

219. O. Hönigschmid, L. Birckenbach und R. Zeiß:
Revision des Atomgewichtes des Eisens. Analyse des Ferrichlorids.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissenschaften in München].

(Eingegangen am 13. April 1923.)

In den letzten zwei Jahrzehnten wurden im Harvard-Laboratorium nicht weniger als fünf Untersuchungen über das Atomgewicht des Eisens ausgeführt, und das Ergebnis derselben ist der heute allgemein gültige Wert: $\text{Fe} = 55.84$.

Die erste dieser Bestimmungen, von Richards und Baxter¹⁾ 1900 ausgeführt, behandelte die Reduktion von reinstem Ferrioxyd mit Wasserstoff und führte zu dem Atomgewicht 55.883. Eine Bestätigung dieser Zahl schien drei Jahre später die von Baxter²⁾ durchgeführte Analyse des Ferrobromids zu liefern, die als Resultat der Bestimmung der Verhältnisse $\text{Fe Br}_2 : 2 \text{Ag} : 2 \text{Ag Br}$ den Wert 55.871 ergab, wenn der Berechnung die damals gültigen Atomgewichte $\text{Ag} = 107.93$ und $\text{Br} = 79.958$ zugrunde gelegt wurden. Die gute Übereinstimmung dieser nach zwei völlig unabhängigen Methoden gewonnenen Zahlen war jedoch nur eine scheinbare; denn mit den modernen Atomgewichten für Ag und Br, nämlich 107.88 und 79.916, erniedrigte sich der Ferrobromid-Wert auf 55.845. Die sich so ergebende relativ große Differenz von 0.04 Einheiten zwischen den beiden Atomgewichten aus der Ferrioxyd-Reduktion und der Ferrobromid-Analyse veranlaßte Baxter³⁾ zu einer sorgfältigen Wiederholung der letzteren, wobei er einige Fehlerquellen seiner ersten Untersuchung zu vermeiden suchte. Das Resultat war im Wesen das gleiche wie vorher, sogar noch etwas niedriger, nämlich 55.838, ohne daß sich eine Erklärung für den hohen Ferrioxyd-Wert hätte erbringen lassen. Baxter⁴⁾ wiederholte deshalb 1912 in Gemeinschaft mit Hoover die Reduktion des Ferrioxys unter Vermeidung jeder möglich erscheinenden Fehlerquelle und erhielt dabei den Wert 55.847. Wenn damit auch die ursprüngliche große Differenz von 0.04 Einheiten bis auf 0.01 herabgesetzt worden war, so blieb doch immerhin eine Unsicherheit bezüglich dieses Atomgewichtes bestehen, denn wir verfügen für dasselbe jetzt über die folgenden fünf Werte:

I. Richards und Baxter: Reduktion von Ferrioxyd	55.883
II. Baxter: „ „ „	55.847
III. „ : Analyse des Ferrobromids	55.845
IV. „ : „ „ „ (Metcorit-Eisen)	55.835
V. „ : „ „ „	55.838

Die erste der Bromid-Analysen war mit einem konstanten Fehler behaftet, da das Bromid bei der Sublimation im Porzellanrohr immer durch Alkalibromid verunreinigt wurde, für welches eine Durchschnittskorrektur zur Anwendung kam, die natürlich einen Unsicherheitsfaktor bedeutet. Auch die zweite Bromid-Analyse, bei welcher die Sublimation unterblieb und aus wäbriger Lösung gewonnenes Ferrobromid als Ausgangsmaterial diente, war nicht frei von Fehlerquellen, insofern als das Bromid beim Auflösen immer einen schwarzen, unlöslichen Rückstand hinterließ, wodurch ein zu hohes Atomgewicht vorgetäuscht wird, während andererseits die Lösung des Ferrobromids immer eine schwache positive Rhodan-Reaktion gab, ein Zeichen dafür, daß es nicht gelungen war, das Ferrobromid vollkommen frei von der Ferriverbindung zu erhalten, die beim Schmelzen des entwässerten Ferrobromids im Bromwasserstoff-Strom durch Sublimation hätte entfernt werden sollen. Anwesenheit von Ferribromid würde aber das Atomgewicht erniedrigen.

¹⁾ Richards und Baxter, Proc. Am. Acad. 35, 253 [1900].

²⁾ Baxter, Proc. Am. Acad. 39, 245 [1903].

³⁾ Baxter, Thorvaldson und Cobb, Am. Soc. 33, 319 [1911].

⁴⁾ Baxter und Hoover, Am. Soc. 34, 1657 [1912].

