

$$d_4^{19} = 1.0747, n_D^{19} = 1.5590. \text{ Mol.-Refr.} = 48.1 \text{ (ber. 47.53).}$$

Das Semicarbazon schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 177° (Mischprobe mit dem Benzosuberone-semicarbazon<sup>12)</sup>: 168–171°, mit dem 6-Methyl- $\alpha$ -tetralon-semicarbazon: 174–175°.

Die Kondensation des Ketons mit Isatin vollzieht sich in der üblichen Weise und liefert das, wiederum stärker als das Tetrophan wirkende 3-Methyl-tetrophan als eine bei 242–243° schmelzende, in Alkohol etwas leichter als das Isomere lösliche Verbindung.

0.1485 g Sbst.: 6.3 ccm N (18°, 757 mm). —  $C_{19}H_{15}O_2N$ . Ber. N 4.84. Gef. N 4.87.

### 263. Friedrich L. Hahn und Maria Hertrich: Leicht filtrierbares Eisenhydroxyd durch Fällung mit Thiosulfat und Jodat.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

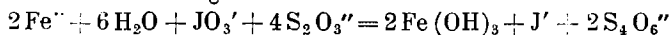
(Eingegangen am 12. Mai 1923.)

Das im folgenden beschriebene Verfahren ist einfach, rasch und billig und liefert aus Lösungen zwei- oder dreiwertigen Eisens einen schweren, pulvrigen Niederschlag, der sich leicht filtrieren und auswaschen läßt, schon in feuchtem Zustand frei von basischem Salz ist und beim Glühen genau die berechnete Menge Eisenoxyd ergibt.

Das vorzügliche, von Stock<sup>1)</sup> vorgeschlagene Verfahren, Eisen(III)-Salze durch ein Gemisch von Jodid- und Jodat-Lösung zu fällen und dann das freigewordene Jod durch Thiosulfat wegzunehmen, leidet noch an einem Mißstand: Es ist durch den großen Verbrauch an Jodverbindungen sehr teuer. Gelegentlich kann es auch stören, daß dabei sehr viel Alkalisalz in die Lösung gebracht wird. Betrachtet man nun die beiden aufeinander folgenden Reaktionen:  $6H^+ + 5J' + JO_3' = 3H_2O + 6J$  und  $6J + 6S_2O_3'' = 6J' + 3S_4O_6''$ , so sieht man, daß die zunächst verschwindenden Jodionen später in vermehrtem Maße wieder erzeugt werden. Man kommt so zu dem Gedanken, daß möglicherweise ein Gemisch von Jodat und Thiosulfat ohne Zusatz von Jodid das gleiche Ergebnis liefern könne.

Lösungen von Jodat und Thiosulfat, mit *p*-Nitro-phenol versetzt und durch vorsichtigen Zusatz von verd. Essigsäure entfärbt, färben sich beim Vermischen sofort stark gelb, Lackmus wird aber nur ganz allmählich schwach gebläut, d. h. das Gemisch nimmt eine zur Fällung von Eisensalzen sehr günstige Wasserstoff-ionen-Konzentration an. Tatsächlich gibt es mit Eisen(III)-Lösungen sofort eine Fällung, die der mit einem Jodid-Jodat-Gemisch erzeugten vollkommen gleicht. Die durch Hydrolyse des Eisen(III)-Salzes in die Lösung kommenden Wasserstoff-Ionen werden durch das Gemisch offenbar nach der Reaktion  $6H^+ + JO_3' + 6S_2O_3'' = 3H_2O + J' + 3S_4O_6''$  dauernd beseitigt, so daß die Hydrolyse vollständig wird.

Versetzt man dagegen eine Eisen(II)-Lösung mit dem Gemisch von Jodat und Thiosulfat, so bleibt sie auch in der Wärme zunächst klar und scheidet beim Stehen auf dem Wasserbad erst allmählich einen feinkörnigen Niederschlag ab. Offenbar vollzieht sich eine Reaktion, die in ihrem Gesamtverlauf durch die Gleichung



ausgedrückt werden kann. Die Fällung sitzt sehr gut ab und läßt sich leicht filtrieren und auswaschen; ihr einziger Fehler ist, daß sie infolge

<sup>12)</sup> Schmp. 206°.

