

Bidrag til Chromammoniakforbindelsernes Kemi.

Af

Odin T. Christensen.

Af de interessante Undersøgelser, som Dr. S. M. Jørgensen¹⁾ nylig har offentliggjort over en hidtil ukjendt Række Chromammoniakforbindelser, hvori der indgaar 10 Mol. Ammoniak, fremgaar det, at der i disse Forbindelser findes paafaldende Analogier mellem Kobolt og Chrom, idet begge danne Forbindelser, der baade i Sammensætning og Egenskaber ere fuldstændigt overensstemmende.

Tillige har Dr. Jørgensen godtgjort, at der eksisterer Roseo-forbindelser af Chrom, idet han har paavist, at Chloropurpleo-chloridet saavel af Kobolt som af Chrom ved Behandling med varmt svagt saltsyreholdigt Vand giver en Opløsning, der indeholder rigeligt Roseochlorid ved Siden af noget Chloropurpleo-chlorid.

De efterfølgende Iagttagelser godtgjøre yderligere Existensen af Roseosalte af Chrom, der i de fleste Tilfælde svare fuldstændigt til de allerede bekendte Roseokoboltsalte, ligesom ogsaa Fremstillingsmaaderne i mange Tilfælde ere fuldstændigt analoge; dog har jeg ikke kunnet opnaa at fremstille Roseochrom-

¹⁾ Om en ny Række Chromammoniakforbindelser. — Festskrift ved Universitetets Jubelfest 1879.

forbindelser med de almindeligere Syrer paa den Maade, der i Reglen anvendes til Fremstillingen af de tilsvarende Koboltforbindelser.

Aarsagen til, at det ikke lykkes at fremstille Roseochromchlorid analogt med Roseokoboltchlorid paa den af Gibbs og Genth¹⁾ angivne Maade, er sandsynligvis den, at Roseochromchlorid langt lettere ved Berøring med stærk Saltsyre gaar over til Chloropurpleochlorid end den tilsvarende Koboltforbindelse; heller ikke den af Geuther²⁾ angivne Methode har jeg fundet anvendelig for Chromets Vedkommende, sandsynligvis af samme Grund; selv naar Saltsyren var afkølet ved Is, fik jeg udelukkende Chloropurpleochlorid.

Den eneste Maade, hvorpaa jeg har kunnet fremstille Roseochromsaltene af de almindelige Syrer i saa ren Tilstand, at de have kunnet gøres til Gjenstand for Undersøgelse, har været ved Neutralisation af Hydratet med den Syre, hvis Salt ønskes fremstillet.

Jeg begynder derfor med Beskrivelsen af den Methode, jeg har anvendt til Fremstilling af Hydratet.

Roseochromhydrat

fremstilles ved Behandling af Chloropurpleochromchlorid med Sølvilte og Vand; for at opnaa fuldstændig Sønderdeling af Chloridet er det nødvendigt at anvende et stort Overskud af Sølvilte. Følgende Forhold har jeg fundet mest passende: En Opløsning af 20 Gram Sølvnitrat fældes med Natron, og Fældeningen udvaskes fuldstændigt ved Dekanthering; efter den sidste Dekanthering bringes Sølviltet med det tilbageblevne Vand over i en mindre Porcellænsmorter, hvori man i Forvejen har bragt 5 Gram tørt Chloropurpleochromchlorid; derpaa omrøres Blandingen stadigt med Pistillen i c. 4 Minutter og filtreres derpaa

¹⁾ Silliman's American Journal, 2^{de} Series, Vol. XXIII, 1857, p. 242.

²⁾ Geuther: Lehrbuch der Chemie, Jena 1870.

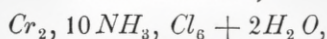
gjennem et nogenlunde tæt Filtrum, paa hvis Bund man i Forvejen har anbragt lidt Sølvilte. Den filtrerede Vædske er dybt rød og antager efter Neutralisation med en fortyndet Syre en gulrød Farve; saafremt en Prøve af den først gennem Filtret gaaende Vædske efter Neutralisation med meget fortyndet Salpetersyre og Tilsætning af Sølvnitrat giver tydeligt Bundfald af Chlorsølv strax eller efter Opvarmning, bringes Filtratet, efter at Halvdelen er gaaet gennem Filtret, atter tilbage paa dette. Selv naar denne Forsigtighedsregel er taget, indeholder Filtratet dog endnu i Reglen et Spor af Chlor, hvilket dog ved Fremstillingen af Saltene er uden Indflydelse.

At udsætte Chloridet for længere Tids Berøring med Sølvilte og Vand end den ovenfor angivne er, som talrige Forsøg have vist mig, ikke fordelagtigt, da der herved indtræder en videregaaende Dekomposition, hvorved dannes fri Ammoniak, der opløser noget af det dannede Chlorsølv og tillige virker sønderdelende paa Hydratet. Selv naar Berøringen ikke har varet længere end 4 Minutter, indeholder Filtratet alligevel noget Chlorsølv i Opløsning, der udfældes ved Neutralisation af Hydratet med en fortyndet Syre; ligeledes mærkes næsten altid en svag Lugt af Ammoniak. Hele Fremstillingen maa foretages uden Adgang af Dagslyset.

Opløsningen af Hydratet spaltes ved Henstand under Udskillelse af Chromtveilte og Udvikling af Ammoniak; ved Opvarmning foregaar denne Spaltning strax; det er en stærk alkalisk Vædske.

Ved Tilsætning af koncentrerede Syrer i Overskud fremkommer i flere Tilfælde krystallinske Fældninger af tilsvarende Salte.

Rosechromchlorid,



fremstilles ved Neutralisation af Hydratet med svag Saltsyre; for at undgaa det Tab, der lides ved Henstand af Hydratet, indtil

det fuldstændigt er filtreret fra Sølviltet, har jeg filtreret det umiddelbart ned i svag Saltsyre, saaledes at jeg passede, at denne stadigt var tilstede i saa ubetydeligt Overskud som muligt; ved Anvendelse af stærkere Saltsyre eller større Overskud dannes ved den senere Fordampning af Vædsken temmelig betydelig Mængder af Chloropurpureochlorid.

Den saaledes fremstillede svagt sure Opløsning af Chloridet filtreres fra muligt udskilt Chlorsølv og hensættes til frivillig Fordampning i stærkt Lufttræk, saaledes at Inddampningen til henimod Tørhed medtager højst 24—30 Timer; naar Chloridet har afsat sig som en endnu fugtig Krystalskorpe, frahældes den vedhængende Moderlud omhyggeligt, da Saltet ved Henstand med den sure Moderlud til fuldstændig Tørhed faar et langt betydeligere Indhold af Chloropurpureochlorid, fordi det, i Berøring med (svag) Saltsyre i længere Tid, har en stærk Tilbøjelighed til at gaa over til denne Forbindelse. Derpaa presses Krystmassen mellem Filtrerpapir, vaskes én Gang med en yderst ringe Mængde Vand, hvorved noget opløses, og tørres derpaa i Luften, beskyttet mod Lysets direkte Indvirkning, efter at man i Forvejen har bortskaffet det væsenligste af det vedhængende Vand ved atter at presse Saltet mellem Filtrerpapir. Udbyttet af 5 Gram Chloropurpureochlorid har i Reglen været 4 Gram Roseochlorid.

Saltet dannes ogsaa ved Fældning af en stærk Opløsning af Hydratet med koncentreret Saltsyre i Overskud, men denne Methode er ikke hensigtsmæssig, da Fældningen ikke er fuldstændig, og da der ved den stærke Saltsyres Indvirkning i den lange Tid, det tager, inden Bundfaldet sætter sig, dannes kjendelige Mængder af Chloropurpureochlorid, som ved sin røde Farve er let at skjelne fra Roseosaltet, der, naar det fældes paa denne Maade, har en gul Farve.