Der ersten von Richards und Baxter ausgeführten Reduktion des Ferrioxys konnten insoferne Fehler anhaften, als nicht erwiesen werden konnte, daß die Reduktion vollkommen gelungen war und das Fe_2O_3 nicht auch unreduzierbare Substanzen enthalten habe. Der gefundene Atomgewichtswert erschien deshalb als oberer Grenzwert und ist auch sicherlich zu hoch. In seiner zweiten mit Hoover ausgeführten Reduktion des Fe_2O_3 suchte Baxter, anscheinend erfolgreich, die erwähnten Fehlerquellen zu beseitigen, so daß der ermittelte Wert 55.847 sehr vertrauenswürdig erscheint.

So stand die Frage nach dem so wichtigen Atomgewicht des Eisens, als wir an das Problem mit der Absicht herantraten, einen Beitrag zur Klärung der bestehenden Differenzen zu liefern durch eine Neubestimmung der fraglichen Konstante nach einer völlig unabhängigen Methode, und zwar durch Analyse einer Ferrihalogenverbindung mit Silber.

Es bot sich hier die seltene Gelegenheit, das Atomgewicht eines Elementes durch Analyse analoger Verbindungen zweier Wertigkeitsstufen desselben nach gleicher Methode mit moderner Genauigkeit zu bestimmen, was unseres Wissens bisher noch niemals verwirklicht worden ist. Es liegen ja allerdings Versuche von Dumas zur Bestimmung des Verhältnisses $\text{FeCl}_3 : 3\text{Ag}$ vor, doch dürfen dieselben heute nur mehr ein historisches Interesse für sich in Anspruch nehmen.

Da von den Ferrohalogenverbindungen nur das Bromid nach moderner Methode analysiert worden ist, lag in Verfolgung des obigen Gedankens nahe, unsere Untersuchung mit dem Ferribromid zu beginnen. Leider zeigten Vorversuche, daß es mit Hilfe unserer vielfältig bewährten Apparatur, an der wir festhalten wollten, nicht gelingt, das Ferribromid durch Erhitzen von metallischem Eisen im Brom-Strom herzustellen und zu sublimieren, da es bei der benötigten hohen Temperatur bereits so stark dissoziiert ist, auch wenn die Konzentration des Brom-Dampfes möglichst hoch gehalten wird, daß es nicht frei von Ferrobromid erhalten werden kann. Größere Aussicht auf Erfolg schien das beständigere Chlorid zu bieten. Tatsächlich gelang es nach einer längeren und mühevollen Reihe von Vorversuchen, die Technik der Herstellung und Sublimation so zu meistern, daß das auf diesem Wege hergestellte Chlorid den für eine Präzisionsbestimmung nötigen Grad von Reinheit und Einheitlichkeit besaß.

Sobald die Gewinnung eines einwandfreien, wohl definierten und analysenreinen Ferrichlorids gelungen war, erschien auch die Lösung des gestellten Problems gesichert, denn die Analyse selbst konnte keine unüberwindlichen Schwierigkeiten mehr bieten. Wie im Folgenden näher gezeigt werden soll, waren wir tatsächlich imstande, die Verhältnisse $\text{FeCl}_3 : 3\text{Ag}$ und $\text{FeCl}_3 : 3\text{AgCl}$ mit der üblichen Genauigkeit zu bestimmen.

Reagenzien und Ausgangsmaterial.

Wasser, Reagenzien, wie Salpetersäure, Ammoniak und Silber, sowie die verwendeten Gase, als Stickstoff, Luft und Chlor wurden in der üblichen, bereits wiederholt beschriebenen Weise sorgfältigst gereinigt. Zu erwähnen wäre, daß das benötigte Chlor uns von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen in einer Stahlflasche verflüssigt zur Verfügung gestellt wurde. Es war durch fraktionierte Destillation sorgfältigst gereinigt und vollkommen frei von Sauerstoff und den übrigen Halogenen.

Metallisches Eisen: Zur Gewinnung des benötigten Ausgangsmaterials diente das Ferrum reductum pro analysi von Kahlbaum, das als Hauptverunreinigung Kohle und ca. 0.02 % Cu enthält. Es wurde in Salzsäure gelöst und in die Lösung, ohne den aus Kohle bestehenden Rückstand abzufiltrieren, so lange Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis sich nur mehr Schwefel abschied. So wurden alle Schwermetalle entfernt, die säure-unlösliche Sulfide bilden. Die Ferrosalz-Lösung wurde nunmehr mit Salpetersäure oxydiert und mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Da die Lösung vor dieser Fällung stark sauer war, erübrigte sich ein Zusatz von Ammoniumsulfat, um Nickel und Kobalt in Lösung zu halten. Das Ferrihydroxyd wurde nach gutem Auswaschen neuerdings in Salpetersäure gelöst und nochmals gefällt. Nach Entfernung der überstehenden Lösung wurde der Niederschlag 10-mal durch Dekantation gewaschen. Diese Operationen entfernen, wie schon Baxter gezeigt hat, Nickel und Kobalt. Das Ferrihydroxyd wurde nun in Schwefelsäure gelöst und elektrolytisch in saurer Lösung reduziert, wobei ein Platintopf als Kathode diente. Beim Abkühlen schied sich aus der Lösung feinkristallines Ferrosulfat ab. Die Mutterlaugen wurden mit neuem Ferrisalz versetzt und neuerdings elektrolysiert. Die Anode zeigte dabei stets einen schwachen Überzug von Mangandioxyd.

