Über einige Metaldoppelrhodanide und über die Eisenrhodanreaktion.

Von

ARTHUR ROSENHEIM und ROBERT COHN.¹

Während die Metaldoppelhalogenide und die Doppelcyanide als die am genauesten untersuchten Mischsalze zu bezeichnen sind, weist die Chemie der entsprechenden Rhodanverbindungen große Lücken auf. Um diese teilweise auszufüllen und um weitere Kenntnisse über die Stöchiometrie und die Dissoziationsverhältnisse der Doppelsalze zu sammeln, wurden die folgenden Untersuchungen ausgeführt.

I. Quecksilberdoppelrhodanide.

Unter den bisher bekannten Doppelrhodaniden des zweiwertigen Quecksilbers sind drei verschiedene Verbindungsklassen zu unterscheiden:

1. die Quecksilbermonorhodanatosalze $\text{Hg}(\text{SCN})\text{X}^1$,
2. die Quecksilbertrirhodanide $\text{Hg}(\text{SCN})_3\text{M}^1$,
3. die Quecksilbertetrarhodanide $\text{Hg}(\text{SCN})_4\text{M}_2^1$.

Von den der ersten Verbindungsreihe zugehörigen Salzen sind schon bekannt ein Chlorid²

und ein Acetat³

¹ Vergl. Vorläufige Mitteilung, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **33** (1900), 1111 und Inaugural-Dissertation von R. COHN (Berlin 1901).

² MURTRY, *Journ. Chem. Soc.* **55**, 50.

³ BYE, *Journ. prakt. Chem.* **20**, 332.

Von den Quecksilbertrirhodaniden ist bisher nur das Kaliumsalz¹ $\text{KHg}(\text{SCN})_3$ dargestellt, während von den Tetrarhodaniden die folgenden Verbindungen beschrieben sind:

Es war von vornherein sehr wahrscheinlich, daß die Tri- und Tetrarhodanide als komplexe Verbindungen zu betrachten seien, da sie in ihrer Zusammensetzung den Quecksilberdoppelcyaniden ganz entsprechen. Auch die Monorhodanatosalze konnten, besonders im Hinblick auf die Dissoziationsverhältnisse der Merkurihalogenverbindungen, als Verbindungen eines komplexen Kations HgSCN^+ aufzufassen sein und würden dann einen sehr einfachen Fall eines komplexen Kations mit elektronegativem ionogenen Bestandteile⁷ darstellen.

Quecksilbermonorhodanatosalze.

Das schon von MURTRY beschriebene Chlorid dieser Reihe wurde nach den Angaben des Entdeckers aus einer Lösung von 5 Gewichtsteilen Quecksilberrhodanid und 7 Teilen Quecksilberchlorid in heißem Wasser erhalten. Die weißen, glänzenden Nadeln der Verbindung sind unlöslich in kaltem Wasser, löslich in heißem Wasser und in Alkohol.

Die Analyse der Verbindung bestätigt die Formel

Berechnet:		Erhalten:	
Hg	68.14 %	68.25	68.00 %
S	11.22 „	10.85	11.09 „
Cl	12.09 „		11.42 %

¹ CLAUS, *Journ. prakt. Chem.* **15**, 401. — PHILIPP, *Pogg. Ann.* **131**, 86.

² *Journ. prakt. Chem.* **97**, 465.

³ *Journ. prakt. Chem.* **30**, 61.

⁴ *Lieb. Ann.* **179**, 225.

⁵ *Journ. prakt. Chem.* **91**, 227.

⁶ *Chem. News* **30**, 25.

⁷ Vergl. ABEGG und BODLÄNDER, *Z. anorg. Chem.* **20**, 480.

Das entsprechende Bromid wurde aus einer heißen wässerigen Lösung von je einem Grammmolekül Quecksilberbromid und Quecksilberrhodanid als ein in weissen Nadeln krystallisierendes Salz erhalten.

Berechnet:	Erhalten:
Hg 59.17 %	59.33 59.39 %
S 9.47 „	9.48 %
Br 23.67 „	22.94 „

Die Krystalle dieser Verbindung sind dem Chlorid sehr ähnlich und besitzen nur einen etwas schwächeren Glanz, auch die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen, und wie dieses teilt es mit dem einfachen Quecksilberrhodanid die Eigenschaft, sich beim Erhitzen stark aufzublähen.

Ein Jodid dieser Reihe konnte nicht erhalten werden; denn aus gemischten Lösungen von Quecksilberjodid und -Rhodanid krystallisierten die Komponenten einzeln wieder aus. Ebenso wenig gelang es ein Sulfat, Nitrat oder Cyanid darzustellen.

Das Acetat dieser Reihe wurde dagegen nach den Vorschriften von BYK¹ aus einer essigsäuren Lösung von Quecksilberrhodanid, die mit einem geringen Überschusse von Quecksilberoxyd gekocht wurde, gewonnen. Beim Erkalten schied sich die Verbindung in prächtig glänzenden Blättchen ab.

Berechnet:	Erhalten:
Hg 63.09 %	63.02 %
S 10.09 „	10.26 „

Ein direkter physikalischer Nachweis, ob in diesen Verbindungen Salze eines komplexen Kations HgSCN^+ vorliegen, liefs sich nicht führen, da die Schwerlöslichkeit derselben in Wasser alle dahinzzielenden Versuche verhinderten. Wurden die Salze längere Zeit mit siedendem Wasser behandelt, so trat Spaltung in Quecksilberrhodanid und Quecksilberchlorid bzw. Bromid oder Acetat ein.

Dagegen zeigte folgende Beobachtung, dafs diese Salze thatsächlich ein komplexes Kation enthalten: Quecksilberoxydsalze, sowohl das

¹ l. c.

fast undissociierte Chlorid, wie das stark dissociierte Nitrat geben in Lösung bei Zusatz von Alkalichromaten gelbrote Fällungen von Merkurichromat, die beim Stehen ziemlich schnell, beim Kochen sofort rot werden. Alkalibichromate erzeugen in Merkurichloridlösung keinen, in Nitratlösungen einen gelbbraunen Niederschlag. Die vorliegenden Salze dagegen sowie Quecksilberrhodanid selbst setzen sich mit Alkalichromat- und mit Bichromatlösungen sofort zu hellgelben Niederschlägen um, die sich weder beim Stehen noch bei anhaltendem Sieden irgendwie verändern. Diese Niederschläge enthalten sehr grosse Mengen von Rhodan chemisch gebunden, und wenn sie auch in ihrer Zusammensetzung dem Chromat eines komplexen HgSCN^- -Anions nicht entsprechen, so läßt sich doch mit Bestimmtheit behaupten, daß in ihnen Gemische eines solchen Chromates mit Quecksilberrhodanid vorliegen.

