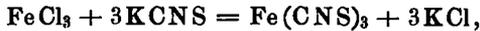


**387. Gerhard Krüss und Hermann Moraht:
Ueber Eisendoppelrhodanide.**

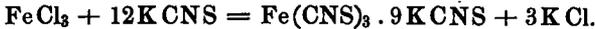
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Die Versuche, Eisen als Rhodanid auf spectrocolorimetrischem Wege quantitativ zu bestimmen, hatten nach obiger Mittheilung gezeigt, dass beim Versetzen von Ferrisalzlösungen mit nicht zu geringen Mengen Rhodankalium nicht Ferrirrhodanid, sondern ein Doppelsalz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$, entsteht. Da beim Prüfen auf geringe Mengen von Eisen stets ein Ueberschuss von Rhodankalium anzuwenden ist, um die Rhodanfärbung sicher zu erhalten, so schien diese so oft benutzte Reaction nicht, wie gewöhnlich ausgelegt¹⁾:



sondern etwa in folgender Weise zu verlaufen:



Einige Versuche zeigten uns, dass dieses in der That der Fall ist, denn wir konnten aus wässrigen Lösungen von Ferrisalzen und Rhodankalium verschiedene Eisendoppelrhodanide von constanter Zusammensetzung durch Krystallisation erhalten, nicht aber das freie Ferrirrhodanid.

Man stellt diese Eisendoppelrhodanide am besten in folgender Weise dar: Zu einer bekannten Menge frisch gefällten, vollständig ausgewaschenen Eisenhydroxydes setzt man unter Umrühren so lange wässrige Rhodanwasserstoffsäure, bis eben alles gelöst ist, wobei eine neutrale Lösung von reinem Eisenrhodanid resultirt. Zu dieser Lösung fügt man eine bestimmte Menge einer titrirten Rhodanalkalilösung, je nachdem man Doppelsalze von grösserem oder geringerem Rhodanalkaligehalt darstellen will, und lässt über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume längere Zeit stehen. Bei genügender Concentration krystallisiren Eisendoppelrhodanide von verschiedenem Rhodanalkaligehalt aus.

Auf diese Weise gelang es uns zunächst, folgende Eisendoppelrhodanide zu erhalten:

$\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$. Eine neutrale Eisenrhodanidlösung von bekanntem Eisengehalt würde mit so viel Rhodankalium ver-

¹⁾ Siehe die Lehrbücher von H. E. Roscoë und Schorlemmer 522, Gmelin-Kraut III, 315 u. s. w.

setzt, dass auf 1 $\text{Fe}(\text{CNS})_3$ genau 9 KCNS kamen. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum schied sich eine dunkelrothe Krystallmasse in Form einer harten Kruste ab. Nachdem von derselben die Mutterlauge möglichst vollständig abgossen war, wurde das ausgeschiedene Salz aus Wasser umkrystallisirt, und es schieden sich hierbei nach abermaligem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum Prismen von rhombischem Habitus ab, die auf einem Thonteller von der Mutterlauge getrennt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dass die Zusammensetzung dieser Krystalle dieselbe sei, wie die der ursprünglich bereiteten Mischung, war nach dem Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser keineswegs vorauszusehen.

Eine abgewogene Menge des umkrystallisirten Rhodanides wurde in Wasser gelöst und das Eisen als Fe_2O_3 ermittelt, während das im Filtrat enthaltene Rhodan nach der Volhard'schen Methode titrimetrisch bestimmt ward. Das Kalium würde in einer zweiten eingewogenen Substanzmenge, nach Entfernung des Eisens, als Kaliumsulfat zur Wägung gebracht. Eine dritte abgewogene Portion wurde mit Bleichromat verbrannt, um den Gehalt an Krystallwasser direct zu bestimmen. Es wurden:

Gefunden		Berechnet	Berechnet
		für $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ + $4\text{H}_2\text{O}$	für $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ + $4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$
I.	II.		
K 29.58 pCt.	— pCt.	29.87 pCt.	29.64 pCt.
Fe 4.95 »	4.91 »	4.77 »	4.73 »
CNS 58.78 »	58.75 »	59.23 »	58.78 »
H_2O 6.7 »	— »	6.13 »	6.84 »

Obwohl, wie ersichtlich, im Ganzen die gefundenen Procentzahlen besser mit den für die Formel $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ berechneten Werthen übereinstimmen, glauben wir doch, vier Moleküle Krystallwasser in dem Salze annehmen zu müssen, da bei der directen Wasserbestimmung durch Verbrennung, zumal bei hygroskopischen Körpern, leicht etwas zu viel, nicht aber zu wenig Wasser gefunden werden kann.

