6. Ueber das electromotorische Verhalten des Chroms; von W. Hittorf.

(Der k. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin mitgeth. am 10. März 1898.)

§ 1. Hr. Goldschmidt in Essen gewinnt seit einiger Zeit durch Reduction mittels Aluminium nach einem höchst eleganten und praktischen Verfahren neben anderen schwerflüssigen Metallen auch Chrom in vollkommen geschmolzenem kohlenfreiem Zustande und in beliebig grosser Menge.¹⁾ Ihm verdanke ich von diesem bis vor kurzem nur pulverförmig oder in dünnen Blättchen dargestellten Metalle zwei Stücke, von denen das eine, wahrscheinlich infolge langsamerer Erhaltung, auf dem Bruche bis 4 qmm grosse Krystallflächen zeigt, das andere feinkrystallinische Structur besitzt. Beide sind spröde, von hellgrauer Farbe, haben schönen Metallglanz und leiten die Electricität gut. Zu den unten folgenden Versuchen diene das grobkrystallinische Stück; ich habe mich aber überzeugt, dass das andere sich ebenso verhält.

Bekanntlich bildet dieses Element drei bestimmte und vielfach untersuchte Verbindungsstufen, welche durch das stark basische Oxydul CrO , das Oxyd Cr_2O_3 und die Chromsäure CrO_3 in der Sauerstoffreihe vertreten sind, wenn wir von der unbeständigen Ueberchromsäure hier absehen.

Kommt das Chrommetall mit stärkeren Lösungen von Salzsäure zusammen, so tritt unter Erwärmung lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, und es bildet sich die niedrigste Verbindungsstufe, das mit blauer Farbe leichtlösliche Chromchlorür. Ist die Säure verdünnter, so bedarf es der Erhöhung der Temperatur, damit die Auflösung erfolgt; aber Siedhitze genügt, um auch in sehr schwacher Lösung noch starke Wasserstoffentwicklung zu veranlassen. Reines Wasser ist dagegen ganz indifferent; auch bleibt Chrom an der Luft bei niedriger Temperatur glänzend und läuft nicht an. Dies erfolgt erst in der Glühhitze; es bilden sich dann gelbe und blaue Oxydschichten, wie auf Stahl. Wie ClH verhalten sich BrH , FH

1) Goldschmidt, Electrochem. Zeitschr. 4. p. 143. 1897.

und selbst JH. Ebenso lösen verdünnte Schwefelsäure und Oxalsäure das Metall beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung auf und erzeugen damit die Oxydulsalze. Die Lösung von SO_4Cr besitzt dieselbe Farbe wie die der Haloidsalze, während die Farbe des oxalsauren Chromoxyduls an diejenige der Uebermangansäure erinnert. Die concentrirte Schwefelsäure greift erst, stärker erhitzt, unter Entwicklung von SO_2 das Metall an. Salpetersäure, Chlorsäure und Ueberchlorsäure sind dagegen ohne alle Einwirkung, welches auch ihre Stärke und Temperatur ist. Ebenso greifen Lösungen der Phosphorsäure, Chromsäure, Citronensäure, Weinsäure, Ameisensäure, Essigsäure sowie von Aetzkali und Natron Chrom weder in der Kälte noch beim Erhitzen bis zum Sieden an.¹⁾

§ 2. Die Verbindungswärmen des Chroms, welche noch nicht bestimmt sind, deren Ermittlung aber jetzt keine Schwierigkeit mehr bieten kann, werden nicht unbeträchtlich sein. Gemäss jenem Verhalten und der Erfahrung Wöhler's, dass Chrom aus seinen geschmolzenen Salzen von Zink metallisch ausgeschieden wird, erwartete ich, dass es in der electrischen Spannungsreihe als positives Metall nur dem Zink nachstehen werde. Zu meiner Ueberraschung zeigte es sich aber bei gewöhnlicher Temperatur in den Lösungen, in welchen es keine Wasserstoffentwicklung veranlasst, nicht nur electro-negativ gegen Zink, sondern auch gegen Cadmium, Eisen, Nickel, Kupfer, Quecksilber, Silber.

Es ist ferner ganz indifferent gegen die Lösungen der neutralen Salze dieser Metalle, selbst wenn sie bis zum Sieden erhitzt werden. Auch Gold- und Platinchlorid, Palladiumchlorür werden von ihm nicht zersetzt. Nur in den Lösungen von HgCl_2 , CuCl_2 , CuBr_2 bewirkt es in der Siedhitze die Reduction auf HgCl , CuCl , CuBr . Es verhält sich daher hier wie Silber und tritt überhaupt bei niederer Temperatur wie ein edles Metall auf.

§ 3. Ich benutzte nun dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur als Anode bei der Electrolyse der Lösungen, in welchen es indifferent ist, keinen Wasserstoff entwickelt. Es geht hier in den meisten Fällen eine Verbindung ein; diese ist aber

1) Vgl. Moissan, *Le four électrique* p. 206.

nicht eine seiner niederen Verbindungsstufen, sondern stets die höchste, die Chromsäure; gelbe Schlieren fallen von seiner Oberfläche herab.

Um quantitativ diese merkwürdige Thatsache festzustellen, benutzte ich ein einfaches Glasgefäß (vgl. Figur). Die Flüssigkeiten mit den Electroden befinden sich, voneinander getrennt, in den Röhren (*a* und *b*), welche in dem U-förmigen Verbindungsstück (*c*) eingeschliffen sind und unten durch aufgekittete dünne Thonplatten sich, wenn nöthig, schliessen lassen.

Die eine Röhre mit dem gewogenen Chromstück, sowie das Verbindungsglas wurden mit der Lösung des Salzes oder der Säure beschickt, während die andere Röhre mit der Platinkathode eine specifisch leichtere Flüssigkeit, meist die verdünntere Lösung des Salzes oder seiner Säure aufnahm. Neben diesem Gefässe wurde ein Silbervoltameter und ein Siemens'sches Galvanometer in den Strom einiger Accumula-

toren aufgenommen. Nachdem letzterer eine genügende Zeit hindurchgegangen war, wurden das aufgelöste Chrom aus dem Verluste, sowie das gleichzeitig abgeschiedene Silber bestimmt.

In der Tab. I sind die Ergebnisse dieser Versuche zusammengestellt.

Tabelle I.

