

und vergleicht die Klebrigkeit nach dem Trocknen durch Aufdrücken der Hand oder eines Stückes Papier. Bei der Beurtheilung copirfähiger Eisen-Gallustinten wird man hierbei jedoch zu berücksichtigen haben, dass deren Schriftzüge nicht so schnell vollkommen eintrocknen dürfen, wie diejenigen der nicht copirfähigen; eine wirkliche Klebrigkeit darf indess auch bei den Copir-Tinten nicht vorhanden sein.

B. Tinten der Classe II.

Die Prüfung dieser Tinten erstreckt sich auf dreitägige Haltbarkeit im Glase, Verhalten der Schriftzüge nach dem Trocknen gegen Wasser und Alkohol, Flüssigkeitsgrad, Durchschlagskraft und Klebrigkeit. Die Ausführung geschieht wie bei den Tinten der Classe I.

Die Analyse des Erdbodens, wie sie in der landwirthschaftlichen Versuchsstation zu Gembloux ausgeführt wird, hat A. Petermann in einem kleinen Werkchen¹⁾ beschrieben, auf welches ich hier aufmerksam machen möchte.

Studien über arabisches Gummi und ähnliche Körper hat Pietro Palladino²⁾ veröffentlicht; ich möchte auf diese ausgedehnte Arbeit, welche sich im Auszuge nicht wiedergeben lässt, hier wenigstens aufmerksam machen.

V. Atom- und Aequivalentgewichte der Elemente.

Von

W. Fresenius.

Das Atomgewicht des Chroms hat C. Meineke³⁾ von neuem bestimmt⁴⁾ und zwar durch Untersuchung des normalen Silberchromates Ag_2CrO_4 und des Silberchromat-Ammoniaks $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_3$, sowie des Kalium- und Ammoniumdichromats.

1) L'analyse du sol, méthode suivie à la station agronomique de l'état à Gembloux, 1891. G. Mayolez. Bruxelles.

2) Gomma arabica e gomme affini, Pavia 1891, Tipografia Fratelli Fusi und Studio analitico sulle gomme solubili 2^a Memoria Estratto dagli Atti della Societa Ligustica di Scienze naturali 2; vom Verfasser eingesandt.

3) Liebig's Annalen der Chemie 261, 339; vom Verfasser eingesandt.

4) Eine Zusammenstellung der früheren Bestimmungen findet sich in dieser Zeitschrift 29, 249; hinsichtlich der von dem Verfasser gegen die meisten derselben erhobenen Einwände verweise ich auf das Original.

I. Analyse der Silbersalze.

Zur Darstellung des Silberchromats erwies sich die von G. Krüss¹⁾ vorgeschlagene Reinigungsmethode, das gefällte Silberchromat so lange mit Wasser auszukochen, bis keine gefärbte Lösung mehr erhalten wird, als undurchführbar, da die Verbindung in heissem Wasser nicht unlöslich war.

Meineke fällte deshalb eine Lösung von auf Reinheit geprüftem Silbernitrat mit einer Lösung von schwefelsäurefreiem, mehrfach umkrystallisiertem, neutralem chromsaurem Kali, wusch mit chlorfreiem, destillirtem Wasser sehr sorgfältig durch Decantiren aus, filtrirte, trocknete, löste den Niederschlag in heissem Ammoniak von 0,94 specifischem Gewicht, löste die sich ausscheidenden Silberchromat-Ammoniakkrystalle nochmals in wenig Ammoniak und schied die Verbindung durch Abkühlen und Umrühren in sehr kleinen Krystallen wieder ab. Diese wurden, unter Bedecken mit einem Uhrglase, abgesaugt und dann auf einer gründlichst mit Wasser gereinigten, im Muffelofen ausgeglühten Biscuitplatte neben einem Gemisch von Chlorcalcium, Salmiak und gebranntem Kalk getrocknet und in ein Wäageglas gebracht.

Dieses Salz wurde theils so, theils nach Ueberführung in Silberchromat untersucht. Da es nur zur Bestimmung des Verhältnisses von Silber, Chrom und Sauerstoff dienen sollte, so wurde auf völlige Abwesenheit von Feuchtigkeit und nicht gebundenem Ammoniak weniger Werth gelegt als darauf, dass die zur Verwendung kommenden Proben gleichartig und unzersetzt waren.

