmen in einem Wasserstoffstrom auf 220° in $\text{Cr}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$; beim stärkeren Erhitzen bildet sich unter plötzlichem Erglühen in Säuren schwer lösliches Chromoxyd Cr_2O_3 .

Eine früher für Bedrucken von Papier und Stoffen sehr viel benutzte Farbe ist „Guignet's Grün,“ ein kleine Mengen Borsäure enthaltendes Chromoxydhydrat $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (durch Erhitzen von Kaliumdichromat und Borsäure, sowie nachheriges Auslaugen dargestellt). Das durch fixe Alkalien gefällte Chromoxydhydrat, sowie der beim Kochen der alkalischen Lösung ausgeschiedene Niederschlag enthalten chemisch gebundenes Alkali, welches mit Wasser nicht ausgewaschen werden kann. Ueberhaupt verhält sich das Chromoxyd Basen gegenüber wie ein schwaches Säureanhydrid und bildet die Chromite; ein solches ist das Chromoxyduloxyd, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CrO}$, welches durch Elektrolyse von chromchloridhaltigem Chromchlorür bei geringer Stromdichtigkeit ausfällt. Ein derartiges Chromit ist auch der Chromeisenstein, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$ (s. u.). Zahlreich und gut charakterisirt sind ausserdem die Chromoxydsalze, die häufig sowohl wasserhaltig und krystallisirbar, wie auch wasserfrei und dann nicht löslich auftreten (s. u. CrCl_3 , $\text{Cr}_2[\text{SO}_4]_3$).

Chromsäureanhydrid, Chromtrioxyd, CrO_3 . Durch Schmelzen von Chromoxyd mit Alkalien an der Luft, oder in Gegenwart von Kaliumchlorat oder Salpeter resultirt eine gelbe, wasserlösliche Schmelze, die chromsaures Alkali enthält, z. B. CrO_4K_2 ; die gelbe Lösung wird durch Ansäuren roth und enthält dann sogenanntes saures chromsaures Kali oder Kaliumbichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ($2\text{CrO}_4\text{K}_2 + 2\text{H} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$); versetzt man eine kalt gesättigte Lösung dieses Salzes (s. u.) mit dem anderthalbfachen Volum reiner concentrirter Schwefelsäure, so scheidet sich beim Erkalten der heiss gewordenen Mischung Chromtrioxyd in rothen Prismen aus, die man durch Absaugen und Aufstreichen auf poröse Platten sowie Digeriren mit sehr starker Salpetersäure von der Mutterlauge befreit.

Die scharlachrothen rhombischen Krystalle des Chromsäureanhydrids schmelzen unzersetzt bei 190° und gehen bei ca. 250° unter Sauerstoffabgabe in das Oxyd Cr_2O_3 über. Beim starken Abkühlen der bei 100° gesättigten wässrigen Lösung des Anhydrids scheidet sich Chromsäure, CrO_4H_2 , in rothen zerfliesslichen Kryställchen aus. Die wässrige Lösung des Chromtrioxyds wird wegen der Leichtigkeit, womit das Trioxyd Sauerstoff an alle oxydirbaren Körper abgibt, besonders beim Arbeiten mit organischen Substanzen, häufig zu Oxydationen verwendet; dazu benutzt man vielfach auch eine Oxydationsmischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure, die sog. Chromsäuremischung, durch deren Reduction dann immer, neben dem Oxydationsproduct, Chromalaun (s. u.) entsteht:

$$\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 4\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{C}_3\text{H}_6\text{O} \text{ (Aceton)} = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \\ + \text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2 + \text{CH}_2\text{O}_2.$$