<sup>1)</sup> B. 33, 548 [1900], 34, 467 [1901].

ihres feinen Korns im Anfang leicht durch das Filter läuft. Nach kurzer Zeit aber wird das Filtrat immer klar, und wenn man jetzt den ersten Teil zurückgießt, bleibt es weiter so. Verwendet man ein besonders feinporiges Filter (Schleicher & Schüll, Blaiband), so filtriert die Lösung von vornherein klar. In jedem Fall aber, selbst wenn man einen Teil des Filtrats noch einmal zurückgießen muß, ist die Filtriergeschwindigkeit dauernd erheblich größer als sonst bei der üblichen Eisenfällung.

Der Niederschlag ist so dicht, daß sich Mengen, die beim Glühen über 0,5 g  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ergeben, leicht auf einem Filter von 9 cm Durchmesser sammeln und auswaschen lassen. Er sieht feucht hell rotbraun, nach dem Glühen vor dem Gebläse auffallend rötlich aus und bleibt auch beim Glühen feinpulvrig. In den äußeren Eigenschaften schien der aus Eisen(II)-Lösungen erzeugte Niederschlag dem aus Eisen(III)-Lösungen weit überlegen. Da nun Eisen(III)-Salz durch Thiosulfat beim Erwärmen leicht reduziert wird, kann man auch aus Eisen(III)-Lösungen einen guten Niederschlag erhalten, wenn man zunächst das Thiosulfat zugibt, dann einige Zeit erwärmt und schließlich das Jodat zuzügt.

Zu den Analysen wurde Eisen(II)-ammonium-sulfat (Mohrsches Salz) eingewogen. Zunächst wurde stets erheblich zu viel Eisenoxyd erhalten (meist über 1%). Als aber zu der Lösung vor der Fällung etwa 2 g Ammoniumchlorid gegeben wurden, gingen die Fehler auf ein Mehrgewicht von 0,1–0,2% zurück. Eine diesem Betrag entsprechende Menge Eisen konnte aber durch colorimetrische Bestimmung in den angewandten Mengen der Reagenzien nachgewiesen werden, d. h. bei Anwesenheit von reichlich Ammoniumchlorid erhält man genau die dem vorhandenen Eisen entsprechende Menge Glührückstand. Es schien wichtig festzustellen, was bei den ammoniumsalz-armen Lösungen das Mehrgewicht verursacht. Natürlich mußte man zunächst an einen Sulfatgehalt denken; andererseits hätte sich aus chlorid-haltigen Niederschlägen beim Glühen sogar etwas wasserfreies Eisenchlorid verflüchtigen können. Dieser Gedanke lag nahe; denn es ist mehrfach die Ansicht geäußert und zum Teil recht glaubwürdig begründet worden<sup>2)</sup>, daß pulvrige, gut filtrierende Niederschläge von Eisen-, Aluminium- und Chrom-Hydroxyd stets im wesentlichen aus basischem Salz beständen, während reine Hydroxyd-Fällungen stets schleimig seien und beim Filtrieren zusammenbackende Schichten bildeten. Da hier ganz ungewöhnlich gut filtrierende Niederschläge vorlagen, schien es auch aus diesem Grunde interessant, sie auf einen Gehalt an basischem Salz, also an Chlor- oder Sulfat-Ionen, zu untersuchen. Dabei zeigte sich folgendes: Niederschläge, die aus Eisenchlorid-Lösung bei Gegenwart von reichlich Chlorammonium erhalten wurden, enthielten so wenig Chlor (nephelometrisch bestimmt), daß auf 1 Mol. etwa vorhandenes  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$  mindestens 10000 Mol.  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kommen; Niederschläge, aus Mohrschem Salz bei Gegenwart von viel Ammoniumchlorid gefällt, enthielten kein Chlor und sehr wenig Sulfat, bei Zusatz von viel Ammoniumsulfat etwas mehr und, ohne Zusatz von Ammoniumsalz gefällt, noch etwas mehr Sulfat. Das alles gilt für gut ausgewaschene, aber nicht geglühte Niederschläge. Nach dem Glühen war in keinem Rückstand so viel Sulfat vorhanden, daß die beobachtete Gewichtserhöhung dadurch hätte erklärt werden können.

<sup>2)</sup> vergl. z. B. W. D. Treadwell, Schweiz. Ch. Ztg. 2. 60 [1918].

