

Bestimmung der specifischen Wärme des Chroms  
zwischen 98.24° und 0°.

	I.	II.
Gewicht des Chrommetalles . . . . .	0,4843	0,4843
Gewicht der Glashülle . . . . .	3,3612	3,3612
Erhitzungstemperatur . . . . .	98.24	98.24
Scalengang vor und nach dem Versuch . . . . .	+ 5.0	± 0
Ausschlag nach Einbringen der Substanz . . . . .	158.0	163.5
Ausschlag in corrigirten Scalentheilen . . . . .	163.0	163.5
Ausschlag durch 1 Gramm des angewandten Glases . . . . .	44.2	44.2
Durch das Chrom bewirkter Ausschlag in Scalentheilen . . . . .	14.4	14.9
Durch das Chrom bewirkter Ausschlag in Kalorien . . . . .	5.688	5.885
Gefundene specifische Wärme des Chroms . . . . .	0.11955	0.12369

Aus obigen Bestimmungen ergibt sich für die specifische Wärme des metallischen Chroms ein mittlerer Werth von **0,12162**; es besitzt hiernach das Chrom eine normale Atomwärme von **6,36**.

**386. Gerhard Krüss und Hermann Morant:**  
**Zur spectrocolumetrischen Eisen-, bezw. Rhodan-Bestimmung.**

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Beryllium ergab sich uns die Aufgabe, geringe Mengen von Eisenoxyd quantitativ neben Beryllerde zu bestimmen. Die vollständige Scheidung dieser beiden Körper bietet einige Schwierigkeiten dar, denn selbst, wenn man die gemischten Hydroxyde mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak behandelt<sup>1)</sup>, geht leicht etwas Beryllerde mit dem Eisen in den Niederschlag über, oder es bleiben geringe Mengen von Eisen zusammen mit dem Beryllium im Ammoniumcarbonat gelöst, je nachdem man zu

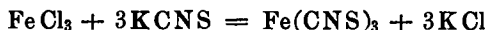
<sup>1)</sup> Welche Trennungsmethode dem Kochen der Hydroxyde mit Chlorammonium vorzuziehen ist.

lange oder zu kurze Zeit die Hydroxyde mit der ammoniakalischen Flüssigkeit digerirt. Eine genauere und vor Allem schneller ausführbare Bestimmungsmethode für Eisen neben Beryllium hofften wir durch spectrocolorimetrische Bestimmung des Eisens neben den farblosen Salzen des Berylliums erhalten zu können.

Es war uns nämlich erinnerlich, dass K. v. Vierordt<sup>1)</sup> zur quantitativen Bestimmung des Schwefelcyankaliumgehaltes im Speichel die Messung des entsprechenden Eisenrhodanidspectrums vorgeschlagen hat, indem er sich auf die von ihm zuvor schon ermittelten »Absorptionsverhältnisse« des Eisenrhodanides stützte. Bekanntlich gestattet uns die quantitative Spectralanalyse, durch Ermittlung des Extinctionscoefficienten (E) in bestimmten Regionen des Spectrums von Lösungen, deren (Licht-) »Absorptionsverhältnisse« (A) bekannt sind, die Concentrationen (C) der untersuchten Flüssigkeiten zu bestimmen; denn es ist

$$E \cdot A = C.$$

Hieraus folgt, dass unter Benutzung der Vierordt'schen Constanten A für Eisenrhodanid es umgekehrt auch möglich sei, geringe Mengen von Eisen, eventuell neben Beryllium, als Rhodanid spectrocolorimetrisch zu bestimmen. Einige Versuche, welche mit eisenhaltigen Beryllverbindungen ausgeführt wurden, ergaben derart eigenthümliche Resultate, dass wir uns zunächst veranlasst sahen, die Absorptionsconstanten des Eisenrhodanides neu zu ermitteln. Es gelang uns nicht, dieselben, oder annähernd gleiche Werthe wie K. v. Vierordt für das Absorptionsspectrum dieses Körpers zu finden, denn die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden verläuft anders, als gewöhnlich angenommen wird. Es heisst, dass sich beim Zusatz eines löslichen Rhodanides zu einer Ferrisalzlösung Ferrirhodanid<sup>2)</sup>, entsprechend der Gleichung:



bilde. Auch die spectrocolorimetrischen Versuche von K. v. Vierordt führten zu dem Schluss, »dass die Absorption für Spectralfarben alsdann ihr Ende, d. h. ihr Maximum erreichte«, wenn zu einer Ferrisalzlösung Rhodankalium im molecularen Verhältniss von 1:3 hinzugesetzt war. Durch die unerklärlichen Resultate unserer spectrocolorimetrischen Eisenbestimmungen veranlasst, prüften wir auch diese Voraussetzung auf ihre Richtigkeit und beobachteten in den Spectren von neutraler Ferrichloridlösung, welche systematisch mit mehr und mehr Rhodanid versetzt wurde, die »übrigbleibenden Lichtstärken« bzw. Extinctionscoefficienten. Gemessen wurde nach der Vierordt-

<sup>1)</sup> Die Anwendung des Spectralapparates, Tübingen 1873, 146.

