Revision des Atomgewichtes von Chrom.

II. Mitteilung: Die Analyse von Silberbichromat.

Von

GREGORY PAUL BAXTER und RICHARD HENRY JESSE jr.¹

In der vorstehenden Mitteilung² ist ein erfolgreicher Versuch zur Darstellung von reinem Silberchromat und zur Bestimmung von dessen Silbergehalt beschrieben worden, wobei es sich darum handelte, das Atomgewicht des Chroms genauer festzustellen. Der auf diesem Wege gefundene Wert — 52.01 — ist ungefähr 0.1 einer Einheit niedriger als der gewöhnlich gebräuchliche. Demnächst wurde die Darstellung und Analyse von Silberbichromat untersucht. Da die Menge des Chroms im Dichromat um 50% größer ist als im Chromat, so wird der Einfluss der experimentellen Fehler auf das Endresultat entsprechend vermindert.

Silberbichromat besitzt einen weiteren großen Vorzug gegenüber dem Silberchromat für die genaue Untersuchung; es kann nämlich leicht aus salpetersauren Lösungen umkrystallisiert und so von Verunreinigungen, die bei der Fällung eingeschlossen oder okkludiert sind — ausgenommen Salpetersäure und Wasser — befreit werden. Da nämlich bei der Krystallisation Silber und Chrom in äquivalenten Mengen vorhanden sind, so kann der Einschluss von Mutterlauge keinen Schaden verursachen. Wenn die Konzentration der Salpetersäure hinreichend hoch ist, so besteht nicht die Möglichkeit, daß sich Silberchromat als solches bei dieser Krystallisation abscheidet, da SHERRILL³ gezeigt hat, daß Silberchromat sich schnell unter Salpetersäure von mehr als 0.075 Normalität in Silberbichromat verwandelt. Dies ist hauptsächlich zurückzuführen auf den niederen

¹ Aus den Proc. Amer. Acad. ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² Z. anorg. Chem. 62 (1909), 313.

³ Journ. Amer. Chem. Soc. 29 (1907), 1641.

Wert der Dissoziationskonstanten des zweiten Wasserstoffatoms der Chromsäure, den SHERRILL zu 6×10^{-7} gefunden hat, während das Löslichkeitsprodukt des Silberchromats 9×10^{-12} und das des Silberbichromats 2×10^{-7} ist. SHERRILL hat auch untersucht, welchen Anteil das Hydrochromation an dem Gleichgewicht in Chromat-Bichromatlösungen nimmt und er fand, daß die folgende Gleichung $\frac{(\text{Cr}_2\text{O}_7'')}{(\text{HCrO}_4)^2} = 75$ Gültigkeit besitzt. Obwohl offenbar die Konzentration des Hydrochromations in Dichromatlösungen immer beträchtlich ist (in einer 0.1 molaren Kaliumdichromatlösung sind 15% des Salzes als Hydrochromat vorhanden), so scheint das Auftreten von AgHCrO_4 als feste Phase nicht möglich. SHERRILL konnte kein Anzeichen für das Vorhandensein dieses Salzes in dem Niederschlag finden, der sich durch Zusatz von Silbernitrat zu Chromsäure in salpetersaurer Lösung bildet. Überdies konnte die spurenweise Gegenwart von Hydrochromat nicht schädlich sein, weil der Wassergehalt unseres Materiales sorgfältig bestimmt wurde; das Hydrochromat würde nämlich bei hinreichendem Erhitzen Bichromat und Wasser geben nach der Gleichung:

Obwohl die Gegenwart anderer Polychromate als Bichromat unwahrscheinlich schien, wurde ihre Abwesenheit in unserem Material durch Krystallisation von Silberbichromat aus Salpetersäure verschiedener Konzentration erwiesen. Da diese Änderung ohne Einfluß blieb, darf man mit Recht annehmen, daß stärker saure Salze als Bichromat weder gefällt noch okkludiert wurden.

Reinigung der Materialien.