Det ved frivillig Fordampning af Opløsningen dannede Roseochlorid er et orangefarvet, krystallinsk Salt, der er let opløseligt i koldt Vand; dog bliver Opløsningen, naar der kun an-

vendes en ringere Mængde Vand, sjældent ganske klar, da Saltet i Reglen indeholder et Par Procent Purpureochlorid og undertiden mere endnu, og dette ikke lader sig opløse saa villigt. I Vinaand er Roseochromchlorid uopløseligt og synes ved Behandling hermed og paafølgende Tørring at gaa over til Chloropurpureochlorid.

Den neutrale Opløsning af Saltet har en gulrød Farve; ved Henstand i Lyset i længere Tid spaltes den, idet der udskilles Chromveiltehydrat; ved Kogning foregaar denne Spaltning strax; 1—2 Draaber Saltsyre er tilstrækkeligt til at forhindre Spaltningen, naar Opløsningen henstaar i Kulden; varmes den (dermed eller) med endnu mere Saltsyre, dannes Chloropurpureochlorid; ved Kogning med koncentreret Saltsyre udfældes alt Saltet i denne Form.

Tilsætning af Ammoniak bevirker ved Henstand eller Opvarmning fuldstændig Sønderdeling; Opløsningen antager strax ved Tilsætningen af Ammon en dyb rød Farve.

Medens i Chloropurpureochromchlorid de 2 Chloratomer ere bundne stærkest og først fældes af Sølvnitrat efter Opvarmning, fældes i Roseochromchloridet alt Chloret i Kulden af Sølvnitrat.

Overfor forskellige Reagenser viser en frisk tilberedt Opløsning af Chloridet følgende Forhold:

Salpetersyre, højest koncentreret, fælder af en koncentreret Opløsning af Chloridet gult Nitrat.

Brombrintesyre, koncentreret, fælder paa samme Maade Roseobromid som et gult, krystallinsk Pulver.

Fluorsiliciumbrinte fælder ikke Saltet; kun naar der indeholdes lidt Purpureosalt fremkommer det karakteristiske Bundfald af Chloropurpureochromsiliciumfluorid; i Filtratet fra dette indeholdes alt Roseosalt; Tilsætning af Vinaand fremkalder heri et gulhvidt Bundfald af fine Krystalnaale.

Brint-Platinchlorid frembringer i fortyndet Opløsning af Chloridet intet Bundfald; et ringe Indhold af Chloropurpureo-

chlorid viser sig ogsaa her derved, at der efter faa Øjeblikkes Henstand eller Omrytning fremkommer det karakteristiske Platin-dobbeltsalt af Purpureochloridet; naar dette filtreres fra og man til Filtratet sætter Vinaand, viser sig et lyst skyet Bundfald paa Berøringsfladen mellem Vædskerne. Anvendes en stærk Opløsning af Roseochlorid, frembringer Platinchlorid efter kort Tids Henstand et krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viser sig at bestaa af uensartede Krystaller, idet der foruden enkelte Krystaller af Chloropurpureochrom-Platinchlorid findes 1) tynde Blade af rhombisk Form, 2) knippe- eller stjerneformigt ordnede gule Krystaller og 3) tydeligt udviklede sexsidede Prismer.

Filtratet fra dette Bundfald gav efter Henstand i 24 Timer et ringe Bundfald, der næsten udelukkende bestod af de sidstnævnte prismatiske Krystaller.

Det førstnævnte, uensartede Bundfald syntes ved Henstand under Vædsken efterhaanden at gaa over til den prismatiske Form.

Brint-Platinchlorid og umiddelbart derefter en stærk Opløsning af svovlsurt Magnesia, tilsatte til en fortyndet Opløsning af Roseochromchlorid, fremkalde enten strax eller efter Omrytning et smukt gult, silkeglindsende Bundfald af Roseochromsulfatoplatinchlorid, saaledes som Dr. Jørgensen har paavist det i en Opløsning, dannet ved Kogning af Chloropurpureochlorid med Vand, hvortil var sat faa Draaber svag Saltsyre.

Natrium-Platinchlorid og derefter Natriumoxalat frembringer paa samme Maade et Bundfald, der dog først fremkommer efter Henstand i kortere eller længere Tid; det bestaar af smukke, røde, prismatiske Krystaller, sandsynligvis Roseochromoxaloplatinchlorid.

Natrium-Platinchlorid og derefter Natriumfosfat frembringer ligeledes et gult Bundfald (glindsende), sandsynligvis Roseochromfosfatoplatinchlorid.

Kvægsølvchlorid frembringer et blegrodt Bundfald af fine Krystalnaale.

Chromsurt Kali frembringer intet Bundfald, men Vædsken antager en dyb rødbrun Farve; efter Tilsætning af Vinaand fremkommer et mørkebrunt Bundfald, der sandsynligvis bestaar af en til det i det efterfølgende beskrevne Bromochromat svarende Forbindelse, men som ikke faas fri for iblandet Alkali.

Tvechromsurt Kali frembringer intet Bundfald i en fortyndet Opløsning af Chloridet; efter Tilsætning af lidt Vinaand fremkommer et mørkt orangefarvet Bundfald, der under Mikroskopet viser sig som gule Krystalnaale, som i Reglen ere dendritisk sammenhobede.

Pyrofosforsurt Natron frembringer et Bundfald, der opløses i Overskud af Chloridet, og derfor først bliver varigt, naar der er tilsat tilstrækkeligt af Fældningsmidlet; Bundfaldet opløses imidlertid, inden det har sat sig, og Vædsken har da en rød Farve; ved Tilsætning af en ringe Mængde Vinaand fremkommer en Uklarhed, og der afsætter sig et tjæreagtigt Bundfald.

Fosfor-Molybdænsyre frembringer i den neutrale Opløsning af Chloridet et fyldigt, blegrodt Bundfald.

Ferrocyankalium frembringer, naar det tilsættes forsigtigt, saa at Overskud undgaas, et hvidt, krystallinsk Bundfald, der afsætter sig langsomt og bestaar af ufarvede, silkeglindsende Naale, meget lange og tynde.

Ferridcyankalium giver efter faa Øjeblikkes Omrytning eller Henstand et gulbrunt krystallinsk Bundfald, der bestaar af augitiske Krystaller og senere beskrives nærmere; Bundfaldet fremkommer selv i meget fortyndede Opløsninger ved tilbørlig Omrytning og Henstand. Denne Reaktion er meget karakteristisk saavel for Roseochrom- som for Roseokoboltforbindelserne.

Koboltidcyankalium og Chromidcyankalium give i koncentreret Opløsning af Chloridet ligeledes krystallinske Bund-

fald, isomorfe med det foregaaende; disse beskrives senere (S. 27 f.).

Det tørre Roseochromchlorid taaler ikke Opbevaring i længere Tid; efter faa Ugers Henstand antager det i Reglen en mere og mere mørk Farve; man bemærker Lugt af Ammoniak, og Saltet opløses vanskeligere og med mørkerød Farve. Ved Kogning med koncentreret Saltsyre giver det saaledes forandrede Salt dog en temmelig stor Mængde Chloropurpleochlorid, saa at man paa denne Maade kan indvinde noget af, hvad der ellers vilde gaa tabt.

I det hele taget er Roseochromchlorid mindre stabilt end den tilsvarende Koboltforbindelse, med hvilken den iøvrigt har mange Reaktionen tilfælles.

Analysen af Saltet gav følgende Resultat: 0,337 Gram tabte ved Henstand ved 90—100° i 3 Timer 0,022 Gram, hvilket svarer til 6,53 % H_2O . Resten glødet efterlod 0,098 Gr. Cr_2O_3 , hvilket giver 19,91 % Chrom.

0,589 Gram, sønderdelt med Natron, og Filtratet fra det udskilte Chromtveiltdehydrat neutraliseret med Salpetersyre, gav 0,9758 Gr. $AgCl$ og 0,2414 Gr. Chlor eller 40,98 %.