<sup>2)</sup> Siehe die Lehrbücher von H. E. Roscoë und Schorlemmer, S. 522, Gmelin-Kraut III, 315, Graham-Otto, 4. Aufl., II, 2, S. 1061.

schen Methode mit einem Universalspectralapparat<sup>1)</sup>, und zwar in der Spectralregion  $\lambda$  589.2 —  $\lambda_1$  583.7. Als neutrale Ferrichloridlösung diente eine solche, enthaltend in 1 ccm 0.00301 g Eisen, und als Rhodanid eine Schwefelcyankaliumlösung, enthaltend 0.01564 g Rhodankalium in 1 ccm. Diese Lösungen besaßen einen derartigen Gehalt, dass beim Versetzen von 1 ccm Eisenchlorid mit 1 ccm Rhodankaliumlösung genau 3 Molekel Rhodankalium mit 1 Molekel Eisenchlorid in Reaction treten konnten. Wie diese Reaction, besonders bei weiterem Zusatz von Rhodanid zum Ferrisalz, verlief, ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Es wurden Cubikcentimeter FeCl <sub>3</sub> -Lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Cubikcentimetern		Uebrigbleibende Lichtstärke	Extinctionscoëfficient
	Rhodankaliumlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	1	18	0.50	0.30103
1	1.5	17.5	0.37	0.43180
1	1.6	17.4	0.34	0.46853
1	1.7	17.3	0.315	0.50169
1	1.8	17.2	0.28	0.55285
1	1.9	17.1	0.26	0.58503
1	2	17	0.245	0.61084
1	2.1	16.9	0.24	0.61979
1	3	16	0.13	0.88606
1	3.1	15.9	0.12	0.92082
1	3.2	15.8	0.115	0.93931
1	3.3	15.7	0.11	0.95861
1	3.4	15.6	0.105	0.97882
1	3.5	15.5	0.10	1.00000
1	3.6	15.4	0.098	1.00878
1	3.7	15.3	0.095	1.02228
1	3.8	15.2	0.090	1.04576
1	3.9	15.1	0.088	1.05552
1	4	15	0.085	1.07059
1	5	14	0.085	1.07059
1	8	11	0.085	1.07059

Die übrigbleibenden Lichtstärken nehmen ab, bezw. die Extinctionscoëfficienten zu, bis eine Molekel Ferrichlorid mit genau zwölf

<sup>1)</sup> G. Krüss, diese Berichte XIX, 2739.

Molekeln (= vier Volumina) Rhodankalium versetzt ist. Da nach den bis dahin bekannten Thatsachen die bei dieser Reaction entstehende rothgefärbte Verbindung Ferrirhodanid ist, so erschien es nach obigem Versuch zunächst auffällig, dass zu der vollständigen Bildung dieser Verbindung aus einer gegebenen Menge Eisenchlorid ein Ueberschuss von genau neun Molekeln Rhodankalium erforderlich war. Eine mögliche Erklärung war allerdings die, dass nach dem Zusatz von drei Molekeln Rhodankalium zu einer Molekel Ferrichlorid sich neben Ferrirhodanid noch unzersetztes Ferrichlorid und neben Chlorkalium noch Kaliumrhodanid in Lösung befände. Die auffällige Thatsache war jedoch vorhanden, dass genau nach dem Zusatz einer ganzen Molekelzahl (zwölf) von Rhodankalium zu einer Molekel Ferrichlorid die Bildung der rothgefärbten Eisenrhodanidverbindung beendet war; dieses veranlasste uns, weitere Versuche anzustellen.

Um die Bedingungen beim Versetzen von Ferrichlorid mit einem löslichen Rhodanid zu verändern, wurde anstatt des Schwefelcyanalkaliums Rhodan ammonium verwendet, und zwar in einer Lösung, enthaltend 0.00600096 g im Cubikcentimeter. Diese wurde systematisch zu einer neutralen Ferrichloridlösung (1 ccm = 0.00147392 g Eisen) gesetzt, wobei wiederum die Concentrationen der beiden Flüssigkeiten so gewählt waren, dass beim Versetzen von 1. Volum Eisenchlorid mit 1 Volum Rhodan ammoniumlösung 1 Molekel Chlorid mit 3 Molekeln Rhodanid in Reaction treten konnten.