Im trockenen Zustande bildet das Kaliumeisenrhodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS} + 4\text{H}_2\text{O}$ Prismen, welche in einer Länge von 5—10 mm erhalten wurden und dem trockenen reinen Kaliumpermanganat gleichen. Die glatten Krystallflächen besitzen einen grünlichen Reflex ähnlich dem Fuchsin. Das trockene Doppelrhodanid ist ziemlich beständig und lässt sich aus einem Wägeröhrchen gut abwägen. Doch sind die Krystalle immerhin so hygroskopisch, dass ihre Form nicht

genau gemessen werden kann; man beobachtet unter dem Mikroskop, wie die anfangs glatten, glänzenden Krystallflächen unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit langsam uneben und matt werden.

Die Lösung dieses Doppelsalzes in reinem destillirtem Wasser ist beständig und lässt sich aufbewahren, ohne dass eine Trübung eintritt. Jedoch bewirkt der Zusatz von Leitungswasser, von Chlornatrium, Salmiak und anderen Salzen eine deutlich merkbare Abschwächung der dunkelkirschrothen Färbung der reinen Lösung; auch tritt alsdann schon nach wenigen Stunden eine leichte Trübung auf. Auch der Zusatz von freier Salzsäure bewirkt unter Bildung von Ferrichlorid eine theilweise Zersetzung des Doppelsalzes.

Bemerkenswerth ist das Verhalten dieses Eisendoppelrhodanides gegen Aether. In ganz wasserfreiem Aether ist es unlöslich; enthält der Aether aber auch nur ganz geringe Mengen Wasser, so wird das Salz zunächst gelöst, erleidet jedoch sehr schnell eine Zerlegung in seine Komponenten. Dabei scheidet sich das Rhodankalium in kleinen farblosen Krystallen aus, während Rhodaneisen im Aether gelöst bleibt. Deshalb gelang es nicht, einer Mischung von Ferrisalzen mit überschüssigem Rhodankalium durch Ausschütteln mit Aether das Doppelsalz $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ zu entziehen, und dieses ist auch der Grund zu der bisherigen Annahme gewesen, dass aus Ferrisalzen und Rhodankalium Eisenrhodanid entstehe, denn das in der That gebildete Doppelrhodanid wird, wie erwähnt, durch Aether zerlegt. Die im Aether nach dem Ausschütteln enthaltene rothgefärbte Substanz erwies sich als das bisher bekannte $\text{Fe}(\text{CNS})_3$:

	Gefunden	Berechnet
Fe	24.33	24.35 pCt.
CNS	75.73	75.65 »

$\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$. Eine neutrale Eisenrhodanidlösung von bekanntem Eisengehalt wurde mit so viel titrirter Rhodankaliumlösung versetzt, dass auf 1 Fe genau 3KCNS kamen. Ueber Schwefelsäure im Vacuum schieden sich aus dieser Mischung kleine hexagonale Krystalle aus, die nach Entfernung aus der Mutterlauge auf einem Thonteller gesammelt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dieselben sind wegen ihrer ausserordentlichen Neigung, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, nicht wägbar, doch wurde eine beliebige Menge der von Mutterlauge befreiten Krystalle in Wasser gelöst und in dieser Lösung das Verhältniss von Eisen zum Kalium bestimmt. Die Analyse ergab, dass Eisen zu Kalium sich verhielten wie 1 : 3; hiernach müssen wir für dieses Doppelrhodanid die Formel $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$ annehmen, einen eventuellen Wassergehalt zu bestimmen, war wegen der Hygroskopicität dieses Salzes nicht möglich.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Eisendoppelrhodanid $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$ ist ungemein zerfliesslich, doch kann man bei schnellem Beobachten unter dem Mikroskop kurze Zeit die wohl ausgebildeten Prismen- und Pyramidenflächen der scheinbar hexagonalen Krystalle deutlich erkennen. Nicht nur in der Krystallform, sondern auch durch seine Farbe unterscheidet sich dieses Doppelrhodanid von dem oben beschriebenen; dieselbe ist beträchtlich heller und mehr orangeroth, während die durch das Doppelrhodanid des Eisens mit 9KCNS hindurchgelassenen Lichtstrahlen aus einem Gemisch von roth und violett bestehen. Auch fehlt den Krystallen des Ferrirhodanids mit 3KCNS jener grünliche Flächenschimmer, welcher der Verbindung $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 9\text{KCNS}$ eigenthümlich ist.

