

Revision des Atomgewichtes von Eisen.

Vorläufige Mitteilung.

Von

THEODORE WILLIAM RICHARDS und GREGORY PAUL BAXTER.¹

Es ist ziemlich überraschend, daß das Atomgewicht eines so wichtigen Metalles, wie Eisen, in neuerer Zeit nicht eingehend untersucht worden ist.

BERZELIUS² gehört zu den ersten, die die in Frage stehende Konstante bestimmten, und zwar führte er schwedischen Klaviersaitendraht in Ferrioxyd über. Viele Jahre blieb der von ihm gefundene niedrige Wert 54.3 unangefochten, und erst im Jahre 1843 lenkte WACKENRODER die Aufmerksamkeit der Chemiker darauf, daß er in Gemeinschaft mit STROMEYER bei einigen früher ausgeführten Analysen des Eisenoxys nur 30.1% Sauerstoff gefunden hatte, was etwa einem Atomgewicht von 56 für das Eisen entspricht. Hierdurch wurden sofort einige Untersuchungen von SPANBERG und NORLIN, BERZELIUS, ERDMANN und MARCHAND veranlaßt, bei denen die einzelnen Resultate für dasselbe Verhältnis zwischen 55.81 und 56.23 schwankten. Es war somit unzweifelhaft nachgewiesen, daß der frühere niedrige Wert nicht genau war, und es mußte nun die Frage nach dem Atomgewicht des Eisens mit aller zur damaligen Zeit möglichen Genauigkeit gelöst werden. RIVOT veröffentlichte im Jahre 1850 zwei wenig befriedigende Analysen, welche weiter keine Aufklärung brachten, und die neuere Untersuchung von DUMAS, der

¹ Ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL.

² Die Litteraturangaben der zitierten Quellen finden sich in der kritischen Übersicht am Schlusse dieser Arbeit.

im Jahre 1859 das Eisenchlorid analysierte, war auch nicht zuverlässiger, als seine ähnlichen Untersuchungen über einige andere Metalle. Seitdem ist das Atomgewicht des Eisens nicht wieder bestimmt worden, so daß also unsere gegenwärtige Kenntnis desselben auf Versuchsdaten beruht, welche vor mehr als 50 Jahren gefunden wurden. Inzwischen hat Stas der Welt gezeigt, bis zu welchem Grade von Genauigkeit die chemische Analyse gelangen kann und zahllose Komplikationen und Fehlerquellen, welche man früher gar nicht beachtete, sind nachgewiesen worden.

Die Schwankungen von fast 0.8%₀ in den besten Bestimmungen (die alle auf Analysen des Eisenoxyds beruhten) forderten mit Notwendigkeit eine neuerliche Untersuchung. Fragen, wie das mögliche Vorhandensein von Gasen im Oxyd, unvollständige Reduktion, Verunreinigung der Substanz durch die benutzten Gefäße, mußten natürlich besonders beachtet werden.

Wage und Gewichte bei der vorliegenden Untersuchung waren dieselben, wie bei den früheren Atomgewichtsbestimmungen.¹ Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß die Gewichte sorgfältig justiert wurden und daß alle notwendigen Vorkehrungen getroffen wurden, um die für eine derartige Untersuchung notwendige Genauigkeit zu sichern. Alle Wägungen wurden auf den luftleeren Raum reduziert und die angegebenen Werte für die Atomgewichte beziehen sich auf die allgemein angenommene Einheit $O = 16000$.

Einer der wichtigsten Punkte bei einer derartigen Untersuchung ist offenbar die Wahl der zu analysierenden Substanz und diese Wahl erfordert im allgemeinen ein sorgfältiges qualitatives und quantitatives Studium verschiedener Verbindungen des in Frage stehenden Elementes. Diese Arbeit währte eine Reihe von Wochen und im Laufe derselben fanden wir, daß die Darstellung von Ferro- oder Ferrihalogenverbindungen im reinen, wasserfreien Zustande mit derartigen Schwierigkeiten verknüpft ist, daß eine wirklich befriedigende Methode bisher noch nicht ausgearbeitet werden konnte. Ferrioxyd dagegen kann auf sehr verschiedenen Wegen erhalten werden, so daß also die Wahl der früheren Untersucher eine kluge und wohlüberlegte gewesen zu sein scheint. Bei einer systematischen Untersuchung des Gegenstandes mußten offenbar notwendigerweise zunächst einmal die von einander abweichenden Untersuchungen, die schon ein halbes Jahrhundert alt sind, wiederholt werden, und

¹ *Proc. Am. Ac.* 26, 242.

zwar mit besonderer Berücksichtigung der oben erwähnten Fehlerquellen.

