

noch zusammenhängender Form zurückbleiben und die ursprüngliche Form des Strumpfs beibehalten. Werden die Oxyde durch eine nicht leuchtende Flamme auf Weißglut erhitzt, so strahlen sie ein blendendes Licht aus, dessen Intensität wesentlich von dem Mengenverhältnis zwischen Thor- und Ceroyd abhängig ist, reines Thoroyd und reines Ceroyd allein leuchten beim Erhitzen nur schwach.

Das Thor ist nächst dem Uran das Element mit dem höchsten Atomgewicht (232,42) und hat neuerdings die Aufmerksamkeit dadurch auf sich gelenkt, daß es zu den radioaktiven Elementen gehört (S. 335).

### Die Gruppe des Chroms.

Dieser Gruppe gehören außer dem Chrom die selteneren Elemente Molybdän, Wolfram und Uran an. Sie sind in ihrer niedrigsten Wertigkeitsstufe zweiwertig, in der höchsten sechswertig, worin sie dem Schwefel gleichen, mit dem sie auch in derselben Reihe des periodischen Systems stehen. Ihre sauerstoffreichsten Oxyde, die nach dem Typus  $MO_3$  (M=Metall) zusammengesetzt sind, sind Säureanhydride, von denen sich Säuren ableiten, die ebenfalls analog denen des Schwefels zusammengesetzt sind.

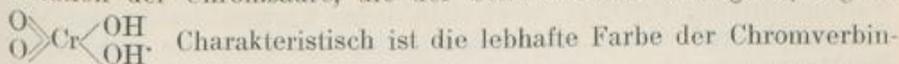
### Chrom, Cr.

Atomgewicht 52,0.

Das wichtigste Chromerz ist der Chromeisenstein,  $FeCr_2O_4$ , der als eine Verbindung von Eisenoxydul mit Chromoxyd aufgefaßt werden kann ( $FeO \cdot Cr_2O_3$ ). Seltener sind die Salze der Chromsäure oder Chromate, wie das Rotbleierz,  $PbCrO_4$ . Die Gewinnung des metallischen Chroms geschah früher durch Reduktion seines Oxyds durch Kohle oder seines Chlorids durch Magnesium, heute erhält man es in sehr reinem Zustande durch Reduktion des Oxyds durch Aluminium nach dem GOLDSCHMIDT'schen Verfahren (S. 379):  $Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$ . Es ist von großer Härte, weißgrau, glänzend, hat das spezifische Gewicht 6,7 und ist sehr schwer schmelzbar. Gegen Luft und Wasser ist es widerstandsfähig, Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen es auf, nicht aber Salpetersäure, die es in den sogenannten „passiven“ Zustand überführt. Das metallische Chrom findet zur Herstellung des Chromstahls Verwendung, einer Legierung aus Chrom und Stahl, die durch große Härte und Festigkeit ausgezeichnet ist.

In seinen Verbindungen tritt das Chrom zwei-, drei- und sechswertig auf, es bildet mithin die Oxyde  $CrO$ ,  $Cr_2O_3$  und  $CrO_3$ . Die Verbindungen des zweiwertigen Chroms, Chromoverbindungen, sind unbeständig und gehen durch Oxydation sehr leicht in die des dreiwertigen, Chromverbindungen, über, im sechswertigen Zustande ist das Chrom säurebildend, die Salze der analog der Schwefelsäure zusammengesetzten, aber in freiem Zustande nicht bekannten Chromsäure,  $H_2CrO_4$ , heißen Chromate. Das Chrom bildet demnach mehrere Arten von Ionen, nämlich die Kationen  $Cr^{2+}$  (Chromojonen) und  $Cr^{3+}$  (Chromijonen) und das Anion  $CrO_4^{2-}$  (Chromatjonen), zu denen noch das komplexe Dichromatjon  $Cr_2O_7^{2-}$  tritt, das der Dichromsäure  $H_2Cr_2O_7$

angehört. Die Wertigkeit der Anionen ist von der der Elemente wohl zu unterscheiden; während das Chromatjon  $\text{CrO}_4^{2-}$  zweiwertig ist, ist das darin enthaltene Chrom sechswertig, wie sich aus der Konstitution der Chromsäure, die der Schwefelsäure analog ist, ergibt:



Charakteristisch ist die lebhaftere Farbe der Chromverbindungen, die dem Element auch seinen Namen gegeben hat (chróma, Farbe). Die löslichen Chromverbindungen sind giftig, und zwar besonders die Chromate, die schwere akute Vergiftungen mit choleraähnlichen Erscheinungen hervorrufen können. Die Verwendung der Chromsalze in der Färberei führt auch zu chronischen Chromvergiftungen, die sich in hartnäckigen Geschwüren äußern.

Die **Chromverbindungen** lösen sich in Wasser mit blauer Farbe. Sie sind sehr unbeständig und werden schon durch den Luftsauerstoff zu Chromverbindungen oxydiert. Das Chromoxyd oder Chromoxydul,  $\text{CrO}$ , ist in reinem Zustande nicht bekannt, das Chromhydroxyd,  $\text{Cr(OH)}_2$ , fällt aus der Lösung des Chromchlorids durch Natronlauge als gelber Niederschlag, der sich sehr schnell oxydiert. Chromchlorid oder Chromchlorür,  $\text{CrCl}_2$ , wird durch Reduktion von Chromichlorid,  $\text{CrCl}_3$ , im Wasserstoffstrom in weißen Nadeln erhalten. Es löst sich in Wasser mit blauer Farbe, die infolge der Oxydation zu Chromverbindung bald in grün übergeht. Die einzige einigermaßen beständige Verbindung des zweiwertigen Chroms ist das Chromazetat,  $\text{Cr(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , das als dunkelroter Niederschlag aus der Lösung des Chromchlorids durch Natriumazetat gefällt wird.

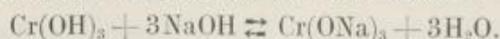
#### Chromverbindungen.

Die Verbindungen des dreiwertigen Chroms sind violett oder grün gefärbt. Sie gleichen in der Zusammensetzung den Aluminiumsalzen, mit denen sie auch in anderer Beziehung viele Ähnlichkeit haben.

**Chromichlorid,  $\text{CrCl}_3$ ,** oder Chromchlorid, erhält man in wasserfreiem Zustande in rötlich-violetten Blättchen beim Glühen eines Gemisches von Chromoxyd mit Kohle im Chlorstrom. Es ist in Wasser unlöslich, gibt man aber eine Spur Chromchlorid hinzu, so löst es sich mit grüner Farbe. Aus der Lösung, die auch durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure erhalten werden kann, scheiden sich beim Eindunsten grüne Kristalle der Zusammensetzung  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ab, aus denen das wasserfreie Salz nicht durch Erhitzen gewonnen werden kann, da hierbei Hydrolyse eintritt, so daß schließlich Chromoxyd zurückbleibt:  $2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ . Beim Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom wird die Hydrolyse verhindert und es hinterbleibt das wasserfreie Chlorid. Das Chromchlorid existiert in Lösung in zwei Modifikationen. Aus der grünen Lösung wird durch Silbernitrat nur etwa  $\frac{2}{3}$  des vorhandenen Chlors gefällt, es können also von den drei Chloratomen nur zwei als Chlorjonen vorhanden sein, während das dritte vermutlich mit dem Chrom zu einem komplexen Kation zusammengetreten ist. Bei längerem Stehen wird die grüne Lösung allmählich violett und aus der violetten Lösung wird das gesamte Chlor durch Silbernitrat gefällt.

