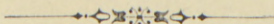


STUDIER OVER KROMIKLORID

AF

NIELS BJERRUM

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. IV. 1



KØBENHAVN

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1906

STUDIER OVER KROMIKLORID

aftrykt af den danske kemiske forening
1911

aftrykt af den danske kemiske forening
1911

aftrykt af den danske kemiske forening
1911

UDGIVET AF
DEN DANSKE KEMISKE FORENING

FORTALE.

Dette Arbejde er hovedsagelig udført paa Universitetets kemiske Laboratorium i København, hvis Leder, Hr. Prof. Dr. phil. EMIL PETERSEN, jeg beder modtage min bedste Tak for den Velvilje, han har vist mig ved at overlade til mig alt, hvad jeg har skullet bruge i Løbet af Arbejdet. En mindre Del af Arbejdet, de elektromotoriske Bestemmelser af Kromikloridernes Hydrolysegrad, er udført paa det fysisk-kemiske Institut i Leipzig, hvis Subdirektør, Hr. Prof. R. LUTHER, jeg skylder en varm Tak for hans Hjælp til og Interesse for mit Arbejde.

Jeg er bleven ført ind paa dette Arbejde derved, at jeg i min Studietid paa den polytekniske Lærestanstalt gennem Prof. Dr. phil. S. M. JØRGENSENS og Dr. phil. S. P. L. SØRENSENS Undervisning kom til at give mig en Del af med Metalammoniaksalte, og derigennem fik Interesse for disse og analoge Forbindelsers Kemi. Jeg beder disse mine to Lærere om at modtage min hjærtelige Tak for alt, hvad jeg skylder dem fra den Tid.

Kbhvn. i Marts 1906.

I. Indledning.

I Aaret 1828 offentliggjorde FISCHER¹⁾ en Meddelelse om, at en violet Opløsning af Kromalun blev grøn, naar man ophedede den over 60°, og at den efter Afkøling beholdt sin grønne Farve og ikke længere kunde krystallisere. Denne første Iagttagelse af, at der kunde eksistere forskellige Former af et Kromisalt, er senere bleven udvidet til at gælde næsten alle Kromisalte, ja i mange Tilfælde er der funden mere end to Former for samme Kromisalt.

Aarsagerne til Forskellighederne mellem disse Modifikationer har været Genstand for en Mængde Hypoteser. Først troede man, at Grunden til, at Kromalun blev grøn ved Ophedning, var, at Dobbeltsaltet spaltedes til Enkeltsaltene. Senere har man ment at kunne forklare Forskellene mellem Kromisaltenes Modifikationer ved at antage, at Saltene indeholdt allotrope Former af Kromatomet eller isomere Modifikationer af Kromilte. Nogle har forklaret Forskellighederne ved at antage, at den grønne Modifikation var spaltet i fri Syre og et basisk Salt eller i en Blanding af sure og basiske Salte; og atter andre har antaget, at Forskellen beroede paa, at Syreresterne snart var kompleks bundne til Kromet og snart ikke.

Det har vist sig, at Forholdene ikke kan forklares ved en enkelt af disse Hypoteser. Ved Saltene af de forskellige Syrer har man snart maattet tage sin Tilflugt til den ene af disse Anskuelser og snart til den anden. Ofte maa man kombinere flere af disse Hypoteser sammen for at forklare Kromisaltenes Forhold. Hvorvel de nyere Undersøgelser nu paa mange Punkter har bragt Klarhed til Veje, er der dog endnu megen Uvished tilbage, selv over Forholdene ved de bedst undersøgte Kromisalte, ved Sulfatet og Kloridet.

Jeg har paabegyndt dette Arbejde i det Haab gennem en omhyggelig Undersøgelse af de forskellige Kromikloriders indbyrdes Omdannelsesforhold at kunne give et Bidrag til at klargøre Forholdene for Kromikloridets Vedkommende; og jeg haaber ogsaa, at dette til Dels er lykkedes mig.

De Omdannelsesprocesser, som foregaar mellem Kromikloriderne, har iøvrigt Interesse langt udover, hvad de kan bidrage til at oplyse om Kromikloridernes Konstitution. De staar som Eksempler paa Processer, som man møder en Mængde andre Steder i Kemien. Jeg vil blandt saadanne Processer nævne Ferrikloridets Omdannelser og de kemiske Processer, der finder Sted, naar man fortynder en

¹⁾ FISCHER. Kastners Archiv. 14, 164 (1828). Ref. efter BERZELIUS. Jahresber. 9, 158 (1830).

koncentreret Opløsning af Kupriklorid eller Koboltobromid, og som ytrer sig ved, at Opløsningen skifter Farve. I Metalammoniaksaltene Kemi møder man mange utvivlsomt analoge Processer i Tetrammin- og Pentamminsaltene Overgang til Aquoforbindelser. Ogsaa fra fysiko-kemisk Standpunkt har de undersøgte Processer Interesse som Eksempler paa lidet undersøgte, tilsyneladende abnorme Reaktionsforløb. Og jeg har faaet Lejlighed til nøjere at undersøge Virkningen af en Katalysator, som formindsker den kemiske Reaktionshastighed, en negativ Katalysator.

Jeg begynder med at give en kort Fremstilling af vort Kendskab til Kromikloridets Kemi og gaar derefter over til at omtale egne Arbejder. Først meddeles de Iagttagelser, som er gjort over Fremstillingen af de krystallinske Kromiklorider; disse Stoffer er Udgangsmaterialet, som er benyttet ved de fleste følgende Undersøgelser. Derpaa tages fat paa Undersøgelsen af de kemiske Processer, som foregaar, naar man opløser blaat eller grønt Kromiklorid i rigeligt Vand ved lavere Temp. (0° — 25°). Jeg gaar saa over til at betragte Forholdene i koncentrerede Opløsninger af disse Klorider; og Resultatet af disse Undersøgelser er blandt andet Fremstillingen af et nyt Kromiklorid med kun et Kloratom kompleks bunden. Studiet af de koncentrerede Opløsninger fører mig ogsaa ind paa Undersøgelsen af forskellige Klorokromisulfater, hvis Konstitution jeg fastslaar.

Til sidst kommer nogle mere isolerede Iagttagelser over Afvandingen af det grønne Kromiklorid og de derved dannede Produkter.

I et senere Arbejde vil jeg søge at bestemme, hvad der foregaar i fortyndede Opløsninger af Kromiklorid ved Ophedning til højere Temp. (75° — 100°) i længere Tid, og kommer derved ind paa Undersøgelsen af kompleks basiske Kromiklorider.

II. Oversigt over Kromikloridets Kemi.

I store Træk kan Resultaterne af de tidligere Arbejder over Kromiklorid sammenfattes paa følgende Maade.

Der kendes en vandfri, i Vand uopløselig, ferskenblomstfarvet Form (WÖHLER¹); i Nærværelse af et Spor Kromiklorid opløses den i Vand til en grøn Opløsning (PELIGOT²), der er en Mellemtning mellem en Opløsning af grønt og blaat Kromiklorid (RECOURA³).

Endvidere kendes 3 grønne, krystallinske Hydrater af Kromiklorid, $CrCl_3, 4H_2O$ (GODEFROY⁴), $CrCl_3, 6H_2O$ (PELIGOT²) og $CrCl_3, 10H_2O$ (GODEFROY⁴). De opløses alle let i Vand og giver identiske grønne Opløsninger, i hvilke kun et Kloratom er ioniseret, medens de to andre er kompleks bundne til Kromatomet (WERNER og GUBSER⁵). Hexahydratet og Dekahydratet afgiver let Vand over vandsugende Midler og gaar over til Tetrahydratet, som ikke kan afgive Vand uden dyberegaaende Sønderdeling.

Endelig kendes et blaat Kromiklorid $CrCl_3, 6H_2O$ (RECOURA³), som svarer til de sædvanlige violette Kromisalte. Dets Opløsning i Vand er blaaviolet og indeholder alle Kloratomerne ionogene (WERNER og GUBSER⁵). Det blaa Kromikloridhydrat kan ikke afgive Vand uden dyberegaaende Omdannelse.

De grønne Kromiklorider maa (efter WERNER⁵) antages at være byggede analogt med Diklorotetramminsalte. Ligesom Diklorotetramminsalte indeholder de nemlig to Kloratomer kompleks bundne, og til de $4NH_3$ i Diklorotetramminsaltene svarer deres 4 fast bundne H_2O , der maa opfattes som „Konstitutionsvand“. Det blaa Hexahydrat svarer til Hexamminsaltene. Ligesom i Hexamminsaltene er alt Klor et ionogent, og til de $6NH_3$ i Hexamminsaltene svarer de 6 fast bundne H_2O . De grønne Kromiklorider er altsaa Diklorotetraquokromiklorider, og det blaa Kromiklorid er Hexaquokromiklorid.

Opløsninger af grønt og blaat Kromiklorid bliver ved Henstand identiske. I fortyndede Opløsninger naas efter 14 Dages Forløb ved alm. Temperatur en Ligevægt, som ligger meget nær ved en frisk Opløsning af det blaa Klorid. I stærkere

¹) BERZELIUS: Lehrbuch d. Ch. 2, 2. Abth., 990 Note (1826). — WÖHLER: Pogg. Ann. 11, 148 Note (1827); Lieb. Ann. 111, 233 (1859).

²) PELIGOT: Ann. de ch. et de phys. (3), 12, 528 (1844).

³) RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 39 (1887).

⁴) GODEFROY: Compt. rend. 100, 105 (1885).

⁵) WERNER og GUBSER: Ber. d. deut. chem. Ges. 34, 1579 (1901). — GUBSER: Inaug. Diss. Zürich 1900.

Opløsning forskydes Ligevægtsstillingen med voksende Koncentration henimod det grønne Klorid og en overmættet Opløsning af grønt Klorid, som er bragt i Ligevægt ved 80°, indeholder næsten kun grønt Kromiklorid (RECOURA³).

Foruden disse „normale“ grønne og blåa Former, hvoraf Ammoniak i Kulden udfælder et og samme graagrønne Hydroksyd, der ved Behandling med Saltsyre binder 3 Ækvivalenter Syre og danner en Opløsning af det blåa Klorid (RECOURA¹), kendes ogsaa Kromiklorider, som er afledede af Kromihydroksyder, der binder mindre end 3 Ækvivalenter Syre. Disse saakaldte basiske Salte kan rigtigere betegnes som kompleks basiske Kromiklorider.

Saadanne grønne Kromiklorider faas f. Eks. 1. ved at opløse i Saltsyre et Hydroksyd, som er udfældet af et af de sædvanlige ukrystalliserende grønne Kromisalte, f. Eks. den kogte Opløsning af Sulfatet (RECOURA¹), 2. ved Iltning af en Kromokloridopløsning med fri Ilt (PELIGOT²) eller 3. ved Kogning af de ovennævnte „normale“ Former med Kromihydroksyd eller med Underskud af stærke Baser. Ved Opløsning af Kromihydroksyd i Natron og Henstand undergaar Hydroksydet en gradvis Omdannelse. Det ved Neutralisation af Natronopløsningen udfældede Hydroksyd bruger mindre og mindre Syre til Neutralisation og bliver tilsidst uopløseligt i fortyndet Syre (RECOURA³). Endelig kan nævnes, at ved Ophedning af grønt Kromiklorid dannes røde „basiske“ Kromiklorider, som opløses i Vand med grøn Farve (MOBERG⁴, PELIGOT⁵).

Alle disse kompleks basiske Kromiklorider, som svarer til de sædvanlige ukrystalliserende grønne Kromisalte, kendes kun i Opløsninger eller som amorfe Indtøringsrester. Der er endnu ikke fremstillet bestemt definerede kemiske Forbindelser af denne Art.

¹) RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 1 (1887).

²) PELIGOT: Ann. de ch. et de phys. (3) 12, 528 (1844).

³) RECOURA: Compt. rend. 120, 1337 (1895).

⁴) MOBERG: Journ. f. prakt. Ch. 29, 175 (1843). Diss. chem. de chloreto chromico. Helsingfors 1843.

⁵) PELIGOT: Ann. de ch. et de phys. (3) 16, 294 (1846).

III. Fremstilling af det grønne og det blaa Kromikloridhydrat.

De Præparater af grønt Klorid $CrCl_3, 6H_2O$, som jeg har benyttet til de fleste af mine Maalinger, er fremstillet af Kromsyre efter RECOURAS¹⁾ Opskrift, idet dog, som WERNER og GUBSER²⁾ anbefaler, Kloridet er vadsket saltsyrefrit med Acetone.

Jeg har i Arbejdets Løb funden nogle smaa Ændringer i Fremstillingen, som jeg kan anbefale. Jeg gaar frem paa følgende Maade.

Fremstilling af grønt Kromiklorid.

100 gr. Kromsyre koges i 2—3 Timer under Tilbagesvaling med 750 ccm. koncentreret Saltsyre, indtil Vædsken er bleven grøn og ikke lugter af Klor; derpaa inddampes i en Skaal, indtil Massens Vægt er bleven lidt mindre (ca. 10 gr.) end 267 gr. (svarende til $CrCl_3, 6H_2O$), og der fortyndes op til denne Vægt med Vand. Hvis man er kommen til at inddampe for meget, kan man blot sætte noget koncentreret Saltsyre til og inddampe igen. Ved Afkøling stivner Massen efter kort Tids Forløb mere eller mindre krystallinsk. Det saaledes vundne Raaprodukt opløses næste Dag (eller senere) i lidt koldt Vand (der behøves knap lige Dele), og Vædsken mættes hurtigt med Klorbrinte under virksom Afkøling med rindende Vand. Allerede herved fældes en Mængde Kromiklorid ud. Og ved Tilsætning af lige Rumfang Æter samt bedst Tilledning af Klorbrinte i kort Tid og Henstand i et Par Dage, udfældes det allermeste af Kromikloridet, som endnu findes i Op-løsningen. Det fældede Klorid filtreres derpaa fra paa et Skivefilter med hærdet Filter. Medens rygende Saltsyre som bekendt maa filtreres paa Asbest, bevirker Ætertilsætningen, at man kan benytte hærdede Filtre, hvad der er en stor Behagelighed. Bundfaldet vadskes derpaa først med en Blanding af lige Rumfang Æter og rygende Saltsyre, derpaa med Æter mættet med Klorbrinte, med Acetone (grundigt) og tilsidst et Par Gange med Æter for at bortskaffe Acetonen. Hvis man ikke ved denne sidste Vadskning bortskaffer Acetonen, kan det vanskeligt undgaas, at Kloridet kommer til at indeholde en ringe Mængde organisk Stof, som blandt andet giver sig til Kende ved Lugten, naar man opløser Kloridet i en lille Smule Vand. Derpaa sættes Kloridet nogen Tid i Vakuum, for at Æteren hurtigt kan fordampe,

¹⁾ RECOURAS: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 22 (1887).

²⁾ WERNER og GUBSER: Ber. d. deut. ch. Ges. 34, 1579 (1901).

og tørres over 80 % Svovlsyre. Ved paa denne Maade at benytte Æter faar man et Udbytte paa ca. 85—90 %, medens man, naar man nøjes med Fældning med Klorbrinte, kun faar ca. 50 % og saa endda maa tørre det frafiltrerede fugtige Klorid over Svovlsyre i adskillige Dage, førend man vadsker det med Acetone, hvilket er nødvendigt, da Acetonen ellers opløser altfor meget¹⁾.

Jeg tørrer Kloridet over 80 % Svovlsyre, fordi det er vanskeligt at vinde et Klorid, som nøjagtigt har Sammensætningen $CrCl_3, 6H_2O$, naar man tørrer over konc. Svovlsyre, saaledes som alle tidligere Undersøgere gør det; thi hvis man lader henstaa lidt for længe over konc. Svovlsyre, afgives noget af Vandet. Naar man gennemgaar de tidligere Undersøgers Analyser af Hydratet med $6H_2O$, finder man, at de altid har faaet for høje Tal for Kromindholdet.

	PELIGOT ²⁾		WERNER og GUBSER ¹⁾			WEINLAND og KOCH ³⁾		Beregnet efter $CrCl_3, 6H_2O$
Cr %	21,6	21,0	19,78,	19,73,	19,65,	19,67	19,78,	19,55
			19,60,	19,74		19,65		

I Kromikloridpræparater tørrede over 80 % Svovlsyre fandt jeg derimod 19,61 og 19,57 % Cr. Og disse Præparater tabte ikke i Vægt ved at henstaa over 80 % Svovlsyre i Vakuum, medens de i Vakuum over 85 % Svovlsyre ret hurtigt tabte i Vægt.

Da jeg i Begyndelsen tørrede over konc. Svovlsyre, havde mine Præparater oftest afgivet en Del Vand. Men selv om Præparatet havde afgivet lidt Vand, har jeg benyttet det til at fremstille Opløsninger af grønt Klorid, da WERNER og GUBSER¹⁾ har vist, at Afvandingsproduktet giver en vandig Opløsning, som er identisk med Opløsningen af selve Hydratet. Naar jeg har fremstillet Opløsninger ved Opløsning af en afvejet Mængde Klorid i en bestemt Mængde Vand, har jeg altid benyttet analyserede Præparater og taget Hensyn til Sammensætningen. Det er først senere, at jeg har fundet, at naar man tørrer sit Salt over 80 % Svovlsyre, undgaar man denne Fraspaltning af Vand.

Til Fremstilling af det blaa Klorid forsøgte jeg først RECOURAS⁴⁾ Metode, som bestaar i at opvarme en Opløsning af grønt Kromiklorid i sin egen Vægt Vand i nogle Minutter til 80°, afkøle og derpaa fælde med Klorbrinte ved 0°. Men mit Udbytte var altid uforholdsmæssigt lille (ca. 20 %) og det blev ikke større, naar jeg, som WERNER og GUBSER⁵⁾ gør, kogte Opløsningen i en halv Time. Jeg søgte derfor en bedre Metode til at fremstille Kloridet. Det viste sig da, at man ved Fældning af en Opløsning af det violette Krominitrat med Klorbrinte med udmærket Udbytte kunde fremstille det blaa Kromiklorid. Følgende Fremgangsmaade viste sig at være den bedste.

¹⁾ WERNER og GUBSER l. c.

²⁾ PELIGOT: Ann. de ch. et de phys. (3) 12, 537 (1844).

³⁾ WEINLAND og KOCH: Zeitschr. f. anor. Chemie 39, 298 (1904).

⁴⁾ RECOURAS: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 34 (1887).

⁵⁾ GUBSER: Diss. Zürich S. 40 (1900).

Fremstilling af det blaa Kromiklorid.

40 gr. Krominitrat, $Cr(NO_3)_3, 9H_2O$ ¹⁾ opløstes i 40 gr. Vand, og der tilsattes 40 ccm. 38 % Saltsyre. Derpaa fældedes med Klorbrinte under god Afkøling med rindende Vand. Bundfaldet filtreredes fra paa Asbest, vadskedes med lidt rygende Saltsyre og opløstes derpaa i 50 ccm. Vand; der tilsattes 30 ccm. koncentreret Saltsyre og fældedes langsomt med Klorbrinte. Moderluden dekanteredes saa fuldstændig som muligt fra de udskilte smukke Krystaller (korte, tykke, skarpt begrænsede, tilspidsede Prismer). Krystallerne bragtes derpaa ved Hjælp af Acetone paa et Skivefilter (hærdet) og vadskedes syrefri med Acetone. Derpaa hensattes over Svovlsyre i Vakuum. Udbytte 24,5 gr. (teoretisk 26,7 gr.). Hvis Præparatet ikke skulde være salpetersyrefrit (Difenylaminprøve), hvad det oftest er, fælder man blot endnu en Gang med Klorbrinte.

Blaat Kromiklorid er saa uopløseligt i rygende Saltsyre ved almindelig Temperatur (14°), at man i et Reagensglas ikke kan se Farve paa den Vædske, hvoraf det er udfældet. Hvis man ikke venter for længe med at fælde og filtrere fra, og hvis det blaa Kromiklorid ikke i Førvejen indeholdt grønt Klorid, saa findes i Moderluden kun ca. 1 Mgr. $CrCl_3, 6H_2O$ i 1 ccm. Ja, naar man mætter med Klorbrinte ved 8°, opløses kun $\frac{1}{3}$ Mgr. pr. ccm. Denne Opløselighed er saa lille, at man faar en meget fintmærkende Prøve til at afgøre, om det blaa Kromiklorid er begyndt at omdannes til det grønne Klorid, ved at opløse det i lidt Vand, fælde med Klorbrinte, undersøge Filtratets Farve og om nødvendigt bestemme dets Kromikloridindhold.

Efter at jeg havde iagttaget det blaa Kromiklorids forbløffende lille Opløselighed i rygende Saltsyre, prøvede jeg, om det ikke skulde være muligt at fremstille dette Klorid med godt Udbytte af det grønne Klorid, idet man blot først kogte dette med en rigeligere Portion Vand. Derved forøges den absolute Mængde af blaat Kromiklorid i Opløsningen og næsten alt, hvad der dannes, maa man faa udfældet med Klorbrinte. Jeg fandt, som man kunde vente, dette bekræftet. Ved at koge 2,5 gr. grønt Kromiklorid med 30 ccm. Vand i 6 Minutter, afkøle og fælde med Klorbrinte, vadske med Acetone og tørre i Vakuum over Svovlsyre vandt jeg 1,8 gr. blaat Klorid. Det er imidlertid en Ubehagelighed ved denne Metode, at man skal bruge en uforholdsmæssig stor Mængde Klorbrinte til Fældningen. Naar ingen af de senere Fremstillere af det graablaa Klorid (WERNER og GUBSER, WEINLAND og KOCH) har prøvet at opløse det grønne Klorid i mere end sin lige Vægt Vand, ligger det sikkert i, at RECOURA meddeler, at man skal arbejde saaledes for at faa det største Udbytte. („Voici comment il faut opérer pour avoir le meilleur rendement“²⁾).

HIGLEY³⁾ har i 1904 meddelt en anden Fremstillingsmaade for blaagraat Kromi-

¹⁾ En Krombestemmelse i det Kahlbaums'ske Præparat gav 12,95 % Cr (ber. 13,03 % Cr). Efter Henstand i 4 Maaneder over konc. Svovlsyre fandtes 15,23 % Cr, svarende til Formlen $Cr(NO_3)_3, 6H_2O$ (ber. 15,06 % Cr). Ligesom de andre kendte violette Kromisalte indeholder Nitratet altsaa 6 fastbundne H_2O .

²⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 34 (1887).

³⁾ HIGLEY: J. Amer. Ch. Soc. 26, 613 (1904)

klorid. Han opløser Kromalun i fortyndet Saltsyre og fælder Opløsningen med Klorbrinte. Jeg havde udarbejdet min Metode, da jeg fik hans Arbejde at se. Begge Metoder er i Princippet det samme: de gaar ud paa at fremstille det blaagraa Klorid af et andet violet Kromisalt.

Da Kromikloriderne, navnlig det blaagraa, er meget henflydende, maa de opbevares omhyggeligt for ikke at suge Vand. Om Vinteren, naar Luften er meget tør i et varmt Værelse, kan det grønne Klorid dog holde sig. Jeg plejer at sætte Flaskerne, hvori Kloriderne opbevares, under en Klokke sammen med koncentreret Svovlsyre. Naar man blot sørger for, at det graablaa Kromiklorid er fuldstændig tørt, holder det sig godt. Men saasnt det har suget en Smule Vand til sig, begynder det at omdannes til grønt Klorid. Vandet udøver her en katalytisk Virkning, som maa forklares ved, at det graablaa Klorid opløses i Vandet, der omdannes og saa udskilles som grønt Klorid. Det er interessant at se, at rødt Tetraquodiammin-kromiklorid, der efter WERNER og KLIEN¹⁾ ved Opbevaring i lukket Kar gaar over til grønt Diaquodiamminkromiklorid i Løbet af nogle Maaneder, ogsaa holder sig bedre i Eksikkator over Svovlsyre. Forklaringen er vel den samme. Forholdet er et godt Eksempel paa, at Analogien mellem Kromiammoniakforbindelserne og Kromikloridhydraterne²⁾ ogsaa viser sig i Smaatingene.

¹⁾ WERNER og KLIEN: Ber. d. deut. chem. Gesell. **35**, 277 (1902).

²⁾ Se S. 6.

IV. Hydrolysen af det blaa Kromiklorid.

Naar man opløser det blaa Kromiklorid i Vand, faar man, som WEINLAND og KOCH¹⁾ gør opmærksom paa, en Opløsning, der reagerer surt. Følgelig maa Kloridet ved at opløses i Vand være bleven delvist hydrolyseret til Saltsyre og et basisk Stof. Den eneste Maaling af denne Spaltning, som hidtil har foreligget, skyldes WHITNEY²⁾. Han undersøgte, hvor hurtigt en Kromikloridopløsning, der var fremstillet af det blaa Sulfat og Baryumklorid, inverterede Rørsukker. For at kunne følge Processen med Polarimeter maatte han nøjes med at undersøge en ganske fortyndet Opløsning (ca. 0,0003 molær), da Farven ellers virkede forstyrrende, og for at faa Virkning i et rimeligt Tidsrum maatte han arbejde ved 100°. Han fandt, at under disse Omstændigheder var Saltet hydrolyseret efter Ligningen $CrCl_3 + H_2O = CrOCl + 2HCl$. Det er imidlertid slet ikke det blaa Kromiklorids Hydrolyse, som WHITNEY har undersøgt; thi saa fortyndede Opløsninger af blaat Kromiklorid gaar ved 100° hurtigt over til andre Former af Kromiklorid med kompleks basisk Karakter. Ved Afkøling faar man derfor ikke gendannet den samme Opløsning, som man havde før Opvarmningen.

Da det for Undersøgelsen af det grønne Klorids Omdannelse til det blaa Klorid viste sig af Betydning at kende Hydrolysegraden af Kromikloriderne, og da disse hydrolytiske Spaltninger desuden i sig selv frembyder en Del Interesse, har jeg udført en Række Bestemmelser af dem. Den Hydrolyse, som jeg har undersøgt, er den, der svarer til selve det blaa eller grønne Klorid, den, som indtræder øjeblikkeligt, og som fører til Produkter, der indeholder Hydroksylgruppen ionogent og ikke kompleks bunden. Forholdet svarer paa en vis Maade til, om man vilde undersøge Purpureokloridets Dissociation til Purpureoion og Klorion, som indtræder øjeblikkeligt, men ikke vilde undersøge Forholdene, som de efterhaanden bliver paa Grund af den langsomme Sønderdeling af Purpureoionen til Roseoion og Klorion. GOODWIN³⁾ har paapeget, at man ved Ferriklorid er nødt til at skelne mellem den Hydrolyse, som indtræder straks ved Fortyndingen af en stærk Opløsning, og den, som først foregaar ved Henstand af den fortyndede Opløsning.

Jeg har bestemt Hydrolysegraden i Opløsninger af det blaa Kromiklorid ad et Par forskellige Veje. Jeg har dels maalt Brintionmængden ved at bestemme Poten-

¹⁾ WEINLAND og KOCH: Zeitschr. f. anorg. Ch. **39**, 329 (1904).

²⁾ WHITNEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **20**, 58 (1896).

³⁾ GOODWIN: Zeitschr. f. phys. Ch. **21**, 9 (1896).

tialet, som en Brintelektrode viser i Opløsningen, og dels udregnet Hydrolysegraden af den abnormt stærke Forøgelse af den molekylære Ledningsevne, som Kromikloridets Opløsning viser, naar man fortynder den.

1. Den elektromotoriske Bestemmelse af det blaa Kromiklorids Hydrolyse.

Naar man stikker et Stykke platineret Platin ned i en fortyndet vandig Opløsning og mætter Platinsortet og Opløsningen med Brint, vil denne Elektrode vise en Spænding, som i Følge NERNSTS Teori for Opkomsten af den elektromotoriske Kraft afhænger paa bestemt Maade af Mængden af Brintionerne, og som følgelig kan benyttes til Bestemmelse af denne. Denne Metode er tidligere navnlig brugt ved Undersøgelser af fysiologiske Vædskers, som Blodets og Urinens, Surhedsgrad. I HAMBURGERS store Bog: Osmotischer Druck und Ionenlehre in den medicinischen Wissenschaften, Bind 2 findes en Række af Metodens Anvendelser beskrevet.

Min Forsøgsmetode var i sine Hovedtræk følgende. Jeg maalte min Brintelektrode med Kromisaltopløsningen mod en 0,1 normal Kalomelektrode og eliminerede det ubekendte Diffusionspotential paa Berøringsfladen mellem de to Elektrodeopløsninger ved at indskyde halvt mættede og mættede Kaliumkloridopløsninger og af de dermed fundne elektromotoriske Kræfter ekstrapolere til Værdien af den elektromotoriske Kraft, naar Diffusionspotentialt var ganske elimineret¹⁾. For at holde Fejlen paa mine Maalinger under en Millivolt arbejdede jeg saavidt muligt altid saaledes, at de enkelte Fejlkilder højst beløb sig til 0,1—0,2 Millivolt. Mine 0,1 normale Kalomelektroder fremstilledes efter Forskrifterne i OSTWALD og LUTHERS Hand- und Hilfsbuch; saavel de samtidigt som de til forskellige Tider fremstillede Elektroder viste sig altid ens paa 0,1—0,2 Millivolt nær. Mit Brintelektrodekar var af en lignende Form som det, WILSMORE²⁾ har beskrevet. Det var beregnet paa stadig Gennemledning af Brint. Fig. 1 viser Karrets Udseende. Gennem *a* ledes Brinten ind, der her vadskes med lidt af den Opløsning, som man vil undersøge; efter at have passeret Elektroden *b* forlader Brinten Apparatet gennem *c*, der virker som en Vandlaas. Gennem Røret *d* er Elektrodeopløsningen i Forbindelse med den mættede Kaliumkloridopløsning. Hanen *e* er under Maalingen stadig lukket. Naar Hanen ikke er fedtet, er der tilstrækkelig elektrisk Ledning alligevel. Det er nødvendigt, at Hanen ikke dypper ned i Thermostatvandet; thi ellers trænger denne daarligt ledende Vædske ind i Hanen og ødelægger Ledningsevnen.

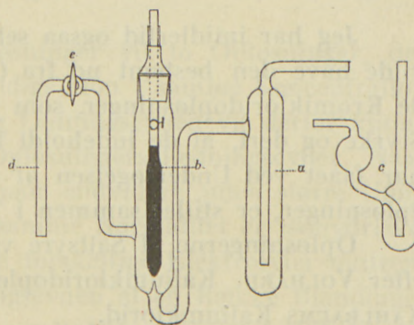


Fig. 1.

¹⁾ BJERRUM: Zeitschr. f. phys. Ch. 53, 428 (1905).

²⁾ WILSMORE: Zeitschr. f. phys. Ch. 35, 295 (1900).

Mine Platinelektroder var de af LUTHER foreslaaede Glaselektroder med indbrændt platineret Platinlag. Brint fremstillede elektrolytisk af Natronlud. Den blev vadsket flere Gange med Vand og gjort iltfri ved at ledes over noget ophedet Palladiumasbest. Forbindelsen mellem de to Elektroder, der skulde maales mod hinanden, iværksattes paa den Maade, at Karrenes Hævertrør dyppedes ned i hver sin Gren af et *U*-rør, der lige ragede op over Termostatvædsken og var fyldt med en stærk Kaliumkloridopløsning. Ved Potentialmaalingerne efter Kompensationsmetoden benyttede jeg en Maaletraad, der var indskudt i Række med en Modstandskasse og som Nulinstrument OSTWALDS lodrette Kapillarelektrometer med en tynd oval Kapillar (omtrent som i Thermometre inddelt i $0,1^\circ$). Den tynde Kapillar bevirkede, at et Udslag blev synligt for $0,0001$ — $0,0002$ Volt, men samtidig blev Kviksølvets Bevægelser i Kapillaren ogsaa meget langsommere. Da en Brintelektrodes Potential afhænger af Brintens Tryk, har jeg korrigeret Maalingerne til et Tryk paa 760^{mm} fugtig Brint.

Til Bestemmelse af Brintionkoncentrationen $[H^+]$ har man nu følgende Formel

$$\pi_0 \div \pi_1 = \frac{R \cdot T}{\varepsilon} \cdot \ln [H^+] = \frac{R \cdot T}{\varepsilon \cdot 0,4343} \cdot \lg [H^+].$$

Her er π_1 den maalte elektromotoriske Kraft, og π_0 er den elektromotoriske Kraft, som man skulde have, hvis Opløsningen var 1-normal med Hensyn til Brintioner, T er den absolute Temperatur, og R og ε er Konstanter

$$R = 0,08207 \quad \varepsilon = 96540^1)$$

$\frac{RT}{0,4343 \cdot \varepsilon}$ bliver ved 25° $0,0591$ og ved 0° $0,0541$.

Efter Maalinger, som WILSMORE²⁾ dels selv har udført dels har sammenstillet, beregnes

$$\pi_0 = 0,336 \quad \text{ved } 25^\circ.$$

Jeg har imidlertid ogsaa selv bestemt denne Størrelse, navnlig fordi jeg gærne vilde have den bestemt ud fra Opløsninger, der var saa vidt muligt analoge med de Kromikloridopløsninger, som jeg vilde undersøge, baade med Hensyn til Syrens Styrke og deri, at de indeholdt Klorider foruden Saltsyre. De Resultater, som jeg har faaet ved Undersøgelsen af forskellige Saltsyrer og af saltsure Kaliumkloridopløsninger, er stillet sammen i Tabel 1.

Opløsningerne af Saltsyre var fremstillede af almindelig ren Syre og titrerede efter VOLHARD. Kaliumkloridopløsningerne var tilberedte ved nøjagtig Afvejning af KAHLBAUMS Kaliumklorid.

De i Tabellens 5. Række angivne Brintionkoncentrationer er beregnede ved Hjælp af KOHLRAUSCHS³⁾ Ledningsevnebestemmelser ved 18° , omregnede til 25° ved DEGUISNES⁴⁾ Temperaturkoefficienter. Jeg har antaget, at lige koncentrerede (ækvi-

¹⁾ NERNST: Zeitschr. f. Elektrochemie 10, 630 (1904).

²⁾ WILSMORE l. c.

³⁾ KOHLRAUSCH: Lehrbuch. der prakt. Physik (1901).

⁴⁾ DEGUISNE: Inaug. diss. Strassburg, (1895). Ref. i KOHLRAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte (1898).

Tabel 1.

Elementer: H_2 Saltsyre stærk KCl -Opl. 0,1 normal KCl -Opl. $HgCl$ Hg						
Ved 25° og 760mm					0° og 760mm	
1. Brintelektrodens Opløsning:						
0,1 $n HCl$	0,01 $n HCl$	0,03 $n HCl$	0,003 $n HCl$	0,0003 $n HCl$	0,01 $n HCl$	0,01 $n HCl$
	0,09 $n KCl$		0,027 $n HCl$	0,0297 $n KCl$		0,09 $n KCl$
2. Potential, maalt med halvt mættet Kaliumkloridopl.						
0,4059	0,4597	0,4333	0,4884	0,5471	0,4602	0,4485
3. Potential, maalt med mættet Kaliumkloridopløsning.						
0,4012	0,4588	0,4305	0,4881	0,5465	0,4582	0,4478
4. Potentialiets ekstrapolerede Værdi, π_1 :						
0,3965	0,4579	0,4277	0,4878	0,5459	0,4562	0,4471
5. Brintionkoncentrationen $[H^+]$:						
0,0911	0,00911	0,0283	0,00283	0,000283	0,00960	0,00911
6. $0,0591 \cdot \lg [H^+]$:						$0,0541 \cdot \lg [H^+]$:
-0,0615	-0,1206	-0,0915	-0,1506	-0,2098	-0,1193	-0,1105
7. π_0 :						
0,3348	0,3373	0,3362	0,3372	0,3361	0,3369	0,3366
8. Brintionkoncentration, beregnet, hvis man sætter $\pi_0 = 0,3367$:						
0,0973	0,00889	0,0288	0,00277	0,000289	0,00951	

molekylære) Opløsninger af Kaliumklorid og Saltsyre ved at blandes sammen ikke forandrer deres Dissociationsgrad. Dette er i Følge ARRHENIUS'¹⁾ Undersøgelser rigtigt. Da jeg i det følgende ofte vil komme til at benytte denne Regel, vil jeg her omtale, hvorpaa den støtter sig.