Da bekanntlich die meisten Oxyde, welche man beim Glühen der Nitate erhält, beträchtliche Mengen Sauerstoff und Stickstoff einschließen,¹ so wurde zunächst einmal darauf verzichtet, das Ferrioxyd durch Erhitzen von Ferrinitrat zu gewinnen und statt dessen wurde Ferrihydroxyd zur Herstellung von Oxyd benutzt. Sehr reines Eisenband wurde in Schwefelsäure aufgelöst und dann wurde das Metall elektrolytisch aus einer Ammonoxalatlösung niedergeschlagen. Das abgeschiedene Eisenhäutchen löste man in der reinsten Salpetersäure, filtrierte die Kohle ab und fällte das Hydroxyd durch überschüssiges Ammoniak, welches in reines Wasser in eine Platinschale hineindestilliert war.

Der Niederschlag wurde sorgfältig gewaschen, auf einem völlig extrahierten Filter gesammelt, in noch feuchtem Zustande von diesem wieder entfernt und schliesslich auf dem Dampfbade in einer Platinschale getrocknet. Die trockenen Stückchen des Hydrats zerrieb man in einem Achatmörser und erhitzte schliesslich die Substanz in einem reinen trockenen Luftstrome mehrere Stunden lang. Bei dieser letzteren Operation befand sich das Platinschiffchen mit dem Oxyd in einer grossen Porzellanröhre, die in einem Fletscherofen auf ca. 900° erhitzt wurde. Es liess sich so ohne Schwierigkeit ein bis auf mehrere hundertstel Milligramm konstantes Gewicht erzielen. Das gewogene Oxyd wurde in einem sorgfältig über geschmolzenem Kaliumhydroxyd getrocknetem Strome von elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff reduziert. — Bei den höchsten Temperaturen, die man bei einer Hartglasröhre noch benutzen kann, tritt nur eine partielle Reduktion des Eisenoxys ein, so dass man also gezwungen ist, diese Operation in einer Porzellanröhre vorzunehmen. Sogar bei 900°² war ein langes fortgesetztes Erhitzen erforderlich, um eine vollständige Reduktion zu erzielen; die gesamte Dauer des Glühens betrug einige Male zwanzig Stunden. Das Fortschreiten der Reaktion wurde etwas durch abwechselnde Oxydation und Reduktion unterstützt.

Die Resultate zweier Analysen, die in der beschriebenen Weise ausgeführt wurden, sind in der folgenden Tabelle enthalten. Die

¹ RICHARDS, *Proc. Am. Ac.* 26, 281 (1891); RICHARDS and ROGERS, *Proc. Am. Ac.* 28, 200.

² Bei der Temperatur, auf welche die Porzellanröhre erhitzt wurde, schmolz reines Silber nicht, während Natriumchlorid leicht schmolz.

Korrektion für den luftleeren Raum wurde so ausgeführt, daß für jedes (scheinbare) Gramm Ferrioxyd 0.00009 g und für jedes (scheinbare) Gramm metallisches Eisen 0.00001 g addiert wurden, wobei die spezifischen Gewichte dieser beiden Substanzen zu 5.2 und 7.9 angenommen wurden.¹

Reihe I.

Nr. der Analyse	Gewicht des Ferrioxys im Vakuum	Gewicht des met. Eisens im Vakuum	Atomgewicht des Eisens
1	3.17485	2.22096	55.885
2	3.61235	2.52750	55.916
			Mittel: 55.900

Die Thatsache, daß diese beiden Resultate beträchtlich niedriger sind, als der bisher angenommene Wert für das Atomgewicht des Eisens (56.0), scheint einen Verdacht zu bestätigen, der bereits früher aufgetaucht war, daß nämlich das Ferrioxdhydrat durch Erhitzen auf hohe Temperaturen nicht vollkommen in Ferrioxd übergeführt werden kann. Daß das Oxyd beim Erhitzen leicht konstantes Gewicht annimmt, spricht allerdings gegen diese Annahme. Da eine direkte Methode zur Prüfung auf das Vorhandensein oder die Abwesenheit von Wasser nicht bei der Hand war, so schien es am besten zu sein, ein anderes Verfahren für die Darstellung des Eisenoxys anzuwenden. Wenngleich auch, wie bereits erwähnt wurde, die aus den Nitraten hergestellten Oxyde Stickstoff und Sauerstoff enthalten, so kann man doch diese Gase durch Lösen der Oxyde in Säuren freimachen und bestimmen. Es wurde dementsprechend als nächste Methode für die Darstellung des Ferrioxys Erhitzen von Ferrinitrat gewählt.