Präparat I: Ein Teil des so erhaltenen Ferrosulfates wurde durch Salpetersäure oxydiert und mit Ammoniak gefällt. Das gut ausgewaschene Hydroxyd wurde in einer Platinschale bei 150° entwässert, das trockene Oxyd in einer Achat-schale feinst gepulvert und schließlich im Wasserstoff-Strom reduziert. Zu diesem Zwecke wurde es im Quarzrohr in reinem elektrolytischen Wasserstoff, der mit alkalischer Bleilösung gewaschen und mit konz. Schwefelsäure und geschmolzenem NaOH getrocknet war, mehrere Stunden in einem elektrisch geheizten Quarzrohr erhitzt. Dieses Eisenpräparat diente zu Vorversuchen.

Präparat II: Aus der Hauptmenge des durch elektrolyt. Reduktion erhaltenen Ferrosulfats wurde in kleinen Anteilen metallisches Eisen elektrolytisch abgeschieden. Als Kathode diente ein Platintopf und als Anode eine Netz-Elektrode. Der Elektrolyt wurde durch Lösen von 4 g reinem Ammoniumoxalat und 1.5 g Ferrosulfat in je 100 ccm reinstem Wasser hergestellt. Um die zur Abscheidung des Eisens notwendige Zeit möglichst zu verkürzen, arbeiteten wir mit einer Stromdichte von $D_{100} = 7 \text{ A}$ und bewegten den Elektrolyten durch einen rasch rotierenden Rührer. Gegen Ende der Reduktion wurde, um ein Ausfallen von Ferrihydroxyd zu verhindern, das gebildete Ammoniumcarbonat durch reinste Oxalsäure zersetzt. Auf der Anode bildete sich kein Mangandioxyd, ein Zeichen, daß das Material nunmehr frei von Mangan war. Das am Platintopf in festhaftender Schicht niedergeschlagene Eisen wurde in reinster Salpetersäure (D. 1.20) gelöst, wobei ein kleiner Rückstand von Kohle hinterblieb, der durch Filtration mittels eines Platin-Gooch-Tiegels entfernt wurde. Durch die bisher angewandten Reinigungsmethoden mußte das Eisen von Mangan, Chrom, Aluminium, Alkalimetallen und Kieselsäure befreit worden sein.

Die filtrierte Ferrinitrat-Lösung wurde im Platintopf bis zur Dichte 1.5 eingedampft und dann mit Eis unter Umrühren mit einem Quarzstab schnell abgekühlt. Die Lösung erstarrte hierbei zu einem dicken Krystallbrei von fast farblosem Ferrinitrat. Durch Zentrifugieren in Platintrichtern wurden die Krystalle von der Mutterlauge getrennt. Ein Teil derselben wurde durch Erhitzen auf dem Sandbad in einer Platinschale zersetzt und das erhaltene Oxyd in der Achat-schale feinst zerrieben und wie Präparat I im Wasserstoff reduziert.

Präparat III: Der Rest des Ferrinitrats wurde noch 2-mal aus Salpetersäure (D. 1.20) umkrystallisiert und hiervon wieder ein Teil calciniert und reduziert.

Präparat IV: Der andere Teil des bereits 3-mal krystallisierten Nitrats wurde noch 2-mal umkrystallisiert und auf dem Wege über das Oxyd zu Metall reduziert.

Präparat V: Dieses gewannen wir aus den bei den Nitrat-Krystallisationen abgefallenen Mutterlaugen durch fraktionierte Krystallisation derselben und Vereinigung der Fraktionen von gleichem Reinheitsgrad.

Darstellung und Sublimation des Ferrichlorids.

Es war von vornherein klar, daß zur Darstellung des zu analysierenden Ferrichlorids nur die direkte Vereinigung der beiden Komponenten in Betracht kam; denn eine Entwässerung von kristallisiertem Salz ohne hydrolytische Zersetzung desselben mußte als ganz aussichtslos erscheinen. Unsere Aufgabe war es deshalb, das Eisenpulver durch Erhitzen im Chlor-Strom in das Chlorid zu verwandeln, das sublimierte Salz durch eine zweite Sublimation zu reinigen und es schließlich in trockenem Luftstrom in geeigneter Weise in ein Wägegias einzuschließen, ohne es mit der Laboratoriumsluft in Berührung zu bringen.