Efter ARRHENIUS' Teori om isohydriske Opløsninger vil to Opløsninger, der indeholder den for de to Opløsninger fælles (engyldige) Ion i samme Koncentration ikke forandre Dissociationsgrad ved at blandes, og Ledningsevnen vil derfor kunne beregnes efter Blandingsreglen af de oprindelige Opløsningers Ledningsevner. Naar man har med stærke Elektrolyter at gøre, kan man endvidere uden større Unøjagtighed antage, at fortyndede Opløsninger med samme Normalitet er isohydriske. Thi dels er Dissociationsgraden stor, og dels er de forskellige Elektrolyter omtrent ens dissocierede. ARRHENIUS har undersøgt Ledningsevnen af en Række Blandinger af KCl og NH_4Cl , af KNO_3 og $KClO_3$ og af KNO_3 og $NaNO_3$ og i intet Tilfælde (af ialt 23) funden større Afvigelse end 0,33 % fra den efter ovenstaaende Regel beregnede Ledningsevne. ARRHENIUS skriver, at man kan sige, at Iagttagelse og Regning stemmer fuldkommen overens indenfor Forsøgsfejlene.

STIEGLITZ og DERBY²⁾ har udført en lignende Række Maalinger med $\frac{1}{32} n HCl$ og $\frac{1}{32} n KCl$. De finder, at Ledningsevnen af Blandingerne gennemgaaende er ca. 1 %

¹⁾ ARRHENIUS: Zeitschr. f. phys. Ch. **31**, 204 (1899).

²⁾ STIEGLITZ og DERBY: Amer. Chem. Journ. **31**, 449 (1904).

lavere end den skulde være, naar man antager, at Opløsningerne er isohydriske og ikke forandrer deres Ledningsevner ved at blandes. Maaske skyldes en Del af Afvigelsen, at Kaliumkloridopløsningen har indeholdt Urenheder, der formindsker Syrens Ledningsevne. Det er bekendt, at stærkt fortyndede Syreopløsninger viser for lille molekylær Ledningsevne, hvis Vandet, hvoraf de fremstilles, ikke er særlig rent.

Da JONES og DOUGLAS¹⁾ har fundet, at Elektrolyters, specielt ogsaa Saltsyres og Kaliumklorids, Dissociationsgrad ikke forandres videre med Temperaturen, har jeg benyttet Værdien af Brintionkoncentrationen ved 25° ogsaa til Forsøget ved 0°. I 7. Række i Tabel 1 staar de Værdier, som er funden for Konstanten π_0 (Potentialet ved 1-*n* Brintionkoncentration). Med Udeladelse af den første Værdi, der ikke er saa paalidelig som de andre (bemærk Forskellen mellem Maalingerne med mættet og halvt mættet Kaliumkloridopløsning indskudt) faas Middelværdien

$$\pi_0 = 0,3367 \text{ ved } 25^\circ.$$

Ved 0° faas:

$$\pi_0 = 0,3366.$$

Disse Værdier er benyttede til Beregning af Maalingerne med Kromisaltene.

I 8. Række er opført de Værdier, som man faar for Brintionkoncentrationen, naar man beregner den af Maalingerne og sætter $\pi_0 = 0,3367$. Man kan ved at sammenligne disse Værdier med Værdierne i 5. Række, der er Brintionkoncentrationerne, som de beregnes af Opløsningens Sammensætning, faa et Blik over Metodens Nøjagtighed. Som man kan se, beløber Fejlen sig overalt til nogle faa Procent. Jeg vil erindre om, at en Fejl paa 1 Millivolt i Potentialbestemmelsen giver en Fejl paa ca. 4% i Brintionkoncentrationen.

Tabel 2.

Det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved 25°.

1. Kromikloridopløsningens molekylære Koncentration (<i>m</i>):					
	0,1035	0,1013	0,0426	0,0217	0,0092
					0,0079
2. Potential, maalt med halvt mættet <i>KCl</i> -Opl. indskudt:					
	0,4855	0,4873	0,4989	0,5082	
					0,5169
3. Potential, maalt med mættet <i>KCl</i> -Opl. indskudt:					
	0,4875	0,4882	0,4993	0,5081	0,5160
					0,5172
4. Potentialets ekstrapolerede Værdi (π_1):					
	0,4895	0,4891	0,4997	0,5080	
					0,5175
5. Deraf beregnet Brintionkoncentration ($[H^+]$):					
	0,00260	0,00264	0,00175	0,00125	0,00092
					0,00087
6. Koncentrationen af fri Saltsyre ($s = [H^+] + [HCl]$):					
	0,00296	0,00301	0,00193	0,00134	0,00097
					0,00091
7. Hydrolysekonstant $\times 10^{+4}$ ($K_{25} \cdot 10^{+4}$):					
	0,87	0,92	0,91	0,88	1,14
					1,18

$$K_{25} = 0,98 \times 10^{-4}.$$

¹⁾ JONES og DOUGLAS: Amer. Chem. Journ. **26**, 428 (1901).

Tabel 3.

Det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved 0°.

1. Kromikloridopløsningens molekulære Koncentration (m):						
0,144	0,0767	0,047	0,0345	0,032	0,0173	0,0092
2. Potential maalt med halvt mættet KCl -Opl. indskudt:						
0,4824	0,4914					
3. Potential maalt med mættet KCl -Opl. indskudt:						
0,4852	0,4922	0,5011	0,5064	0,5053	0,5126	0,5203
4. Potentialets ekstrapolerede Værdi (π_1):						
0,4880	0,4930					
5. Deraf beregnet Brintionkoncentration $[H^+]$:						
0,00159	0,00129	0,00091	0,00073	0,00076	0,00056	0,00040
6. Koncentration af fri Saltsyre ($s = \frac{1}{2}[H^+] + [HCl]$):						
0,00185	0,00145	0,00100	0,00080	0,00083	0,00060	0,00042
7. Hydrolysekonstant $\times 10^4$ ($K_0 \times 10^4$):						
0,24	0,28	0,22	0,19	0,22	0,22	0,20

$$K_0 = 0,22 \times 10^{-4}.$$

Til disse Tabeller er følgende at bemærke. Kromikloridopløsningens Styrke fandtes ved Titring af Kløret efter VOLHARD. De fortyndede Opløsninger fremstilledes af de stærkere ved Fortynding i selve Brintelektroden og er hver for sig analyserede. Det Præparat blaat Kromiklorid, som blev benyttet til disse Undersøgelser, havde ved en Analyse givet følgende Resultat:

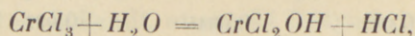
0,5233 gr. gav 0,1490 gr. Cr_2O_3 og 0,8425 $AgCl$
 svarende til 19,50% Cr og 39,81% Cl
 Beregnet efter $CrCl_3, 6H_2O$ 19,55 — - 39,90 —

Hvad enten man maaler saa hurtigt som muligt eller venter et Par Timer med Aflæsningen af Potentialet, faar man samme Værdi. Man maaler derfor ved disse Forsøg virkelig den Hydrolyse, der indtræder, idet Kromikloridet opløses.

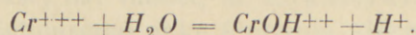
For en Del af Forsøgene er Maalingen af Kædens elektromotoriske Kraft kun foretaget med mættet Kaliumkloridopløsning indskudt, og den Værdi, som derved er fundet, er umiddelbart bleven benyttet. Dette er gjort, naar man af de i Nærheden liggende Forsøg kan slutte, at mættet og halvt mættet Kaliumkloridopløsning vilde have givet saa nær de samme Værdier, at Differensen mellem de fundne Værdier mere vilde have beroet paa tilfældige Fejl end paa den Forskel, som virkelig maatte forefindes.

Den i 6. Række angivne Koncentration af fri Saltsyre — Summen af Brintionkoncentration og Koncentrationen af udissocieret Saltsyre — er beregnet under den Antagelse, at Saltsyrens Dissociationsgrad i Opløsningen er den samme som i en

Saltsyreopløsning med samme Klorindhold. Jvf. S. 15. I 8. Række anføres de fundne Hydrolysekonstanter. Til Grund for Beregningen af Hydrolysekonstanterne er lagt den Antagelse, at Hydrolysen finder Sted efter Ligningen:



eller rettere efter Ionligningen:



Naar man ved Formlen i Klammer betegner vedkommende Stofs molære Koncentration, har man da til Beregning af K :

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CrOH}^{++}]}{[\text{Cr}^{+++}]}.$$

Ved Beregningen af K har jeg imidlertid i Steden for med disse Ionkoncentrationer, som ikke kendes nøjagtigt, regnet med Summen af Ionkoncentrationen og Koncentrationen af det tilsvarende Klorid. Paa Grund af Overensstemmelsen, som stærke Elektrolyter plejer at vise i Dissociationsgrad (et Spørgsmaal, som jeg senere i Afhandlingen vil komme nærmere ind paa, specielt for Kromikloridets Vedkommende), vil dette være en god Tilnærmelse. I Tælleren er der nok to Faktorer, som derved bliver større, men til Gengæld vokser den ene, som findes i Nævneren, mere end de to i Tælleren, da Dissociationsgraden for Elektrolyter af Typen AB_3 er mindre end for Elektrolyter af Typerne AB_2 og AB . Formlen til Beregning af Hydrolysekonstanten K bliver da simpelt hen, naar m betegner Kromikloridopløsningens molære Koncentration, og s er den elektromotorisk fundne Koncentration af fri Saltsyre

$$K = \frac{s^3}{m \div s}.$$

Efter denne Formel er Tabellernes K -Værdier beregnede.

2. Hydrolysens Art.

Som det ses af Tabellerne, har Værdierne for K ingen udpræget Gang, men viser sig saa konstante, som man kunde vente det i Betragtning af Metodens Fejlkilder. (Man maa erindre, at en Fejl i Bestemmelsen af Brintionmængden giver Anledning til en mere end dobbelt saa stor procentisk Fejl i K .) Hvis Hydrolysen forløb efter $\text{CrCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CrCl}(\text{OH})_2 + 2\text{HCl}$, saa skulde $K = \frac{s^3}{m \div s}$ være konstant. Og efter Ligningen $\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ skulde $K = \frac{s^4}{m \div s}$ være konstant. Disse Størrelser varierer imidlertid resp. i Forholdene 1—3 og 1—9. Dette viser, at Hydrolysen virkelig forløber paa den antagne Maade, at der dannes en Ion, som indeholder en Hydroksylgruppe, CrOH^{++} . At antage, at Hydrolysen foregaar efter Ligningen $\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$, og derpaa benytte Formlen

$$\frac{\text{Syre} \cdot \text{Base}}{\text{Salt}} = \text{Hydr. Konst.},$$

idet man regner med Ækvivalentkoncentrationer ($n = 3m$), vil føre til Formlen

$$\frac{s^2}{3m \div s}$$

Denne Fremgangsmaade, som f. Eks. LEY¹⁾ benytter til Aluminiumklorid, maa absolut forkastes. LEY gør iøvrigt ogsaa selv opmærksom paa, at denne Beregningsmaade er utilfredsstillende. Det er den hyppige, men ofte ikke heldige Brug af Ækvivalentkoncentrationer i Steden for molære Koncentrationer, der fører til denne Beregning, som ikke er i Overensstemmelse med Massevirkningsloven.

Jeg har ogsaa paa anden Maade gjort det sandsynligt, at Hydrolysen forløber efter Ligningen $\text{CrCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrCl}_2\text{OH} + \text{HCl}$.

WHITNEY²⁾ har tidligere paa OSTWALDS Raad benyttet følgende Fremgangsmaade til at undersøge Mængden af fri Syre i en Kromisulfatopløsning, som har været ophedet til Kogning. Han satte til Opløsningen Natron i smaa Portioner og maalte Ledningsevnen efter hver Tilsætning. Saalænge der var fri Syre til Stede, maatte Ledningsevnen formindskes ved Tilsætning af Natron, da den godt ledende Brintion saa blev erstattet med Natriumionen, der ledede langt slettere. KÜSTER og GRÜTERS³⁾ har senere udarbejdet denne Metode til en Indikator metode ved Titringen af Syrer og Baser, der i Nøjagtighed skal overgaa Brugen af Farvestofindikatorer. Jeg har benyttet en lignende eksperimentel Metode til Løsning af det foreliggende Spørgsmaal, men har anvendt de vundne Tal paa en ganske anden Maade end WHITNEY og KÜSTER.

Til en fortyndet blaa violet Opløsning af Kromklorid satte jeg en stærk Natronopløsning i smaa Portioner og maalte Ledningsevnen for hver Tilsætning. Tabel 4 og Figur 2 angiver den fundne Afhængighed mellem den tilsatte Natronmængde og Ledningsevnen.

Tabel 4.

Det blaa Kromklorids Ledningsevne ved Natrontilsætning.

b	z	b	z
0	0,03718	1,39	0,03308
0,129	3540	1,67	3318
0,278	3446	1,95	3328
0,417	3395	2,22	3328
0,556	3363	2,50	3340
0,695	3339	2,78	3354
0,834	3320	2,92	3360
0,973	3310	3,06	3418
1,112	3300	3,20	3620
1,251	3304	3,34	3838

¹⁾ LEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 222 (1899).

²⁾ WHITNEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **20**, 44 (1896).

³⁾ KÜSTER og GRÜTERS: Zeitschr. f. anor. Ch. **35**, 454 (1903).

b betegner den tilsatte Natronmængde angivet i Molekyler pr. Molekyle Kromiklorid, og x er Ledningsevnen af Opløsningen i reciproke Ohm. Forsøget udførtes ved 25° paa en blaaviolet Opløsning af Kromiklorid, der var fremstillet ved Henstand af grønt Kromiklorid i fortyndet Opløsning. En saadan Opløsning er efter RECOURAS, WERNERS og mine egne Maalinger i hvert Fald meget nær ved at være identisk med en Opløsning af blaat Kromiklorid (se VI, 6). Opløsningen var 0,01096 molær, og til 46 ccm. af den sattes Portioner paa 0,2, henholdsvis 0,4 ccm. af en 0,343 normal Natronlud. Hele Forsøget udførtes i Løbet af en Time. Det er af Betydning at udføre det hurtigt. Thi ved Henstand af Kromikloridopløsninger, hvortil der er sat Natron, dannes langsomt Forbindelser med kompleks basisk Karakter. Dette viser sig ved, at Opløsningen efter Tilsætning af Saltsyre ikke længere giver en blaaviolet Opløsning, men antager en mere grønlig Farve. Samtidig stiger ogsaa

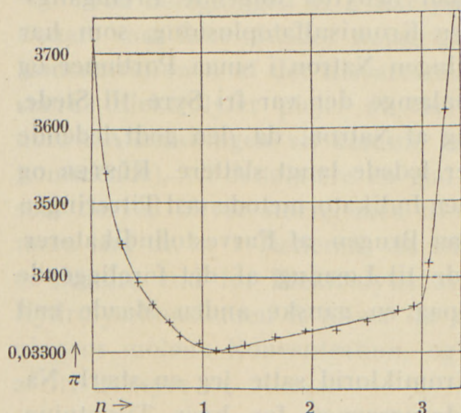
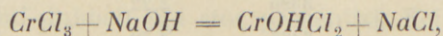


Fig. 2. Det blaa Kromiklorids Ledningsevne ved Natriumhydroksydtilsætning.

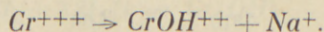
Opløsningens Ledningsevne. I Løbet af en Time indtræder dog disse Fænomenener i en Opløsning, hvortil der er sat et Molekyle Natriumhydroksyd, i saa ringe Grad, at det næppe er synligt. Ledningsevnen af en 0,01 molær Opløsning af Kromiklorid i 0,01 normal Natron forøges i en Time ved 25° med $1/250$. De vundne Resultater er derfor ikke forvanskede af denne Forandring.

Kurven over Forsøgsresultaterne, som fremstilles i Fig. 2, bestaar øjensynlig af tre Grene; den besidder Knæpunkter efter Tilsætningen af et og efter Tilsætningen af tre Molekyler Natriumhydroksyd, hvilket viser, at paa disse Punkter begynder nye Processer at indtræde. Disse Punkter kan iøvrigt ikke alene iagttages gennem Ledningsevnebestemmelser. Ved Tilsætning af Natron ser man, at Vædsken bliver grøn, men holder sig klar, saalænge man ikke har tilsat et Molekyle Natriumhydroksyd. Men saasnart man har tilsat mere end et Molekyle Natriumhydroksyd, fremkommer der et graagrønt Bundfald, der holder sig fint fordelt i Vædsken. Det samler sig først (i Løbet af et Minut), saasnart der er tilsat mere end tre Ækvivalenter Natron.

Den første Gren af Kurven maa antages at svare til Processen:



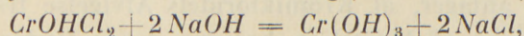
ved hvilken Opløsningen gaar over fra at indeholde CrCl_3 til at indeholde $\text{CrCl}_2\text{OH} + \text{NaCl}$. Udtrykt i Ionsprog:



Denne Gren af Kurven viser aftagende Ledningsevne, hvilket stemmer med, at den violette Kromikloridopløsning er betydeligt hydrolyseret; thi alene Ombytningen af Ionen Cr^{+++} med Ionerne $\text{CrOH}^{++} + \text{Na}^+$ vil næppe kunne give nogen Formindskelse af Ledningsevnen, selv om Vædsken samtidig fortyndes lidt ved Natrontilsæt-

ningen. Men ved i Opløsningen at formindske de godt ledende Brintioners Mængde kommer Natrontilsætningen til at udøve en betydelig formindskende Virkning paa Ledningsevnen. Den første Natrontilsætning kommer til at udøve en betydelig større Virkning end de senere, da den formindsker Brintionmængden stærkest. Derved forklares Kurvens Krumning mod Abscisseaksen. Hvis Kromikloridet ikke var videre hydrolyseret, maatte man vente en ret, nogenlunde vandret Linie, da Mængden af det basiske Klorid $Cr(OH)Cl_2$ og Natriumklorid maatte vokse proportionalt med Natrontilsætningen og saavel disse Saltes som det blaa Kromiklorids Dissociationsgrad ikke forandres under Forsøget, eftersom Klorionkoncentrationen stadig er den samme.

En saadan ret Linie finder man i Kurvens andet Stykke mellem et og tre Molekyler Natriumhydroksyd. Man maa derfor antage, at Processen, der forløber paa dette Stykke, er



og at det basiske Klorid ikke er hydrolyseret i nogen videre høj Grad til $Cr(OH)_2Cl + HCl$, i 0,01 molær Opløsning. Der skulde herefter ikke dannes et basisk Klorid $Cr(OH)_2Cl$, hverken et opløseligt eller uopløseligt, men Kromihydroksydet skulde straks begynde at udfældes. Dette kunde direkte verificeres, hvis man kunde filtrere det dannede Bundfald fra og undersøge, om det virkelig er Kromihydroksyd, og om der er fældet saa meget, som ovenstaaende Ligning forlanger. Men det har desværre ikke været mig muligt at filtrere det Bundfald fra, som faas med mindre end tre Ækvivalenter Natron. Det løb gennem de tætteste Filtre.

Efter at tre Molekyler Natriumhydroksyd er tilsat, faas et skarpt Knæk i Kurven, som hidrører fra, at de nu tilsatte Hydroksylationer forbliver i Opløsningen og forøger Ledningsevnen. At dette Punkt maatte være skarpt, kunde man have sluttet af, at man udmærket godt kan titrere Saltsyren i Kromiklorid med Natriumhydroksyd, naar man bruger Fenolftalein som Indikator (RECOURA).

Altsaa ogsaa det blaa Kromiklorids Forhold ved Natrontilsætning tyder paa, at dets Hydrolyse foregaar efter Ligningen $CrCl_3 + H_2O = CrCl_2OH + HCl$.

At Ferrikloridets Hydrolyse foregaar efter et lignende Skema $FeCl_3 + H_2O = FeCl_2OH + HCl$, har GOODWIN¹⁾ gjort sandsynligt, idet han har fundet, at med stigende Fortynding nærmer Hydrolysen sig mere og mere til at have frigjort $\frac{1}{3}$ af al Saltsyren i Ferrikloridet. Men GOODWINS Metode til Hydrolysebestemmelsen maa være unøjagtig. Naar man af hans Hydrolysegrader (α i Tabel 10) beregner en Hydrolysekonstant (K), faas nemlig Værdier, der varierer meget stærkt med den molære Koncentration (m).

m	α	K
0,0250	0,11	$3,3 \cdot 10^{-4}$
0,0100	0,37	21,8
0,0050	0,53	30
0,0025	0,67	34
0,0010	0,84	43
0,0005	0,91	$46 \cdot 10^{-4}$

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch. 21, 1 (1896).

3. Bestemmelsen af det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved Ledningsevneundersøgelse.

Den anden Metode, som jeg har benyttet til at maale Kromikloridets Hydrolyse, beror paa følgende Forhold. Som bekendt vokser Ækvivalentledningsevnen af Salte med Fortyndingen mod en Grænseværdi.

OSTWALD¹⁾ har nu fundet, at for en Række Salte gælder den Regel, at Afstanden fra denne Grænseværdi ved en bestemt Ækvivalentkoncentration kun afhænger af Valensen af Saltets Ioner. Afstanden er omtrent proportional med Produktet af Ionernes Valenser. WALDEN²⁾ og BREDIG³⁾ har senere givet denne Regel et meget betydeligt eksperimentelt Grundlag og vist, at den gælder for overmaade mange Salte. Den blaaviolette Kromikloridopløsning følger imidlertid ikke denne Regel. Hvis man nu antager, at Kromikloridets Afvigelse fra denne Lov skyldes dets Hydrolyse, kan man af Afgigelsen beregne denne Hydrolyse. LEY⁴⁾ har tidligere benyttet saadanne Afgigelser til Bestemmelse af Metalsaltes Hydrolyse, dog paa en ret ufuldkommen Maade. STIEGLITZ og UPSON⁵⁾ har beregnet Hydrolysen af Fenyluretanernes Klorider efter en nøjagtigere Metode, der nærmer sig til den, som jeg har anvendt, men Forholdene var ved disse Salte simple end ved Kromiklorid, da deres Baser var engyldige.

De Bestemmelser af det blaagraa Kromiklorids Ledningsevne, som hidtil har foreligget⁶⁾, udmærker sig ikke ved nogen videre Nøjagtighed. Parallelforsøgene viser indbyrdes Afgigelser paa indtil 3 0/0, og naar man indtegner Værdierne for forskellige Koncentrationer paa Millimeterpapir, faas ikke et jævnt Kurveforløb. Jeg har derfor paany bestemt det blaa Kromiklorids Ledningsevne. Hertil benyttede jeg samme Præparat, som anvendtes til de elektromotoriske Maalinger. Resultaterne af to Forsøgsrækker er angivet i Tabel 5.

Tabel 5.

Det blaa Kromiklorids molære Ledningsevne ved 25°.
(i reciproke Ohm).

m	λ_1	m	λ_2
0,0400	290,1	0,03118	295,2
0,0020	418,7	0,01559	324,6
0,0008	469,5	779	353,1
		390	384,6
		195	420,5
		97	457,7

¹⁾ OSTWALD: Zeitschr. f. phys. Ch. **1**, 105 (1887).

²⁾ WALDEN: Zeitschr. f. phys. Ch. **1**, 529 (1887).

³⁾ BREDIG: Zeitschr. f. phys. Ch. **13**, 191 (1894).

⁴⁾ LEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 232 (1899).

⁵⁾ STIEGLITZ og UPSON: Amer. Chem. Journ. **31**, 467 (1904).

⁶⁾ GUBSER: Inaug. diss. Zürich (1900).

I Tabel 6 findes angivet de Tal, jeg har benyttet ved Beregningen af Hydrolysen, og de vundne Resultater.

Tabel 6.

Beregning af det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved 25° af Ledningsevneens Tilvækst ved Fortynding.

m	λ	Δ	$\lambda + \Delta$	c	$\lambda(HCl) \div \frac{1}{3} \lambda'(CrCl_3)$	$a(x=22)$	$K(x=22)$	$K(x=24,5)$
0,01559	324,6	130	454,6	x	293 + $\frac{x}{3}$	0,073	$0,89 \cdot 10^{-4}$	
779	353,1	108	461,1	$x + 6,5$	292 + $\frac{x}{3}$	0,095	0,77	$0,92 \cdot 10^{-4}$
390	384,6	87	471,6	$x + 17,0$	289 + $\frac{x}{3}$	0,131	0,77	0,88
195	420,5	64	484,5	$x + 29,9$	284 + $\frac{x}{3}$	0,178	0,75	0,83
97	457,7	48	505,7	$x + 51,1$	282 + $\frac{x}{3}$	0,253	0,83	0,89
0,00080	469,5	43	512,5	$x + 57,9$	281 + $\frac{x}{3}$	0,277	0,85	0,91
							0,81	0,89

m er Kromikloridopløsningens molære Koncentration, λ er den molære Ledningsevne, Δ er den Afstand fra den molære Ledningsevnes Grænseværdi, som Kromikloridet burde have i Følge BREDIGS¹⁾ Tabel over Værdien af denne Størrelse. Denne BREDIGS Tabel er beregnet af alle de af ham selv og andre undersøgte Salte. Omregnet til reciproke Ohm og til molære Koncentrationer og Ledningsevner antager den Del af den, som her skal bruges, følgende Form.

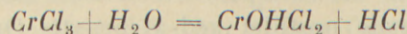
Tabel 7.

Værdien af Δ for tregyldige Elektrolyter (AB_3) ved 25°.

m	0,01042	0,00521	0,002605	0,001302	0,000651	0,000326
Δ	118	95,7	73,4	54,2	39,3	25,5

For andre Værdier af m er Δ beregnet ved grafisk Interpolation.

Paa Grund af Hydrolysen er $\lambda + \Delta$ voksende med Fortyndingen i Steden for at være konstant. Jeg kalder nu den Forøgelse af $\lambda + \Delta$ for $m = 0,01559$, som skyldes Hydrolysen, for x , og faar da som Forøgelse paa Grund af Hydrolyse for de andre Koncentrationer de under c angivne Størrelser. Naar man dividerer c med den Forøgelse, som man vilde faa, hvis Hydrolysen var fuldstændig, maa man have Hydrolysegraden (a). Ved fuldstændig Hydrolyse efter Ligningen



vilde man faa den molære Ledningsevne forøget med Saltsyrens molære Ledningsevne ved samme Klorkoncentration ($3m$) og formindsket med Forskellen mellem Ledningsevnen af uhydrolyseret Kromiklorid, $\lambda'(CrCl_3) = \lambda \div c$, og Ledningsevnen af $CrOHCl_2$, hvilken Forskel med Tilnærmelse kan sættes lig en Tredjedel af det uhydrolyserede Kromiklorids Ledningsevne, altsaa $\frac{1}{3}(\lambda \div c)^2$). Under Betegnelsen

¹⁾ l. c.

²⁾ Denne Værdi er dog rimeligvis for lille. Af Angivelserne i Tabel 4 faas Ledningsevnen af en Blanding af $CrCl_2OH$ og $NaCl$ at være 311. Heraf beregnes $\lambda(CrCl_2OH) = 197$. Alt ved 25° og 0,032 n Klorkoncentration. Under saadanne Omstændigheder er $\lambda'(CrCl_3) = \lambda \div c = 314$. $\lambda'(CrCl_3) \div \lambda(CrCl_2OH)$ er altsaa 117, medens $\frac{1}{3} \lambda'(CrCl_3)$ kun er 105. Hvis man regnede med den større Værdi, vilde K blive større og nærme sig endnu mere til den elektromotorisk fundne Værdi.

$\lambda(HCl) \div \frac{1}{3} \lambda'(CrCl_3)$ er angivet den Forøgelse i Ledningsevnen, som vilde indtræde, hvis Hydrolysen var fuldstændig. Til Bestemmelse af Saltsyrens Ledningsevne er benyttet KOHLRAUSCH's Tal for 18° og DĒGUISES Temperaturkoefficienter¹⁾. Man kan nu beregne Hydrolysegraden (α) og Hydrolysekonstanten K

$$\alpha = \frac{c}{\lambda(HCl) \div \frac{1}{3} \lambda'(CrCl_3)} \text{ og } K = \frac{\alpha^2}{1 \div \alpha} \cdot m$$

blot Værdien af x er bekendt. Ved Tilnærmelsesregning er derpaa fundet den Værdi af x , som giver Hydrolysekonstanten samme Middelværdi, hvad enten man benytter de to stærkeste eller de to svageste Opløsninger til dens Bestemmelse. Denne Værdi er $x = 22$. Under Angivelsen $K(x = 22)$ findes de for dette x beregnede Hydrolysekonstanter.

$$\text{Gennemsnitlig faas } K_{25} = 0,81 \cdot 10^{-4}.$$

Hvis man gennemførte samme Beregning uden at benytte den mest koncentrerede Opløsning, hvor Δ er usikker, faas $x = 24,5$ og gennemsnitlig $K = 0,89 \cdot 10^{-4}$.

Paa lignende Maade har jeg beregnet Krominitratets Hydrolyse ved 19,8° af en Række Ledningsevnebestemmelser af Krominitrat, som jeg af andre Grunde havde udført. I Tabel 8 er de benyttede Tal og Resultaterne anført.

Tabel 8.

Beregning af Krominitratets Hydrolyse ved 19,8° af Ledningsevnen
Tilvækst ved Fortyndingen.

m	λ	Δ	$\lambda + \Delta$	c	$\lambda(HNO_3) \div \frac{1}{3} \lambda'Cr(NO_3)_3$	$\alpha(x=14)$	$K(x=14)$
0,02	265,7	123	388,7	x	$278 + x/3$	0,050	$0,52 \cdot 10^{-4}$
0,01	290,1	105	395,1	$x + 6,4$	$278 + x/3$	0,072	0,56
0,005	316,0	84	400,0	$x + 11,3$	$275 + x/3$	0,090	0,45
0,0025	345,2	69	414,2	$x + 25,5$	$273 + x/3$	0,142	0,49
0,00125	374,8	51	425,8	$x + 37,1$	$270 + x/3$	0,186	0,53
0,000625	406,5	39	445,5	$x + 56,8$	$268 + x/3$	0,260	0,57
							$0,54 \cdot 10^{-4}$

Δ for 19,8° er beregnet ved Interpolation mellem BREDIGS Tabel for 25° og en Tabel for 18°, som jeg havde opstillet ved at benytte Opgivelserne i KOHLRAUSCH og HOLBORNS Leitvermögen der Elektrolyte.

Tabel 9.

Værdien af Δ for tregyldige Elektrolyter (AB_3) ved 19,8°.

m	0,01667	0,01	0,00667	0,00333	0,00167	0,000667	0,000333
Δ	120	105	93	75	57	39	27

For andre Værdier af m er Δ beregnet ved grafisk Interpolation.

Paa Grund af at Saltsyre og Salpetersyre begge er stærke Syrer og omtrent lige stærke, maa de blaaviolette Opløsninger af Kromiklorid og Krominitrat være lige

¹⁾ KOHLRAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig (1898).

stærkt hydrolyserede, naturligvis forudsat, at de virkelig indeholder samme Base. Man kan altsaa antage, at det blaa Kromiklorids Hydrolysekonstant ved $19,8^\circ$ ogsaa er $0,54 \cdot 10^{-4}$, saaledes som det er fundet for Nitratet.

De to Metoder til Bestemmelse af Kromikloridets Hydrolyse har givet følgende Resultater.

Tabel 10.

Det blaa Kromiklorids Hydrolysekonstant.

	0°	$19,8^\circ$	25°
Ved elektromotorisk Kraft:	$0,22 \cdot 10^{-4}$		$0,98 \cdot 10^{-4}$
Ved elektrisk Ledningsevne:		$0,54 \cdot 10^{-4}$	$0,81 (0,89) \cdot 10^{-4}$

Resultaterne vundne ved de to Metoder stemmer nogenlunde overens, navnlig i Betragtning af Variationen af de Værdier, hvoraf de anførte er Middelværdier. Jeg vil endvidere bemærke, at jeg betragter de Værdier, der er vundne ad elektromotorisk Vej, som de paalideligste.

4. Bemærkning om Betydningen af den Ostwald-Waldenske Regel.

Den fundne Overensstemmelse mellem de ad forskellig Vej bestemte K -Værdier er ikke blot en Bekræftelse paa den ad elektromotorisk Vej fundne K -Værdi, men den er fuldt saa meget et nyt Bevis paa, at Afbigelser, der findes fra den OSTWALD-WALDEN'ske Regel — hvorefter alle ensbyggede Elektrolyter har molære Ledningsevner, der vokser ligemeget med Fortyndingen — ikke er reelle, men skyldes Komplikationer, der ikke berører Regelens Almengyldighed. Af andre Komplikationer foruden Hydrolyse ligger det for en, der har beskæftiget sig med Kromiklorider, nær at tænke paa, at der kan finde Overgange Sted af lignende Art som Overgangen fra blaat til grønt Kromiklorid. Hvis Ligevægtstilstanden mellem disse Stoffer indtraadte øjeblikkeligt, vilde man i stærkere Opløsninger af blaat Kromiklorid finde mindre Ledningsevne, end man nu finder. Saadanne Processer analoge med Overgangen af blaat Kromiklorid til grønt, men blot momentant forløbende, foregaar utvivlsomt i mange Salt-Opløsninger f. Eks. i Kupriklorid og Kupribromidopløsninger og hos de tilsvarende Koboltosalte. Man har i disse Opløsninger hidtil særlig lagt Vægt paa at vise, at der eksisterer komplekse Anioner som $CoCl_3^-$ eller $CoCl_4^{2-}$; men hvis saadanne Ioner eksisterer i de mest koncentrerede Opløsninger, maa rimeligvis komplekse Kationer som $CuCl^+$ og $CoCl^+$ findes i mindre stærke Opløsninger. (Se ogsaa KOHLSCHÜTTERS²⁾ og DONNANS³⁾ Afhandlinger).

Jo mere almenlydig den OSTWALD-WALDEN'ske Regel er, desto mærkværdigere bliver den. Da man som bekendt antager, at Ledningsevneforandringen er et Maal for Saltets Dissociationsgrad, udsiger den, at der er en Mængde kemiske Processer

1) DONNAN, BASSETT, FOX: Journ. Chem. Soc. **81**, 939 (1902).

2) KOHLSCHÜTTER: Ber. d. deut. chem. Ges. **37**, 1153 (1904).

3) DONNAN: Zeitschr. f. phys. Ch. **53**, 317 (1905).

(elektrolytiske Dissociationsprocesser), for hvilke der gælder en og samme Ligevægtslov, uafhængigt af Stoffernes øvrige specifikke Egenskaber¹⁾. Og denne Lov er tilmed, saavidt man i Øjeblikket kan dømme, ikke i Overensstemmelse med den ellers almindeligt gældende Massevirkningslov. Man har maattet opstille empiriske Formler for stærke Elektrolyters Dissociationsgrad.