Das bei der folgenden Untersuchung benutzte Material war mit großer Sorgfalt gereinigt. Zunächst wurde eine Lösung von sogenanntem „chemisch reinen“ Ferrichlorid mit Schwefelwasserstoff im Überschufs behandelt und Schwefel sowohl wie die entstehenden Sulfide wurden abfiltriert. Nach der Oxydation des Filtrates mit Salpetersäure fällte man das Eisen durch überschüssiges Ammoniak und wusch den Niederschlag durch Dekantieren aus. Hierbei müssen die etwa vorhandenen geringen Mengen einer Anzahl von Metallen entfernt werden. Der Niederschlag wurde in Schwefelsäure gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak wurde basisches Ferri-

¹ LANDOLT u. BÖRNSTEIN's Tabellen 118, 133 (1894).

sulfat niedergeschlagen; diese Substanz läßt sich viel leichter auswaschen, als Ferrihydrat, löst sich aber in Schwefelsäure nur schwierig wieder auf. Um nun das so gebildete Ferrisulfat in Ferrosalz überzuführen, wurde durch die Lösung ein elektrischer Strom von einigen Ampères hindurch geleitet. Dabei war die Lösung in einer großen Platinschale enthalten, die als negative Elektrode diente, während die positive Elektrode aus einer flachen Spirale von Platindraht bestand. Da die Lösung sehr konzentriert war und einen großen Überschufs von Schwefelsäure enthielt, so krystallisierte der grössere Teil des Ferrosulfats beim Abkühlen aus. Durch abwechselndes Elektrolysieren und Abkühlen konnte schliesslich das gesamte Eisen in Form von Ferrosulfat erhalten werden.

Die nächste Operation bei der Reinigung war die elektrolytische Abscheidung des Eisens aus der Lösung seines Oxalats. Hierdurch konnten Aluminium und Mangan eliminiert werden, da das erstere zusammen mit Alkalien und anderen Verunreinigungen durch die Elektrolyse nicht gefällt wird, während das letztere sich auf der Anode niederschlägt. Das verwendete Ammonoxalat wurde mit grosser Sorgfalt bereitet.

Zu diesem Zwecke wurde die Oxalsäure, welche zuerst wiederholt unter Salzsäurezusatz und dann so lange aus reinem Wasser umkrystallisiert war, bis sie kein Chlor mehr enthielt, mit reinem, destilliertem Ammoniak gesättigt, und auch das so entstandene Ammoniumoxalat wurde mehrfach umkrystallisiert. — Zu einer heissen, konzentrierten Lösung dieses Ammonoxalats fügte man so lange Ferrosulfat hinzu, wie kein bleibender Niederschlag entstand, und die so entstandene Lösung elektrolysierte man, bis der grössere Teil des Eisens ausgeschieden war. Eine geringe Menge von hydratischem Manganperoxyd zeigte sich am positiven Pol; dieser hatte jedoch eine hinreichend grosse Oberfläche, so daß sich nichts von diesem Niederschlage ablöste. Die ausgeschiedene Haut von Eisen wurde sorgfältig ausgewaschen und in reiner verdünnter Salpetersäure gelöst. Als auf diese Weise alles Ferrosulfat in Ferrinitrat übergeführt war, wurde die Nitratlösung filtriert, verdampft und das Ferrinitrat dreimal aus einer grossen Menge Salpetersäure umkrystallisiert. Vorher war diese Säure aus einem Platinkolben mit Platinkühler in eine Platinvorlage destilliert worden. Die Mutterlauge von der ersten Krystallisation wurde in der folgenden Weise auf Verunreinigungen geprüft: Nach der Fällung des Eisens durch Zusatz von überschüssigem reinen Ammoniak und Filtration des

Niederschlag dampfte man das Filtrat zur Trockne ein und glühte den Rückstand. Da nur eine zu vernachlässigende Menge von festen Alkalien zurückblieb, so kann man wohl mit Recht annehmen, daß das schließlich resultierende Ferrinitrat von dieser Verunreinigung frei war. Es wurden während des letzten Teiles der Reinigungsoperation nur Platingefäße verwendet und das benutzte Wasser und die Reagentien waren so rein, wie man sie erhalten konnte.

