

Hinweis

Bei dieser Datei handelt es sich um ein Protokoll, das einen Vortrag im Rahmen des Chemielehramtsstudiums an der Uni Marburg referiert. Zur besseren Durchsuchbarkeit wurde zudem eine Texterkennung durchgeführt und hinter das eingescannte Bild gelegt, so dass Copy & Paste möglich ist – aber Vorsicht, die Texterkennung wurde nicht korrigiert und ist gerade bei schlecht leserlichen Dateien mit Fehlern behaftet.

Alle mehr als 700 Protokolle (Anfang 2007) können auf der Seite http://www.chids.de/veranstaltungen/uebungen_experimentalvortrag.html eingesehen und heruntergeladen werden.

Zudem stehen auf der Seite www.chids.de weitere Versuche, Lernzirkel und Staatsexamensarbeiten bereit.

Dr. Ph. Reiß, im Juli 2007

342

Aspekte zur Chemie des Chroms

I) Chrom

- a) Allgemeines : PSE, Eigenschaften, Name, Entdeckung, Vorkommen
- b) Darstellung
- c) Verwendung
- d) Passivität

II) Chromverbindungen

- a) Verschiedenes : Toxizität, Oxidationsstufen
- b) Cr II
- c) Cr III
- d) Cr VI
- e) Peroxoverbindungen (Cr VI und Cr V)
- f) Cr V und IV (besonders CrO_2)

III) Literaturliste

I) Chrom

a) Allgemeines

PSE:

Chrom besitzt die Ordnungszahl 24, steht in der ersten Reihe der Übergangselemente zwischen Vanadium und Mangan und in der 6. Nebengruppe über Molybdän und Wolfram.

Chrom besitzt die Elektronenkonfiguration $3d^5 4s^1$ (nicht $d^4 s^2$) und hat daher eine halbgefüllte d-Schale.

Eigenschaften:

Chrom ist ein bläulich-weiß glänzendes Metall, liegt als α -Struktur kubisch raumzentriert und als β -Struktur in hexagonal dichtester Kugelpackung vor. Es besitzt einen kleinen Atomradius von nur 1,25 Å und zeichnet sich durch einen sehr hohen Schmelzpunkt von 1920° C (zum Vergleich: Eisen besitzt einen Schmelzpunkt von 1535° C), einen hohen Siedepunkt von 2482° C, einer Dichte von 7,2 sowie durch gute Korrosionsbeständigkeit und große Härte aus.

Name:

Der Name ist abgeleitet von Chroma, d.h. Farbe wegen der Vielfarbigkeit seiner Verbindungen.

Entdeckung:

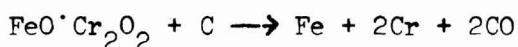
Entdeckt wurde es 1797 durch Vauquelin.

Vorkommen:

Chrom kommt in der Natur außer in Meteoriten nur in Verbindungen vor, vor allem als Chromit = Chromeisenstein ($FeCr_2O_4 = FeO \cdot Cr_2O_3$, ein schwarzes Spinell aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung von O^{2-} -Ionen mit Fe^{2+} in den tetraedrischen und Cr^{3+} in den oktaedrischen Lücken). Sein Vorkommen ist hauptsächlich in der Türkei, Finnland, Südafrika, der UdSSR und im Südpazifik.

b) Darstellung

Chrom ist darstellbar im Elektroofen, wobei Ferrochrom, eine Legierung, entsteht.

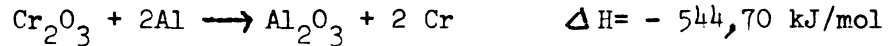


Ferrochrom

Weiterhin wird es durch Reduktion dargestellt.

Mit Reduktion durch Kohlenstoff erhält man kein elementares Chrom, sondern es entstehen Carbide, die wegen ihrer großen Hitzebeständigkeit und Härte in der Industrie als Schleifmittel Verwendung finden.

Die Darstellungsweise ist deshalb Aluminothermie.



Versuch 1) : Durchführung der Aluminothermie.