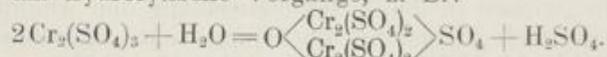
**Chromioxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,** auch einfach Chromoxyd genannt, entsteht beim Glühen des Hydroxyds:  $2\text{Cr(OH)}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  und des Chromtrioxyds:  $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$ . Es ist ein dunkelgrünes Pulver, das in stark geglühtem Zustande in Säuren unlöslich ist, hingegen löst es sich mit grüner Farbe in geschmolzenem Glase und wird daher in der Glas- und Porzellanmalerei benutzt. Das Hydroxyd,  $\text{Cr(OH)}_3$ ,

wird als blaugrauer Niederschlag aus den Lösungen der Chromsalze durch Alkalien gefällt. Es löst sich sowohl in Säuren, als in Kali- und Natronlauge, besitzt also, wie das Aluminiumhydroxyd, gleichzeitig saure und basische Natur. Die Lösung in Natronlauge enthält Natriumchromit,  $\text{Cr}(\text{ONa})_3$ , doch fällt beim Kochen der Lösung das Chromhydroxyd wieder aus, es handelt sich also um die umkehrbare Reaktion:



Ein wasserärmeres Chromhydroxyd,  $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$  oder  $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , findet unter dem Namen GUIGNETS Grün oder Chromgrün als Farbstoff Verwendung.

**Chromisulfat**, Chromsulfat, schwefelsaures Chrom. Das Chromhydroxyd löst sich mit violetter Farbe in verdünnter Schwefelsäure, aus dieser Lösung kristallisiert eine grünblaue Kristallmasse der Zusammensetzung  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ . Das Chromsulfat zeigt noch deutlicher als das Chlorid die Eigenschaft, in verschiedenen Modifikationen aufzutreten. Die violette Lösung wird beim Kochen grün, und dann wird durch Bariumchlorid nicht mehr die gesamte Schwefelsäure gefällt, doch geht die grüne Lösung allmählich wieder in die violette über und damit wird auch die gesamte Schwefelsäure wieder fällbar, es ist mithin in der grünen Lösung ein Teil der  $\text{SO}_4$ -Jonen mit den Chromjonen zu komplexen Chromschwefelsäuren zusammengetreten. Die grüne Lösung gibt auch beim Eindunsten keine Kristallisation, sondern es scheidet sich nur eine grüne amorphe Masse aus. Es handelt sich bei der Bildung der komplexen Chromschwefelsäuren vermutlich um hydrolytische Vorgänge, z. B.:



In dem komplexen Kation  $\text{O} \left\langle \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2 \right\rangle$  werden die Sulfatgruppen durch Bariumchlorid nicht gefällt.

Mischt man gesättigte Lösungen von Chromsulfat und Kaliumsulfat, so kristallisieren tiefviolette Kristalle von Chromalaun,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , aus, die dem gewöhnlichen Alaun isomorph sind. Meistens wird der Chromalaun durch Reduktion des Kaliumdichromats durch schweflige Säure dargestellt (s. Kaliumdichromat). Er findet in der Färberei als Beize Verwendung und in der Gerberei zur Herstellung von chromgarem Leder.

#### Chromsäure und Chromate.

Die Verbindungen des sechswertigen Chroms leiten sich vom Chromtrioxyd oder Chromsäureanhydrid,  $\text{CrO}_3$ , ab. Das diesem Anhydrid zugehörige Hydrat,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , die Chromsäure, die in ihrer Zusammensetzung der Schwefelsäure entspricht, existiert nicht in freiem Zustande, von ihr leiten sich aber beständige Salze ab, z. B.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , Kaliumchromat. Alle einfachen Chromate sind von gelber Farbe. Neben ihnen existiert noch eine Reihe roter Salze, die sich von der Dichromsäure,  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , ableiten, die ebenfalls nur in Form ihrer Salze bekannt ist, und die als eine Verbindung der Chromsäure mit Chromsäureanhydrid aufzufassen ist:  $\text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3 = \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Die Dichromsäure entspricht demnach der Pyroschwefelsäure (S. 139). Die Chromate sind den Salzen der Schwefelsäure isomorph und stehen ihnen auch in den Löslichkeitsverhältnissen sehr nahe. So sind das

