



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

**Leipzig [u.a.], 1948**

Chrom

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

Flammenspektrum. Beim Glühen der meisten Aluminiumsalze wird Oxyd gebildet. Das Phosphat und die Silikate sind glühbeständig.

Zum spektroskopischen Nachweis des Aluminiums bedarf es der Anregung mit Hilfe des Bogens oder Funkens. Auf diese Weise läßt sich noch  $10^{-3} \%$  Al in Lösungen nachweisen. Sehr bequem zum Nachweis kleiner Mengen Aluminium sind die Absorptionsspektren von Farbblacken des Aluminiumions, z. B. der Lack mit Morin oder Alkanna.

### Chrom Cr. At.-Gew. = 52.01.

Ordnungszahl 24; Dichte 7.0; Atomvol. 7.8; Schmelzpunkt  $1510^{\circ}$ ; Normalpotential  $-0.6$ ; Wertigkeit: 2, 3, 6 und 7.

Vorkommen. Das Chrom kommt in der Natur als Chromit ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , FeO) isomorph dem Spinell vor (siehe Aluminium); dann als der monoklin kristallisierende Krokoit ( $\text{PbCrO}_4$ ) und als Laxmannit, eine Doppelverbindung von Blei-Kupferphosphat und basischem Bleichromat  $[(\text{PO}_4)_2(\text{Pb}, \text{Cu})_3, (\text{CrO}_4)_2\text{Pb}_3\text{O}]$ . Außerdem findet es sich in kleinen Mengen in vielen Silikaten, so in Muskovit, Biotit, Augit etc. und folglich auch in den Verwitterungsprodukten der diese Mineralien führenden Gesteine, wie in manchen Kaolinarten und im Bauxit usw.

Das Chrom ist ein hartes weißes Metall. Bei der Auflösung in Säuren zeigt es typische Passivitätserscheinungen, so z. B. bei der Auflösung in Salpetersäure. Man trifft es daher als wesentlichen Bestandteil von nichtrostendem Stahl. Aus konzentrierten neutralen Chromisalzungen lassen sich dünne Überzüge von metallischem Chrom elektrolytisch fällen. Infolge ihres Wasserstoffgehaltes neigen sie zum Abblättern.

Das Chrom bildet die folgenden einfachen Oxyde:

Chromoxyd oder Chrom- (2) oxyd:  $\text{CrO}$ ; Chromioxyd, Chromsesquioxyd oder Chrom- (3) oxyd:  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Diese beiden Oxyde sind Basenanhydride und bilden die Ionen  $\text{Cr}^{++}$  und  $\text{Cr}^{+++}$ . Ferner kennt man das Chromtrioxyd oder Chrom- (6) oxyd:  $\text{CrO}_3$ , ein Säureanhydrid, welches mit Alkalien die Chromate von der Formel  $\text{R}_2\text{CrO}_4$  bildet, und welche in wässriger Lösung die typisch reagierenden  $\text{CrO}_4$ -Ionen liefern. Außerdem bildet das Chrom eine Anzahl Peroxyde, von denen Salze isoliert worden sind, in denen das Chrom elektrochemisch siebenwertig zu sein scheint.<sup>1)</sup>

### A. Chromosalze.

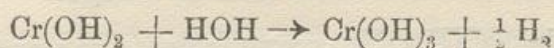
Die Chromisalze lassen sich in wässriger Lösung mit Zink und Schwefelsäure zu Chromosalzen reduzieren:



<sup>1)</sup> E. H. Riesenfeld, B. 41, 4139 (1908).



Das blaugrüne Chromoion zeigt das typische Verhalten der zweiwertigen Metalle der Schwefelammoniumgruppe: Bildung eines mäßig schwerlöslichen Hydroxyds und eines Sulfids bei Zusatz von Ammonsulfid. Das Normalpotential von Chromoion beträgt  $-0.1$  Volt. Um diesen Energiebetrag ist also Chromoion in normaler Lösung unedler als Wasserstoff. Die Chromosalze sind daher sehr unbeständig. An der Luft nehmen sie begierig Sauerstoff auf, sie können aber nach ihrer Stellung in der Spannungsreihe auch den Sauerstoff des Wassers binden unter Freisetzung von Wasserstoff. So zersetzt sich das Hydroxyd  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  beim Trocknen rasch nach der Gleichung:

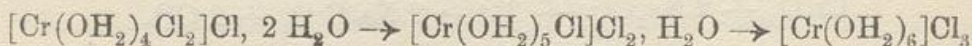


Die Halogensalze, das Phosphat, Karbonat und Acetat sind in trockenem Zustand erhältlich.