Der Boden eines Blumentopfs wird mit 3g CaF_2 als Flußmittel bedeckt. Darüber wird ein Gemisch aus 22g ausgeglühtem Cr_2O_3 und 11g Al-Pulver und 8,3g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ gegeben.

Zur Einleitung der Reaktion gibt man in eine Kuhle 2g BaO_2 und 3g Mg-Pulver ($\text{BaO}_2 + \text{Mg} \longrightarrow \text{BaO} + \text{MgO}$).

Gezündet wird mit einer Wunderkerze.

Ergebnis: man erhält Chromregulus am Boden des Blumentopfes.

c) Verwendung

Chrom wird einmal als Überzug auf Metalle verwendet, zu erhalten durch Verchromung. Man unterscheidet dabei zwischen Hart- und Dekorverchromung.

Die Hartverchromung ist ein Verschleiß- und Korrosionsschutz, es werden dabei relativ dicke Schichten direkt auf Stahl aufgetragen. Die Dekorverchromung dient als Verschönerung, eine dünne Schicht Chrom wird auf eine korrosionsschützende Nickel- oder Kupfer-Nickelschicht aufgetragen.

Zum anderen ist in Edelstählen Chrom enthalten. Bereits kleine Mengen Chrom erteilen dem Stahl eine hohe mechanische Beanspruchbarkeit. Stahllegierungen mit über 12% Chrom sind edelmetallähnlich korrosionsbeständig.

Beispiel V2A Stahl (18% Cr und 8% Ni).

d) Passivität

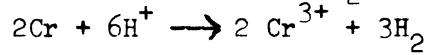
Unter Korrosion versteht man den Angriff der in Lösung enthaltenen Ionen an das Metall. Das Metall bildet dann entweder lösliche Verbindungen oder es bildet schwerlösliche Verbindung, die als neue Phase die angreifende Lösung vom Metall trennt. Letzteres nennt man Korrosion mit Passivität. Die Korrosionsgeschwindigkeit ist dann um Zehnerpotenzen herabgesetzt, das Metall ist beständig gegenüber Lösungen, die normalerweise lösen müßten.

Chrom löst sich in verd. Säuren, sofern es nicht Passiviert ist. Sein Normalpotential liegt zwischen dem von Eisen und Zink, $E^{\ominus} = - 0,5 \text{ V}$.

Versuch 2) : Passivität

Als Elektroden dient verchromtes Kupferdraht mit etwa 4 mm Durchmesser. An diese wird 4V Gleichspannung angelegt, die Elektroden stehen sich in 10%iger H₂SO₄ gegenüber.

Kathode : Man beobachtet eine H₂-Entwicklung.



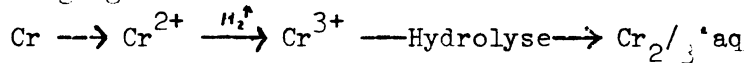
Anode: Entstehung von Chromsäure, orangerote Lösung
Gibt man nun die Elektroden einzeln in 1N Salzsäure, so zeigt die vorherige Kathode weiterhin H₂-Entwicklung, die Anode dagegen nicht, sie ist passiv.

Bei Berührung der Anode mit einem Zinkstab läßt sich die Anode aktivieren, man beobachtet auch dann noch eine H₂-Entwicklung, wenn man den Zinkstab aus der Lösung herausnimmt. Naszierender Wasserstoff wirkt reduzierend auf die die Passivität bedingende Oxidschicht. Oxidierende Wirkung dagegen hat rauchende Salpetersäure, die Anode wird wieder passiviert.

Erklärungen:

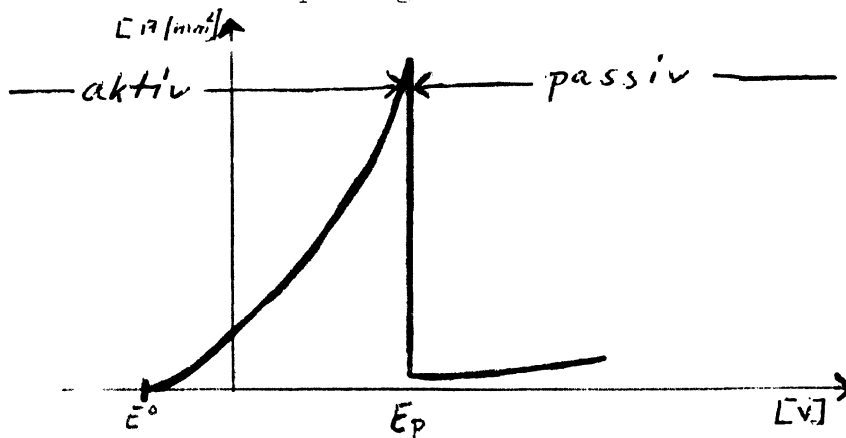
Bei der Passivschicht handelt es sich um eine Oxidschicht in der Dicke mehrerer Moleküllagen.

Vorgang an der Anode:



Passivierung ist ein Bedeckungsvorgang.

Stromdichte-Spannungskurve:



Bei Steigerung des Potentials (über E) wird eine immer höhere Stromdichte benötigt.

Bei Erreichen eines bestimmten Potentials (E_p), dem Passivierungs- oder Flade-Potential sinkt die Stromdichte ab, fällt auf einen sehr kleinen Wert, der um Zehnerpotenzen niedriger liegt.

Bei weiterer Erhöhung der Spannung steigt die Stromdichte nur mäßig an und das Metall ist unangreifbar.

Das Phänomen der Passivierung ist noch nicht in allen Einheiten geklärt. Einmal gibt es die Theorie, das ein Oxidfilm das Metall bedeckt, zum anderen spricht man von einer Oxidschicht, die unterschiedlich große Poren besitzt, je nachdem ob das Metall in aktivem oder passivem Zustand vorliegt.

II) Chromverbindungen

a) Verschiedenes

Toxizität:

Chromverbindungen sind toxisch und können auf der Haut Ekzeme hervorrufen. ChromVI-Verbindungen sind 100mal giftiger als ChromIII-Verbindungen. Eine Dosis von 4 bis 10 g $K_2Cr_2O_7$ wirkt nach 4 bis 38 Stunden tödlich.

Oxidationsstufen:

Chrom kann die Oxidationsstufen -2, 0, +1, +2, +3, +4, +5 und +6 einnehmen.

Die anomalen Oxidationsstufen +1, 0, -2 kommen nur in Komplexverbindungen mit Atombindungen zwischen Zentralatom und Liganden vor, zu nennen sind Carbonyle und Isonitrile, außerdem als weitere Chromverbindung z.B. Dibenzolchrom mit der Oxidationsstufe des Chroms = 0.

b) Cr II

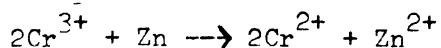
Die Darstellung komplexer Cr-II-Verbindungen ist schwierig, da unter völligem O_2 -Ausschluß gearbeitet werden muß.

Cr-II-Verbindungen erster Ordnung lassen sich im Reagenzglas herstellen, haben aber auch eine große Neigung in Cr III überzugehen.

Die Gewinnung von Cr II ist nur mit starken Reduktionsmitteln möglich.

Versuch 3): Cr II

Zu einer verdünnten, grünen Chrom-III-chlorid-Lösung wird etwas konz. HCl gegeben und dann eine Spatelspitze Zinkpulver.



Blaues $CrCl_2$ wird über mehrere Farbtöne erhalten, die Farbe schlägt wegen der Unbeständigkeit von Cr^{2+} wieder nach grün um.

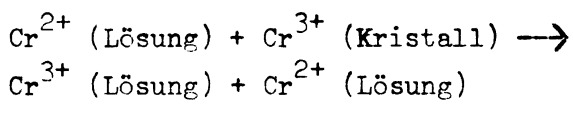
Setzt man zu der erhaltenen Cr-II-chlorid-Lösung eine Spatelspitze Natriumacetat zu, so beobachtet man eine intensive Rotfärbung, Cr-II-Acetat ist entstanden. Cr-II-Acetat ist das bekannteste Cr-II-Salz, es ist relativ stabil, dennoch schwierig zu trocknen, da es sich an der Luft zersetzt.

c) Cr III

Cr-III-Salze sind meist grüne Verbindungen. Cr-III zeichnet sich weiterhin aus durch seine Tendenz zur Komplexbildung. Es handelt sich dabei um Komplexe oktaedrischer Koordination, die in der Frühzeit der Komplexchemie eingehend von Joergensen und Werner untersucht wurden. Eine Stabilisierung der Komplexverbindungen, kommt dadurch zustande, daß sich die d-Schalen in Unterschalen aufspalten und die $3d_g$ -Bahnfunktionen halbbesetzt sind.