Es wurden fünf verschiedene derartige Niederschläge untersucht, die durch Umsetzung des Rhodanids und der drei anderen oben beschriebenen Verbindungen erhalten waren. Ihre Analysen ergaben die folgenden Resultate:

Berechnet für		Erhalten:				
$(\text{HgSCN})_2\text{CrO}_4$:		I.	II.	III.	IV.	V.
Hg	63.29 %	77.09	68.33	76.46	65.47	66.09 %
Cr	8.23 „	4.93	6.33	6.96	4.17	5.79 „
S	10.13 „	7.18	5.62	7.23	7.06	5.29 „

Trotz der grossen Differenzen dürfte es hiernach mehr als wahrscheinlich sein, daß die beschriebenen Verbindungen ein komplexes Kation enthalten, was übrigens in Anbetracht der anormalen Dissociationsverhältnisse anderer Quecksilberoxydsalze wie des Chlorids und besonders des Cyanids nicht weiter erstaunlich erscheint.

Quecksilbertrirhodanide.

Die gut krystallisierenden Salze dieser Reihe sind in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem Wasser leicht löslich, doch tritt hierbei bald Zersetzung ein, indem unter Abscheidung von Quecksilberrhodanid sich Tetrarhodanide bilden.

Das schon bekannte Kaliumsalz wurde nach der Vorschrift von PHILIPP dargestellt: Eine Suspension von Quecksilberoxydsulfat in Wasser wird so lange zu einer konzentrierten Rhodankaliumlösung hinzugesetzt, als sich das entstehende Quecksilberrhodanid darin löst; sobald sich ein bleibender Niederschlag bildet, erwärmt man

die Flüssigkeit gelinde, bis er sich wieder löst. Beim Erkalten scheiden sich dann weiße, glänzende Nadeln ab, die bisweilen eine Länge von mehreren Centimetern besitzen und die ganze Flüssigkeit durchsetzen.

Berechnet:	Erhalten:
K 9.44 %	9.60 %
Hg 48.43 „	48.46 „
S 23.45 „	23.52 „

Ganz analog wurde das bisher noch unbekannte Ammoniumsalz erhalten, das aus einer auf dem Wasserbade etwas eingeeengten Lösung in kleinen weißen Nadeln auskrystallisiert.

Berechnet:	Erhalten:
NH ₄ 4.59 %	4.45 %
Hg 51.02 „	51.03 51.06 %
S 24.49 „	24.28 %

Eine Natriumverbindung dieser Reihe konnte nicht erhalten werden; alle dahinzielenden Versuche ergaben das entsprechende Tetrarhodanid. Dagegen konnte das Bariumsalz auf folgende Weise dargestellt werden:

Zu der heißen wässrigen Lösung von 1 g-Molekül Baryumrhodanid wurden allmählich 2 g-Moleküle Quecksilberrhodanid hinzugefügt; da diese sich nicht vollständig auflösen, so wurde dann noch gerade soviel Baryumrhodanid hinzugesetzt, bis eine klare Lösung entstand, und dann auf dem Wasserbade eingeeengt; schied sich hierbei noch etwas Quecksilberrhodanid ab, so wurde es abfiltriert. Im Exsikkator über Schwefelsäure eingeeengt, erstarrte die Lösung zu einer strahligen Krystallmasse, die auf Thon abgepreßt fettglänzende, weiße, mikroskopische Kryställchen von sechseckiger Form lieferte.

Berechnet:	Erhalten:
Ba 14.88 %	15.09 14.95 %
Hg 43.43 „	43.24 43.16 „
S 20.85 „	20.87 %
H ₂ O 3.91 „	4.16 „

¹ Die Wasserbestimmung wurde durch Erhitzen auf 105° ausgeführt; eine Zersetzung trat hierbei nicht ein.

Quecksilbertetrarhodanide.

Das Ammoniumsalz dieser Reihe erhielt FLEISCHER durch Lösen von gelbem Quecksilberoxyd in Rhodanammonium, sowie aus Lösungen der molekularen Mengen Quecksilber- und Ammoniumrhodanid. Es bildet weisse, hygroskopische Nadeln, die in Wasser und Alkohol äusserst leicht löslich sind.

Auf demselben Wege wurde das Kaliumsalz dargestellt; und zwar wurde 1 g-Molekül Quecksilberrhodanid in einer kochenden wässerigen Lösung von 2 g-Molekülen Kaliumrhodanid gelöst, das beim Erkalten sich abscheidende Schwefelquecksilber abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Die erkaltete Lösung erstarrte dann zu einer weissen, strahligen Krystallmasse, die aus kleinen in kaltem Wasser äusserst leicht löslichen, in kaltem Alkohol etwas weniger löslichen Nadeln bestand. Sie sind beständiger und weniger hygroskopisch wie das Ammoniumsalz.

Berechnet:	Erhalten:
K 15.29 %	15.04 %
Hg 39.22 „	39.15 „
S 25.09 „	24.93 „

Das auf gleiche Weise dargestellte Natriumsalz ist so hygroskopisch, dafs es schon auf Thon zerfließt. Es war daher ein genaues Abwägen der Substanz zur Analyse nicht möglich; die Molekular-Quotienten bestätigen aber die Zugehörigkeit des Salzes zur vorliegenden Reihe.

Berechnet:	Erhalten:		
	I.	II.	III.
Na 9.62 %	9.06	8.53	9.09 %
Hg 41.84 „	38.35		38.11 „
S 26.78 „	24.26	22.99 %	
Molekularquotienten:			
	Na	Hg	S
I.	0.394	0.192	0.758
	Na		S
II.	0.371		0.718
	Na	Hg	
III.	0.395	0.195	

Auch von dieser Reihe wurde das Baryumsalz dargestellt; es besteht aus weissen, etwas hygroskopische Nadelchen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

Berechnet:		Erhalten:	
Ba	24.08 %		24.17 %
Hg	35.15 „	35.22	35.11 %
S	22.49 „		22.68 %

Durch doppelte Umsetzung von Lösungen der eben beschriebenen Alkali-quecksilberrhodanide mit Lösungen von Metallchloriden oder -Nitraten erhält man sehr leicht die Metallquecksilbertetrarhodanide, die früher CLEVE sowie SKEY¹ auf wesentlich umständlicherem Wege darstellten. Von den so gewonnenen Verbindungen ist das Kupfersalz bisher noch nicht beschrieben worden. Es scheidet sich als gelbgrüner mikrokristallinischer Niederschlag aus, ist in kaltem Wasser und Alkohol fast unlöslich, in siedendem Wasser wenig löslich und krystallisiert daraus beim Erkalten in mikroskopisch kleinen, intensiv grün gefärbten Täfelchen von rhomboëdrischer Form wieder aus.

Berechnet:		Erhalten:	
Cu	12.82 %	12.40	12.49 %
Hg	40.36 „		39.99 %
S	25.83 „	25.81	25.85 %

Es liefs sich leicht nachweisen, dafs, wie von vornherein ja auch zu erwarten war, sowohl die Quecksilbertrirhodanide wie auch die Tetrarhodanide Salze komplexer Anionen sind. Hierzu wurde mit gutem Erfolge der einfache von W. NERNST² beschriebene kleine Apparat zur Demonstration der Ionenwanderung verwendet. Ein U-Rohr wird mittelst eines an der tiefsten Stelle angeschmolzenen Trichterrohres mit der zu untersuchenden Lösung derart gefüllt, dafs in beiden Schenkeln über der Lösung eine Schicht des Lösungsmittels, die durch einen Salzzusatz eventuell schwach leitend gemacht wird, stehen bleibt. In diese

¹ l. c.