Für die Methoden zur Reinigung der bei der Bereitung der verschiedenen Silberbichromatproben und den Analysen benutzten Materialien fanden gegenüber den in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen nur geringfügige Änderungen statt.

Salpetersäure wurde von Chlor durch verschiedene Destillationen durch einen Platinkühler befreit.

Chlorwasserstoffsäure reinigte man nach dem Verdünnen durch Destillation mit einem Quarzkühler.

Bromwasserstoffsäure wurde aus einem Brom bereitet, das zweimal aus einer Lösung in Kaliumbromid destilliert war, wobei

das Brom der zweiten Destillation schon wesentlich frei von Brom war. Die Bromwasserstoffsäure stellte man direkt synthetisch her durch Einleiten von sorgfältig gereinigtem Wasserstoff — aus der Blei-Natriumlegierung „Hydron“ und Wasser — in Brom von 40°, Erhitzen des Dampfgemisches mit platinisiertem Asbest und Auffangen der Säure in reinem Wasser. Jod wurde aus der Säure entfernt durch mehrmaliges Kochen mit Brom. Zum Schluss wurde die Säure noch durch einen Quarkühler dreimal destilliert, wobei die äusseren Fraktionen beseitigt wurden. Die auf Normalkonzentration verdünnte Säure hob man in gut geschützten Flaschen auf.

Silberniträt wurde hergestellt aus Silber, das einmal als Chlorid gefällt und dann mit Invertzucker reduziert war. Die salpetersaure Lösung des geschmolzenen Produktes wurde zur Krystallisation verdampft und das Salz dann noch dreimal aus Salpetersäure umkrystallisiert, wobei man die Krystalle in der Zentrifuge unter Anwendung von Platin-Goochtiegeln trocknete.¹ Das Erhitzen fand im elektrischen Ofen statt, um die Verunreinigung mit den Verbrennungsprodukten des Leuchtgases zu vermeiden; das gilt sowohl für dies, wie für alle anderen hier beschriebenen Präparate.

Kaliumbichromat. — Das beste Material des Handels wurde viermal umkrystallisiert, einmal aus wässriger Lösung in Jenaer Glas und dreimal aus Platingefässen.

Chromsäure wurde dreimal in Platingefässen umkrystallisiert, wie in der vorstehenden Mitteilung beschrieben.

Silberbichromat wurde hergestellt durch Umsetzung von Kaliumbichromat oder Chromsäure mit Silberniträt in salpetersaurer Lösung in Platingefässen. Die Fällung fand in ziemlich konzentrierter Lösung statt, da bei der folgenden Krystallisation des Silber-salzes aus salpetersaurer Lösung jede inkludierte Substanz sicher entfernt werden musste. Da bei der Krystallisation ein Einschluss von Salpetersäure zu befürchten war und auch tatsächlich stattfand, wurde ein Verfahren zur Bestimmung dieser Salpetersäure zugleich mit der vom festen Stoff zurückgehaltenen Feuchtigkeit in Anwendung gebracht.

Probe I. Silberniträt und Kaliumbichromat wurden in äquivalenten Mengen in dreifach norm. Salpetersäure gelöst, so dass die Konzentration jedes Salzes etwa 0.7 normal war. Die kalte

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **30** (1908), 286.

Silbernitratlösung liefs man sehr langsam unter fortwährendem heftigen Rühren in die Bichromatlösung einfließen. Nach dem Absitzen des Niederschlages dekantierte man die Mutterlauge ab, trocknete das Salz in der Zentrifuge und wusch es in dieser mit 3-norm. Salpetersäure aus.