Nr.	Salz	reduc. Ag	Verlust des Cr	
			gefunden	ber. als $\text{Cr}_{1/6}$
1	ClK	0,5635	0,0526	0,0454
2	BrK	0,3361	0,0275	0,0271
3	FlK	1,1119	0,0991	0,0896
4	CyK	0,3922	0,0327	0,0316
5	SO_4K_2	0,4059	0,0352	0,0327
6	NO_3K	0,5084	0,0441	0,0409
7	OHK	0,4136	0,0349	0,0333
8	ClH	1,5153	0,1293	0,1221
9	ClH	0,6196	0,0529	0,0499
10	NO_3H	1,3682	0,1168	0,1103
11	SO_4H_2	1,1758	0,1157	0,0948
12	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$	0,3359	0,0313	0,0271
13	JK	0,1792	0	
14	SCyK	0,1038	0	

In allen Lösungen beträgt der Verlust der Chromanode etwas mehr, als dem reducirten Silber äquivalent ist und der Formel $\text{Cr}_{1/6}$ entspricht. Die letzte Columnne der Tabelle giebt die aus dem Silbergewichte berechneten Verluste, indem als Atomgewicht des Chroms die Zahl 52,2 genommen wurde. Dieser Unterschied ist durch die Unreinheit des benutzten Chrommetalles bedingt. Es enthält nämlich 3,5 Proc. Eisen, etwa 0,1 Proc. Silicium und eine Spur Mangan, Stoffe, welche zum Theil aus dem zur Reduction verwendeten Aluminium stammen werden. Von Aluminium selbst ist das Chrom frei. Versetzt man die gelbe Lösung, welche bei der Electrolyse um die Anode sich gebildet hat, mit Ammoniak, so erhält man einen gelblichen Niederschlag, welcher die aufgelösten fremden Stoffe enthält. Für Nr. 8, die Lösung, welche etwa 2 Proc. Salzsäure enthielt, habe ich denselben näher untersucht. Er wurde mit den geschmolzenen Salzen $\text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{CO}_3\text{K}_2$ behandelt, da Chromsäure von Eisenoxyd bei der Fällung durch NH_3 festgehalten und hierdurch erst entfernt wird. Der unlösliche Theil, welcher aus Fe_2O_3 wesentlich bestand, wog nach dem Auswaschen und Glühen 0,0169 g und enthielt also 0,0118 g Fe, welches äquivalent mit 0,0037 $\text{Cr}_{1/6}$ ist.

Wird von dem gefundenen Verluste der Anode	0,1293 g
diese Menge Fe abgezogen	0,0118
und zum Reste	0,1175 g
das dem Fe äquivalente $\text{Cr}_{1/6}$	0,0037
addirt, so erhält man	0,1212 g
oder nahezu den oben berechneten Verlust	0,1221

Der von der Anode aufgelöste Theil enthält daher 9,1 Proc. Eisen, oder fast dreimal soviel, als im gleichen Gewicht des Metalles sich findet.

Wie die Tab. I lehrt, entsteht in gewöhnlicher Temperatur an der Chromanode in den zwölf ersten Salzen, wie verschieden auch ihre Anionen sind, stets die höchste Oxydationsstufe, die Chromsäure.

Um dies zu erklären, kann man annehmen, dass die vom Strome ausgeschiedenen Anionen unter der Mitwirkung des Chroms das Lösungswasser zersetzen, indem sie sich mit dem Wasserstoff vereinigen, während Chrom mit dem Sauerstoff

Chromsäure bildet. Denn bei Abwesenheit des Chroms zerlegen nur Fluor und die Anionen der Sauerstoffsalze nach unseren electrochemischen Erfahrungen das Wasser. Das vom Strom abgeschiedene Chlor zersetzt dann dasselbe nur in verdünnten Lösungen und scheidet nur in geringer Menge Sauerstoff an der Anode aus. Brom und Cyan vermögen dies noch weniger.

Es wäre aber auch möglich, dass die Salzbildner hier mit dem Chrom direct die höchste Verbindungsstufe eingehen und diese dann durch Austausch mit dem Wasser die Wasserstoffverbindung und die Chromsäure erzeugen. Man wird gegen diese Auffassung einwenden, dass jene Verbindungen unbekannt, bis jetzt nicht dargestellt sind. Aber wir wissen, wie leicht sich die entsprechenden Verbindungen, die Chlor- und Fluorchromsäuren (CrO_2Cl_2 und CrO_2Fl_2) bilden, und dass diese mit dem Wasser sich sogleich in obiger Weise zersetzen.

Bei den Sauerstoffsalzen tritt nur der Sauerstoff mit dem Chrom in Vereinigung, während die Säure frei in der Lösung bleibt.

In der Lösung von JK und SCyK (Nr. 13 und 14) erscheinen die abgeschiedenen Anionen Jod und Schwefelcyan unverbunden, die Chromanode erleidet keinen Verlust. Dies gilt für die Lösung aller Jodmetalle, auch für diejenige des Jodwasserstoffs, was ich noch besonders festgestellt habe. Dieses Verhalten der Jodwasserstofflösung ist recht charakteristisch für das Chrom unter obigen Verhältnissen, da es dieselbe Lösung beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung zerlegt und mit dem Jod dann die niedrigste Verbindungsstufe, Chromjodür, bildet.

Merkwürdig ist auch die Bildung der Chromsäure in den verdünnten Lösungen von ClH , BrH , FlH , SO_4H_2 und $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, da diese Säuren bei verhältnissmässig geringer Temperaturerhöhung unter lebhafter Wasserstoffentwicklung die niedrigste Verbindungsstufe mit dem Chrom geben.

Man kann sich leicht überzeugen, dass Chrom als Anode mit reiner metallischer Oberfläche der Bildung der gelben Chromsäure unterliegt und dass kein basisches Oxyd oder Superoxyd erkennbar auftritt. Macht man nämlich, z. B. in der Lösung von ClH , Chrom zuerst zur Kathode mit lebhafter

Wasserstoffentwicklung und sodann durch Umkehrung der Stromrichtung zur Anode, so fallen sogleich die gelben Schlieren herab. Oxydschichten, wie sie Chrom durch Glühen an der Luft annimmt, reducirt aber der Wasserstoff sogleich, lässt sie nicht bestehen.

§ 4. Um das electromotorische Verhalten des Chroms genauer festzustellen, wurde das nämliche Glasgefäss mit aufgekitteten dünnen Thonplatten benutzt. Die eine Röhre nahm die Salzlösung und das Metall, die andere eine Lösung von NO_3Ag mit einem Blech von chemisch reinem Silber auf, während das U-Gefäss eine specifisch schwerere Lösung von NO_3Na enthielt. In den Strom des so gewonnenen constanten galvanischen Elementes wurde der Widerstand von 30 000 S.-E. nebst dem Siemens'schen Sinusgalvanometer aufgenommen. Die Sinus der Ablenkungswinkel können hier bei dem grossen Widerstand den electromotorischen Kräften proportional gesetzt werden. Durch Vergleichung mit einem Cadmiumnormalelement erfolgte die Zurückführung auf Volt.

Die Tab. II giebt die electromotorischen Kräfte für zwei Combinationen und einige Metalle, welche wir später gebrauchen werden.

Tabelle II.

Electromotorische Kräfte bei 5° C. der Combinationen:

a) $\text{M}/\text{ClK}(1), \text{NO}_3\text{Na}, \text{NO}_3\text{Ag}(1)/\text{Ag}$.

b) $\text{M}/\text{NO}_3\text{Na}(1), \text{NO}_3\text{Na}, \text{NO}_3\text{Ag}(1)/\text{Ag}$.

Anode Metall	Combination a)		Combination b)	
	Abl. des Galv.	Volt	Abl. des Galv.	Volt
amalg. Zink	$\sin 38,7^\circ$	1,534	$\sin 36,9^\circ$	1,473
Cadmium	„ 23,4	0,974	„ 21	0,879
Blei	„ 27,25	1,123		
Eisen	„ 22,9	0,955	„ 21,8	0,911
Zinn	„ 24,3	1,010	„ 21,2	0,887
Kupfer	„ 16,3	0,689	„ 11,5	0,489
Chrom	„ 0		„ 0	
Normalcadmiumelement:			„ 24,55	1,0194

Chrom giebt keine Ablenkung, wenn es als Anode gradient und nach Abspülung der Chromsäure durch destillirtes Wasser in die Combinationen gebracht wird. Hat es diese Behandlung vorher nicht erfahren, so erfolgt vielfach eine Ab-

lenkung durch dasselbe. Diese nimmt aber langsam ab. Die Abnahme wird beschleunigt, wenn man den Strom ohne den grossen Widerstand schliesst, und wird nach einiger Zeit Null. Wir kommen bei § 11 hierauf zurück.