Barium- und das Bleichromat durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet. Die Lösungen der Chromate enthalten das gelbe zweiwertige Anion  $\text{CrO}_4^{2-}$ , die der Dichromate das rote, ebenfalls zweiwertige Anion  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

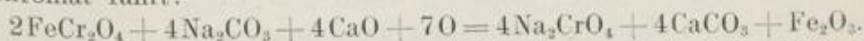
**Chromtrioxyd** oder **Chromsäureanhydrid**,  $\text{CrO}_3$ , wird aus einer konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat durch konzentrierte Schwefelsäure in glänzenden, braunroten, sehr hygroskopischen Prismen abgeschieden. Chromtrioxyd ist das in der Medizin unter dem Namen Acidum chromicum (richtiger Acidum chromicum anhydricum) als Ätzmittel angewandte Präparat. Wasser löst es sehr leicht zu einer roten Flüssigkeit, die Lösung enthält also nicht Chromat-, sondern Dichromatjonen, auch in organischen Lösungsmitteln, wie Eisessig, Benzol und Äther, ist es reichlich löslich. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung zerfällt die Chromsäure in ihr Anhydrid und Wasser. Das Chromtrioxyd ist ein energisches Oxydationsmittel, da es sehr leicht zu Verbindungen des dreiwertigen Chroms reduziert wird. So zerfällt es beim Erhitzen in Chromoxyd und Sauerstoff:  $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$ , beim Erwärmen mit Salzsäure entwickelt es Chlor:  $\text{CrO}_3 + 6\text{HCl} = \text{CrCl}_3 + 3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , beim Erwärmen mit Schwefelsäure Sauerstoff:  $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ . Auch die meisten organischen Verbindungen reduzieren es, starker Alkohol wird, wenn man ihn auf Chromtrioxyd tröpfelt, entzündet. Wässrige Lösungen von Chromsäure härten tierische Gewebe, sie dienen daher zur Konservierung anatomischer Präparate.

**Darstellung von Acidum chromicum.** Eine bei  $15-18^\circ$  gesättigte Lösung von Kaliumdichromat wird vorsichtig mit dem  $1\frac{1}{2}$ -fachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure vermischt. Beim Erkalten der Mischung scheidet sich das Chromsäureanhydrid in dunkelroten Nadeln aus, die in einem durch Asbest oder einen Platinkonus verschlossenen Trichter abgesaugt, zwei- bis dreimal mit wenig konzentrierter Salpetersäure gewaschen, auf einen porösen Tonteller gestrichen und bei  $30-40^\circ$  getrocknet werden. Filtrierpapier darf beim Absaugen und Trocknen keine Verwendung finden, da das Chromtrioxyd hierdurch reduziert wird.

Die Prüfung erstreckt sich auf Schwefelsäure und auf einen Gehalt an Kaliumdichromat. Da Bariumchromat in Salzsäure löslich ist, so kann die mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure geprüft werden. Zur Prüfung auf Kaliumdichromat wird das Chromsäureanhydrid geglüht, wodurch es in unlösliches Chromoxyd übergeht. Wird der Rückstand mit wenig Wasser gekocht, so darf sich dieses nicht gelb färben.

Versetzt man eine Chromsäurelösung mit Wasserstoffperoxyd, so wird sie dunkelblau gefärbt, was auf der Bildung von Überchromsäure beruht, die beim Schütteln der Lösung mit Äther von diesem mit blauer Farbe aufgenommen wird. Es entstehen hierbei verschiedene, sehr unbeständige Überchromsäuren, die noch sauerstoffreicher sind als die Chromsäure.