Hierauf wurde das Chromat fünfmal aus 3-norm. Salpetersäure umkrystallisiert unter jedesmaliger Trocknung in der Zentrifuge. Wegen der geringen Löslichkeit des Silberchromats in salpetersauren Lösungen benutzte man das folgende Krystallisationsschema. Das Bichromat wurde mit der salpetersauren Lösung auf dem elektrischen Ofen erhitzt, bis die Säure mit dem Salz gesättigt war. Dann dekantierte man die heisse Lösung durch einen Platin-Gooch-tiegel ohne Filterschicht aber mit nur kleinen Löchern in eine Schale, um so die suspendierten oder auf der Oberfläche schwimmenden Partikeln von Silberbichromat zu entfernen; diese Teilchen waren immer ziemlich groß, so daß die Lösung klar war. Nach dem Abkühlen der gesättigten Lösung und dem Auskrystallisieren des größeren Teiles der gelösten Salzmenge wurde die Mutterlauge dauernd zum Auflösen frischer Salzmenen benutzt. Ungefähr 1 l Säure kam zur Krystallisation von etwa 5 g Bichromat zur Anwendung. Obwohl sich nach diesem Verfahren die in dem ursprünglichen Salz vorhandenen Verunreinigungen in der Mutterlauge anhäufen, so bestand doch wegen des relativ großen Volumens der letzteren nur geringe Gefahr, daß diese Verunreinigungen in die zweite Krystallisation hineinkamen. Z. B. zeigte es sich, daß die Mutterlauge von der dritten Krystallisation frei von Kalium war. Als man sie nämlich auf ein kleines Volumen eindampfte, mit Ammoniak neutralisierte, und mit Schwefelwasserstoff reduzierte und fällte, gab das Filtrat nach dem Verdampfen und Vertreiben der Ammoniumsalze keine spektroskopische Reaktion auf Kalium.

Das Silberbichromat kam weder mit Wasser noch mit irgend einer Lösung außer 3-norm. Salpetersäure in Berührung.

Alle angeführten Operationen sind in Platingefäßen ausgeführt worden.

Probe II wurde genau in derselben Weise wie Probe I hergestellt, nur kam statt Kaliumbichromat Chromsäure zur Anwendung, und Fällung und Krystallisation fand in 0.8-norm. Salpetersäure statt. Der Silberbichromat wurde fünfmal umkrystallisiert.

Probe III. Die verdünnteste Salpetersäure, die wir bei der Darstellung des Silberbichromats benutzten, war 0.16 normal; die

Lösungen dieser Konzentration kamen bei der Fällung und Krystallisation von Probe III zur Anwendung. Diese Probe war hergestellt aus Chromsäure und Silbernitrat und sechsmal aus 0.16-norm. Salpetersäure umkrystallisiert.

Der Hauptunterschied bei der Reinigung der drei Proben liegt — abgesehen von der Konzentration der zur Darstellung benutzten Säure — darin, daß Probe I aus umkrystallisiertem Kaliumbichromat, II und III dagegen aus Chromsäure bereitet waren. Alle drei Proben sind mehrfach als Silberbichromat umkrystallisiert worden.

Nach dem Abschleudern in der Zentrifuge wurden die Krystalle mehrere Stunden bei 150° im elektrischen Ofen getrocknet. Dann pulverte man sie vorsichtig im Achatmörser und bewahrte sie in Platingefäßen auf.

Die Bestimmung des Silbers im Silberbichromat.

Bei der Bereitung des Silberbichromats für die Analyse war die vollständige Entfernung der Feuchtigkeit durch Schmelzen des Salzes wegen seiner leichten Zersetzbarkeit unmöglich. Selbst bei der verhältnismäßig niedrigen Schmelztemperatur des Silberbichromats, die bei etwa 400° liegt, wird schnell Sauerstoff abgegeben, während beträchtlich unter dem Schmelzpunkt, bei 300° und in sehr geringem Grade auch bei 250° noch Zersetzung vor sich zu gehen scheint, da die auf diese Temperatur erhitzten Salzproben keine absolut klare Lösung in verdünnter Salpetersäure liefern. Um ganz sicher zu gehen, trockneten wir bei 200° C.