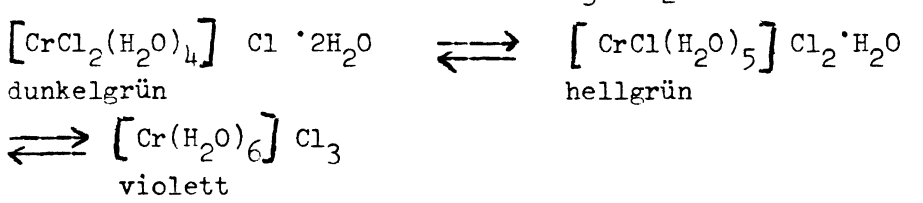
Versuch 4) : Löslichkeit von wasserfreiem $CrCl_3$ (violett)

In zwei Reagenzgläser wird jeweils eine Spatelspitze wasserfreies $CrCl_3$ gegeben.
 In das erste wird etwas H_2O gegeben.
 Beobachtung: keine Löslichkeit.
 In das zweite Reagenzglas wird Wasser und einige Spuren des aus Versuch 3 erhaltenen Chrom-II-Acetats gegeben.
 Beobachtung: Das $CrCl_3$ löst sich nach einer Weile, erhalten wird eine grüne Lösung.
 Vorgang: Elektronenübergang des Cr^{2+} auf Cr^{3+} .



Wiederholung des Vorgangs bis zur vollständigen Lösung.

Versuch 5): Hydratisomerie des $CrCl_3 \cdot 6H_2O$



Ligandenaustausch Komplex gebundener Liganden gegen Wasser. Läßt man eine Chrom-III-Chlorid -Lösung einen Tag stehen, so erhält man die violette Form, die durch Temperatur wieder in die dunkelgrüne Form zu überführen ist.

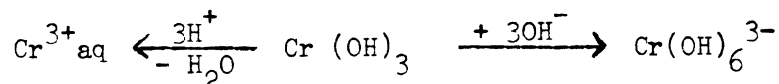
Versuch 6) : Amphoterer Hydroxid

Gibt man zu einer Cr-III-Chlorid-Lösung konz. NH_3 , so bildet sich ein weißlicher Niederschlag.

Es ist $\text{Cr}(\text{OH})_3$ entstanden. Gibt man zu dem Niederschlag

a) 2m HCl, so löst er sich wieder auf,

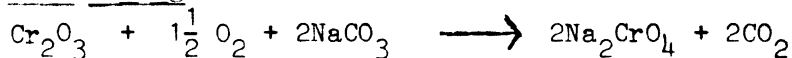
b) 2m NaOH, so löst er sich ebenfalls wieder auf.



d) Cr VI

Im sechwertigen Zustand sind zu nennen das instabile Chromhexafluorid und stabile Oxoverbindungen, die sich von den Chromaten ableiten.

Darstellung:



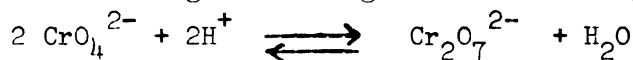
in Tellerdrehöfen oder Drehrohröfen bei $1100 - 1200^\circ \text{C}$.

Eigenschaften:

Versuch 7): Verhalten der Chromate bei Säurezugabe

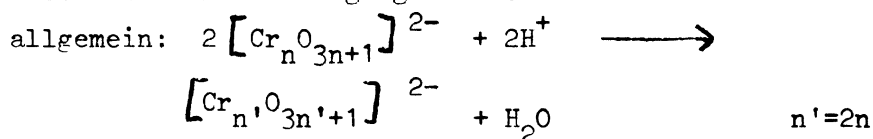
a) Zu einer Chromatlösung wird etwas Säure gegeben.