Sind die Lösungen der freien Säuren so verdünnt, dass Chrom keine Wasserstoffentwicklung giebt, und werden sie statt ClK und NO_3Na in die Combinationen aufgenommen, so verhalten sie sich mit Chrom bei niederer Temperatur ebenso. Sind dieselben aber so stark, dass Chrom Wasserstoff entwickelt, so giebt die Combination bei Einschaltung von 30000 S.-E.: $\sin 25,5^\circ$ oder 1,056 Volt und übertrifft diejenige mit Cadmium.

Die Combination Cr/JK , NO_3Na , $\text{NO}_3\text{Ag}/\text{Ag}$ hat eine Stärke von $\sin 6^\circ$ bis $\sin 10,5^\circ$, je nach der Concentration. Es rührt dies daher, dass diese Electrolyte, wie ich früher gezeigt¹⁾, zwischen inactiven Metallen electromotorische Kräfte von 0,22—0,44 Volt besitzen. Jod und Silber, welche beim leitenden Schluss der Combination frei werden, haben eine Lösungswärme, welche nicht unbeträchtlich ihre Verbindungswärme übersteigt.

§ 5. Es unterliegt keinem Zweifel, dass, wie schon bemerkt, die Bildung der Chromsäure eine nicht unbeträchtliche Wärmequelle abgiebt, wenn auch ihre Grösse noch nicht bestimmt ist. Ist das Chrom nicht Anode, so findet in den Lösungen der Tab. I keine Einwirkung auf dasselbe statt. Es äussert keine der Wärmeentwicklung entsprechende electromotorische Kraft und befindet sich in einem Zustande, den ich daher als electromotorisch inactiven oder kurz als inactiven bezeichnen will.

Die Chromsäure und die ihr entsprechenden Verbindungen der Salzbildner sind keine Electrolyte. Die Elemente, welche sich ebenso verhalten, treten in der Mehrzahl als Isolatoren auf. Nur wenige leiten hinreichend, um ihre electromotorischen Kräfte untersuchen zu können. Zu diesen gehören Wolfram und Vanad, welche jetzt durch die verdienstvollen Arbeiten von Moissan in geschmolzenem Zustande dargestellt sind. Ich erwarte, dass diese Metalle ebenfalls ans Ende der Spannungsreihe neben Platin sich stellen, obgleich die Bildung

1) W. Hittorf, Zeitschr. f. physik. Chem. 10. p. 604. 1892.

ihrer Verbindungen eine ansehnliche, wenn auch noch nicht gemessene Wärmequelle abgibt.¹⁾ Die gut leitende Kohle verdankt wahrscheinlich ebenfalls jenem Umstande ihr analoges electromotorisches Verhalten. Wir hätten dann hier eine chemisch bestimmt charakterisirte Klasse von Metallen, deren Verbindungsenergie vielleicht sich gar nicht in electrische umwandelt.

Um hierüber genauere Auskunft zu erhalten, habe ich durch jede der beiden Combinationen:

a) Cr/ClK(1), NO_3Na , $\text{NO}_3\text{Ag}(1)/\text{Ag}$,

b) Cr/ $\text{NO}_3\text{Na}(1)$, NO_3Na , $\text{NO}_3\text{Ag}(1)/\text{Ag}$

den Strom mehrerer Daniell'schen Elemente geleitet und die Gegenkraft, welche auf den Durchgang verwendet wird, bestimmt. Diese ohne Diaphragmen aufgebauten Daniell wurden bereits früher beschrieben.²⁾ Die Messung geschah nach der Ohm'schen Methode am Sinusgalvanometer.

Bei der Temperatur 8°C . gaben 2 Dan.

bei Einschaltung von 598,08 S.-E.: $\sin 23^\circ$,

„ „ „ 288,59 S.-E.: $\sin 46,2^\circ$,

daraus berechnet sich als electromotorische Kraft

$$2 \text{ Dan.: } 252 = 2 \times 126.$$

Als der Strom der beiden Daniell durch die Combination a) floss, wurde

bei Einschaltung von 298,59 S.-E.: $\sin 21^\circ$,

„ „ „ 99,48 S.-E.: $\sin 34,3^\circ$

erhalten, daraus folgt die electromotorische Kraft

$$2 \text{ Dan.} - C = 200,96.$$

Daher beträgt die Gegenkraft C :

$$51,04 = \frac{51,04}{126,00} = 0,405 \text{ Dan.}$$

Als 4 Dan. benutzt wurden, ergab sich

$$4 \text{ Dan.: } 507,47 = 4 \times 126,87.$$

1) Sollte ich in Besitz derselben gelangen, so werde ich sie wie Chrom näher untersuchen. Auch Uran verdient eine Bearbeitung und stellt interessante Verhältnisse in Aussicht.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. 10. p. 602. 1892.

Ging der Strom derselben durch die Combination a), so wurde

$$4 \text{ Dan.} - C = 452,75$$

und daher

$$C = 53,72 = \frac{53,72}{126,87} = 0,424 \text{ Dan.}$$

gefunden.

Bei beiden Bestimmungen gab die Chromanode gelbe Chromsäure, kein Gasbläschen trat an ihr auf.

Es wurden nun die letzten Messungen wiederholt, nachdem das Chrom durch ein dünnes Blech von reinem Platin ersetzt war, an dem Chlor in freiem Zustande sich entwickelte. Hier wurde erhalten:

$$4 \text{ Dan.} - C' = 440,2,$$

daher

$$C' = 67,27 = \frac{67,27}{126,87} = 0,530 \text{ Dan.}$$

Ohne Zweifel würde der Unterschied der Gegenkräfte der Combinationen mit den Anoden Cr und Pt, von welchen die erstere das Chlor bindet, die letztere nicht, kleiner ausgefallen sein, wenn das Chrom chemisch rein, frei von Eisen gewesen wäre. Es wird Interesse haben, die Bestimmungen mit solchem Materiale zu wiederholen.

Bei der Combination *b* ergaben analoge Messungen mit 2 Dan. die Gegenkräfte 0,427 Dan. und 0,502 Dan., je nachdem Cr oder Pt die Anode bildeten.

§ 6. Nach der zweiten Erklärung, welche im § 3 für die Entstehung der Chromsäure aufgestellt ist, muss erwartet werden, dass die Electrolyse der Chlor—Brom—Fluor—Cyan—Salze die noch nicht dargestellten höchsten Verbindungsstufen dieser Salzbildner mit dem Chrom liefern wird, wenn dabei das Wasser, welches ihre Unbeständigkeit bedingt, ausgeschlossen ist. Es sind also jene Salze nicht gelöst, sondern geschmolzen der Electrolyse zu unterwerfen und Chrom als Anode zu benutzen.