Die Quarzapparatur, die der eine⁵⁾ von uns schon vor Jahren für derartige Zwecke geschaffen hat und die schon wiederholt beschrieben worden ist, hat sich auch hier ausgezeichnet bewährt. Im Wesen bestand der ganze verwendete Apparat aus drei Trockensystemen für Luft, Stickstoff und Chlor, die alle schließlich bei einem Dreiweghahn endigten, durch welchen es ermöglicht wurde, den eigentlichen Sublimations- und Einfüllapparat, der wieder aus einem Quarz- und einem Glasteil besteht, mit jedem der drei absolut trocknen Gase zu füllen. Eine eingehende Beschreibung des Apparates erübrigt sich, und es genügt der Hinweis auf frühere Mitteilungen aus diesem Laboratorium, so namentlich die über die Revision des At.-Gew. des Wismuts⁶⁾, in welcher an der Hand von Skizzen der Apparat selbst und seine Handhabung in allen Einzelheiten beschrieben wurde. Im Prinzip geschah die Darstellung des Ferrichlorids in gleicher Weise wie die des Wismutchlorids, nämlich durch Einwirkung von Chlor auf das in einem Quarzschiffchen befindliche Eisenpulver bei erhöhter Temperatur.

Der ganze Sublimationsapparat wurde zunächst eine Stunde lang mit trockenem Stickstoff durchgespült und dabei mittels der elektrischen Röhrenöfen auf 200° erhitzt. Nach dieser Zeit konnte angenommen werden, daß die Luft vollständig verdrängt und das Eisenpulver sowie der Reaktionsraum von jeder Spur Feuchtigkeit befreit war. Nunmehr wurde der Stickstoff-Strom abgestellt und statt dessen trocknes Chlor eingeleitet. Die Temperatur wurde auf 350° gesteigert, wobei sich die Reaktion rasch unter lebhaftem, nur kurze Zeit andauerndem Erglühen vollzog. Das gebildete Chlorid sublimiert ruhig in der Richtung des Gasstroms und kondensiert sich an der gewollten und von außen mit Wasser gekühlten Stelle des Sublimationsrohrs in feinen, rotbraunen Krystallflittern, die in größerer Schichtdicke fast schwarz erscheinen. In ca. 25 Min. ist die Sublimation beendet, doch bleibt im Schiffchen noch eine beträchtliche Menge von unverbrauchtem Eisen, das durch eine Oxydschicht gegen weiteren Angriff des Chlors geschützt zu sein scheint. Das Quarzschiffchen wird immer etwas angegriffen; offenbar reagiert das gebildete Ferrichlorid bei der hohen Reaktionstemperatur mit dem Quarz, wodurch sich auch die Bildung der schützenden Oxydschicht erklären würde.

Nunmehr wurde das angesammelte Ferrichlorid im Chlor-Strom in das gewogene Quarzröhrchen sublimiert, eine Operation, die mancherlei Schwierigkeiten bereitete, so daß wir erst nach einer langen Reihe von Vor-

⁵⁾ Hönigschmid, M. 36, 51 (1913).

⁶⁾ Hönigschmid und Birkenbach, B. 54, 1989 (1921).

versuchen eine hinreichende Übung erlangten, um sie sicher zu beherrschen. Die Dissoziation des Ferrichlorids ist wenig oberhalb der Sublimationstemperatur schon recht merklich, weshalb die Erhitzung nicht über 350° gesteigert werden durfte, bei welcher Temperatur das Chlorid noch praktisch undissoziiert ist, wie die Messungen von Grünewald und Meyer⁷⁾ zeigen. Allenfalls trotzdem gebildetes Ferrochlorid würde, da es erst bei Gelbglut flüchtig ist, zurückbleiben. Wenn andererseits schon kondensiertes Chlorid noch Dissoziation erleiden sollte, so würde dies zunächst in unmittelbarer Nachbarschaft des Ofens der Fall sein, und das gebildete Ferrochlorid ist dann leicht auch in kleinster Menge an seiner hellen Farbe zu erkennen. Ein solcher Versuch ist selbstverständlich zu verwerfen, doch im Laufe der Endserie kamen solche Fehlversuche kaum mehr vor. Zu wiederholten Malen konnte durch den negativen Ausfall der Reaktion mit rotem Blutlaugensalz gezeigt werden, daß ein als homogen angesehenes sublimiertes Ferrichlorid vollkommen frei von Ferrosalz war.

Wesentlich für das Gelingen der Sublimation war die richtige Regulierung des Chlor-Stroms, da bei zu raschem Strom die Substanzverluste zu groß sind, andererseits bei zu starker Abdröselung die Sublimation leicht in umgekehrter Richtung verläuft und die Schliffverbindungen des Quarzröhrensystems verstopft werden.