Da die angewandten Reagenzien keine für eine Vermehrung des Gewichtes in Betracht kommende Verunreinigung enthielten, ist anzunehmen, daß in diesen Fällen das Hydroxyd nicht voll entwässert werden konnte. Dafür spricht auch, daß trotz Zusatzes von Ammoniumchlorid wieder merklich zuviel gefunden wurde, als das Glühen des Niederschlages während einer Versuchsreihe nicht am Gebläse, sondern nur über einem Meker-Brenner vorgenommen werden konnte. Es ist allerdings vielfach behauptet worden, daß man  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nicht zu hoch erhitzen dürfe, weil es sonst in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  übergehe, und es ist daher dem Einwand zu begegnen, daß bei den am Gebläse geglühten Niederschlägen sich dieser gewichtsvermindernde Fehler mit der Gewichtsvermehrung durch eine Verunreinigung ausgeglichen habe. Aber erstens scheint überhaupt festzustehen, daß sich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nur dann bildet, wenn das Eindringen reduzierender Flammengase in den Tiegel nicht vermieden wird<sup>3)</sup>, und zweitens zeigte die Beschaffenheit des Glühproduktes in allen Fällen, daß hier eine Bildung von  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sicher nicht stattgefunden hatte. Es war stes vollkommen feinpulverig und durchweg hell braunrot.

Es sei in diesem Zusammenhang darauf hingewiesen, daß reinstes Aluminiumhydroxyd noch viel schwerer völlig zu entwässern ist und begierig wieder Wasser anzieht<sup>4)</sup>. Es ist kürzlich sogar als höchst wirksamer Ersatz für Calciumchlorid oder Phosphorpentoxyd zur Wasserbestimmung (Verbrennungen) vorgeschlagen worden<sup>5)</sup> und trocknet tatsächlich einen Luftstrom erheblich stärker als Calciumchlorid.

Da der bei Gegenwart von reichlich Ammoniumchlorid gefällte Niederschlag praktisch frei von basischem Salz ist, wurde noch versucht, ob er sich etwa durch Absaugen im Gooch-Tiegel und Trocknen bei wenig über  $100^\circ$  als  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  zur Wägung bringen läßt. Es wurde aber in mehreren Versuchen nur 91–92% der berechneten Menge gefunden; nach Glühen im elektrischen Ofen wieder fast genau die für  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  berechnete Menge. (Etwas zu wenig; das rührt wohl daher, daß der Gooch-Tiegel, der bei  $100^\circ$  konstant gemacht war, beim Glühen an Gewicht verlor.) Der ursprüngliche Niederschlag ist also schon teilweise entwässertes Hydroxyd, oder anders ausgedrückt, er ist ein nur zum Teil hydratisiertes Eisenoxyd. Damit stimmt gut überein, daß er durch Kochen mit verd. Salpetersäure nicht in Lösung zu bringen ist. Zur Prüfung auf Chlor wurde er daher mit konz. Schwefelsäure erhitzt und die entweichenden Dämpfe mit einem schwachen Luftstrom über feuchte Glaswolle gesaugt. Diese wurde dann abgespült und die Lösung auf Chlorid geprüft. In starker Salzsäure löst sich der Niederschlag bei längerem Erwärmen, wie dies ja selbst geglühtes Eisenoxyd tut. Will man eine solche Lösung auf einen geringen Gehalt an Sulfat prüfen, so muß man sie zuvor reduzieren, da die Probe, wie in der folgenden Abhandlung dargelegt, sonst unempfindlich ist.

#### Versuchszahlen.

Fällung ohne Zusatz von Ammoniumchlorid: Bei Einwägen entsprechend 125–276 mg  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wurden 0.01–1.15, im Mittel 0.8% zu viel gefunden.

<sup>3)</sup> Selch, Fr. 54, 457 [1915], hat das nachgewiesen und auch schon darauf aufmerksam gemacht, daß Eisenhydroxyd nur sehr schwer völlig entwässert werden kann.

<sup>4)</sup> Nach den Versuchen, die Hr. Thieler ausgeführt hat und über die nächstens berichtet werden soll.

<sup>5)</sup> Fisher, Faust und Walden, Journ. Ind. Eng. Chem. 14, 1138 [1922] (C. 1923, II 216).