Wegen der geringen Beständigkeit des Chromoions trifft man dasselbe im üblichen Gang der Analyse nicht an. Wir können daher die Behandlung der einzelnen Reaktionen hier unterlassen. Zum Studium derselben eignet sich eine durch Elektrolyse an einer Bleikathode frisch reduzierte Lösung von Chromisulfat.

## B. Chromisalze.

Die dreiwertigen Chromverbindungen sind entweder grün oder violett gefärbt und meistens löslich in Wasser. Unlöslich sind das Oxyd, Hydroxyd und Phosphat, das wasserfreie Chlorid und das im Kohlensäurestrom stark erhitzte Sulfat. Das auf trockenem Wege gewonnene violette Chlorid ( $\text{CrCl}_3$ ) löst sich nicht in Säuren; es löst sich aber leicht in Wasser bei Gegenwart einer Spur von Chromchlorür, auch bei Gegenwart von Zinnchlorür (Stanniol und wenig Salzsäure). Grüne Chromichloridlösungen enthalten das Chlor teilweise komplex gebunden (mit Silbernitrat nicht fällbar). Dies erklärt sich aus der Konstitution des Chromchlorids, dem die Bruttoformel  $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  zukommt. Die folgenden Umwandlungen finden beim Stehen der frisch bereiteten grünen Chloridlösung in der Kälte statt<sup>1)</sup>:



Hiebei ändert sich die Farbe von grün über hellgrün nach violett. Man kennt auch grüne komplexe Chromisulfate, die auf Zusatz von Bariumion klar bleiben und erst nach einigem Stehen eine Fällung

<sup>1)</sup> A. Werner und Al. Gubser, B. 34, S. 1579 (1901); Bjerrum, Z. ph. Ch. 59, 336, 581.

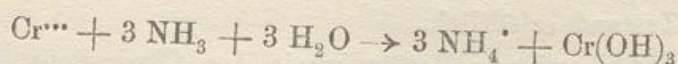


von Bariumsulfat geben. In verdünnter, heißer Lösung gehen diese Chromverbindungen langsam in ionisierende Salze über. Erhitzen mit verdünnter Lauge und nachheriges Ansäuern beschleunigt die Umwandlung.

Das Chromisulfat bildet mit den Sulfaten des Kaliums, Ammoniums, Cäsiums und Rubidiums die regulär kristallisierenden Chromalaune, welche in wässriger Lösung infolge der Hydrolyse sauer reagieren.

### Reaktionen auf nassem Wege.

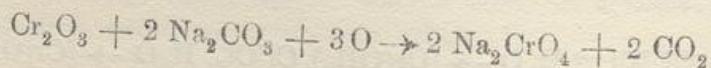
1. Ammoniak ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) erzeugt einen graugrünen, gallertartigen Niederschlag von Chromhydroxyd:



Das Chromhydroxyd ist im Überschuß von Ammoniak etwas mit violetter Farbe löslich; besonders leicht, wenn es in der violetten Lösung eines Chromsalzes erzeugt wird. Es bildet sich hierbei  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ , das aber durch Kochen der Lösung bis zum Verschwinden des überschüssigen Ammoniaks, unter Abscheidung des Chroms als Hydroxyd, quantitativ zersetzt wird. Will man also aus einer Chromsalzlösung das Chrom quantitativ als Hydroxyd abscheiden, so muß man die Lösung bei Siedehitze möglichst genau mit Ammoniak neutralisieren. Gewöhnlich ist dann der Niederschlag mit merklichen Mengen von basischem Salz verunreinigt.

Viele organische Säuren, auch Glycerin, verhindern durch Komplexbildung die Hydroxydfällung wie beim Aluminium. Diese Stoffe müssen daher vor der Fällung zerstört werden.

Durch Glühen des Chromhydroxyds erhält man grünes Chromoxyd, das nach starkem Glühen in Säuren unlöslich ist. Um es in Lösung zu bringen, muß es durch Schmelzen mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen werden, wie bei Aluminium angegeben; oder man schmilzt es mit Natriumkarbonat und etwas Salpeter im Platintiegel, wobei es in leichtlösliches Natriumchromat übergeht:

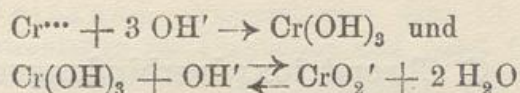


Löst man die Schmelze in Wasser, säuert mit Salzsäure an, fügt Alkohol hinzu und kocht, so erhält man leicht eine grüne Chromchloridlösung (S. 129), aus welcher das Chrom mit Ammoniak gefällt werden kann. Durch das Aufschließen mit Soda und Salpeter im Platintiegel wird letzterer immer etwas angegriffen, so daß sich in der Lösung der Schmelze Platin befindet, welches nach dem



Behandeln mit Salzsäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die siedende Lösung als Sulfid ausgefällt und durch Filtration entfernt wird.