² *Zeitschr. Elektrochem.* 3, 308.

Schichten des Lösungsmittels tauchen die Elektroden ein, und nach kurzem Stromdurchgang kann man bei Anwendung eines gefärbten Elektrolyten, wie etwa Kupfersalze oder Permanganate beobachten, daß die farbige Schicht sich in dem U-Rohr nach der Kathode oder Anode verschiebt.

Dieser Apparat, der zunächst nur für die Demonstration mit gefärbten Ionen verwendet ist, läßt sich sehr bequem für den qualitativen Nachweis komplexer Ionen, auch wenn dieselben ungefärbt sind, gebrauchen. Eine wässrige Lösung von Kaliumquecksilbertetrarhodanid $K_2Hg(SCN)_4$ wurde in dem U-Rohr beiderseits mit einer verdünnten Kaliumrhodanidlösung überschichtet. Nachdem der Strom ungefähr eine halbe Stunde hindurchgeleitet war, wurden vorsichtig die Elektroden herausgenommen und in jeden Schenkel ein bis zwei Tropfen Schwefelammonium gebracht derart, daß sie möglichst nur mit der obersten Schicht des Lösungsmittels in Berührung kamen. Hierbei entstand in dem Anodenschenkel ein schwarzer Niederschlag von Schwefelquecksilber, während der Kathodenschenkel völlig farblos blieb.

Das Quecksilber war also als Anion zusammen mit den Rhodanionen gewandert.

Dieses Ergebnis wurde durch eine Leitfähigkeitsbestimmung bestätigt, die für das Kaliumsalz folgende Werte ergab:

ν	32	64	128	256	512	1024
λ	92.9	97.4	101.10	103.9	106.1	113.6

. $\lambda_{1024} - \lambda_{32} = 20.7$.

In derselben Weise konnte die Komplexität des Anions für das Kaliumquecksilberrhodanid $KHg(SCN)_3$ nachgewiesen werden. Hier wurde der Wanderungsversuch in verdünnt-alkoholischer Lösung ausgeführt; in wässriger Lösung zersetzen sich die Trirohdanide allmählich, wie schon oben erwähnt.

II. Kobaltdoppelrhodanide.

Die Rhodanverbindungen des Kobalts sind bisher fast noch gar nicht untersucht.¹ MEIZENDORFF² stellte das Kobaltrhodanid durch

¹ Nach Vollendung der vorliegenden Versuche und nach ihrer „vorläufigen“ Veröffentlichung machten auch WALDEN (*Z. anorg. Chem.* **23**, 373), sowie TREADWELL (*Z. anorg. Chem.* **26**, 108) über einige hierher gehörige Verbindungen Mitteilung.

² *Pogg. Ann.* **56**, 63.

Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure auf Kolbatkarbonat dar und beschreibt es als eine gelblich-braune krystallinische Masse der Zusammensetzung

Ferner erhielt er eine Kobaltrhodanid-Ammoniakverbindung

als ein rotbraunes Pulver, durch Lösen des ersteren Salzes in Ammoniak. CLAUS und GROTHUUS¹ geben an, daß das Kobaltrhodanid in „schön dunkelvioletten Prismen“ krystallisiert.

Bei Anwendung einer möglichst konzentrierten Rhodanwasserstoffsäure² erhält man thatsächlich das Kobaltrhodanid in violetten, im durchscheinenden Licht rötlichen Krystallen; sie lösen sich in Wasser mit erst blauer, dann beim Verdünnen rosa Farbe, in Alkohol mit tiefblauer Farbe. Sie haben die Zusammensetzung:

Berechnet:		Erhalten:	
Co	25.76 %	25.70	25.85 %
S	27.95 „	28.28	27.88 „
H ₂ O ³	23.58 „	23.45	23.33 „

Der bei der Wasserbestimmung erhaltene Rückstand war ein gelbbraunes Pulver, das sich klar mit rosa Farbe in Wasser löste.

Die krystallographische Untersuchung des Salzes, die Herr Dr. A. SACHS, Assistent am mineralogischen Universitätsinstitute in Breslau gütigst ausführte, hatte das folgende Ergebnis:

Krystallsystem: rhombisch,

Axenverhältnis: $a : b : c = 1,2302 = 1 : 0,5824$,

Beobachtete Formen: $a = (100)$, $o = (111)$, $d = (101)$.

¹ Lieb. Ann. 99, 49.

² Zur Darstellung der Rhodanwasserstoffsäure wurde Schwefelwasserstoff in eine Suspension von 1 Teil Quecksilberrhodanid in 3 Teilen Wasser eingeleitet, bis das Quecksilber als rotes Sulfid niedergeschlagen war. Der überschüssige Schwefelwasserstoff wurde aus der filtrierten Lösung durch Kohlensäure ausgetrieben und so eine 10—12 %ige Säure vom spez. Gew. 1.04 erhalten. Diese Lösung, anfangs farblos, färbte sich nach einem Tage gelblich, hielt sich aber trotzdem einige Wochen und verlor auch ihre Brauchbarkeit nicht bei Abscheidung geringer Mengen Persulfocycansäure.

³ Wasserverlust bei 105°.

Winkeltabelle.

	Berechnet:	Beobachtet:
a : d = (100) : (101)	—	* 64° 40
a : o = (100) : (111)	—	* 67° 45
o : o = (111) : (111)	55° 30	55° 24
o : o = (111) : (111)	106° 14	106° 25

Die tiefdunkel-violetten Krystalle sind tafelig nach der Querfläche ausgebildet. Die Domenflächen treten gegen die der Pyramide bedeutend zurück, fehlen oft gänzlich. Eine zweite steilere Pyramide wurde als Abstumpfung der Kante (100) (111) beobachtet, konnte aber nicht gemessen werden.

Spaltbarkeit nicht wahrnehmbar.

Ebene der optischen Axen wahrscheinlich die Basis.

Eine nähere optische Untersuchung gestattete die ausserordentlich geringe Lichtdurchlässigkeit nicht.

Durch Zusatz von Alkalirhodaniden zu konzentrierten Lösungen von Kobaltrhodanid wurden tiefblau gefärbte Laugen erhalten, aus denen beim Stehen über Schwefelsäure sehr schön krystallisierende Alkalikobalttetrarhodanide sich ausschieden. Nach mehrfachen Versuchen wurde derart gearbeitet, daß 1 g-Molekül Kobaltkarbonat in 2 g-Molekülen Rhodanwasserstoffsäure gelöst wurde und diese Lösungen dann unter Zusatz von 2 Molekülen Rhodanalkali zuerst auf dem Wasserbade, dann im Exsikkator eingengt wurden. Es wurden so dargestellt das Natrium-Ammonium- und Kaliumsalz in tief blauen, seidenglänzenden centimeterlangen Nadeln. Die Salze sind löslich in Methyl-, Äthyl- und Amylalkohol, in Aceton sowie in wasserhaltigem Äther mit tiefblauer Farbe; die konzentrierten wässerigen Lösungen hatten eine tiefblaue, die verdünnten die hellrosa Kobaltfarbe. Die Verbindungen lassen sich aus Wasser sowie aus Alkohol unzersetzt umkrystallisieren.