Die wässrige Lösung des Rhodanides $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$ ist ebenfalls intensiv roth gefärbt und verhält sich in analytischer Beziehung wie die des Doppelrhodanides mit 9KCNS .

Auffallend ist die Ähnlichkeit der Formel des Rhodandoppelsalzes $\text{Fe}(\text{CNS})_3 \cdot 3\text{KCNS}$, besonders wenn dieselbe $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CNS})_6$ geschrieben wird, mit der des roten Blutlaugensalzes. Es liegt bis jetzt jedoch kein Grund vor, in dem Rhodanide ein Salz der Säure $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CNS})_6$ anzunehmenden, denn das Doppelrhodanid zerfällt leicht in seine Komponenten, und es gelang nicht, die freie Säure $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CNS})_6$ zu erhalten.

Versetzt man eine Eisenrhodanidlösung mit mehr als 9KCNS auf 1 Fe, so krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure zunächst das zuerst beschriebene Doppelrhodanid mit 9KCNS aus, während sich später der Ueberschuss von Rhodankalium in dünnen farblosen Blättchen am Boden der Schale absetzt.

Aus dem Erwähnten ergibt sich also, dass beim Versetzen von Ferrisalzen mit überschüssigem Rhodankalium stets das Doppelsalz mit 9KCNS gebildet wird. Versetzt man einen Ueberschuss von Ferrisalz mit nur wenig Rhodankalium, so ist es vielleicht möglich, dass freies Ferrirhodanid in der Lösung enthalten ist; wahrscheinlich ist dieses jedoch nicht, da die Doppelverbindungen des Rhodaneisens beständiger sind, als dieses selbst. Hätte sich Ferrirhodanid dennoch gebildet, und es wird weiter Rhodankalium im Ueberschuss hinzugefügt, so entsteht jedenfalls das Doppelrhodanid mit 9KCNS . Dass das freie Ferrirhodanid neben Rhodankalium nicht zu bestehen vermag, ist besonders deutlich durch folgenden Versuch zu veranschaulichen:

Verdünnt man eine Lösung von Eisenrhodanid, die bei der Leichtigkeit der Darstellung von Rhodanwasserstoffsäure unschwer zu gewinnen ist, in einem Becherglase mit destillirtem Wasser so weit, dass nur noch eine schwach hellgelbe Färbung der Flüssig-

keit sichtbar ist, und fñgt dann eine concentrirte Rhodanalkalilösung hinzu, so tritt sofort die dunkelkirschrothe Färbung des zuerst beschriebenen Doppelnrhodanides $\text{Fe}(\text{CNS})_2 \cdot 9\text{KCNS}$ auf.

Mit der Darstellung anderer Doppelsalze des Ferrirrhodanides sind wir beschäftigt und werden in Bälde hierüber berichten.

**388. Max Althausse und Gerhard Krüss:
Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Verbindungen.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Durch genaue Messung der Absorptionsspectren einer ziemlich grossen Anzahl organischer Verbindungen, welche zu einander in bestimmten Beziehungen stehen, hat der Eine von uns wiederholt dem Zusammenhang zwischen Spectrum und Zusammensetzung organischer Verbindungen nachgeforscht ¹⁾ und es wurden diese Versuche vor ungefähr einem Jahre in einer ausführlichen Mittheilung an die Zeitschrift für physikalische Chemie zusammengefasst ²⁾. Es hatte sich ergeben, dass fast ohne Ausnahme durch Einführung von Methyl, Aethyl, Oxymethyl, d. h. derjenigen Gruppen, welche den Kohlenstoffgehalt einer Verbindung erhöhen, wie auch durch die Carboxylgruppe eine Verschiebung aller Absorptionen im Spectrum einer Verbindung nach Roth hin bewirkt wird, dass jedoch eine Verschiebung der Absorptionstreifen gegen das blaue Ende des Spectrums eintritt, sowie in einer organischen Verbindung ein Atom Wasserstoff durch die Nitro- oder Amidogruppe ersetzt wird.

Die Richtigkeit dieser Sätze zu bestätigen, hatten wir wiederholt Gelegenheit durch Untersuchung substituirtter Thionine, von welchen wir eine Auswahl schöner Präparate der grossen Liebenswürdigkeit des Herrn A. Bernthsen verdanken. Wir theilen diese kleine spectralanalytische Untersuchung im Folgenden mit, sowie einige Versuche, welche zeigen, dass auch die Addition von Wasserstoff zu einem organischen Farbstoff einen nicht unbeträchtlichen, und wie es

¹⁾ Gerhard Krüss, diese Berichte XVI, 2051; XVIII, 1426.

²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 312.