Leider gelingt es nicht, das Ferrichlorid bei normalem Druck zu schmelzen, da der Schmelzpunkt so weit oberhalb der Sublimationstemperatur liegt, daß er auch bei rascher Temperatursteigerung nicht ohne sehr große Substanzverluste erreicht werden kann. Wir mußten deshalb statt des kompakten, geschmolzenen Salzes das krystallinische Sublimat zur Wägung bringen, doch war die Gefahr einer Gewichtsvermehrung des Sublimats durch Absorption von Luft angesichts der relativ grob-krystallinen Natur desselben nicht gegeben, und etwaige andere Nachteile, welche die Handhabung des teilweise losen Sublimats mit sich bringt, ließen sich bei einiger Vorsicht unschwer überwinden.

Auflösung.

Alle Ferrisalze erleiden bekanntlich in wäßriger Lösung Hydrolyse, wobei das gebildete Ferrihydroxyd kolloidal gelöst bleibt. Wird nun in solcher Lösung das Halogen-Ion durch Silber gefällt, so ist zu befürchten, daß das ausfallende Halogensilber das Kolloid zur Ausflockung bringt, wodurch eine Bestimmung des Verhältnisses $\text{FeCl}_3:3\text{AgCl}$ unmöglich würde. Unser Bestreben mußte deshalb darauf gerichtet sein, die Hydrolyse so weit zurückzudrängen, daß sie keinen meßbaren Fehler hervorrufen konnte. Zu erreichen war dies durch Erniedrigung der Temperatur, Erhöhung der Wasserstoff-ionen-Konzentration und möglichste Verkürzung des Zeitintervalls zwischen Auflösung und Fällung, da ja die Hydrolyse mit der Zeit fortschreitet. Wir benutzten deshalb als Lösungsmittel 1.5-proz. Salpetersäure, die mit Eis auf 0° abgekühlt war, und füllten sofort nach raschest bewirkter Auflösung. Gelegentlich der Analyse der Wismuthalogenide war von uns nachgewiesen worden, daß selbst 3-n.HNO₃ die Analyse von KCl mit Silber in keiner Weise beeinträchtigt. Die Auflösung des gewogenen Ferrichlorids wurde deshalb in der folgenden Weise vorgenommen:

⁷⁾ Grünewald und Meyer, B. 21, 696 [1888].

In einen 31 fassenden Erlenmeyer-Kolben aus Jenaglas mit präzise eingeschliffenem Stopfen, der ca. 11 1.5-proz. Salpetersäure enthielt, wurde das Quarzröhrchen mit dem gewogenen Chlorid aus dem Wägegglas längs der feuchten Kolbenwand hinabgleiten gelassen und, bevor es noch mit der Säure in Berührung kam, der Stopfen aufgesetzt. In ca. 1 Min. hatte sich das Chlorid fast vollkommen farblos gelöst. Unter häufigem sanften Umschwenken blieb der verschlossene Kolben $\frac{1}{2}$ Stde. stehen, damit etwa freigewordener Chlorwasserstoff sicher absorbiert wurde. Inzwischen wurde auch das Wägegglas mit der verd. Salpetersäure ausgespült und die Waschflüssigkeit nach Öffnen des Kolbens der Hauptlösung zugefügt, das Quarzröhrchen mittels eines geeignet gebogenen Platindrahtes herausgehoben und ausgewaschen. Damit war die Lösung zur Fällung bereit.

Die hierzu benötigte Silberlösung war schon vor der Auflösung in der üblichen Weise vorbereitet worden. Die dem gewogenen Chlorid äquivalente Silbermenge wurde genauest ausgewogen, wobei getrachtet wurde, mit möglichst wenig Silber-Reguli auszukommen und durch geeignete Auswahl derselben das gewollte Gewicht innerhalb 1, höchstens 2 Zehntelmiligramm tatsächlich zur Wägung zu bringen. Das Silber wurde in 34-proz. Salpetersäure gelöst, die von Stickoxyden befreite Lösung auf 750 ccm verdünnt und quantitativ zu der gekühlten Chlorid-Lösung gefügt. Nachdem sich die Lösung binnen 24 Stdn. unter häufigem intensiven Schütteln geklärt hatte, wurde der Kolben mehrere Tage mit Eis eingekühlt, um die Löslichkeit des Chlorsilbers herabzudrücken, und zwischendurch wiederholt geschüttelt. Sodann wurde die klare überstehende Lösung durch Zufügen äquivalenter Mengen von Silbernitrat und Kaliumchlorid (1 g Ag: 1000 ccm) mit Hilfe des Nephelometers auf einen Überschuß von Silber oder Chlor untersucht. Der schätzungsweise festgestellte Fehlbetrag des einen oder anderen wurde in Form von Standardlösungen (0.1 g Ag: 1000 ccm) zugefügt, die Lösung wieder geschüttelt, klären gelassen und die nephelometrische Untersuchung so oft wiederholt, bis die dem angewandten Ferrichlorid äquivalente Silbermenge genau ermittelt war. Gewöhnlich genügten schon 3—4 Nephelometerproben zur genauen Festlegung des Endpunktes. Da wir stets mit eisgekühlten Lösungen arbeiteten, deren Volumen ca. 2500 ccm betrug, spielten die durch die Probenahmen von je 50 ccm bewirkten Verluste an Silber oder Chlor resp. Chlorsilber keine Rolle, und wir haben deshalb auch niemals die für die nephelometrische Untersuchung entnommenen Proben der Originallösung wieder zugefügt, welche letztere Arbeitsweise Baxter öfter befolgt.