Die Alkalisalze der Chromsäure entstehen beim Erhitzen der Chromverbindungen mit Soda und Salpeter. Bei der Verarbeitung des natürlich vorkommenden Chromeisensteins ersetzt man die oxydierende Wirkung des Salpeters durch reichliche Zufuhr von Luft-sauerstoff. Der Chromeisenstein wird im Gemisch mit gebranntem Kalk und Soda im Luftstrom erhitzt, was zur Bildung von Natriumchromat führt:



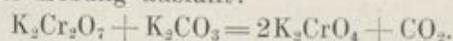
Die Schmelze wird ausgelaugt und die Lösung mit Schwefelsäure angesäuert, worauf sich beim Eindampfen Natriumdichromat,

$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ausscheidet, aus dem durch Umsetzung mit Kaliumchlorid das viel schwerer lösliche Kaliumdichromat gewonnen wird:



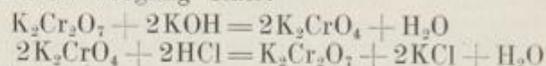
Das Natrium- und das Kaliumdichromat bilden das Ausgangsmaterial zur Darstellung aller andern Chromverbindungen.

**Kaliumchromat,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$** , chromsaures Kalium, und **Kaliumdichromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$** , saures chromsaures Kalium. Zur Darstellung des Kaliumchromats wird die heiße, konzentrierte Lösung des Kaliumdichromats mit Kaliumkarbonat versetzt, worauf das gelbe Chromat beim Erkalten der Lösung ausfällt:

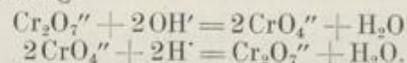


Das Kaliumchromat bildet gelbe Kristalle, die mit dem Kaliumsulfat isomorph sind und sich in 2 Teilen kaltem Wasser lösen. Die Farbe der Lösung ist außerordentlich intensiv und noch in einer Verdünnung von 1:40000 deutlich wahrnehmbar. Das trockne Salz färbt sich beim Erhitzen rot, nimmt aber beim Erkalten wieder die gelbe Farbe an.

Das Kaliumdichromat, Kalium dichromicum, bildet rote, luftbeständige Kristalle, die sich in 10 T. kaltem und sehr leicht in siedendem Wasser, aber nicht in Weingeist, lösen. Beim Erhitzen schmelzen sie zu einer braunroten Flüssigkeit. Die wässrige Lösung besitzt schwach alkalische Reaktion, es findet also Hydrolyse unter Bildung von Hydroxyljonen statt (S. 199). Versetzt man die rote Lösung des Dichromats mit Kalilauge, so wird sie gelb, die Dichromatjonen gehen also in Chromatjonen über, beim Ansäuern der gelben Lösung findet der umgekehrte Vorgang statt:

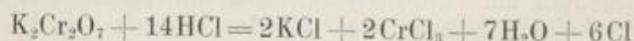


oder als Jonengleichung:

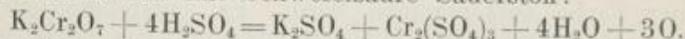


Eine Bildung von sauren Salzen, entsprechend dem sauren schwefelsauren Natrium,  $\text{NaHSO}_4$ , findet also bei der Chromsäure nicht statt, obwohl sie als zweibasische Säure solche Salze voraussehen läßt.

Das Kaliumdichromat entwickelt beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor:



und beim Erwärmen mit Schwefelsäure Sauerstoff:

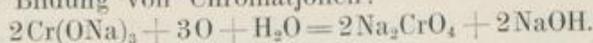


Viel schneller verlaufen beide Reaktionen bei Gegenwart einer leicht oxydierbaren Verbindung, die sich mit dem naszierenden Sauerstoff oder Chlor sofort umsetzt, z. B. Alkohol. Es ist das ein Fall des allgemeinen Gesetzes, daß jede Reaktion erleichtert wird, wenn eins der Reaktionsprodukte sofort entfernt wird (S. 125). Sehr leicht wird die Reduktion zu Chromisulfat in schwefelsaurer Lösung durch schweflige Säure bewirkt:



Diese Reaktion dient zur Darstellung des Chromalauns, der beim Eindampfen der Lösung auskristallisiert. Bei allen diesen Umsetzungen findet Übergang des sechswertigen Chroms in das dreiwertige statt.