Aus dem so erhaltenen Salze stellte der Verfasser das normale Silberchromat in der Weise dar, dass er die wässrige Lösung desselben in einer Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampfte, wobei sich das Salz in grünen Krystallschuppen abschied. Es wurde durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser von anhaftenden kleinen Mengen der Ammoniakverbindung befreit, abgesaugt, bei 120° C. getrocknet und in einem Glas mit eingeschlifffenem Stopfen in einem Exsiccator über Schwefelsäure bis zur Analyse aufbewahrt.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Silbers und Chroms in den beiden Silbersalzen wurden Proben derselben in Porzellantiegeln von circa 50 cc Inhalt abgewogen, mit verdünntem Alkohol übergossen, dann mit Salzsäure, die in kleinen Por-

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. zu Berlin **22**, 2050.

nionen eingetragen wurde, bei etwa 60—70° digerirt. Auf Zusatz der Säure trat bei der Ammoniakverbindung eine heftige Reaction ein. Deshalb wurde zur Vermeidung von Verlusten bei dieser Verbindung der Tiegel in eine grosse Porzellanschale gestellt, die dann nach beendeter Zersetzung mit wenig Wasser in den Tiegel wieder ausgespült wurde. Das abgeschiedene Chlorsilber wurde von der Chromchloridlösung durch Decantation und Filtration getrennt. Nach beendigtem Auswaschen wurde es geglüht, zeigte jedoch, trotz des sehr guten Auswaschens, häufig am Rande eine schwache grünliche oder röthliche Färbung. So oft dies der Fall war, wurde es mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und so von anhaftendem Chromoxyd befreit, ehe es zur Wägung gelangte. Die abfiltrirte Chromchloridlösung wurde, da bekanntlich immer etwas Chlorsilber in derselben gelöst bleibt,¹⁾ in einem Becher aus Berliner Porzellan mit Schwefelwasserstoff behandelt und so von der Spur Silber befreit. Das gefällte Schwefelsilber wurde in Salpetersäure gelöst, mit Schwefelsäure eingedampft und als Sulfat zur Wägung gebracht. Nur in einem Falle (s. unter den folgenden Analysen No. 9) wurde es als Chlorsilber mit der Hauptmenge zusammen gewogen.

Das Filtrat von dem Schwefelsilber wurde in einer geräumigen Platinschale aufgefangen (Glasgefässe wurden ganz vermieden), zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und mit Ammoniak in geringem Ueberschusse gefällt. Der gut ausgewaschene Niederschlag von Chromoxyd wurde getrocknet, geglüht und gewogen; dann wurde er, um einen etwaigen Alkaligehalt aus demselben zu entfernen, mit Salpetersäure befeuchtet, auf dem Wasserbade wieder getrocknet, schwach geglüht, mit etwas Alkohol und Salzsäure behandelt und wieder mit Ammoniak gefällt. Der nunmehr rein erhaltene Niederschlag wurde dann über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz geglüht und gewogen.

Die bei diesen Bestimmungen ausgeführten Wägungen sind alle auf den luftleeren Raum reducirt. Ich gebe nachstehend diese corrigirten Werthe, wobei die geringen als Silbersulfat gewogenen Mengen auf Chlorsilber umgerechnet in der Chlorsilberzahl mit enthalten sind. Hinsichtlich der scheinbaren Gewichte, wie sie direct beobachtet wurden, sowie der zur Reduction nöthigen Daten verweise ich auf das Original.

¹⁾ Vergl. diese Zeitschrift 29, 249.

	Angewandt	Gefunden Chlorsilber	Gefunden Chromoxyd	Atomgewicht berechnet aus 4 Ag Cl : Cr ₂ O ₃ ¹⁾
	<i>g</i>	<i>g</i>	<i>g</i>	
1	2,7826	2,4047	0,6384	52,00
2	3,2627	2,8199	0,7480	51,92
3	3,6362	3,1416	0,8338	51,98
4	4,6781	4,0414	1,0726	51,98
5	3,2325	2,7930	0,7411	51,96
6	3,9137	3,3805	0,8976	52,04
7	4,1518	2,9724	0,7904	52,12
8	4,2601	3,0592	0,8125	52,00
9	5,9348	4,2654	1,1317	51,95

Mittel 51,99

Der bei der Analyse No. 7 erhaltene Werth weicht so wesentlich von den anderen ab, dass der Verfasser glaubt, ihn von der Berechnung ausschliessen zu sollen. Das Mittel der übrigen Bestimmungen ergibt **51,98**.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs bediente sich Meineke des von Zulkowski²⁾ angegebenen, auf der Umsetzung von Chromsäure und Jodkalium beruhenden jodometrischen Verfahrens.