In den meisten Analysen wurde nach Erreichung des Endpunktes der Titration ein Überschuß von 0.3 g Ag zugefügt, die Lösung unter häufigem Schütteln mehrere Tage stehen gelassen, bis sie vollkommen geklärt war, und dann durch einen gewogenen Platin-Gooch-Tiegel filtriert. Das Chlorsilber wurde 10-mal mit eisgekühltem, schwach angesäuertem Wasser dekantiert, um schließlich im Filtriertiegel gesammelt zu werden. Es wurde 16 Stdn. lang bei 300° im elektrisch geheizten Porzellan-Trockenofen getrocknet und etwa noch zurückgehaltene Feuchtigkeit durch den Gewichtsverlust beim Schmelzen der Hauptmenge des gewogenen Chlorids in einem Porzellantiegel ermittelt. Das im Waschwasser gelöste Chlorsilber, sowie etwaige im Fällungskolben zurückgebliebene Spuren desselben, die durch Ausspülen mit destilliertem Ammoniak in Lösung gebracht wurden, bestimmten wir durch nephelometrischen Vergleich mit Standardlösungen.

Die gravimetrische Titration mit Hilfe des Nephelometers weist geringere Fehlerquellen auf als die rein gravimetrische Bestimmung des gefällten Chlorsilbers, weshalb auch der ersteren Bestimmungsmethode, d. h. dem Verhältnis $\text{FeCl}_3:3\text{Ag}$ größere Bedeutung zukommt.

Zur Ausführung der Wägungen diente eine Präzisionswaage von Rueprecht mit einer Empfindlichkeit von 0.01 mg. Die Wägungen wurden durch Substitution mit Gegengewichten ausgeführt, die in Form, Material, Volumen und Gewicht vollkommen den zu wägenden Originalapparaten entsprachen. Zur Reduktion auf das Vakuum dienten die folgenden Korrekturen:

	spez. Gew.	Vakuum-Korrektur für 1 g
Quarzgewichte	2.65	—
FeCl_3	2.804	— 0.025 mg
AgCl	5.6	— 0.240 „
Ag	10.49	— 0.388 „

Resultate.

In den folgenden Tabellen sind alle Analysen zusammengestellt, die fehlerfrei zu Ende geführt werden konnten. Die vorläufige Serie enthält Analysen, die noch zur Ausarbeitung einzelner Details der Arbeitsweise dienten, deren Resultate deshalb noch nicht als endgültig angesehen werden konnten.

1. Vorläufige Serie.		$\text{Ag} = 107.88; \text{Cl} = 35.457.$		Verhältnis $\text{FeCl}_3:3\text{Ag}$.	
Nr. d. Anal.	Präp.	FeCl_3 i. Vak.	Ag i. Vak.	$\text{FeCl}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew.
1	V	2.56636	5.11975	0.501287	55.859
2	V	2.34933	4.68715	0.501228	55.846
		<u>4.91569</u>	<u>9.80690</u>	<u>0.501246</u>	<u>55.853</u>
		Verhältnis $\text{FeCl}_3:3\text{AgCl}$.			
Nr. d. Anal.	Präp.	FeCl_3 i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{FeCl}_3:3\text{AgCl}$	At.-Gew.
3	II	1.03565	2.74519	0.377260	55.855
4	V	1.67263	4.43559	0.377263	55.856
5	V	1.68182	4.43818	0.377244	55.848
		<u>4.39010</u>	<u>11.63696</u>	<u>0.377256</u>	<u>55.853</u>

Als Mittel dieser fünf Bestimmungen ergab sich das Atomgewicht des Eisens zu $\text{Fe} = 55.853$. Dieser Wert wurde bei der Berechnung der für die Titrationen der endgültigen Serie auszuwägenden Silbermenge als Basis benutzt.