Der kan ogsaa anføres andre Særegenheder ved de rene elektrolytiske Dissociationsprocesser, de, der følger den OSTWALD-WALDEN'ske Regel, og som man derfor kan slutte ikke ledsages af en kemisk Proces af sædvanlig Art. Medens alle andre kemiske Processer plejer at være forbundne med Farveændringer, er der en mærkelig Overensstemmelse mellem Farven af Ionernes Opløsninger og Farven af de uden Komplikationer dannede Ionadditionsprodukter baade i Opløsning og i fast Form²⁾. EWAN³⁾ finder saaledes, at $CuSO_4$, $Cu(NO_3)_2$, $CuCl_2$ og $CuBr_2$ i fortyndet Opløsning viser samme Absorbtion, og at denne Absorbtion kun forandres i ringe Grad ved tiltagende Fortynding, endskønt Dissociationen vokser rask. Han slutter deraf, at de uspaltede Molekyler viser en Absorbtion, der meget ligner Kupriionens. Af MAGNANINI⁴⁾, WAGNERS⁵⁾ og DONNANS⁶⁾ Arbejder over Farven af Violursyre og dens Salte fremgaar, at den udissocierede Syre er ufarvet, medens de udissocierede Alkalisaltmolekyler meget nær har samme Farve som Violursyreionen, maaske helt den samme (DONNAN). Dette passer med, at Violursyre viser abnorm Dissociation (da den er en svag Syre, kan den kun være lidt dissocieret), medens dens Alkalisalte følger OSTWALD-WALDEN'S Dissociationsregel. Vi ser her et nyt Eksempel paa, at de primært dannede Ionforbindelser, hvis Dannelse beherskes af OSTWALD-WALDEN'S Regel, har samme Farve som Ionerne, medens de Stoffer, som viser abnorm Dissociation, og hvor følgelig de primære Ionadditionsprodukter har sat sig videre, har et ganske andet Udseende. Ogsaa udissocieret $KMnO_4$ og $Ba(MnO_4)_2$ har meget nær samme Farve som Ionen MnO_4^- (VAILLANT⁷⁾). Det udissocierede Zinksalt synes derimod at vise en lidt anden Farve, hvilket staar i god Overensstemmelse med, at vi ved, at Zinksalte i stærke Opløsninger begynder at vise abnorm Dissociation. Der dannes altsaa Forbindelser, hvor Ionerne ikke blot har forbunden sig, men ved hvis Dannelse en sædvanlig kemisk Proces er medvirkende.

Jeg har her nævnt en Række udvalgte Eksempler, som let kunde forøges med flere, paa det Forhold, at Opløsningers Farve ved Fortynding holder sig langt mere uforandret, end man skulde vente efter den elektrolytiske Dissociationsteori. Det er

¹⁾ Radiums i nyeste Tid undersøgte Sønderdelingsproces, der foregaar uafhængigt af Temperaturen og Radiummets Tilstandsform og Forbindelsesform, er et andet Eksempel paa en kemisk Proces af en aparte Art. Der forklarer man det særegne ved at antage, at det drejer sig om Spaltningen af Atomer, en Slags Processer, som man hidtil ikke har givet sig af med at undersøge.

²⁾ Se MAGNANINI: Zeitschr. f. phys. Ch. **12**, 62 (1893).

³⁾ TH. EWAN: Proc. Roy. Soc. **56**, 286 (1894); **57**, 117 (1895). Ref. efter RUDORF: Die Lichtabsorbtion in Lösungen. Ahrens Vortragsammlung. 1904. S. 49.

⁴⁾ MAGNANINI: Zeitschr. f. phys. Ch. **12**, 57 (1893).

⁵⁾ WAGNER: Zeitschr. f. phys. Ch. **12**, 314 (1893).

⁶⁾ DONNAN: Zeitschr. f. phys. Ch. **19**, 465 (1896).

⁷⁾ VAILLANT: Ann. de ch. et de phys. (7) **28**, 232 (1903).

først, naar der dannes mindre hydratiserede Salte eller komplekse Ioner eller Polymerisationsprodukter i Opløsningerne, at vi faar Farveændringerne. Ogsaa Farven af de faste Salte, i hvilke man paa Grund af Vandindholdet eller af anden Grund har Anledning til at antage, at de uforandrede Ioner findes sammenbundne, er i Overensstemmelse med de fri Ioners Farve i Opløsning. Saaledes er det blaa Kromiklorids, Kromaluns og Krominitratets Farve i høj Grad lig en blaaviolet Kromopløsnings Farve. Og det grønne Kromiklorids Farve ligner Farven af dets fortyndede Opløsning o. s. fr. Der synes altsaa virkelig ingen Farveændring af Betydning forbunden med den rene elektrolytiske Dissociationsproces, saa længe den ikke er knyttet sammen med en kemisk Proces af sædvanlig Art.

Dette Forhold, at der for den elektrolytiske Dissociationsproces synes at gælde andre Love end for de øvrige kemiske Processer, kunde tyde paa, at WERNERS¹⁾ Anskuelser om Saltes Bygning indeholder noget rigtigt.

Efter WERNERS Teorier er de egentlige ionogene Radikaler knyttet til Centralatomet i anden Sfære, medens de øvrige Radikaler findes i første Sfære. Bindingsmaaden for de ionogene Radikaler og for de fastere bundne, komplekse Radikaler er altsaa ikke blot forskellig med Hensyn til Styrken af Bindingen, men ogsaa med Hensyn til Bindingsarten. Det drejer sig ikke om en Gradsforskel, men om en Forskel, som udelukker en jævn Overgang fra den ene Art Binding til den anden Slags. Det ligger nær at forestille sig Forholdene saaledes, at det alene er elektriske Kræfter, der holder Ionerne sammen i de primært dannede Ionforbindelser, medens det ved de øvrige kemiske Forbindelser er Kræfter af anden, ukendt Art, der holder Bestanddelene sammen.

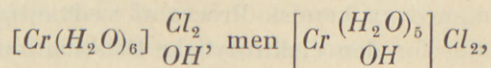
Som et Eksempel paa WERNERS Anskuelser vil jeg nævne, at han opstiller en Væsensforskel mellem den Maade, hvorpaa Klorret er bundet i Kloropurpleonitrat og i det udissocierede Luteoklorid, medens efter de andre Hypoteser om disse Stoffers Bygning Forskellen kun beror paa den større eller mindre Styrke, hvormed Klorret er bundet, saa at der er Mulighed for at fremstille Klorforbindelser, der viser en jævn Overgang mellem disse to Bindingsformer.

WERNERS skarpe Adskillelse, navnlig naar man dertil knytter Forestillingen om, at det i det ene Tilfælde er kemisk Affinitet, i det andet Tilfælde elektriske Kræfter, der er virksomme, kan gøre det forstaaeligt, at der gælder forskellige Love for den elektrolytiske Dissociationsproces og for andre kemiske Processer.

I WERNERS Udtryksmaade vil den OSTWALD-WALDEN'ske Regel komme til at lyde som følger. Ligevægten mellem Ionerne og deres Forbindelser, i hvilke Ionerne endnu kun findes i hinandens anden Sfære, er for alle ensbyggede Elektrolyter (altsaa resp. binære, ternære, kvaternære o. s. v.) ved samme Fortynding identisk. Den fælles Formel, hvorefter Dissociationsgraden forandres med Koncentrationen, indeholder altsaa ingen Konstant, der er afhængig af Elektrolytens specifikke Egenskaber. Formlen er endvidere tilsyneladende ikke i Overensstemmelse med Massevirkningsloven.

¹⁾ WERNER: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anor. Chem. Braunschweig (1905).

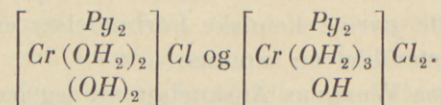
Jeg har endnu Lyst til at nævne nogle Eksempler paa, at Afvigelser fra den OSTWALD-WALDEN'ske Regel for den elektrolytiske Dissociation virkelig ogsaa (idet vi ser Sagen ud fra WERNERS Anskuelse) er ledsaget af en Overgang af de ionogene Radikaler fra den ydre Sfære til den indre Sfære. Det blaa Kromiklorid er, som vi lige har set, betydeligt hydrolyseret til Saltsyre og et basisk Salt. Denne Hydrolyse foraarsages ved, at det basiske Salt $CrCl_2OH$ kun er en meget svag Base, d. v. s. at Fraspaltninger af Hydroksylgruppen meget langt fra følger den almindelige Regel for den elektrolytiske Dissociation. Vi skulde derfor ogsaa gerne kunne vise, at efter den WERNER'ske Teori er Formlen for det basiske Salt ikke



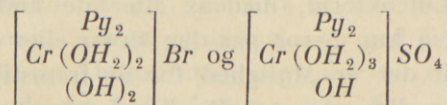
det vil sige, at det basiske Salt skal indeholde et Molekyle Vand mindre end det tilsvarende normale Salt. Man kender desværre ikke dette basiske Salt i fast Form. Men næsten alle hidtil fremstillede Baser og basiske Salte af Kromisaltes og Krom- og Koboltammoniaksalte har en S sammensætning med et Molekyle Vand mindre end det tilsvarende Salt for hver basisk Hydroksylgruppe¹⁾.

Af det blaa Kromiklorid fældes saaledes efter FREMY²⁾ Kromihydroksyd med S sammensætningen $Cr(OH)_3, 3H_2O$, naar man sørger for at undgaa, at Hydroksydet omdanner sig.

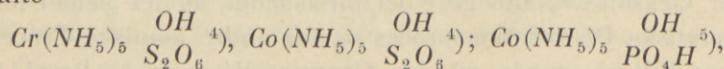
Af Tetraquodipyridinkromiklorid har PFEIFFER³⁾ fremstillet de basiske Salte



Af det tilsvarende Bromid og Sulfat



og alle disse basiske Salte giver trods deres ringere Vandindhold øjeblikkelig Tetraquodipyridinsalte ved Behandling med Syrer. JØRGENSEN har fremstillet følgende tre basiske Salte



som til trods for, at de mangler et Molekyle Vand (og derfor egentlig maa være Hydroksyloppurpureosalte) dog har Roseokarakter, d. v. s. udfældes af Roseosalte med

¹⁾ PFEIFFER, der har iagttaget, at dette finder Sted i nogle Tilfælde, kalder af den Grund vedkommende Baser for Pseudobaser, men han opfatter ikke alle de svage Baser som Pseudobaser. Zeitschr. f. anor. Ch. **31**, 409—416 (1902).

²⁾ FREMY: Lieb. Ann. **110**, 226 (1859).

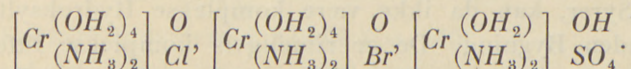
³⁾ PFEIFFER: Zeitschr. f. anor. Ch. **31**, 407 (1902).

⁴⁾ JØRGENSEN: Journ. f. pr. Ch. (2) **25**, 418 (1882).

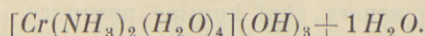
⁵⁾ JØRGENSEN: Journ. f. prakt. Ch. (2) **31**, 83 (1885).

Baser og giver Roseosalte med Syrer. Alle tre Salte indeholder ganske vist i den Form, i hvilken man først faar dem fældet, 2 Molekyler Vand mere end ovenfor angivet. Men disse Molekyler gaar let væk, og det synes ikke, at det ene af dem er stærkere bundet end det andet, hvilket man dog skulde vente, hvis der var et af Vandmolekylerne, der indgik i Konstitutionen paa samme Maade som Vandmolekylet i Roseosaltene.

WERNER og KLIEN¹⁾ har fremstillet nogle basiske Tetraquodiamminsalte, som de tillægger følgende Formler:

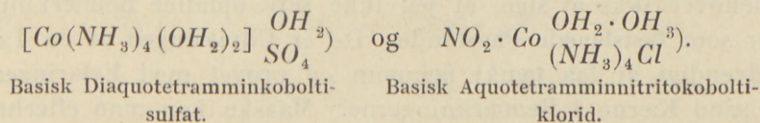


For den frie Base finder de Sammensætningen:



Disse 4 Forbindelser indeholder tilsyneladende det uforandrede Radikal $[Cr(NH_3)_2(H_2O)_4]$. Men naar man, hvad der dog er sandsynligt, betragter det basiske Klorid og Bromid som Hydroksylforbindelser, har de begge et Molekyle Vand mindre end de normale Salte.

Jeg har endnu kun at nævne to af JØRGENSEN fremstillede basiske Salte:



Disse basiske Salte indeholder lige saa meget Vand, som de tilsvarende Salte har Konstitutionsvand. Naar jeg sætter bort fra basiske Salte af Erythro- og Rhodosaltrækkerne og lignende komplekse Metalammoniaksaltrækker samt naturligvis fra basiske Salte med kompleks basisk Karakter, har jeg hermed nævnt de hidtil fremstillede basiske Kobolti- og Kromisaltes.

Det forekommer mig, at den hyppige Eksistens af basiske Salte med unormal Sammensætning til Trods for de ogsaa forekommende normalt sammensatte Forbindelser dog beviser, at de basiske Salte har et mindre Indhold af Konstitutionsvand end de tilsvarende Salte. Thi kun naar man antager dette, faas en ensartet Opfattelse af de basiske Saltes Bygning, idet de ekstra Vandmolekyler, som nogle af Saltene da indeholder, kan antages bundne paa lignende Maade som de ekstra Vandmolekyler, der findes i mange Luteo- og Roseosalte.

Man kan altsaa forklare den ringe Dissociation (Styrke) af disse Baser ved at antage, at de er Hydroksyloforbindelser med Hydroksyl i den indre Sfære. Op-løst i Vand gaar de i ringe Grad over til de egentlige Baser, der indeholder

¹⁾ WERNER og KLIEN: Ber. d. deut. chem. Ges. **35**, 277 (1902).

²⁾ JØRGENSEN: Zeitschr. f. anor. Ch. **16**, 184 (1898).

³⁾ JØRGENSEN: Zeitschr. f. anor. Ch. **7**, 295 (1894).

Hydroksylgrupperne og Saltrækkens Kation uforandrede i Forbindelse med hinanden. Det er den paa denne Maade omsatte Brøkdelen af det basiske Salt, hvis normale efter OSTWALD-WALDENS Regel foregaaende elektrolytiske Dissociation bestemmer Hydroksylationkoncentrationen i Opløsningen, d. v. s. Basens Styrke¹⁾.

Da disse basiske Salte reagerer øjeblikkeligt med Syrer, maa man antage, at Ligevægten mellem komplekse Hydroksylforbindelser af Kobolt og Krom og de egentlige Baser indstiller sig øjeblikkeligt.

De basiske Kromiforbindelser med skjult basisk Karakter, som ikke omsætter sig hurtigt med Syrer, kan da ikke være komplekse Hydroksylforbindelser, men maa have en anden Bygning. De er rimeligvis komplekse Iltforbindelser, indeholder altsaa Kromatomer forbundne med et Iltatom; de er anhydrobasiske og er byggede efter Skemaet $= Cr-O-Cr =$, ikke efter $= Cr-OH$. Herfor taler ogsaa, at de — hvad jeg senere skal komme nærmere ind paa — virkelig synes at være Polymerisationsprodukter med flere Kromatomer i Molekylet.

Herefter ligner de komplekse Hydroksylforbindelser af Krom de komplekse Kromifluorider, idet disses Dannelse ogsaa foregaaer meget hurtigt ved Tilsætning af Fluorider til Kromisaltes, medens de komplekse Iltforbindelser svarer til de komplekse Kromiklorider, -sulfater, -acetater o. s. v., hvis Dannelse ved almindelig Temperatur ikke foregaaer øjeblikkeligt.

Jeg behøver ikke at sige, at jeg ikke selv opfatter Bemærkningerne paa de sidste Sider som fastslaaede Paastande. De er Udviklingen af en Tankegang, som det er nødvendigt at faa tænkt igennem og prøvet med Erfaringen. Og der er sikkert en sand Kærne i Bemærkningerne. Maaske kan man efterhaanden naa til en anden Forestilling om, hvad der foregaaer ved den elektrolytiske Dissociationsproces, end man nu har. Det er i hvert Fald af Betydning at faa undersøgt de Forskelligheder, som der findes mellem den saakaldte elektrolytiske Dissociationsproces og almindelige kemiske Processer.

5. Sammenligning mellem det blaa Kromiklorids og Aluminium- og Ferrikloridets Hydrolyse.

Af de foreliggende Bestemmelser af Aluminium-²⁾ og Ferrikloridets³⁾ Ledningsevner har jeg beregnet disse Stoffers Hydrolyse om igen. LEY²⁾ har tidligere af de samme Tal beregnet Aluminiumkloridets Hydrolyse i $\frac{3}{1024}$ molær Opløsning til at være 4,5 % (al Saltsyren frigjort = 100). Dette svarer til 13,5 % Hydrolyse efter Ligningen $AlCl_3 + H_2O = AlCl_2OH + HCl$. Jeg finder 16,6 %. Hans Beregningsmaade er imidlertid, som han selv bemærker, i flere Punkter ikke korrekt. Og at GOODWIN³⁾ egen Beregning af Ferrikloridets Hydrolyse af Ledningsevnen er uheldig,

¹⁾ Sammenlign med den sædvanlige Forklaring af Ammoniakvands svagt basiske Karakter.

²⁾ LEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 245 (1899).

³⁾ GOODWIN: Ib. **21**, 1 (1896).

har jeg allerede tidligere vist (S. 21). Beregningen af Aluminiumkloridets Hydrolyse er udført ganske som ved det blaa Kromklorid. Den findes i Tabel 11. Da ved Ferriklorid Bestemmelsen af x efter denne Metode viste sig mindre god, har jeg foretrukket at skønne det ikke hydrolyserede Ferriklorids molære Ledningsevne ved uendelig Fortynding $\lambda'_{\infty}(FeCl_3)$ af de Værdier, som efter Tabel 6 og 11 kan beregnes for denne Størrelses Værdi hos Aluminium og Krom:

$$\begin{aligned}\lambda'_{\infty}(AlCl_3) &= \lambda + \Delta \div c = 418, \\ \lambda'_{\infty}(CrCl_3) &= \lambda + \Delta \div c = 433.\end{aligned}$$

Efter LEYS Tal faas endvidere $\lambda'_{\infty}(LaCl_3) = 445$.

Herefter er antagelig (voksende Atomtal lig voksende λ) $\lambda'_{\infty}(FeCl_3) = 435$.

Tabel 11.

Hydrolysen af Aluminumklorid ved 25°.

m	λ	$\lambda + \Delta$	c	$\lambda(HCl) \div \frac{1}{3} \lambda'(AlCl_3)$	$\alpha(x=9)$	$K(x=9)$
0,01042	308,6	426,6	x	$302,1 + x/3$	0,029	$9,4 \cdot 10^{-6}$
0,00521	340,9	436,6	$x + 10$	$298,7 + x/3$	63	22,1
0,002605	363,9	437,3	$x + 10,7$	$295,3 + x/3$	66	12,2
0,001302	394,8	449,0	$x + 23$	$292,1 + x/3$	109	17,2
0,000651	417,7	457,0	$x + 30,4$	$288,9 + x/3$	135	13,7
0,000326	440,1	465,5	$x + 38,9$	$286,3 + x/3$	166	10,8
						$14,2 \cdot 10^{-6}$

$$\lambda'_{\infty}(AlCl_3) = 418.$$

Tabel 12.

Hydrolysen af Ferriklorid ved 25°.

m	λ	$\lambda + \Delta$	$\lambda + \Delta \div \lambda'_{\infty}$	$\lambda(HCl) \div \frac{1}{3} \lambda'$	α	K
0,02525	361,3	502,3	67,3	298	0,226	$(16,7) \cdot 10^{-4}$
0,01263	416,4	540,4	105,4	299	0,353	24,3
0,006315	472,9	574,9	139,9	297	0,471	26,6
0,003188	530,4	610,4	175,4	293	0,599	28,3
0,001579	579,6	638,6	203,6	290	0,701	26,0
0,000802	615,8	659,8	224,8	288	0,781	22,3
0,000606	628,9	667,9	232,9	287	0,811	21,1
0,000303	639,3	666,3	231,3	284	0,815	(10,9)
						$24,8 \cdot 10^{-4}$

Der er antaget, at $\lambda'_{\infty}(FeCl_3) = 435$. Hvis $\lambda'_{\infty}(FeCl_3) = 425$, vilde man faa $K = 29,8 \cdot 10^{-4}$.

Man ser af disse Tal, hvilken voldsom Stigning der findes i Hydrolysekonstanten i Rækken *Al*, *Cr*, *Fe*.

	$AlCl_3$	$CrCl_3$	$FeCl_3$
K ved 25°	$0,14 \cdot 10^{-4}$	$0,89 \cdot 10^{-4}$	$25 \cdot 10^{-4}$

6. Hydrolysens Forandring med Temperaturen.

Ved Hjælp af VAN'T HOFFS Formel for Forskydningen af en kemisk Ligevægt med Temperaturen kan man beregne Varmetoningen ved en Proces. Formlen lyder som bekendt¹⁾:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{R \cdot T^2},$$

hvor K er Ligevægtskonstanten, q Varmetoningen i Gramkalorier, T den absolute Temperatur og R en Konstant, som efter nyeste Bestemmelser²⁾ kan sættes til 1,97. Integreres under Antagelse af, at q er konstant, faas:

$$\ln K_2 \div \ln K_1 = \frac{q}{R} \cdot \frac{T_2 \div T_1}{T_2 \cdot T_1}.$$

Naar man anvender denne Formel paa de Hydrolysekonstanter, som er fundne for det blaa Kromiklorid ved 0° og ved 25°, findes som Værdi for Varmetoningen ved Processen: $CrCl_3 + H_2O = CrCl_2OH + HCl$ eller rettere: $Cr^{+++} + H_2O = CrOH^{++} + H^+$

$$q = 9600 \text{ Gramkalorier.}$$

Naar RECOURA³⁾ havde opløst det Kromihydroksyd, der svarede til de blaa-violette Salte, i to Ækvivalenter Saltsyre, og til denne Opløsning satte endnu et Ækvivalent Saltsyre, fik han en Varmetoning paa 8,2 Kal. = 8200 Gramkalorier (ved 10°). Dette er i nogenlunde Overensstemmelse med den beregnede Varmetoning, navnlig da RECOURA jo ved sit Forsøg i Virkeligheden ikke maaler Varmetoningen, som svarer til et helt Ækvivalents Omsætning, fordi det dannede blaa Klorid er lidt hydrolyseret⁴⁾.

Hvis man antager, at q ikke forandres ved højere Temperatur, men stadig kan sættes lig 9600, finder man følgende Værdier for Hydrolysekonstanten og for Hydrolysegraden i Opløsninger af blaat Kromiklorid.

Tabel 13.

Det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved forskellige Temperaturer og Koncentrationer.

Temp.	0°	25°	50°	75°	100°
Hydrolysekonstant (K)	$0,22 \cdot 10^{-4}$	$0,98 \cdot 10^{-4}$	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$10,3 \cdot 10^{-4}$	$26,4 \cdot 10^{-4}$
Hydrolysegrad (α) i 0,1 m Opl.	0,015	0,031	0,057	0,096	0,150
— - i 0,01 m Opl.	0,046	0,094	0,168	0,283	0,398
— - i 0,001 m Opl.	0,138	0,267	0,437	0,623	0,774

¹⁾ VAN'T HOFF: Etudes de dynamique chimique. S. 127 (1884).

²⁾ NERNST: Zeitschr. f. Elektroch. 10, 629 (1904).

³⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 62 (1887).

⁴⁾ TH. MADSEN (Zeitschr. f. phys. Ch. 36, 290 (1901)) har tidligere udført en saadan Beregning. Af Forandringen i Kaliumcyanidets Hydrolyse med Temperaturen beregner han Neutralisationsvarmen 3424 Gr. Kal., medens BERTHELOT har fundet 2960 Gr. Kal.

7. Om de blaaviolette Kromikloridopløsningers grønne Farve ved Ophedning.

Naar man opheder en fortyndet Opløsning af blaåt Kromiklorid til Kogning, bliver den som bekendt dyb grøn, men ved Afkøling antager den næsten ganske sin oprindelige blaaviolette Farve. SPERANSKY¹⁾ har udtalt den Anskuelse, at Overgangen af den violette Opløsning til den grønne ved Opvarming skyldes en Dannelse af det grønne Kromiklorid, som kendes i krystallinsk Form, og han har henvist til, at denne Overgang til grøn Modifikation var i Overensstemmelse med VAN'T HOFFS Regel om Sammenhængen mellem Forskydningen af en kemisk Proces med Temperaturen og Varmetoningen, idet RECOURA har vist, at Overgangen af den grønne Opløsning til den blaa var forbunden med en Varmeafgivelse. Efter det ovenanførte kunde det imidlertid synes rimeligt, at den grønne Farve skyldes den forøgede Hydrolyse, som indtræder ved Opvarming. Af Tabel 13 fremgaar, at Hydrolysen bliver ca. 5 Gange saa stor ved Ophedning til Kogning. Og at Hydrolyseproduktet $CrCl_2OH$ er grønt, fremgaar af, at den blaaviolette Opløsning af Kromiklorid bliver grøn ved Tilsætning af et Molekyle Natriumhydroksyd. For at faa denne Anskuelse om Aarsagen til den grønne Farve bekræftet har jeg af det blaa Kromiklorids Ledningsevne ved 75° tilnærmelsesvis beregnet dets Hydrolyse ved denne Temperatur, idet jeg antog, at der ingen anden Proces end denne Hydrolyse var foregaaet i Opløsningen ved Ophedningen. Hvis denne Beregning giver samme Resultat, som man maatte vente efter Overvejelserne i forrige Afsnit, har man herigennem en Bekræftelse paa Hydrolysehypotesen.

Jeg har for en 0,01074 molær Opløsning af blaåt Kromiklorid fundet den molære Ledningsevne ved 75° $\lambda_{75} = 757$. Ledningsevnen af Opløsningen er ved denne Temperatur i længere Tid voksende paa Grund af nogle langsomt forløbende Processer; jeg har naturligvis her regnet med Begyndelsesværdien. Hvis der ingen Hydrolyse var indtraadt, og hvis man sætter Ledningsevnen's Temperaturkoefficient til 0,02²⁾, skulde den molære Ledningsevne ved 75° være dobbelt saa stor som den molære Ledningsevne ved 25°. Den molære Ledningsevne af en 0,01074 molær Opløsning, hvis der ingen Hydrolyse var indtraadt ($\lambda \div c$), kan efter Tabel 6 beregnes at være 315 ved 25°, og er altsaa 630 ved 75°. Ved 75° er Forøgelsen, der skal skyldes Hydrolysen, altsaa $757 \div 630 = 127$. Hvis Hydrolysen var fuldstændig, skulde Forøgelsen være $\lambda_{75}(HCl) \div \frac{1}{3} \lambda'(CrCl_3) = 450$ ³⁾. Altsaa faas Hydrolysegraden (α) af en 0,01074 molær Opløsning af blaåt Kromiklorid ved 75°:

$$\alpha = \frac{127}{450} = 0,282.$$

Overensstemmelsen mellem denne Værdi og den for en 0,01 molær Opløsning ved 75° ad anden Vej tidligere beregnede Værdi $\alpha = 0,283$ er tilfældigvis bleven

¹⁾ SPERANSKY: Journ. d. russ. phys. und chem. Ges. St. Petersburg, 25, 2. Del, 1 (1893).

²⁾ KOHLRAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig (1898) S. 118.

³⁾ Temperaturkoefficienten for Saltsyrens Ledningsevne ved 75° efter SCHALLER: Zeitschr. f. phys. Ch. 25, 509 (1898).

meget stor. Hvis jeg ved Beregningen havde antaget, at Temperaturkoefficienten for Kromikloridets Ledningsevne var 0,022 i Steden for 0,02, vilde Hydrolysegraden være bleven beregnet til $\alpha = 0,21$. Overensstemmelsen er saaledes, at den maa siges at bekræfte Anskuelsen om, at den grønne Farve skyldes Hydrolyse, selv om denne Bekræftelse ikke udelukker, at i ringere Grad ogsaa andre Processer spiller en Rolle ved Fremkomsten af den grønne Farve. I stærkere Opløsninger (0,1 molære og stærkere) vil sikkert ogsaa Dannelsen af grønne Kromiklorider med komplekse Klor medvirke til at give den grønne Farve.

Da efter Hydrolyseteorien Kromiklorid og Krominitrat skal forholde sig ens, medens Nitratet efter Teorien, der antager Dannelsen af Kloroklorider, ikke maa vise Farveændring ved Ophedning, eftersom Krom ikke danner komplekse Nitratonitrater, har jeg anstillet de følgende Forsøg.

Naar man samtidig opheder 0,05 molære Opløsninger af blaat Kromiklorid og Krominitrat et Øjeblik til Kogning, ser man, at Kloridopløsningen baade i Varmen og efter Afkøling er en lille Smule grønnere end Krominitratopløsningen, som imidlertid ogsaa i Varmen bliver stærkt grøn. Denne Forskel mellem Klorid og Nitrat kan ved 0,01 molære Opløsninger ikke længere ses. Jeg slutter heraf, at Kloriderne med fast bunden Klor ikke spiller nogen Rolle ved Fremkomsten af den grønne Farve, naar Opløsningen er 0,01 molær eller svagere, men at Dannelsen af saadanne Kloroklorider har begyndt at spille en — omend mindre — Rolle i en 0,05 molær Opløsning.

8. Det blaa Kromiklorids Forhold ved Tilsætning af Natriumacetat.

Naar man sætter et Molekyle Natriumacetat til en Opløsning af blaat Kromiklorid, faar man en grøn Opløsning. Denne Opløsning bliver igen blaaviolet, naar man sætter et Molekyle Saltsyre til, vel at mærke, naar man ikke venter altfor længe dermed. Dette viser, at den grønne Farve, som man faar straks ved Tilsætningen, ikke skyldes komplekse Acetater. Den grønne Farve skyldes derimod rimeligvis alene den stærke Hydrolyse, som bevirkes ved Tilsætningen af Natriumacetat, og som beløber sig til 70 %. Opløsningens Ledningsevne passer med denne Anskuelse.

Til Beregning af Hydrolysegraden i Opløsningen haves følgende Ligninger. Da Eddikesyre's Dissociationskonstant¹⁾ ved 25° er $0,18 \cdot 10^{-4}$ har man

$$[H^+] \cdot [C_2H_3O_2^-] = 0,18 \cdot 10^{-4} \cdot [C_2H_4O_2]. \quad (1)$$

Formlerne i Klamme betegner vedkommende Stofs molære Koncentration. Endvidere er i Følge mine Bestemmelser

$$[CrOH^{++}] \cdot [H^+] = 0,98 \cdot 10^{-4} \cdot [Cr^{+++}]. \quad (2)$$

Ved Division af (1) i (2) faas

$$\frac{[CrOH^{++}] \cdot [C_2H_4O_2]}{[Cr^{+++}] \cdot [C_2H_3O_2^-]} = \frac{0,98}{0,18}. \quad (3)$$

¹⁾ OSTWALD: Zeitschr. f. phys. Ch. 3, 174 (1889).

Da Opløsningen kun indeholder en ringe Mængde Brintioner, kan man sætte

$$[CrOH^{++}] = [C_2H_4O_2] \text{ og } [Cr^{+++}] = [C_2H_3O_2^-]; \quad (4)$$

thi der maa ved Hydrolysen være dannet lige meget af de to Hydrolyseprodukter, Eddikesyre og basisk Klorid.

Ved Indsætning af (4) i (3) faar man:

$$\frac{[CrOH^{++}]}{[Cr^{+++}]} = \sqrt{\frac{0,98}{0,18}} = 2,33$$

og Hydrolysegraden (α) er følgelig

$$\alpha = \frac{[CrOH^{++}]}{[CrOH^{++}] + [Cr^{+++}]} = \frac{2,33}{3,33} = 0,70.$$

Ledningsevnen af en Opløsning, som er $1/64$ molær med Hensyn baade til blaat Kromiklorid og til Natriumacetat har jeg ved 25° funden at være 0,00505 (i reciproke Ohm).

Hvis der ingen Hydrolyse var indtraadt, skulde Ledningsevnen være:

$$x_1 = \frac{1}{64000} (\lambda(C_2H_3O_2Na) + \lambda'(CrCl_3)).$$

Og efter fuldstændig Hydrolyse skulde Ledningsevnen være:

$$x_2 = \frac{1}{64000} (\lambda(CrCl_2OH) + \lambda(NaCl)).$$

Ved $\lambda'(CrCl_3)$ betegnes ligesom tidligere den molære Ledningsevne af Kromikloridet, hvis det ikke var hydrolyseret. λ' kan beregnes af Tallene i Tabel 5 og 6, da $\lambda' = \lambda \div c$. For $\lambda(CrCl_2OH)$ har jeg, i Overensstemmelse med tidligere Angtagelser, sat $2/3 \lambda'(CrCl_3)$. Alt eftersom man nu benytter de molære Ledningsevner, som Stofferne har i $1/64$ molær Opløsning — eller hvad der teoretisk er rigtigere, men dog ikke ganske korrekt — i Opløsninger, der har samme Ækvivalentkoncentration af Elektrolyter ($1/64$ og $3/64$) som de Opløsninger, for hvilke man skal beregne Ledningsevnen, faas, at Ledningsevnen af en 70 % hydrolyseret Opløsning skal være henholdsvis 0,00529 eller 0,00518 i Overensstemmelse med det eksperimentelt fundne 0,00505. Den lille Afvigelse kan maaske endogsaa forklares ved, at Ionen $CrOH^{++}$ i Virkeligheden leder knap $2/3$ saa godt som Ionen Cr^{+++} . Dette er nemlig det sandsynligste¹⁾.

¹⁾ Efter Tabel 4 beregnes $\lambda(CrOHCl_2)$ for Klorindholdet 0,032 til 197, medens $2/3 \cdot \lambda'(CrCl_3)$ for samme Klorindhold er 210. Se Noten S. 23.

Oversigt over Beregningen.

	1. Beregningsmaade.		2. Beregningsmaade.	
	$\frac{1}{64}$ molær Opl.	$\frac{3}{64}$ norm. Opl.	$\frac{1}{64}$ norm. Opl.	
$\lambda(C_2H_3O_2Na)^1$	83		78	
$\lambda'(CrCl_3)$	303		293	
$\lambda(NaCl)^1$	117	112		
$\lambda(CrCl_2OH)$ = $\frac{2}{3} \lambda'(CrCl_3)$	202	202		
x_1	0,00605		0,00580	
x_2	0,00500		0,00491	
$x_1 \cdot 0,30 + x_2 \cdot 0,70$	0,00529		0,00518	

I Beregningen er der ikke taget Hensyn til den ringe Mængde dissocieret Eddikesyre, der findes i Opløsningen. Efter (1) faas $[H^+] = 0,42 \cdot 10^{-4}$. Naar Eddikesyrens molære Ledningsevne ved fuldstændig Dissociation sættes til 380, giver dette Ledningsevnen x en Forøgelse paa

$$0,42 \cdot 10^{-7} \cdot 380 = 0,00016.$$

Dette vil bevirke, at Overensstemmelsen bliver knap saa god som ovenfor angivet (0,00534 og 0,00505).

¹⁾ Efter KOHLRAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte.