Berechnet:		Erhalten:	
K	17.68 %	17.95	17.84
Co	13.38 „	13.49	13.63
S	29.03 „	29.26	29.13 %
H ₂ O	16.32 „		16.30 %

Berechnet:		Erhalten:	
Na	9.56 %	9.49	9.41 %
Co	12.26 „	11.88	12.31 „
S	26.61 „	26.24	26.53 „
H ₂ O	29.95 „	—	—

Berechnet:		Erhalten:	
N ₄ H	9.02 %	9.30 %	
Co	14.79 „	14.67	14.84 %
S	32.08 „	31.93	32.04 „
H ₂ O	18.05 „	17.86 %	

WALDEN¹ teilt dem auch von ihm erhaltenen Kalium und Ammoniumsalze nach „vorläufigen Analysen“ ohne Angabe von Zahlenwerten, da dieselbe „durch unfreiwillige Zerstörung seiner Notizen“ unmöglich geworden ist, die Formel eines Hexarhodanides $\text{R}_4\text{Co}(\text{SCN})_6$ zu. Dieselbe beruht unzweifelhaft auf einem Irrtume; trotz mehrfacher Versuche konnten nur Salze der obigen Zusammensetzung erhalten werden, und die Verbindungen von WALDEN sind ihren äusseren Eigenschaften nach mit den hier beschriebenen identisch. TREADWELL² erhielt das Kalium- und Ammoniumsalz aus amyalkoholischer Lösung und nach Umkrystallisieren aus Aceton wasserfrei. Diese wasserfreien Salze sollen sich an feuchter Luft zersetzen und sich daher nicht aus Wasser umkrystallisieren lassen. Diese Angabe konnte nicht bestätigt werden: die nach TREADWELL dargestellten wasserfreien Salze geben aus konzentrierter wässriger Lösung die obigen krystallwasserhaltigen Verbindungen.

Bei Anwendung von Baryumrhodanid wurde nach derselben Darstellungsmethode wie die Alkalisalze ein in indigoblauen Nadeln krystallisierendes Baryumkobalttetrarhodanid erhalten:

Berechnet:		Erhalten:	
Ba	23.09 %	23.36	22.89 %
Co	10.31 „	10.11	9.93 „
S	22.37 „	22.36	22.16 „
H ₂ O	25.17 „	24.94 %	

Digiert man eine konzentrierte alkoholische Lösung von Kaliumkobaltrhodanid mit frisch gefälltem Silberrhodanid unter Zusatz von Rhodanwasserstoffsäure einige Zeit auf dem Wasserbade, so löst sich das Silberrhodanid zum grossen Teil auf, und aus der filtrierten Lösung fallen kleine dunkelblaue Krystallnadeln des Silberkobalttetrarhodanids aus; sie sind fast immer durch

¹ l. c.

² l. c.

Silberrhodanid verunreinigt und besitzen dann eine grüne Farbe. Dampft man zu weit ein, so scheidet sich auch oft das Kaliumkobaltrhodanid aus. Eine Reindarstellung dieses Salzes ist daher mit großen Schwierigkeiten verknüpft, und es wurde aus diesem Grunde auch nur einmal analysenrein erhalten. Das Salz ist in Wasser und Alkohol fast unlöslich; durch Kochen mit Wasser zersetzt es sich quantitativ in Rhodansilber und in Kobaltrhodanid.

Berechnet:	Erhalten:
Ag 42.60 %	42.39 %
Co 11.64 „	11.73 „

In diesen Kobaltverbindungen liegen unzweifelhaft Salze eines komplexen Anions $\text{Co}(\text{SCN})_4^{--}$ vor. Es spricht dafür die tiefblaue Färbung der Körper, die den komplexen Ionen des zweiwertigen Kobalts eigentümlich ist, die Löslichkeit derselben in zahlreichen organischen Solventien und die Existenz des Baryum- und Silbersalzes. Tatsächlich zeigten Versuche in alkoholischer und ganz konzentrierter wässriger Lösung im NERNST'schen Apparate, daß das Kobalt an die Anode wandert. Die hellrosa gefärbten verdünnten wässrigen Lösungen dagegen enthalten kein komplexes Anion mehr; dasselbe ist darin hydrolytisch gespalten, und in ihnen wandert das Co^{++} -Ion an die Kathode.

Zahlreiche Versuche, Doppelrhodanide des dreiwertigen Kobalts darzustellen, verliefen ergebnislos. Dieselben erschienen von vornherein aussichtsvoll in Anbetracht der Beständigkeit der Kobaltinitrite, Sulfiten und besonders der Cyanide und zahlreicher Rhodanatokobaltiake. Alle Versuche jedoch, rhodanhaltige Kobaltsalzlösungen durch die verschiedensten Mittel zu oxydieren oder Rhodansalze auf Kobaltverbindungen einwirken zu lassen, führten stets nur zur Oxydation des Rhodanwasserstoffes zu Persulfocyan-säure und ähnlichen Verbindungen, niemals zur Oxydation des Kobalts.

III. Nickeldoppelrhodanide.

Wie beim Kobalt ist hier nur das einfache Rhodanid und eine Ammoniakverbindung von MEIZENDORFF¹ dargestellt. Das Rhodanid, ein gelbliches krystallinisches Pulver, soll die Zusammensetzung

¹ l. c.

zeigen.

Trotz vielfacher Modifikationen in der Darstellung gelang es nicht, dieses Salz in grösseren Krystallen zu erhalten. Die tiefgrüne Lösung von Nickelkarbonat in Rhodanwasserstoffsäure scheidet erst bei starker Konzentration das Nickelrhodanid als gelbbraunes krystallinisches Pulver ab, das in Wasser mit grüner Farbe löslich ist. Beim Erhitzen färbt es sich dunkelbraun, löst sich aber auch dann mit grüner Farbe in Wasser leicht auf.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Produktes ergab einen von MEIZENDORFF's Angaben abweichenden Wassergehalt.

Berechnet:		Erhalten:	
Ni	28.86 %	28.69	28.97 %
S	31.84 „	31.81	31.83 „
H ₂ O	13.43 „	12.87	%

Die Alkalinickelrhodanide wurden ebenso wie die Kobaltverbindungen dargestellt und als gut krystallisierende, etwas hygroskopische Salze erhalten. Sie zeigen die Ionenfärbung der Nickelsalze und sind teils hellgrün, teils blaugrün. Sie lösen sich in Wasser und heissem Äthylalkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer mit grüner Farbe, lassen sich aber nur aus Alkohol unzersetzt umkrystallisieren, während sie in wässriger Lösung in ihre Komponenten gespalten werden.