Die Überführung des Nitrats in Oxyd wurde zum Teil durch schwaches Erhitzen der Substanz auf etwa 150° im elektrischen Ofen¹ ausgeführt. Den resultierenden Kuchen von basischem Nitrat entfernte man aus der Platinschale, in der er sich während des Erhitzens befand, zerrieb ihn im Achatmörser und führte die Reaktion durch mehrstündiges Erhitzen auf etwa 900° im offenen Porzellanrohre zu Ende. Das Oxyd, welches sich nunmehr in einem großen Platinschiffchen befand, wurde sorgfältig gewogen und nochmals erhitzt. Der Gewichtsverlust während dieses zweiten Glühens betrug nur $\frac{1}{10}$ mg, während bei einer dritten, längeren Erhitzung noch eine weitere Gewichtsabnahme von $\frac{3}{10}$ mg stattfand. Diese Differenzen sind sicherlich auf das Entweichen eingeschlossener Gase zurückzuführen; sie waren im Vergleich zu der angewendeten Oxydmenge (17 g) so gering, daß eine weitere Fortsetzung des Glühens unnötig zu sein schien.

Die Bestimmung der Gase, welche noch in diesem Oxyd vorhanden waren, machte beträchtliche Schwierigkeiten. Zuerst wurde derart verfahren, daß man das Oxyd in einem SPRENGEL'schen Vakuum in geschmolzenem Kaliumbisulfat löste. Da aber die Schwefelsäure, die sich aus dem geschmolzenen Salz entwickelte, sowohl die Gummiverbindungen, die zur Verbindung der einzelnen Teile des Apparates benutzt waren, als auch das Kali, das als Trockenmittel diente, angriff, so war es durchaus nicht sicher, ob die kleine Menge von Gasen, die in der Luftpumpe aufgefangen wurde, nun wirklich ursprünglich in dem Oxyd vorhanden war. — Schließlich wurde eine erfolgreichere Methode aufgefunden, die darin bestand, daß man das Oxyd in heißer Salzsäure, die Zinnchlorür enthielt, löste. Diese Operation wurde in einem Apparate ausgeführt, welcher zur Bestimmung von Gasen diente, die sich beim Auflösen einer Substanz bilden; eine Beschreibung dieses Apparates findet sich in früheren Mitteilungen aus diesem Laboratorium.² Bei zwei Ver-

¹ RICHARDS, *Am. Chem. Journ.* **22**, 45 (1899).

² *Proc. Am. Ac.* **28**, 200.

Lösungen die Stromausbeute trotz steigender Stromdichte konstant 100% blieb, trat bei gleicher Steigerung der Stromdichte bei den Versuchen mit Lösungen von der Konzentration 5 : 100 die oben-erwähnte bedeutende Abnahme der Stromausbeute ein. Vergleicht man ferner die Resultate des 2. Versuches der Tabelle IV mit den Resultaten des 5. Versuches der Tabelle II, so ergibt sich, daß bei einer Stromdichte von 0.6 Ampère pro qdm und einer ursprünglichen Konzentration von 5 : 100 das Sinken der Stromausbeute dann eintrat, wenn im Elektrolyten noch 13.7 g K_4FeCy_6 vorhanden waren. Wird die Elektrolyse, wie der 2. Versuch der Tabelle IV zeigt, dann nur noch so weit fortgesetzt, daß der Gehalt des Elektrolyten an K_4FeCy_6 auf 11.8 g sinkt, so geht die Stromausbeute schon auf den Durchschnittswert von 90% herab. Dieser schnellen Abnahme der Stromausbeute entspricht auch ein rapides Anwachsen der sekundären Sauerstoffentwicklung. Kurz zusammengefaßt ist demnach der Einfluß der Stromdichte auf die Stromausbeute folgender:

1. Wird eine bestimmte Grenze der Stromdichte bei konstanter Konzentration überschritten, so treten sekundäre Prozesse ein.
2. Die Intensität der sekundären Prozesse steigert sich rasch und demgemäß tritt auch ein schnelles Sinken der Stromausbeute ein.
3. Der Maximalwert der zulässigen Stromdichte steigt mit wachsender Konzentration.

Die sekundären Prozesse.