V. Hydrolysen af det grønne Diklorokromiklorid.

Medens Bestemmelserne af det blaa-violette Klorids Hydrolysegrad ikke har voldt særlig store Vanskeligheder, har det vist sig meget besværligt at bestemme Hydrolysegraden i det grønne Kromiklorids Opløsninger. Det grønne Kromiklorid er ubestandigt i vandige Opløsninger og omsætter sig i Løbet af kort Tid meget kendeligt til mere hydrolyserede Forbindelser. Man maa derfor finde Hydrolysegraden ved en Ekstrapolation fra de Hydrolysegrader, som man finder saa hurtigt som muligt efter, at Kloridet er opløst. Det gælder følgelig om at bruge Metoder, der tillader hurtige Bestemmelser. De almindeligst brugte Metoder, som beror paa Anvendelsen af Brintionernes katalytiske Virkninger, f. Eks. til Inversion af Rørsukker eller til Spaltning af Eddikeæter, kan derfor ikke bruges. Det samme gælder den af BREDIG¹⁾ i nyeste Tid uddannede Metode, der beror paa Brintionernes sønderdelende Virkning paa Diazoeddikeæter. Denne følsomme Metode vilde ellers netop egne sig for de smaa Syrekonzentrationer, hvorom der er Tale i Opløsninger af grønt Kromiklorid. Jeg har ligesom ved det blaa Klorid forsøgt at bruge Metoden, der bestaar i Maaling af en Brintelektrodes elektromotoriske Kraft, men Resultatet her har langtfra været saa tilfredsstillende som ved det blaa Klorid, uagtet det egentlig var for at maale Hydrolysen i de foranderlige grønne Kromikloridopløsninger, at jeg i det hele taget førtes til at prøve denne Metode.

1. Bestemmelse af det grønne Kromiklorids Hydrolyse ad elektromotorisk Vej.

Min Forsøgsordning var følgende. Jeg anbragte først destilleret Vand i Brintelektrodekarret og mættede derpaa dette Vand og Platinelektroden med Brint. Derpaa tilsatte jeg det grønne Klorid i fast Form, idet jeg ved en kraftig Brintstrøm gennem Apparaten sørgede for, at saa lidt Luft som muligt samtidig trængte ind i Elektrodekarret. Da Brintstrømmen gav en kraftig Røring, var Opløsningen næsten øjeblikkelig homogen. Derpaa fyldtes den Hævert, hvorigennem Elektroden sættes i Forbindelse med Kalomelektroden, med Opløsningen og skylledes ud, hvorpaa Elektroden var i Orden til Maalingerne. Opløsningens Styrke bestemtes bagefter ved Titration efter VOLHARD, idet Kloridet først frigjordes af den komplekse Forbindelse med Kromet ved, at Opløsningen overmættedes svagt med Ammoniak og derpaa

¹⁾ BREDIG og FRAENKEL: Zeitschr. f. Elektroch. 11, 525 (1905).

gjordes sur med Salpetersyre. Efter hvad RECOURA¹⁾ har vist, bliver herved grønt Kromiklorid omdannet til blaa violet. Kontrollforsøg viste mig, at man paa denne Maade kan titrere sig til alt Klorret. Jeg vil saaledes anføre, at i et grønt Kromiklorid fandtes efter denne Metode 39,70 % Klor, hvorimod der efter Fældning af Kromet med Ammoniak ved Titration af Klorret i Filtratet fandtes 39,79 % Klor.

For at undersøge, hvor hurtigt Brintelektroderne ved denne Forsøgsordning indstillede sig paa deres Potential, udførte jeg først nogle Forsøg, hvor jeg tilsatte 1 normal Saltsyre i Steden for Kromiklorid. Jeg fandt, at man allerede 1½ Minut efter Tilsætningen af Saltsyre havde en Værdi af Potentialet, som derefter ikke forandrede en Millivolt. Naar man, efter at Potentialet var bleven konstant, løftede Platinelektroden op af Karret, saa at den kom i Berøring med Luftens Ilt i nogle Sekunder, og derpaa satte den ned igen, havde man allerede efter et halvt Minut Forløb atter det samme Potential. Da Iltens skadelige Virkning paa Potentialet saaledes kun er kortvarig, undlod jeg at bruge Metoder for Kromikloridets Tilsætning, ved hvilke man kunde være sikker paa, at Ilt ikke samtidig indførtes. Nogle enkelte Forsøg, ved hvilke jeg anvendte saadanne Forsigtighedsregler, gav lignende Resultater som de øvrige Forsøg. Tabel 14 indeholder mine Forsøgsresultater. Jeg har angivet de Potentialer, som er fundne henholdsvis 2, 4, 8, 16 og 64 Minutter samt 1 og 4 Dage efter, at Kromiklorid er bleven tilsat.

Tabel 14.

Den elektromotoriske Kraft ved 25° af Kæder:

H_2 | Opl. af grønt Kromiklorid | mættet KCl-Opl. | 0,1 n KCl, HgCl | Hg.

Mol. Konc. (m)	2m	4m	8m	16m	64m	1440m	5760m
0,0298	0,525	0,518	0,514	0,513	0,510	0,499	
0,0441	0,514	0,510	0,513	0,510			
0,0471	0,527	0,522	0,512				
0,0555	0,521	0,509	0,498				
0,0727	0,512	0,512	0,504	0,490	0,487	0,472	0,472
0,0762	0,533	0,525	0,512	0,501			
0,0919	0,514	0,509	0,500	0,498			
0,206	0,513	0,505	0,500	0,492	0,484	0,470	0,452

Uregelmæssighederne i de fundne Tal viser, at Bestemmelserne maa være behæftede med betydelige Fejl. Man bemærke blot, hvor uregelmæssigt Potentialerne aftager med stigende Koncentration.

Ved en Ekstrapolation, som dog meget beror paa et Skøn, har jeg af de fundne Værdier af Potentialet beregnet Potentialets Værdi i en endnu uomdannet Opløsning af grønt Kromiklorid, det er Potentialets Værdi til Tiden 0^m. For at faa disse Værdier, svarende til 0^m, har jeg til Værdierne ved 2^m lagt det dobbelte af Forandringen i Tiden fra 2^m til 4^m; og i Steden for ved hver enkelt Opløsning at

¹⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 25 (1887).

bruge dens Forandring i Tiden fra 2^m til 4^m, har jeg benyttet de gennemsnitlige Forandringer, som faas, naar man forener henholdsvis de fire stærke og de fire svage Opløsninger til en Gruppe. I Tabel 15 er disse Værdier for Potentialet i Opløsningsøjeblikket anført i anden Kolonne (π_0). I tredje Kolonne (π') er Potentialerne π_0 korrigeret for Diffusionspotentialet, som optræder mellem en mættet Kaliumkloridopløsning og Kromkloridopløsningen. Diffusionspotentialet er beregnet ved Hjælp af den Formel, som jeg tidligere har opstillet¹⁾. Det viser sig kun at være af Betydning ved de to stærkeste Opløsninger. Den 4. Række Tal indeholder de Brintionkoncentrationer, som beregnes af Potentialet π' . Og endelig anføres de af Brintionkoncentrationerne beregnede Hydrolysekonstanter

$$K = \frac{[H^+]^2}{m \div [H^+]}$$

Jeg har ikke anset det for Umagen værd at udregne Koncentrationen af fri Saltsyre og benytte den i Formlen for K i Steden for $[H^+]$. Dertil er Forsøgstallene ikke nøjagtige nok.

Tabel 15.

Hydrolysekonstanten for grønt Kromklorid ved 25°, beregnet af elektromotoriske Maalinger.

m	π_0	π'	$[H^+]$	K
0,0298	0,539	0,539	0,00038	$4,9 \cdot 10^{-6}$
0,0441	0,528	0,528	57	7,5
0,0471	0,541	0,541	34	2,5
0,0555	0,535	0,535	47	4,0
0,0727	0,524	0,524	68	6,4
0,0762	0,543	0,543	32	1,34
0,0919	0,524	0,523	71	5,5
0,206	0,523	0,521	76	2,8
				$4,3 \cdot 10^{-6}$

K -Værdierne indbyrdes Overensstemmelse lader, som man ser, meget tilbage at ønske. Efter den højeste Værdi $7,5 \cdot 10^{-6}$ skulde der være knap 2^{1/2} Gang saa meget fri Syre i en Opløsning af grønt Kromklorid som efter den laveste, $1,34 \cdot 10^{-6}$. Men der er ingen udpræget Gang i Værdierne. Hvad Grunden er til, at Forsøgene ikke har givet mere konstante Resultater, har jeg ikke kunnet udfinde. Platinsort synes ikke at have nogen Indflydelse paa det grønne Kromklorids Omdannelse. Jeg har ved mine Ledningsevnebestemmelser aldrig mærket noget hertil, uagtet Elektroderne var platinerede. Herfra kan Uregelmæssighederne derfor vel ikke hidrøre. Jeg har tænkt, at de maaske kunde skyldes Urenheder i Kloridet, f. Eks. en

¹⁾ BJERRUM: Zeitschr. f. phys. Ch. 53, 427 (1905). — Ved Beregningen af Ionen $CrCl_2^{+}$'s Vandringshastighed er benyttet, at det grønne Kromklorids molekulære Ledningsevne ved 25° i 0,01 molær Opløsning er 98. Se Tabel 18 og 19.

ringe Mængde organisk Stof (fra Vadskningen med Acetone) eller lidt Kromsyre¹⁾ (fra Fremstillingen af Kromsyre). Naar disse Stoffer paa Platinet blev redncerede af Brinten, kunde de virke forstyrrende. Imidlertid forekommer det mig ikke rimeligt, at de smaa Mængder, som her kan være Tale om, skulde virke saa kraftigt.

Et Par Forsøg ved 0° gav ogsaa uoverensstemmende Resultater. Mit Haab om, at Kromikloridets langsommere Omdannelse ved denne Temperatur skulde bedre Forholdene, blev ikke bekræftet.

2. Det grønne Kromiklorids Hydrolyse beregnet ved Ledningsevnebestemmelser.

Den Metode, som jeg har anvendt til Bestemmelse af det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved Hjælp af Ledningsevnebestemmelser, egner sig ikke for det grønne Klorid, da Bestemmelserne af Ledningsevnen, især af de fortyndede Opløsninger, er for unøjagtige, og endvidere Hydrolysen af grønt Klorid er langt svagere end af det blaa. Jeg har derimod bestemt Hydrolysegraden af den Aftagen i molær Ledningsevne, som grønt Kromiklorid viser ved Tilsætning af smaa Salt- syremængder. Denne Metode kan opfattes som en Modifikation af en Metode, som WALKER²⁾ først har anvendt og som siden BREDIG³⁾, WINKELBLECH⁴⁾, LEY⁵⁾ og STIEGLITZ og DERBY⁶⁾, har udviklet. I Følge disse Forskere har man

$$\lambda_m = (1 \div a) \lambda'_m + a \cdot \lambda_m(HCl),$$

hvor λ_m er Saltets fundne molære Ledningsevne, λ' det ikke hydrolyserede Salts molære Ledningsevne og $\lambda(HCl)$ Saltsyrens molære Ledningsevne, alle ved samme Koncentration (m)⁷⁾. a er Hydrolysegraden. Man har da

$$a = \frac{\lambda_m \div \lambda'_m}{\lambda_m(HCl) - \lambda'_m}.$$

For at benytte denne Formel maa man have en Metode til Bestemmelse af λ'_m . Man har sat λ'_m lig Ledningsevnen af ikke hydrolyserede Salte, der er analogt byggede og indeholder lige mange Atomer (f. Eks. WINKELBLECH⁴⁾, STIEGLITZ og UPSON⁸⁾). BREDIG finder λ'_m ved at trænge Saltets Hydrolyse tilbage ved Tilsætning af det ikke dissocierede, altsaa ikke ledende, Hydrolyseprodukt og saa maale Ledningsevnen. Jeg har i mit Tilfælde kun kunnet trænge Hydrolysen tilbage ved at tilsætte det dissocierede, altsaa ledende, Hydrolyseprodukt, nemlig Saltsyre⁹⁾. Da nu Beregningen af Saltets

¹⁾ Kloridet gav ikke Kromsyrereaktion med Brintoverilte.

²⁾ WALKER: Zeitschr. f. phys. Ch. **4**, 319 (1889).

³⁾ BREDIG: Zeitschr. f. phys. Ch. **13**, 213, 320 (1894).

⁴⁾ WINKELBLECH: Zeitschr. f. phys. Ch. **36**, 556 (1901).

⁵⁾ LEY: Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 233 (1899).

⁶⁾ STIEGLITZ og DERBY: Amer. Chem. Journ. **31**, 449 (1904).

⁷⁾ BREDIG benytter dog for $\lambda(HCl)$ stadig en og samme Værdi. LEY benytter Værdien for uendelig Fortyndning.

⁸⁾ STIEGLITZ og UPSON: Amer. Chem. Journ. **31**, 466 (1904).

⁹⁾ LEY har antydnet denne Methode, men ikke benyttet den. Zeitschr. f. phys. Ch. **30**, 237 (1899).

Ledningsevne af Opløsningens hele Ledningsevne, der dels skyldes Saltet og dels den tilsatte Saltsyre, bliver unøjagtigere, jo mere Saltsyre der er til Stede, har jeg ikke kunnet sætte saa meget Saltsyre til, at Hydrolysen af Saltet blev formindsket saa meget, at jeg kunde se bort fra den. Jeg har maattet tage Hensyn til den i Beregningen.

Gangen i Beregningen er følgende. Kromikloridets molære Ledningsevne, naar det er blandet med Saltsyre, beregnes af Blandings Ledningsevne, idet jeg som sædvanlig antager, at Opløsninger af Saltsyre og af Kromiklorid med samme Koncentration af ionogent Klor ikke forandrer Dissociationsgrad eller Ledningsevne ved at blandes sammen. Det nærmere ved Beregningen og de eksperimentelle Bestemmelser anføres i næste Afsnit af Afhandlingen, hvorfra jeg til Brug her kun tager de beregnede Værdier af Saltets molære Ledningsevne. Lad m være Kromikloridets molære Koncentration i Blandingen, s den tilsatte Syres molekylære Koncentration, α Saltets Hydrolysegrad uden Syretilsætning (ved Koncentrationen $m + s$) og β Saltets Hydrolysegrad i Blandingen. Lad endvidere λ og λ_s betegne Kromikloridets molekylære Ledningsevne henholdsvis uden og med Syre, λ' denne Størrelse for det ikke hydrolyserede Salt og $\lambda(HCl)$ samme Størrelse for Saltsyre, alle i Opløsninger, hvis Koncentration af ionogent Klor er den samme som Blandings ($m + s$).

Man maa da have

$$\alpha = \frac{\lambda \div \lambda'}{\lambda(HCl) \div \lambda'}, \quad \beta = \frac{\lambda_s \div \lambda'}{\lambda(HCl) \div \lambda'}.$$

Ved Subtraktion faas

$$\alpha \div \beta = \frac{\lambda \div \lambda_s}{\lambda(HCl) \div \lambda'}.$$

Man kan her sætte λ_s i Steden for λ' , da de to Størrelses Forskel intet har at sige ved Siden af $\lambda(HCl)$. Man faar da

$$\alpha \div \beta = \frac{\lambda \div \lambda_s}{\lambda(HCl) \div \lambda_s} = \alpha; \quad (1)$$

α er en Størrelse, der kan bestemmes eksperimentelt. Endvidere har man i Følge Massevirkningsloven

$$\frac{(m + s) \alpha^2}{1 \div \alpha} = K; \quad \frac{(m\beta + s) \beta}{1 \div \beta} = K,$$

hvor K er Hydrolysekonstanten.

Paa Grund af at α og β er smaa Størrelser ($< 0,02$) kan man stryge $1 \div \alpha$ og $1 \div \beta$ og faar

$$(m + s) \alpha^2 = K; \quad (m\beta + s) \beta = K. \quad (2)$$

Af (1) og (2) faas ved Elimination af K og β :

$$\alpha^2 \cdot s \div \alpha \cdot (s \div 2am) + \alpha(s \div am) = 0.$$

Naar denne Ligning løses med Hensyn til α , faas:

$$\alpha = \frac{2\alpha(s \div ma)}{s \div 2am + \sqrt{(s \div 2am)^2 \div 4as(s \div am)}}$$

Da $(s \div 2am)^2$ i alle Forsøgene er over 10 Gange saa stor som $4as(s \div am)$, kan man sætte

$$\alpha = a \cdot \frac{s \div ma}{s \div 2ma \div as \cdot \frac{s \div am}{s \div 2am}}$$

Og naar α først er fundet, faas K af (2).

Tabel 16 indeholder de til Beregningen af K -Værdierne benyttede Data og de fundne K -Værdier.

Tabel 16.

Hydrolysen af grønt Kromiklorid ved 25°.

m	s	λ	λ_s	$\lambda(HCl)$	α	K
0,0101	0,0020	96,8	91,9	406	0,0156	$3,7 \cdot 10^{-6}$
0,0108	0,0010	96,9	93,3	406	0,0115	2,2
0,0100	0,000415	97,7	93,8	408	0,0124	5,4
0,00355	0,0010	102,0	96,3	418	0,0177	1,7
						$3,25 \cdot 10^{-6}$

Jeg vil bemærke, at Værdierne af λ er beregnede ved Interpolation af Værdier ved andre Koncentrationer¹⁾. Ved Interpolationen har jeg antaget, at Tilvæksterne af Logaritmen til Koncentrationen er proportional med Tilvæksten af den molære Ledningsevne. Denne Beregningsmaade, som det næsten altid er berettiget at anvende ved Beregningen af molære Ledningsevner, giver smaa Regninger. Den er ofte lettere og nøjagtigere end grafisk Interpolation.

Variationen i de fundne Værdier af K viser, at ogsaa denne Metode kun giver Størrelsesordenen af Hydrolysekonstanten. Hvis det blot var muligt at bestemme det grønne Klorids Ledningsevne nøjagtigt, vilde Metoden ikke være daarlig. Men desværre er Værdien af det uforandrede grønne Kromiklorids Ledningsevne, Ledningsevnen i Opløsningsøjeblikket, meget vanskelig at faa nøjagtig bestemt. Den vindes ved Ekstrapolation af Ledningsevnen i de følgende Minutter, og en ringe Fejl paa faa Sekunder i Bestemmelsen af Opløsningsøjeblikket kan (i de vandige Opløsninger) forandre Værdien af den molære Ledningsevne med en Enhed. Dertil kommer Unøjagtigheden ved Beregningen af Kromikloridets molære Ledningsevne i saltsur Opløsning af Blandingens Ledningsevne. Da Unøjagtigheden i denne Beregning bliver større, jo mere Saltsyre der findes i Blandingen, er kun de Blan-

¹⁾ De eksperimentelle Bestemmelser findes først anførte i næste Afsnit.

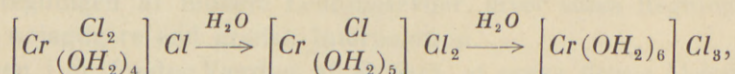
dinger, hvor der findes indtil 0,002 Grammolekyler Saltsyre i Literen, benyttede til Beregning af K .

De Værdier, $4,7 \cdot 10^{-6}$ og $3,25 \cdot 10^{-6}$, som er funden for det grønne Klorids Hydrolysekonstant ved 25° efter de to forskellige Metoder, afviger ikke mere fra hinanden, end man maatte vente efter Metodernes Unøjagtighed. Værdierne viser trods deres Unøjagtighed, at det grønne Klorid er langt mindre hydrolyseret end det blaa Klorid. Det indeholder ved samme molære Koncentration kun mellem $\frac{1}{7}$ og $\frac{1}{5}$ saa meget fri Syre, som det blaa.

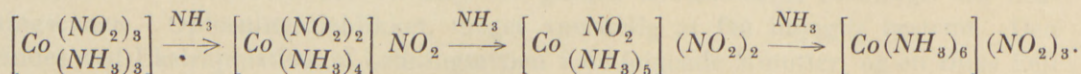
VI. Det grønne Kromiklorids Overgang til blaåt Kromiklorid i fortyndede Opløsninger.

1. Indledning.

Det har længe været kendt, at Opløsninger af grønt Kromiklorid blev blaa-violette, „røde“, ved Henstand (MOBERG¹⁾); og RECOURA²⁾ har vist, at der i Løbet af nogle Uger ved almindelig Temperatur dannes en Opløsning, som meget nær er den samme som en Opløsning af blaåt Kromiklorid, vel at mærke, naar Opløsningen er fortyndet. En af de første Opgaver, som jeg stillede mig, var at undersøge Forløbet af denne Proces og derigennem søge fastslaaet Karakteren af de Opløsninger, der dannes i Løbet af den. Der kunde være Grund til at antage, at Processen ikke forløb i et Sæt, men at der først dannedes et Mellemprodukt, som derpaa omsatte sig til det blaa Klorid. Der er jo nemlig to komplekse Kloratomer i det grønne Kromiklorid, som ved Processen bliver til Ioner, og det er rimeligst at antage, at først det ene Kloratom ioniseres, og at det derved dannede Klorid med kun et kompleks Kloratom derpaa fraspalter det sidste Kloratom i Form af Ion. PFEIFFER³⁾ har udtalt denne Anskuelse. Han har opstillet (dog uden nogensomhelst eksperimentel Bekræftelse) følgende Skema for Processen:



og har peget paa den Analogi, der findes mellem denne Reaktionsgang og den af JØRGENSEN paaviste Reaktionsfølge:



Man vidste, at Processen paavirkedes af Saltsyre, der bevirkede, at Processen ikke forløb til Ende, men at Slutningstilstanden blev en Mellemting mellem en Opløsning af grønt og blaåt Klorid (GODEFROY⁴⁾ og RECOURA²⁾. Ligeledes forelaa der

¹⁾ MOBERG: Journ. f. pr. Ch. **29**, 175 (1843).

²⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) **10**, 19 (1887).

³⁾ PFEIFFER: Ber. d. deut. chem. Ges. **34**, 2559 (1901).

⁴⁾ GODEFROY: Compt. rend. **100**, 105 (1885).

forskellige Udtalelser om, at Tilsætning af Saltsyre (WEINLAND og KOCH¹⁾) og Salpetersyre (PFEIFFER²⁾) fik Overgangen til at foregaa langsommere end i rent Vand. Saadanne Processer, som forsinkes ved Tilsætning af fremmede Stoffer — som katalyseres negativt — er kun lidet undersøgte. Der var altsaa her et Punkt, som forøgede Interessen ved denne Proces.

Jeg maatte først vælge en Metode til at følge Processen. Efter WERNER og GUBSERS Arbejde at dømme forekom det mig at være altfor unøjagtigt at bestemme, hvor meget Klor der blev fældet af Sølvnitrat i Kulden. Jeg prøvede derfor slet ikke denne Metode. Jeg vil imidlertid bemærke, at WEINLAND og KOCHS Arbejde over Klorets Fædelighed i Kromiklorid og mine egne senere Erfaringer har bragt mig til at tro, at denne Metode dog vilde kunde give nogenlunde gode Resultater. En kolorimetrisk Metode vilde aldrig kunne blive saa nøjagtig, som jeg ønskede det. Den vilde altid beholde et kvalitativt Præg. Derimod prøvede jeg at følge Forøgelsen i Klorionernes Antal ved Hjælp af en Kalomelelektrode.

En Kviksølvkalomelektrodes Potential forandres som bekendt kun, naar Op-løsningens Klorionindhold bliver større eller mindre. Jeg undersøgte et Element af Sammensætningen: $Hg | HgCl\ 0,01-n\ KCl-Opl. | 1-n\ KCl-Opl. | 0,01-m\ grønt\ CrCl_3, HgCl | Hg$ ved Værelsets noget vekslende Temperatur ($12^\circ-14^\circ$) og fandt følgende Spændinger.

Tabel 17.

Potential af Elementet $Hg | HgCl\ 0,01-n\ KCl-Opl. | 1-n\ KCl-Opl. | 0,01-m$
grønt $CrCl_3, HgCl | Hg$ ved ca. 13° .

t (i Minutter):	0	3	8	16	36	120	270	2 Dage
π (i Millivolt):	2	3,5	5	8	12,5	15,5	17	25,5

t betegner Tiden regnet fra den første Aflæsning, som fandt Sted et Par Minutter efter, at Op-løsningen var fremstillet. Tallene for π , Spændingen i Millivolt, viser, at Elementet, i det Øjeblik Kromikloridopløsningen fremstilledes, meget nær maatte have Spændingen 0, d. v. s. en Op-løsning af grønt Kromiklorid indeholder i første Øjeblik lige saa mange Klorioner som en Kaliumkloridopløsning af samme molære Koncentration. I Løbet af to Dage steg Potentialet til 25,5 Millivolt, hvilket

efter Formlen $\pi = \frac{RT}{\epsilon} \cdot \ln \frac{c_1}{c_2}$ svarer til, at Klorionkoncentrationen er bleven 2,8

Gange større. Dette stemmer ganske med, at WERNER ad andre Veje har vist, at i det blaa Kromiklorid er alle tre Kloratomer ioniserede. Det fremgaar af Maalingerne, at man kan bruge denne Metode til at følge Processen. Men denne Maalemetode bliver dog vanskelig saa let at udføre og saa nøjagtig i sine Angivelser som den Metode, jeg bestemte mig til at anvende, nemlig Maaling af Forandringen i Op-løsningens Ledningsevne, idet jeg satte den kemiske Proces proportional med Ledningsevnen Forandring. Baade SPERANSKY og WERNER og GUBSER har paavist, at

¹⁾ WEINLAND og KOCH: Zeitschr. f. anor. Ch. 39, 296 (1904).

²⁾ PFEIFFER: l. c.

Ledningsevnen af grønne Kromikloridopløsninger forøges med Tiden. Men de har ikke givet sig af med at undersøge den Hastighed, hvormed Processen forløber.

2. Bestemmelsen af Ledningsevnen.

Jeg har lagt Vægt paa at faa nøjagtige Ledningsevnebestemmelser og vil derfor lidt nærmere omtale Størrelsen af nogle af de Fejlkilder, som findes paa mine Bestemmelser, endskønt jeg, da man har en saa udmærket Vejledning i KOHLRAUSCH og HOLBORNS Leitvermögen der Elektrolyte, i de fleste Henseender kan henvide til den.

Modstandsmaalingerne udførtes efter KOHLRAUSCHS Metode med Vekselstrøm fra en lille Induktionsrulle, og Strømmen iagttoges med en Telefon. Maaletraaden, som benyttedes, var viklet op paa en Marmortromle (fra HARTMANN og BRAUN). Dens betydelige Længde (3 m) tillod en Aflæsning nøjagtig paa $\frac{1}{10000}$ Del af dens Længde. Dette svarer paa Traadens Midte til en Fejl paa $\frac{1}{2500}$ Del i Modstandsbestemmelsen. Alle Aflæsningerne blev korrigerede for Kaliberfejlene, der iøvrigt kun var smaa.

Modstandskarret, hvori den Vædske anbragtes, hvis Ledningsevne skulde maales, var flaskeformet. Det var lavet af Thüringer Resistensglas; og dette Glas var saa lidet opløseligt, at baade 0,01-n Saltsyre og 0,01-n Kaliumkloridopløsning ved at opbevares i det i en Uge ved 25° ikke forandrede deres Ledningsevner. Da mine Kromikloridforsøg ofte strakte sig over lang Tid, var det nødvendigt at have fastslaaet dette. Ogsaa Vand, hvis Ledningsevne var $1 \cdot 10^{-6}$, kunde henstaa en Uge i Karret, uden at Ledningsevnen steg højere end til $1,1 \cdot 10^{-6}$. Disse Forsøg viste samtidig, at Gummiproppen, hvormed Karret var lukket og hvori Termometret sad, ikke forandrede Ledningsevnen. Termometrets Stilling er ikke altid helt ens, naar det ikke er indsebet, men sidder fast i en Gummiprop; men jeg har konstateret, at selv ret betydelige Forandringer i dets Stilling ikke forandrede Karrets Kapacitet. Termometerbeholderen var ogsaa et Par Cm. ovenover Elektroderne.

Elektroderne var indsmeltede i Glasset, og Strømtilledningerne til dem gik gennem Glasrør, som indeholdt Kviksølv paa Bunden, ned gennem Termostatvædsken. Da Modstanden i Tilledningerne kun var ca. $\frac{1}{1500}$ Del af Modstanden, som en 0,02 normal Kaliumkloridopløsning besad i Karret, har jeg undladt at tage Hensyn til den ved Forsøgenes Beregning (og naturligvis saa ogsaa ved Kapacitetens Beregning). Elektroderne var platinerede efter LUMMER og KURLBAUM, men kun svagt (Strømmen fra en Akkumulator sendtes gennem Karret i ca. 12 Minutter, og dens Retning blev skiftet om hvert andet Minut). Lydminimumet i Telefonen vilde være bleven lidt skarpere, hvis Elektroderne havde været stærkere platinerede. Men det gjaldt for mig om at gøre den Fejl, der hidrører fra Okklusionen til Platinsort¹⁾, saa lille som muligt; og jo svagere Platineringsen er, desto mindre bliver denne Fejl. Modstandskarrets Vædskeindhold gjordes ogsaa større end ellers nødvendigt for at formindske denne Fejl. At Okklusionen ved de følgende Forsøg med Kromiklorid kun spillede en ringe Rolle, kan ses af følgende. I det vel udvædskede, tørrede og med ren Luft fyldte Kar fyldtes en 0,01 molær gammel Kromikloridopløsning, hvis

¹⁾ KOHLRAUSCH: Wied. Ann. 26, 220 (1885) og KELLNER: Inaug. Diss. Frankfurt a. M. (1895).

Ledningsevne efter 10 Minutter fandtes at være 0,002755. Derpaa heldtes denne Portion ud, og en ny Portion fyldtes paa, som gav Ledningsevnen 0,002759, hvilket en tredje Portion ogsaa gav. Efter Henstand til den næste Dag var Ledningsevnen af den tredje Portion næsten uforandret (0,002758). Af den første Portion maa der være absorberet en lille Smule i Elektroderne, eftersom denne Portions Ledningsevne blev fundet ca. 0,15 % mindre end de følgende Portioners.

Modstandskarret stod under Maalingerne i en Termostat, hvis Temperatur kun varierede nogle Hundrededele Grader; og de benyttede Termometre var sammenlignede med et Normaltermometer, der var undersøgt paa den tyske Rigsanstalt. Modstandskarrenes Kapaciteter blev bestemt ved Hjælp af 0,01 og 0,02 normale Kaliumkloridopløsninger.

Det Vand („Ledningsevnevand“), som brugtes til at lave Kromikloridopløsningerne af, havde i Almindelighed en Ledningsevne paa ca. $1 \cdot 10^{-6}$ eller lidt mindre. Jeg fik dette Vand fra Laboratoriets store diskontinuerligt gaende Vanddestillationsapparat. Dette blæstes først i nogen Tid ud med Damp, og derpaa opsamledes for sig ca. 10 Liter af det Vand, som gik over midt under Destillationen. Det opsamledes i en Flaske af grønt Glas og blev befriet for sit Kulsyreindhold ved, at der i 8 Timer lededes en ren, kulsyrefri Luftstrøm igennem det. Luften blev taget fra fri Luft, boblede gennem koncentreret Svovlsyre og lededes gennem et langt Lag Natronkalk, derpaa gennem Vat og vadskedes tilsidst med Vand. Ledningsevnevandet aftappedes til Brug gennem en Hævert og stod kun i Forbindelse med Atmosfæren gennem et Natronkalkrør. Det holdt sig saaledes uforandret i maanedsviis.

3. Udførelsen af Forsøgene.

Enkelthederne ved Udførelsen af et Forsøg over det grønne Kromiklorids Omdannelse var følgende. I Elektrodekarret (tareret) anbragtes¹⁾ rent Vand eller den Opløsning, i hvilken Omdannelseshastigheden skulde bestemmes. En Vejning gav mig Vædskemængden. Naar Vædsken i Karret i Termostaten havde antaget konstant Temperatur og Ledningsevne, tilsattes en afvejet Mængde grønt Kromiklorid, og Karret rystedes grundigt i 10—15 Sekunder. Som Opløsningsøjeblik regnedes et Tidspunkt midt mellem Tilsætningen af Kromikloridet og Omrystningens Begyndelse. Naar intet Uheld indtraadte, kunde den første Maaling foretages 30 Sekunder efter dette Tidspunkt. Med passende Mellemrum maales derpaa Opløsningens Ledningsevne, indtil den efter kortere eller længere Tids Forløb var bleven konstant.

4. Forsøgsresultater.

I de følgende Tabeller er opført Resultaterne af mine Forsøg over det grønne Kromiklorids Omdannelse i Vand, i Natrium- og Kaliumkloridopløsning, i Saltsyre

¹⁾ Paafyldningen foretoges i aabent Vindu med indadgaende Luftstrøm for at undgaa Laborieluft (Kohlrausch). Ved først at fylde Karret med Opløsningen og derpaa hælde denne Portion ud i fri Luft blev Karret fyldt med ren Luft.

samt i Salpetersyre. Endvidere har jeg hertil føjet en Bestemmelse af Kromikloridets Omdannelse i Vand ved 1°, beregnet efter GUBSERS Ledningsevneaaalinger.

t betegner Tiden i Minutter. x_t er Opløsningens specifikke Ledningsevne i reciproke Ohm til Tiden t . λ_t ukorr. og λ_t er Kromikloridets molekylære Ledningsevne i Opløsningen dels uden og dels med en i det følgende nævnt Korrektion.

α ($= \frac{\lambda_t \div \lambda_0}{\lambda_\infty \div \lambda_0} \cdot 100$) angiver, hvormange Procent af Omdannelsen der er foregaaet.

k_1 og k_2 betegner nogle Hastighedskonstanter, hvis Beregning senere vil blive givet, λ_t ber. er Værdien af den molekylære Ledningsevne, hvis man beregner den af Middeltallet af de Værdier, der er funden for k_1 og k_2 , og D er Forskellen mellem den beregnede og den fundne Værdi af den molære Ledningsevne ($\lambda_t \div \lambda_t$ ber.). Angaaende Enkelthederne i de forskellige Tabeller se iøvrigt Anmærkningen under hver enkelt af dem.

Tabel 18.

0,00322 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand ved 25°.

t	λ_t	α	(k_1)	k_1	k_2
0	103,1	..			
2	148,9	15,7	0,189	0,184	..
4	174,8	24,6	0,150	0,133	..
6	192,8	30,8	0,139	0,109	..
9	212,9	37,7	0,148	0,102	..
12	227,9	42,8
15	241,0	47,3
30	281,8	61,3
60	321,4	75,0
90	342,1	82,0	0,0119
120	355,6	86,6	0,0099
210	377,0	93,9	0,0089
434	391,8	0,0083
1583	394,5
∞	394,5

Anm. λ_0 er beregnet ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved $\frac{2}{3}$, 1 og 2 Min. λ_∞ bliver lig λ_{1583} , naar $k_2 = 0,008$. (k_1) er de foreløbig beregnede Værdier af k_1 , som er benyttet ved den nøjagtigere Beregning af denne Størrelse.

Tabel 19.

0,01074 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand ved 25°.

t	λ_t	α	(k_1)	k_1	k_2
0	97,9	0			
3	131,6	13,9	0,109	0,107	..
6	151,1	22,0	0,084	0,077	..
9	165,1	27,7	0,077	0,070	..
			0,080	0,064	..

t	λ_t	α	(k_1)	k_1	k_2
12	176,5	32,5			
15	185,5	36,2	0,080	0,054	..
30	216,7	49,1
60	248,7	62,3
90	266,5	69,6
120	278,1	74,5	0,00572
180	294,5	81,2	514
240	305,0	85,6	437
360	318,6	91,2	410
480	326,5	384
1113	338,6	0,00358
2553	340,0
∞	340,0	100,0

Ann. λ_0 er vunden ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 1, $1^{1/2}$, 2, $2^{1/2}$, 3 Min. λ_∞ er lig λ_{2553} , naar $k_2 = 0,0035$.

Tabel 20.