Zu dem Ende befand sich auf dem Boden eines kleinen Porzellantiegels ein Stückchen Wismuth, um als Kathode das austretende Alkalimetall aufzunehmen. In dasselbe tauchte ein mit einem Porzellanröhrchen umgebener Eisendraht und stellte die Verbindung nach aussen her. Das Salz im übrigen

Raume des Tiegels nahm, nachdem es geschmolzen war, das gewogene Chromstück auf. Letzteres war an einem Platindraht so aufgehängt, dass dieser nicht mit dem Inhalt des Tiegels in Berührung kam. Beim geschmolzenen ZnCl_2 wurde als Kathode ein Platinblech eingetaucht, an dem sich das Zink ausschied.

Ein ganz anderes Resultat, als das erwartete, stellte sich ein. Die ausgeschiedenen Anionen jener Salze bildeten jetzt mit dem Chrom die niedrigste Verbindungsstufe: das Chrom erfuhr einen dreimal so grossen Verlust, als oben bei der Electrolyse ihrer Lösungen, wie die Tab. III lehrt:

Tabelle III.

Nr.	Salze geschmolzen	reduc. Ag	Verlust des Chroms	
			gefunden	ber. als $\text{Cr}_{1/2}$
1.	$\text{ClK} + \text{ClNa}$	0,4659	0,1157	0,1126
2.	BrK	0,6997	0,1703	0,1692
3.	JK	0,4820	0,1321	0,1165
4.	Cl_2Zn	0,0726	0,0183	0,0176
5.	Cl_2Zn	0,5443	0,1356	0,1316

Da die Luft bei diesen Versuchen ungehinderten Zutritt hat, so wurden die entstehenden Chromsalze grün gefärbt, indem sie sich theilweise höher oxydiren.

Im geschmolzenen CyK verband sich das Cyan nur zum Theil mit dem Chrom, ein anderer Theil entwich als Gas.

Das leicht schmelzbare Rhodankalium verhält sich hier wie in der Lösung: das ausgeschiedene Schwefelcyan verbindet sich nicht mit dem Chrom.

§ 7. Dieses veränderte Verhalten des Chroms als Anode steht in engstem Zusammenhang mit der Thatsache, dass die Salze des § 2, welche unser Metall in ihren Lösungen nicht zersetzt, von ihm reducirt werden, wenn sie geschmolzen die höhere Temperatur angenommen haben. Hiervon habe ich mich überzeugt bei den geschmolzenen Verbindungen: CdCl_2 , CdBr_2 , CdJ_2 , CuCl , AgCl , PbCl_2 u. a. Es entsteht jedesmal die niedrigste Verbindungsstufe des Chroms, welche durch den Zutritt des Sauerstoffs der Luft eine grüne Färbung annimmt.

§ 8. Bei vielen Salzen tritt diese Aenderung im Verhalten des Chrms schon in der wässerigen Lösung bei mehr oder weniger erhöhter Temperatur ein.

Am auffallendsten erfolgt sie bei den Wasserstoffverbindungen der Halogene, wie sie § 1 geschildert wurde. In den stärkeren Lösungen derselben bildet sich die niedrigste Verbindungsstufe des Chrms mit und ohne Strom schon bei gewöhnlicher Temperatur; in den verdünnteren ist eine Erhöhung nöthig, die aber nirgends die Siedhitze überschreitet. Man erkennt hierbei deutlich, dass, solange eine gewisse Temperatur, welche um so höher ist, je verdünnter die Lösung, nicht erreicht ist, das Chrom indifferent bleibt. Mit Eintritt derselben erfolgt dann plötzlich stürmisch die Wasserstoffentwicklung und die Auflösung als niedrigste Verbindungsstufe.

In den Lösungen von ClK , ClNa , ClNH_4 , Cl_2Ba , Cl_2Ca , welche ich untersucht, und wahrscheinlich in den Lösungen der Chlorverbindungen aller Alkali- und alkalischen Erdmetalle tritt der Wechsel im Verhalten des Chrms, wenn es Anode ist, schon in der Nähe der Siedetemperatur ein. Durch einen einfachen Versuch, der sich für die Vorlesung eignet, lässt sich diese Aenderung hier darlegen. Solange die Temperatur der Salzlösung niedrig ist, fallen gelbgefärbte Schlieren von der Chromanode herab. Nähert sich die Flüssigkeit der Siedhitze, so ändert sich die Farbe, und bläulich grüne Streifen treten auf.

Zur quantitativen Bestimmung enthielt der eine Schenkel einer U-Röhre die Lösung des Salzes; in dem anderen lagerte auf derselben eine specifisch leichtere Lösung von ClH . Um die Verdunstung einzuschränken, waren sie mit Korken verschlossen. In den erstgenannten Schenkel tauchte das gewogene Stück Chrom, an einem Platindraht befestigt, allein unter die Oberfläche der Flüssigkeit, während im zweiten ein Platinblech die Kathode abgab. Der hier freiwerdende Wasserstoff konnte durch eine kleine Oeffnung im Korne entweichen. Die Erwärmung erfolgte im Wasserbade. Der Strom von 2 oder 3 Accumulatoren, welcher hindurchgeleitet wurde, durchfloss ausserdem wieder das Silbervoltameter und das Siemens'sche Galvanometer. Ich theile die Ergebnisse mit, welche Lösungen von BaCl_2 und NH_4Cl geliefert haben.

Tabelle IV.

Chrom als Anode bei 100° C.

Nr.	gelöstes Salz	reduc. Ag	Verlust des Cr	
			gefunden	ber. als Cr _{1/2}
Nr. 1.	BaCl ₂	0,2561	0,06305	0,06193
„ 2.	NH ₄ Cl	0,3319	0,0795	0,0802

Die Brom—Cyan—Fluor—Salze geben in der Siedhitze noch gelbe Chromsäure, wie die Tab. V zeigt:

Tabelle V.

Chrom als Anode bei 100° C.

Nr.	gelöstes Salzes	reduc. Ag	Verlust des Cr	
			gefunden	ber. als Cr _{1/6}
Nr. 1.	BrK	0,1855	0,01625	0,01495
„ 2.	CyK	0,3329	0,0275	0,0268
„ 3.	FlK	0,1428	0,0131	0,0115

Bei den Jodverbindungen der Alkalimetalle wird noch nicht in den Lösungen bei 100° C. alles ausgeschiedene Jod von der Chromanode zu Jodür gebunden; ein Theil wird frei, wie in niederer Temperatur. Dies zeigt sich deutlich an der Färbung der Schlieren und wird bestätigt von den beiden quantitativen Bestimmungen der Tab. VI.

Tabelle VI.

Chrom als Anode bei 100° C.

Nr.	gelöstes Salz	reduc. Ag	Verlust des Cr	
			gefunden	ber. als Cr _{1/6}
Nr. 1.	JK	0,2747	0,0385	0,0664
„ 2.	JK	0,2617	0,0431	0,0633

In den Lösungen der Chlorsalze der Metalle der Magnesiumgruppe giebt Chrom als Anode, soweit meine Untersuchung geht, bei 100° C. noch Chromsäure. Eine höhere Temperatur ist hier für den Wechsel erforderlich.