Die Zusammensetzung der drei dargestellten Alkalisalze ist nicht gleichartig; das Natriumsalz ist ein Tetrarhodanid, das Kalium- und Ammoniumsalz ein Hexarhodanid.

Berechnet:		Erhalten:	
Na	9.58 %	9.61	9.36 %
Ni	12.08 „	12.34	12.25 „
S	26.67 „	26.70	26.41 „
H ₂ O	30.00 „	30.26	%

Berechnet:		Erhalten:	
K	24.61 %	24.76	24.69 %
Ni	9.15 „	9.55	9.77 „
S	30.28 „	30.40	30.42 „
H ₂ O	11.35 „	10.65	%

Berechnet:	Erhalten:
NH ₄ 13.09 %	12.87 %
Ni 10.55 „	10.74 10.76 %
S 34.91 „	34.76 34.45 „
H ₂ O 13.09 „	—

Nickeldoppelrhodanide der Erdalkalien ließen sich nicht darstellen; ebensowenig ein Silbersalz.

Zum Unterschied von den Kobaltverbindungen zeigen die Nickelsalze kein Characteristicum komplexer Salze. Sie haben die Ionenfärbung des Nickels in festem Zustande wie in Lösungen, lösen sich in den meisten organischen Lösungsmitteln nicht, lassen sich aus Wasser nicht umkrystallisieren und bilden keine Erdkali- oder Silberverbindungen. Versuche im NERNST'schen Apparate mit alkoholischen Salzlösungen ausgeführt, zeigten denn auch, daß das Nickel hier als Kation vorhanden ist, und daß mithin diese Verbindungen als Doppelsalze anzusprechen sind.

Dieses verschiedene Verhalten der Kobalt- und Nickeldoppelrhodanide bildet die Grundlage einer schon lange bekannten aber zu wenig beachteten qualitativen Probe auf Kobalt neben Nickel. VOGEL¹ weist im Anschlusse an eine ältere Arbeit von WOLFF² auf die intensive Blaufärbung hin, die man erhält, wenn man eine mit Alkalirhodaniden versetzte Nickel-Kobaltlösung mit einem Gemisch von Amylalkohol und Äther ausschüttelt. Er schreibt diese Färbung gelöstem Kobaltrhodanid zu, doch ist hier nach obigen Versuchen, wie auch neuerdings TREADWELL³ nachgewiesen hat, ein Alkalikobaltrhodanid in Lösung gegangen.⁴

IV. Chromdoppelrhodanide.

Die Chromdoppelrhodanide sind schon lange bekannt und ziemlich eingehend untersucht. ROESLER⁵ stellte durch Einwirkung von Alkalirhodaniden auf Chromalaunlösungen eine ganze Reihe dieser Salze dar, deren Zusammensetzung der Formel

¹ Ber. deutsch. chem. Ges. 12, 2314.

² Zeitschr. analyt. Chem. 18, 38.

³ Z. anorg. Chem. 26, 108.

⁴ Diese Reaktion läßt sich auch zu einer sehr bequemen und genauen quantitativen Trennung von Kobalt und Nickel verwenden. Mit den Versuchen hierüber, die demnächst beendet sind, ist gegenwärtig Herr stud. E. HULDSCHINSKY beschäftigt.

⁵ Lieb. Ann. 141, 185.

entsprechen. SPERANSKY¹ untersuchte dieselben in physikalischer Beziehung.

In den Kreis der vorliegenden Versuche wurden auch die Chromrhodanide hineingezogen, um festzustellen, ob neben der schon von ROESLER erhaltenen Verbindungsreihe nach Doppelverbindungen anderer Zusammensetzung, etwa den Chloriden R_2CrCl_5 oder den merkwürdigen von KRÜSS und MORAHT beschriebenen Eisendoppelrhodaniden $R^I_3Fe(SCN)_{12}$ entsprechend, existenzfähig wären, oder ob hier ähnliche Isomerieerscheinungen zu beobachten wären, wie nach RECOURA's Arbeiten bei anderen Chromsalzen.

In beiden Richtungen verliefen die Versuche trotz vielfacher Abänderungen mit negativem Ergebnisse. Es wurden durch Einwirkung von Rhodanwasserstoffsäure und Alkalirhodaniden auf Chromhydroxyd stets nur die schon von ROESLER beschriebenen Salze erhalten. Analysiert wurden das Kalium und Natriumsalz.

Berechnet:		Erhalten:	
K	19.87 %	19.61	19.92 %
Cr	8.83 „	8.89	8.85 „
S	32.59 „		32.73 %
H ₂ O	12.22 „		11.89 „

Berechnet:		Erhalten:	
Na	10.07 %	10.32	10.20 %
Cr	7.59 „	7.70	7.86 „
S	28.03 „	28.47	28.59 „
H ₂ O	31.54 „		30.76 %

ROESLER fand im Natriumsalze nur 7 Moleküle Wasser, während A. CIOCI² auch schon die Anwesenheit von 12 Molekülen feststellt.

Bestimmungen der äquivalenten Leitfähigkeit, ausgeführt mit Lösungen des Kaliumsalzes, bestätigten die Angaben der früheren Autoren, daß die Salze Verbindungen des komplexen Anions $Cr(SCN)_6'''$ sind.

v	32	64	128	256	512	1024
λ	98.3	107.0	110.2	115.2	118.9	127.1

$$\Delta = \lambda_{1024} - \lambda_{32} = 28.8.$$

¹ Z. anorg. Chem. 9, 238. Ref.

² Z. anorg. Chem. 19, 314.

V. Eisendoppelnrhodanide.

Die Eisendoppelnrhodanide sind in einer ausführlichen Arbeit von KRÜSS und MORAHT¹ eingehend bearbeitet. Diese Untersuchung, die ihrer Zeit wegen der Beziehung der Verbindungen zu der viel benutzten Eisenrhodanreaktion Aufsehen erregte — auf diese Beziehungen wird im nächsten Abschnitte eingegangen werden — ergab, daß zwei verschiedene Reihen von Eisendoppelnrhodaniden existieren, die in ihrer Zusammensetzung durch die Formeln:

und

wiedergegeben werden.