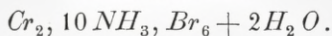
	Beregnet.	Fundet.
2 Cr	19,94	19,91
6 Cl	40,69	40,98
2 H_2O	6,87	6,53

Formlen bliver altsaa $Cr_2, 10NH_3, Cl_6 + 2H_2O$, svarende til Roseokoboltchlorid; at Chlorbestemmelsen er falden lidt for høj ud, uagtet der ved Analysen blev anvendt alle Forsigtighedsregler, hidrører rimeligvis fra et ringe Indhold af Chloropurpleochlorid og mulig lidt mellem Krystallerne indesluttet fri Saltsyre, da denne maaske næppe er bleven fuldstændigt fjernet ved den enkelte Udvaskning, som Saltet blev underkastet.

At Saltet indeholder $10NH_3$, anser jeg for dette som for alle de følgende Saltes Vedkommende bevist derved, at det

lykkes at overføre dem alle til Chloropurpureochromchlorid ved Kogning med koncentreret Saltsyre.

Roseochrombromid.



Dette Salt, der i Sammenligning med det foregaaende udmærker sig ved sin langt større Bestandighed, har jeg fremstillet ved at neutralisere Hydratet med fortyndet Brombrintesyre (1 Del koncentreret Brombrintesyre til 3 Dele Vand). Opløsningen hensættes efter yderligere Tilsætning af faa Draaber Brombrintesyre til frivillig Fordampning i stærkt Luftræk; den Krystalmasse, der bliver tilbage efter fuldstændig Inddampning til Tørhed, opløses i en ringe Mængde Vand; Opløsningen filtreres fra muligt tilstedeværende tungtopløseligt Purpureosalt, og til Filtratet sættes et lige Rumfang koncentreret Brombrintesyre, hvorved strax udfældes den største Del af det i Vædsken indeholdte Roseobromid i fuldstændig ren Tilstand som et gult Bundfald; efter at dette har sat sig, frahældes den ovenstaaende Vædske, af hvilken man ved Kogning kan vinde lidt Bromopurpureochrombromid. Bundfaldet bringes paa et Sugefiltrum og udvaskes, efter at den vedhængende Syre tildels er suget fra, med Vinaand paa 80 %, indtil Filtratet er syrefrit. Derpaa tørres Saltet ved almindelig Temperatur.

Fremstillet paa denne Maade, danner Roseochrombromidet et gult krystallinsk Pulver, der meget let opløses i Vand med orangegul Farve; under Mikroskopet viser det sig som uregelmæssigt 6sidede Tavler, rimeligvis, saavidt som det hos enkelte Krystaller kunde iagttages, prismatiske Krystaller, hos hvilke Pinakoidet er meget stærkt udviklet.

Som ovenfor antydet, er Saltet langt mere stabilt end Chloridet; det kan henstaa temmelig længe ved almindelig Temperatur under koncentreret Brombrinte, uden at man bemærker nogen synderlig Overgang til Purpureosalt, og den ovenfor omtalte Opløsning af Roseobromidet i koncentreret Brombrinte,

der faas ved den ikke ganske fuldstændige Fældning af Saltet, kan ligeledes henstaa længe, inden Roseobromidet udfældes som Bromopurpleochrombromid, medens Chloridet med stærk Salt-syre meget hurtigt gaar over til Purpleosalt.

Koges Roseobromidet med stærk Brombrinte, omdannes det fuldstændigt til Bromopurpleochrombromid.

Den vandige Opløsning af Saltet spaltes ved Henstand eller ved Opvarmning, men en yderst ringe Mængde Brombrinte er i Stand til at forhindre Sønderdelingen (f. Ex. den ringe Mængde Syre, Saltet kan indeslutte, naar Udvaskningen har været utilstrækkelig).

Det tørre Salt har jeg kunnet opbevare i Maaneder, beskyttet mod Lyset, uden at der var foregaaet nogen kjendelig Forandring dermed; det var efter denne Tid endnu fuldstændigt klart og hurtigt opløseligt i Vand.

Ved Opvarmning til 100° mister det sit Krystalvand og Resten, der har en violetrød Farve, indeholder Bromopurpleochrombromid. Ved yderligere Opvarmning over Bunsensk Lampe udvikles Brom.

Bromidets Opløsning giver følgende Reaktionen:

Natrium-Platinbromid giver i en nogenlunde koncentreret Opløsning af Roseochrombromid efter Omrytning og kort Tids Henstand et brunrødt krystallinsk Bundfald af Roseochrom-Platinbromid, der senere skal beskrives nærmere (S. 17).

Natrium-Platinbromid og umiddelbart derefter svovlsurt Magnesia frembringer i en fortyndet Opløsning et orange-gult, silkeglindsende Bundfald af Roseochromsulfatoplatingbromid (S. 20).

Natrium-Platinbromid og umiddelbart derefter fosforsurt Natron frembringer et smukt rødt, glindsende, krystallinsk Bundfald; man maa ikke tilsætte meget fosforsurt Natron, da Bundfaldet derved temmelig hurtigt dekomponeres.

Natrium-Platinbromid og umiddelbart derefter en fortyndet Opløsning af kulsurt Natron giver efter Omrytning

et Bundfald af karminrøde, glindsende Krystaller; samtidigt dannes undertiden et gult Salt. Bundfaldet sønderdeles, naar det henstaar nogen Tid under den sodaholdige Vædske, hvori det er fældet.

Natrium-Platinbromid og oxalsurt Natron frembringer i en fortyndet Opløsning af Roseochrombromid efter Henstand i kortere eller længere Tid smukke røde, prismatiske Krystaller, sandsynligvis et Oxaloplatinbromid.

Kalium-Guldchlorid giver i en koncentreret og brombrintetur Opløsning af Roseochrombromid et smukt i tilbagekastet Lys næsten metallisk glindsende Bundfald af mørk Farve, der under Mikroskopet viser sig at bestaa af sexsidede rødbrune Tavler. Bundfaldet fremkommer i Reglen først efter kort Tids Henstand.

Kalium-Guldchlorid og umiddelbart derefter svovlsurt Magnesia (koncentreret Opløsning) frembringer efter nogen Omrystning et mørkt, krystallinsk, metalglindsende Bundfald, der under Mikroskopet viser sig at bestaa af rektangulære, meget stærkt dikroistiske Tavler. Opløsningen af Roseobromidet var her ligeledes brombrintetur.

Kalium-Guldchlorid og fosforsurt Natron frembringer i en ligeledes svagt brombrintetur Opløsning et meget mørkt, krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viser sig som 4sidede, i gjennemfaldende Lys gule Prismer, undertiden afstumpede ved et Dome. Disse Krystaller ere, ligesom de foregaaende, stærkt dikroistiske.

Ferrocyankalium og Ferridcyankalium forholder sig ligesom overfor Chloridet.

Chromsurt Kali frembringer i en fortyndet Opløsning af Bromidet, ligesom hos Chloridet, en dyb mørk Farvning af Vædsken; i en meget koncentreret Opløsning fremkommer derimod hurtigt et mørkt rødbrunt, krystallinsk Bundfald; træffer man den passende Grændse for Koncentrationen, kan Bund-

faldet faas efter nogen Henstand som smukke, rødbrune Naale (S. 22).

Pikrinsyre frembringer et Bundfald, der strax opløses, saa længe Syren endnu ikke er tilsat i nogenlunde rigelig Mængde; derefter fældes et gult, krystallinsk Salt, der under Mikroskopet viser sig som lange Naale.

Ligesom i Chloridet fældes i Bromidet alt Brom i Kulden af salpetersurt Sølvilte.

Analysen gav følgende Resultat:

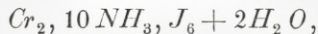
0,5337 Gram Bromid tabte ved 100° 0,0241 Gr., hvilket giver 4,52 % H_2O .

Efter Glødning af Resten tilbageblev 0,1032 Gram Cr_2O_3 , svarende til 13,25 % Chrom.

0,547 Gram sønderdeltes med Natronlud; Filtratet, neutraliseret med Salpetersyre og fældet med Sølvnitrat, gav 0,782 Gr. $AgBr$, svarende til 60,84 % Brom.