Es wurden Cubikcentimeter FeCl <sub>3</sub> -Lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Cubikcentimetern		Uebrigbleibende Lichtstärke <sup>1)</sup>	Extinctionscoefficient
	Rhodan ammoniumlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	0.5	8.5	0.44	0.35655
1	1	8	0.25	0.60206
1	2	7	0.14	0.85388
1	3	6	0.09	1.04576
1	4	5	0.035	1.45594
1	5	4	0.035	1.45594

Fernerhin wurde anstatt des neutralen Ferrichlorides Eisenammoniakalaun mit Rhodankalium versetzt.

Angewandte Lösungen:

1 ccm Eisenammoniakalaunlösung = 0.0011618 g Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Rhodankaliumlösung = 0.00603735 g Rhodankalium = 3 Molekel.

<sup>1)</sup> Beobachtet in der Region  $\lambda$  589.2 —  $\lambda_1$  583.7.

Es wurden Cubikcentimeter Eisenammonalaunlösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Cubikcentimetern		Uebrigbleibende Lichtstärke <sup>1)</sup>	Extinctionscoefficient
	Rhodan- kaliumlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	1	8	0.42	0.37676
1	2	7	0.17	0.76956
1	3	6	0.09	1.04576
1	4	5	0.045	1.34679
1	5	4	0.045	1.34679

Unter wechselnden Versuchsbedingungen bedurfte es also stets eines Zusatzes von genau zwölf Molekeln Rhodanid zu einer Molekel  $\text{FeCl}_3$ , bezw.  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , um die Bildung der kirschrothen Eisenrhodanverbindung zu beendigen; hieraus konnte man folgern, dass sich bei der Einwirkung von überschüssigem Rhodan-  
kalium auf Ferrichlorid nicht Eisenrhodanid, sondern ein gefärbtes Kaliumeisenrhodanid bildet. Dass dieser Schluss richtig ist, zeigen die in einer folgenden kurzen Abhandlung gemachten Mittheilungen über Eisendoppelrhodanide.

Was speciell die spectrocolumetrische Eisen-, bezw. Rhodan-Bestimmung anbetrifft, so geht aus obigen Beobachtungen hervor, dass die Vierordt'schen Constanten A schon deshalb zur Gehaltsbestimmung von Eisen oder Rhodan nicht verwendbar sind, weil dieselben unter der Voraussetzung berechnet wurden, dass bei obiger Reaction stets Ferrirrhodanid entstehe. Da dieses nicht zutrifft und nach obigen Beobachtungen, wie nach unten folgender Mittheilung sich hierbei ein rothes Doppelsalz von der Formel  $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCN}$  bildet, so wurden aus den beobachteten Extinctionscoefficienten (E) und dem bekannten Gehalt der Eisenlösungen (C) die Constanten  $A = \frac{C}{E}$  unter Zugrundelegung dieser Doppelsalzformel neu berechnet. Unter Benutzung dieser Constanten wurden bei den einzelnen Bestimmungen etwas wahrscheinlichere Werthe, jedoch immerhin noch sehr schwankende Resultate erhalten. Weitere Versuche erwiesen, dass der Grund hierzu in der leichten Zersetzlichkeit des Eisendoppelrhodanides durch Wasser, Säuren und Salze liegt. Die folgende Tabelle zeigt, in welchem Grade die kirschrothe Eisenrhodanverbindung beim Zusatz der genannten Zersetzungsmitel zersetzt wird; es ist dieses aus der Grösse der beobachteten Extinctionscoefficienten ersichtlich, die ja ein Maassstab sind für die Menge der vorhandenen gefärbten Substanz.

<sup>1)</sup> Beobachtet in der Region  $\lambda$  589.2 —  $\lambda_1$  583.7.

## Angewandte Lösungen:

1 ccm Ferrichlorid = 0.00301 g Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Kaliumrhodanid = 0.01564 g Rhodankalium = 3 Molekel.