Für ihre Darstellung wurden folgende Vorschriften gegeben:

„Zu einer bekannten Menge frisch gefällten, vollständig ausgewaschenen Eisenhydroxyds setzt man unter Umrühren so lange wässrige Rhodanwasserstoffsäure bis eben alles gelöst ist, wobei eine neutrale Lösung von reinem Eisenrhodanid resultiert. Zu dieser Lösung fügt man eine bestimmte Menge einer titrierten Rhodanalkalilösung je nachdem man Doppelsalze von grösserem oder geringerem Rhodanalkaligehalte darstellen will und läßt über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume längere Zeit stehen. Bei genügender Concentration krystallisieren Eisendoppelnrhodanide von verschiedenem Rhodanalkaligehalte aus, die aus Wasser umkrystallisiert werden konnten.“

Die Verbindungen der ersten Salzreihe, die Dodekarhodanide, bilden tiefdunkelrote, zerfließliche Krystalle, die sich durch einen intensiv grünen Reflex auszeichnen. Sie sind in Wasser sowie Alkohol mit roter Farbe löslich, unlöslich dagegen in wasserfreiem Äther; durch wasserhaltigen Äther werden sie in ihre Komponenten gespalten, indem das Eisenrhodanid mit roter Farbe gelöst wird, während das Alkalirhodanid ausfällt. Dargestellt wurde das Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Lithiumsalz, von denen das Natriumsalz, die beständigste Verbindung dieser Reihe, in großen, wohlausgebildeten Rhomboëdern und hexagonalen Prismen krystallisiert; während die anderen Alkalisalze dem rhombischen Systeme angehören. Von den Verbindungen der zweiten Salzreihe, den Hexarhodaniden, wurden nur das Kalium- und Ammoniumsalz in ungemein zerfließlichen orangeroten mikroskopischen hexagonalen Prismen und Pyramiden,

¹ Lieb. Ann. 260, 202.

denen der grüne Flächenschimmer der Dodekarhodanide ganz fehlte, erhalten. Der geringen Ausbeute und großen Zerfließlichkeit der Verbindungen halber konnten hier nur Verhältnisbestimmungen ausgeführt werden, die zu obiger Formel führten.

Die Unmöglichkeit, beim Chromoxyd den Eisendodekarhodaniden analoge Salze darzustellen und die merkwürdige stöchiometrische Zusammensetzung dieser Verbindungen überhaupt, die sich bei anderen Doppelsalzen kaum wiederfindet, gab Veranlassung, diese Angaben von KRÜSS und MORAHT nachzuprüfen; hierbei wurden die folgenden überraschenden Resultate erzielt.

Ferrihexarhodanide.

Genau nach den von KRÜSS und MORAHT zur Darstellung der Dodekareihe gegebenen Vorschriften wurde zur Gewinnung des Natriumsalzes, der luftbeständigsten dieser Verbindungen, eine bestimmte Menge Eisenhydroxyd in Rhodanwasserstoffsäure gelöst und soviel Natriumrhodanid hinzugefügt, daß auf 1 Molekül Eisenrhodanid 9 Moleküle Natriumrhodanid kamen.¹ Die Lösung wurde nicht eingedampft, da hierbei die Rhodanwasserstoffsäure teilweise zu Persulfocyansäure oxydiert wird, sondern im Exsikkator über Schwefelsäure verdunstet. Nach einigen Wochen schied sich das Salz in dunklen Krystallen von 1—2 cm Länge und hexagonaler oder rhomboedrischer Form aus; sie zeigten intensiven grünen Reflex, die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie die von KRÜSS und MORAHT dargestellte Verbindung und waren unzweifelhaft identisch mit derselben.

Weitere Anschüsse dieser Lauge ergaben dieselben Krystalle vermischt mit Natriumrhodanid.

Die Analysen dieses Produktes ergaben nun sehr wesentlich von den Resultaten von KRÜSS und MORAHT abweichende Werte, die statt zu der von ihnen angegebenen Formel eines Dodekarhodanides $\text{Na}_9\text{Fe}(\text{SCN})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zu der eines Hexarhodanides $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ führten. Die Darstellung des Salzes wurde daher vielfach wiederholt; die mit Eisenhydrat abgesättigte Sulfocyansäure wurde mit 3, 6, 9 oder 12 Molekülen Natriumrhodanid eingeeengt; aber stets mit dem gleichen

¹ Ein Überschufs von Alkalirhodanid schadet nicht; denn nach KRÜSS und MORAHT scheidet sich auch dann zuerst jenes Doppelsalz ab, während erst zuletzt das überschüssige Alkalirhodanid auskrystallisiert.

Erfolge: es entstanden immer die dunkelen grün reflektierenden hexagonalen Krystalle des Dodekarhodanids von KRÜSS und MORAHT, das aber hier die Zusammensetzung des Hexarhodanids zeigte, und aus den letzten Mutterlaugen krystallisierte das angewendete überschüssige Alkalirhodanid unverändert aus.

Die von KRÜSS und MORAHT beobachteten zerfließlichen orangefarbenen Krystalle, denen sie ihrerseits die Formel der Hexarhodanide zuerkennen, konnten weder mit Natriumrhodanid noch mit den anderen Alkalirhodaniden erhalten werden.

Auf eine Mitteilung über diese Resultate stellte Herr Dr. MORAHT einige Präparate aus der KRÜSS'schen Sammlung gütigst zur Verfügung, wofür ihm an dieser Stelle herzlichst gedankt sei.¹ Dieselben erwiesen sich als gleich zusammengesetzt mit den hier erhaltenen Präparaten, so daß bei der Untersuchung von KRÜSS und MORAHT nur ein analytisches Versehen untergelaufen sein kann.

Es wurden die folgenden Werte bei den Analysen erhalten:

Berechnet:		Erhalten:								Berechnet
		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	für $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SCN})_{12} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	
Na	10.01 %	11.70	11.77	11.95	11.19	11.76		11.34		20.00 %
Fe	8.13 „	8.12	7.91	7.42	7.95	7.84	7.79	7.78		5.43 „
S	27.87 „	27.18	26.01	25.43				25.08		37.24 „
H ₂ O	31.35 „									7.07 „

Die unter I—VI angegebenen Werte beziehen sich auf Präparate verschiedener Darstellungen, teils umkrystallisiert, teils nicht umkrystallisiert. Unter VII sind die bei der Analyse des KRÜSS'schen Präparates erhaltenen Werte verzeichnet.

Es dürfte hiernach unzweifelhaft sein, daß diese Verbindung ein Hexarhodanid ist; immerhin stimmen die erhaltenen Analysenwerte mit den berechneten wenig überein: Alkali wurde stets zu hoch, Eisen und besonders Schwefel zu niedrig gefunden. Eine Aufklärung dieser Erscheinung gab die folgende Beobachtung:

Das Salz wird wie die anderen Metallrhodanide durch Ätzalkalien zersetzt; es scheidet sich dabei Ferrihydroxyd aus. Wurde diese Zersetzung in einem evakuierten Gefäß unter vollständigem

¹ Diese Salze waren für die Ausstellung einer Naturforscherversammlung dargestellt worden und allerdings damals nicht analysiert worden; sie waren jedoch allen Eigenschaften nach als identisch mit den in ihrer Arbeit beschriebenen Salzen von den Herren K. u. M. betrachtet worden.