Beim Uebergiessen mit absolutem Alkohol geht Chromsäureanhydrid unter Verpuffung in grünes Chromoxyd über; in absolutem Aether löst es sich dagegen unzersetzt. Beim Erwärmen mit conc. Schwefelsäure geht CrO_3 unter Sauerstoffentwicklung in Chromisulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ über, mit Salzsäure unter Chlorabgabe in Chromichlorid Cr_2Cl_6 . Durch theilweise Reduction der Chromsäure erhält man als braune Pulver mehrere nur wenig untersuchte Oxyde, die scharf getrocknet annähernd die Formel (CrO_2) haben und die man Chromsuperoxyde nennt. Man kann

dieselben indessen als Chromoxydsalze der Chromsäure, $\text{CrO}_3 \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ etc. auffassen, da sie beim Erwärmen mit Alkalien in die beiden genannten Componenten zerfallen und sich durch Vermischen von Kaliumchromat mit Chromoxydsalzlösungen etc. darstellen lassen.

Halogenverbindungen des Chroms.

Chromchlorür, CrCl_2 , entsteht durch Erhitzen von Chrom in einem Chlorwasserstoffstrome, oder durch Erwärmen von Chromchlorid, Cr_2Cl_6 , in Wasserstoffgas, solange noch Chlorwasserstoff entweicht. Glänzende weisse Krystallmasse, deren blaue Lösung in Wasser den Sauerstoff mit sehr grosser Energie aufnimmt (Absorptionsmittel für dieses Gas); dieselbe färbt sich daher an der Luft grün unter Sauerstoffaufnahme und ist ein ungemein starkes Reductionsmittel.

Chromchlorid, Cr_2Cl_6 oder CrCl_3 . Bildet sich beim Erhitzen des Chroms in einem Chlorstrome und wird dargestellt, indem man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in trockenem Chlorgas stark glüht. Violette Blättchen, die sich in einer Chloratmosphäre bei Gluthitze sublimiren lassen, beim Glühen an der Luft aber unter Chlorabgabe in Chromoxyd übergehen. Bei etwa 1200° entspricht die Dampfdichte der Formel CrCl_3 . In Wasser ist es als reines Präparat nur bei sehr lange anhaltendem Kochen löslich, rasch jedoch, wenn man Spuren von Chromchlorür zufügt. Eine solche grüne wässrige Lösung erhält man auch direct durch Auflösen von Chromoxydhydrat in Salzsäure; dieselbe scheidet beim langsamen Verdunsten zerfliessliche grüne Krystalle, $\text{Cr}_2\text{Cl}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, ab. Das wasserfreie Chlorid lässt sich aus denselben jedoch nur durch Trocknen im Chlor- oder Salzsäurestrom gewinnen, da beim Trocknen oder Eindampfen an der Luft bei 100° zunächst Oxychloride entstehen, die bei erhöhter Temperatur ganz in Chromoxyd übergehen.

Die entsprechenden Chromverbindungen mit Br, J und Fl sind nur wenig bekannt.

Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2 , entsteht beim Erwärmen von Alkalichromaten mit Kochsalz und (schwach rauchender) Schwefelsäure z. B. $\text{CrO}_4\text{K}_2 + 2\text{NaCl} + 4\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{SO}_4\text{KH} + 2\text{SO}_4\text{NaH} + 2\text{H}_2\text{O}$. Es bildet eine leicht bewegliche dunkelrothe Flüssigkeit vom specif. Gew. 1.96 bei 0° und dem Siedep. 117° . An der feuchten Luft raucht das Chromoxychlorid stark, da es sich mit Wasser rasch zersetzt ($\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3 + 2\text{ClH}$). Die Chlorechromsäure, $\text{CrO}_3(\text{OH})\text{Cl}$, ist nur in ihren Salzen bekannt; das Kaliumchlorochromat, CrO_3ClK , entsteht beim gelinden Erwärmen von 3 Theilen Kaliumbichromat mit 4 Theilen concentrirter Salzsäure und bildet grosse rothe Krystalle, die durch Wasser in Kaliumbichromat und Salzsäure zerlegt werden. Chromoxyfluorid, CrO_2F_2 , ist eine rothe Flüssigkeit und gibt rothe Dämpfe.

Chromoxydsalze.