	Beregnet.	Fundet.
2Cr	13,20	13,25
6Br	60,73	60,84
2 H_2O	4,55	4,52

Roseochromjodid,



fremstilles ved at neutralisere Hydratet med frisk tilberedt, fortyndet Jodbrinte; Opløsningen hensættes, efter Tilsætning af et Par Draaber fortyndet Jodbrinte, til frivillig Fordampning i stærkt Lufttræk; naar den er saa godt som fuldstændig inddampet til Tørhed, tilsættes en ringe Mængde Vand, saa at der dannes en meget koncentreret Opløsning; denne filtreres, og Filtratet fældes ved Tilsætning af $\frac{1}{2}$ —1 Rumfang farveløs Jodbrintesyre; det herved fremkomne Bundfald bringes, efter at den ovenstaaende Vædske er afhældt, paa Filter og udvaskes én Gang med Vand og derpaa i nogen Tid med Vinaand. Ved Jodbrintens Spalt-

ning dannes noget frit Jod, som det næsten er umuligt at faa fuldstændigt bort fra Saltet; jeg har derfor efter nogen Tids Udvaskning med Vinaand lufttørret Saltet og derpaa bragt det paa Sugefiltret og udvasket med Vinaand paa 90 %, indtil denne gik næsten ufarvet igjennem; en lys gul Farve vedbliver den at have. Derpaa lufttørres Saltet og faas da som et gult krystal-linsk Pulver, isomorft med Bromidet. At det under Udvaskningen med Vinaand synes at antage en noget forandret Farve, har intet at betyde, da den oprindelige Farve vender tilbage efter Tørringen; rimeligvis mister det lidt Krystalvand, som atter optages.

Roseochromjodid er meget letopløseligt i Vand, men den vandige Opløsning dekomponeres, ligesom de i det foregaaende omtalte Salte, ved Kogning eller Henstand; et Par Draaber svag Syre er tilstrækkeligt til at beskytte den derimod.

Det modstaar Indvirkningen af stærk Jodbrinte endnu bedre end Bromidet modstaar stærk Brombrinte, idet det ikke ved Henstand dermed undergaar nogen Forandring og taaler Kogning dermed i nogen Tid uden at forandres kjendeligt; opvarmes det i et Reagensglas med stærk Jodbrinte til heftig Kogning, synes det efterhaanden at opløse sig, og der udskilles ved yderligere heftig Kogning et violet Bundfald, der er næsten uopløseligt i Vædsken og uden Tvivl er Jodopurpureochromjodid. Ved Behandling af Roseojodidet i en Skaal med stærk Jodbrinte har jeg holdt Saltet ved jævn Kogning i flere Minutter uden at bemærke den nævnte Omdannelse.

Det fremgaar saaledes tydeligt, at Overgangen til Purpureosalt finder lettest Sted hos Chloridet, langsommere hos Bromidet og med temmelig stor Vanskelighed hos Jodidet. Dette taaler, ligesom Bromidet, Opbevaring i lang Tid uden at undergaa nogen Forandring.

Opløsningen af Jodidet giver med Ferridcyankalium, efter Omrystning, det samme karakteristiske Bundfald som de foregaaende Roseosalte.

Chromsurt Kali i koncentreret Opløsning giver med en nogenlunde stærk Opløsning af Jodidet hurtigt et krystallinsk Bundfald af lysere Farve end den hos Bromidet frembragte Fældning.

Analysen gav følgende Resultat:

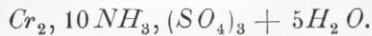
0,6298 Gram tabte ved 110° 0,213 Gram, svarende til 3,38 % Vand.

Resten efterlod ved Glødning 0,0905 Gram Cr_2O_3 , svarende til 9,80 % Chrom.

0,7000 Gr. behandlet med Natronlud; Filtratet, fældet med $AgNO_3$ og derpaa tilsat Salpetersyre, gav 0,9215 Gr. AgJ , svarende til 71,14 % Jod.

	Beregnet.	Fundet.
2 Cr	9,73	9,80
6 J	71,05	71,14
2 H_2O	3,35	3,38

Roseochromsulfat.



Dette Salt fremstilles ved Neutralisation af Hydratet med svag Svovlsyre; af denne Opløsning fældes det ved Tilsætning af $\frac{1}{2}$ Rumfang Vinaand paa 90 %; Bundfaldet er ved Fældningen olieagtigt, men bliver ved Omrystning hurtigt krystallinsk; det bringes paa Filter, udvaskes med Vinaand og tørres i Luften. Under Mikroskopet viser det sig at bestaa af kvadratiske Prismer, afstumpede ved Pyramider.

Roseochromsulfat er letopløseligt i Vand; den neutrale Opløsning bliver ved Opvarmning først rød og dekomponeres derpaa fuldstændigt under Udskillelse af Chromtveitelhydrat.

Gult Cyanjernkalium forholder sig som overfor Chloridet.

Ferridcyankalium ligeledes.

Natrium-Platinchlorid (eller Brint-Platinchlorid) frembringer et gult, silkeglindsende Bundfald af Roseochromsulfatoplatingchlorid.

Natrium-Platinbromid (eller Brint-Platinbromid) frembringer ligeledes et silkeglindsende Bundfald af dybere guldgul Farve.

Begge de nævnte Reaktioner ere smukkeste i temmelig stærkt fortyndede Opløsninger af Sulfatet (2 : 300); i stærke Opløsninger er Bundfaldet mattere gult.

Sulfatet er i den Tilstand, hvori det faas paa den ovenfor angivne Maade, ikke synderligt stabilt; undertiden dekomponeres det under selve Tørringen, men i Reglen indtræder Sønderdelingen først, naar det har henstaaet i nogen Tid; det bliver først sejt og klumpet, senere tørt og fast; Farven forandres samtidigt og bliver mørk rødviolet, efter 2 à 3 Ugers Henstand i et mod Lysets Indvirkning beskyttet Glas var Forandringen fuldstændig; ved at tage Proppen af Glasset mærkede man tydelig Lugten af Ammoniak, og Saltet var ikke længere klart opløseligt i Vand; først ved Tilsætning af lidt fortyndet Saltsyre opløstes det med dyb rød Farve. Denne Opløsning giver ingen af de for Sulfatet karakteristiske Reaktioner, medens den dog ved Kogning med koncentreret Saltsyre giver noget Chloropurpureochromchlorid. Det rene Sulfat omdannes ved denne Behandling fuldstændigt til sidstnævnte Salt.

Ved Opvarmning af det tørre Salt til 98—100° har jeg kun kunnet faa det til at afgive saa meget Vand, som svarer til $4H_2O$. Da Chrombestemmelsen imidlertid svarer til et Indhold af $5H_2O$, anser jeg denne Vandmængde for den rigtige; det 5te Mol. Vand er da stærkere bundet. Saltet taaler ikke længere Tids Henstand ved 100° uden yderligere Dekomposition.

Analysen gav følgende Resultat:

0,495 Gram Sulfat gav ved 98° 0,053 Gram, hvilket svarer til 10,7 % Vand.

Resten efterlod ved Glødning, først over almindelig Bunsensk Lampe, tilsidst for Blæseren, for at uddrive den sidste Rest af Svovlsyren, der haardnakket holdes tilbage, 0,116 Gr. Cr_2O_3 , hvilket giver 16,04 % Chrom.

0,553 Gram sønderdeltes med Natron, og i Filtratet blev Svovlsyren bestemt paa sædvanlig Maade; der dannedes 0,603 Gr. $BaSO_4$, svarende til 37,4 % Svovlsyre.

	Beregnet.	Fundet.
$2Cr$	16,00	16,04
$(SO_3)_3$	36,78	37,43
$4H_2O$	11,03	10,70

At Svovlsyrebestemmelsen er falden for høj ud, skyldes sandsynligvis en begyndende Dekomposition eller en Urenhed i Saltet; flere Forsøg have givet samme Resultat.

Roseochromnitrat.



Hydratet neutraliseres med svag Salpetersyre; der tilsættes et Par Draaber af denne i Overskud, og Opløsningen hensættes derpaa til frivillig Fordampning; efter fuldstændig Inddampning til Tørhed skræbes Krystalskorpen af Skaalen, rives lidt ud i en Morter, klemmes mellem Filtrerpapir og bringes paa Filter, hvor den udvaskes med Vinaand paa 90 %. Derpaa lufttørres Saltet.