Luftabschluß ausgeführt, so fiel schwarzes Ferroferrihydroxyd aus, das erst beim Durchleiten von Luft in Ferrihydroxyd überging. Es hatte sich also bei der Bildung des Hexarhodanides etwas Rhodanwasserstoffsäure auf Kosten des Eisenoxydes oxydiert und dem Ferrihexarhodanid war etwas Ferrosalz beigemischt, auf das weiter unten eingegangen wird. Diese Beimischung an Ferrosalz konnte auch durch Umkrystallisieren nicht entfernt werden; denn beim Lösen des Salzes trat immer wieder eine teilweise Oxydation der Sulfocycansäure und damit verbunden eine geringe Reduktion des Eisenoxyds ein.

Das Natriumferrihexarhodanid ist in absolutem Alkohole mit violetter permanganatartiger Farbe löslich und läßt sich aus einer solchen Lösung umkrystallisieren. In verdünntem Alkohol und in Wasser löst sich das Salz mit der bekannten tiefblutroten Farbe, und aus solchen Lösungen kommt das Salz nicht ganz unzersetzt wieder heraus; es scheidet sich etwas Alkalirhodanid ab. In Äther spaltet sich das Salz den Angaben von KRÜSS und MORAHT entsprechend in Eisentrirhodanid, das sich löst und in Natriumrhodanid, das sich ausscheidet.

Ebenso wie das Natriumsalz wurde die Kalium- und Ammoniumverbindung dargestellt und in ihren Eigenschaften, nicht aber in der Zusammensetzung den Angaben von KRÜSS und MORAHT entsprechend gefunden.

Die Analysen dieser sehr hygroskopischen Salze hatten die folgenden Ergebnisse:

Berechnet:		Erhalten:			Berechnet für $\text{K}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
		I.		II.	
K	19.73 %	20.83	20.59 %		29.58 %
Fe	9.44 „	9.45	9.46 „	9.45	4.95 „
S	32.37 „	31.33	31.39 „	31.72	32.08 „

Unter II sind die an einem Präparate von KRÜSS erhaltenen Werte verzeichnet.

Berechnet:		Erhalten:			Berechnet für $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{SCN})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
NH_4	10.19 %		10.94 %		16.31 %
Fe	10.57 „		10.52 „		5.64 „
S	36.81 „		35.24 „		38.82 „

Ferrohexarhodanide.

Die zweite Reihe der Ferrirhodanide, die KRÜSS und MORAHT als zerfließliche hellorangerote Salze beschrieben, und die sie als Hexarhodanide betrachteten, konnte, wie schon oben erwähnt, nicht nach den Angaben dieser Autoren erhalten werden. Da nun nachgewiesen war, daß die vermeintlichen Dodekarhodanide in Wirklichkeit die Zusammensetzung dieser Hexarhodanide hatten und ferner beobachtet war, daß bei der Einwirkung von Sulfocyansäure auf Eisenoxyd eine teilweise Reduktion desselben oft stattfindet, so lag die Vermutung nahe, daß diese orangeroten Ferrihexarhodanide in Wirklichkeit Verbindungen des zweiwertigen Eisens seien.

Um dieser Vermutung nachzugehen, wurde die Darstellung von Ferrodoppelpseudorhodaniden versucht.

Eine bestimmte Menge Rhodanwasserstoffsäure wurde mit frisch gefälltem Ferrokarbonat gesättigt und dann zur erhaltenen Lösung auf 1 Molekül Ferrorhodanid 4 Moleküle Rhodannatrium zugesetzt. Die blafsrot gefärbte Lauge liefs sich im Gegensatz zu den Eisenoxydsalzlösungen auf dem Wasserbade einengen, da hier naturgemäß eine Oxydation der Sulfocyansäure nicht stattfinden konnte, und schied im Vakuumexsikkator nach wenigen Tagen farblose bis schwach rot gefärbte, wohlausgebildete kleine Krystalle von rhombischem Habitus ab, die sich in Wasser sowie Alkohol mit hellrosa Farbe lösten. An der Luft wurde die Farbe bald dunkler, und nach einigen Tagen waren die sonst beständigen Krystalle durch Oxydation an der Oberfläche dunkelrot gefärbt. In ihrer Lösung erzeugte Ammoniak eine tiefgrüne Fällung von Ferrohydroxyd.

Die Analyse dieses Salzes, das wie die anderen Verbindungen dieser Reihe nur in sehr schlechter Ausbeute erhalten wurde, führte zu der Formel:

Berechnet:	Erhalten:
Na 12.92 %	12.80 %
Fe 7.87 „	7.81 „
S 26.93 „	25.40 „

In derselben Weise wurde das Kalium- und Ammoniumsalz dargestellt und als hellrot gefärbte mikrokrySTALLINISCHE außerordentlich hygroskopische Salze erhalten, die sich in Wasser mit hellrosa Farbe lösen. Diese Eigenschaften entsprachen vollständig der Beschreibung, die KRÜSS und MORAHT von ihren Ferrihexa-

rhodaniden geben. Die beobachtete Färbung ist jedoch weder hier noch beim Natriumsalz die Eigenfarbe der Verbindungen, sondern nur auf eine sehr schnell eintretende oberflächliche Oxydation zurückzuführen. Die Verbindungen sind an und für sich farblos, wie man leicht feststellen kann, wenn man einen Tropfen einer konzentrierten Lösung unter dem Mikroskope krystallisieren läßt.

Eine Analyse konnte nur mit dem Kaliumsalze ausgeführt werden, das Ammoniumsalz war zu zerfließlich zur Abwägung.

Berechnet:	Erhalten:
K 24.68 %	24.28 %
Fe 8.86 „	8.05 „

Die Ferrohexarhodanide entsprechen in ihrer Zusammensetzung also dem gelben Blutlaugensalze, die Ferriverbindungen dem roten Blutlaugensalze.

Überführungsversuche im NERNST'schen Apparate zeigten, daß die Ferrihexarhodanide in absoluter alkoholischer violetter Lösung Salze des komplexen Anions $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$ sind, während die blutroten verdünnt-alkoholischen und wässerigen Lösungen kein komplexes Anion mehr enthalten.

Mit den Ferrohexarhodaniden konnten Überführungsversuche nicht ausgeführt werden.

VI. Über die Eisenrhodanreaktion.

Während man früher die bekannte Eisenrhodanreaktion auf die Entstehung von Ferrirhodanid nach der Umsetzungsgleichung

zurückführte, glaubten KRÜSS und MORAHT¹ auf Grund spektrophotometrischer Messungen gefunden zu haben, daß das Maximum der Rotfärbung bei der Reaktion zwischen dreiwertigem Eisen und löslichen Rhodaniden immer eintrete, wenn auf 1 Molekül des Eisensalzes 12 Moleküle Rhodansalz reagierten. Da sie ferner in den in dem vorigen Abschnitte besprochenen Ferridoppelrhodaniden die

¹ l. c.

Dodekarhodanide erhalten zu haben glaubten, so stellten sie die Reaktionsgleichung

auf und führten die Farbenreaktion auf die Entstehung des Dodekarhodanides zurück.