Endgültige Serie.		Verhältnis $\text{FeCl}_3:3\text{Ag}$.			
Nr. d. Anal.	Präp.	FeCl_3 i. Vak.	Ag i. Vak.	$\text{FeCl}_3:3\text{Ag}$	At.-Gew.
6	V	2.57785	5.14290	0.501244	55.852
7	V	1.23313	2.46017	0.501238	55.850
8*	II	1.18715	2.26839	0.501303	55.871*
9	II	1.34904	2.69146	0.501230	55.847
10	II	1.86946	3.27970	0.501236	55.849
11	IV	2.08337	4.15642	0.501241	55.850
12	IV	2.67942	5.34559	0.501239	55.850
13	IV	2.40666	4.80129	0.501253	55.854
14*	IV	3.25209	6.48850	0.501208	55.840*
15	IV	1.35432	2.70190	0.501247	55.853
16	III	3.71092	7.40326	0.501255	55.855
17	III	3.78866	7.45862	0.501254	55.855
18	III	4.07234	8.12422	0.501259	55.857
		<u>31.46441</u>	<u>62.77242</u>	<u>0.501247</u>	<u>55.853</u>
ohne Anal. 8 u. 14		27.07517	34.01553	0.501245	55.852

13 Bestimmungen des Verhältnisses $\text{FeCl}_3:3\text{Ag}$ gaben als Mittel $\text{Fe} = 55.853$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.005 . Dabei verbrauchten 31.46441 g FeCl_3 62.77242 g Ag zur Fällung. Hieraus be-

rechnet sich das Verhältnis $\text{FeCl}_3:3\text{Ag}=0.501246$ und das At.-Gew. $\text{Fe}=55.852$.

Verzichtet man auf die beiden Analysen 8 und 14, deren Resultate auffallend stark vom Mittel abweichen, obwohl während des Ganges der Analyse kein Fehler bemerkt werden konnte, so berechnet sich aus den restlichen 11 Bestimmungen der Mittelwert $\text{Fe}=55.852$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.003 .

$$P_1:P_2 = 1:3.6; \Delta_1 = 5.4/30000; \Delta_2 = 1.3/10000; \Delta_3 = 0.4/10000.$$

Verhältnis $\text{FeCl}_3:3\text{AgCl}$.						
Nr. d. Anal.	Präp.	FeCl_3 i. Vak.	AgCl i. Vak.	$\text{FeCl}_3:3\text{AgCl}$	At.-Gew.	
6a	V	2.57785	6.88813	0.377258	55.854	
7a	V	1.28313	3.36848	0.377279	55.863	
8a*	II	1.13715	3.01404	0.377284	55.865*	
9a	II	1.84904	3.87610	0.377238	55.845	
10a	II	1.86946	4.95513	0.377278	55.863	
12a	IV	2.67942	7.10276	0.377236	55.845	
13a	IV	2.40666	6.37929	0.377261	55.856	
14a*	IV	3.25209	8.62125	0.377102	55.837*	
15a	IV	1.35482	3.58996	0.377252	55.852	
16a	III	3.71092	9.23634	0.377266	55.858	
17a	III	3.73866	9.91005	0.377259	55.855	
18a	III	4.07234	10.79471	0.377253	55.852	
		29.38104	77.88124	0.377257	55.854	
ohne Anal. 8a u. 14a		24.99180	66.24395	0.377258	55.854	

12 Bestimmungen des Verhältnisses $\text{FeCl}_3:3\text{AgCl}$ ergaben als Mittelwert für das Atomgewicht $\text{Fe}=55.854$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.006 . Insgesamt gaben 29.38104 g FeCl_3 mit Silber-Ion gefällt 77.88124 g AgCl , woraus sich das Verhältnis $\text{FeCl}_3:3\text{AgCl}=0.377254$ und das Atomgewicht zu $\text{Fe}=55.853$ berechnet.

Ohne die Analysen 8 und 14 erhält man als Mittelwert $\text{Fe}=55.854$ mit einer mittleren Abweichung vom Mittel von ± 0.005 .

$$P_1:P_2 = 1:3.6; \Delta_1 = 5/30000; \Delta_2 = 1.3/10000; \Delta_3 = 0.4/10000.$$

Daß alle bei den endgültigen Analysen verwendeten Eisenpräparate den gleichen Reinheitsgrad besaßen, ergibt sich aus der folgenden Zusammenstellung:

4 Analysen des Präparates II	gaben als Mittel:	$\text{Fe}=55.851$,
6 » » » III » » »		$\text{Fe}=55.855$,
7 » » » IV » » »		$\text{Fe}=55.851$,
4 » » » V » » »		$\text{Fe}=55.855$.

Als Mittel aller 25 Einzelbestimmungen der beiden Endserien ergibt sich für das Atomgewicht des Eisens der Wert $\text{Fe}=55.853$ oder abgerundet $\text{Fe}=55.85$.