Die vorher gelbe Lösung färbt sich orange.

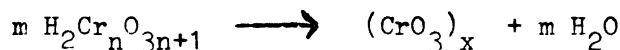


Das Chromat-Dichromat-Gleichgewicht ist pH-abhängig.

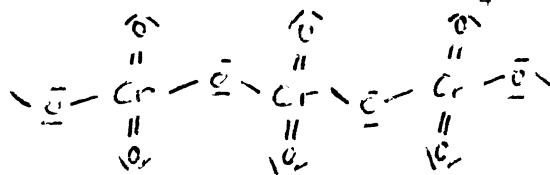
b) Bei Zugabe von konzentrierter Schwefelsäure zu einer verdünnten Dichromatlösung erfolgt eine Kondensation zu Tri-, Tetra- bis hin zu Polychromaten. Die Lösung ist noch intensiver orange gefärbt.



c) Bei Zugabe konzentrierter Schwefelsäure zu gesättigter Dichromatlösung erhält man rotes, polymeres Chromsäureanhydrid $(\text{CrO}_3)_x$ als Niederschlag, da die Schwefelsäure wasserentziehend wirkt.



Eine Kette von Tetraedern (CrO_4^{2-}) liegt vor:

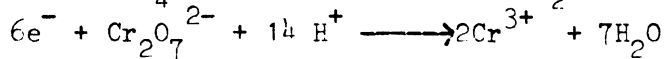
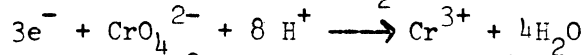


(vgl. SO_3)_x !)

Eine weitere Eigenschaft des CrVI ist die Bestrebung, bei Zugabe oxidierbarer Stoffe in CrIII überzugehen.

Versuch 8) Reduktion von CrVI

Zu einer verd. K₂Cr₂O₇-Lösung wird eine Pipette SO₂ (vorliegend 5-6%ig in H₂O) gegeben.

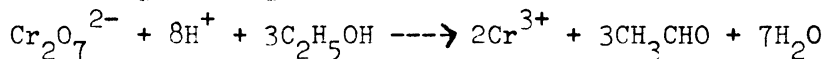


Verwendung:

a) Alkoholteströhrchen

Versuch 9):Alkoholteströhrchen

Zu einer kaltgesättigten K₂Cr₂O₇-Lösung wird konzentrierte Schwefelsäure gegeben, bis man einen roten Niederschlag Chromoxid erhält. Nun wird gerade soviel Wasser zugesetzt, bis sich der Niederschlag gerade wieder auflöst. In diese Lösung wird Silikagel, das vorher bei 110 C getrocknet wurde eingestreut, so daß keine überstehende Lösung mehr verbleibt. Man läßt ca. eine Stunde stehen, damit sich das Silikagel vollsaugt und kann dann ein Röhrchen (8mm Durchmesser) füllen. Nun wird Alkohol, der sich in einer Waschflasche befindet mit Hilfe einer Wasserstrahlpumpe durch das Röhrchen gesaugt. Die Farbe ändert sich von orange nach grün.



b) Malerfarbe

Bleichromat wird als Malerfarbe verwendet.

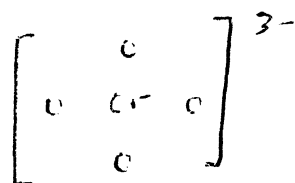
Versuch 10): Fällung von Chromgelb und Chromrot

- Zu einer verdünnten Kaliumdichromatlösung wird eine Bleiacetat-Lösung gegeben. Man erhält einen gelben Niederschlag von Bleichromat.
- Zu einer stark basischen Kaliumchromat-Lösung wird eine Bleiacetat-Lösung gegeben. Man erhält einen roten Niederschlag von Chromrot, PbCrO₄·Pb(OH)₂

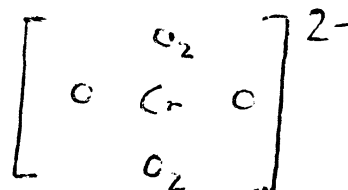
Verwendung in der Ölmalerei.

e) Peroxoverbindungen

1) Das blaue MeHCrO₆ enthält sechswertiges Chrom und ist ableitbar vom Chromat:



Chromat



Perochromat

Versuch 11a): Peroxoverbindung mit sechswertigem Chrom

Erhältlich ist das Peroxochromat durch Zugabe von H_2O_2 zu einer angesäuerten verdünnten Dichromatlösung.