Die Erhitzung des Bichromats fand in derselben Weise statt, wie in der vorhergehenden Mitteilung über Silberchromat angegeben ist. Das Salz wurde in einem gewogenen Platinschiffchen in einem Strom trockener reiner Luft in einem Hartglasrohr 4 Stunden bei 200° C erhitzt. Die Reinigung der Luft erfolgte durch Leiten über heißes Kupferoxyd, festes Kaliumhydroxyd, konzentrierte bichromathaltige Schwefelsäure und frisch sublimiertes Phosphorpentoxyd. Mit Hilfe eines Ofens aus Aluminiumblöcken¹ konnte die Temperatur bis auf 2° konstant gehalten werden.

Nach dem Abkühlen des Schiffchens im Rohr wurde es mit Hilfe des Füllapparates² in ein Wägegläschen gebracht und wieder gewogen. Dann brachte man das Silberbichromat in einen Kolben,

¹ BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* **44** (1909), 184.

² RICHARDS und PARKER, *Proc. Amer. Acad.* **32** (1896), 59.

löste es in 0.8-norm. Salpetersäure, wusch Schiffchen und Wägetaschen sorgfältig mit Salpetersäure aus und vereinigte die Waschwässer mit der Hauptlösung. Die stets vollkommen klare Lösung übertrug man quantitativ in eine mit Glasstopfen versehene Fällflasche von 3 l und reduzierte sie — bei einer Verdünnung von etwa 1 l — durch einen sehr geringen Überschuss von Schwefeldioxyd. Nach dem Erkalten der Lösung wurde ein geringer Überschuss von Bromwasserstoffsäure, den man vorher auf etwa 800 ccm verdünnt hatte, langsam unter dauerndem Umrühren in die Silberlösung hineingegossen. Sodann verschloß man die Flasche und schüttelte heftig. Nach 24 stündigem Stehen wurde die Lösung wieder geschüttelt und dann liefs man 2 Tage oder mehr absitzen, bis die obenstehende Flüssigkeit klar war.

Das Silberbromid wusch man wenigstens achtmal durch Dekantation mit reinem Wasser und sammelte es auf einem gewogenen Goochtiiegel; dann trocknete man es in einem elektrischen Ofen, zuerst 2 Stunden bei 100°, sodann 18 Stunden etwa bei 175°. Nach mehrstündigem Abkühlen in einem Exsiccator in der Nähe der Wage bestimmte man das Gewicht des Silberbromids.

Die Anwendung einer Filterschicht von Asbest im Goochtiiegel machte es erforderlich, die während der Filtration losgerissenen Fäserchen zu sammeln und zu bestimmen. Dies geschah in der Weise, daß man das ganze Filtrat nebst den Waschwässern durch ein kleines Filter gofs. Das Papier wurde in einem gewogenen Porzellantiiegel geglüht und die Asche mit Salpetersäure und Bromwasserstoffsäure behandelt, um eine Spur reduziertes Silber in Bromid zu verwandeln. Um die Gefahr der Adsorption von Chromisalzen durch das Filterpapier zu vermeiden, wusch man nach der Filtration das Papier mit heißer verdünnter Bromwasserstoffsäure aus. Die wegen des Asbestes erforderliche Korrektur hätte vermieden werden können, wenn es möglich gewesen wäre, einen Gooch-Munroe-Neubauertiiegel mit Filterschicht von Platinschwamm zu benutzen. Es ist jedoch bereits in der früheren Mitteilung¹ gezeigt worden, daß diese Tiegel einen merklichen Gewichtsverlust erleiden, wenn sie auch nur mit so verdünntem Königswasser in Berührung kommen, wie es in den Mutterlaugen dieser Analysen vorhanden ist.

Die vom Silberbromid zurückgehaltene Feuchtigkeit fand man, indem man das getrocknete Salz schmolz und den Gewichtsverlust

¹ BAXTER, MUELLER und HINES, l. c.

dabei bestimmte. Das geschmolzene Silberbromid war immer hellgelb und besaß alle Kennzeichen der Reinheit.