Dieser Wert ist um 0.01 Einheiten höher als der bisher international angenommene. Tatsächlich kommt aber unsere Zahl dem Ergebnis der letzten Atomgewichtsbestimmung des Eisens sehr nahe, die von Baxter und Hoover durch Ermittlung des Verhältnisses $\text{Fe}_2\text{O}_3:3\text{Fe}$ ausgeführt wurde, und die $\text{Fe}=55.847$ ergab. Hingegen ist sie aber um 0.015 Einheiten höher als der letzte Ferrobromid-Wert von Baxter, Thorvaldson

⁷⁾ $P_1:P_2$ = extremes Verhältnis der angewandten Substanzmengen, Δ_1 = maximale Abweichung der Einzelresultate, Δ_2 = mittlerer Fehler der Einzelbestimmungen, Δ_3 = mittlerer Fehler des Mittels.

und Cobb. Diese Differenz ist zu groß, als daß sie übersehen werden könnte. Da unser Ferrichlorid zuverlässig frei war von Ferrosalz und sonst der ganzen Untersuchung kein Fehler anhaften kann, der das Resultat einschlagend beeinflussen würde, so ist es wohl erlaubt, Baxters Ferrobromid-Analysen kritisch zu betrachten und nach einer denselben möglicherweise anhaftenden Fehlerquelle zu suchen.

Sein niedrigerer Wert ließe sich erklären, wenn sein Ferrobromid Spuren von Ferrisalz enthalten hat. Nun enthielt tatsächlich sein auf nassem Wege dargestelltes Ferrobromid immer etwas Ferrisalz, das er beim Schmelzen des ersteren im Bromwasserstoff-Strom durch Sublimation entfernte. Es erscheint fraglich, ob es möglich ist, auf diesem Wege jede Spur des Ferrisalzes zu entfernen; denn Baxter und seine Mitarbeiter waren nicht imstande, völlige Abwesenheit von Ferrisalz nachzuweisen, sie gaben vielmehr zu, daß ihr Analysenmaterial, unter allen Vorsichtsmaßregeln in einer frisch ausgekochten Lösung von Ammoniumrhodanid gelöst, eine schwach positive Ferri-Reaktion gab. Sein Analysenmaterial müßte 0.025% Ferribromid enthalten haben, damit so die Differenz zwischen unserem und seinem Wert erklärt werden könnte. Wenn wir auch nicht entscheiden können, ob ein relativ so hoher Gehalt an Ferrisalz bei seiner Arbeitsweise möglich war, so erscheinen uns doch Zweifel an der Richtigkeit des niederen Wertes, der sich aus den Ferrobromid-Analysen ergibt, berechtigt.

Das Mittel aus dem Resultat der Ferrioxyd-Analyse von Baxter und Hoover und dem der vorliegenden Untersuchung ist $\text{Fe} = 55.850$. Diese Zahl scheint uns der Wahrheit sehr nahe zu kommen und wir halten uns für berechtigt den Wert $\text{Fe} = 55.85$ als das derzeit wahrscheinlichste Atomgewicht des Eisens anzuspochen.

Zusammenfassung.

Es wurde eine Methode zur Darstellung und zur exakten Analyse von wohldefiniertem, sublimiertem Ferrichlorid ausgearbeitet.

Die Analyse wurde nach zwei Methoden ausgeführt und ergab für das Atomgewicht des Eisens durch Ermittlung der Verhältnisse $\text{FeCl}_3 : 3 \text{Ag} : 3 \text{AgCl}$ als Mittel von 25 Einzelbestimmungen den Wert

$$\text{Fe} = 55.85$$

den wir als den derzeit wahrscheinlichsten für diese Konstante betrachten.

220. Karl W. Rosenmund und Fritz Zetzsche: Über die katalytische Reduktion von Säurechloriden, VI.: Karl W. Rosenmund und G. Weiler: Die Darstellung ungesättigter Aldehyde.

[Aus d. Pharmazeut. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 13. April 1923.)

Im Nachfolgenden ist die Anwendungsmöglichkeit der Aldehyd-Gewinnung durch katalytische Reduktion von Säurechloriden weiterhin¹⁾ geprüft worden. Insbesondere wurde untersucht, ob die Darstellung ungesättigter Aldehyde möglich sei, bei welcher insofern Komplikationen zu erwarten waren, als die mehrfache $\text{C}=\text{C}$ -Bindung Angriffspunkte für die Katalyse bot. Es war die Frage offen, ob durch Partialvergiftung der Katalysator wie in den bisher behandelten Fällen — CO -, NO_2 -Gruppe — spezifisch im wesentlichen auf das Chloratom des Säurechlorids eingestellt werden konnte.

¹⁾ V. Mitteilung: B. 55, 609 [1922].