Doch zersetzt es sich wieder unter O_2 -Entwicklung.

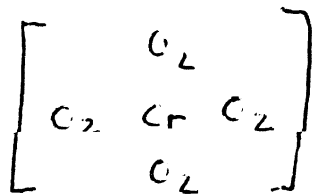
Stabilisiert kann es werden durch Ausschüttelung in Diethylether, da sich eine blaue Anlagerungsverbindung bildet, $CrO_5 - OR_2$.

2) Das rote Me_3CrO_8 enthält fünfwertiges Chrom. Der Beweis der Fünfwertigkeit wird durch die Isomorphie zu Peroxotantalaten und Peroxonio-baten sowie durch magnetische Messungen erhalten. Die Peroxoverbindung ist paramagnetisch.

Versuch 11b): Peroxoverbindung mit fünfwertigem Chrom

Zu einer basischen Chromatlösung wird H_2O_2 gegeben.

Man erhält eine rote Lösung.



paramagnetisch, rot

f) Cr V und IV, besonders CrO_2

Verbindungen mit CrV oder IV neigen zur Disproportionierung zu Cr III und CrVI.

Bekanntestes Beispiel einer Verbindung mit vierwertigem Chrom ist CrO_2 , das ferromagnetisch ist, weswegen man es sich bei Tonbandaufnahmen zu Nutze macht. Der Cr-Cr-Abstand von CrO_2 beträgt $2,86 \text{ \AA}$. Es kommt dabei nicht zu einer Elektronenpaarbindung, noch ist der Abstand so lang, daß die Spin-Korrelation zwischen den einzelnen Atomen verloren geht. Bei einer Tonbandaufnahme werden Spins entsprechen der Beschallung, die in Stromimpulse umgewandelt wird, ausgerichtet.

Den Ferromagnetismus des Chromdioxid kann man zeigen, in dem man ein Stück Tonband auf einen Magneten gibt.

III Literaturliste

- Brauer
- Caspar, O.
Chemie Sek. II
Handwerk und Technik , Hamburg 76/77
- Christen
Grundlagen der allgemeinen und anorganischen Chemie
Salle und Sauerländer, Aarau/Frankfurt a.M. 1980
- Demuth
in: Praxis der Naturwissenschaften 5/82
- Glöckner, W.
Die Komplexverbindungen
Aulis Verlag Deubner und Co KG., Köln 1977
- Gmelin
Bd A/2 , B, C
- Hoffmann
in: Praxis der Naturwissenschaften 3/81
- Hollemann-Wiberg
Lehrbuch der anorganischen Chemie
W de Gruyter, Berlin - New York 1976
- Jenette - Frank
Chemie 1
Bayerischer Schulbuchverlag , München 1971
- Kemper - Fladt
Chemie A
Ernst Klett Verlag, Stuttgart 1972
- Kenne / Filbry
Chem. Schulexperimente, Bd. 2
Volk un Wissen Volkseigener Verlag, Berlin 1976
- Kolditz, L.
Anorganikum
VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967
- Mahr/Fluck
Lehrbuch der anorganischen Chemie
Verlag Chemie Weinheim, New York 1976

- Mortimer
Chemie
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1976
- Müller, W.-Joh.
Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre
experimentelle Begründung
Verlag Chemie, GMBH, Berlin 1935
- Römpp
Chemielexikon
- Schwarzmann, E.
Hydroxide, Oxihydrat und Oxide
Steinkopf, Darmstadt
- Stapf/Rossa
Chemische Schulversuche, Teil 2 Metalle
Verlag Harri Deutsch, Zürich, Frankfurt a.M. , Thun 1962
- Struck
Chemische Demonstrationsversuche in der Projektion
Schroedel, Hannover 1973