Es wurden Cubik- centimeter Eisenchlorid- lösung (1 ccm = 1 Mol.)	Versetzt mit Cubikcentimetern		Versetzt mit	Uebrig- bleibende Licht- stärke <sup>1)</sup>	Extinctions- coëfficient
	Rhoda- kalium (1 ccm = 3 Mol.)	Wasser			
1	4	15	—	0.035	1.07059
1	4	14 <sup>1/2</sup>	1/2 ccm HCl <sup>2)</sup>	0.090	1.04576
1	4	14	1 » »	0.100	1.00000
1	4	13	2 » »	0.110	0.95861
1	4	12	3 » »	0.110	0.95861
1	4	10	5 » »	0.110	0.95861
1	4	5	10 » »	0.110	0.95861
1	4	1	14 » »	0.260	0.58503
1	4	—	15 » »	0.530	0.27573
1	4	15	0.75 g NH <sub>4</sub> Cl	0.340	0.46853
1	4	15	2 g NH <sub>4</sub> Cl	0.420	0.37676
1	4	15	1 g NaCl <sup>3)</sup>	0.340	0.46853

Am auffallendsten ist die Zersetzung des Eisendoppelrhodanides durch Wasser, indem in verdünnterer Lösung das ursprünglich vorhandene Eisensalz (z. B. Eisenchlorid) zum Theil zurückgebildet wird. Dadurch, dass die Eisenrhodanidverbindung viel stärker gefärbt ist und ein stärkeres Lichtabsorptionsvermögen besitzt, als z. B. Eisenchlorid, wird beim Entstehen des letzteren durch Verdünnen der Flüssigkeit der Extinctionscoëfficient des Eisendoppelrhodanides mehr erniedrigt, als es dem Verdünnungsgrade entsprechen sollte.

## Angewandte Lösungen:

1 ccm Ferrichlorid = 0.00301 g Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Kaliumrhodanid = 0.01564 g Rhodankalium = 3 Molekel.

1 ccm Ferrichlorid = 0.00147392 g Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Ammonrhodanid = 0.00600096 g Rhodanamon = 3 Molekel.

1 ccm Eisenammonalaun = 0.0011618 g Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Kaliumrhodanid = 0.00603735 g Rhodankalium = 3 Molekel.

1) Beobachtet in der Region  $\lambda$  589.2 —  $\lambda_1$  583.7.

2) Die Salzsäure hatte das spezifische Gewicht 1.124.

3) Eine sofort auftretende leichte Trübung machte weitere spectroscopische Versuche unter Zusatz von Chlornatrium unmöglich.

Es wurden Cubikcentimeter Eisensalzlösung (1 ccm = 1 Molekel)	Versetzt mit Cubikcentimetern		Uebrig- bleibende Licht- stärke <sup>1)</sup>	Extinctions- coefficient
	Rhodansalz- lösung (1 ccm = 3 Mol.)	Wasser		
1 (FeCl <sub>3</sub> )	4 (KCNS)	15	0.085	1.07059
1 »	4 »	35	0.435	0.36152
1 »	4 (NH <sub>4</sub> )CNS	5	0.035	1.45594
1 »	4 »	15	0.340	0.46853
1 FeNH <sub>4</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> + 12 H <sub>2</sub> O	4 (KCNS)	5	0.045	1.34679
1 »	4 »	15	0.300	0.52288
1 »	4 »	25	0.460	0.33725
1 »	4 »	35	0.660	0.18046
1 »	4 »	45	0.800	0.09691

Die Extinctionscoefficienten der Eisenrhodanidverbindung verhalten sich bei verschiedenen Concentrationen der Lösungen also nicht proportional den Concentrationen, woraus folgt, dass bei den starken Verdünnungen, bei welchen man in Folge der intensiven Farbe des Eisendoppelt-rhodanides zu arbeiten gezwungen ist, letzteres durch Wasser theilweise zersetzt wird, das Lichtabsorptionsvermögen dieser Verbindung also nicht direct verwendbar ist für spectrocolorimetrische Eisen- oder Rhodanbestimmungen. Die im K. v. Vierordt'schen Werke »Die Anwendung des Spectralapparates, Tübingen 1873«, pag. 63 enthaltenen Messungen des Eisenrhodanidspectrums sind demnach wohl nicht zutreffend; die Extinctionscoefficienten verhalten sich auch bei den von Vierordt verwandten Concentrationen stark abweichend von dem Verhältniss der Concentrationen der angewandten Lösungen.

Unter Benutzung der Eisenrhodanreaction ist demnach eine spectrocolorimetrische Eisen- oder Rhodanbestimmung bis jetzt nicht ausführbar, denn das »Absorptionsverhältniss« A ist keine constante Grösse; hiernach sind auch die Resultate der unter Benutzung des Vierordt'schen Werthes A (für das sogenannte Eisenrhodanid) ausgeführten spectrocolorimetrischen Rhodanbestimmungen im menschlichen Speichel nicht zutreffend.

<sup>1)</sup> Beobachtet in der Region  $\lambda$  539.2 —  $\lambda$  583.7.