0,01007 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01001 norm.
Natriumkloridopløsning ved 25° .

t	z_t	λ_t ukorr.	λ_t	α	$k_1(a)$	$k_1(b)$	k_2
0	0,002088	89,5	92,3	0			
3	2411	121,6	124,9	13,9	0,1082	0,1082	..
6	2602	140,5	144,1	22,0	0,0813	0,0780	..
9	2738	154,0	157,9	27,9	0,0711	0,0646	..
18	3019	181,9	186,2	39,9	0,0646	0,0468	..
33	3285	208,3	213,1	51,4
68	3606	240,2	245,4	65,2
114	3816	261,1	266,6	74,2	0,0065
451	4280	307,2	313,3	94,0	0,0043
1564	0,004421	321,1	327,4	99,9
∞	327,5	100,0

Ann. Natriumkloridopløsningens Ledningsevne, før Kromikloridet opløstes deri, var 0,001189. z_0 er vunden ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved $1^{1/2}$, 1, $1^{1/2}$, 2, $2^{1/2}$ Min. λ_∞ er beregnet af λ_{1564} ved at sætte $k_2 = 0,004$. Ved Beregningen af $k_1(a)$ er som foreløbig Værdi for k_2 brugt 0,005, ved $k_1(b)$ er derimod brugt 0,01. I begge Tilfælde er som foreløbig Værdi for k_1 brugt Gennemsnittet af de allerede beregnede Værdier (svarende til de tidligere Tidsintervaller).

Tabel 21.

0,00970 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01000 norm.
Kaliumkloridopløsning ved 25° .

t	z_t	λ_t ukorr.	λ_t	α	$k_1(a)$	$k_1(b)$
0	0,002318	93,3	96,1	0		
3	2605	123,0	126,4	13,0	0,1004	0,1004
6	2784	141,5	145,4	21,1	0,0784	0,0741
					0,0730	0,0665

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	a	$k_1(a)$	$k_1(b)$
9	2918	155,3	159,7	27,7
53	3650	230,7	236,2	60,1
65	3734	239,5	245,3	64,0
1082	0,004530	321,4	328,5	99,6
∞	329,5	100,0

Anm. Kaliumkloridopløsningens Ledningsevne, før Kromklorid opløstes, var 0,001413. x_0 er vunden ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved $\frac{1}{2}$, 1 og 2 Min. I Anledning af Forskellen mellem λ_0 i dette Forsøg og i forrige (96,1 og 92,3) bemærkes, at ti Sekunders Fejl i Bestemmelsen af Opløsningsøjeblikket giver en Fejl paa 2,0 i λ_0 . λ_∞ er beregnet af λ_{1082} , idet k_2 er sat lig 0,004 i Overensstemmelse med foregaaende Forsøg. Angaaende Beregningsmaaden for $k_1(a)$ og $k_1(b)$ se foregaaende Tabels Anmærkning.

Tabel 22.

0,00999 molær Opløsning af grønt Kromklorid i 0,000415 norm.
Saltsyre ved 25°.

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,086$ $k_2 = 0,0046$	D
0	0,001095	92,7	93,8
10	0,001472	130,4	131,6	0,0365	..	131,0	+ 0,6
20	1747	158,0	159,3	0,0360	..	158,5	+ 0,8
44	2158	199,1	200,5	200,6	- 0,1
80	2481	231,4	232,8	232,9	- 0,1
120	2691	252,5	254,0	253,3	+ 0,7
173	2870	270,4	271,9	..	0,0048	271,7	+ 0,2
191	0,002910	274,4	275,9	..	0,0045	276,8	- 0,9
∞	334,0

$$k_1 = 0,0362; k_2 = 0,00465.$$

Anm. Saltsyrens Ledningsevne, før Kromkloridet opløstes, var 0,0001687. x_0 er vunden ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 2, 4 og 6 Min. λ_∞ er skønnet efter Værdien for λ_∞ i 0,002 og 0,01 norm. Saltsyre.

Tabel 23.

0,00356 molær Opløsning af grønt Kromklorid i 0,001015 norm.
Saltsyre ved 25°.

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,018$ $k_2 = 0,0031$	D
0	0,0007523	92,4	96,3
5	7952	104,4	108,5	0,0186	..	108,2	+ 0,3
10	8333	115,1	119,4	181	..	119,1	+ 0,3
15	8684	125,0	129,5	177	..	129,4	+ 0,1
20	9045	135,1	139,7	193	..	138,8	+ 0,9
25	9352	143,9	148,6	177	..	147,6	+ 1,0
30	9652	152,2	157,0	179	..	155,6	+ 1,4
35	9927	160,0	164,9	180	..	163,6	+ 1,3
40	0,001019	167,4	172,4	180	..	169,6	+ 1,8
50	1066	180,6	185,7	173	..	183,9	+ 1,8
					

t	z_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,018$ $k_2 = 0,0031$	D
90	1206	220,0	225,6	222,6	+ 3,0
130	1300	246,4	252,3	248,1	+ 4,2
173	1366	265,0	271,0	267,4	+ 3,6
210	1413	278,1	284,3	280,1	+ 4,2
250	1453	289,6	296,0	291,3	+ 4,7
290	1487	299,0	305,5	300,7	+ 4,8
370	1538	313,5	320,1	..	0,00332	317,9	+ 2,2
450	1576	324,0	330,6	..	0,00308	327,5	+ 3,1
558	1614	334,8	341,5	..	317	339,0	+ 2,5
663	1639	341,8	348,5	..	289	347,1	+ 1,4
1311	1699	358,5	365,4	..	301	365,4	0
1750	1706	360,5	367,4	367,5	- 0,1
∞	368,2

$$k_1 = 0,0180; k_2 = 0,0031.$$

Anm. Saltsyrens Ledningsevne, førend Kromikloridet opløstes, var 0,000234. z_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved $1/2, 1, 1^{1/2}, 2, 2^{1/2}$ Min. λ_∞ er beregnet af λ_{1750} ved at sætte $k_2 = 0,0003$. Da k -Værdierne her ligesom i de vandige Opløsninger er aftagende, omend langt svagere, kan man ikke vente særlig god Overensstemmelse mellem de fundne og de med Middelværdier af k_1 og k_2 beregnede Værdier af Ledningsevnen.

Tabel 24.

0,01081 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,001015 norm.
Saltsyre ved 25°.

t	z_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2
0	0,001403	90,7	93,3
5	1521	101,7	104,4	0,0194	..
10	1623	111,1	113,9	0,0178	..
15	1722	120,3	123,1	0,0185	..
20	1812	128,7	131,6	0,0184	..
25	1897	136,5	139,5	0,0183	..
30	1977	143,9	146,9	0,0181	..
35	2051	150,7	153,8	0,0181	..
40	2120	157,1	160,2	0,0177	..
50	2246	168,8	172,0	0,0177	..
60	2353	178,7	181,9
100	2666	207,7	211,1
160	2947	233,6	237,1
200	3074	245,3	248,9
240	3173	254,5	258,4	..	0,00245
280	3254	262,0	265,2	..	245
353	3378	273,4	277,1	..	273
470	3517	286,4	290,1	..	285
				..	228

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2
590	0,003622	296,1	299,9	..	0,00208
1243	3873	319,2	323,1	..	0,00184
1664	3921	323,5	327,4
2744	3954	326,5	330,4
4238	3961	327,2	331,1
∞	331,1

$$k_1 = 0,0182; k_2 = 0,00231.$$

Anm. Saltsyrens Ledningsevne, førend Kromikloridet opløstes, var 0,0004225. x_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 1, 1^{1/2}, 2, 2^{1/2} Minutter. λ_∞ er lig λ_{4238} , naar $k_2 = 0,002$. Da k -Værdierne her ligesom i de vandige Opløsninger er aftagende omend langt svagere, har jeg ikke beregnet λ af Middeltallet af Værdierne for k_1 og k_2 .

Tabel 25.

0,01007 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,00205 norm. Saltsyre ved 25°.

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,0104$ $k_2 = 0,00131$	D	λ_t ber. for $k_1 = 0,0104$ $k_2 = 0,0014$	D
0	0,001739	88,0	91,9	0,01025	..	113,8	- 0,2	113,8	- 0,2
20	1954	109,3	113,6	0,01045	..	132,2	+ 0,3	132,2	+ 0,3
40	2141	127,9	132,5	219,7	+ 3,2	220,0	+ 2,9
245	3041	217,3	222,9	232,2	+ 4,3	233,8	+ 2,7
321	3175	230,6	236,5	285,2	+ 3,7	287,9	+ 1,0
968	3701	282,8	288,9	..	0,00132	306,6	+ 1,7	308,6	- 0,3
1630	3896	302,1	308,3	..	0,00130	318,8	+ 0,3	319,5	- 0,4
2790	4003	312,8	319,1	322,1	+ 0,0	322,1	..
5580	4033	315,8	322,1
∞	322,2

$$k_1 = 0,0104; k_2 = 0,00131.$$

Anm. Saltsyrens Ledningsevne, før Kromikloridet opløstes, var 0,000853. x_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne for 1, 2, 3 Min. λ_∞ er beregnet af λ_{5580} ved at antage $k_2 = 0,0013$. Da de beregnede Værdier af λ_t afviger ensidigt fra de fundne, naar man benytter den fundne Middelværdi af $k_2 = 0,00131$, har jeg ogsaa beregnet λ_t for $k_2 = 0,0014$ og derved faaet bedre Overensstemmelse.

Tabel 26.

0,00332 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01022 norm. Saltsyre ved 25°.

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,0042$ $k_2 = 0,00031$	D	λ_t ber. for $k_1 = 0,0042$ $k_2 = 0,00030$	D
0	0,004438	78,7	89,2	0,00415	..	98,7	- 0,2	98,7	- 0,2
20	4467	87,4	98,5	0,00427	..	112,4	+ 0,3	112,3	+ 0,4
52	4509	100,1	112,7	0,00415	..	166,9	- 0,3	166,3	+ 0,3
240	4676	150,6	166,6

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,0042$; $k_2 = 0,00031$	D	λ_t ber. for $k_1 = 0,0042$ $k_2 = 0,00030$	D
1275	0,004892	215,6	235,6	..	0,00031	239,2	- 3,6	237,0	- 1,4
2692	4990	245,2	266,8	270,3	- 3,5	266,8	+ 0,0
∞	5169	299,0	323,3

$$k_1 = 0,0042; k_2 = 0,00031.$$

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, før Kromikloridet opløstes, var 0,004177. x_0 er bestemt ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 4, 6, 8 Min. x_∞ er bestemt ved Ophedning af Vædsken i Vandbad i 30 Min., og Fradrag af den lille Tilvækst, som Ledningsevnen fik ved Gentagelse af denne Behandling. Naar man beregner λ_∞ af den Værdi (301,5), som λ_∞ havde i Forsøget med 0,00965 $m\text{-CrCl}_2$ i 0,01020 $n\text{-HCl}$ ved at tilføje den Størrelse, hvormed en tregyldig Elektrolyts molære Ledningsevne plejer at stige, naar Klorionkoncentrationen aftager som i disse Opløsninger (se Tabel 7) faas $\lambda_\infty = 322$, medens den benyttede Metode giver 323,3. $k_2 = 0,00030$ ses at give bedre Overensstemmelse mellem funden og beregnet λ_t end den fundne Middelværdi $k_2 = 0,00031$.

Tabel 27.

0,00852 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01022 norm.
Saltsyre ved 25°.

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,0044$ $k_2 = 0,00032$	D
0	0,004847	78,3	86,9	0,00472	..	91,6	+ 0,3
10	4887	83,0	91,9	0,00430	..	98,8	+ 0,1
26	4942	89,5	98,9	439	..	109,7	+ 0,3
53	5031	99,9	110,0	459	..	118,8	+ 0,5
78	5106	108,6	119,3	419	..	130,6	- 0,1
114	5198	119,4	130,5	410	..	140,4	- 0,5
149	5273	128,3	139,9	198,8	+ 0,2
577	5757	185,1	199,0	232,6	- 1,1
1547	6021	216,0	231,5	..	0,000317	255,3	- 0,9
2743	0,006206	238,1	254,4
∞	304,0

$$k_1 = 0,00438; k_2 = 0,000317.$$

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, før Kromikloridet opløstes, var 0,004180. x_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 2, 4, 6 Min. λ_∞ er beregnet af Værdien af λ_∞ i Forsøget med 0,00965 $m\text{-CrCl}_2$ i 0,01020 $n\text{-HCl}$ (301,5) ved at tilføje Rettelsen for den forøgede Klorkoncentration (efter Tabel 7).

Tabel 28.

0,00965 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01020 norm.
Saltsyre ved 25°.

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	α	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,0044$ $k_2 = 0,00032$	D
0	0,004949	79,4	87,9	0	0,00395	..	96,9	- 0,9
20	5023	87,1	96,0	3,8	434	..	105,2	- 0,9
40	5101	95,1	104,3	7,7	456	..	112,9	- 0,6
60	5174	102,7	112,3	11,4	443

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	a	k_1	k_2	λ_t ber. for $k_1 = 0,0044$ $k_2 = 0,00032$	D
80	0,005241	109,7	119,6	14,8	0,00435	..	120,0	- 0,4
100	5303	116,2	126,4	18,0	466	..	126,5	- 0,1
140	5414	127,7	138,6	23,7	443	..	138,0	+ 0,6
290	5703	157,6	169,9	38,4	464	..	168,1	+ 0,8
362	5800	167,7	180,4	43,3	178,9	+ 1,5
1624	6276	217,0	231,6	67,3	..	0,000302	232,8	- 1,2
2754	6482	238,4	251,8	76,7	..	335	253,4	- 1,6
6120	6778	269,0	285,4	92,5	..	337	285,2	+ 0,2
7140	6822	273,5	290,0	94,5	..	302	289,7	+ 0,3
11820	6909	282,6	299,3	299,1	+ 0,2
15800	0,006929	284,6	301,4	301,4	+ 0,0
∞	301,5	100,0

$$\bar{k}_1 = 0,00442; \bar{k}_2 = 0,000318.$$

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, før Kromikloridet opløstes, var 0,004183. x_0 er bestemt ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 1, 2, 3 Min. λ_∞ er bestemt af λ_{15800} ved at antage $k_2 = 0,0003$.

Tabel 29.

0,00998 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01034 norm. Saltsyre ved 25°.

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	λ_t ber. for $k_1 = 0,0044$ $k_2 = 0,00032$	D
0	0,005019	78,5	86,8
10	5059	82,5	90,9	91,5	- 0,6
30	5145	91,1	100,6	100,1	+ 0,5
103	5394	116,0	126,5	126,4	+ 0,1
224	5685	145,2	156,9	156,5	+ 0,4
1360	6330	209,8	224,1	225,8	- 1,7
4290	6767	253,6	269,4	271,2	- 1,8
5660	6893	266,2	282,4	281,6	+ 0,8
7220	0,006936	270,5	286,8	288,9	- 2,1
∞	300,4

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, før Kromikloridet opløstes, var 0,004236. x_0 er bestemt ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved 2, 4, 6 Min. λ_∞ er bestemt af den Værdi (301,5), som i Forsøget med 0,00965 $m\text{-CrCl}_3$ i 0,01020 $n\text{-HCl}$ fandtes for λ_∞ , idet der fra denne Værdi er trukket Korrektionen for Ledningsevns Formindskelse med Klorkoncentrationens Stigning (efter Tabel 7 S. 23).

Til Grund for Beregningen af λ_t er lagt den Antagelse, at $k_1 = 0,0044$ og $k_2 = 0,00032$. Disse Værdier er funden af Forsøget med 0,00965 $m\text{-CrCl}_3$ i 0,01020 $n\text{-HCl}$ og ses at passe udmærket ogsaa her.

Tabel 30.

0,01014 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01000 norm. Salpetersyre ved 25°.

t	x_t	λ_t ukorr.
0	0,004906	81,9
20	5041	95,2

t	α_t	λ_t ukorr.
50	0,005199	110,9
$75^{1/2}$	5307	121,6
300	5883	178,3
880	6333	222,5

Ann. Salpetersyrens Ledningsevne, før Kromikloridet opløstes, var 0,004075. α_0 er bestemt ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved 1, 2, 3, 4 Min.

Tabel 31.

0,00334 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand ved $19,85^\circ$.

t	λ_t	α	t	λ_t	α
0	88,6	0	25	196,6	41,6
2	111,7	8,9	50	231,5	55,0
4	126,3	14,5	100	266,7	68,7
6	138,9	19,4	144	284,6	75,6
8	148,4	23,1	∞	348	100,0

Ann. λ_0 er funden ved Ekstrapolation af Ledningsevnerne ved $1/2$, 1 og $1^{1/2}$ Min. λ_∞ er ber. af den molekulære Ledningsevne af Krominitrat ved samme Fortynding og Temperatur (Tabel 8 S. 24), idet der er lagt 15 til. Forskellen i den ækvivalente Ledningsevne af Klorider og Nitrater kan nemlig her sættes lig 5 (se KOHLBRAUSCH und HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte S. 200).

Tabel 32.

0,00998 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand ved $19,85^\circ$.

t	λ_t	α	t	λ_t	α
0	83,0	0	170	233,5	67,8
3	102,2	8,7	250	248,0	74,3
6	114,2	14,1	510	273,6	85,9
9	123,4	18,2	1211	296,7	96,3
12	131,4	21,8	1628	300,3	98,0
18	144,1	27,5	2792	304,1	..
24	153,8	31,9	4456	304,8	..
30	162,6	35,9	5905	305,0	..
60	190,7	48,6	∞	305,0	100,0
90	207,7	56,2			

Ann. λ_0 er funden ved Ekstrapolation af Ledningsevners Værdier for 1, $1^{1/2}$, 2 Minutter.

Tabel 33.

0,0307 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand ved $19,85^\circ$.

t	λ_t	α	t	λ_t	α
0	79,5	0	67	154,0	38,8
3	89,2	5,1	104	168,9	46,5
6	96,0	8,6	123	174,6	49,5
9	102,2	11,8	∞	271,5	100,0
52	145,8	34,5			

Ann. λ_0 er funden ved Ekstrapolation fra Ledningsevnerne ved 1, $1^{1/2}$, 2 Min. λ_∞ er Værdien af den molekulære Ledningsevne efter Ophedning til Kogning og Henstand til næste Dag.

Tabel 34.

0,008 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand ved 1°.

t	μ_t	α	t	μ_t	α
0	49,0	0	1130	106,6	45,6
20	52,1	2,5	1490	115,5	52,9
40	55,9	5,5	3890	141,2	73,3
80	59,4	8,3	4430	149,7	80,1
410	81,2	25,6	5330	164,2	91,7
890	97,8	38,8	∞	174,7	100,0

Anm. Tallene for μ_t , den molekylære Ledningsevne i Kviksølvenheder, er bestemt af GUBSER¹⁾. μ_∞ er sat lig den ligeledes af GUBSER bestemte molekylære Ledningsevne af det blaagraa Kromiklorid.

5. Beregningen af α_t , λ_t ukorr. og λ_t .

Opløsningens specifikke Ledningsevne α_t er altid rettet for Maaletraadens Kaliberfejl og Temperaturens uundgaelige smaa Svingninger. Den sidste Korrektion kom til at spille en Rolle, især fordi Opløsningen afkøledes et Par Tiendedel Grader i Begyndelsen af Forsøget, naar den omrystedes, for at Kromikloridet kunde opløses og Opløsningen blive homogen. Derimod er der ikke rettet for Vandets egen Ledningsevne. Da Opløsninger af Kromiklorid indeholder fri Syre, antog jeg, at det var det rigtigste at undlade dette.

For de vandige Opløsningers Vedkommende har jeg som sædvanlig beregnet den molære Ledningsevne (λ_t) ved at multiplicere den specifikke Ledningsevne (α_t) med Kromikloridets Molekylarrumfang i ccm ($v = \frac{1000}{m}$). Kromikloridets molekylære Ledningsevne i Saltsyre eller i Kloridopløsninger er beregnet paa følgende Maade. Ved at trække Opløsningens Ledningsevne, før Kromikloridet er tilsat, α fra α_t og multiplicere med Kromikloridets Molekylarrumfang v , har jeg beregnet en Størrelse, som i Tabellerne kaldes λ_t ukorr. Denne Beregning vilde give den molekylære Ledningsevne, som Kromikloridet besidder i Blandingen, hvis ikke Saltsyrens Ledningsevne blev formindsket ved Tilsætning af Kromiklorid. Jeg har taget denne Formindskelse med i Beregningen paa den Maade, at jeg har beregnet det Korrektionsled (ϑ), som skal lægges til λ_t ukorr. for at give den molekylære Ledningsevne, som Kromikloridet virkelig har i Blandingen (λ_t).

Lad V være det fremmede Klorids (eller Saltsyrens) Molekylarvolumen i Ccm., λ_1 dets molekylære Ledningsevne, før Kromikloridet tilsættes, og λ_2 dets molekylære Ledningsevne i Blandingen. Lad endvidere α , α_t , λ_t ukorr., λ_t , ϑ og v have de ovenfor angivne Betydninger. Man har da

$$\lambda_t \text{ ukorr.} = (\alpha_t \div \alpha) v; \lambda_t = \left(\alpha_t \div \alpha \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) v; \lambda_1 = \alpha \cdot V.$$

Heraf følger, at Korrektionsleddet ϑ bliver

$$\vartheta = \lambda_t \div \lambda_t \text{ ukorr.} = \alpha \cdot v \cdot \frac{\lambda_1 \div \lambda_2}{\lambda_1} = \frac{v}{V} \cdot (\lambda_1 \div \lambda_2).$$

¹⁾ GUBSER: Inaug. diss. Zürich (1900). S. 28—29.

For at beregne Korrektionsleddet skal man altsaa blot kende det fremmede Klorids Ledningsevne. I Følge *ARRHENIUS*'s¹⁾ tidligere omtalte Arbejde kan man antage, at i en Blanding af Klorider er hvert Klorids molekylære Ledningsevne den samme som i en ublandet Kloridopløsning med den samme Koncentration af ionogent Klor. Et tilnærmet Udtryk for Koncentrationen af ionogent Klor i Forsøgsopløsningerne har jeg faaet af λ_t ukorr., idet jeg har sat denne Størrelses Forøgelse proportional med Koncentrationens Forøgelse. Da det kun drejer sig om et Korrektionsled, behøver denne Beregning ikke at udføres med større Nøjagtighed.

Værdien af Kloridernes molekylære Ledningsevner har jeg beregnet grafisk, for Saltsyrens Vedkommende af *OSTWALD*'s²⁾ Bestemmelser og for Kalium- og Natriumkloridets Vedkommende af *WALDEN*'s³⁾ Tal.

Da Beregningsmetodens Rigtighed fremgaar af *ARRHENIUS*' Afhandling, har jeg kun i et enkelt Tilfælde prøvet den her benyttede Metode til at finde den molekylære Ledningsevne af et Klorid, naar det er blandet med Saltsyre. For en 0,001015 norm. Saltsyre fandtes ved 25° $\alpha = 0,0004241$. Efter Tilsætning af Natriumklorid, saa Opløsningen blev 0,01024 norm. med Hensyn til dette Salt, fandtes $\alpha_t = 0,001619$. Heraf faas

$$\lambda_t \text{ ukorr.} = 116,7; \vartheta = \frac{0,001015}{0,01024} \cdot (427 - 402,6) = 2,4$$

$$\lambda_t = \lambda_t \text{ ukorr.} + \vartheta = 119,1.$$

Efter *WALDEN*'s³⁾ er den molekylære Ledningsevne af Natriumklorid i $0,01024 + 0,00101 = 0,01125$ norm. Opløsning netop 119,1; efter *OSTWALD* er den 119,7. Beregningen har altsaa givet det rigtige Resultat.

6. Omdannelsens Fuldstændighed.

Inden vi gaar over til at undersøge, hvorledes man skal bringe Forløbet af Kromikloridets Omdannelse, som det er funden i Tabellerne 18—34, i Overensstemmelse med Massevirkningsloven, maa vi være klare over, med hvor megen Berettigelse man kan antage, at Slutningstilstanden er lig en Opløsning af blaat Kromiklorid. *RECOURA* og senere *SPERANSKY* og *WERNER* og *GUBSER* har draget denne Slutning efter Undersøgelser af den omdannede Opløsnings Farve, Neutralisationsvarme og Ledningsevne. *GUBSER* fandt saaledes, at det blaa Kromiklorids molekylære Ledningsevne ved 25° for $v = 125$ var 341,7, 342,4, 344,6, 347,4 i fire forskellige Forsøg, medens det grønne Kromiklorid efter to Dages Henstand ved 25° gav 340,4. Af disse Tal er det imidlertid ikke muligt at slutte, at ikke en eller flere Procent af Klorret endnu er fast bundet i den ved 25° omdannede Opløsning af grønt Kromiklorid. Og det er endnu mindre muligt at slutte dette af *RECOURAS* termokemiske Tal.

1) Zeitschr. für phys. Ch. 31, 204 (1899).

2) *OSTWALD*: Zeitschr. f. phys. Ch. 1, 98 (1887).

3) Efter *KOHLRAUSCH* og *HOLBORN*: Leitvermögen der Elektrolyte.

Jeg har funden følgende Ledningsevner for omdannede Opløsninger af grønt Kromiklorid. I 0,00322 molær Opløsning efter 1 Dags Henstand¹⁾ ved 25° $\lambda = 394,5$, og i 0,01074 molær Opløsning efter 2 Dages Henstand¹⁾ ved 25° $\lambda = 340,0$, medens man efter de tidligere anførte Bestemmelser af blaa Kromiklorids Ledningsevne ved 25° finder henholdsvis $\lambda = 394,5$ og $\lambda = 340,5$. Disse Tal tyder virkelig paa, at de to Slags Opløsninger meget nær er ens. Men et mere direkte Bevis for, at Processen ved 25° gaar til Ende praktisk talt, faas ved at undersøge, hvormeget Klor der ikke fældes med Sølvnitrat i salpetersur Vædske.

Til 50 ccm. af en 0,01 molær Opløsning af grønt Kromiklorid, som havde staaet i 12 Dage ved 25°, sattes 10 ccm. fortyndet Salpetersyre og derpaa et lille Overskud af Sølvnitratopløsning (1,5 ccm. 0,1 norm. Opløsning). Efter Frafiltrering af Klorsølvet kogtes Filtratet et Kvarter. Herved blev det ikke uklart, men ved Afkøling blev Opløsningen opalescerende. Uklarheden skønnedes at være lidt mindre end den, der under lignende Omstændigheder frembragtes af 1 Draabe 0,1 norm. Saltsyre. En 0,01 molær Opløsning af blaat Klorid forholdt sig akkurat paa samme Maade efter Henstand ved 25°. Af disse Forsøg kan sluttes, at lidt mindre end $\frac{1}{300}$ af Klorret er fast bunden i den omdannede Opløsning. Hvis det fast bundne Klor findes i Form af Monoklorokromiklorid $[CrCl]Cl_2$, svarer dette til, at lidt under en Procent af Kromet findes i Form af denne Forbindelse. Denne Reversibilitet er ikke større end, at vi kan se bort fra den ved Undersøgelsen af Reaktionens Kinetik.

I 0,01 norm. Saltsyre foregaar Omdannelsen næsten lige saa fuldstændigt, hvilket Forsøg, analoge med de foregaaende, viste mig.

10 Ccm. 0,05 molær Opløsning af grønt Kromiklorid, som havde staaet ved 25° i en Maaned, brugte 15,80 Ccm. Sølvopløsning og efter Kogning endnu 0,16 Ccm., hvilket svarer til et Indhold paa ca. 3 0/0 Monoklorokromiklorid.

7. Kromikloridprocessens Kinetik.

For at bestemme, af hvilken Art Reaktionsforløbet var, begyndte jeg med at sammenligne Omdannelsen af det grønne Klorid med Reaktionen af 1., 2. og 3. Orden. I Tabel 35 er beregnet de Tider, der hengaar til, at 10, 20, 30 o. s. v. Procent af Omdannelsen er foregaaet, idet der overalt til Tidsenhed er valgt den Tid, i hvilken Halvdelen af Processen forløber. OSTWALD²⁾ anbefaler ved saadanne Sammenligninger at vælge Tidsenheden, saa at Begyndeshastigheden bliver 1 overalt. Men jeg mener, at det er bedre til Tidsenhed at vælge den Tid, Halvdelen af Processen bruger, fordi denne Metode bringer de forskellige Omdannelser til at falde mere sammen og derfor bedre egner sig til at vise, om der virkelig er Forskel eller ej.

¹⁾ At Omdannelse da er færdig, fremgaar af Tabel 18 og 19.

²⁾ OSTWALD: Handbuch der allg. Ch. II, 2, 228 (1896—1902).

Tabel 35.

De Tider (t), der for forskellige Processer medgaar til lige store Omdannelser (α). Tidsenheden er overalt valgt saaledes, at $t = 1$ svarer til $\alpha = 50$ 0/0.

α	0,01074 $m\text{-CrCl}_3$ i Vand 25°	0,00965 $m\text{-CrCl}_3$ i 0,0102 $n\text{-HCl}$ 25°	Proces af 1. Orden	Proces af 2. Orden	Proces af 3. Orden
α	t	t	t	t	t
10 0/0	0,063	0,104	0,152	0,111	0,078
20 0/0	0,162	0,219	0,322	0,250	0,188
30 0/0	0,341	0,379	0,515	0,429	0,347
40 0/0	0,597	0,596	0,737	0,667	0,593
50 0/0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
60 0/0	1,676	1,904	1,308	1,500	1,750
70 0/0	2,95	3,955	1,738	2,333	3,372
80 0/0	5,24	6,35	2,321	4,000	8,01
90 0/0		10,58	3,328	9,00	33,00

Værdierne af t er for Kromikloridopløsningernes Vedkommende beregnet ved grafisk Interpolation af de i Tabel 19 og 28 anførte Bestemmelser. For Processerne af 1., 2. og 3. Orden er Værdierne af t beregnede efter Formlerne

$$t = \frac{\log \left(1 \div \frac{\alpha}{100} \right)}{\log 2}; \quad t = \frac{\alpha}{100 \div \alpha}; \quad t = \frac{\alpha (200 \div \alpha)}{(100 \div \alpha)^2 \cdot 3}.$$

Man ser let af Tabellen, at Omdannelsen i Vand hverken er af 1., 2. eller 3. Orden, lige saa lidt som den er en Mellemting mellem disse Reaktionen. Men da Saltsyretilsætning i høj Grad forandrer Omdannelseshastigheden, kunde man tænke, at Afgivelserne skyldtes det, at Syremængden i Opløsningen paa Grund af det blaa Kromiklorids store Hydrolyse blev større, efterhaanden som Omdannelsen skred frem: Jeg har derfor ogsaa anført Forløbet af Kromikloridets Omdannelse i 0,01 norm. Saltsyre. Til Trods for at Syrens Koncentration her meget nær maa være konstant under Omdannelsen, faas dog det abnorme Procesforløb. Først efter at det saaledes var fastslaaet, at Kromikloridets Omdannelse ikke foregik efter disse simple Procestyper, gik jeg over til at undersøge, om ikke den Hypotese, at Processen forløb over et Mellemprodukt med kun et kompleks Kloratom, Monoklorokromiklorid, kunde forklare Forløbet.

Formlerne for en Proces af første Orden, fulgt af en Følgeproces ligeledes af første Orden, faas let ved Integration af Differentialligningerne

$$\frac{da}{dt} = -k_1 a \quad \text{og} \quad \frac{dc}{dt} = k_2 b, \quad (1)$$

hvor a er Koncentrationen af Udgangsstoffet (A), b af Mellemproduktet (B) og c af Slutningsstoffet (C). k_1 er Hastighedskonstanten for den første Omdannelse og k_2 for den sidste Proces. Man faar, naar til $t = 0$ svarer $a = a_0$, $b = 0$, $c = 0$:

$$\begin{aligned}
 a &= a_0 \cdot e^{-k_1 t} \\
 b &= a_0 \cdot \frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot (e^{-k_2 t} \div e^{-k_1 t}) \\
 c &= a_0 \left(1 \div \frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_2 t} + \frac{k_2}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_1 t} \right).
 \end{aligned} \tag{2}$$

Naar den molære Ledningsevne for A , B og C (i a_0 molær Opløsning) sættes til α , β og γ , faas med Tilnærmelse i fortyndede Opløsninger, hvor Dissociationen er stor, men hvor Hydrolysen endnu ikke er altfor stor:

$$\lambda_t = \frac{a}{a_0} \cdot \alpha + \frac{b}{a_0} \cdot \beta + \frac{c}{a_0} \cdot \gamma. \tag{3}$$

Og naar man endvidere antager, at Mellemproduktets Ledningsevne ligger midt mellem det grønne og det blaa Kromiklorids, kan man sætte

$$\alpha = \lambda_0, \gamma = \lambda_\infty, \beta = \frac{\lambda_\infty + \lambda_0}{2}. \tag{4}$$

Ved Indsætning af (4) og (2) i (3) faas

$$\lambda_t = \lambda_\infty \div \frac{\lambda_\infty \div \lambda_0}{2} \cdot \left(\frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_2 t} + \frac{k_1 \div 2k_2}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_1 t} \right). \tag{5}$$

Undersøgelsen af, om λ_t virkelig forandrede sig efter denne Funktion, har jeg foretaget ved af Begyndelsen af Forsøget at udregne Værdien af k_1 og af Slutningen af Forsøget Værdien af k_2 og derpaa af de saaledes fundne Værdier for k_1 og k_2 beregne λ_t efter (5) og sammenligne disse Værdier med de eksperimentelt fundne. Beregningen af k_1 og k_2 , henholdsvis af Begyndelsen og Slutningen af Processen, kan lade sig udføre, fordi der er en betydelig Forskel paa k_1 og k_2 (oftest er k_2 henved 10 Gange mindre end k_1).

Beregningen af k_2 og k_1 . k_2 er beregnet af de Værdier, som Ledningsevnen havde i Slutningen af Forsøget, efter Formlen for en Proces af første Orden

$$k_2 = \frac{\ln(\lambda_\infty \div \lambda_{t_1}) \div \ln(\lambda_\infty \div \lambda_{t_2})}{t_2 \div t_1}. \tag{6}$$

Beregningen af k_2 er (ligesom ogsaa Beregningen af k_1) udført saaledes, at Værdien svarer til Tiden mellem to lige efter hinanden følgende Bestemmelser af Ledningsevnen. Den foregaaende Maaling er stadig taget til nyt Begyndelsespunkt. Naar man benytter denne Beregningsmaade, kan man ikke vente at faa saa konstante „Konstanter“ som efter den sædvanlige Fremgangsmaade. Men hvis „Konstanterne“ er underkastede systematiske Forandringer i Løbet af Forsøget, ses dette lettere efter denne Beregningsmaade.

Fra hvilket Tidspunkt (t) man kan begynde at beregne k_2 , fremgaar tildels af selve de beregnede Værdier; thi de begynder kraftigt at vokse, hvis man gaar

for langt tilbage i Tiden. Men man kan ogsaa skønne, hvilke Værdier af Lednings-
evnen man tør benytte til Beregning af k_2 , naar man kender en tilnærmet Værdi
for k_1 ; thi naar $k_1 \cdot t = 4,6$ er kun $1/100$, og naar $k_1 \cdot t = 6,7$ er kun $1/1000$ af det op-
rindelige grønne Klorid tilbage $\left(\frac{a}{a_0} = e^{-k_1 t}\right)$. Og i hvert Tilfælde fra sidste Tids-
punkt kan man altsaa begynde at beregne k_2 .