Die Versuche wurden in der Weise ausgeführt, dass annähernd 0,5 *g* des Chromates in verdünntem Ammoniak gelöst und die Lösung mit Jodkalium gefällt wurde. Der sich bildende Niederschlag wurde filtrirt, ausgewaschen und zum Filtrat, welches etwa 75 *cc* betrug, 5—6 *g* Jodkalium, eine Phosphorsäurelösung, welche etwa 2½ *g* Anhydrid enthielt, und 1 *cc* verdünnte Schwefelsäure (1 Vol. Säure: 1 Vol. Wasser) hinzugefügt. Nach kurzem Umschwenken wurde das freige machte Jod titrirt. Geringe Mengen phosphoriger Säure wurden durch Zusatz von übermangansaurem Kali in geringem Ueberschuss oxydirt. In diesen Fällen blieb die Lösung erst an der Luft offen stehen, bis die schwache, durch Permanganat bewirkte Rothfärbung verschwunden war, ehe sie filtrirt und titrirt wurde.

Die Lösung des unterschwefligsauren Natrons wurde vor jeder Versuchsreihe mit reinem Jod neu eingestellt.

¹⁾ Zur Berechnung wurden die Werthe O = 15,96, Cl = 35,37 und Ag = 107,66 benutzt.

²⁾ Vergl. diese Zeitschrift 8, 74.

Hinsichtlich der Einzelheiten der Reinigung des Jods und des destillirten Wassers verweise ich auf das Original.

Der Zusatz des bedeutenden Jodkaliumüberschusses hatte den Zweck, die in verdünnten Lösungen langsam verlaufende Umsetzung zu beschleunigen, weil sonst eventuell die ausgeschiedene Jodmenge durch Oxydation von Jodwasserstoffsäure hätte vermehrt werden können. Der Phosphorsäurezusatz bezweckt den Farbenübergang der Jodstärkereaction, der in der blaugrünen Chromsulfatlösung schlecht erkennbar ist, schärfer zu machen, weil die Chromphosphatlösung eine smaragdgrüne Farbe zeigt. Zur genauen Ablesung beim Titriren benutzte der Verfasser eine Bürette, welche nach dem von Ostwald¹⁾ angegebenen Princip mit einer in $\frac{1}{100}$ cc getheilten Hilfsbürette versehen war.

Bei diesen Bestimmungen hat der Verfasser, um den jodometrisch bestimmten Sauerstoff in Beziehung zu Silber und Chrom bringen zu können, Silberoxyd, Chromoxyd und disponibelen Sauerstoff in Procenten berechnet.

a. Bestimmung des disponibelen Sauerstoffs im Silberchromat.

1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprach 9,734 mg J = 0,6138 mg O.

1) 0,43838 g Ag_2CrO_4 verbrauchten 51,624 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	7,227 % O.
2) 0,90258 g Ag_2CrO_4 verbrauchten 106,258 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	7,227 % O.
3) 0,89858 g Ag_2CrO_4 verbrauchten 105,794 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	7,228 % O.
4) 0,89868 g Ag_2CrO_4 verbrauchten 105,889 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	7,232 % O.
Mittel	7,228 % O.

Im Mittel der obigen Gewichtsanalysen 1—6 ergibt sich der Procentgehalt des Silberchromats an Silberoxyd zu 69,856 und an Chromoxyd zu 22,930.

Aus dem Verhältniss von Chromoxyd zu Sauerstoffgehalt berechnet sich das Atomgewicht des Chroms zu **52,00**. Aus dem Verhältniss von Silberoxyd zu Sauerstoff zu **51,89**.

1) Vergl. diese Zeitschrift **22**, 550.

b. Bestimmung des disponibelen Sauerstoffs im Silberchromat-Ammoniak.

1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprach 9,716 mg J = 0,6127 mg O.