Sehr gut lässt sich dieses beim Chlorzink verfolgen, das bekanntlich ausserordentlich leicht löslich in der Wärme ist. Durch fortgesetztes Eindampfen kann man den Siedepunkt seiner Lösung beliebig steigern und stetig bis zum Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes erhöhen. Solange die Lösung des Zinkchlorid unterhalb 130° C. bleibt, bildet das Chrom als Anode Chromsäure; die Umgebung desselben färbt sich

gelb. Oberhalb dieser Temperatur entsteht Chromchlorür, grüne Färbung stellt sich ein. Ich habe im letzten Falle eine quantitative Bestimmung gemacht, die bereits unter Nr. 5 in die Tab. III aufgenommen ist. Dem benutzten Zinkchlorid war Zinkoxyd zugesetzt, um freie Salzsäure sicher auszuschliessen.

Dem Chlorzink ähnlich verhielt sich Chlormagnesium. Die Lösungen, welche unter 105° C. sieden, gaben hier noch gelbe Chromsäure. Erst bei 107° C. entstanden grüne Schlieren.

Auch die Chlorverbindungen der leichter reducirbaren Metalle von § 2, welche in der Siedhitze von Chrom nicht zersetzt werden, geben in dieser Temperatur an der Anode, wie in niederer, Chromsäure. Als Belege mögen dienen:

Tabelle VII.

Chrom als Anode bei 100° C.

Nr.	gelöstes Salz	reduc. Ag	Verlust des Cr	
			gefunden	ber. als $\text{Cr}_{1/6}$
Nr. 1.	CdCl_2	0,3848	0,0340	0,0310
„ 2.	CuCl_2	1,6470	0,1394	0,13275

§ 9. Die Bildung der Chromsäure geht parallel mit dem Unvermögen des Chrom, die Reduction der leicht zersetzbaren Metalle nach § 2 zu bewirken.

Befindet sich jedoch das Chrom bei der Siedhitze gleichzeitig in Berührung mit einem der Salze ClK , ClNa etc., welche ihm dann den neuen Charakter geben, so wird es actives Metall und reducirt die Chlorverbindungen des Cu , Au , Pd , Pt . Unterhält man daher in einem Reagirgläschen die Lösung eines der letztgenannten Salze mit Chrom, welches als Anode Chromsäure gebildet hat, im Sieden, so tritt keine Reduction ein, wie lange auch das Sieden dauert. Das Chrom ist inactiv und hierzu unfähig. Giebt man aber nun eines der ersteren Salze reichlich hinzu, so wird es activ und scheidet in kurzer Zeit das leicht reducirbare Metall gewöhnlich pulverförmig ab. Je weniger die Menge des zugefügten ClK etc. beträgt, desto langsamer erfolgt die Reduction; sie wird zuletzt nicht mehr erkennbar. Nur solange die höhere Temperatur dauert, geht sie vor sich und hört auf, wenn Erkaltung eintritt.

Die Salze, welche in der Siedehitze bei der Electrolyse noch Chromsäure geben, haben diese Wirkung nicht.

Die Salze CdCl_2 , PbCl_2 werden bei Zusatz von ClK etc. in der Siedhitze von Chrom noch nicht reducirt.

Wenn man die Lösung eines der Salze ClK etc. unter Zusatz eines leicht reducibaren, z. B. CuCl_2 , mit Chrom als Anode der Electrolyse in der Siedhitze unterwirft, so scheidet sich an der Anode rothes Kupfer aus. Der Verlust, welchen das Chrom jetzt erleidet, ist nicht unbeträchtlich grösser, als dem gleichzeitig reducirten Silber nach der Formel $\text{Cr}_{1/2}$ entspricht, da zur Electrolyse der Reductions Vorgang sich gesellt.

Chrom als Anode bei 100°C .

gelöstes Salz	reduc. Ag	Verlust des Cr	
		gefunden	ber. als $\text{Cr}_{1/2}$
ClK u. etwas CuCl_2	0,9127	0,2411	0,2207

Erhitzt man Chrom in einer verdünnten Lösung von ClH unter Zusatz von etwas CuCl_2 etc., so erfolgt neben der Entwicklung des Wasserstoffs die Abscheidung des Metalles, aber beides verhältnissmässig langsam. Erhitzt man aber die verdünnte Salzsäure nur mit Chrom, bis lebhafte Wasserstoffentwicklung eintritt, und setzt jetzt die Lösung von CuCl_2 etc. hinzu, so erfolgt die Reduction viel rascher. Hier wird auch das Bleisalz zersetzt, nicht aber noch das des Cadmium.

§ 10. Indem das Chrom unter den mitgetheilten Verhältnissen chemisch activ wird, ändert es, wie zu erwarten, seine Stellung in der Spannungsreihe. Diese Aenderung erfolgt nicht plötzlich in der Nähe der Siedhitze, sondern geht stetig mit der Erhöhung der Temperatur vor sich.

Es wurde das Glasgefäss mit der Combination a)

im Wasserbade erhitzt und die electromotorische Kraft bei den wachsenden Temperaturen, wie früher, unter Aufnahme von 30000 S.-E. und des Sinusgalvanometers bestimmt. Folgende Ablenkungen wurden erhalten:

Temperatur	6°	30°	40°	50°	60°	70°	80°	85°	100°
Sinus	1	8	16,5	20,5	22,2	22,7	23,2	24	24,2 = 1,006 V.

Je verdünnter die Lösung des ClK , desto höher ist die Temperatur, bei welcher eine stärkere Aenderung erfolgt. Als

obige Lösung durch Zusatz von Wasser auf das sechsfache Volumen gebracht war und in der Combination erwärmt wurde, ergaben sich folgende Zahlen:

Temperatur	10°	45°	65°	72°	74°	76°	79°	86°	89°
Sinus	0,2	1,2	2	5	10	15	18	19	21

Ganz anders ist bekanntlich das Verhalten der gewöhnlichen Metalle, welche in der Combination a) nur wenig ihre electromotorische Kraft im Temperaturintervall 0—100° ändern. Ich lasse, um den Unterschied darzulegen, zum Vergleich mit Tab. II einige Bestimmungen folgen.

Tabelle VIII.

Electromotorische Kräfte der Combination a) bei 100° C.

Metall	Sinus	Volt
amalg. Zink	38,25°	1,539
Cadmium	25,9	1,072
Kupfer	18,5	0,778

Bei fallender Temperatur lassen sich obige Bestimmungen mit Chrom nicht machen, da der Zustand, welchen es bei höherer Temperatur annimmt, nicht sogleich, wie im nächsten Paragraphen näher erörtert werden wird, verschwindet.

Die Combination a) mit Chrom verhielt sich, nachdem die Lösung von ClK durch eine von 2 Proc. Salzsäure ersetzt war, beim Erwärmen im Wasserbade ähnlich. Bei 55° C. trat bereits lebhafte Wasserstoffentwicklung ein und $\sin 26,8^\circ = 1,106$ V. wurde am Galvanometer abgelesen. Diese Ablenkung blieb, als die Temperatur weiter bis 100° C. stieg. Je verdünnter die Salzsäure, desto näher dem Siedepunkte liegt die Temperatur, bei welcher die Wasserstoffentwicklung und die vollständige Activität des Chroms eintreten.