Beregningen af k_1 hviler paa følgende Grundlag. Hvis kun den første Proces
 $A \rightarrow B$ foregik, vilde man have en molekylær Ledningsevne (λ'_t), som var

$$\lambda'_t = \lambda_0 + \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} (1 - e^{-k_1 t}).$$

Forskellen mellem denne Ledningsevne og den, der ovenfor er beregnet, naar
ogsaa Processen $B \rightarrow C$ tages med i Beregningen, bliver

$$\begin{aligned} \lambda_t - \lambda'_t &= \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} \cdot \left(1 + e^{-k_1 t} - \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot e^{-k_1 t} - \frac{k_1 + 2k_2}{k_1 + k_2} \cdot e^{-k_2 t}\right) \\ &= \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} \left(\frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot (1 - e^{-k_2 t}) - \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (1 - e^{-k_1 t})\right). \end{aligned}$$

Naar $k_2 \cdot t$ er mindre end $1/10$, kan man sætte $e^{-k_2 t} - 1 = -k_2 t$. Fejlen herved
er mindre end $\frac{(k_2 t)^2}{2}$, altsaa $1/200$. Man faar da

$$\lambda_t - \lambda'_t = \frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (k_1 t + e^{-k_1 t} - 1). \quad (7)$$

Naar man altsaa fra den fundne λ_t trækker et Korrektionsled

$$\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} \cdot \frac{k_2}{k_1 + k_2} \cdot (k_1 t + e^{-k_1 t} - 1)$$

beregnet ved Hjælp af k_2 og en foreløbig Værdi for k_1 , kan man finde λ'_t , Lednings-
evnen, hvis kun den første Proces foregik, og af den kan man let beregne k_1 efter
den sædvanlige Formel for en Proces af 1. Orden.

$$k_1 = \frac{\ln\left(\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} - \lambda'_{t_1}\right) - \ln\left(\frac{\lambda_\infty - \lambda_0}{2} - \lambda'_{t_2}\right)}{t_2 - t_1}. \quad (8)$$

Den foreløbige Værdi for k_1 er i Saltsyreopløsningerne beregnet af de første
Bestemmelser af Ledningsevnen, idet man i (8) blot har benyttet λ_t i Steden for λ'_t .
Ved Beregningen af k_1 for de vandige Opløsninger har jeg for hvert enkelt Tids-
mellemrum beregnet en saadan foreløbig Værdi for k_1 , og ved Beregningen af
Korrektionsleddet $\lambda_t - \lambda'_t$ er benyttet den gennemsnitlige Værdi af k_1 indtil Tiden t .

Det ses af Tabellerne 25-29, at i de saltsyreholdige Opløsninger er de be-

regnede Værdier for k_1 og k_2 ret konstante og har ingen udpræget Gang. Kun i de Opløsninger, hvor Saltsyrekoncentrationen er ringe (0,001 eller mindre), synes Konstanterne at have en Tendens til at blive mindre, efterhaanden som Processen skrider frem. I de saltsure Opløsninger viser det sig ogsaa, at de Værdier for λ_t , som beregnes efter Formlen (5), naar man benytter Middelværdierne af de fundne Værdier for k_1 og k_2 , gennemgaaende stemmer med de eksperimentelt fundne Værdier for denne Størrelse. Enkelte Steder viser Afvigelserne mellem de beregnede og de fundne Værdier af λ_t sig ensidige; jeg har der beregnet λ_t for nærliggende Værdier af k_1 eller k_2 og derved faaet bedre Overensstemmelse (Tabel 25, 26, 28). Overensstemmelsen er overalt saa stor (se *D*-Værdierne), som man kan vente at faa den efter Forsøgenes og Beregningernes Nøjagtighed.

Forløbet af Omdannelsen i saltsyreholdige Vædsker er altsaa netop saadan, som man skulde vente, naar man antager, at Processen foregaar over et Mellemprodukt, hvis Ledningsevne ligger midt mellem det grønne og det blaa Kromklorids, medens Forløbet ikke stemmer med de sædvanlige Procesforløb af 1., 2. og 3. Orden. Dette gør den midlertidige Dannelse af et Klorid med et kompleks Kloratom, Monoklorokromklorid, overmaade sandsynlig. Overensstemmelsen er især overbevisende, fordi Værdierne af k_1 og k_2 kun er beregnede af Begyndelses- og Slutningsforsøgene, og de mellemliggende Ledningsevner desuagtet beregnes rigtigt. Jeg vil desuden bemærke, at det ikke er matematisk nødvendigt, at de beregnede molekylære Ledningsevner passer med de Værdier, hvoraf k_2 er beregnet. Ogsaa Overensstemmelsen her taler for, at Ledningsevnen virkelig forandrer sig efter Funktionen

$$\lambda_t = \lambda_\infty \div \frac{\lambda_\infty \div \lambda_0}{2} \left(\frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_2 t} + \frac{k_1 \div 2k_2}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_1 t} \right).$$

Jeg gør opmærksom paa disse Ting, fordi det ellers ofte kan være en mislig Sag, naar en Formel indeholder flere Konstanter, der bestemmes ved selve Forsøget, da at slutte til netop denne Formels teoretiske Berettigelse af en funden Overensstemmelse med Forsøget.

Omdannelsen forløber mere indviklet i vandig Opløsning eller i Saltopløsninger, naar der ikke er tilsat Syre. Saa har Konstanterne en udpræget Gang. De bliver mindre og mindre, efter som Omdannelsen skrider frem. Det ligger nær at tro, at Forklaringen paa denne Aftagen er, at Mængden af Syre i Opløsningen forøges, efterhaanden som Processen skrider frem, da det blaa Klorid er mere hydrolyseret end det grønne. Thi det fremgaar af Omdannelserne i de saltsure Opløsninger, at Omdannelsen i meget høj Grad afhænger af Syremængden.

Inden vi gaar over til at undersøge, om denne Hypotese ogsaa kvantitativt kan forklare Forholdene, vil jeg vise, at det er Brintionerne og ikke Klorionerne i Saltsyre, der paavirker Hastigheden af Omdannelsen.

Hvis det var Klorionerne, der virkede forsinkende, skulde Natrium- og Kaliumklorid virke paa lignende Maade som Saltsyre. Tabel 36 tillader at se, om dette er Tilfældet.

Tabel 36.

Sammenligning mellem Omdannelsen af en ca. 0,01 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand og i forskellige vandige Opløsninger ved 25°.

α	0,01074 <i>m</i> -CrCl ₃ i Vand	0,01007 <i>m</i> -CrCl ₃ i 0,01001 <i>n</i> -NaCl	0,00970 <i>m</i> -CrCl ₃ i 0,01000 <i>n</i> -KCl	0,00965 <i>m</i> -CrCl ₃ i 0,01020 <i>n</i> -HCl
α	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>	<i>t</i>
10 %	2,0	2,1	1,9	54
20 %	5,1	5,1	4,7	114
30 %	10,4	10,4	10,4	197
40 %	18,8	18,1		310
50 %	31,5	30,8		520
60 %	52,8	51	52,7	990
70 %	93,0	89		1950
80 %	165,0	166		3300
90 %	325	335		5500

I Tabellen betegner α , hvor mange Procent af Omdannelsen der er foregaaet, og *t* betegner Tiden i Minutter, som i de forskellige Opløsninger er brugt til disse Omdannelser. Værdierne for *t* er vunden ved grafisk Interpolation af de i Tabellerne 19, 20, 21 og 28 angivne Forsøgsresultater. Det ses straks, at i Modsætning til Saltsyre har de neutrale Klorider ingen Virkning paa Omdannelsen.

Derimod kan man af Fig. 3 se, at Salpetersyre virker næsten lige saa stærkt nedsættende paa Processens Hastighed som Saltsyre. Kurve I viser, hvorledes Ledningsevnen (λ_t ukorr. efter Tabel 28) vokser med Tiden for en 0,00965 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,0102 norm. Saltsyre. Kurve II angiver, hvorledes samme Størrelse vokser i en 0,01014 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01000 norm. Salpetersyre (efter Tabel 30). Og endelig viser til Sammenligning Kurve III Stigningen af λ_t ukorr. i en 0,01007 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i 0,01001 norm. Natriumkloridopløsning (efter Tabel 20). Alt ved 25°.

Baade Salpetersyre og Saltsyre nedsætter Hastigheden meget. Der er dog en lille Forskel paa de to Syrers Virkning, idet Salpetersyre virker lidt svagere. Men i Forhold til Syrernes hele Virkning er denne Forskel ikke stor.

Det fremgaar af ovenstaaende, at det maa være det, der er fælles for Syrer i

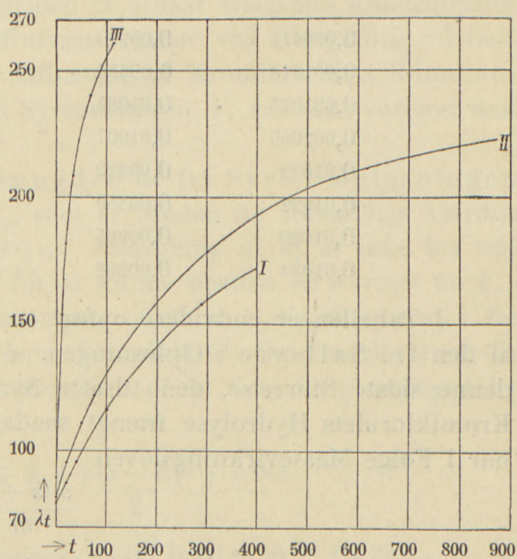


Fig. 3.

Modsatning til neutrale Salte, der indvirker paa Omdannelseshastigheden. Dette fælles er Brintionerne.

Det gælder nu om at vise, at Størrelsen af Omdannelseshastigheden i vandig Opløsning bestemmes ved Mængden af den fri Syre, som findes i Opløsningen paa Grund af Hydrolysen. For at vise dette udleder jeg først af Omdannelsen i Saltsyre af vekslende Styrke en Formel, der viser, hvorledes den fri Syre paavirker Hastighedskonstanterne k_1 og k_2 , og derpaa bestemmer jeg, hvormeget fri Syre der maa være i de vandige Opløsninger, for at k_1 og k_2 efter disse Formler faar de Værdier, som er fundne. Disse Syremængder skal saa stemme med de Hydrolysegrader, som ad anden Vej er beregnet for Kromikloriderne. Opgaven deler sig i to Afsnit. Af Værdierne for k_1 beregnes det grønne og af Værdierne for k_2 beregnes det blaa Kromiklorids Hydrolyse.

Afhængigheden mellem k_1 og Mængden af fri Syre. I Tabel 37 har jeg sammenstillet Resultaterne af de eksperimentelle Bestemmelser af k_1 i Opløsninger af Kromiklorid i Saltsyre. s betegner Koncentrationen af den tilsatte Saltsyre og m Kromikloridets Koncentration.

Tabel 37.

s	m	s'	k_1	k_1 ber. for $k_a = 0,00272$ $k_b = 0,0000161$
0,000415	0,00999	0,00049	0,0362	0,0356
0,001015	0,00356	0,00103	0,018	0,0183
0,001015	0,01081	0,00105	0,018	0,0180
0,002050	0,01007	0,00208	0,0104	0,0105
0,01022	0,00322	0,01022	0,0042	0,0043
0,01022	0,00852	0,01022	0,0044	0,0043
0,01020	0,00965	0,01020	0,0044	0,0043
0,01034	0,00998	0,01034	0,0044	0,0043

I Tabellen er endvidere opført en Størrelse s' . Den betegner Koncentrationen af den fri Saltsyre i Opløsningen. s' adskiller sig kun for smaa Værdier af s fra denne sidste Størrelse, den tilsatte Syremængde. Thi for større Værdier af s er Kromikloridets Hydrolyse trængt saadan tilbage, at den intet faar at sige. Man har i Følge Massevirkningsloven

$$\frac{s'(s' \div s)}{m} = K^1,$$

hvor K er det grønne Kromiklorids Hydrolysekonstant. s' er beregnet efter denne Formel, idet K er sat til $3,8 \cdot 10^{-6}$ (S. 43).

Afhængigheden mellem s' og k_1 kan bedst udtrykkes ved en Formel

$$k_1 = k_a + \frac{k_b}{s'}, \quad (1)$$

hvor k_a og k_b er to Konstanter.

¹⁾ I Nævneren skulde egentlig staa $m \div (s' \div s)$; men $s' \div s$ er saa lille i Forhold til m , at man kan se bort fra dette Led.

Ved Udjævningsregning har jeg af de 8 Værdier af k_1 beregnet de bedste Værdier af k_a og k_b .

$$k_a = 0,00272; \quad k_b = 0,0000162.$$

Værdierne, som k_1 antager for disse Værdier af k_a og k_b , er opførte i Tabel 37. Overensstemmelsen med de fundne Værdier er udmærket.

For ved Hjælp af (1) at beregne det grønne Klorids Hydrolyse beregner man blot de Værdier af s' , som efter denne Formel svarer til de Værdier af k_1 , der er funden for Begyndelsen af det grønne Kromiklorids Omdannelse i vandig Opløsning.

Tabel 38.

m	k_1	s' ber. af k_1	s' ber. ad elektrom. Vej	s' ber. af Ledningsevnebest.
0,00322	0,107	0,00009	0,00010	0,00013
0,01074	0,187	0,00015	0,00019	0,00022

Tabel 38 indeholder Værdierne, som paa denne Maade beregnes for s' . Til Sammenligning er ogsaa anført de Værdier, der ad andre Veje er beregnede for s' .

Omend Overensstemmelsen mellem Værdierne for s' ikke er straalende, saa er den dog saa stor, som man kunde vente den efter de forskellige Metodens Unøjagtighed. Forøgelsen af Omdannelseshastigheden (k_1) med aftagende Koncentration af Kromikloridet passer godt med, at Hydrolysen vokser ved Fortynding. I Salt-syreopløsningerne er Hastigheden derimod uafhængig af Kromikloridets Koncentration (Tabel 37) i Overensstemmelse med, at Syremængden, s' , her ikke varierer med Kromikloridets Mængde.

Afhængigheden mellem k_2 og Mængden af fri Syre i Opløsningen. I Tabel 39 har jeg opført de Værdier af k_2 , som er funden for forskellige Værdier af Koncentrationen af Kromiklorid og Saltsyre. Værdierne af k_2 er ikke saa nøjagtige som Værdierne af k_1 ; jeg har derfor for at kunne opstille en Formel for k_2 's Afhængighed af den fri Syre i Opløsningen ogsaa taget de k_2 -Værdier med i Betragtning, som faas i Slutningen af det grønne Kromiklorids Omdannelse i vandig Opløsning. I Tabel 39 er under s' anført Mængden af fri Syre i Opløsningen beregnet efter Formlen

$$\frac{s'(s' \div s)}{m \div (s' \div s)} = K; \quad s' = \frac{s \div K + \sqrt{(s \div K)^2 + 4mK}}{2},$$

idet K , det blaa Kromiklorids Hydrolysekonstant, er sat lig $0,9 \cdot 10^{-4}$ (S. 25).

Tabel 39.

s	m	s'	k_2	k_2 beregnet
0	0,00322	0,000495	0,0083	0,0083
0	0,01074	0,00094	0,0036	0,0039
0,001015	0,00356	0,00125	0,0030	0,0028
0,001015	0,01086	0,00159	0,0020	0,0021
0,00205	0,01007	0,00250	0,0013	0,0013

<i>s</i>	<i>m</i>	<i>s'</i>	<i>k₂</i>	<i>k₂</i> beregnet
0,01022	0,00332	0,01025	0,00031	} 0,00031
0,01022	0,00852	0,01030	0,00032	
0,01020	0,00965	0,01029	0,00032	
0,01034	0,00998	0,01043	0,00032	

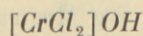
k₂'s Forandring med *s'* kan udtrykkes ved følgende Ligning

$$k_2 = 10^{-7} \left(\frac{31}{s'} + \frac{0,005}{(s')^2} \right).$$

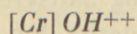
Værdierne, som beregnes efter denne Formel, er i Tabellen angivet under *k₂* beregnet. Ogsaa for *k₂*'s Vedkommende slutter Kromikloridets Omdannelse i vandig Opløsning sig godt til Omdannelsen i saltsure Vædsker, naar man tager Hydrolysegraden med i Betragtning.

Efter at nu Begyndelsesværdierne af *k₁* og Slutningsværdierne af *k₂* for vandige Kromikloridopløsninger er funden at være i Overensstemmelse med de Værdier af *k₁* og *k₂*, som er funden i saltsure Vædsker, er der kun tilbage at undersøge om *k₁* og *k₂*'s Aftagen i de vandige Opløsninger ogsaa er bestemt ved den voksende Syremængde i Opløsningen.

Vi maa først finde, hvor stor Hydrolysen er i en Blanding af flere Salte med forskellig Hydrolyse. Vi antager, at vi har en Opløsning af en Række Salte, der alle er stærkt dissocierede og alle er Salte af stærke Syrer med forskellige svage Baser, samt endvidere, at alle de basiske Hydrolyseprodukter kun indeholder en Hydroksylgruppe, altsaa for det grønne Kromiklorids Vedkommende er:



og for det blaa Kromiklorids Vedkommende:



o. s. fr.

Man har da, naar man kalder de molekulære Koncentrationer¹⁾ af Saltene *c₁*, *c₂* ... *c_n* og deres Hydrolysegrader *x₁*, *x₂* ... *x_n* samt Hydrolysekonstanterne *K₁*, *K₂* ... *K_n*,

$$(c_1 x_1 + c_2 x_2 \dots + c_n x_n) c_1 x_1 = K_1 c_1 (1 \div x_1)$$

$$(c_1 x_1 + c_2 x_2 \dots + c_n x_n) c_n x_n = K_n c_n (1 \div x_n).$$

Hvis Hydrolysen af Saltene er lille, kan man se bort fra Faktorerne $1 \div x$ paa højre Side af Ligningerne; og man faar da ved Addition og Kvadratroduddragning:

$$c_1 x_1 + c_2 x_2 \dots + c_n x_n = s' = \sqrt{K_1 c_1 + K_2 c_2 \dots + K_n c_n}.$$

I Begyndelsen af det grønne Kromiklorids Omdannelse indeholder Opløsningen foruden grønt Kromiklorid kun det første Omdannelsesprodukt, Monoklorokromiklorid. Formlen for Mængden af fri Syre kommer da til at lyde:

¹⁾ Grammolekyler Kation pr. Liter.

$$s' = \sqrt{K_1 c_1 + K_2 c_2}, \quad (1)$$

hvor c_1 er Koncentrationen af det grønne Klorid og c_2 Koncentrationen af Monoklorokromiklorid samt K_1 og K_2 disse Saltes Hydrolysekonstanter. Af Værdien for k_1 til de forskellige Tidspunkter af Omdannelsen kan man regne sig til Syremængden s' af Formlen:

$$k_1 = 0,00272 + \frac{0,0000161}{s'}$$

$$s' = \frac{0,0000161}{k_1 - 0,00272};$$

og af s' kan man ved Hjælp af (1) beregne K_2 , Monoklorokromikloridets Hydrolysekonstant; thi K_1 kendes (lig $2,3 \cdot 10^{-6}$ beregnet af k_1 S. 65), og c_1 og c_2 kan beregnes af Ledningsevnsens Værdi:

$$c_2 = m \cdot \frac{\lambda_t \div \lambda_0}{\frac{1}{2}(\lambda_\infty \div \lambda_0)} \text{ og } c_1 = m \div c_2.$$

I Tabel 40 og 41 er angivet Resultaterne af disse Beregninger.

Tabel 40.

0,00322 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand, 25°.

t	λ_t	k_1	s'	K_2
0	103,1			
2	148,9			
4	174,8	0,133	0,00012	$7,3 \cdot 10^{-6}$
6	192,8	0,109	15	9,8
9	212,9	0,102	16	9,5
∞	394,5			

Tabel 41.

0,01074 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand, 25°.

t	λ_t	k_1	s'	K_2
0	97,9			
3	131,6			
6	151,1	0,077	0,00022	$8,1 \cdot 10^{-6}$
9	165,1	0,070	24	8,6
12	176,5	0,064	26	9,1
15	185,5	0,054	31	13
∞	340,0			

De beregnede K_2 -Værdier viser i Tabel 41 en Stigning for $t = 12-15$, som dog antagelig skyldes det paa dette Tidspunkt dannede blaa Kromiklorid. Da nemlig K_3 er meget større end K_2 og K_1 , behøver c_3 , Koncentrationen af det blaa Klorid, ikke at være stor, førend Leddet $c_3 \cdot K_3$ faar Indflydelse i den fuldstændige Formel for den fri Syremængde:

$$s' = \sqrt{c_1 K_1 + c_2 K_2 + c_3 K_3}.$$

Af Tabellerne fremgaar, at K_2 , Monoklorokromikloridets Hydrolysekonstant, er ca. $8 \cdot 10^{-6}$.

De Værdier for k_2 , som er bestemt for Slutningen af Kromikloridets Omdannelsesproces i Vand, vokser ogsaa, efterhaanden som Processen skrider frem. Af k_2 's Værdier kan man beregne Koncentrationen af fri Syre til de forskellige Tider efter Formlen:

$$k_2 = 10^{-7} \cdot \left(\frac{31}{s'} + \frac{0,005}{(s')^2} \right).$$

$$s' = 10^{-7} \cdot \frac{31}{k_2} + 0,00008.$$

De saaledes fundne Værdier for s' skal passe med de Værdier for s' , som udledes af Formlen:

$$s' = \sqrt{c_2 K_2 + c_3 K_3},$$

hvor c_2 og c_3 er Koncentrationerne af Monoklorokromiklorid og af blaåt Kromiklorid,

$$c_3 = m \frac{\lambda_\infty \div \lambda_t}{\frac{1}{2}(\lambda_\infty \div \lambda_0)} \quad c_2 = m \div c_3$$

og hvor K_2 og K_3 , Hydrolysekonstanterne for disse Stoffer, er sat til

$$K_2 = 8 \cdot 10^{-6}, \quad K_3 = 0,82 \cdot 10^{-4} \text{ } ^1).$$

I Tabel 42 kan de ad forskellige Veje fundne Værdier for s' sammenlignes.

Tabel 42.

0,01074 molær Opløsning af grønt Kromiklorid i Vand, 25°.

t	λ_t	k_2	s' ber. af k_2	s' ber. af Hydrolysekonstanter
0	97,9			
90	266,5			
120	278,1	0,00572	0,00062	0,00065
180	294,5	514	68	67
240	305,0	437	79	78
360	318,6	410	84	85
480	326,5	384	89	87
∞	340,0			

Overensstemmelsen er saa god, som man kan forlange den.

Hermed er det vist, at det virkelig er muligt at opbygge en udtømmende Teori for det grønne Kromiklorids Omdannelse ved 25° ved at antage, at Hastighedskonstanternes Størrelser kun afhænger af Mængden af fri Syre i Opløsningen.

¹⁾ Naar K_3 har denne Værdi, faar Syremængden i en 0,01074 molær Opløsning af blaåt Kromiklorid efter Formlen $s' = \sqrt{k_3 \cdot m}$ samme Værdi som efter Formlen $\frac{s'^2}{m \div s'} = 0,9 \cdot 10^{-4}$.

8. Omdannelseshastighedens Ændring med Temperaturen.

De enkelte Forsøg, som jeg har anstillet ved $19,85^\circ$, og GUBSERS Forsøg ved 1° tillader at beregne Temperaturkoefficienter for k_1 og k_2 . I Steden for at gennemføre den besværlige Udregning af k_1 og k_2 for Omdannelserne i vandige Opløsninger ved 1° og ved $19,85^\circ$ har jeg sammenlignet disse Omdannelser med Omdannelserne ved 25° , idet jeg har beregnet de Tider (i Minutter), der medgaar til at 10 0/0, 20 0/0, 30 0/0 o. s. v. af Omdannelsen foregaar. Denne Beregning har jeg foretaget ved grafisk Interpolation ud fra Angivelserne i Tabellerne 18, 19, 31, 32, 33, 34. Tabel 43 indeholder de fundne Tal.

Tabel 43.

De Tider (t), der under forskellige Omstændigheder medgaar, inden Omdannelsen naar en bestemt Grad (α).

	0,01074 m 25°	0,00322 m 25°	0,0307 m 19,85°	0,00998 m 19,85°	0,00334 m 19,85°	0,00800 m 1°
α	t	t	t	t	t	t
10 0/0	2,0	1,1	7,2	3,8	2,4	100
20 0/0	5,1	2,9	19,7	10,5	6,5	277
30 0/0	10,4	5,7	39,6	21,4	12,9	546
40 0/0	18,8	10,4	72,0	38,5	23,1	920
50 0/0	31,5	17,5	126,0	65,0	38,8	1350
60 0/0	52,8	28,4	..	111,0	63,3	..
70 0/0	93,0	46,6	..	193,0	108	..
80 0/0	165,0	79	..	354	182	..
90 0/0	325	154	..	672

Ovenover hver Række t -Værdier staar angivet Kromikloridets molære Koncentration og Temperaturen. I Tabel 44 har jeg divideret alle t -Værdierne med de t -Værdier, som faas for 0,01074 molær Kromikloridopløsning ved 25° . Disse Kvotienter (Q) angiver, hvormeget langsommere Processen forløber end i 0,01074 molær Opløsning ved 25° . At Q -Værdierne ikke varierer videre med α , viser, at Omdannelsen under de forskellige Omstændigheder forløber ensartet, at altsaa k_1 og k_2 aftager i samme Forhold i Løbet af Processen som i 0,01074 molær Opløsning ved 25° .

Tabel 44.

	0,01074 m 25°	0,00322 m 25°	0,0307 m 19,85°	0,00998 m 19,85°	0,00334 m 19,85°	0,00800 m 1°
α	Q	Q	Q	Q	Q	Q
10 0/0	1	0,55	3,60	1,90	1,20	50,0
20 0/0	1	0,57	3,86	2,06	1,27	54,3
30 0/0	1	0,55	3,80	2,06	1,24	52,5
40 0/0	1	0,55	3,83	2,05	1,23	48,9
50 0/0	1	0,55	4,00	2,06	1,23	42,8
60 0/0	1	0,54	..	2,11	1,20	..

	0,01074 <i>m</i> 25°	0,00322 <i>m</i> 25°	0,0307 <i>m</i> 19,85°	0,00998 <i>m</i> 19,85°	0,00334 <i>m</i> 19,85°	0,00800 1°
<i>a</i>	<i>Q</i>	<i>Q</i>	<i>Q</i>	<i>Q</i>	<i>Q</i>	<i>Q</i>
70 %	1	0,50	..	2,08	1,16	..
80 %	1	0,48	..	2,15	1,10	..
90 %	1	0,47	..	2,07

Af den tidligere udlede Formel for λ_t :

$$\lambda_t = \lambda_\infty \div \frac{\lambda_\infty \div \lambda_0}{2} \cdot \left(\frac{k_1 \div 2k_2}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_1 t} + \frac{k_1}{k_1 \div k_2} \cdot e^{-k_2 t} \right)$$

ser man, at hvis Tiden, der bruges til en bestemt Omdannelsesgrad, bliver *Q* Gange større, maa k_1 og k_2 være *Q* Gange mindre. Af Tabel 44 har jeg saaledes kunnet beregne, hvormange Gange k_1 og k_2 er mindre i de forskellige Opløsninger end i 0,01074 molær Opløsning ved 25°; for k_1 's Vedkommende har jeg taget Middeltallet af de *Q*-Værdier, som svarer til $a = 10\%$, 20% ... 50% , og for k_2 's Vedkommende Middelværdien af *Q* for $a = 60\%$... 90% .

Tabel 45.

	0,01074 <i>m</i> 25°	0,00322 <i>m</i> 25°	0,0307 <i>m</i> 19,85°	0,00998 <i>m</i> 19,85°	0,00334 <i>m</i> 19,85°	0,00800 1°
<i>Q</i> (k_1)	1	0,55	3,82	2,03	1,23	49,5
<i>Q</i> (k_2)	1	0,47	..	2,11	1,10	..

Efter den i det foregaaende givne Teori maa k_1 og k_2 (ved samme Temperatur) vokse omtrent proportionalt med Kvadratrodten af Fortyndingen $\left(\frac{1}{m}\right)$. Hydrolysegraden vokser nemlig omtrent proportionalt med Kvadratrodten af Fortyndingen, følgelig aftager den absolute Syrekonzentration proportionalt med Kvadratrodten af Fortyndingen, og *k*-Værdierne kan med Tilnærmelse sættes omvendt proportionale med Syrekonzentrationen (bedst k_1). Denne Relation, som bekræftes ved de Værdier for *Q*, som er funden for forskellige Koncentrationer ved konstant Temperatur (19,85° og 25,0°), tillader at beregne de *Q*-Værdier, som netop svarer til Omdannelsen i 0,01074 molær Opløsning ved de forskellige Temperaturer. Resultaterne af denne Beregning er følgende.

Omdannelsen i 0,01074 molær Opløsning af grønt Kromiklorid.

	25,0°	19,85°	1°
<i>Q</i> (k_1)	1	1,96	42,7
<i>Q</i> (k_2)	1	2,04	..

Herefter er k_1 's Forøgelse mellem 19,85° og 25,0° saa stor, at den svarer til, at k_1 bliver 3,70 Gange større for hver 10°. Mellem 1° og 25° bliver k_1 gennemsnitlig 4,80 Gange større for hver 10°. k_2 's Forandring mellem 19,85° og 25,0° svarer til, at den bliver 4,00 Gange større for hver 10°.

Disse store Temperaturkoefficienter staar i god Overensstemmelse med nogle Smaaforsøg, som jeg har udført ved 75°. En 0,05 molær Opløsning af grønt Kromiklorid ophededes hurtigt i et Reagensglas med Termometer i til 75°, holdtes der en bestemt Tid og afkøledes hurtigt under Vandhanen. Efter $\frac{1}{4}$ Minuts Ophedning til 75° var Opløsningen endnu kraftigt grøn; efter et Minut ved 75° havde den endnu ikke helt antaget den blaagrønne Farve, som den fik efter 4 og 11 Minutters Ophedning, og som en lige saa stærk Opløsning af blaat Kromiklorid ogsaa antog efter 1 Minuts Ophedning til 75°. Man kan herefter antagelig sætte, at til $\alpha = 90$ svarer $t = 1$. I ca. 0,01 molær Opløsning bliver da $t = 1 \cdot \sqrt{\frac{1}{5}} = 0,45$, d. v. s. 720 Gange mindre end ved 25°, Omdannelseshastigheden altsaa ligesaa mange Gange større. Dette svarer til, at Reaktionshastigheden bliver 3,73 Gange større for hver ti Graders Temperaturstigning.

En ganske momentan Ophedning til Kogning var tilstrækkelig til at skaffe en 0,05 molær Opløsning af blaat eller grønt Kromiklorid samme Farve (blaagrøn).

9. Forklaring paa Saltsyrens negativ katalyserende Virkning.

Naar man erindrer, at en Opløsning af grønt Kromiklorid øjeblikkelig gaar over til blaat Klorid ved at fældes med en Base og derpaa overmættes med Saltsyre (RECOURA), ligger det nær at antage, at det basiske Hydrolyseprodukt af det grønne Kromiklorid meget hurtigt spalter Klor fra i Form af Ion. Hvis dette er Tilfældet, forstaas, at jo mere Syre der er i Opløsningen, desto langsommere foregaar Fraspaltningen af Kloret, thi desto mindre Del af Kromet findes som Hydroksylforbindelse. Hvis man antager, at baade den grønne Diklorokromiion $CrCl_2^+$ og Hydrolyseproduktet $CrCl_2OH$ spalter Klor fra, faas som Udtryk for k_1 , Hastighedskonstanten for det grønne Klorids Omdannelse,

$$k_1 = k_1' \cdot \alpha + k_1''(1 \div \alpha) = k_1'' + (k_1' \div k_1'') \alpha,$$

hvor α er Hydrolysegraden og k_1' og k_1'' Hastighedskonstanterne for Omdannelsen af Stofferne $CrCl_2^+$ og $CrCl_2OH$.

Man har $\frac{\alpha \cdot s'}{1 \div \alpha} = K$, hvor K er Hydrolysekonstanten for det grønne Klorid og s' Koncentrationen af fri Syre. Heraf faas:

$$\alpha = \frac{K}{s'} \cdot (1 \div \alpha),$$

hvilket indsat i Formlen for k_1 , naar samtidig Faktoren $1 \div \alpha$ bortkastes som værende meget nær lig 1, giver:

$$k_1 = k_1'' + (k_1' \div k_1'') \frac{K}{s'}.$$

¹⁾ Hvis man ikke vil bortkaste Faktoren $1 \div \alpha$, faas $\alpha = \frac{K}{s' + K}$, altsaa

$$k_1 = k_1'' + (k_1' \div k_1'') \cdot \frac{K}{s' + K}.$$

I denne Formel findes ikke mere den Vanskelighed, at til en uendelig lille Syrekoncentration skulde

Dette er en Formel af samme Art som den, der er funden for k_1 ved Forsøgene

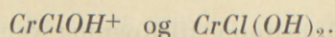
$$k_1 = 0,00272 + \frac{0,0000162}{s'}.$$

Hvis K sættes til $3,8 \cdot 10^{-6}$ (S. 43), bliver

$$k_1' = 4,26 \text{ og } k_1'' = 0,00272.$$

Heraf ses, at Hydrolyseproduktet $CrCl_2OH$ ved samme Koncentration omsætter sig ca. 1560 Gange hurtigere end Ionen $CrCl_2^+$.

For at faa den Formel frem, der er funden for k_2 , Omdannelseshastigheds-konstanten for Monoklorokromikloridet, maa man antage, at Ionen $CrCl^{++}$ ikke spalter Klor fra med maalelig Hastighed, men dette derimod er Tilfældet med de to Hydrolyseprodukter

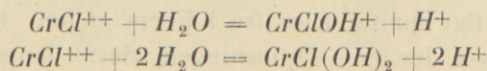


Man faar da

$$k_2 = k_2' \cdot a + k_2'' \cdot \beta,$$

hvor a angiver den Brøkdel af Kromet, der findes som $CrClOH^+$, og β den Brøkdel, der findes som $CrCl(OH)_2$, samt k_2' og k_2'' disse Stoffers Omdannelseshastigheds-konstanter.

Af Ligningerne for Hydrolyseprodukternes Dannelse,



følger, at

$$\frac{[CrClOH^+]}{[CrCl^{++}]} = \frac{c'}{[H^+]} \text{ og } \frac{[CrCl(OH)_2]}{[CrCl^{++}]} = \frac{c''}{[H^+]^2},$$

hvor Formlerne i Klamme betegner vedkommende Stofs molære Koncentration og c_1 og c_2 er Konstanter. Hvis Hydrolysegraden kun er ringe, kan man sætte

$$a = \frac{[CrClOH^+]}{[CrCl^{++}]} = \frac{c'}{[H^+]} = \frac{c'}{s'} \text{ og } \beta = \frac{[CrCl(OH)_2]}{[CrCl^{++}]} = \frac{c''}{[H^+]^2} = \frac{c''}{(s')^2},$$

og faar da ved Indsætning i k_2 's Formel

$$k_2 = \frac{k_2' \cdot c'}{s'} + \frac{k_2'' \cdot c''}{(s')^2},$$

medens den eksperimentelt fundne Formel er

$$k_2 = \frac{31 \cdot 10^{-7}}{s'} + \frac{5 \cdot 10^{-10}}{(s')^2}.$$

Naar man for c' , Monoklorokromikloridets Hydrolysekonstant, sætter $8 \cdot 10^{-6}$ (S. 68), bliver

svare uendelig stor Omdannelseshastighed, hvilket tidligere har afskrækket fra Formler for negativ katalytisk Virkning, som den her eksperimentelt fundne (TROFF: Zeitschr. f. phys. Ch. 45, 661. 1903). Forskellen mellem den eksperimentelt fundne og den nøjagtige teoretiske Formel kommer først frem ved meget smaa Værdier af s' , da K i Nævneren ellers forsvinder ved Siden af s' .

$$k_2' = \frac{10^{-7} \cdot 31}{10^{-6} \cdot 8} = 0,39.$$

k_2'' kan derimod ikke beregnes, da c'' ikke kendes.