1)	0,54356 g $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_3$ verbrauchten 53,297 cc	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	6,007 % O.
2)	0,54856 g $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_3$ verbrauchten 53,567 cc	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	6,016 % O.
3)	0,54926 g $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_3$ verbrauchten 53,851 cc	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	6,007 % O.
4)	0,54906 g $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_3$ verbrauchten 53,907 cc	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	6,001 % O.
5)	0,54466 g $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_3$ verbrauchten 53,427 cc	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	6,000 % O.
6)	0,54536 g $\text{Ag}_2\text{CrO}_4 + 4\text{NH}_3$ verbrauchten 53,408 cc	
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprechend	6,000 % O.
	Mittel	6,007 % O.

Im Mittel der Gewichtsanalysen 8 und 9 ist der Procentgehalt des Silberchromat-Ammoniaks an Silberoxyd 58,084, an Chromoxyd 19,070.

Die gefundene Silberoxydmenge würde 6,012 % O verlangen, was mit obigen Bestimmungen genügend übereinstimmt.

Aus dem Verhältniss von Chromoxyd und Sauerstoff berechnet sich $\text{Cr} = 52,04$.

Aus den Analysen der Silberverbindungen berechnet sich im Mittel $\text{Cr} = 52,00$.

2. Analyse der Dichromate des Kaliums und Ammoniums.

Das erstere Salz wurde in der Weise dargestellt, dass eine schwefelsäurefreie Chromsäure mit reinstem Kaliumhydroxyd eben neutralisirt und dann die gleiche Menge Chromsäure hinzugefügt wurde. Das krystallisirte Salz wurde noch einige Male umkrystallisirt und hierauf in einem Kaliumdichromatbade geschmolzen. Das zuletzt gewonnene Salz war frei von alkalischen Erden und den Metallen der Eisengruppe. Die beiden letzten Krystallisationen ergaben ganz übereinstimmende jodometrische Werthe.

Das Ammoniumdichromat wurde aus dem reinsten im Handel vorkommenden Salze durch wiederholte Umkrystallisation erhalten. Doch

liessen sich auf diese Weise die letzten Spuren von Kali (0,02 %) nicht entfernen, dagegen war das Präparat ganz frei von fremden Säuren.

Die Bestimmung des Atomgewichts mit diesen Salzen geschah durch Feststellung ihrer jodometrischen Werthe und in dem Ammoniumdichromat ausserdem noch durch die Bestimmung des Chromoxyds. Letztere wurde so ausgeführt, dass die wässrige Lösung des Salzes mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, das sich als rückstandslos erwiesen hatte, gefällt und das Chromoxyd zur Wägung gebracht wurde. Da das Fällungsmittel jedoch geringe Spuren von Nitrit enthielt, das sehr kleine Mengen von Chromsäure reducirte und als Chromoxyd in Lösung liess, so mussten aus dem Filtrat nach dem Eindampfen stets noch mit Ammoniak diese kleinen Spuren nachgefällt werden.

Die jodometrische Bestimmung der Dichromate geschah analog der Sauerstoffbestimmung im Silberchromat, nur mit dem Unterschiede, dass nicht die Beziehungen zu Jod, sondern die zu Kaliumbijdodid festgestellt wurden. Dieses stellte Meineke aus käuflichem Kaliumjodat und in kleinem Ueberschusse zugesetztem Jodsäureanhydrid her. Es wurde mehrere Male umkrystallisirt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.¹⁾

Resultate der Analysen.²⁾

Jodometrische Bestimmungen mit Kaliumdichromat.

1. Titer:

1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entsprach 3,0612 mg KHJ_2O_6 .

Angewandt: 2,5026 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Gewicht der Lösung 251,646 g.

Davon gebrauchten:

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KHJ_2O_6	
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>cc</i>	<i>g</i>	
25,229	= 0,25090	54,259	= 0,16609;	Cr = 51,94,
25,234	= 0,25095	54,265	= 0,16613;	Cr = 51,95,
25,217	= 0,25078	54,229	= 0,16601;	Cr = 51,89.

¹⁾ Hinsichtlich der specielleren Prüfung des Präparates, sowie überhaupt hinsichtlich der Begründung des Vorschlages, das Kaliumbijdodid als jodometrisches Urmaass zu gebrauchen, verweise ich auf das Original.