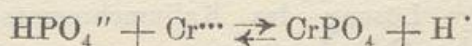
2. Kalium- und Natriumhydroxyd geben dieselbe Fällung wie Ammoniak, nur ist der Niederschlag im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslich unter Bildung von grünem Chromition:



Das Chromhydroxyd verhält sich hier wie eine schwache Säure.<sup>1)</sup> Die Reaktion ist reversibel. Anwesenheit von viel Wasser bedingt den Verlauf der Reaktion von rechts nach links, besonders leicht bei Siedehitze. Beim Kochen der verdünnten Lösung findet vollständige Hydrolyse statt; das Chromhydroxyd fällt fast quantitativ wieder aus (Unterschied von Aluminium).

3. Alkalikarbonate, Bariumkarbonat und Ammoniumsulfid erzeugen Chromhydroxyd wie bei Aluminium.

4. Alkaliphosphate geben eine grüne, amorphe Fällung von Chromiphosphat:



Das Chromiphosphat ist in Mineralsäuren leicht löslich, ebenso in Essigsäure in der Kälte. Beim Kochen der essigsauren Lösung entsteht eine Fällung von basischem Phosphat.

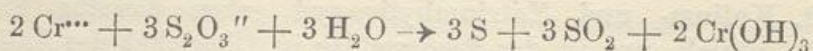
5. Alkaliacetate erzeugen in Chromisalzlösungen weder in der Kälte noch in der Hitze eine Fällung. Es bildet sich ein beständiger Trichromi-hexaacetatkomplex, der als einwertig positives Anion auftritt:  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]^+$ . Sind aber Aluminium- und Ferrisalze in großer Menge gleichzeitig vorhanden, so wird das Chrom mit dem Aluminium und Eisen als basisches Acetat fast quantitativ gefällt. Wartet das Chrom vor, so fällt nur ein Teil der Metalle als basisches Salz aus; das Filtrat enthält noch Eisen und Aluminium neben Chrom gelöst. Bei Gegenwart von Chrom ist die Abscheidung des Aluminiums und Eisens mittels Alkaliacetaten immer unsicher. Dieses merkwürdige Verhalten ist darauf zurückzuführen, daß das Chrom in  $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6(\text{OH})_2]^+$  durch Aluminium und Eisen teilweise ersetzbar ist.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Über die Löslichkeit von Chromhydroxyd in konzentrierten Laugen vgl. Erich Müller, Z. phys. Ch. 110, 363 (1924).

<sup>2)</sup> Vgl. R. Weinland und E. Gussmann, Ber. 42, 3881 (1909); Z. anorg. Ch. 66, 157 (1910).



6. Natriumthiosulfat im Überschuß fällt beim Kochen der verdünnten Lösung bis zum völligen Entweichen des  $\text{SO}_2$  das Chrom fast vollständig als Chromhydroxyd:

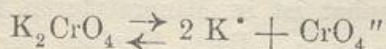


(Unterschied von Eisen).

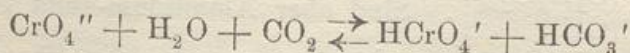
### C. Chromtrioxydverbindungen.

Das Chromtrioxyd  $\text{CrO}_3$  bildet rote, rhombische Nadeln, die beim Erhitzen auf  $190^\circ \text{C}$  zu einer schwarzen Flüssigkeit schmelzen und bei ca.  $250^\circ \text{C}$  in Chromsesquioxyd und Sauerstoff zerfallen. Das Chromtrioxyd ist zerfließlich und löst sich in Wasser sehr leicht mit orangeroter Farbe. Neutralisiert man diese Lösung mit Kaliumhydroxyd, so wird sie gelb und beim Verdampfen scheidet sich das schön gelb gefärbte Salz  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , das Kaliumsalz der Chromsäure ( $\text{H}_2\text{CrO}_4$ ), aus. Säuert man dagegen die gelbe Lösung des Kaliumchromats an und läßt dann kristallisieren, so erhält man prächtig orangerot gefärbte, säulenförmige Kristalle von Kaliumdichromat ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ).