I de basiske Hydroksylforbindelser indtager OH sandsynligvis en lignende Stilling som det fast bundne Klor i det grønne Kromiklorid og fortrænger Vandmolekyler fra deres Plads ved Kromatomer. Jeg har allerede tidligere (S. 29) nævnt denne Antagelse og begrundet den med, at næsten alle basiske Kromsalte og Krombaser for hver Hydroksylgruppe indeholder et Molekyle Vand mindre end de tilsvarende Salte. Og desuden viser de basiske Saltes afvigende Farver og ringe Dissociation, at de basiske Forbindelser ikke er de primært dannede Ionadditionsprodukter; thi disse plejer at have lignende Farve som Ionerne og at følge OSTWALD-BREDIGS Regel for elektrolytisk Dissociation (sammenlign hermed ogsaa PFEIFFERS¹⁾ Betragtning af de basiske Salte som Pseudobaser).

De Stoffer, hvis Omdannelseshastighed betinger det grønne Kromiklorids Omdannelse, og deres Hastighedskonstanter bliver herefter:

$$\begin{array}{ll} (CrCl_2, 4H_2O)^+ & (CrCl_2OH, 3H_2O) \\ k_1' = 0,00272 & k_1'' = 4,26 \\ (CrClOH, 4H_2O)^+ & (CrCl(OH)_2, 3H_2O) \\ k_2' = 0,39 & k_2'' \text{ ukendt.} \end{array}$$

Det bliver efter disse Formler forstaaeligt, at Hydrolyseprodukterne let spalter Klor fra. Jo færre Vandmolekyler der findes ved Kromet, desto hurtigere reagerer Stoffet under Vandoptagelse og Fraspaltning af Klor. Jeg vil i denne Sammenhæng gøre opmærksom paa den øjeblikkelige Sønderdeling i Vand af de røde Kromikloriddobbeltsalte, som primært giver den vandfattige Ion $(CrCl_5H_2O)^{-}$, og paa den af PFEIFFER²⁾ antagne hurtige Sønderdeling af $CrCl_3, 3H_2O$, som han efter sine Forsøg tror er udissocieret.

Den store Temperaturkoefficient, som karakteriserer Kromikloridets Omdannelseshastighedskonstanter, bliver let forstaaelig, naar man antager, at det er Hydrolyseprodukterne, hvis Omdannelse man hovedsagelig maaler; thi selv om deres Omdannelseshastighed forøges efter en normal Temperaturkoefficient, saa vil det, at Hydrolysen forøges med Temperaturen, bevirke, at Kromikloridets Omdannelse stiger efter en stærkere Skala. Hvis man ved forskellige Temperaturer sammenlignede Reaktionshastigheden i Opløsninger, der havde samme Koncentration af fri Syre, vilde man faa en endnu større, altsaa endnu mere unormal, Temperaturkoefficient.

10. Tidligere Anskuelser om negativ Katalyse og den her fremsatte Forklaring paa Saltsyrens Virkning.

Medens vort Kendskab til positive Katalysatorer, i hvert Fald hvad angaar Kendsgæringer, er ret betydeligt, forholder det sig anderledes med vort Kendskab

¹⁾ PFEIFFER: Zeitschr. f. anor. Ch. **31**, 414 (1902).

²⁾ PFEIFFER: Ber. d. deut. chem. Ges. **34**, 2559 (1901).

til de negative Katalysatorer, de som formindsker Reaktionshastigheden. Begrebet negativ Katalyse er egentlig først indført af BIGELOW¹⁾ i 1898, selv om man ogsaa tidligere kendte en Række Forhold, der hørte til dette Begreb. Og hverken BIGELOW eller de senere Iagttagere, TITOFF²⁾ og YOUNG³⁾, er det lykkedes at erholde saa nøjagtige Tal for Virkningen af negative Katalysatorer, som der fordres til en Formulering af Virkningen i en Formel. Dette har vanskeliggjort Uddannelsen af bestemte Anskuelse om den negative Katalyse.

Alle Teorier om Katalysen i homogene Systemer kan deles i to Grupper. I den ene Gruppe sættes Katalysatorens katalyserende Virkning i Forbindelse med dens Virkning paa Opløsningsmidlets Egenskaber (paa „Mediet“). Saaledes har for Eksempel BUCHBÖCK⁴⁾ vist, at de katalytiske Virkninger af en Række Stoffer paa Sønderdelingen af Kulstofoxysulfid gaar nogenlunde parallelt med deres Forandring af Opløsningens indre Gnidning. Det er indlysende, at man efter denne Teori kan forudse Eksistensen af baade positive og negative Katalysatorer. BUCHBÖCK har ogsaa baade arbejdet med positive og negative Katalysatorer og vist deres formindskende resp. forstørrende Indflydelse paa den indre Gnidning. Hypoteser af denne Art, som i mange Tilfælde utvivlsomt vil have deres Berettigelse, slaar dog ikke til i de Tilfælde, hvor meget smaa Stofmængder udøver stor katalytisk Virkning. For disse Tilfælde kan man derimod bruge Katalysehypoteser af den anden Gruppe, hvor Katalysen forklares paa Grundlag af Massevirkningsloven ved Hjælp af Dannelsen af Mellemprodukter. CLÉMENT og DESORMES⁵⁾ var de første, der fremsatte en Teori af denne Art. De mente, at Grunden til, at Kvælstofilter fremskyndede Svovlsyrlings Forbindelse med Ilt, var, at Kvælstofveilde forbandt sig med Ilt til et Mellemprodukt, der kunde ilte Svovlsyrling under Gendannelse af Kvælstofveilde.

OSTWALD paastaar i sit Foredrag over Katalyse⁶⁾, at efter denne Anskuelse kan Virkningen af negative Katalysatorer ikke forklares, ja staar i Modstrid med denne Teori. Senere har TITOFF⁷⁾ anført, at (som LUTHER først har udtalt) Virkningen af negative Katalysatorer kan forklares i Overensstemmelse med denne Teori, naar man antager, at den negative Katalysator tilintetgør en tilstedeværende positiv. Ved første Øjekast synes man ikke, at Saltsyrens negativ katalytiske Virkning paa Kromikloridets Omdannelse kan forklares paa denne Maade, idet der ingen positiv Katalysator er. Man kan imidlertid opfatte Hydroksylionerne, der rigtignok findes i overmaade ringe Mængde⁸⁾, som positive Katalysatorer ved Processen, der virker ved, at de med Kromikloridionerne danner basiske Salte, som omsætter sig hurtigt. Syretilsætning formindsker Hydroksylionernes Koncentration og derigennem

¹⁾ BIGELOW: Zeitschr. f. phys. Ch. **26**, 493 (1898).

²⁾ TITOFF: Zeitschr. f. phys. Ch. **45**, 641 (1903).

³⁾ YOUNG: Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 140 (1900); **24**, 297 (1901).

⁴⁾ BUCHBÖCK: Zeitschr. f. phys. Ch. **23**, 123 (1897); **34**, 229 (1900).

⁵⁾ CLÉMENT og DESORMES: Ann. de Ch. **59**, 329 (1806).

⁶⁾ OSTWALD: Vortrag über Katalyse. (1901). S. 14.

⁷⁾ l. c. S. 662.

⁸⁾ I 0,01 normal Saltsyreopløsning er Hydroksylionernes Koncentration kun ca. 10^{-12} .

Omdannelseshastigheden. Hvorvidt man vil anlægge denne Betragtningssmaade, hvorefter ogsaa her den negative Katalysator kun virker ved at fjerne en positiv Katalysator, eller man antager Syrens Indflydelse for mere direkte, bliver et formelt Spørgsmaal af mindre Interesse. Det væsentlige er, at det er lykkedes ved Hjælp af Massevirkningsloven at forstaa og formulere Saltsyrens Virkning paa Kromikloridets Omdannelse ikke blot kvalitativt, men ogsaa kvantitativt.

Mange andre Tilfælde af Syrers formindskende Indflydelse paa Reaktionshastigheden kan sikkert formuleres paa lignende Maade, som det er gjort her for Kromikloridomdannelsens Vedkommende. Jeg vil blandt saadanne Tilfælde nævne Syrernes Evne til at hindre Sønderdelingen af mange Metalammoniaksalte. Saaledes sønderdeles en vandig Opløsning af Kloroacquatetramminkromiklorid ved Kogning under Udvikling af Ammoniak. Efter Tilsætning af lidt Saltsyre lader den vandige Opløsning sig koge uden Sønderdeling. Ogsaa det Forhold, at Ferrosalte iltes langsommere i stærkt sur end i svagt sur Vædske, hører antagelig herhen. MANCHOT¹⁾ har fremhævet det sandsynlige i, at Hydrolyseprodukterne af Ferrosaltet spillede en væsentlig Rolle ved Ferrosaltes Iltning, idet alle Midler, der forstærker Hydrolysen, fremskynder Iltningen, medens omvendt Tilsætning af Syrer, der formindsker Hydrolysen, svækker Iltningshastigheden.

¹⁾ MANCHOT: Ber. d. deut. ch. Ges. 34, 2489 (1901).

VII. Kromikloridets Ligevægtsforhold i stærke Opløsninger.

1. Indledning.

Det er tidligere (S. 57) omtalt, at Fraspaltningen af Klorret fra Kromikloriderne med kompleks bunden Klor praktisk talt gaar til Ende i fortyndede Opløsninger ved 25°, saa at Processen kan betragtes som irreversibel. Forholdet er anderledes i stærke Opløsninger. Allerede LOEWEL¹⁾ har vist, at en violet Opløsning af Kromiklorid ved Indtørring over Svovlsyre bliver grøn, efterhaanden som den bliver stærkere. Og senere har RECOURA²⁾ undersøgt denne Omdannelse nøjere. Han har ophedet Blandinger af Vand og grønt Kromiklorid til 80° og derpaa efter Afkøling maalt Blandingens Fældningsvarme med Natron. Da Fældningsvarmen for det violette Klorid er 22,2 Kal., medens den for det grønne Klorid er 31,5 Kal., kan RECOURA af Størrelsen af Blandingens Fældningsvarme faa et Maal for Omdannelsesgraden ved forskellige Koncentrationer. Han kunde saaledes vise, at grønt Kromiklorid i 1-molær Opløsning (1 Del Klorid i ca. 3 Dele Vand) temmelig fuldstændig omdannes til violet Klorid ved Ophedning til 80°, idet ca. 82 % af Omdannelsen foregaar. Derimod omdannes det kun i ganske ringe Grad, naar det ophedes med $\frac{1}{4}$ af sin egen Vægt Vand. RECOURA viste ogsaa, at det Kromihydroksyd, som udfældes af de opvarmede Opløsninger med Natriumhydroksyd, stadig var det samme. Opløst i Saltsyre gav det altid en blaa-violet Opløsning af Kromiklorid under Udvikling af samme Varme. Dette er af Interesse, fordi det viser, at der ved Ophedningen ikke er dannet kompleks basiske Salte. Saadanne Salte dannes ved Ophedning af fortyndede Kromikloridopløsninger.

RECOURAS Tal er imidlertid ikke egnede til at lægges til Grund for kvantitative Beregninger. Dels kan man ikke af dem beregne Mængderne af de Stoffer, som dannes ved Ophedningen, fordi der baade dannes Monoklorokromiklorid og blaat Kromiklorid³⁾. Og dernæst er de termokemiske Tal ikke i Besiddelse af nogen stor Nøjagtighed. Man faar endvidere ikke at vide, om Ligevægten virkelig er naaet under Ophedningen, og om den ikke er forandret under Afkølingen, og inden Maalingen af Neutralisationsvarmen finder Sted.

¹⁾ LOEWEL: Journ. de Pharm. (3) 7, 342 (1845).

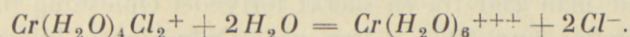
²⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de ph. (6) 10, 32 (1887).

³⁾ Denne Indvending rammer ogsaa de i allernyeste Tid af J. OLIE (Zeitschr. f. anor. Chemie 51, 29 (1906)) udførte Bestemmelser af Ligevægtstilstanden i konc. Kromikloridopløsninger.

Inden jeg gaar over til at meddele de Forsøg, som jeg har udført, vil jeg fremsætte, hvad man efter Massevirkningsloven kan sige om Ligevægten mellem Kromikloriderne.

2. Massevirkningslovens Anvendelse paa Ligevægten mellem det grønne og det blaa Kromiklorid.

Ligningen, som udtrykker det grønne Klorids Overgang til blaat, er følgende:



Efter denne Ligning foregaar Omdannelsen under Optagelse af to Molekyler Vand. Ligningen er skreven saaledes, fordi det efter WERNER og GUBSERS¹⁾ Arbejde er rimeligt, at det blaa Klorid indeholder to Molekyler „Konstitutionsvand“ mere end det grønne. Men da maaske alle Ionerne, som de fleste andre Ioner og neutrale Molekyler, endvidere indeholder en Del „Hydratvand“²⁾, er det ikke muligt at angive det Antal Vandmolekyler, som i Virkeligheden optages ved Omdannelsen. Da Ionernes Antal forøges ved Dannelsen af det blaa Klorid, er det sandsynligt, at der optages mere end de to Molekyler Vand, som er opført i Ligningen. Lad os kalde det Antal, der optages, m . Man har da

$$\frac{c_{gr}}{c_{bl}} = k \frac{c_{Cl^+}^2}{c_{H_2O}^m},$$

hvor c_{gr} , c_{bl} , c_{Cl^+} og c_{H_2O} er de virksomme Masser henholdsvis af Ionerne $Cr(H_2O)_4Cl_2^+$, $Cr(H_2O)_6^{+++}$, Cl^- og af Vandet. Jo mindre Vandets virksomme Masse er, desto mere bliver Ligevægten forskudt henimod det grønne Salt. Men Vandets virksomme Masse vil først begynde at forandre sig noget videre ved de stærke Opløsninger, og først i disse vil en Forandring i denne Faktor derfor bevirke en betydelig Forskydning af Ligevægten.

Et Maal for Formindskelsen af Vandets virksomme Masse i Opløsningen har man i Opløsningens Frysepunktssænkning. For det første er nemlig Vandets virksomme Masse i Opløsningen, μ , proportional med Opløsningens Damptryk p . Hvis μ_0 og p_0 er rent flydende Vands virksomme Masse og Damptryk, hvor man altsaa:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = \frac{p}{p_0}.$$

Ved Frysepunktet er Opløsningens Damptryk p endvidere lig Isens Damptryk p_1 , og for denne sidste Størrelse gælder (se OSTWALDS Lehrbuch der allgem. Chemie I, 758):

$$\lg \frac{p_1}{p_0} = 0,00954 \cdot t,$$

¹⁾ WERNER og GUBSER: Ber. d. deut. ch. Ges. **34**, 1579 (1901).

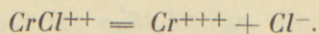
²⁾ Angaaende Hydrater i vandig Opløsning se f. Eks. E. BAUR: Von den Hydraten in wässriger Lösung. Ahrens Vortragsammlung, 1903. JONES og GETMAN: Zeitschr. f. phys. Ch. **49**, 385 (1904). BOUSFIELD: Zeitschr. f. phys. Ch. **53**, 257 (1905).

hvor t er Temperaturen i Celsiusgrader. Naar Frysepunktssænkningen betegnes med Δ , maa man derfor have

$$\lg \frac{\mu}{\mu_0} = \div 0,00954 \cdot \Delta.$$

Man kan antage, at en 1-molær Kromikloridopløsning har en Frysepunktsænkning paa ca. 10° , saaledes som en 1-molær Krominitratopløsning og Aluminiumkloridopløsning har det efter Bestemmelser af JONES¹⁾. Forandringen i Vandets virksomme Masse, naar man gaar fra en stærkt fortyndet Opløsning til en 1-molær Opløsning, bliver herefter kun 20 0/0. Men naar Opløsningen bliver ca. 1-molær og stærkere, begynder den virksomme Masse af Vandet at aftage efter en langt stærkere Maalestok og bliver derved Hovedfaktoren, som bidrager til at forskyde Omdannelsesligevægten. Derimod finder der en kraftig Forskydning Sted i Omdannelsesligevægten i de fortyndede Opløsninger paa Grund af Forandringen i Klorionernes virksomme Masse. I 1-molær Opløsning er Klorionernes virksomme Masse vel omtrent 50 Gange saa stor som i 0,01 molær Opløsning; og følgelig bliver Forholdet mellem grønt og blaat Kromiklorid af den Grund ca. 2500 Gange større i 1-molær Opløsning end i 0,01 molær Opløsning.

Ligningen, som udtrykker Monoklorokromikloridets Overgang til blaat Kromiklorid, er:



Naar vi endvidere antager, at m Molekyler Vand bliver bunden ved Processen, faas Ligevægtsligningen:

$$\frac{c_\mu}{c_{bl}} = k \cdot \frac{c_{Cl^-}}{c_{H_2O}^m},$$

hvor c_μ betegner Koncentrationen af Monoklorokromiionen. Forholdet mellem Monoklorokromiklorid og blaat Kromiklorid bliver efter denne Ligning over 50 Gange større i 1-molær Opløsning end i 0,01 molær Opløsning.

Disse Tal maa naturligvis kun tages som et Overslag. Men det bliver dog efter dem forstaaeligt, at Omdannelsen virkelig kan betragtes som irreversibel i 0,01 molær Opløsning, selv om den langt fra gaar helt til Ende i 1-molær Opløsning.

I de stærkeste Opløsninger faar Forandringen i Klorionernes virksomme Masse ikke meget at sige; thi da det meste af Saltene her findes udissocieret, er der ikke forbunden nogen videre Fraspaltning af Klorioner med Overgangen af grønt Kromiklorid til blaat. Processen bestaar her nærmest i, at det udissocierede grønne Kromiklorid optager Vand og giver udissocieret blaat Klorid.

3. Eksperimentelle Bestemmelser af Omdannelsesforholdene i de stærke Opløsninger.

Min Hensigt med de følgende Maalinger har ikke været at søge at opstille Formler for Processernes Forløb i de stærke Opløsninger. Hvis man ønsker at

¹⁾ JONES: Journ. de ch. phys. 3, 455 (1905).

undersøge koncentrerede Opløsningers Love, bør man undersøge Tilfælde, der er mindre komplicerede end dette, og hvor Bestemmelserne af Omdannelsesgraden er nøjagtigere end her. Men for at faa et Overblik over Forholdene og for at vise, at Ligevægten kvalitativt forandrer sig i Overensstemmelse med, hvad Teorien forlanger, har jeg udført en Del Bestemmelser, som trods deres noget spredte Karakter er fuldtud tilstrækkelige til dette Formaal.

Jeg har benyttet tre forskellige Undersøgelsesmetoder til Analyse af Kromikloridopløsningerne. For det første har jeg bestemt, hvor meget af det blaa Kromiklorid der indeholdtes i Opløsningerne, ved at fælde dette Klorid ud med Klorbrinte.

Bestemmelserne udførtes paa følgende Maade. Kromikloridopløsningen mættes med Klorbrinte under Køling med Vand, hvis Temperatur maalttes. Derpaa filtreredes det fældede Klorid fra paa en GOOCHS Digel og vadskedes en Gang med rygende Saltsyre og derefter med Acetone, idet der først heldtes lidt Acetone paa Bundfaldet under Sugning, og Diglen derpaa fyldtes to Gange med Acetone og sugedes tør. Derpaa anbragtes Diglen straks i en Vakuumeleksikator over Svovlsyre i Vandluftpumpevakuum og henstod der, til Vægten var konstant (ca. $\frac{1}{2}$ Time). Til den ved Vejning fundne Mængde af blaat Kromiklorid lagdes 0,03 Gr., hvilket Acetonen gennemsnitlig havde opløst. Ved ganske smaa Mængder af blaat Kromiklorid, 0,2 Gr. og mindre, føjede jeg dog ikke denne Korrektion til. I Virkeligheden er der nemlig en vis Proportionalitet mellem Mængden af det, der opløses i Acetonen, og Mængden af det blaa Kromiklorid. Dels betinges Opløseligheden i Acetonen for stor Del af den ved det blaa Klorid vedhængende Saltsyre, og dels er noget af det, der opløses i Acetonen, antagelig omdannet blaat Klorid. Endvidere beregnedes, hvormeget Moderluden og Vadskesaltsyren havde opløst, idet det kunde antages, at 1 Ccm. heraf ved 6—8° havde opløst $\frac{1}{3}$ Mgr., ved 8—12° $\frac{1}{2}$ Mgr. og ved 12—14° 1 Mgr.; og dette lagdes ogsaa til. Paa denne Maade vandtes en Bestemmelse af Mængden af blaat Klorid, som jeg antager er rigtig paa et Par Centigram nær. Hvis det meste af Kromikloridet blev udfældet med Klorbrinte, bestemtes undertiden Restindholdet af Kromiklorid i Moderluden og Vadskesaltsyren i Form af Kromilte. Naar derfra blev trukket, hvad Saltsyren havde opløst af blaat Kromiklorid, havde jeg Mængden af de andre Kromiklorider nøjagtigere bestemt, end hvis jeg bestemte dem som Differensen mellem, hvad der var i Opløsningen af Kromiklorid før Fældningen, og den fundne Mængde blaat Kromiklorid.

De Bestemmelser, som jeg har benyttet til Bestemmelse af Korrektionerne paa Analyserne, er følgende.

1,41 Gr. blaat Kromiklorid opløstes i 25 Ccm. fortyndet Saltsyre og fældedes ved 14° med Klorbrinte, vadskedes med 20 Ccm. rygende Saltsyre og med Acetone, hvorved vandtes 1,33 Gr. Ved Gentagelse af disse Operationer tabtes atter 0,08 Gr. De 1,25 Gr., som blev tilbage, opløstes og fældedes igen, hvorved tabtes 0,07 Gr. De 45 Ccm. Moderlud og Vadskesyre gav 0,012 Gr. Kromilte, svarende til 0,043 Gr. Kromi-

kloridhydrat, altsaa 1 Mgr. i hver Ccm. Resten af det mistede Kromiklorid 2,7 Ctgr. maa være opløst i Acetonen.

0,68 Gr. blaat Kromiklorid opløstes i fortyndet Saltsyre og fældedes ved 6—7°. Moderluden og Vadskesyren beløb sig til 45 Ccm. Der vandtes 0,64 Gr. blaat Klorid, og de 45 Ccm. Filtrat gav 0,004 Gr. Kromilte lig 0,014 Gr. Kromikloridhydrat, svarende til $\frac{1}{3}$ Mgr. i 1 Ccm. Resten af det mistede Kromiklorid 2,6 Ctgr. maa være opløst i Acetonen.

I et Par senere udførte Forsøg med delvist omdannet Kromiklorid havde Acetonen opløst 4 Ctgr., idet Forskellen mellem det Kromiklorid, som fandtes i Opløsningen før Fældningen, og det fældede + det, som var opløst i Moderlud og Vadskesyre, beløb sig til 4 Ctgr.

Det kunde være, at Opløseligheden af det blaa Kromiklorid i den rygende saltsure Vædske forøgedes, naar Vædsken kom til at indeholde en betydelig Mængde grønt Kromiklorid. For at undersøge dette Forhold kogte jeg 5 Gr. grønt Kromiklorid med $2\frac{1}{2}$ Gr. Vand og bestemte i $\frac{1}{3}$ af Blandingen Mængden af blaat Klorid ved Fældning med Klorbrinte efter at have sat 10 Ccm. stærk Saltsyre til. Der fandtes 0,02 Gr. korr. 0,04 Gr., svarende til Dannelsen af 2,4 $\frac{0}{10}$ blaat Klorid. Resten af den kogte Opløsning ($\frac{2}{3}$) fældedes direkte med Klorbrinte, hvorved fældedes en Blanding af grønt og blaat Kromiklorid. Ved Vadskning med rygende Saltsyre opløstes det grønne Klorid og kun det blaa blev tilbage. Det vejede 0,05 Gr. korr. 0,08 Gr., svarende til Dannelsen af 2,4 $\frac{0}{10}$ blaat Klorid. Da de to Analyser saaledes stemmer overens, maa Opløseligheden af det blaa Kromiklorid i den med Klorbrinte mættede koncentrerede Opløsning af grønt Kromiklorid ikke være bleven videre større end i rygende Saltsyre.

For at de beregnede Korrektioner kan benyttes, maa Analyserne naturligvis udføres ganske som de Analyser, hvoraf Korrektionerne er beregnede, men herpaa har jeg ogsaa lagt stor Vægt.

En anden Undersøgelsesmetode, som jeg har benyttet ved Undersøgelsen af de koncentrerede Kromikloridopløsninger, bestaar i, at man fortynder Opløsningen, saa at den indeholder ca. 0,01 Grammolekyle i Literen, og bestemmer Ledningsevnen. Naar man endvidere bestemmer Opløsningens Ledningsevne efter fuldstændig Omdannelse i den fortyndede Opløsning, kan man beregne, hvormeget der endnu var uomdannet i den koncentrerede Opløsning.

Enkelthederne ved disse Bestemmelser var følgende. I en Maalekolbe anbragtes 100 Ccm. Ledningsevnevand i Termostaten, indtil det havde antaget dennes Temperatur. Derpaa tilsattes med en Pipette en passende Mængde af den stærke Opløsning; og efter Omrystning heldtes Vædsken i Maalekarret, og Ledningsevnen maaltessaa hurtigt som muligt, idet samtidig Temperaturen og Tiden aflæstes. Ved Ekstrapolation beregnedes Ledningsevnen i Opløsningsøjeblikket. Efter fire Dages Forløb kunde det antages, at Omdannelsen i den fortyndede Opløsning var forbi, og Ledningsevnen maaltessaa da atter. Alle Ledningsevner korrigeredes til 25,00°, idet Temperaturkoefficienten sattes til 0,022. Afvigelserne fra 25,00° holdtes paa 1 à 2

Tiendele Grader. Lad Forøgelsen i Ledningsevnen ved Henstand af den fortyndede Opløsning være Δx og lad Ledningsevnen efter Henstand være x . Naar man erindrør, at ved 25° en 0,01 molær Opløsning af grønt Kromiklorid forøger sin Ledningsevne fra 98,2 til 343,3, faas som Udtryk for Omdannelsens Ufuldstændighed i $\%$:

$$a = \frac{\Delta x}{x} \cdot \frac{343,3}{343,3 \div 98,2} \cdot 100.$$

Hvis man kunde antage, at Blandingen kun indeholdt det grønne og det blaa Klorid, vilde den indeholde $a\%$ af det første og $100 \div a\%$ af det andet. Hvis man derimod kunde antage, at Blandingen kun indeholdt Monoklorokromiklorid samt det grønne Klorid, indeholdtes $2a\%$ af det første og $100 \div 2a\%$ af det andet. Hvis alle tre Klorider findes i Blandingen, har man til Bestemmelse af Mængden af det grønne Klorid ($x\%$) og Mængden af Monoklorokromikloridet ($y\%$) følgende Ligning:

$$2x + y = 2a.$$

Da man ved Fældningen med Saltsyre kan bestemme Mængden af det blaa Klorid, altsaa ogsaa $x + y$, har man herigennem den anden Ligning, som er nødvendig til Bestemmelse af x og y .

Endelig har jeg som tredje Undersøgelingsmetode benyttet Bestemmelsen af de Rumfangsændringer, som følger med Kromikloridets Omdannelse i vandig Opløsning. Naar en 1-molær Opløsning af grønt Kromiklorid omdannes ved 25° , forandres Vægtfylden fra 1,125 til 1,139. Denne betydelige Sammentrækning tillader at følge Processen temmelig nøje. LECOQ DE BOISBAUDRAN¹⁾ har allerede tidligere benyttet den Volumenændring, som følger med Kromalunens Omdannelser, til Undersøgelse af Hastigheden, hvormed Alunens Omdannelser forløber.

Ved Undersøgelsen benyttede jeg et Dilatometer, der havde en lignende Form som et OSTWALDS Pyknometer. Den ene Arm var forsynet med en kalibreret Kapillar, hvoraf hver cm. rummede 0,00081 Ccm.; den anden Arm var hævertformet og forsynet med en finsleben Hane, med skraa Gennemboring for at faa den saa tæt som mulig. Efter at Opløsningen af Kromiklorid var lavet i en Maaleflaske i Termostaten, pumpedes Luften delvis ud af den, ved at Trykket over Opløsningen i 5 Minutter formindskedes til ca. 20 Ccm., og først derefter sugedes Opløsningen gennem Hæverten ind i Dilatometret. Det var nødvendigt at faa Luften delvis ud af Opløsningen; ellers udskilte der sig smaa Luftblærer i Apparatet. Derved blev mine første Forsøg ødelagte. For at prøve, om der var udskilt Luftblærer i Dilatometret, undersøgte jeg, om Vædskestanden forandrede sig i Kapillaren, naar man satte Overtryk paa; hvis den forandrede sig mere end 2—3 mm. for et Overtryk paa 18 Ccm., var der Luftblærer, ellers ikke. Ved Omdannelsen af en 1-molær Opløsning af grønt Kromiklorid beløb Vædskeoverfladens Forskydning i Kapillaren sig ialt til ca. 120 cm., og det var saaledes muligt at faa ret nøjagtige Maalinger ved denne Metode. Ved Kontrollforsøg med rent Vand har jeg naturligvis forvissat mig om, at Apparatets Tæthed intet lod tilbage at ønske.

¹⁾ LECOQ DE BOISBAUDRAN: Compt. rend. **79**, 1491 (1874); **80**, 764 (1875).

Hvad angaar de Oplysninger, som man faar af de ved Rumfangsændringen vundne Bestemmelser af Omdannelsesgraden, gælder det samme som for de ved Ledningsevnebestemmelser vundne Tal. Man faar kun Værdien af $2x + y$ at vide, hvor x og y er Indholdet af henholdsvis Monoklorokromiklorid og grønt Kromiklorid. Metoden egner sig især, naar man vil undersøge den Hastighed, hvormed Processen foregaar, da Arbejdet ved de enkelte Aflæsninger ved den er langt mindre end ved Ledningsevnebestemmelserne.

I Tabel 46 har jeg samlet de Bestemmelser, som jeg har udført ved at fælde det blaa Klorid ud med Klorbrinte. Der er gennemgaaende til Analyserne benyttet Mængder paa 2—3 Gr. Kromiklorid. Og da den fældede Mængde af Kromiklorid kan bestemmes med en Nøjagtighed af et Par Centigram, kan de anførte Procentindhold af blaat Kromiklorid antages at være nogenlunde sikre for de hele Procents Vedkommende. De Tal, som jeg har sat i Parenthes, antager jeg ikke for at være saa nøjagtige som de øvrige.

I Tabel 47 er de Bestemmelser sammenstillede, som er vundne gennem Ledningsevnebestemmelser efter Fortynding. Jeg har i Tabellen opført det Tal a , der angiver i Procent, hvor stor en Del af hele Ledningsevneforandringen ved Overgangen fra grønt til blaat Kromiklorid der er foregaaet. Hvis Mængden af grønt Kromiklorid og Monoklorokromiklorid i Procent kaldes henholdsvis x og y , har man, at

$$100 \div a = x + \frac{y}{2}.$$

Ligesom i forrige Tabel betegner en Parenthes om et Tal, at det er mindre paalideligt end de øvrige. t betegner Tiden, som Opløsningen har henstaaet, inden den maalttes.

Tabel 46.

Indhold af blaat Kromiklorid i Kromikloridopløsninger efter Henstanden vis Tid.

Ved alm. Temp. (15—20°)	Ved 19,9°	Ved 25,0°
0,34 molær Opløsning af blaat Klorid	1,01 molær Opløsning af blaat Klorid	1,06 molær Opløsning af grønt Klorid
Efter 8 Maaneder 95 0/0	Efter 14 Dage 95,3 0/0 — 30 — 90,3 0/0	Efter 3 ¹ / ₄ Dag 16 0/0 — 7 — (38 0/0) — 10 — 47,9 0/0 — 100 — 85,4 0/0

Ved Kogepunktet.

0,3 molær Opløsning af grønt Klorid	1,06 molær Opløsning af grønt Klorid
Kg. i 10 Min. (72 0/0)	Kg. et Øjeblik (29 0/0) Kg. i 7 Min. 46,2 0/0

Tabel 46 (fortsat.)

1 Del grønt Klorid i $\frac{4}{3}$ Dele Vand	1 Del grønt Klorid i 1 Del Vand	1 Del grønt Klorid i $\frac{3}{4}$ Del Vand	1 Del grønt Klorid i $\frac{1}{2}$ Del Vand
Kg. i 10 Min. (26 $\frac{0}{100}$)	Kg. i 5 Min. (20 $\frac{0}{100}$)	Kg. i 6 Min. (10 $\frac{0}{100}$)	Kg. i 9 Min. 2,4 $\frac{0}{100}$

Tabel 47.

Kromikloridets Omdannelse i stærke Opløsninger, undersøgt
ved den elektriske Ledningsevne.

Ved 19,9°				Ved 25,0°			
0,91 molær Opløsning af grønt Klorid		1,01 molær Opløsning af blaat Klorid		1,06 molær Opløsning af grønt Klorid		1,01 molær Opløsning af blaat Klorid	
<i>t</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	<i>a</i>
75 Min.	9,0 $\frac{0}{100}$	2 Dage	99,2 $\frac{0}{100}$	10 Dage	72,0 $\frac{0}{100}$	120 Dage	93,5 $\frac{0}{100}$
215 —	17,8 -	21 —	81,2 -		
504 —	29,9 -	52 —	91,3 -		
1 Dag	46,7 -	74 —	92,1 -		
6 —	58,4 -						
15 —	78,1 -						
27 —	84,0 -						

Ved Kogepunktet.

1,06 molær Opløsning
af grønt Klorid

t *a*

momentan Kg. 63 $\frac{0}{100}$

5 Min. 74 -

10 — 73 -

Ved Kogepunktet.

1 Del grønt Klorid i $\frac{4}{3}$ Dele Vand	1 Del grønt Klorid i 1 Del Vand	1 Del grønt Klorid i $\frac{3}{4}$ Del Vand	1 Del grønt Klorid i $\frac{1}{2}$ Del Vand
<i>t</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	<i>a</i>
13 Min.	52 $\frac{0}{100}$	10 Min. (44 $\frac{0}{100}$)	20 Min. (36 $\frac{0}{100}$)
		30 — (43 $\frac{0}{100}$)	20 Min. (27 $\frac{0}{100}$)
			60 — (25 $\frac{0}{100}$)

Endelig har jeg i Tabel 48 samlet de Resultater, som er vundne ved Undersøgelse af Rumfangsændringerne. I Tabellen betegner *t* Tiden, der er hengaaet siden Opløsningens Fremstilling, og *a*' angiver, hvor mange Procent af Forandringen ved Overgangen af grønt Kromiklorid til blaat Kromiklorid der er forløben. Ved denne Beregning har jeg antaget, at den totale Rumfangsændring ved Overgangen af en grøn Kloridopløsning til en blaa faas ved at addere de Rumfangsændringer,

som en grøn og en blaa Kromikloridopløsning af samme Styrke har undergaaet, naar de ikke mere forandrer deres Rumfang. Dette indtræffer efter ca. 80 Dages Forløb ved 25°. For at dette skal være rigtigt, er det nødvendigt, at bægge Klorider har naaet en og samme Ligevægtsstilling. At dette er Tilfældet, kan dels ses af, at bægge Opløsninger har samme Farvetone, og af Tabel 47 fremgaar desuden, at Opløsningerne i Følge Ledningsevnebestemmelserne bliver identiske ved Henstand.

Tabel 48.

Kromikloridets Omdannelse i stærke Opløsninger undersøgt ved Rumfangsændringen.