Auch der umgekehrte Vorgang vollzieht sich sehr leicht bei der Einwirkung von Oxydationsmitteln auf die alkalische Lösung des Chromhydroxyds. Versetzt man die Lösung des Chromhydroxyds in Natronlauge mit Wasserstoffperoxyd oder mit Chlorwasser, so wird sie gelb infolge der Bildung von Chromatjonen:



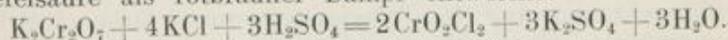
Wird Gelatine mit Kaliumdichromat imprägniert, so verliert sie unter dem Einfluß des Lichts die Fähigkeit, sich in Wasser zu lösen. Es findet an den belichteten Stellen Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd statt, das mit der Gelatine eine unlösliche Verbindung eingeht. Man benutzt die Chromgelatine zum Lichtdruck, da die mit kaliumdichromathaltiger Gelatine überzogenen und unter einem Negativ belichteten Platten nach dem Auswaschen nur an den belichteten, erhabenen Stellen Druckerschwärze annehmen.

**Prüfung.** Sowohl beim Kaliumchromat als beim Kaliumdichromat wird sich die Prüfung auf Chloride, Sulfate und Calcium (von der Aufschließung des Chromeisens herrührend) zu erstrecken haben. Die mit Salpetersäure stark angesäuerte Lösung (1:100) darf weder durch Bariumnitrat, noch durch Silbernitrat, und die mit Ammoniak versetzte Lösung darf nicht durch Ammoniumoxalat gefällt werden.

Das Natriumchromat,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , das dem Glaubersalz isomorph ist, ist viel leichter löslich als das Kaliumchromat. Das Natriumdichromat,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , ist hygroskopisch und zerfließt an der Luft. Von den sonstigen Chromaten ist noch das in Wasser unlösliche Bleisalz,  $\text{PbCrO}_4$ , zu erwähnen, das als Rotbleierz in der Natur vorkommt und als gelber Niederschlag durch Fällung einer Bleisalzlösung durch Kaliumchromat oder -dichromat erhalten wird, und das unter dem Namen Chromgelb als Farbe dient. Wird das Bleichromat mit Kalkwasser erhitzt, so geht es in das rote basische Chromat über:  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ , das als Chromrot oder Chromzinner als Malerfarbe Verwendung findet.

Es sind auch Salze bekannt, die sich von Polychromsäuren ableiten, die durch Wasseraustritt aus 3 und 4 Molekeln Chromsäure entstanden sind, z. B.  $\text{K}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ , Kaliumtrichromat, und  $\text{K}_2\text{Cr}_4\text{O}_{13}$ , Kaliumtetrachromat.

**Chromylchlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ .** Denkt man sich in der Chromsäure  $\text{CrO}_3$  die beiden Hydroxyle durch Chlor ersetzt, so gelangt man zum Chromsäurechlorid oder Chromylchlorid,  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , das beim Erhitzen eines Chromats mit einem Chlorid und konzentrierter Schwefelsäure als rotbrauner Dampf entweicht:



Es ist eine bei  $118^\circ$  siedende dunkelrote Flüssigkeit von sehr starker Oxydationswirkung. Durch Wasser wird es zu Chromsäure und Salzsäure hydrolysiert:



Die Bildung des rotbraunen Chromylchlorids dient in der Analyse zur Erkennung von Chloriden neben Bromiden, da diese beim Erwärmen mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure nur Bromdämpfe entweichen lassen, die sich, in Natronlauge geleitet, entfärben, während Chromylchlorid eine gelbe Chromatlösung gibt.