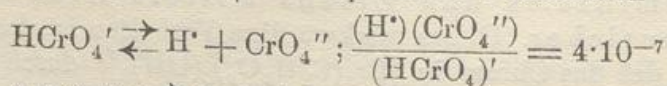
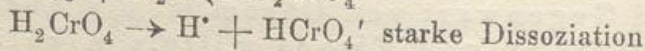
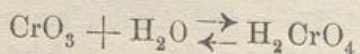
Die wässrige Lösung des Kaliumchromats enthält farblose Kalium- und gelbe  $\text{CrO}_4$ -Ionen:



Aber schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in die verdünnte Chromatlösung wird sie orange gefärbt, vom selben Farbton, wie eine gleichstarke Lösung von  $\text{CrO}_3$ . Die zweite Dissoziationsstufe der Chromsäure ist somit kleiner als die erste Stufe der Kohlensäure:



In sauren Chromatlösungen bestehen die folgenden Gleichgewichte



Saure Chromatlösungen enthalten das Chrom vorwiegend als  $\text{HCrO}_4$ -Ion. Die geringe Stärke der Chromsäure und ihre Tendenz zur Wasserabspaltung unter Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Ion dürfte mit dem



kleinen Atomvolumen des Chrms (7.65) zusammenhängen, das nur etwa halb so groß ist wie dasjenige des rhombischen Schwefels (15.43).

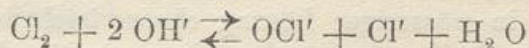
### Oxydation von Chromion zum Chromat in alkalischer Lösung.

a) durch Halogene. Versetzt man eine Chromisalzlösung mit Kali- oder Natronlauge im Überschuß und leitet Chlor ein oder fügt Brom hinzu, so vollzieht sich die Oxydation in wenigen Minuten; die grüne Chromitlösung wird hellgelb.

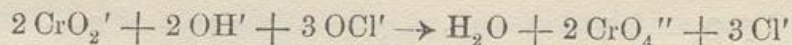


Wie man sieht, verschwinden bei der Oxydation von einem  $\text{CrO}_2$ -Ion 4 OH-Ionen unter Wasserbildung. Die Anwesenheit von freiem Alkali ist daher für die Oxydation wesentlich. Es genügt indessen, bei der Oxydation mit Halogen die schwach alkalische Reaktion, die ein Zusatz von überschüssigem Natriumacetat bedingt. In der Kälte verläuft dann freilich die Oxydation sehr langsam, rasch dagegen beim Erwärmen.

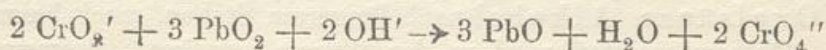
Bei der obigen Oxydation ist Hypochlorit,  $\text{OCl}'$ , gebildet nach dem Schema:



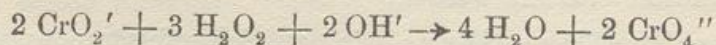
als Zwischenprodukt anzunehmen. Man kann daher die Oxydation auch mit Natriumhypochlorit oder Chlorkalk ausführen:



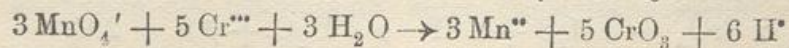
b) durch Bleiperoxyd: Man kocht die alkalische Lösung mit Bleiperoxyd:



c) durch Wasserstoffperoxyd: Die Reaktion verläuft rasch in der Wärme:



d) durch frischgefälltes Mangandioxyd oder durch Kaliumpermanganat. Die Oxydation verläuft beim Kochen sogar in neutraler und selbst in ganz schwach saurer Lösung:





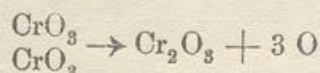
Die Oxydation in saurer Lösung läßt sich durch Kochen mit konzentrierter Salpetersäure und Kaliumchlorat ausführen.

Liegt eine unlösliche Chromverbindung vor, wie stark geglühtes Chromoxyd oder das in der Natur vorkommende Mineral Chromit, so bewirkt man die Oxydation zu Chromat durch Schmelzen mit Natriumkarbonat und Salpeter oder Kaliumchlorat (vgl. S. 133) oder besser durch Schmelzen mit Natriumperoxyd im Nickel- oder Porzellantiegel, nicht im Platintiegel!

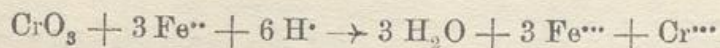
Beim Auflösen im Wasser erhält man eine gelb gefärbte Chromatlösung.

Wie das Chromoxyd in alkalischer Lösung leicht Sauerstoff aufnimmt, um in Chromtrioxydverbindungen überzugehen, so geben letztere in saurer Lösung ebenso leicht Sauerstoff ab und gehen wieder in Chromoxydverbindungen über. Die Chromsäure und die Chromate sind in saurer Lösung starke Oxydationsmittel.