Die Combination a) Cr/ClK, NO_3Na , $\text{NO}_3\text{Ag}/\text{Ag}$ bildet bei der Siedhitze ein constantes galvanisches Element. Ich habe in den Strom desselben nach Entfernung der 30000 S.-E. ein Silbervoltmeter aufgenommen und nach einiger Zeit den Verlust des Chroms, sowie das Gewicht des Silbers, welches er reducirt hatte, bestimmt. Folgende Zahlen wurden gefunden:

reduc. Ag	Verlust des Cr	
	gefunden	ber. als $\text{Cr}_{1/2}$
0,0654	0,0166	0,0158

In den geschmolzenen Halogensalzen hat das Chrom selbstverständlich ebenfalls eine grosse electromotorische Kraft, ist activ und nimmt die entsprechende Stelle in der Spannungsreihe ein. In folgender Weise liess sich leicht ein constantes Element aus geschmolzenem $\text{ClK} + \text{ClNa}$ bilden. Der Kopf einer kleinen irdenen Pfeife wurde soweit entfernt, dass nur eine Schale für die Aufnahme von etwas ClAg übrig blieb. In letzteres taucht ein Platin- oder Silberdraht, welcher, von der Röhre des Pfeifchens umgeben, die Verbindung nach aussen vermittelte. Ein Chromstück und die Schale mit ClAg wurden in das geschmolzene Salz getaucht und gaben mit 30000 S.-E. am Galvanometer: $\sin 24,6^\circ$.

In den Lösungen der Salze, welche bei 100°C. während der Electrolyse an der Chromanode noch Chromsäure geben, welche aber bei etwas weiter gesteigerter Temperatur, wie die Chlorverbindungen der untersuchten Metalle der Magnesiumgruppe, Chromchlorür erzeugen, nimmt das Chrom in dem Intervall $0\text{--}100^\circ \text{C.}$ stetig grössere electromotorische Kräfte an, erreichte aber nicht den Werth, welcher bei ClK erhalten wurde.

Es giebt endlich Halogensalze, in deren Lösung das Chrom innerhalb des Intervalles $0\text{--}100^\circ \text{C.}$ ganz unverändert inactiv bleibt und keine grössere electromotorische Kraft annimmt. So verhält es sich in der Lösung von BrK und der Chlorverbindungen der leicht reducirbaren Metalle, von denen ich CuCl_2 , PdCl_2 untersucht habe.

Um über die Temperatur, bei welcher das Chrom in diesen letztgenannten Salzlösungen activ wird und dieselben reducirt, etwas Näheres zu erfahren, habe ich einige derselben mit Chromstückchen in dickwandige Glasröhrchen eingeschmolzen und über 100°C. erhitzt. Die Lösung von SO_4Cu zeigte sich noch unverändert, nachdem sie in der Temperatur 225°C. gewesen war. Dagegen enthielt die gleichzeitig erhitzte Lösung von CuCl_2 zahlreiche rothe Cu -Theilchen. Die Lösung von PdCl_2 zeigte schon schwarze Metallabscheidungen, als sie die Temperatur 195°C. erfahren hatte.

§ 11. Von grossem Interesse ist noch die Thatsache, dass Chrom den activen Charakter, den es in Berührung mit geschmolzenen oder siedend heissen Chlorsalzen annimmt, nach

der Trennung nicht sogleich verliert, sondern bei gewöhnlicher Temperatur eine Zeit lang behält.

Lässt man die Combination a, Cr/ClK, NO_3Na , $\text{NO}_3\text{Ag}/\text{Ag}$ aus der Siedhitze erkalten, während in den Strom die 30000 S.-E. und das Sinusgalvanometer eingeschaltet sind, so bleibt die grosse Ablenkung bis zur gewöhnlichen Temperatur oft unverändert bestehen.

Weit beständiger wird der active Zustand, wenn man das Chrom einige Minuten bei noch höherer Temperatur mit Chlorsalzen in Berührung bringt. Ich tauche dasselbe gewöhnlich in geschmolzenes ZnCl_2 unter. Nach dem Herausziehen wird es in destillirtes Wasser geworfen, getrocknet und in die Combination gebracht. Sind in dem Strom 30000 S.-E. und das Sinusgalvanometer, so beobachtet man meist dieselbe Ablenkung wie bei 100°C .

Diese electromotorische Kraft nimmt hier langsam ab. Die Abnahme wird sehr beschleunigt, wenn man den eingeschalteten Widerstand verringert; nach Entfernung desselben geht es rasch in den inactiven Zustand, wie er in den ersten Paragraphen beschrieben ist. Noch schneller erfolgt dies, wenn Chrom zur Anode eines durchgeleiteten stärkeren Stromes gemacht wird; es entsteht daher stets an demselben die gelbe Chromsäure.

Dient das in geschmolzenem ZnCl_2 activ gewordene Chrom nicht als Anode, so bewahrt es diesen Zustand sehr lange. Er äussert sich auch dadurch, dass Chrom dann allein ohne ClK etc. die leicht reducirbaren Metalle Cu, Pd aus den Lösungen ihrer Salze bei 100° auszuscheiden vermag.

§ 12. Anders als die Halogensalze verhalten sich die Sauerstoffsalze gegen Chrom. Wie in § 1 erwähnt, bildet unser Metall mit verdünnter Schwefelsäure und Oxalsäure beim Erwärmen unter lebhafter Wasserstoffentwicklung Oxydulsalze und ist daher hier activ.

Unterwirft man aber die Lösungen der schwefelsauren und oxalsauren Alkalimetalle mit Chrom als Anode bei 100° der Electrolyse, so bildet es Chromsäure. Als Beleg diene:

Chrom als Anode bei 100°C .			
Salz	reduc. Ag	Verlust des Cr	
		gefunden	ber. als $\text{Cr}_{1/6}$
$\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$	0,2931	0,0255	0,0236

Dasselbe erfolgt bei der Electrolyse von geschmolzenen Sauerstoffsalzen:

Chromals Anode.			
geschmolz. Salz	reduc. Ag	Verlust der Anode gefunden ber. Cr $\frac{1}{6}$	
$\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{Mg}$	0,3243	0,0263	0,0261
$\text{NO}_3\text{K} + \text{NO}_3\text{Na}$	0,1253	0,0115	0,0101

Von den Sauerstoffsäuren, welche nach § 1 ganz indifferent gegen Chrom sind, lässt sich die Phosphorsäure in ihrer Lösung durch Eindampfen in der Temperatur sehr hoch steigern. Ich habe sie in einer Platinschale bis 300° C. erhitzt und vom Chrom, welches als Anode eines durchgeleiteten Stromes diente, in allen Temperaturen Chromsäure erhalten.

Mit diesem Verhalten steht in Einklang die Thatsache, dass die Combinationen

- b) $\text{Cr}/\text{NO}_3\text{Na}(1), \text{NO}_3\text{Na}, \text{NO}_3\text{Ag}(1)/\text{Ag}$
- c) $\text{Cr}/\text{SO}_4\text{K}_2, \text{NO}_3\text{Na}, \text{NO}_3\text{Ag}/\text{Ag}$

die electromotorische Kraft so gut wie unverändert in ihrer Kleinheit beim Erhitzen bis 100° C. bewahren.