Die der Chlorsulfonsäure,  $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ , entsprechende Chromverbindung  $\text{Cl} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OH}$ , das Halbchlorid der Chromsäure, ist nicht bekannt, wohl aber kennt man Salze dieser

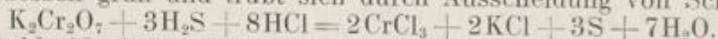
Säure. Das Kaliumchlorochromat,  $\text{Cl} \cdot \text{CrO}_2 \cdot \text{OK}$ , entsteht beim Kristallisieren von Kaliumdichromat aus stark salzsaurem Lösung. Durch Wasser wird es in Salzsäure und Kaliumdichromat zerlegt.

Ein Chromsulfid läßt sich durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Chromsalzlösung nicht erhalten. Durch Zusammenschmelzen von Chrom und Schwefel entsteht die Verbindung  $\text{Cr}_2\text{S}_3$  in grauen, sehr harten, metallglänzenden Kristallen.

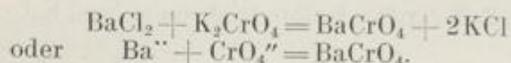
**Analytisches.** Vor dem Lötrohr mit Soda geglüht, geben die Chromverbindungen eine durch Chromoxyd grün gefärbte Schlacke. Die Phosphorsalzperle färben sie grün. Die Chromverbindungen kommen infolge ihres leichten Übergangs in Chromverbindungen für die praktische Analyse nicht in Betracht.

**Reaktionen der Chromionen.** Die Lösungen sind grün oder violett. Natronlauge fällt graublaues Chromhydroxyd, im Überschuß des Fällungsmittels löslich zu  $\text{Cr}(\text{ONa})_3$ , das durch Kochen wieder zerlegt wird. Ammoniak fällt ebenfalls Chromhydroxyd, das sich im Überschuß des Ammoniaks nur in geringer Menge mit rötlich-violetter Farbe zu einer komplexen Chrom-Ammoniakverbindung löst, beim Kochen der Lösung wird das Hydroxyd vollständig abgeschieden. Ammoniumsulfid fällt kein Chromsulfid, sondern Chromhydroxyd (vgl. das gleiche Verhalten des Aluminiums S. 386). Gibt man zur Lösung eines Chromsalzes Natronlauge und Wasserstoffperoxyd oder Bromwasser, so wird die violettgrüne Lösung gelb infolge der Bildung von Natriumchromat. Dieselbe Oxydation findet statt, wenn man eine Chromverbindung mit Soda und Salpeter schmilzt, wobei eine gelbe, chromhaltige Schmelze entsteht.

**Reaktionen der Chromatjonen.** Die Lösungen sind gelb oder rot. Säuren färben die gelbe Lösung rot, Laugen die rote gelb (S. 392). Schwefelwasserstoff reduziert in einer mit Salzsäure angesäuerten Lösung Chromate zu Chromverbindungen, die Lösung färbt sich infolgedessen grün und trübt sich durch Ausscheidung von Schwefel:



Bariumchlorid fällt gelbes, in Essigsäure unlösliches Bariumchromat:



Auch aus der Lösung eines Dichromats wird das gelbe Bariumchromat und kein Bariumdichromat gefällt, was in der geringen Löslichkeit des Bariumchromats seinen Grund hat. Bleiazetat fällt gelbes, in Essigsäure unlösliches, in Natronlauge lösliches Bleichromat,  $\text{PbCrO}_4$ . Silbernitrat fällt rotbraunes, in Salpetersäure und in Ammoniak lösliches Silberchromat,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ . Wasserstoffperoxyd färbt mit Schwefelsäure angesäuerte Chromatlösung dunkelblau, die blaue Verbindung geht beim Schütteln der Lösung mit Äther in diesen über (S. 391).

## Molybdän, Wolfram, Uran.

Diese drei Elemente zeigen einen noch größeren Wechsel der Wertigkeit, als das Chrom. In elementarem Zustande sind sie sämtlich durch sehr große Härte, schwere Schmelzbarkeit und hohes spezifisches Gewicht ausgezeichnet. Ihre Trioxyde sind, wie das des Chroms, Säureanhydride, doch nimmt, wie bei den andern Gruppen des periodischen Systems, der saure Charakter mit zunehmendem Atomgewicht ab.