Mit Zusatz von Ammoniumchlorid; Glühen vor dem Gebläse:

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Fehler mg	+0.0	0.2	0.3	0.1	0.2	1.0	0.3	0.3	0.0	0.6
%	+0.00	0.10	0.14	0.06	0.15	0.52	0.14	0.16	0.00	0.23

Mittlerer Fehler:  $+0.15\%$ . Größte Abweichung vom Mittel:  $+0.37$  und  $-0.15\%$ . Unter Vernachlässigung des stark herausfallenden Wertes 6, der vielleicht auf einem Versehen beruht, ergäbe sich: Mittlerer Fehler:  $+0.1\%$ . Größte Abweichung:  $+0.13$  und  $-0.10\%$ .

Ebenso gefällt, aber Meker-Brenner.

Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Fehler mg	+1.2	1.0	1.0	0.5	1.1	1.1	0.9	0.1	1.2	0.9
%	+0.39	0.49	0.57	0.27	0.53	0.51	0.46	0.05	0.49	0.44

Mittlerer Fehler:  $+0.42\%$ . Größte Abweichung vom Mittel:  $+0.15$  und  $-0.37\%$ . Unter Vernachlässigung des Wertes 18: Mittlerer Fehler:  $+0.46\%$ . Größte Abweichung vom Mittel:  $+0.11$  und  $-0.19\%$ .

#### Fällungsvorschrift.

Liegt eine Eisen(III)-Lösung vor, so wird sie, wenn nötig, in der üblichen Weise mit Soda oder Ammoniak neutralisiert, eine bleibende Fällung wieder mit etwas Salzsäure weggenommen und nun bei Wasserbadwärme Thiosulfat-Lösung zugegeben, bis die Lösung dauernd farblos bleibt. Gibt man das Thiosulfat langsam in kleinen Teilen hinzu, so hat man daran sofort ein Maß für die Menge der benötigten Reagenzien, da jetzt alles Eisen in die zweiwertige Form übergegangen ist.  $2\text{Fe}^{+++} + 2\text{S}_2\text{O}_3 = 2\text{Fe}^{++} + \text{S}_4\text{O}_6$ . Man setzt dann entsprechend der weiter oben gegebenen Gleichung noch die doppelte Menge Thiosulfat und, falls die Lösung keins enthält, reichlich Ammoniumchlorid hinzu (2 g), dann die erforderliche Menge Jodat-Lösung (geringen Überschuß) und läßt die Lösung weiter auf dem Wasserbad. Die Gesamtmenge Lösung soll für 0.2 g zu erwartendes Eisenoxyd etwa 400 ccm betragen; da der Niederschlag völlig unlöslich ist, kann sie natürlich beliebig größer sein. Eine neutrale oder schwach saure Eisen(II)-Lösung wird ohne weiteres mit Thiosulfat und Jodat versetzt und erwärmt. Ist der Gehalt der Lösung völlig unbekannt, so kann man für die erste Bestimmung einen beliebigen Überschuß an Reagenzien nehmen; das bedeutet nur einen Mehrverbrauch an dem teuren Jodat, beeinflusst aber nicht das Ergebnis. Allmählich scheidet sich dann ein sehr feinpulvriger, hell gelbroter Niederschlag aus, der sich schwer zu Boden setzt. Wenn die überstehende Flüssigkeit völlig klar geworden ist, filtriert man durch ein engporiges Filter (Scheicher & Schüll, Blauband), spült den Niederschlag mit heißem Wasser auf das Filter und wäscht ihn durch Aufspritzen von heißem Wasser völlig aus, bis zum Verschwinden der Chlor-Reaktion.

Sollten an den Wänden des Becherglases Niederschlagsteile so fest haften, daß sie mechanisch nicht zu entfernen sind, so löst man sie in bekannter Weise mit ein paar Tropfen starker Salzsäure, verdünnt mit etwas Wasser, fällt mit Ammoniak und filtriert durch das gleiche Filter. Auf der Unterlage des ersten Niederschlages läßt sich auch diese Menge stets vorzüglich filtrieren und auswaschen. Der Niederschlag wird naß verascht und sorgfältig vor reduzierenden Flammgasen geschützt, kräftig vor dem Gebläse geglüht. Er hinterläßt leuchtend braunrotes Eisenoxyd.