Auch in den geschmolzenen Sauerstoffsalzen wird Chrom nicht activ. Die Combination: $\text{Cr}/\text{geschmolzen}(\text{NO}_3\text{Na} + \text{NO}_3\text{K}), \text{ClAg}/\text{Ag}$ zeigte keine bestimmte Ablenkung am Sinusgalvanometer mit 30000 S. = E. Die Nadel schwankte zwischen $\pm 1,5^\circ$.

Ist Chrom durch Einlegen in geschmolzenes ZnCl_2 activ geworden und wird es nach dem Erkalten und Abspülen in obige Combinationen b) und c) der Lösungen von Sauerstoffsalzen gebracht, so erhält man bei Einhaltung von 30000 S. = E. am Sinusgalvanometer zuerst: $\sin 22,5^\circ$. Solange die Stromstärke durch den grossen Widerstand klein bleibt, ist die Abnahme der Ablenkung eine langsame; sie betrug z. B. noch nach 6 Minuten $\sin 20^\circ$. Wird der Widerstand aber entfernt, so verschwindet der active Zustand rasch, wie für die Combination a) in § 11 beschrieben ist.

Die Combination b) habe ich benutzt, um einige weitere Aufklärungen über die electromotorischen Zustände des Chroms zu erhalten.

Es scheint, dass der active Zustand unseres Metalles sein ursprünglicher ist. Zu diesem Schlusse führen nämlich folgende Erfahrungen.

Chrom, welches als Anode eines stärkeren Stromes bei gewöhnlicher Temperatur gedient und Chromsäure gebildet hat, ist, wie oben erörtert, electromotorisch inactiv und giebt nach sorgfältiger Abspülung mit destillirtem Wasser in die Combination b) aufgenommen, keine Ablenkung des Galvanometers. Erzeugt man nun an einem solchen Stück, während es in der Luft sich befindet, eine frische Bruchfläche und bringt es mit derselben in die Combination bei Einschaltung von 30000 S.-E., so erhält man Ablenkungen $> \sin 20^\circ$, die aber so rasch abnehmen, dass eine genaue Einstellung der Nadel nicht möglich ist.

Ganz besonders schnell wird wieder die Abnahme nach Entfernung des Widerstandes. Diese Veränderungen erfolgen hier unvergleichlich schneller als am Chrom, welches durch Einlegen in geschmolzenes ZnCl_2 activ geworden ist.

An der Luft nimmt die Activität der frischen Bruchfläche nur langsam ab. Als dieselbe nach der Gewinnung einen Tag gelegen und nun in die Combination gebracht wurde, konnte ich noch eine Ablenkung $> \sin 15^\circ$ feststellen.

Der active Zustand, den Chrom in geschmolzenem ZnCl_2 annimmt, erhält sich an der Luft noch länger. So fand ich für ein Stück, welches 17 Stunden gelegen, zuerst $\sin 15^\circ$ und nach 48 Stunden noch $\sin 14^\circ$.

§ 13. Chrom, welches gegen die Lösungen von Aetzkali und Natron, wie im § 1 angegeben, ganz indifferent selbst in der Siedhitze bleibt, äussert in der Combination, welche diese Lösungen enthält: Cr/OHNa , NO_3Na , $\text{NO}_3\text{Ag}/\text{Ag}$, eine nicht unbedeutende electromotorische Kraft. Bei 10°C . gab dieselbe mit 30000 S.-E. am Sinusgalvanometer: $\sin 8,8^\circ$. Als ihre Temperatur im Wasserbade gesteigert wurde, traten folgende Zunahmen ein:

Temperatur	20°	25°	30°	35°	45°	50°	55°	65°	71°	75°	85°
Sinus	9,5	10	10,8	11,3	12,6	13	14	15,5	16	16,6	17

Als das caustische Natron im Silbertiegel geschmolzen war, und Chrom nebst der Pfeifenschale, welche mit $(\text{NO}_3\text{K} + \text{NO}_3\text{Na})$ sowie ClAg und dem Platindraht beschickt war, eintauchten, gab das Sinusgalvanometer bei 30000 S.-E.: $\sin 15^\circ$.

Die Combination machte ihre selbständige electromotorische Kraft auch geltend, als sie bei gewöhnlicher Temperatur in

den Strom von 2 Danielllementen aufgenommen wurde. Während in den früher (§ 5) benutzten Combinationen a) und b) ein Theil der electromotorischen Kraft der Daniell für den Durchgang verbraucht wurde und daher dieselbe vermindert erschien, trat hier eine Vergrößerung ein. Es wurde gefunden:

$$\begin{array}{rcl} 2 \text{ Dan.} + C' & = & 298.17 \\ 2 \text{ Dan} & = & 255.76 \\ \hline \text{Daher } C' & = & 42.41 = 0.332 \text{ Dan.} \end{array}$$

Zur Bildung der Chromsäure gesellt sich die Vereinigung derselben mit dem Natron als Wärmequelle.

Der Zustand, welchen das Chrom bei Berührung mit der Lösung der caustischen Alkalien annimmt, besteht nach der Trennung ebenfalls einige Zeit fort. Als es in der kochenden Lösung gelegen hatte, gab es nach dem Erkalten und der Abspülung in der Combination b) des vorigen Paragraphen mit 30000 S. - E. am Galvanometer: $\sin 13^\circ$, und als es in derselben Lösung von gewöhnlicher Temperatur gewesen war: $\sin 10^\circ$.

§ 14. Unter den bis jetzt beschriebenen Bedingungen bildete das metallische Chrom stets entweder die höchste oder die niedrigste Verbindungsstufe. Die mittlere wird erhalten, wenn man Lösungen von Chlormetallen in Alcohol absolutus mit Chrom als Anode der Electrolyse bei gewöhnlicher Temperatur unterwirft. Es diente mir eine starke Lösung von ZnCl_2 , welche mit einem Platinblech als Kathode in einem Becherglase sich befand. Die Flüssigkeit leitet, wie ich aus meinen Arbeiten über die Wanderungen der Ionen wusste, sehr schlecht. 20 Accumulatoren schieden in 15 bez. 30 Minuten die Quantitäten der Tabelle aus. Da der Strom den Alkohol sehr stark erwärmt und leicht zum Kochen bringt, so muss für Abkühlung gesorgt werden.

Tabelle IX.

Electrolyse einer alkoholischen Lösung.

Salz	reduc. Ag	Verlust des Cr	
		gefunden	ber. als $\text{Cr}_{1/3}$
ZnCl_2	0,2249	0,0389	0,0363
ZnCl_2	0,3117	0,04915	0,0502

Es entsteht hier CrCl_3 , welches löslich ist und die Flüssigkeit schön grün färbt.

Die Lösungen der Jodmetalle in Alcohol absolutus (J_2Cd wurde von mir benutzt) verhalten sich wie die wässerigen. Jod scheidet sich unverbunden ab, die Chromanode erleidet keinen Verlust.

Als Chrom, welches zu diesen Bestimmungen gedient hatte, nach der Abspülung mit Alkohol und Wasser, sowie dem Trocknen mittels Löschpapier in die Combination b) mit 30000 S.-E. gebracht wurde, gab es $\sin 6^\circ$. Die Ablenkung nahm wie in den früheren Fällen sogleich ab.