Da eine ausführliche Besprechung der Untersuchungen über die sekundären Prozesse zu weitläufig wäre, will ich hier nur eine kurze Zusammenstellung der gefundenen Resultate geben. Im vorhergehenden habe ich bereits erwähnt, daß sich die sekundären Prozesse durch eine Sauerstoffentwicklung an der Anode äußerlich bemerkbar machen. Es kommen drei sekundäre Prozesse in Betracht:

1. Die Zersetzung des Wassers durch die Anionen $FeCy_6$.
2. Die elektrolytische Zersetzung des gebildeten K_3FeCy_6 .
3. Die elektrolytische Zersetzung der KOH , die bei allen Versuchen zum Elektrolyten zugesetzt wurde, um ihn alkalisch zu erhalten.

Nun eine kurze Übersicht über die Wirkung dieser sekundären Prozesse auf den primären Prozeß der elektrolytischen Oxydation des K_4FeCy_6 !

Reihe II.

Nr. der Analyse	Gewicht des Ferri-oxyds im Vakuum	Gewicht des Eisens im Vakuum	Atomgewicht des Eisens
3	3.97557	2.78115	55.883
4	4.89655	3.42558	55.891
5	4.35955	3.04990	55.891
6	7.14115	4.99533	55.870
7	6.42021	4.49130	55.882
			Mittel: 55.883

Milligramme eines schwarzen, unlöslichen Rückstandes, der Platin enthielt. Diese Verunreinigung war offenbar dadurch veranlaßt, daß das Eisen sich während der Reduktion etwas in dem Platinschiffchen legierte; ein Fehler konnte hierdurch nicht entstehen. Auch eine Spur von Ferrioxyd wurde nachgewiesen. Sogar wenn das Platin ursprünglich in der Substanz vorhanden gewesen wäre, so konnte das Gewicht beider Verunreinigungen das schließliche Resultat höchstens um 0.01 % erhöhen; deswegen wurde eine Korrektur nicht angebracht.

Der eine von uns¹ hat neuerdings nachgewiesen, daß Eisen, auch wenn man es auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt, praktisch keine Neigung zur Okklusion von Wasserstoff zeigt, so daß also in dem vorliegenden Falle auch diese Fehlerquelle ausgeschlossen ist.

Vergleicht man diese letzteren Resultate mit den zwei Bestimmungen der ersten Reihe, so muß man schließen, daß das aus Nitrat dargestellte Oxyd im wesentlichen gleiche Zusammensetzung hat, wie das aus Hydroxyd bereitete. Der in Versuch 2 erhaltene höhere Wert ist offenbar auf eine unvollständige Reduktion zurückzuführen, und der Versuch 1 stimmt genau mit dem Mittel aus Reihe II überein.

Es ist interessant, im Lichte dieser neueren Analysen die älteren Bestimmungen² zu betrachten. Die Okklusion (oder wohl

¹ BAXTER, *Am. Chem. Journ.* **22**, 363 (1899).

² Es folgt hier die vollständige Liste der älteren Arbeiten: Fe =

1814. WOLLASTON, aus THENARD'S Versuchsdaten, <i>Phil. Trans.</i> 104 ,	
21 (1814)	55.2
1826. STROMEYER, <i>Pogg. Ann.</i> 6 , 471 (1826). Reduktion von Fe ₂ O ₃ zu Fe	55.5
1826. BERZELIUS, <i>Pogg. Ann.</i> 8 , 185 (1826). Oxydation von Fe zu Fe ₂ O ₃	54.3
1830. WACKENRODER, <i>Arch. Pharm.</i> 35 , 279; 36 , 22 (1843).	
Reduktion von Fe ₂ O ₃ zu Fe	55.9