Wie bei der vorhergehenden Untersuchung, fand man eine geringe Menge Silberbromid im Filtrat und den Waschwässern, indem man die Filtrate und Waschwässer vereinigte, eindampfte, bis fast alle überschüssige Säure vertrieben war und dann nach geringer Verdünnung das Silber als Sulfid fällte. Dies wurde auf einem kleinen Filter gesammelt, dessen Asche man nach dem Glühen mit Salpetersäure behandelte. Die Menge des so erhaltenen Silbers fand man durch Vergleich der Silberbromidniederschläge in dieser Lösung und in sehr verdünnten Silberlösungen bekannten Gehaltes im Nephelometer.

Bei Analyse 9 wurde das Silber als Chlorid gefällt; der einzige andere Unterschied in dem Verfahren bestand darin, daß der Niederschlag mit verdünnter Salzsäure und nicht mit reinem Wasser gewaschen wurde.

Bestimmung von Feuchtigkeit und Salpetersäure im Silberchromat.

Das aus Salpetersäure umkrystallisierte und bei 200° getrocknete Silberbichromat enthält Spuren von Salpetersäure und Wasser. Diese beiden Substanzen können aus dem Salz durch Schmelzen ausgetrieben werden, wobei aber gleichzeitig eine geringe Zersetzung des Salzes stattfindet. Da die einzige flüchtige Substanz, die bei der Zersetzung des Salzes sich bildet, Sauerstoff ist, so besteht das Problem der Bestimmung von Feuchtigkeit und Salpetersäure darin, daß man quantitativ Wasser, Salpetersäure und Stickstoffperoxyd, welches sich bei der Zersetzung von Salpetersäure bildet, absorbiert. Dies bewirkte man in der Weise, daß man den mit Wasser und den Stickstoffverbindungen beladenen Gasstrom durch zwei U-Rohre leitete, von denen das eine eine konzentrierte Lösung von Kaliumhydroxyd und festes Kaliumhydroxyd, das andere frisch destilliertes Phosphorperoxyd enthielt. Daß die Absorption der Stickoxyde vollständig war, ergab sich aus der Tatsache, daß man außerhalb des Phosphorperoxydrohres weder mit feuchtem Lackmuspapier noch mit Diphenylamin eine Reaktion auf Salpetersäure erhielt.

Da die drei Silberchromatproben aus Salpetersäure verschiedener Konzentration krystallisiert waren, so war es notwendig, an jeder Probe eine besondere Bestimmung von Feuchtigkeit und Salpetersäure zu machen. Besondere Reinheit des Materiales war

nicht erforderlich, und da ziemlich große Salzmengen erwünscht schienen, so wurden drei Proben aus gewöhnlichem Silbernitrat und Kaliumbichromat bereitet und aus Salpetersäure von 3-Normalität, 0.8-Normalität und 0.16-Normalität in Glasgefäßen umkrystallisiert.

Gewogene Mengen von Silberbichromat wurden 4 Stunden in einem Strome trockener reiner Luft auf 200° erhitzt, genau wie bei der Herstellung des Salzes für die Silberanalysen. Dann brachte man die gewogenen Röhren mit Kaliumhydroxyd und Phosphorpentoxyd an dem Hartglasrohr an, und zum Schutz am Ende noch ein Phosphorpentoxydrohr. Das Silberbichromat wurde allmählich bis zum vollständigen Schmelzen erhitzt und den Luftstrom liefs man $\frac{1}{2}$ Stunde durch das System gehen, um sicher zu sein, daß alle aus dem Bichromat ausgetriebenen Dämpfe auch in die Absorptionsrohre gelangten. Zum Schluß wurden die Absorptionsrohre wieder gewogen.