Dieselben sind äusserst oxydirbar (vgl. CrCl_2) und nur wenig bekannt.

Schwefelsaures Chromoxydul, $\text{CrSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen von Chrom in Schwefelsäure; blaue Krystalle, isomorph mit Eisenvitriol. Gibt mit Kaliumsulfat ein Doppelsalz $\text{CrSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Chromoxydsalze; Chromite.

Schwefelsaures Chromoxyd, Chromisulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Gleiche Theile des bei 100° getrockneten Chromoxydhydrats und concentrirter Schwefelsäure geben eine grüne Flüssigkeit, die beim längeren Stehen violett wird und eine blaugrüne Krystallmasse von Chromsulfat abscheidet. Löst man letzteres in Wasser und setzt Alkohol bis zur beginnenden Trübung zu, so scheiden sich allmählich blauviolette octaedrische Krystalle, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, aus. Die wässrige Lösung derselben wird beim Kochen grün, indem eine hydrolytische Spaltung eintritt, worauf durch Alkohol nichts mehr gefällt wird; das fällbare violette, neutrale Salz bildet sich erst wieder beim längeren Stehen einer solchen Lösung. Das in einem Kohlendioxidstrome bei höherer Temperatur scharf getrocknete, wasserfreie Sulfat bildet eine blassrothe, in Wasser und Säuren unlösliche Masse. Auch saure und basische Chromisulfate sind bekannt.

Mit den Alkalisulfaten vereinigt sich das Chromsulfat zu Doppelsalzen, den sogenannten Chromalaunen (vgl. S. 297 f.). Kaliumchromsulfat oder Chromalaun, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$, wird am bequemsten dargestellt, indem man eine mit Schwefelsäure vermischte Lösung von Kaliumbichromat durch Erwärmen mit Alkohol oder Einleiten von Schwefeldioxyd reducirt. Der Chromalaun bildet grosse Octaeder, die im auffallenden Lichte grünschwarz, im durchfallenden dunkelroth erscheinen; zu seiner Lösung braucht er 6–7 Theile Wasser; die wässrige Lösung des Chromalauns erleidet beim Aufkochen eine länger andauernde Veränderung, ähnlich derjenigen des Chromsulfats.

Da Chromoxyd eine schwache Base ist, sind Salze mit schwachen Säuren, wie CO_2 und SO_2 , nicht durch Doppelzersetzung erhältlich.

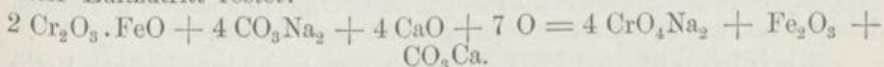
Wie die Thonerde zeigt auch das Chromoxyd starken Basen gegenüber das Verhalten eines Säureanhydrids; hierdurch erklärt sich das Verhalten von Chromoxydsalzlösungen gegenüber Alkalien, welche das zunächst ausgefällte Chromoxydhydrat wieder auflösen, indem Chromoxydnatron oder Natriumchromit, $\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Na}_2$, gebildet wird. Das wichtigste Chromit ist der **Chromeisenstein**, $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{Fe}$, welcher sich in braunschwarzen Reguläroctaedern oder in derben Massen vorfindet, meist auf Serpentin. Türkischer Chromeisenstein wird als Hauptausgangsmaterial zur Darstellung von Chrompräparaten benutzt. Aus demselben Mineral gewinnt man im Hochofen das Ferrochrom, eine Legirung von Chrom und Eisen, die zur Chromstahlbereitung dient.

Chromsaure Salze oder Chromate.