Ved Tilsætning af koncentreret Salpetersyre til Hydratet faas et gult krystallinsk Salt, der dog er mindre holdbart og vanskeligere at udvaske end det, der fremstilles paa ovennævnte Maade.

Roseochromnitrat er et gulrødt Salt, der er temmelig letopløseligt i Vand og ved Opvarmning til 110° taber 2 Mol. Krystalvand; ved Ophedning over en Lampe forpuffer det.

En temmelig stærk Opløsning af Saltet giver følgende Reaktionen:

Brint-Platinchlorid giver efter faa Øjeblikkes Forløb et krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viser sig at bestaa af rhombiske Prismer.

Ferridcyankalium giver efter Omrytning det for Roseo-saltene karakteristiske Bundfald.

Brint-Platinchlorid og umiddelbart derefter svovlsurt Magnesia giver i en fortyndet Opløsning af Roseonitrat det gule, silkeglindsende Bundfald af Roseochromsulfatoplatingchlorid.

Ved Kogning med koncentreret Saltsyre omdannes Nitratet fuldstændigt til Chloropurpleochromchlorid.

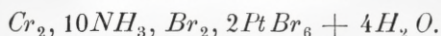
Analysen gav følgende Resultat:

0,4992 Gram tabte ved 110° 0,024 Gr., svarende til 4,8 % Vand.

0,5200 Gram, inddampet i Digel med stærk Saltsyre til Tørhed, hvorved alt omdannedes til Chloropurpleochlorid, og dette glødet, efterlod 0,1152 Gr. Cr_2O_3 , svarende til 15,17 % Chrom.

	Beregnet.	Fundet.
2Cr	15,29	15,17
2H ₂ O	5,27	4,80

Roseochrom-Platinbromid.



Ved Tilsætning af Natrium-Platinbromid til en temmelig koncentreret vandig Opløsning af Roseochrombromid fældes ovennævnte Forbindelse som et krystallinsk, mørkt rødbrunt Bundfald.

Fældningen er langt fra fuldstændig, men fremskyndes ved Tilsætning af lidt stærk Brombrinte og ved Omrytning; fuldstændigst lykkes Fældningen ved Tilsætning af lidt Vinaand, hvorved Krystallerne dog selvfølgelig blive noget mindre. Bundfaldet vaskes med Vinaand paa 90 % og lufttørres.

Saltet danner, naar det er fædlet uden Tilsætning af Vinaand, smukke rødbrune Krystaller, som under Mikroskopet vise sig som 6sidede Prismer, der som oftest ere afstumpede ved Pyramider; det er temmelig letopløseligt i Vand.

Ved Kogning med stærk Brombrinte i Overskud udskilles efter Afkøling Chloropurpureochromchlorid.

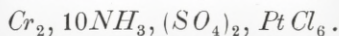
Analysen gav følgende Resultat:

0,426 Gram tabte efter 20 Timers Henstand ved 100° 0,0153 Gram, hvilket svarer til 3,61 % Vand.

Resten gav efter Glødning $0,1250 Pt + Cr_2 O_3$ α : 29,34 %; dette blev smeltet med Salpeter og kulsurt Natron, Massen udtrukken med Vand, hvorved tilbageblev 0,0897 Gram Platin, hvilket svarer til 21,05 %.

	Beregnet.	Fundet.
2Cr	5,60	5,67
2Pt	21,26	21,05
4H ₂ O	3,86	3,61

Roseochromsulfatoplatinchlorid.



Dette Salt, der allerede tidligere er fremstillet af Dr. S. M. Jørgensen ved Indvirkning af Brint-Platinchlorid og svovlsurt Magnesia paa en Opløsning, der indeholdt Roseochromchlorid og var dannet ved Kogning af Chloropurpureochloridet med svagt saltsyreholdigt Vand, har jeg fremstillet ved Indvirkning af Brint-Platinchlorid paa Roseochromsulfat; dette maa helst, paa Grund af dets ringe Stabilitet, være fremstillet umiddelbart før Anvendelsen, og det er bedst til Fældningen at anvende den Opløsning, man faar ved Neutralisation af Hydratet med Svovlsyre. Anvendes det tørre Sulfat, faar man lettere fremmede Indblandinger i Sulfatoplatinchloridet paa Grund af de Sønderdelingsprodukter, Sulfatet kan indeholde (f. Ex. svovlsur Ammoniak).

Opløsningen af Sulfatet maa fortyndes stærkt, inden man tilsætter Brint-Platinchlorid, da Produktet bliver mindre rent, naar det fældes af koncentreret Opløsning.

Bundfaldet har et smukt guldglimsende krystallinsk Udseende, er tungtopløseligt i Vand, hvorfor det vaskes hermed, og tørres ved almindelig Temperatur. En ringe Mængde Fugtighed holdes paa Grund af Saltets store Overflade haardnakket tilbage og afgives først ved nogle Timers Henstand ved 100° . Det til Analyse anvendte Salt var tørret ved denne Temperatur.

Ved Kogning med Vand sønderdeles det efterhaanden; derimod taaler det Opvarmning med svagt saltsyreholdigt Vand, hvori det opløses, og udkrystalliserer da ved Afkøling i prismatiske Krystaller; anvendes stærkere Saltsyre, foregaar en Sønderdeling og med højst koncentreret Saltsyre udskilles Chloropurpureochromchlorid.

Krystalformen er fuldstændig den af Dr. Jørgensen angivne.

Analysen gav følgende Resultat:

0,411 Gram efterlod ved Glødning over almindelig Lampe og tilsidst for Blæseren 0,163 Gr. $Pt + Cr_2 O_3$, hvilket svarer til 39,66 %.

Denne Rest blev smeltet med Salpeter og kulsurt Natron og den smeltede Masse udludet med Vand; herved tilbageblev 0,0925 Gr. Platin, hvilket giver 22,50 %.

0,9895 Gram blev smeltet med Salpeter og kulsurt Natron og Massen udludet med Vand; Vædsken blev delt i 2 lige Dele; i den ene bestemtes Chlormængden, i den anden Svovlsyre efter Inddampning med Saltsyre; paa denne Maade fik jeg 0,483 Gram $AgCl$ og 0,2665 Gram $BaSO_4$, hvilket giver 24,16 % Cl og 18,42 % SO_3 .

	Beregnet.	Fundet.
2Cr	11,96	11,75
Pt	22,55	22,50
6Cl	24,26	24,16
2SO ₃	18,22	18,42

Roseochromsulfatoplatinbromid,
 $Cr_2, 10 NH_3, (SO_4)_2, Pt Br_6,$

fremstilles aldeles analogt med det foregaaende, idet man til en fortyndet Opløsning af Roseochromsulfat sætter Natrium-Platinbromid eller til en fortyndet Opløsning af Roseochrombromid sætter Natrium-Platinbromid og umiddelbart derefter svovlsurt Magnesia. De samme Forholdsregler gjælde her, som ved det foregaaende Salt.

Der fremkommer herved, naar Opløsningen er meget fortyndet, et pragtfuldt, guldgult, glindsende Bundfald af en noget dybere Farve end det foregaaende Salt; under Mikroskopet viser det samme Former som dette.

Ved Kogning med Vand spaltes det, og ved Henstand under koldt Vand, hvori det er næsten uopløseligt, foregaar ligeledes Sønderdeling; det opløses uden Sønderdeling, naar det opvarmes med Vand, hvortil er sat et Par Draaber Brombrintesyre, og af en saaledes tilberedt stærk Opløsning kan det atter udkrystallisere i noget større, i Reglen prismatiske Krystaller; er Brombrinten tilsat i noget rigeligere Mængde, udkrystalliserer et i Vand opløseligt, brunrødt Salt, der ligner Roseochromplatinbromid; med højst koncentreret Brombrinte udskilles ved Kogning Bromopurpleochrombromid.