besser die Inklusion) von Gasen im Oxyd ist beim Eisen offenbar ein viel weniger ernsthafter Fehler, als bei den anderen Metallen, vorausgesetzt, daß die Temperatur hinreichend hoch war. Dies ist die hauptsächlichste der möglichen Fehlerquellen, welche einen zu niedrigen Wert verursachen können. Die drei im Bereiche der Möglichkeit liegenden Fehlerquellen, welche die entgegengesetzte Wirkung haben würden, sind: 1. Vorhandensein von Ferroferrioxyd im Ferrioxyd; 2. unvollständige Reduktion der Substanz; 3. Gegenwart von Alkali, Kieselsäure und anderen, nicht reduzierbaren Substanzen. WACKENRODER scheint der einzige gewesen zu sein, der ernsthaft die beiden ersteren Fehlerquellen beachtet hat; keiner von den älteren Forschern aber nahm Rücksicht auf die letzte; denn bis in die Neuzeit wurde Glas für vollkommen unlöslich gehalten. WACKENRODER's Arbeit war vielleicht die am einsichtigsten durchgeführte von den älteren Untersuchungen, obgleich seine einzelnen Analysen nicht so gut mit einander übereinstimmten, wie einige von anderen Forschern. Sein bedeutendster Fehler lag darin, daß er — wie er selbst erkannte — nicht völlig reinen Wasserstoff verwendete, obwohl er einen hierdurch veranlaßten Fehler nicht beobachten konnte. Es ist von Interesse, daß bei ihm der Durchschnitt von sechs Resultaten den Wert 55.82 für das Atomgewicht des Eisens ergibt, während man als korrigiertes Mittel 55.92 erhält, wenn man die beiden am meisten abweichenden Werte

1844.	SVANBERG u. NORLIN, <i>Lieb. Ann.</i> 50, 432 (1844) und BERZELIUS, <i>Fe= Jahresberichte</i> 24, 121 (1845), sowie 25, 42 (1846).	
	Oxydation von Fe zu Fe_2O_3	55.87
	Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe	56.09
1844.	BERZELIUS, ebendasselbst. Oxydation von Fe zu Fe_2O_3	56.02
1844.	ERDMANN u. MARCHAND, <i>Journ. pr. Chem.</i> 33, 1: <i>Lieb. Ann.</i> 52, 212 (1845). Reduktion von Oxyd aus Oxalat, Fe_2O_3 zu Fe	56.02
1846.	MAUMENÉ, <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 30, 380 (1850). Oxydation von Fe zu Fe_2O_3	56.00
1850.	RIVOT, <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 30, 192 (1850). Reduktion von Fe_2O_3 zu Fe	54.2
1859.	DUMAS, <i>Ann. Chim. Phys.</i> [3] 55, 157 (1859); <i>Lieb. Ann.</i> 113, 26 (1860). Analyse des Chlorids	56.2

Die Resultate von MAGNUS, DÖBEREINER, CAPITAINE (1841) und TORREY (1888), welche CLARKE erwähnt, brauchen nicht ernsthaft in Betracht gezogen zu werden. Vgl. SMITHSON, *Misc. Coll., Constants of Nature* 5, 287 (1897) und 4, 85 (BECKER 1880).

Aus einigen dieser Werte berechnete CLARKE (1897) die Zahl 56.021, während LANDOLT, OSTWALD und SEUBERT (1898) die Zahl 56.0 wählten.

außer acht läßt. Das Resultat der vorliegenden Untersuchung giebt einen Wert zwischen den beiden Mitteln. WACKENRODER's wertvolle Untersuchung ist bei der CLARKE'schen Berechnung des Atomgewichtes von Eisen nicht berücksichtigt, weil CLARKE die Originalarbeit nicht erhalten konnte.

Um für seine spätere Untersuchung reines Eisen zu gewinnen, schmolz BERZELIUS sein Metall mit Ferrooxyd, doch gab er keinen Beweis für die Wirksamkeit dieser Methode. Es ist nicht unmöglich, daß Spuren von Oxyd im Metall zurückgehalten wurden, wie ja auch Kupfer etwas Kuprooxyd löst. — ERDMANN und MARCHAND stellten ihr Ferrioxyd, welches sie quantitativ reduzierten, durch Erhitzen von Ferrooxalat dar — eine Methode, die die Bildung von Ferroferrioxyd leicht ermöglicht. — MAUMENE's Verfahren war der Filtrationsprozeß, den man gewöhnlich bei der Analyse benutzt; hierbei sind nach beiden Richtungen zahlreiche Fehler möglich.

Diese detaillierte Kritik, in Verbindung mit dem allgemeinen Mangel an Genauigkeit bei der quantitativen Analyse vor fünfzig Jahren, scheint zu zeigen, daß dem hier gefundenen Werte 55.88 keinerlei Unwahrscheinlichkeit anhaftet. Natürlich gestattet die Analyse einer einzigen Verbindung niemals einen sicheren Schluß, so daß dieses Resultat nur als ein vorläufiges betrachtet werden kann, über dessen Richtigkeit oder Unrichtigkeit wir durch weitere Untersuchungen in der nächsten Zeit entscheiden zu können hoffen.

Cambridge, Chemical Laboratory of Harvard College, Oktober 1899.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1900.