Vor der Wägung wurden die Röhren sorgfältig mit einem sauberen feuchten Tuch abgewischt und blieben 1 Stunde in der Nähe der Wage stehen. Die Rohre waren versehen mit eingeschliffenen Hähnen, die mit RAMSAYS Exsiccatorschmiere gedichtet waren. Während der Wägung blieb ein Hahn jedes Rohres offen, um den Luftdruck innen und außen gleich werden zu lassen. Um den Wägefehler zu vermindern und um gleichzeitig Zeit und Arbeit zu sparen, wog man die Röhren nicht getrennt, sondern zusammen. Als Gegengewichte benutzte man immer Rohre derselben Größe und derselben Form. Blindversuche zeigten, daß der Luftstrom und die Handhabung der Rohre eine Gewichtszunahme von 0.00010 g in $\frac{1}{2}$ Stunde bedingten.

An Stelle des Platinschiffchens wurde bei diesen Versuchen ein oberflächlich oxydiertes Kupferschiffchen angewendet. Bei der niedrigen Temperatur, bei welcher das Silberbichromat schmilzt, ist die Gefahr, daß Salpetersäure oder Stickoxyde von dem oxydierten Kupfer zersetzt werden, nur gering. Es ist zu bemerken, daß, wenn die Salpetersäure bei dem Versuch nach der Gleichung $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ zerlegt und das NO_2 vom Kaliumhydroxyd absorbiert wird, nur ein geringer Sauerstoffverlust stattfindet.

Da die Menge der Salpetersäure aber nur sehr gering ist, so kann dieser Fehler keinen merklichen Einfluß auf die Resultate haben.

Es ist etwas überraschend, daß die Proben I und II dieselbe Menge flüchtige Substanz enthalten. Dies stimmt jedoch überein mit dem Resultat der Silberbestimmungen, und auch sonst erwiesen

Probe	Gewicht von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Gewichtszunahme der Absorptionsrohre	Zunahme
			Gew. von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
I	22.52	0.00448	0.000194
I	20.74	0.00378	0.000177
I	12.25	0.00235	0.000184
Mittel:			0.000186
II	13.13	0.00309	0.000235
II	15.91	0.00317	0.000193
II	21.35	0.00391	0.000178
II	19.60	0.00373	0.000185
Mittel, ohne die erste Bestimmung:			0.000186
III	20.89	0.00353	0.000164
III	19.94	0.00348	0.000169
Mittel:			0.000167

sich die Proben als sehr ähnlich. Wie zu erwarten, enthält Probe III weniger Verunreinigungen als I und II. — Die gefundenen negativen Korrekturen wurden an allen in der Tabelle aufgeführten endgültigen Gewichten von Silberbichromat angebracht.

Das spezifische Gewicht von Silberbichromat.

Das spezifische Gewicht von Silberbichromat ist von SCHRÖDER¹ zu 4.669 gefunden worden; da jedoch die meisten der früher bestimmten spezifischen Gewichte unsicher sind, so war Herr VICTOR COBB so freundlich, diese Konstante für uns neu zu bestimmen. Das Silberbichromat wurde aus verdünnter Salpetersäurelösung gefällt und einmal aus normaler Salpetersäure umkrystallisiert; dann wurde es mehrere Stunden bei 200° getrocknet. Die Bestimmung erfolgte durch Verdrängung von Toluol mit der Dichte 0.86218. Es wurde dafür Sorge getragen, daß die in den Krystallen eingeschlossene Luft durch Auspumpen des Pyknometers in einem Vakuumexsiccator entfernt wurde.

Gew. von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Vakuum in g	Gew. des verdrängten Toluols im Vakuum in g	Spez. Gew. von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ bei 25°/4°
29.308	5.299	4.769
25.330	4.578	4.770

¹ Jahresber. 1879, 31.

Die folgenden Korrekturen wurden angewandt:

	Spez. Gewicht	Vakuumkorrektion
Gewichte	8.3	
Toluol	0.862	+0.00126
Silberbichromat	4.770	+0.000107
Silberbromid	6.473	+0.000041
Silberchlorid	5.56	+0.000071

Eine Trömmnerwage Nr. 10, die bis auf $\frac{1}{50}$ mg empfindlich war, kam bei allen Wägungen zur Anwendung. Die goldplattierten Gewichte wurden nach der von RICHARDS¹ beschriebenen Methode

Reihe III.