Analysen gav følgende Resultat:

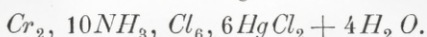
0,2975 Gram efterlod ved Glødning $0,0915 Pt + Cr_2 O_3$, hvilket svarer til 30,75 %.

0,3673 Gram efterlod ved Smeltning med kulsurt Natron og Salpeter og Udludning af den smeltede Masse med Vand 0,0638 Pt , hvilket giver 17,37 %.

0,9690 Gram blev smeltet med kulsurt Natron og Salpeter og den vandige Opløsning af Massen delt i 2 lige Dele; i den ene bestemtes Chlor, i den anden Svovlsyre; der fandtes 0,479 Gram $AgBr$ og 0,200 Gram $BaSO_4$, hvilket giver 42,06 % Brom og 14,15 % SO_3 .

	Beregnet.	Fundet.
$Pt + Cr_2 O_3$	30,62	30,75
Pt	17,30	17,37
$2Cr$	9,12	9,16
$(SO_3)_2$	13,98	14,15
$6Br$	41,95	42,06

Roseochrom-Kvægsølvchlorid.



Dette Salt fremstilles ved Fældning af en temmelig koncentreret Opløsning af Roseochromchlorid med $\frac{1}{5}$ normal Kvægsølvchlorid; herved fremkommer et rigeligt Bundfald af blegt gulrøde, meget fine Krystalnaale. Bundfaldet udvaskes med Vand, hvori det er lidt opløseligt, og tørres ved almindelig Temperatur.

I tør Tilstand er Saltet gulrødt og tungtopløseligt i Vand; fortyndet Saltsyre opløser det ved Omrystning eller svag Opvarmning; herved foregaar imidlertid Dekomposition i Roseochlorid og Kvægsølvchlorid; ved Tilsætning af koncentreret Saltsyre til Opløsningen udfældes efterhaanden Chloropurpleochromchlorid.

Ved længere Tids Henstand synes Saltet at undergaa nogen Forandring; Farven skifter og bliver mere bleggrød; dog er denne Forandring ikke meget fremtrædende, men dog iøjnefaldende, naar det friskt tilberedte og tørrede Salt sammenlignes med det i længere Tid opbevarede, ligesom ogsaa en Analyse af det opbevarede Salt gav en fra det oprindeliges forskjellig Kvægsølv-mængde.

Saltet indeholder 4 Mol. Vand; dette kan ikke bestemmes direkte som Vægttab ved 100° , men Kvægsølv-mængden og Chrommængden svare til denne Antagelse, ligesom ogsaa Gibbs og Genth¹⁾ angive samme Vandmængde for det tilsvarende Koboltsalt.

¹⁾ Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences 1876, p. 20.

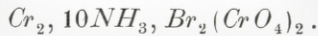
Analysen gav følgende Resultat:

0,7665 Gram efterlod ved Glødning 0,0535 Gram Cr_2O_3 , svarende til 4,77 % Chrom.

0,6705 Gram, opløst i saltsyreholdigt Vand og fældet med Svovlbrinte, gav 0,4265 HgS , hvilket svarer til 54,83 % Hg .

	Beregnet.	Fundet.
Hg	54,90	54,83
Cr_2	4,77	4,77

Roseochrombromochromat.



Som tidligere omtalt, giver Roseochrombromid, naar det anvendes i meget koncentreret Opløsning med en ligeledes koncentreret Opløsning af chromsurt Kali, et rødbrunt Bundfald, der under Mikroskopet viser sig at bestaa af rektangulære prismatiske Krystaller; ved at anvende en ikke fuldt saa koncentreret Opløsning af Roseobromid kan Saltet faas i meget smukke, lange Naale; i saa Tilfælde fremkommer Bundfaldet først efter nogle Minutters Forløb. Er Opløsningen for svag, antager den kun ved Tilsætningen af chromsurt Kali den mørke Farve og sønderdeles derpaa ved længere Henstand; ved Tilsætning af Vinaand fremkommer dog et krystallinsk Bundfald, men dette bliver alkaliholdigt.

Saltet udvaskes først med Vand, senere med Vinaand, hvorpaa det lufttørres.

Roseochrombromochromat er noget opløseligt i Vand, og Opløsningen sønderdeles ved Henstand. Saafremt der eksisterer et Bromopurpureochromchromat, hvad der rimeligvis gjør, da en tilsvarende Koboltforbindelse er undersøgt af Jørgensen¹⁾, ville disse Salte være isomere; at det her omtalte Salt er en Roseoforbindelse, viser sig tydeligt derved, at

¹⁾ Journal für praktische Chemie, [2] 19, p. 66.

begge Bromatomerne udskilles i Kulden af salpetersurt Sølville.

For at godtgjøre, at der ikke ved Tilsætning af chromsurt Kali var foregaaet nogen yderligere Spaltning af Basen, men at denne ogsaa i dette Salt indeholder $10NH_3$, forsøgte jeg, ligesom ved alle de øvrige i denne Afhandling beskrevne Salte, at udfælde Basen i Form af Chloropurpureochromchlorid ved Tilsætning af stærk Saltsyre, men for at undgaa den Chlorudvikling, der herved vilde indtræde, og som maaske kunde hindre Processens normale Forløb, opløste jeg Saltet i Svovlsyrlingvand, hvorved dannes en næsten ufarvet Opløsning, idet Chromsyren reduceres; derpaa tilsatte jeg koncentreret Saltsyre og kogte Blandingen, hvorved Chloropurpureochromchlorid udskiltes i rigelig Mængde, medens den ovenover staaende Vædske blev grøn af Chromchlorid, dannet af den Del af Chromet, der var tilstede som Chromsyre.

Saltet undergaar ved 100° fortsat Dekomposition.

Analysen gav følgende Resultat:

0,2965 Gram gav efter forsigtig Ophedning og Glødning 0,1345 Gram Cr_2O_3 \therefore 31,07 % Chrom. Dekompositionen foregaaer under svagt Ildfænomen. Beregnet 31,31 %.

0,397 Gram, sønderdelt med Natron og Filtratet fældet med $AgNO_3$, gav 0,2237 Gram $AgBr$ \therefore 23,95 % Brom. Beregnet 23,99 %.

Dobbelcyanider af Roseochrom og Roseokobolt med Jern, Kobolt og Chrom.

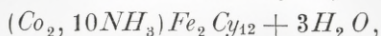
Gibbs og Genth¹⁾ have tidligere fremstillet Ferridcyanidet og Koboltidcyanidet af Roseokobolt ved Tilsætning af Kaliumferridcyanid eller Kaliumkoboltidcyanid til en Opløsning af Roseokoboltchlorid eller af Chloropurpureokoboltchlorid, af hvilken

¹⁾ American Journal [2] XXIII, 1857, p. 254.

sidste Saltene dog først fældes efterhaanden. Som Dr. Jørgensen¹⁾ har vist, beror den sidstnævnte Fremstillingsmaade derpaa, at Chloropurpleochlorid i Opløsning ved Opvarmning eller Henstand omdannes til Roseosalt.

De i det efterfølgende beskrevne Dobbeltcyanider ere alle fremstillede af rent Roseochlorid; jeg har medtaget de ovenfor nævnte, af Gibbs og Genth fremstillede 2 Forbindelser, dels for Sammenligningens Skyld og dels for at tilføje nogle Iagttagelser over deres kemiske Forhold. Samtlige Dobbeltcyanider danne en afsluttet Række, indenfor hvilken der findes skarpt udprægede Analogier.

1. Roseokoboltferridcyanid,



har jeg fremstillet paa den af Gibbs og Genth (s. ovf.) angivne Maade ved Tilsætning af en frisk tilberedt Opløsning af Ferridcyanalium til en i Kulden tilberedt, middelstærk Opløsning af Roseokoboltchlorid; herved fremkommer strax eller ved Omrøring et gulbrunt, krystallinsk Bundfald, der er meget tungtopløseligt i Vand; det udvaskes med Vand og tørres ved almindelig Temperatur; Filtratet kan undertiden ved Henstand afsætte Saltet i noget større og smukkere Krystaller; disse have da en mere udpræget rød Farve. Under Mikroskopet vise Krystallerne sig som augitiske Prismer, hyppigst med uudviklede eller forstyrrede Endeflader; de større Krystaller vise veludviklede augitiske Former.