²⁾ Ich gebe auch hier, wie oben, nur die auf den luftleeren Raum umgerechneten Gewichte an. Die scheinbaren Gewichte, sowie die Umrechnungsfactoren sind im Original nachzusehen.

2. Titer:

1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entsprach 3,0607 mg KHJ_2O_6 .

Angewandt: 2,5035 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Gewicht der Lösung 252,039 g.

Davon gebrauchten:

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KHJ_2O_6	
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>cc</i>	<i>g</i>	
25,148	= 0,24979	54,044	= 0,16541;	Cr = 51,90,
25,156	= 0,24987	54,040	= 0,16540;	Cr = 51,96,
25,143	= 0,24966	54,049	= 0,16543;	Cr = 51,83.

3. Titer:

1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung entsprach 3,0572 mg KHJ_2O_6 .

1) Angewandt: 2,5016 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Gewicht der Lösung 251,656 g.

Davon gebrauchten:

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KHJ_2O_6	
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>cc</i>	<i>g</i>	
25,165	= 0,25015	54,165	= 0,16559;	Cr = 51,95,
25,163	= 0,25012	54,164	= 0,16559;	Cr = 51,94,
25,126	= 0,24977	54,123	= 0,16546;	Cr = 51,85.

2) Angewandt: 2,5014 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Gewicht der Lösung 251,801 g.

Davon gebrauchten:

	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KHJ_2O_6	
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>cc</i>	<i>g</i>	
25,200	= 0,25034	54,205	= 0,16572;	Cr = 51,95,
25,191	= 0,25025	54,190	= 0,16567;	Cr = 51,94,
25,180	= 0,25015	54,193	= 0,16568;	Cr = 51,88.

Als Mittelwerth aus diesen 12 Bestimmungen ergibt sich: Cr = **51,91**.

Jodometrische Bestimmungen mit Ammoniumdichromat.

1. Titer:

1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprach 3,0612 mg KHJ_2O_6 .

Angewandt: 2,1470 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Gewicht der Lösung 251,451 g.

Davon gebrauchten:

	$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KHJ_2O_6	
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>cc</i>	<i>g</i>	
25,089	= 0,21457	54,175	= 0,16584;	Cr = 51,93,
25,099	= 0,21465	54,188	= 0,16588;	Cr = 51,94,
25,097	= 0,21464	54,174	= 0,16584;	Cr = 51,96.

2. Titer:

1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprach 3,0607 mg KHJ_2O_6 .

Angewandt: 2,1462 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Gewicht der Lösung 251,198 g.

Davon gebrauchten:

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KHJ_2O_6	
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>cc</i>	<i>g</i>
25,066 = 0,21416	54,050 = 0,16543		Cr = 51,91,
25,102 = 0,21447	54,120 = 0,16564		Cr = 51,98,
25,079 = 0,21427	54,102 = 0,16559		Cr = 51,93.

3. Titer:

1 cc $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entsprach 3,3283 mg KHJ_2O_6 .

Angewandt: 2,2206 g $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Gewicht der Lösung 251,265 g.

Davon gebrauchten:

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	KHJ_2O_6	
<i>g</i>	<i>g</i>	<i>cc</i>	<i>g</i>
25,118 = 0,22196	51,534 = 0,17151		Cr = 51,94,
25,113 = 0,22194	51,533 = 0,17151		Cr = 51,92,
25,097 = 0,22180	51,495 = 0,17139		Cr = 51,93.

Im Mittel dieser 9 Bestimmungen ergibt sich Cr = **51,94**.

Gewichtsanalyse des Ammoniumdichromats.

Angewandt	Erhalten	Atomgewicht des
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Cr_2O_3	Cr
<i>g</i>	<i>g</i>	
1. 2,0416	1,2316	51,97,
2. 2,1618	1,3040	51,96,
3. 2,0623	1,2562	51,98,
4. 2,1913	1,3221 ¹⁾	52,00,
5. 2,0970	1,2656	52,06,

Mittel . 51,99.

Als Gesamtmittelwerth aus allen Bestimmungen berechnet Meineke für das Atomgewicht des Chroms

Cr = 51,94.

Diese Zahl stimmt mit der von Rawson gefundenen 52,01 gut überein, namentlich wenn man in Rücksicht zieht, dass letztere bei Reduction auf den luftleeren Raum in 51,98 übergeht.

1) An dieser Stelle findet sich im Original ein Druckfehler.