$$\frac{\text{Ag}}{\text{AgBr}} = 0.574453^2$$

Nr. der Analyse	Probe von $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Korr. Gew. v. $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ im Vakuum in g	Gew. von AgBr im Vakuum in g	Gew. des Asbests in g	Gel. AgBr aus d. Filtrat in g	Verlust beim Schmelzen in g	Korr. Gew. von AgBr im Vakuum in g	Verhältnis $2 \text{ AgBr} : \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
1	II	5.71554	4.97107	0.00024	0.00025	0.00007	4.97149	0.869820
2	II	4.87301	4.23870	0.00019	0.00003	0.00004	4.23888	0.869869
3	II	7.45476	6.48880	0.00034	0.00019	0.00008	6.48425	0.869813
4	III	4.75269	4.13409	0.00020	0.00003	0.00012	4.13420	0.869865
5	III	8.15615	7.09477	0.00022	0.00005	0.00009	7.09495	0.869890
6	III	6.15412	5.35306	0.00007	0.00007	0.00011	5.35309	0.869839
7	I	6.83662	5.94656	0.00030	0.00009	0.00017	5.94678	0.869842
8	I	5.39883	4.69610	0.00027	0.00007	0.00013	4.69631	0.869876
9	III	6.26657	4.16034 ³	0.00018	0.00040	0.00016	4.16076	0.869903 ⁴
Mittel:								0.869857
Total:		55.60829					48.37126	0.869854

Mittel von Probe I 0.869859

„ II 0.869834

„ III 0.869874

Mittel 0.869856

Prozente Ag im $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, wenn $2 \text{ AgBr} : \text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

$$= 0.869857 : 1.000000 \quad . . . \quad 49.9692$$

¹ Journ. Amer. Chem. Soc. **22** (1900), 144.

² BAXTER, Proc. Amer. Acad. **42** (1906), 201.

³ AgCl.

⁴ Berechnet aus dem Verhältnis $\text{AgBr} : \text{AgCl} = 131.0171 : 100.0000$. BAXTER,

100 4.16076 g AgCl = 5.45121 g AgBr

sorgfältig auf 0.01 mg geeicht. — Die Wägungen erfolgten immer durch Substitution unter Benutzung eines Gegengewichtes, das dem gewogenen Objekt in Material, Form und Volumen möglichst gleich war.

Die vorstehende Tabelle enthält die Ergebnisse aller endgültigen Versuche in der Reihenfolge, in der sie ausgeführt wurden. Die vorläufigen Analysen, die mit verschiedenen Fehlern behaftet waren, sind nicht mitgeteilt.

Die Ergebnisse dieser Versuche sind so übereinstimmend, wie man nur erwarten kann, da die unlöslichen Silbersalze im allgemeinen schwer in bestimmter Zusammensetzung zu beschaffen sind.³ Die äußersten Werte unterscheiden sich voneinander nur um 0.01%, während die Mittelwerte der verschiedenen Proben eine äußerste Differenz von weniger als 0.005% zeigen. Die Zusammensetzung des Bichromats wird offenbar nicht beeinflusst von der Konzentration der Salpetersäure, aus der es umkrystallisiert wird, da die Mittelwerte der verschiedenen Proben nicht regelmäÙig mit der Konzentration der Salpetersäure sich ändern: der Mittelwert von Probe II ist nämlich niedriger als der von Probe I und III.

Ist der Prozentgehalt von Silber in Silberdichromat 49.9692, so kann das Molekulargewicht von Silberchromat aus dem Atomgewicht von Silber berechnet werden und aus dem Molekulargewicht des Chromats wiederum das Atomgewicht des Chroms durch Differenz. Da das Verhältnis der Atomgewichte von Silber und Sauerstoff zurzeit etwas unsicher ist, so sind die Rechnungen mit verschiedenen Werten für Silber ausgeführt worden, wobei O = 16.000 gesetzt wurde. — Es ist zu bemerken, daß der prozentische Fehler bei der Bestimmung des Molekulargewichtes von Silberchromat sich im Atomgewicht des Chroms vierfach vergrößert.