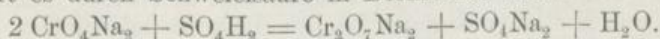
Die aus dem Chromtrioxyd durch Wasseraufnahme entstehende Chromsäure, CrO_4H_2 , ist der Schwefelsäure, SO_4H_2 , durchaus analog und bildet die mit den Sulfaten isomorphen neutralen Chromate. Die sogenannten Bichromate entsprechen dagegen in ihrer Constitution den Bisulfaten nicht, sondern leiten sich von einer der Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, entsprechenden Pyrochromsäure, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$, ab. Man kennt ausserdem Chromate, welche als Salze von Polychromsäuren, beispielsweise

einer Trichromsäure, $\text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{H}_2$, aufzufassen sind. Als allgemeine Formeln hat man: $\text{MO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OM}$, $\text{MO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OM}$, $\text{MO} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OM}$, u. s. w. Aus den neutralen Chromaten entstehen die Polychromate bei Einwirkung von Säuren und letztere gehen umgekehrt mit Alkalien wieder in die ersteren über. Die neutralen Chromate sind meistens blassgelb, die Polychromate orange bis roth gefärbt. Glutbeständig erweisen sich nur die neutralen Alkalisalze, während die anderen Chromate beim Glühen Sauerstoff entwickeln, indem die Chromsäure in Chromoxyd übergeht. Diese letztere Umwandlung findet leicht durch die verschiedensten oxydirbaren Stoffe statt, während umgekehrt das Chromoxyd durch Oxydation in Gegenwart von Alkalien die chromsauren Salze liefert.

Natriumchromat, $\text{CrO}_4\text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, krystallisirt unter 0° in zerfliesslichen, gelben, mit Glaubersalz isomorphen Säulen; oberhalb 30° wasserfrei. Es wird fabrikmässig aus Chromeisenstein dargestellt, indem man denselben feingepulvert mit Soda und Kalk in Flammöfen unter Luftzutritt röstet:

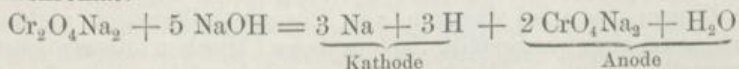


Man laugt das Natriumchromat aus der Schmelze mit Wasser aus und führt es durch Schwefelsäure in Dichromat über:

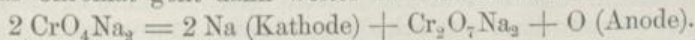


Hierbei fällt zuerst in der Wärme das schwerlösliche wasserfreie Natriumbichromat aus, und nach genügendem Eindampfen krystallisirt Natriumbichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, in rothen Krystallen, welche das Ausgangsmaterial für alle Chrompräparate sind; eventuell verarbeitet man das Salz schon vor seiner Ausscheidung auf Kaliumbichromat.

Natriumchromit $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ (aus Chromeisenstein) lässt sich auch auf elektrolytischem Wege in Natriumbichromat überführen. Hierzu gibt man die Lösung von Chromoxydhydrat in überschüssiger Natronlauge in eine als Anodenraum dienende Thonzelle, die in Wasser eingestellt wird. Durch elektrolytische Oxydation erhält man zunächst Natriumchromat:



Das Chromat geht dann weiter in Bichromat über:



Chromate erhält man auch durch Elektrolyse von Alkalilauge mit Chrom oder Ferrochrom als Anode (die gelöst wird).

Kaliumbichromat, rothes chromsaures Kali, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$. Das Kaliumbichromat wird im Grossen aus Natriumbichromat durch Erhitzen mit der äquivalenten Menge Chlorkalium in concentrirter Lösung dargestellt, wobei in der Hitze Chlornatrium ausfällt, worauf die geklärte Mutterlauge beim Erkalten Kaliumbichromat auskrystallisiren lässt. Dieses Salz kann man dann durch Umkrystallisiren aus Wasser leicht völlig rein erhalten, da es sich bei 100° im gleichen, bei Zimmertemperatur dagegen erst im zehnfachen Gewichte Wasser löst. Es bildet