Bald darauf zeigte nun MANGANINI,¹ daß die spektrophotometrischen Messungen von KRÜSS und MORAHT auf einem Irrtume beruhen, daß das Maximum der Extinktion durchaus nicht immer dem Molekularverhältnisse $\text{FeCl}_3 : 12\text{KCNS}$ entspricht, sondern je nach Konzentration der Lösungen dem Massenwirkungsgesetze folgt. Die Färbung sei lediglich durch Entstehung undissozierten Eisenrhodanids bedingt; keinesfalls existiere das isolierte Dodekasalz in der Lösung.

KRÜSS und MORAHT² fanden bei einer daraufhin angestellten Kontrolle ihrer Messungen das Fehlerhafte ihrer Resultate, hielten aber immer noch daran fest, daß die Färbung wenigstens teilweise durch das in der Lösung vorhandene Dodekasalz verursacht sei.

Die vorliegenden Versuche bestätigen vollkommen die Anschauungen MAGANINI's, die übrigens bereits auch schon in einige moderne Lehrbücher³ übergegangen sind.

Die Nichtexistenz der Dodekarhodanide macht die Umsetzungsgleichung von KRÜSS und MORAHT hinfällig; aber auch die Ferrihexarhodanide sind an der Reaktion nicht beteiligt. Das komplexe violette $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$ -Ion ist nur in absolut-alkoholischer Lösung vorhanden, in Wasser ist es gespalten in rotes $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Diese Eisenrhodanreaktion wird also nur durch das undissoziierte Ferrirhodanid bedingt.

Die Entstehung dieses undissoziierten Körpers in Lösung ist nun natürlich den Gesetzen der Massenwirkung unterworfen, und daher kann die Farbeintensität einer eisen- und rhodanhaltigen Lösung durch Zusatz eines der Ionen bis zum Maximum erhöht werden. Dies gilt nun vor allem für schwachsaure Lösungen,⁴ denn in ganz neutralen wässrigen Lösungen ist das Eisenrhodanid nicht elektrolytisch, sondern hydrolytisch gespalten.

¹ *Zeitschr. phys. Chem.* 8, 4.

² *Z. anorg. Chem.* 1, 399.

³ Vergl. OSTWALD, „Grundlinien“ S. 585.

⁴ Ausgenommen sind natürlich die Säuren, die mit dreiwertigem Eisen selbst undissoziierte Verbindungen bilden, wie Oxalsäure, Phosphorsäure, Flußsäure u. s. w.

Das kann man sowohl an Lösungen von Alkaliferrirhexarhodaniden, wie an Lösungen von Ferrirhodanid selbst beobachten. Diese Lösungen werden beim Verdünnen mit Wasser vollständig entfärbt, indem offenbar eine Hydrolyse zu kolloidalem Ferrihydroxyd und Sulfocyanssäure stattfindet. Reichert man in einer solchen entfärbten Lösung die Sulfocyanionen an, so tritt keine Rotfärbung ein, da keine Ferriionen, sondern kolloidales Hydroxyd vorhanden ist; bringt man dagegen Ferriionen in die Lösung, die natürlich auf Rhodanionen treffen, so wird sie sofort rot. Dasselbe erreicht man, wenn man die Lösung mit Salzsäure ansäuert, die das kolloidale Eisenhydroxyd löst und in Ferriionen überführt.¹

Aus dieser Beobachtung folgt, daß die Eisenrhodanreaktion in saurer Lösung auszuführen ist, eine Folgerung, die in der Praxis auch bei quantitativen kolorimetrischen Bestimmungen schon längst ihre Anwendung gefunden hat.²

VII. Aluminiumdoppelrhodanide.

Analog den Chrom- und Ferridoppelrhodaniden wurden Aluminiumverbindungen durch Lösen von frisch gefälltem Thonerdehydrat in Rhodanwasserstoffsäure und Einengen der Lösungen unter Zusatz von Alkalirhodanid im Vakuum über Schwefelsäure dargestellt. Auch hier wurden nur Hexarhodanide erhalten; sie krystallisieren aus fast syrupösen Laugen als farblose, sehr hygroskopische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Krusten aus.

Analysiert wurde nur das Kaliumsalz:

Berechnet:		Erhalten:	
K	20.74 %	20.89	21.09 20.77 %
Al	4.78 „	4.85	4.94 4.86 „
S	34.05 „	34.24	34.42 %

In Folgendem seien die wichtigsten Resultate vorstehender Versuche kurz zusammengestellt:

1. Von den Quecksilberdoppelrhodaniden sind die Quecksilberrhodanatosalze wahrscheinlich Verbindungen eines einwertigen kom-

¹ Die Hydrolyse des Ferrirhodaniden wurde schon von LEY beobachtet *Zeitschr. phys. Chem.* **30**, 200.

² Vergl. MYLIUS und FÖRSTER, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **25**, 675.

plexen Kations $\text{Hg}(\text{SCN})'$, die Quecksilbertrirhodanide und Tetra-
rhodanide sicher Salze ein- und zweiwertiger komplexer Anionen
 $\text{Hg}(\text{SCN})_3'$ bzw. $\text{Hg}(\text{SCN})_4''$.

2. Die Kobaltotetrarhodanide sind Salze eines in konzentriert
wässriger und in alkoholischer Lösung beständigen komplexen
Anions $\text{Co}(\text{SCN})_4''$, das jedoch in verdünnterer Lösung gespalten wird.

3. Die Nickeldoppelrhodanide sind keine komplexen Verbindungen, sondern Doppelsalze. Auf dieser Verschiedenheit der Kobalt- und Nickelrhodanide beruht der Nachweis des Kobalts neben Nickel nach VOGEL.

4. Die von KRÜSS und MORAHT als Dodekarhodanide gekennzeichneten Ferridoppelrhodanide sind Ferrihexarhodanide der Zusammensetzung $\text{R}_3\text{Fe}(\text{SCN})_6$, entsprechend den schon bekannten Chromdoppelrhodaniden und den neu dargestellten Aluminiumdoppelrhodaniden. Sie sind Salze eines in alkoholischer Lösung beständigen violetten Kations $\text{Fe}(\text{SCN})_6'''$, das in wässriger Lösung in rotes Eisenrhodanid $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ und Rhodan gespalten wird.

5. Die von KRÜSS und MORAHT als Ferrihexarhodanide angesprochenen Verbindungen sind Ferrohexarhodanide der Zusammensetzung $\text{R}_4\text{Fe}(\text{SCN})_6$. Die Ferri- und Ferrohexarhodanide entsprechen also in ihrer Zusammensetzung den Blutlaugensalzen.

6. Die Eisenrhodanreaktion beruht der Annahme MANGANINI's entsprechend auf der Entstehung von Eisenrhodanid $\text{Fe}(\text{SCN})_3$. Diese Verbindung wird in neutraler Lösung hydrolytisch in kolloidales Eisenhydrat und Rhodanwasserstoffsäure gespalten und dabei entfärbt, so daß für die Ausführung der Eisenrhodanreaktion die Anwendung schwach saurer Lösungen geboten ist.

Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium Berlin N., 18. März 1901.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. März 1901.