Die Oxydationsgleichung in der allgemeinsten Form ist die folgende:

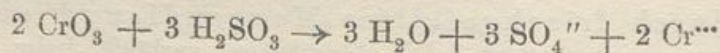


Dieser Zerfall, welcher leicht durch Glühen des Chromtrioxyds eintritt, verläuft in wässriger Lösung ebenso leicht bei Anwesenheit von oxydierbaren Stoffen; so werden Ferrosalze in der Kälte sofort zu Ferrisalzen oxydiert. Dabei muß man einen genügenden Säurezusatz anwenden, um die gebildeten Kationen in Lösung zu halten:

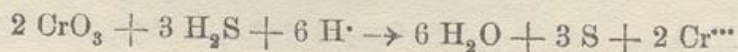


Ebenso werden schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Jodwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert, Oxalsäure, Alkohol nach längerem Stehen, rasch beim Erhitzen. Chlorwasserstoff wird in der Wärme oxydiert. Bromwasserstoff wird von einer konzentrierten Lösung von Chromsäure in Wasser schon in der Kälte oxydiert. Mit dieser Reaktion kann Bromion neben Chlorion erkannt werden.

Die schweflige Säure wird zu Schwefelsäure oxydiert:

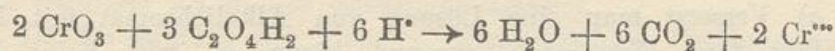


Schwefelwasserstoff wird zu Schwefel oxydiert, der sich ausscheidet und die Lösung trübt:





Die Oxalsäure ( $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ ) wird zu Kohlensäure oxydiert:



Der Jodwasserstoff wird zu Jod oxydiert



Bei allen diesen Reaktionen findet ein Farbenumschlag von Gelb in Grün statt, weil die gelbe Chromsäure zu grünem Chromisalz reduziert wird. Bei der Oxydation des Jodwasserstoffes in der Kälte wird die Lösung nicht grün, sondern braun, infolge des ausgeschiedenen Jods. Erhitzt man aber zum Kochen, so verflüchtigt sich das Jod und die grüne Farbe kommt deutlich zum Vorschein.

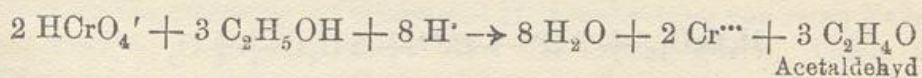
Chlorwasserstoff wird durch Chromsäure zu Chlor oxydiert:



Da diese Reaktion nur in der Wärme vor sich geht, so besitzen wir in ihr eine sehr bequeme Methode, um Chlor in kleinen Mengen für analytische Zwecke darzustellen, denn die Entwicklung hört nach dem Erhitzen auf.

Wird zum Zweck der Chlordarstellung Kaliumbichromat mit starker Salzsäure erhitzt, so entsteht zunächst als leicht faßbares Zwischenprodukt chlorchromsaures Kalium von der Formel  $\text{KCrO}_3\text{Cl}$ .

Macht man eine Chromatlösung mit Mineralsäure kräftig sauer und fügt Alkohol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) hinzu, so erfolgt die Reduktion bei gelindem Erwärmen, während der Alkohol zu Aldehyd oxydiert wird:



Die Reduktion geht schneller in verdünnter Salpetersäure als in Salzsäure von derselben Konzentration.

Von dieser Reaktion machen wir am meisten Gebrauch, wenn es sich nur um die Reduktion der Chromsäure handelt, weil der Aldehyd (erkennbar an dem eigentümlichen Geruch) und der überschüssige Alkohol leicht durch Erwärmen entfernt werden können und die Lösung dann nur  $\text{Cr}^{+++}$  und das Metall des Chromats als Chlorid enthält.

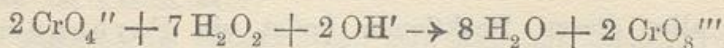
Durch Kochen der Chromate mit konzentrierter Schwefelsäure findet Reduktion der Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung statt.



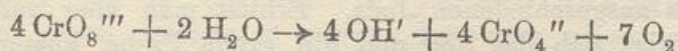
### Perchromsäuren.

a) Versetzt man eine Lösung von Alkalichromat mit Lauge und fügt dann Wasserstoffsuperoxyd hinzu, so tritt keine Farbänderung ein.

b) In der neutralen Chromatlösung dagegen erzeugt Wasserstoffsuperoxyd eine Rotfärbung. Es bildet sich das Alkalisalz der Perchromsäure  $H_3CrO_8$ , das in Äther unlöslich ist:



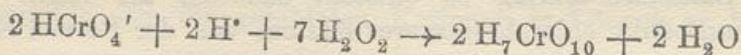
Nach einiger Zeit verschwindet unter Sauerstoffentwicklung die rote Farbe unter Rückbildung des gelben Chromats:



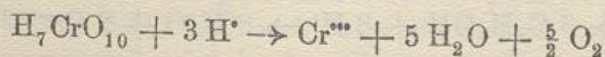
c) Auch noch in Kaliumbichromatlösung wird auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd rotes, in Äther unlösliches Perchromat gebildet, das ebenfalls langsam unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung des Bichromats zerfällt.