§ 15. In der Beschreibung des Verhaltens des Chroms bin ich im wesentlichen dem Gange gefolgt, welchen meine Untersuchung genommen hatte, und theilte die mit den einfachsten Mitteln gewonnenen Thatsachen, unbeeinflusst von einer Theorie, mit. Es wird zweckmässig sein, in einem Rückblicke die Erfahrungen kurz zusammenzufassen und zu einigen Schlüssen zu benutzen.

Chrom als Anode kann je nach der Temperatur und dem Lösungsmittel bei demselben Electrolyten jede seiner drei Verbindungsstufen bilden; seine Oberfläche befindet sich dabei in verschiedenen Zuständen, welche nach der Trennung eine gewisse Zeit hindurch sich erhalten.

Am stabilsten erscheint bei gewöhnlicher Temperatur der electromotorisch inactive Zustand. Dieser ist schon lange beim Eisen bekannt und wird hier gewöhnlich als passiver bezeichnet. Gegenwärtig gilt mit Recht für dieses Metall als festgestellt, dass seine Passivität durch eine dünne, vom Auge meist nicht erkennbare Oxydhaut bedingt wird.

Ich halte es nicht für möglich, dass ein ähnlicher Uebergang den inactiven Zustand des Chroms bedingt.

Es ist zwar richtig, dass das in der Glühhitze angelaufene Chrom in der Combination b) electromotorisch sich ebenso wie das mit rein metallischer Oberfläche verhält. Allein folgende Verhältnisse widersprechen jener Annahme meines Erachtens ganz entschieden.

Das Chrom bildet, wesentlich abweichend vom Eisen, im inactiven Zustande als Anode in wässriger Salzlösung eine bestimmte chemische Verbindung, die Chromsäure, welche sich auflöst. Dabei erneuert sich also seine Oberfläche, die glänzend metallisch bleibt, und fortwährend gelangen Theilchen

aus seinem Innern in dieselbe. Wäre nun ein unsichtbares Oxydhäutchen die Ursache seines unverändert bleibenden inactiven Zustandes, so müsste dasselbe ununterbrochen abgestossen und neu erzeugt werden. Der Verlust des Chroms könnte nicht dem Faraday'schen Gesetz und der Formel Cr_2 entsprechen, sondern müsste grösser sein, da neben der Electrolyse die Bildung der Oxydhaut vor sich geht.

Auch folgende Erfahrung spricht gegen die Existenz eines unsichtbaren Oxydhäutchens. Als Chrom in der Lösung von ClH abwechselnd zur Kathode und Anode gemacht wurde, hätte der Wasserstoff das Oxyd entfernen müssen. Dann wäre aber das Metall activ geworden, und bei der Umkehrung der Stromrichtung wäre statt Chromsäure Chromchlorür entstanden.

Endlich spricht das Verhalten, welches Chrom als Anode in den wässrigen Lösungen der Jodsalze zeigt, gegen das Vorhandensein eines Oxydhäutchens. Wie wir gesehen, wird Jod hier frei abgeschieden, und Chrom erfährt keinen Verlust an Gewicht. Ich habe das Chrom, welches bei der Electrolyse eines Jodsalzes als Anode dienen sollte, vorher durch Einlegen in geschmolzenes ZnCl_2 activ gemacht. Es erschien aber nach der Electrolyse inactiv, obgleich Sauerstoff an derselben sich nicht betheiligt hatte.

Daher haben wir beim Chrom ein electromotorisches Verhalten, wie es früher von manchem Forscher irrthümlich beim Eisen angenommen worden ist.

In den drei Zuständen zeigt unser Metall so verschiedene Eigenschaften, wie sie sonst nur verschiedene Metalle besitzen.

Im inactiven Zustande ist es ein edles Metall, reducirt kein anderes Metall aus der Lösung seiner Salze und steht am Ende der Spannungsreihe beim electronegativen Platin. Befindet es sich dagegen in dem Zustande, welchen es bei der Bildung seiner electrolytischen niedrigsten Verbindungsstufe hat, so nimmt es unmittelbar hinter dem Zink in der Spannungsreihe Stellung und verdrängt die Metalle, welche electronegativer sind, aus ihren Salzen. Es bindet als Anode bei gleichem Gewicht eine dreimal so grosse Menge des Anions, als es im inactiven aufnimmt.

Hat es endlich den Zustand, bei welchem es die mittlere

Verbindungsstufe giebt, so liegen seine Eigenschaften zwischen den angegebenen.

Im inactiven Zustande verbindet es sich nicht mit freiem Jod, selbst wenn dieses in statu nascendi ist. Im activen entzieht es das Jod dem Wasserstoff und vereinigt sich damit.

Da wir gegenwärtig noch keine befriedigende Vorstellung von dem Wesen einer chemischen Verbindung und einer electromotorischen Kraft besitzen, so müssen wir auf eine Erklärung verzichten. Aber von Nutzen für die Gewinnung einer Theorie wird künftig die Kenntniss der Umstände sein, welche den Wechsel jener Zustände des Chroms veranlassen.

Nach den im § 12 besprochenen Erfahrungen scheint der active Zustand, welchen Chrom bei der Bildung der niedrigsten Verbindungsstufe hat, der ursprüngliche zu sein, da eine frisch hergestellte Bruchfläche ihn besitzt. Er ändert sich aber an der Luft in gewöhnlicher Temperatur langsam und geht in den inactiven über.

Dieser Wechsel erfolgt schneller, wenn unser Metall als Anode eines electrischen Stromes mit den austretenden Anionen in Berührung kommt, und zwar um so rascher, je stärker der Strom, je grösser also die ausgeschiedene Menge der Anionen ist.

Der inactive Zustand ist soweit meine jetzige Erfahrung reicht, in niederer Temperatur an der Luft wie in den Salzlösungen beständig. Die Steigerung der Temperatur bringt aber in letzteren den activen in vielen Fällen zurück.

Bei der geringsten Erhöhung der Temperatur erfolgt dies bei Berührung mit den Wasserstoffverbindungen der Halogene. Wahrscheinlich wird es durch den Umstand bedingt, dass letztere dem Bestande der Chromsäure feindlich sind, mit derselben sich umsetzen.

Hierin dürfte auch der Grund für die Thatsache liegen, dass in alkoholischer Lösung bei der Berührung mit demselben Anion unser Metall nicht Chromsäure, sondern die zweite Verbindungsstufe CrCl_3 bildet.

Auf die Wasserstoffsäuren folgen bezüglich der Höhe der Temperatur, in welcher die Activität zurückkehrt, die Chlor- salze der Alkali- und alkalischen Erdmetalle, welche bei 100° sie bewirken, sodann die Chlorverbindungen von Metallen der

Magnesiumgruppe und zuletzt der leicht reducibaren Metalle. Dieser Einfluss des Kation auf die Höhe der Temperatur, bei welcher der Wechsel erfolgt, ist recht auffallend und beachtenswerth.

Der active Zustand, welcher so wiedergewonnen wird, bleibt nach der Trennung und Erkaltung eine Zeit lang bestehen und scheint um so haltbarer zu sein, je höher die Temperatur des Wechsels war.

Die Sauerstoffsalze sind mit Ausnahme der Säuren SO_4H_2 und $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ nicht im Stande, der Chromanode den activen Zustand wiederzugeben, wohl weil der vom Strome abgeschiedene Sauerstoff stets die Bildung der Chromsäure veranlasst.

(Eingegangen 20. März 1898.)