grosse, orangerothe tricline Krystalle, die bei Rothglut zu einer hellen, rothen Flüssigkeit schmelzen und sich erst bei Weissglut zersetzen ($2 \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 = 2 \text{CrO}_4\text{K}_2 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{O}$); beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure gibt das Kaliumbichromat Chromalaun, indem reiner Sauerstoff entweicht. Seine stark oxydirenden Eigenschaften machen es zu einem heftigen Gift; man benutzt es häufig als Reagenz, sowie auch in der Färberei; Verwendung in der Photographie findet es, weil eine Mischung von Gelatine und Kaliumbichromat durch Belichtung dunkel und unlöslich in Wasser wird. Das neutrale gelbe Kaliumchromat, CrO_4K_2 , entsteht, wenn man die Lösung des Bichromats genau mit Pottasche neutralisirt und zur Krystallisation eindampft. Es bildet gelbe rhombische Pyramiden, die sich schon in der Kälte im doppelten Gewichte Wasser lösen, und isomorph mit Kaliumsulfat sind.

Baryumchromat, CrO_4Ba , wird durch Alkalichromate aus Barytlösungen als citronengelbes, in Wasser und Ammoniak unlösliches, in verdünnten Säuren lösliches Pulver ausgefällt; das Calciumchromat, CrO_4Ca , sowie das Strontiumchromat, CrO_4Sr , sind schwer in reinem, dagegen leichter in chromsäurehaltigem Wasser löslich.

Bleichromat, CrO_4Pb , findet sich mineralisch als monoclines Rothbleierz und fällt aus Bleisalzlösungen mit neutralem oder saurem Kaliumchromat als orangegelbes Pulver, welches sich in Wasser nicht, in Salpetersäure und Kalilauge dagegen leicht auflöst. Beim Erhitzen schmilzt es zunächst unzersetzt, gibt jedoch bei sehr hoher Temperatur Sauerstoff ab; letzteres thut es weit leichter, falls brennbare Substanzen zugegen sind und findet daher in der Elementaranalyse Verwendung, besonders wenn die zu analysirende Substanz schwefel- oder chlorhaltig ist. Unter der Bezeichnung „Chromgelb“ findet das Bleichromat als Malerfarbe Verwendung. Das Chromgelb geht bei der Behandlung mit Natronlauge in ein basisches Bleichromat, CrO_5Pb_2 , das „Chromroth“, über.

Silberchromat, CrO_4Ag_2 , rothbrauner, krystallinischer Niederschlag.

Chromsulfid, Cr_2S_3 , bildet sich in Form grauschwarzer, metallglänzender Krystalle u. a. durch Vereinigung von Chrom und Schwefel in der Wärme; es wird dagegen aus Chromoxydlösungen nicht durch Schwefelammonium ausgefällt, indem beim Mischen dieser Lösungen Chromoxydhydrat unter Freiwerden von Schwefelwasserstoff entsteht. Beim Glühen in einem Wasserstoffstrom geht es in Chromsulfür, CrS , über, welches dann ein schwarzes, durch Säuren schwer angreifbares Pulver ist.

Chromsilicid, Cr_2Si , lässt sich durch Erhitzen von pulverförmigem Eisen und Silicium im Wasserstoffstrom herstellen. Harte Legirung.

Charakteristisch für die Chromverbindungen ist die grüne Farbe, welche das Chromoxyd der Borax- oder Phosphorsalzperle ertheilt. Aus den Lösungen des Chromoxyds wird durch Ammoniak ein hellgrünblauer Niederschlag von Chromoxydhydrat gefällt. Von andern Oxydhydraten unterscheidet sich dasselbe dadurch, dass es in kalter Natron- oder Kalilauge sich mit grüner Farbe löst, aber beim Kochen dieser Lösungen ausfällt und auch nach dem Wiedererkalten unlöslich bleibt. Kocht man die grüne Lösung des Chromoxydnatrons mit Bleisuperoxyd, so wird sie unter Bildung von Chromsäure gelb und aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Essigsäure Bleichromat aus. Für die quantitative

Bestimmung wird das Chrom gewöhnlich als Chromoxyd gewogen, seltener als Bleichromat oder Baryumchromat. Die Chromsäure kann man auch durch maassanalytische Methoden bestimmen.