d) Mit einer Lösung von Chromtrioxyd in Wasser entsteht bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd eine violette Farbe, bestehend aus einer Mischung von rotem Perchromat und blauer, in Äther löslicher Perchromsäure von der Formel  $H_7CrO_{10}$ .<sup>1)</sup>

e) Mineralsaure Chromatlösungen endlich geben auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd nur blaue, in Äther leichtlösliche Perchromsäure:



Sehr bald tritt auch bei dieser Säure Zersetzung ein unter Sauerstoffentwicklung, begleitet aber von einer Reduktion der Chromsäure zu grünem Chromisalz:



Die Perchromsäure ist leicht löslich in Äther und geht beim Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Äther in diesen mit prächtig

<sup>1)</sup> O. F. Wiede (B. 30 (1897), S. 3189) isolierte das Perchromsäureanhydridtriamin  $CrO_4, 3 NH_3$  und E. Riesenfeld (Zur Kenntnis d. Überchromsäuren und ihrer Salze, Habilitationsschrift, Freiburg i. B. 1906, S. 35) stellte das Pyridinperchromat  $C_5H_5NHCrO_8$  dar.

E. Riesenfeld (loc. cit.) isolierte die roten Perchromate:  $Na_3CrO_8$ ,  $K_3CrO_8$  u.  $(NH_4)_3CrO_8$  und die blauen Perchromate:  $KH_2CrO_7$  u.  $(NH_4)H_2CrO_7$ , ferner B. 47 (1914), S. 548. — Das  $K_3CrO_8$  ist das Analogon des  $K_3TaO_8$  von Melikow und Pissarjewski, Zeitschr. f. anorg. Ch. 20 (1899), S. 346.

Nach E. Riesenfeld (B. 1914, S. 553) besitzt die blaue Perchromsäure die Formel  $H_7CrO_{10}$ , die Salze entsprechen aber der Formel  $Me_3CrO_8$ .



blauer Farbe über. In der ätherischen Lösung ist die Perchromsäure haltbarer als in der wässrigen Lösung.

Da die Bildung der intensiv blau gefärbten Perchromsäure so leicht von statten geht, so haben wir hierin eine sehr empfindliche Reaktion auf die freie Chromsäure. Wegen der leichten Zersetzlichkeit derselben aber führt man die Reaktion wie folgt aus: Man versetzt 1 bis 2 *ccm* Wasserstoffperoxydlösung mit etwas verdünnter Schwefelsäure und ca. 2 *ccm* Äther und schüttelt kräftig durch, hierauf fügt man einige Tropfen der Chromsäure- oder Chromatlösung hinzu und schüttelt sofort wieder; bei Gegenwart von nur  $\frac{1}{10}$  *mg* Chromsäure färbt sich die oben auf schwimmende Ätherschicht intensiv blau und bei Gegenwart von  $\frac{7}{1000}$  *mg* Chromsäure ist die Blaufärbung des Äthers eben noch sichtbar (Al. Lehner).

Da die meisten Chromate in Wasser unlöslich und sehr charakteristisch gefärbt sind, so läßt sich das Chrom am sichersten nachweisen, wenn es in Form von Chromat vorliegt.

Noch empfindlicher als die Wasserstoffperoxydreaktion ist die Cazenuevesche Reaktion mit Diphenylcarbazid.<sup>1)</sup>

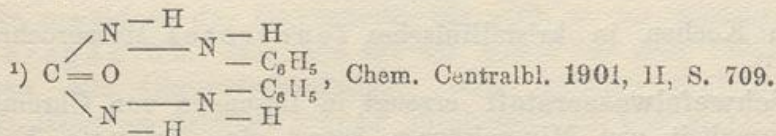
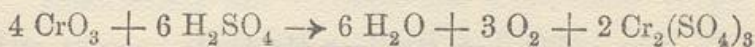
Das Reagens<sup>2)</sup> bereitet man durch Lösen von 2 *g* Diphenylcarbazid in 10 *g* Eisessig und Verdünnen der Lösung mit 90%igem Alkohol auf 200 *ccm*.

Versetzt man eine Lösung eines Alkalichromats mit der Diphenylcarbazidlösung, so färbt sie sich prächtig blauviolett. Nach 20 Minuten hat die Färbung ihr Maximum an Intensität erreicht. Das Reagens muß stets im Überschuß vorhanden sein.

#### Fällungsreaktionen der Chromsäure.

1. **Schwefelsäure.** Durch verdünnte Schwefelsäure findet höchstens ein Farbumschlag in Orange statt, keine Gasentwicklung.