Saltets almindelige Egenskaber har jeg fundet fuldstændigt overensstemmende med Gibbs og Genth's Angivelser og skal derfor kun tilføje et Par Iagttagelser, der ikke tidligere have været gjorte.

Jeg har undersøgt Saltets Forhold overfor Saltsyre og fundet, at det ved Opvarmning med middelstærk Syre opløses,

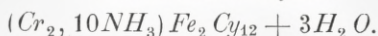
¹⁾ Om en ny Række Chromammoniakforbindelser. 1879.

og at der herved foregaar en Farveforandring; efter Afkøling udskilles Chloropurpleokoboltchlorid, blandet med en blaa Substans, der med Lethed kan slemmes fra.

Saltet taaler Opvarmning til 100° uden at lide noget Vægttab, dog bliver Farven noget dybere; forhøjes Temperaturen til 150° , bortgaar efterhaanden ikke alene Krystalvandet, men ogsaa andre af Saltets Bestanddele, og tilsidst bliver Vægten nogenlunde konstant; det tilbageblevne har en glindsende sort Farve, saaledes som ogsaa Gibbs og Genth have beskrevet det.

Da Gibbs og Genth have bestemt Mængden af Jern og Kobolt i Forening, bestemte jeg Jernmængden alene og fandt, at 0,295 Gram gav 0,0616 Gr. $Fe_2 O_3$ γ : 14,61 % Jern. Beregnet 14,62 %.

2. Roseochromferridcyanid.



Dette Salt fremstilles fuldstændigt analogt med det foregaaende ved Tilsætning af Ferridcyankalium til en fortyndet Opløsning af Roseochromchlorid; der fremkommer efter Omrøring en Fældning af samme Udseende som hos Roseokobolt, men noget lysere i Farven; under Mikroskopet vise Krystallerne sig fuldstændigt isomorfe med Koboltsaltet; de optræde med de samme augitiske Former og Endefladerne ere paa samme Maade forstyrrede. Moderluden kan undertiden give Krystaller med veludviklede Endeflader.

Ligesom Koboltsaltet sønderdeles ogsaa dette Salt ved Kogning med Vand; overfor middelstærk Saltsyre forholder det sig ligeledes analogt med Koboltforbindelsen, dog taaler det næppe saa lang Tids Kogning dermed; naar Opvarmningen standses paa det Punkt, hvor Kogning indtræder, afsætter det efter kort Tids Henstand og undertiden strax et rødt Bundfald af Chloropurpleochromchlorid; denne Reaktion lykkes bedst, naar Ferridcyanidet under svag Opvarmning opløses i fortyndet Saltsyre, derpaa opvarmes til Kogning, og der da tilsættes et lige Rumfang koncentreret Saltsyre. Bundfaldet udskilles da ved Afkøling.

Saltet taaler Opvarmning til 100° uden synderligt Vægttab, men forhøjes Temperaturen, foregaar, ligesom hos Koboltsaltet, en mere indgribende Dekomposition, og der efterlades ved 150° et smukt, sort, glindsende Pulver. Vandmængden kan saaledes ikke direkte bestemmes, men Chrom- og Jernmængden svarer til en med Koboltsaltet analog Sammensætning, ligesom ogsaa Isomorfiien med de to følgende Salte, i hvilke Vandmængden har kunnet bestemmes, og Ensartetheden i Dannelsesmaade og Egenskaber borge for, at Saltet indeholder 3 Mol. Vand.

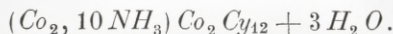
Analysen gav følgende Resultat:

0,328 Gr. efterlod ved Glødning 0,136 Gr. $Cr_2O_3 + Fe_2O_3$, hvilket svarer til 41,47 % af de blandede Iltter.

0,4230 Gr. gav, efter Smeltning med Salpeter og kulsurt Natron, Massens Udtrækning med Vand samt det tilbageblevne Jerntveilttes Opløsning i Saltsyre og Fældning med Ammoniak, 0,090 Gr. Fe_2O_3 , hvilket giver 21,27 % Fe_2O_3 eller 14,89 % Fe . Beregnet 14,88.

	Beregnet.	Fundet.
$Cr_2O_3 + Fe_2O_3$. . .	41,57	41,47
2Cr	13,88	13,84 (Differens)
2Fe	14,88	14,89

3. Roseokoboltkobaltidcyanid.



Fremstilles, som af Gibbs og Genth (s. ovf.) angivet, ved Tilsætning af Kobaltidcyanalium til en fortyndet Opløsning af Roseokoboltchlorid; der fremkommer efter Omrøring et rødt, krystallinsk Bundfald; Fældningen synes her at være fuldstændigere end hos de 2 foregaaende Salte, idet Moderluden indeholder meget lidt Salt i Opløsning. Bundfaldet udvaskes med koldt Vand og tørres ved almindelig Temperatur; under Mikroskopet viser det sig som smukke, skarpt udviklede, augitiske Krystaller, fuldstændigt isomorfe med Ferridcyaniderne, men

med bedre udviklede Endeflader. Saltet taaler lige saa lidt som de foregaaende Kogning med Vand (Gibbs og Genth).

Ved Kogning med middelstærk Saltsyre afsætter sig et Bundfald af fuldstændig rent Chloropurpleochromchlorid; ved Kogningen iagttager man en tydelig Forandring i Opløsningens Farve, idet den, naar Sønderdelingen foregaar, antager Purpleochromsaltenes røde Farve.

Med Hensyn til Sønderdelingen ved Opvarmning med Vand, da foregaar denne ikke saa hurtigt som hos Ferridcyaniderne.

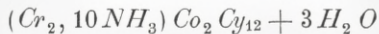
Det tørre Salt viser ved Opvarmning ligeledes større Stabilitet end Ferridcyanidet; det taber intet i Vægt ved 100°; forhøjes Temperaturen til 150°, bliver Farven gul, og efter nogen Tids Vægttab bliver Vægten konstant; det viser sig da, at Vægttabet nøjagtigt svarer til Saltets Vandmængde.

0,262 Gram tabte ved 150° 0,0183 Gram, hvilket svarer til 6,98 % Vand.

Resten blev glødet og efterlod ved Glødning 0,111 Gram Kobolttilte, der, omdannet til svovlsurt Kobolttilte, gav 0,212 $CoSO_4$, svarende til 30,79 % Co .

	Beregnet.	Fundet.
Co	30,57	30,79
$3H_2O$	6,99	6,98

4. Roseochromkobaltidcyanid



har jeg fremstillet aldeles analogt med Koboltforbindelsen ved Tilsætning af Kobaltidcyanalium til en temmelig koncentreret Opløsning af Roseochromchlorid; der fremkommer ved Omrøring et chamoisfarvet, krystallinsk Bundfald; Fældningen er næsten fuldstændig.

Under Mikroskopet vise Krystallerne sig fuldstændig isomorfe med de foregaaende Dobbeltcyanider; de ere meget

tungtopløselige i Vand, taale ikke lang Tids Henstand dermed og spaltes ved Kogning.

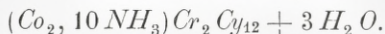
Ved Opvarmning med nogenlunde stærk Saltsyre udskilles efter Afkøling Chloropurpleochromchlorid. Sønderdelingen ved Kogning med Vand foregaar langsommere end hos Roseochromferridcyanid, og Vandmængden kan her, som ved det foregaaende Salt, bestemmes ved Opvarmning af det tørre Salt til 150° , uden at der ved denne Temperatur foregaar nogen yderligere Spaltning.

0,359 Gram tabte ved $130-150^{\circ}$ 0,0255 Gram, hvilket svarer til 7,10 % Vand.