47. Molybdän.

Mo = 96.03.

Im Alterthum bezeichnete man als Molybdän ($\mu\omicron\lambda\omicron\beta\delta\omicron\varsigma$, Blei) verschiedene wirklich bleihaltige Mineralien, dann aber auch bleihähnliche, weiche und abfärbende Substanzen, wie Wasserblei oder Molybdänglanz, MoS_2 , und Reissblei oder Graphit. Diese beiden Mineralien untersuchte Scheele 1778 und 1779, und stellte dabei ihre Verschiedenheit fest; den Molybdänglanz führte er vermittelst Salpetersäure in die Molybdänsäure über, eine weisse, erdartige Substanz, deren Reduction zu Metall bald darauf gelang. Von dem zweiten wichtigeren Vorkommen des Molybdäns in der Natur, dem Gelbbleierz, MoO_4Pb , zeigte Klaproth 1797, dass es molybdänsaures Bleioxyd sei.

Das **Molybdän** wird aus seinen Oxyden oder Chloriden durch Reduction mit Wasserstoff im Porzellanrohr bei Rothglut isolirt, oder indem man im Kohlentiegel ein Gemisch von Molybdänoxyd mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen solange erhitzt, dass das Metall nur theilweise geschmolzen ist. Man erhält es als stahlgraues, nur schwierig schmelzbares Pulver, oder bei sehr hohen Temperaturen als silberglänzenden, harten Regulus vom spec. Gew. 9.1. Es ist hämmerbar und schmiedbar wie Eisen. An der Luft oxydirt es sich bei beginnender Rothglut erst zu braunem, dann zu blauem Oxyd und schliesslich zu Molybdäntrioxyd MoO_3 . Von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure wird das Molybdän nicht angegriffen, dagegen leicht von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst. Es nimmt Kohlenstoff auf und gibt im elektrischen Ofen mit überschüssiger Kohle ein krystallisirtes Carbid Mo_2C .

Molybdänmonoxyd, MoO . Sein schwarzes Hydrat entsteht aus Dichlorid mit KOH.

Molybdänsesquioxyd, Mo_2O_3 . Lässt sich aus dem Trioxyd durch vorsichtige Reduction im Wasserstoffstrom gewinnen. Beim Digeriren einer farblosen Lösung des Trioxyds in Salzsäure mit Zink erhält man, unter Durchgang durch intermediäre Molybdänmolybdate, welche intensiv blaue und grüne Färbung zeigen, eine braune Flüssigkeit (für Molybdän charakteristische Reaction). In dieser dunkelbraunen Lösung befindet sich ein Salz des Molybdänsesquioxyds und mit Ammoniak wird daraus braunschwarzes Oxydhydrat, $\text{Mo}_2\text{O}_3\text{H}_6$, ausgefällt. Daraus entsteht beim Erhitzen unter Luftabschluss tiefschwarzes Sesquioxyd, als Pulver von metallischem Aussehen.

Molybdändioxyd, MoO_2 . Aus Lösungen des Tetra- oder Pentachlorids (für welches letztere man keine entsprechende Oxydationsstufe kennt) fällt mit Ammoniak Molybdäntetraoxydhydrat, MoO_4H_4 , als brauner Niederschlag, in Wasser in geringer Menge mit gelbrother Färbung und schwach saurer Reaction löslich. Das Oxydhydrat hinterlässt beim Erhitzen im Vacuum reines Dioxyd, MoO_2 , welches auch auf anderen Wegen erhältlich ist: tief blauviolette Nadeln, indifferent gegen Kalilauge und Salzsäure, mit Salpetersäure in Trioxyd übergehend.

Molybdäntrioxyd, Molybdänsäureanhydrid, MoO_3 . Das Trioxyd bildet den wichtigsten Ausgangspunkt für die übrigen Molybdänverbindungen. Man stellt es gewöhnlich durch Rösten des Molybdänglanzes oder Behandlung desselben mit Salpeter-