Konzentrierte Schwefelsäure bewirkt in der Kälte einen Farbumschlag in Orange und oft Abscheidung von roten Nadeln von  $\text{CrO}_3$ <sup>3)</sup>; beim Erhitzen wird die Lösung grün, indem die Chromsäure unter Sauerstoffentwicklung zu Chromisalz reduziert wird:



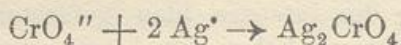
Diphenylcarbazid

<sup>2)</sup> A. Moulin, Ch. Centralbl. 1904, I, S. 1175.

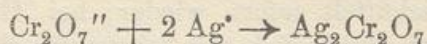
<sup>3)</sup> Unter gewissen Umständen bildet sich die ockergelbe, sehr zerfließliche Chromschwefelsäure  $\text{H}_2\text{CrSO}_7$ , deren Kaliumsalz bekannt ist. Journ. f. pr. Ch. 28, S. 371 und Anm. 126, S. 171.



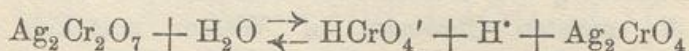
2. Silbernitrat erzeugt aus neutralen Chromatlösungen einen braunroten Niederschlag von Silberchromat:



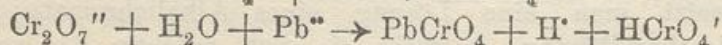
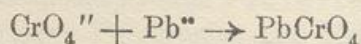
löslich in Ammoniak wegen Komplexbildung des Ag-Ions und Mineralsäuren (Salzsäure verwandelt es in weißes, unlösliches Silberchlorid und Chromsäure), fast unlöslich in Essigsäure. Fügt man zu einer mäßig konzentrierten Lösung von Kaliumdichromat Silbernitrat, so entsteht eine rotbraune Fällung von Silberdichromat:



das durch Kochen mit Wasser in Chromsäure und normales Silberchromat zerfällt:

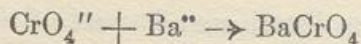


3. Bleiacetat erzeugt in neutralen Lösungen von Chromaten und Dichromaten eine gelbe Fällung von Bleichromat, löslich in Salpetersäure, unlöslich in Essigsäure, fast unlöslich in Ammonacetat, zum Unterschied von  $\text{PbSO}_4$ , das unlöslich in Salpetersäure und löslich in Ammonacetat ist.



Bei Anwendung von Bleinitrat ist die Fällung nur auf Zusatz von Natriumacetat vollständig.

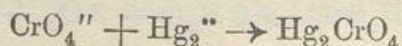
4. Bariumchlorid erzeugt in normalen Chromatlösungen eine gelbe Fällung von Bariumchromat:



löslich in Mineralsäuren, unlöslich in Essigsäure.

Aus Dichromatlösungen ist die Fällung nur auf Zusatz von Alkaliacetaten vollständig (vgl. S. 94).

5. Mercuronitrat erzeugt in der Kälte eine braune Fällung von flockigem Mercurochromat:



das durch Kochen in kristallinisches feuerrotes Mercurochromat übergeht.<sup>1)</sup>

6. Schwefelwasserstoff erzeugt in Lösungen von Chromsäure bei Abwesenheit von Mineralsäuren zuerst eine braune Fällung von Chromylchromat ( $\text{Cr}_3\text{O}_6$ )<sup>2)</sup> gemengt mit Schwefel, und bei weiterer

<sup>1)</sup> Vgl. F. Fichter u. G. Österheld, Zeitschr. f. anorgan. Chemie, 1912, Bd. 76, S. 347.

<sup>2)</sup>  $\text{CrO}_4(\text{CrO})_2$ .

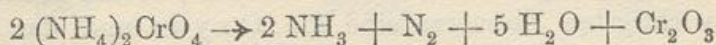


Einwirkung des  $\text{H}_2\text{S}$ , eine grüne Fällung von Chromhydroxyd gemengt mit Schwefel. Bei Gegenwart von Mineralsäure entsteht eine grüne Lösung, worin Schwefel suspendiert ist:

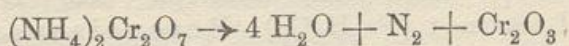
1.  $3 \text{CrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S} + \text{Cr}_3\text{O}_6$  } in wässriger
2.  $2 \text{Cr}_3\text{O}_6 + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S} + 3 \text{Cr}_2\text{O}_3$  } Lösung
3.  $2 \text{CrO}_3 + 6 \text{HCl} + 3 \text{H}_2\text{S} \rightarrow 6 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{S} + 2 \text{CrCl}_3$  } in saurer Lösung.