Resten efterlod ved Glødning 0,1505 Gr.¹⁾, der blev glødet i Brint, hvorved Koboltilterne reduceres, og derpaa atter udsat for Luftens Indvirkning; derved bemærkedes en Glødning gennem Massen, hvorved Kobolt atter iltedes; herved blev dannet 0,1453 Gram $Co_6O_7 + Cr_2O_3$, hvilket giver 40,47 %.

	Beregnet.	Fundet.
$\frac{1}{3}Co_6O_7 + Cr_2O_3$.	40,47	40,57
$3H_2O$	7,10	7,12

5. Roseokoboltchromidcyanid.



Ved Tilsætning af rent Chromidcyanalium, fremstillet paa den af Kaiser²⁾ angivne Maade, til en koncentreret Opløsning af Roseokoboltchlorid fremkommer efter Omrøring et smukt rødt, krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viser de samme augitiske Former, som de andre Dobbeltcyanider; i mere fortyndede Opløsninger foregaar Fældningen langsommere.

¹⁾ Ved den første Glødning synes at dannes en krystallinsk Forbindelse af Kobolt- og Chromilte, formodentlig svarende til Chromjernsten; Vægten af Glødningsresten bliver derved for høj.

²⁾ Ann. d. Chem. u. Pharm. Suppl. III, p. 163.

Saafrømt det til Fældningen anvendte Chromidecyanalium har nogen alkalisk Reaktiøn, maa man til Roseokoboltchloridet sætte et Par Draaber fortyndet Saltsyre. Bundfaldet udvaskes med Vand og tørres ved almindelig Temperatur.

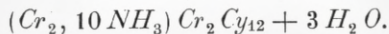
Saltet ligner i sine Egenskaber de foregaaende Dobbeltcyanider; det dekomponeres ved Henstand under Vand eller ved Opvarmning dermed, medens det ved Opvarmning med middelstærk Saltsyre og derpaa følgende Afkøling udskiller Chloropurpureokoboltchlorid.

Ved Opvarmning til 100° taber Saltet højest ubetydeligt i Vægt; forhøjes Temperaturen til 150° , foregaaer en mere indgribende Dekomposition, og der efterlades et gult, glindsende Pulver, hvori den oprindelige krystallinske Struktur endnu er kjendelig. Vandmængden kan altsaa her, ligesom hos Ferridcyaniderne, ikke direkte bestemmes, men der kan ingen Tvivl være om, at Saltet ogsaa i Henseende til Sammensætning er fuldstændigt analogt med de foregaaende.

0,3632 Gram efterlod ved Glødning 0,1525 Gram Glødningsrest; denne blev behandlet ligesom Glødningsresten fra det foregaaende Salt og gav 0,1475 Gram $Co_6O_7 + Cr_2O_3$, hvilket svarer til 40,61 %. Beregnet 40,57 %.

Dette Salt er saaledes isomert og isomorft med det foregaaende.

6. Roseochromchromidecyanid.



Dette Salt har jeg fremstillet ved Tilsætning af en koncentreret Opløsning af Chromidecyanalium til en stærk Opløsning af Roseochromchlorid. Der fremkommer ved Omrøring et krystallinsk, chamoisfarvet Bundfald, der under Mikroskopet viser de samme augitiske Former som de foregaaende Salte, kun ere Prismene hyppigt noget kortere.

Bundfaldet udvaskes med Vand og tørres ved almindelig Temperatur.

Saltet er uopløseligt eller meget tungtopløseligt i Vand; ved Opvarmning dermed foregaar Sønderdeling, og der udskilles et lyst, grønt, geléagtigt Bundfald, medens man samtidigt bemærker Lugten af Cyanbrinte.

Det tørre Salt taber kun ubetydeligt i Vægt ved 100° ; ved Forhøjelse af Temperaturen sønderdeles Saltet efterhaanden, saa at Vandmængden ikke direkte kan bestemmes.

Fortyndet Saltsyre opløser ved svag Opvarmning Saltet med gul Farve; ved yderligere Opvarmning bliver Opløsningen mørkere og tilsidst rød; ved derpaa følgende Tilsætning af stærk Saltsyre og Kogning udskilles Chloropurpleochromchlorid.

0,468 Gram efterlod ved Glødning 0,193 Gram Cr_2O_3 , hvilket giver 41,23 %. Beregnet 40,92 %.

En Sammenligning mellem de i det foregaaende omtalte Dobbeltcyanider vil vise, at de næsten i alle Enkeltheder ere fuldstændigt analoge; Fremstillingsmaade og Egenskaber ere fælles for dem alle; kun i Retning af Bestandighed overfor Varme synes Kobaltidcyaniderne at overgaa de andre.

De to Led, Roseokoboltchromidcyanid og Roseochromkobaltidcyanid, afgive et smukt Exempel paa samtidig Isomeri og Isomorfi. Hele Rækken er meget karakteristisk for Roseosalte saavel af Kobolt som af Chrom.

Af den hele Undersøgelse fremgaar det, at der hos Roseoforbindelserne af Chrom findes paafaldende Analogier med de tilsvarende Koboltforbindelser, der ere undersøgte af Gibbs og Genth; Bromidet og Jodidet af Roseokobolt have endnu ikke været undersøgte, men sandsynligvis vil det ogsaa dér vise sig, at disse Forbindelser ere mere stabile end Chloridet.

Gjennemgaaende ere dog Roseochromforbindelserne mindre stabile end de tilsvarende Koboltforbindelser, undtagen for

Dobbelcyanidernes Vedkommende, hvor jeg ikke har kunnet bemærke nogen Forskjel i Bestandigheden.

De stadig fremtrædende Analogier mellem Kobolt og Chrom i deres Ammoniakforbindelser bragte mig til at undersøge, hvorvidt der var Sandsynlighed for, at der eksisterede Xanthochromforbindelser, og jeg anvendte til Forsøget den af Gibbs og Genth angivne Methode til Fremstilling af Xanthokoboltnitrat, nemlig Tilledning af Salpetersyring til en Opløsning af Roseosulfatet.

Til en middelstærk Opløsning af Roseochromsulfat satte jeg Ammoniak i ringe Mængde og tilledte derpaa Salpetersyring, udviklet af Arseniksyrling og Salpetersyre, idet jeg hele Tiden passede at holde Vædsken ammoniakalsk og afkølede den med Isvand; efter en halv Times Forløb standsede jeg med at tilsætte Ammoniak og vedblev at lede Salpetersyring til Vædsken, indtil der begyndte at udskille sig et gult, krystallinsk Bundfald; samtidigt indtraadte en heftig Luftudvikling, der syntes at hidrøre fra Kvælstof; endnu i nogen Tid vedblev der at udskilles noget gult Bundfald. Dette viste sig under Mikroskopet at bestaa af smukke, ganske veludviklede Oktaedre; det er meget tungtopløseligt i koldt Vand, og den vandige Opløsning sønderdeles ved Henstand under Udskillelse af Chromtveiltehydrat; ved Opvarmning med Vand opløses Saltet, men sønderdeles strax; tilsættes under Opvarmningen en Draabe Saltsyre, foregaar en Udvikling af lavere Kvælstofilter.

Den i Kulden tilberedte Opløsning giver intet Bundfald med Chlorbarium, heller ikke efter Opvarmning, altsaa indeholder det ingen Svovlsyre. Gult Cyanjernkalium fremkalder i en Opløsning af Saltet et krystallinsk, orangefarvet Bundfald, der under Mikroskopet viser sig som smukke, seksidede Prismer; denne Reaktion er analog med den, Gibbs og

Genth angive for Xanthokoboltnitrat, og det er altsaa sandsynligt, at der eksisterer Xanthochromforbindelser; den nærmere Undersøgelse heraf beskjæftiger mig for Øjeblikket.

Jeg bringer til Slutning Hr. Dr. S. M. Jørgensen en hjertelig Tak for den Interesse, hvormed han har fulgt mit Arbejde, og for de nyttige Vink, han med sit særlige Kjendskab til denne Art Forbindelser har kunnet give mig under Udførelsen deraf.

September 1879.