Für Ag = 107.930	wird	Ag ₂ Cr ₂ O ₇ = 431.986	und	Cr = 52.063
„ Ag = 107.880	„	Ag ₂ Cr ₂ O ₇ = 431.786	„	Cr = 52.013
„ Ag = 107.850	„	Ag ₂ Cr ₂ O ₇ = 431.666	„	Cr = 51.983

In der folgenden Tabelle sind die Resultate der vorigen Untersuchung über Silberchromat von BAXTER, MUELLER und HINES mitgeteilt und gleichzeitig die Mittelwerte dieser und der hier gefundenen Zahlen:

¹ BAXTER und COFFIN, *Proc. Amer. Acad.* 44 (1909), 184. — BAXTER, MUELLER und HINES, l. c.

	BAXTER, MUELLER und HINES	Mittel
Für Ag = 107.930	Cr = 52.062	52.063
„ Ag = 107.880	Cr = 52.008	52.011
„ Ag = 107.850	Cr = 51.976	52.980

Die Übereinstimmung der beiden unabhängig bestimmten Werte ist sehr zufriedenstellend, einerlei welchen Wert man für das Silber-Atomgewicht annimmt; allerdings geben die höheren Zahlen für Silber etwas bessere Übereinstimmung.

Die Atomgewichte von Chrom und Silber können, unabhängig von irgend welcher Annahme außer dem Atomgewicht von Sauerstoff, aus den folgenden Gleichungen berechnet werden:

$$\frac{2 \text{ Ag}}{2 \text{ Ag} + \text{Cr} + 64} = 0.650333 \text{ und } \frac{2 \text{ Ag}}{2 \text{ Ag} + 2 \text{Cr} + 112} = 0.499692,$$

woraus sich 52.074 und 107.941 ergibt. Wenngleich diese Resultate von Interesse sind, so haben sie doch wenig reale Bedeutung, da ein Fehler von 0.005% in einem der Verhältnisse einen Fehler von über 0.1 einer Einheit im Atomgewicht von Silber oder Chrom bedingt.

Die wichtigsten Ergebnisse dieser Untersuchung sind folgende:

1. Reines Silberbichromat wurde dargestellt.
2. Es wurde gezeigt, daß Silberbichromat nicht ohne Zersetzung völlig getrocknet werden kann.
3. Es wurde gezeigt, daß Silberbichromat beim Umkrystallisieren aus Salpetersäure Spuren der letzteren zurückhält.
4. Die Mengen der von Silberbichromat nach bestimmter Behandlung zurückgehaltenen Feuchtigkeit und Salpetersäure wurden bestimmt.
5. Das spezifische Gewicht von Silberbichromat ergab sich zu 4.770 bei 25° C, bezogen auf Wasser von 4° C.
6. Der Prozentgehalt von Silber in Silberbichromat ergab sich zu 49.9692.
7. Mit verschiedenen Werten für das Atomgewicht von Silber — bezogen auf O = 16.000 — erhält man für das Atomgewicht von Chrom die folgenden Zahlen:

Für Ag = 107.93	Cr = 52.06
„ Ag = 107.88	Cr = 52.01
„ Ag = 107.85	Cr = 51.98

8. Wenn man das Mittel aus diesen Zahlen und den früher von BAXTER, MUELLER und HINES gefundenen nimmt, so ergibt sich für das Atomgewicht des Chroms das folgende:

Für Ag = 107.93	Cr = 52.06
„ Ag = 107.88	Cr = 52.01
„ Ag = 107.85	Cr = 51.98

Der Carnegie Institution at Washington sind wir für freigebige pekuniäre Unterstützung bei dieser Untersuchung sehr zu Dank verpflichtet und ebenso dem Cyrus M. Warren Fund for Research in Harvard University für viele Platinapparate.

Cambridge, Mass., Chem. Laboratory of Harvard College, 10. Dez. 1908.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. März 1909.