#### Verhalten der Chromate beim Glühen.

Wie schon erwähnt, zerfällt das Chromtrioxyd beim Glühen in Chromoxyd und Sauerstoff.  $4 \text{CrO}_3 \rightarrow 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{O}_2$ . Ganz ähnlich verhalten sich die Chromate des Ammoniums und Quecksilbers. So liefert das normale Ammoniumchromat neben Chromoxyd Ammoniak, Stickstoff und Wasser:

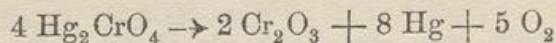


Das Ammoniumdichromat entwickelt nur Wasser und Stickstoff:

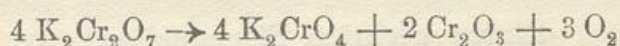


Diese Spaltung verläuft unter Feuererscheinung. Das zurückbleibende  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ist sehr voluminös und erinnert an grüne Teeblätter; man hat es deshalb teeblättriges Chromoxyd genannt.

Die Quecksilberchromate zerfallen beim Glühen in Chromoxyd, metallisches Quecksilber und Sauerstoff:



Die Dichromate der Alkalien liefern bei starkem Erhitzen normales Chromat, Chromoxyd und Sauerstoff:



#### Reaktionen des Chroms auf trockenem Wege.

Alle Chromverbindungen färben die Borax- oder Phosphorsalzperle sowohl in der Oxydations- als auch in der Reduktionsflamme smaragdgrün. Mit Soda auf der Kohle vor dem Lötrohr erhitzt, geben alle Chromverbindungen eine grüne Schlacke, die nach längerem Erhitzen grünes, unschmelzbares Chromoxyd hinterläßt. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in der Platinspirale geben alle Chromverbindungen eine gelbe Schmelze von Alkalichromat.

Löst man die Schmelze in Wasser, säuert die Lösung mit Essigsäure an und fügt Silbernitrat hinzu, so entsteht rotbraunes



Silberchromat. Diese Reaktion ist außerordentlich empfindlich und eignet sich zum Nachweis der geringsten Spuren von Chrom. Tuch, das mit Chromsalzen gebeizt ist, kann, wie oben geschildert, auf Chrom geprüft werden. Es genügt dazu die Asche eines 5 cm langen Fadens.

### Eisen Fe. At.-Gew. = 55.84.

Ordnungszahl 26; Dichte 7.88; Atomvolumen 7.10;  
Schmelzpunkt ca. 1520° C; Wertigkeit 2, 3 und 6;  
Normalpotentiale:  $\text{Fe} | \text{Fe}^{++} = -0.43$ ;  $\text{Fe}^{+++} | \text{Fe}^{++} = 0.75$ .

Vorkommen. Das gediegene Eisen findet sich nur vereinzelt auf der Erde. In manchen Basalten ist es in äußerst feiner Verteilung beobachtet worden. Ferner findet sich das Eisen auf der grönländischen Insel Disco in Klumpen von mehreren hundert Zentnern in Begleitung von Ni, Co, C, S und P; ebenso in Meteoriten.

Die wichtigsten Eisenerze sind die Oxyde und das Sulfid.

Zu erwähnen sind: Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), rhomboedrisch, isomorph dem Korund; Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), regulär, isomorph dem Spinell; Goethit ( $\text{FeHO}_2$ ), rhombisch, isomorph dem Diaspor und Manganit; Limonit ( $\text{Fe}_4\text{H}_6\text{O}_9$ ); Raseneisenerz ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ), das zur Reinigung des Leuchtgases Verwendung findet. Ferner Siderit ( $\text{FeCO}_3$ ) rhomboedr., isomorph dem Calcit etc.; dann Pyrit ( $\text{FeS}_2$ ), regulär, und Markasit ( $\text{FeS}_2$ ), rhombisch; das Eisendisulfid ist also dimorph, Vivianit [ $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, 8 \text{H}_2\text{O}$ ] monoklin.

Ein seltenes Vorkommen des Eisens ist der Oxalit  $2 \text{FeC}_2\text{O}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ , der neben Gips in der Braunkohle bei Kolosoruk in Böhmen vorkommt.

Außerdem trifft man das Eisen als Bestandteil vieler Silikate. In den Eisensäuerlingen oder Stahlquellen findet es sich meistens als Bikarbonat gelöst.

### Einige wichtige Eisenquellen.

1000 g Wasser enthalten g Eisen

Tarasp-Schuls (Bonifacius)	0.009	Steben in Bayern. . .	0.022
Spaa in Belgien . . .	0.014	Griesbach in Baden . .	0.027
St. Moritz (Funtana Sur-		Pyrmont (Waldeck) . .	0.027
punt) . . . . .	0.018	Schwalbach im Taunus .	0.029

Als Sulfat findet sich das Eisen in den fast kohlensäurefreien Wässern von Levico (mit 1.301 g Eisen ‰) und Roncegno (mit 0.897 g Eisen ‰). Auch in der organischen Natur kommt das Eisen sehr häufig vor, so in vielen Obstarten; auch in dem roten Farbstoff des Blutes, dem Hämoglobin, als wesentlicher Bestandteil.