Ved 25,0°.			
1,057 molær Opløsning af grønt Klorid		1,057 molær Opløsning af blaat Klorid	
<i>t</i>	<i>a</i>	<i>t</i>	<i>a</i>
20 Min.	4,1 0/0	7482 Min.	57,0 0/0
40 —	7,7 -	10 Dage	66,2 -
60 —	10,7 -	15 —	72,5 -
80 —	13,3 -	20 —	78,1 -
140 —	19,8 -	30 —	84,8 -
260 —	27,8 -	40 —	88,4 -
380 —	32,9 -	50 —	90,2 -
500 —	36,1 -	60 —	91,1 -
876 —	41,9 -	70 —	91,4 -
1902 —	46,4 -	80 —	91,5 -
4452 —	51,8 -	∞ —	91,5 -
			1546 Min. 99,2 0/0
			3034 — 98,5 -
			5800 — 97,2 -
			8960 — 96,6 -
			9 Dage 95,0 -
			18 — 93,1 -
			30 — 92,1 -
			42 — 91,8 -
			∞ — 91,5 -

4. Kromikloridets Ligevægtstilstand i stærke Opløsninger.

I 1,06 molær Opløsning ved 25° kan man antage, at Ligevægten er naaet efter 80 Dages Forløb; thi da er Rumfangsændringen forbi (Tabel 48). I Opløsningen findes da 85,4 0/0 blaat Klorid (Tabel 46). Hvis Mængderne af det grønne Klorid og Monoklorokromiklorid i Procent kaldes *x* og *y*, har man til Bestemmelse af *x* og *y*:

$$100 \div (x + y) = 85,4 \text{ (Tabel 46) og } 100 \div \left(x + \frac{y}{2}\right) = 92,1 \text{ (Tabel 47).}$$

$$x = 1,2 \quad y = 13,4.$$

Efter Tabel 48 faas $100 \div \left(x + \frac{y}{2}\right) = 91,5$, altsaa:

$$x = 2,4 \quad y = 12,2.$$

Man ser heraf, at der kun findes en ringe Mængde grønt Kromiklorid i Opløsningen og ca. 13 0/0 af Monoklorokromikloridet. Hvis den Formel for Ligevægstens Forskydning med Opløsningens Styrke benyttes, som udregnedes S. 77 og 78, faas

herefter, at i 0,01 molær Opløsning bliver Mængden af det grønne Klorid forsvindende, medens der af Monoklorokromiklorid findes ca. $\frac{1}{4}$ 0/0. Det er derfor forstaaeligt, at man finder, at Processen praktisk talt gaar til Ende.

Hvis man opheder en 1,06 molær Opløsning af grønt Kromiklorid til Kogning, koger i 5 Minutter og hurtigt afkøler, naar man en Ligevægtstilstand, som ikke forandres ved længere Kogning, hvorimod en momentan Ophedning til Kogning ikke er tilstrækkelig hertil (kan ses af Tabel 46 og 47). Den Ligevægtstilstand, som naas, maa temmelig nøjagtigt være Ligevægtstilstanden ved Kogepunkttemperaturen; thi Afkølingshastigheden er stor nok til at hindre en større Forskydning af Tilstanden under Afkølingen. Det maa erindres, at ved de højere Temperaturer, hvor Reaktionshastigheden er stor, der er Opløsningen til Gengæld endnu meget nær ved at være i Ligevægt. Efter Ophedning af en 1,06 molær Kromikloridopløsning til Kogning findes i Vædsken 46,2 0/0 blaat Kromiklorid (Tabel 46). Til Bestemmelse af x og y haves:

$$100 \div (x + y) = 46,2 \text{ og } 100 \div \left(x + \frac{y}{2}\right) = 73,5 \text{ (Tabel 47),}$$

$$x = \div 0,8 \quad y = 54,6.$$

Disse Ligninger giver x en negativ Værdi. Men Tallene er jo heller ikke eksakte. Man ser af Tallene, at Procentmængden af grønt Kromiklorid heller ikke ved ca. 100° kan have nogen stor Værdi. Da Mængden af grønt Kromiklorid imidlertid maa være en Del større i den kogte Opløsning end i den Opløsning, som er i Ligevægt ved 25° , maa rimeligvis de Værdier, som ovenfor beregnedes for Mængden af grønt Kromiklorid i en gammel 1,06 molær Kromikloridopløsning, som har henstaaet ved 25° , trods deres ringe Størrelser (1,2 og 2,4 0/0) dog være for store. Rimeligvis findes kun en Brøkdel af en Procent.

Forskydningen af Ligevægten med Temperaturen gaar i den Retning, som man maatte vente efter Processens Varmetoning. RECOURA har funden, at det grønne Klorid i vandig Opløsning gaar over til det blaa Klorid under Udvikling af 9,3 Kal. Følgelig skal Ligevægten ved Opvarming forskydes henimod det grønne Klorid, det grønne Klorids Omdannelse skal være mindre fuldstændig. Men dette fremgaar ogsaa netop af Forsøgene.

Koncentrationens Indflydelse paa Ligevægten kan ses, naar vi betragter Ligevægtens Forskydning med Koncentrationen i de kogte Opløsninger. Forsøgene ved 25° er saa langvarige, at jeg ikke har villet foretage disse Forsøg ved denne Temperatur.

Tabel 49.

Mængderne af de forskellige Kromiklorider i kogte Opløsninger.

1 Del Kromiklorid i	z (Tabel 46)	$x + y$	a (Tabel 47)	$2x + y$	x	y
$3\frac{1}{3}$ Del Vand	46,2 0/0	53,8	73,5	53	- 0,8 0/0	54,6 0/0
$\frac{4}{3}$ — —	26 -	74	52	96	22 -	52 -
1 — —	20 -	80	43,5	113	23 -	57 -
$\frac{3}{4}$ — —	10 -	90	36	128	38 -	52 -
$\frac{1}{2}$ — —	2,4 -	97,6	26	148	50,4 -	47,2 -

I Tabel 49 har x , y og α de sædvanlige Betydninger; z betegner Procentindholdet af blaa Kromiklorid. Man ser, hvorledes Værdierne for x , altsaa Procentindholdet af grønt Kromiklorid, stiger kraftigt, efter at Opløsningerne er bleven stærkere end 1-molære. Værdierne for Indholdet af Monoklorokromiklorid stiger i Begyndelsen, men gaar gennem et Maksimum omtrent ved 1 Del Klorid i 1 Del Vand og falder derpaa for de stærkere Opløsninger. Endelig er Værdierne for det blaa Klorid z stadig synkende. Alt dette er ganske, som man skulde vente det efter Massevirkningsloven.

Jeg vil pointere, at hvis man ikke antager Dannelsen af Monoklorokromiklorid i Opløsningerne, er det ikke muligt at bringe Overensstemmelse tilveje mellem Forsøgsresultaterne i Tabel 46 og i Tabel 47 og 48. Altsaa ogsaa Kromikloridets Ligevægtsforhold i stærke Opløsninger bliver ligesom Reaktionshastighedsforholdene i fortyndede Opløsninger kun forstaaelige, naar man antager Dannelsen af dette Mellemprodukt.

5. Reaktionshastigheden for Kromikloridets Omdannelser i stærke Opløsninger.

Man kan bedømme Temperaturen Indflydelse paa Kromikloridets Omdannelseshastighed i stærke Opløsninger ved at bemærke, at i 1-molær Opløsning er Omdannelsen ved 25° først færdig efter ca. 80 Dages Forløb, medens den ved Kogepunktet er til Ende efter ca. 5 Minutters Forløb. Den forløber altsaa ca. 23000 Gange saa hurtigt ved ca. 100° som ved 25° . Dette svarer til, at Hastigheden gennemsnitlig bliver 3,8 Gange saa stor, for hver Gang Temperaturen stiger 10 Grader. Vi genfinder her den abnorm store Temperaturkoefficient, som ogsaa Omdannelsen i de fortyndede Opløsninger var i Besiddelse af.

Naar man prøver at beregne Hastighedskonstanter af de Tal, som er fundne for Omdannelsen i ca. 1-molær Opløsning, støder man paa de samme Vanskeligheder, som man stødte paa ved Undersøgelsen af de fortyndede Opløsningers Omdannelseshastighed, kun i endnu højere Grad. Man kan dog ogsaa her af Begyndelsesværdierne for Omdannelsen regne sig til den Hastighedskonstant, som karakteriserer det grønne Kromiklorids Omdannelse til Monoklorokromiklorid.

I Tabel 50 er denne Beregning udført.

Tabel 50.

Hastighedskonstanter for Begyndelsen af det grønne Kromiklorids Omdannelse ved 25° i 1,057 molær Opløsning.

Tid i Min.	Mængden af Monoklorokromiklorid i % (efter Tabel 48)	k_1
0	0 %	0,00428
20	8,2 -	0,00407
40	15,4 -	0,00369
60	21,4 -	0,00343
80	26,6 -	

Værdi for k_1 ekstrapoleret til Tiden 0, Opløsningsøjeblikket, ca. 0,0044.

I første Kolonne staar anført den Tid, der er forløben, siden Kloridet opløstes. I anden Kolonne anføres den Mængde Monoklorokromiklorid, som maa findes i Opløsningen efter Tabel 48, hvis man antager, at der endnu ikke er dannet noget blaat Kromiklorid. Det er tilladeligt at antage dette, fordi Omdannelsen af Monoklorokromiklorid til det blaa Klorid gaar overmaade langsomt for sig. Hastighedskonstanten for denne Omdannelse findes senere at være ca. 0,00005. Ved Beregningen af Mængden af Monoklorokromikloridet er antaget, at Omdannelsen af Dikloroklorid til Monokloroklorid giver netop en halv saa stor Rumfangsændring som Omdannelsen af Dikloroklorid til blaat Klorid, hvilket iøvrigt ogsaa tidligere er antaget. I 3. Kolonne findes de Hastighedskonstanter, som man faar efter Formlen for en Reaktion af 1. Orden, stadig anvendt paa Mellemmummene mellem de lige paa hinanden følgende Iagttagelser. Den fundne Begyndelsesværdi for k_1 stemmer tilsyneladende ikke med den Værdi, som man beregner for k_1 ud fra den Formel, som er udledet af Forsøgene med fortyndede Opløsninger

$$k_1 = 0,00272 + \frac{0,0000162}{s'}$$

Thi s' , Koncentrationen af den fri Syre, bliver i 1,06 molær Opløsning, naar man benytter Hydrolysekonstanten $3,8 \cdot 10^{-6}$ og ikke tager Hensyn til Formindskelsen i Dissociationen, 0,0020, hvoraf igen faas $k_1 = 0,0108$, medens k_1 ved Forsøget kun blev funden at være 0,0044, altsaa henved $2\frac{1}{2}$ Gang mindre. Men denne Afvigelse er forklarlig paa Grund af, at der ikke er taget Hensyn til den mindre Dissociationsgrad i den 1-molære Opløsning, hvortil kommer, at Stoffet, hvori Processen forløber, ikke længere kan siges at være Vand, da Opløsningen bestaar af 1 Del Salt og ca. 3 Dele Vand.

Af Værdierne for Omdannelsesgraderne mod Slutningen af det grønne Klorids Omdannelse og af det blaa Klorids Omdannelse kan man beregne Hastighedskonstanterne for Monoklorokromikloridets Overgang til blaat Kromiklorid og den omvendte Proces. Da der i hvert Fald kun er en ringe Mængde grønt Diklorokromiklorid til Stede, naar Ligevægten er naaet, vil vi se bort fra dette Stofs Nærværelse. Eftersom det blaa Kromiklorids Rumfangsændring er 8,5 % af Summen af det grønne og det blaa Kromiklorids Rumfangsændringer, maa man da slutte, at der maa være 83 % blaat Kromiklorid og 17 % Monoklorokromiklorid til Stede, naar Ligevægten er indtraadt.

Omdannelsen af Monoklorokromiklorid til blaat Klorid er en Reaktion af 1. Orden, efter hvad der er funden for fortyndede Opløsninger, og som man maatte antage efter Processens Ligning. Den omvendte Proces, der udtrykkes ved $Cr^{+++} + Cl^- \Rightarrow CrCl^{++}$, skal i Følge dette Udtryk være af anden Orden. Formler for Forløbet af en Proces af 1. Orden, der modvirkes af en Proces af 2. Orden, og for en Proces af 2. Orden, der modvirkes af en Proces af 1. Orden, er udviklet af A. H. VISSER¹⁾ for det Tilfælde, at der findes ækvivalente Mængder af de to Stoffer,

¹⁾ VISSER: Zeitschr. f. phys. Chem. 52, 262 (1905).

som dannes resp. forsvinder ved Processen. Dette er ikke Tilfældet i Forløbet af det blaa Kromiklorids Omdannelse til Monoklorokromiklorid. Men man kan let paa lignende Maade som VISSER udvikle Formler for dette Tilfælde. Man faar, naar C_0 betegner Begyndelseskoncentrationen af det blaa Klorid, C_∞ Koncentrationen af samme Stof i Ligevægtstilstanden og C_1 og C_2 Koncentrationerne til Tiden t_1 og t_2 , samt k_2 og k_2' Hastighedskonstanterne for Monoklorokromikloridets, henholdsvis det blaa Klorids Omdannelse:

$$\div \frac{dC}{dt} = k_2' C(2C_0 + C) \div k_2(C_0 \div C).$$

Ved Integration faas

$$k_2 = \frac{\lg(C_1 \div C_\infty) \div \lg\left(C_1 + \frac{2C_0 + C_\infty}{C_0 \div C_\infty} \cdot C_0\right) \div \lg(C_2 \div C_\infty) + \lg\left(C_2 + \frac{2C_0 + C_\infty}{C_0 \div C_\infty} \cdot C_0\right)}{0,4343 \cdot (t_2 \div t_1) \cdot \left(\frac{C_0}{C_\infty} + \frac{C_0 \div C_\infty}{2C_0 + C_\infty}\right)}$$

Til Beregning af den reciproke Proces haves, naar B_0 , B_∞ , B_1 og B_2 betegner Koncentrationerne af Monoklorokromiklorid henholdsvis i Begyndelsesøjeblikket, i Ligevægtstilstanden og til Tiderne t_1 og t_2 :

$$\div \frac{dB}{dt} = k_2 B \div k_2'(B_0 \div B)(3B_0 \div B).$$

Ved Integration faas

$$k_2 = \frac{\lg(B_1 \div B_\infty) \div \lg\left(\frac{3B_0^2}{B_\infty} \div B_1\right) \div \lg(B_2 \div B_\infty) + \lg\left(\frac{3B_0^2}{B_\infty} \div B_2\right)}{0,4343 \cdot (t_2 \div t_1) \cdot \left(\frac{B_0}{B_0 \div B_\infty} + \frac{B_\infty}{3B_0 \div B_\infty}\right)}$$

Tabel 51 indeholder Beregningen af k_2 udført efter disse Formler.

Tabel 51.

Hastighedskonstanten for Monoklorokromikloridets Sønderdeling i ca. 1-molær Opløsning ved 25°.

1,057 molær Opløsning af blaat Kromiklorid				1,057 molær Opløsning af grønt Kromiklorid			
t	α'	C	k_2	t	α'	B	k_2
0 Min.		100		5 Dage	57,0	86	
1546 —	99,2	98,4	$0,52 \cdot 10^{-4}$	10 —	66,2	67,6	$0,35 \cdot 10^{-4}$
3034 —	98,5	97,0	0,50	15 —	72,5	55,0	0,32
5800 —	97,2	94,4	0,58	20 —	78,1	43,8	0,39
13110 —	95,0	90,0	0,52	30 —	84,8	30,4	0,39
26070 —	93,1	86,2	0,48	40 —	88,4	22,2	0,43
43200 —	92,1	84,2	$0,46 \cdot 10^{-4}$	50 —	90,2	19,6	$0,48 \cdot 10^{-4}$
∞ —	91,5	83,0		∞ —	91,5	17,0	

Da i Formlerne for k_2 kun de relative Værdier af Koncentrationerne er af Betydning, har jeg under Betegnelserne B og C ikke opført selve de molære Koncentra-

tioner. Disse faas ved at multiplicere Værdierne med $\frac{1,057}{100}$. α' angiver, hvormange Procent af den hele Rumfangsudvidelse, som svarer til Omdannelsen af grønt Klorid til blaat Klorid, der er forløben. (Rent blaat Klorid betegnes altsaa ved $\alpha' = 100$.) Værdierne for α' er tagne fra Tabel 48.

k_2 -Værdiernes Konstans er ikke særlig tilfredsstillende. De varierer fra $0,32 \cdot 10^{-4}$ til $0,58 \cdot 10^{-4}$; men Overensstemmelsen mellem de henholdsvis af det grønne og det blaa Klorids Omdannelser vundne Værdier for k_2 er ikke til at tage Fejl af. Det fremgaar af Tallene, at k_2 kan sættes til ca. 0,00005 i 1-molær Opløsning ved 25° . Denne Værdi er langt mindre, end man skulde vente den efter Undersøgelserne af de fortyndede Opløsninger. Thi Koncentrationen af den fri Syremængde i en 1-molær Opløsning af blaat Klorid er ca. 0,01 normal, og man skulde derfor vente en lignende Værdi for k_2 i 1-molær Opløsning af Kromklorid som den, der er funden i 0,01 normal Saltsyre, nemlig 0,0004; men i Virkeligheden er Værdien altsaa 8 Gange mindre.

VIII. Kromikloridets Ligevægtsforhold i Opløsninger af andre Stoffer.

1. Indledning.

Baade GODEFROY og RECOURA har paavist, at et Indhold af Saltsyre i Kromikloridopløsninger forskyder Ligevægtsstillingen henimod det grønne Klorid. GODEFROY¹⁾ slutter det af, at han har iagttaget, at Opløsninger, som indeholder mere end tre Procent Saltsyre (ca. $1n$), vedbliver at være grønne, og RECOURA²⁾ har vist det ved at lave to lige stærke Opløsninger af grønt Kromiklorid dels i Vand og dels i rygende Saltsyre, ophede bægge til Kogning og derpaa mætte med Klorbrinte. Af Saltsyreopløsningen fik han da udfældet grønt Kromiklorid, medens Opløsningen i Vand gav blaat Kromiklorid. GODEFROY benytter det Forhold, at Saltsyre gør det grønne Klorid mere bestandigt, til at forklare, at stærke Opløsninger af Kromiklorid holder sig grønne, idet han antager, at de stærke Opløsninger indeholder en Del fraspaltet Saltsyre, medens RECOURA omvendt forklarer Saltsyrens Virkning ved, at den gør Opløsningen mere koncentreret: „Quand un corps est en dissolution dans l'eau en même temps qu'un deuxième corps qui retient à l'état de combinaison la majeure partie de l'eau on peut considerer le premier corps comme dissous dans une faible quantité d'eau“.

GODEFROY's Teori har ikke nogen Værdi, da han ikke viser, at der virkelig findes saa meget fri Saltsyre i stærke Kromikloridopløsninger, som han antager. Derimod er der utvivlsomt noget rigtigt i RECOURA's Betragtning; men at den dog ikke er tilstrækkelig til at forklare Forholdene, fremgaar af, at man efter den maatte vente, at de forskellige Saltes Indflydelse paa Kromikloridets Ligevægt gik parallelt med deres Tilbøjelighed til at danne Hydrater i koncentrerede Opløsninger. Dette er ikke Tilfældet, som jeg ved en Række Forsøg kan vise. Derimod kan man, i det mindste kvalitativt, faa et Overblik over de forskellige Saltes Virkninger, naar man paa Grundlag af Massevirkningsloven betragter deres Virkninger som Følge af Forandringer af baade Vandets og Klorionernes virksomme Masser. (Jvf. Betragtningerne over Kromikloridets Ligevægt i stærke Opløsninger S. 77). Jeg skal søge at vise dette i det følgende.

¹⁾ GODEFROY: Compt. rend. 100, 105 (1885).

²⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 37 (1887).

2. Forsøg.

I den efterfølgende Tabel er samlet Resultaterne af nogle Forsøg over forskellige Stoffers Indflydelse paa Kromikloridets Ligevægt. Forsøgene gjordes paa den Maade, at der fremstilledes koncentrerede Opløsninger af Saltene, og ved stadig at fortynde med Vand til det dobbelte Rumfang vandtes af disse de svagere Opløsninger. Det er disse Opløsningers Styrke, angivet i Gramækvivalenter i Literen, som findes opført i Tabellen. Til 10 ccm. af hver af disse Opløsninger sattes $\frac{1}{2}$ ccm. 1-molær grøn Kromikloridopløsning; derpaa ophededes et Øjeblik til Kogning og henstilledes til Afkøling, hvorpaa Farven af Opløsningen iagttoges den næste Dag. I Tabellen er de Koncentrationer af de forskellige undersøgte Stoffer, som giver samme Farve, skrevne lodret under hinanden; som Maalestok for Opløsningernes Farve er benyttet den Farverække, som Saltsyreopløsningerne giver, fordi den strækker sig over det største Interval. Ovenover Saltsyrekoncentrationerne har jeg anført de Farver, som Kromiklorid har i Opløsningen efter Kogning og Afkøling. I disse Angivelser er naturligvis meget en Skønssag. Med en \downarrow har jeg angivet to Steder, hvor det forekom mig, at Farvespringet, naar man gaar til en halv saa stærk Opløsning af Saltsyre, er større end andre Steder. Jeg antager, at disse Mærker nogenlunde angiver de Steder, hvor Opløsningen fra fortrinsvis at indeholde det blaa Kromiklorid gaar over til fortrinsvis at indeholde Monoklorokromiklorid, resp. fra at indeholde Monoklorokromiklorid til at indeholde Diklorokromiklorid. Opløsningernes Farver stemmer med denne Antagelse. Den $8n$ Saltsyreopløsning har samme Farve som en frisk Opløsning af Diklorokromiklorid. Opløsningerne $4n - \frac{1}{8}n$ har omtrent samme Farve som Opløsningen af Monoklorokromiklorid, hvis Fremstilling jeg senere skal meddele. Og de Opløsninger, som er $\frac{1}{16}n$ eller svagere, har lignende Farve som Opløsninger af blaat Kromiklorid.

Tabel 52.

Dikloroklorid gulgrøn \downarrow grøn	Monokloroklorid blagrøn \downarrow						Blaat Klorid blaaiviolet			
	$8n$	$4n$	$2n$	$1n$	$\frac{1}{2}n$	$\frac{1}{4}n$	$\frac{1}{8}n$	$\frac{1}{16}n$	$\frac{1}{32}n$	$\frac{1}{64}n$
HCl										
$CaCl_2$	$8n$	$4n$	$2n$	$1n, \frac{1}{2}n$		
KCl	M	$2n$	$1n, \frac{1}{2}n, \frac{1}{4}n, \frac{1}{8}n$		
$ZnCl_2$	$8n$	$4n$	$2n, 1n, \frac{1}{2}n, \frac{1}{4}n$		
$Zn(NO_3)_2$	$8n, 4n, 2n, 1n, \frac{1}{2}n$		
$Ca(NO_3)_2$	$8n, 2n, 1n$		
KNO_3	$M, 2n, 1n$		

Ved M betegnes Opløsninger af vedkommende Stoffer, som er mættede ved almindelig Temperatur. $M(KNO_3)$ er ca. $3n$ og $M(KCl)$ er næsten $4n$.

3. Diskussion.

Der er i den Maade, hvorpaa disse Forsøg er anstillet, en vis Ubestemthed, som man ikke maa undlade at tage i Betragtning. Til hvilken Temperatur svarer den Ligevægt, som man iagttager ved Hjælp af Farven af den afkølede Opløsning? Som det blev vist i forrige Afsnit, forskydes Ligevægten ved højere Temperatur henimod det grønne Klorid. Faar nu Kromikloridet under Afkølingen og ved Henstand til næste Dag Tid til at naa Ligevægten, der svarer til almindelig Temperatur? For alle Saltenes Vedkommende mener jeg, at de iagttagne Farver svarer til Ligevægten omtrent ved almindelig Temperatur eller i hvert Fald ved omtrent samme Temperatur, fordi Kromikloridets Reaktionshastighed, som ikke forandres videre, fordi der opløses andre Salte i Opløsningen (S. 63), er tilstrækkelig stor hertil (S. 69). Derimod foregaar Kromikloridets Omsætninger saa langsomt i Saltsyreopløsninger, at det er sikkert, at de iagttagne Farver svarer til Ligevægten ved højere Temperaturer. Jeg antager, at dette Forhold for en stor Del er Aarsagen til, at Saltsyreopløsningerne har forskudt Ligevægten langt stærkere henimod grønt Kromiklorid end nogen af Saltene.

Man behøver ikke at være bange for, at der ved den øjeblikkelige Ophedning til Kogning skal være dannet komplekse Hydrolyseprodukter. Disse Stoffer dannes altfor langsomt til, at dette kan være Tilfældet. Jeg vil i et senere Arbejde komme nærmere ind herpaa.

Det er let at se, at RECOURA's Hypotese ikke slaar til, naar det gælder om at forklare de undersøgte Stoffers forskellige Forhold overfor Kromiklorid. Det er f. Eks. efter denne Hypotese ganske uforstaaeligt, at Kaliumklorid virker stærkere end Zinkklorid og Calciumnitrat. Thi disse Stoffer har utvivlsomt langt større Tilbøjelighed til at danne Hydrater end Kaliumklorid.

Derimod faar man tilfredsstillende Forklaringer paa Saltopløsningernes Forhold, naar man baade tager Formindskelsen af Vandets virksomme Masse og Forøgelsen af Klorionernes Koncentration i Betragtning.

Et Maal for Vandets virksomme Masse i Opløsningen (μ) har man i Frysepunktssænkningen. Der gælder Formlen (se S. 78):

$$\lg \frac{\mu}{\mu_0} = -0,00954 \cdot \Delta,$$

hvor μ_0 er det rene flydende Vands virksomme Masse og Δ er Opløsningens Frysepunktssænkning. Følgende lille Tabel viser Værdierne af $\frac{\mu}{\mu_0}$ for forskellige Δ .

Δ :	0°	5°	10°	15°	20°	25°	30°
$\frac{\mu}{\mu_0}$:	1	0,896	0,803	0,713	0,644	0,577	0,517

Værdierne for $\frac{\mu}{\mu_0}$, Vandets virksomme Masse i Opløsningen regnet med det rene Vands virksomme Masse som Enhed, gælder med Nøjagtighed kun for selve

Frysepunktstemperaturen, men da $\frac{\mu}{\mu_0}$ ikke forandres meget med Temperaturen, kan vi benytte disse Værdier ogsaa for andre Temperaturer.

Klorionernes Koncentration i Opløsningerne er afhængig af Kloridernes Dissociationsgrad. Dissociationsgraden kan man faa et tilnærmet Udtryk for ved at dividere Ækvivalentledningsevnen af Saltet i Opløsningen med Ækvivalentledningsevnen ved uendelig Fortynding.

I den følgende Tabel findes angivet Frysepunktssænkningerne (Δ) i stærkere Opløsninger af de Stoffer, hvis Forhold er undersøgt overfor Kromiklorid. Endvidere findes for Kloridernes Vedkommende angivet Ækvivalentledningsevnen (A) ved 18° og den deraf beregnede Dissociationsgrad. Opløsningernes Koncentration (n) angives i Gramækvivalenter pr. Liter.

Tabel 53.											
KNO_3				$Ca(NO_3)_2$				$Zn(NO_3)_2$			
n	Δ^1	n	Δ^1	n	Δ^1	n	Δ^1	n	Δ^1	n	Δ^1
0,5	1,537	0,416	0,910	0,516	1,281						
1,0	2,729	0,830	1,820	1,032	2,812						
		2,076	5,070	2,580	8,930						
		3,320	8,680	3,096	11,800						
		4,150	11,600	3,612	14,720						
		5,810	19,320	4,128	18,240						
		6,640	24,320	5,160	27,000						
HCl				KCl							
n	Δ^2	n	A^3	α	n	Δ^4	n	A^3	α		
0,387	1,431	0	383,9		1	3,400	0	131,2			
0,991	3,960	1,405	281	0,73	2	6,944	0,691	99,9	0,76		
2,037	9,55	4,420	168,6	0,46	3	11,062	1,427	95,2	0,72		
3,141	17,14	6,034	126,2	0,33			3,039	88,9	0,68		
3,920	24,31	7,722	93,6	0,24							
4,307	28,84										
$CaCl_2$				$ZnCl_2$							
n	Δ^1	n	A^3	α	n	Δ^1	n	A^3	α		
		0	118,9				0	113,4			
0,510	1,267	0,938	68,6	0,58	0,592	1,543	0,375	73,6			
1,020	2,681	1,957	58,3	0,49	1,184	3,221	0,769	62,8	0,55		
2,000	6,345	3,059	49,2	0,41	3,574	10,850	1,606	45,3	0,40		
3,000	11,296	4,253	40,6		7,148	25,500	3,493	26,1	0,23		
4,00	17,867	5,545	32,12	0,27			5,720	16,19	0,14		
5,196	29,000	6,945	23,87				8,353	10,12			
5,846	37,400	8,468	16,13								
6,496	46,500										

¹⁾ Efter JONES og GETMAN: Zeitschr. f. phys. Ch. 49, 385 (1904).

²⁾ Efter M. ROLOFF: Zeitschr. f. phys. Ch. 18, 576 (1895).

³⁾ Efter KOHLRAUSCH og HOLBORN: Leitvermögen der Elektrolyte. (1898).

⁴⁾ Efter JONES: Journ. de ch. phys. 3, 474 (1905).

I Fig. 4 er indtegnede Kurver, der viser, hvor store de 3 Nitrater og de 4 Kloriders Frysepunktssænkninger er ved forskellige Koncentrationer. Og paa Fig. 5

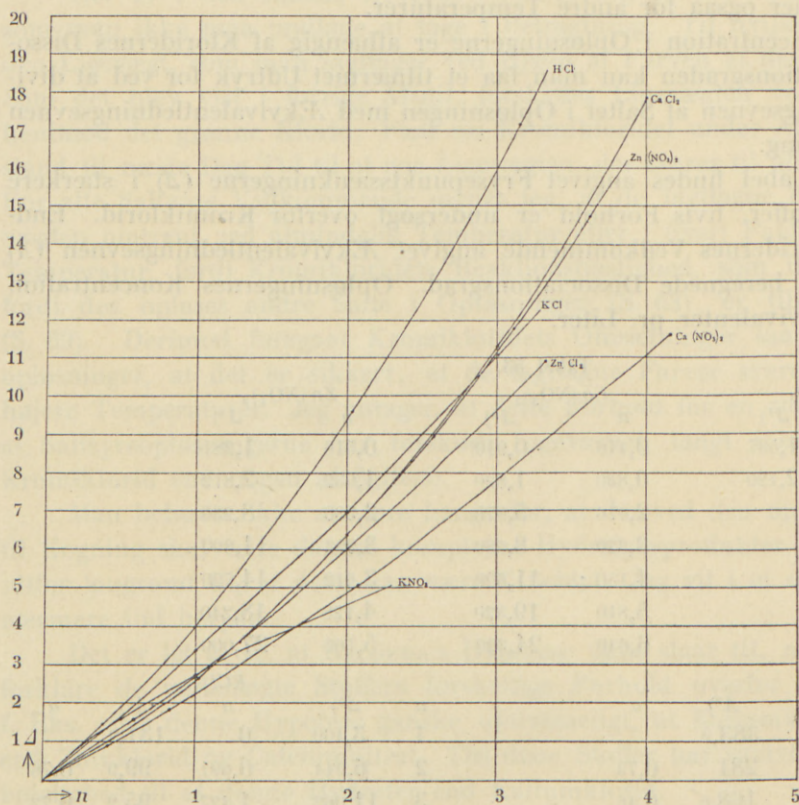


Fig. 4. Forskellige Saltes Frysepunktssænkning.

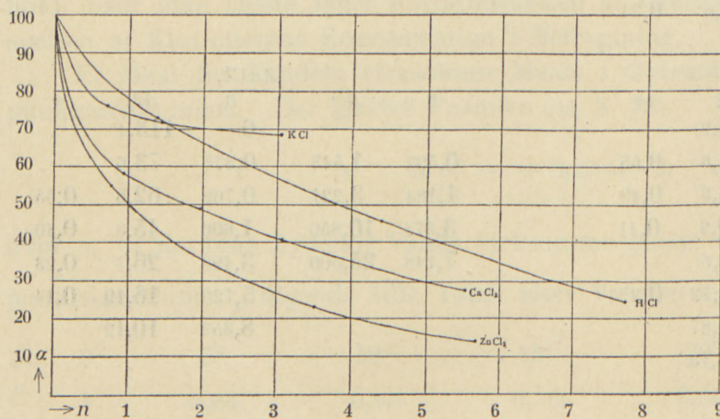


Fig. 5. Dissociationsgraden af forskellige Klorider.

findes Kurver over Kloridernes Dissociationsgrader.

De 3 Nitraters Virkning paa Kromkloridets Omdannelse beror paa deres Formindskelse af Vandets virksomme Masse, deres vandsugende Evne. Ved Hjælp af Kurverne for Frysepunktssænkningen i deres Opløsninger ser man, at deres vandsugende Evne i 2n og stærkere Opløsninger vokser i Rækkefølgen: Kalium, Kalcium, Zink. Men det er netop ogsaa i den Rækkefølge, at Nitraterne virker til at forskyde Kromkloridets Ligevægt henimod

det grønne Kromklorid.

Kloriderne har stigende Frysepunktssænkning i Rækkefølgen: Zink, Kalium, Kalcium; Kalium- og Kalciumklorid staar omtrent lige. Den største Frysepunktssænkning udviser Saltsyre. Og Kloridernes Dissociationsgrad er voksende i Rækkefølgen: Zinkklorid, Kalciumklorid, Kaliumklorid, Saltsyre.

Kaliumklorid og Saltsyre staar hinanden meget nær. Heraf maa man slutte, at disse Saltes Virkning til at forskyde Kromkloridets Ligevægt

mod grønt Kromiklorid skal være stigende i Rækkefølgen: Zinkklorid, Kalciumklorid, Kaliumklorid, Saltsyre. I Virkeligheden er ogsaa funden, at Rækkefølgen er denne (Tabel 52), dog med den Undtagelse, at Kaliumklorid og Kalciumklorid synes at virke lige stærkt.

Da Kloriderne alle har omtrent lige saa stor eller større Frysepunktssænkning end Nitraterne, og da Kloriderne endvidere indeholder Klorioner, maa de alle virke stærkere end Nitraterne. Dette er ogsaa Tilfældet (Tabel 52).

Man ser heraf, at Massevirkningsloven virkelig tillader os at faa et Overblik over, hvorledes de forskellige Salte indvirker paa Kromikloridets Omdannelse. Smaa Uregelmæssigheder vil man nok kunne finde paa flere Steder, hvis man ser mere kvantitativt paa Forholdene, end her er gjort. Men Uregelmæssighederne kan enten skyldes Forsøgsordningen eller vort daarlige Kendskab til koncentrerede Opløsningers Forhold. Navnlig Klorionernes virksomme Masse i Opløsningen er unøjagtigt bestemt ved Ledningsevnemaalingerne. Der er her f. Eks. ikke taget Hensyn til den Dannelse af komplekse Anioner, der utvivlsomt finder Sted i stærke Zinkkloridopløsninger.

Jeg har udført nogle enkelte kvantitative Maalinger af Mængden af blaåt Kromiklorid i stærkt saltsure Opløsninger af Kromiklorid ved at udfælde det blaa Klorid med Klorbrinte efter den Metode, som er beskrevet S. 79. Resultaterne er samlede i Tabel 54.

Tabel 54.

Procentindholdet af blaåt Kromiklorid i saltsure Opløsninger af blaåt Kromiklorid, som har henstaaet en vis Tid ved almindelig Temperatur (10° — 20°).

Henstaaet i	Opløsningens Sms.		Procentindhold af blaåt Klorid
42 Dage	4,5 <i>n</i> <i>HCl</i>	0,6 <i>m</i> <i>CrCl</i> ₃	92,7 %
5 Maaneder	4,5 <i>n</i> <i>HCl</i>	0,3 <i>m</i> <i>CrCl</i> ₃	69,4 %
4 ^{1/2} —	8,5 <i>n</i> <i>HCl</i>	0,3 <i>m</i> <i>CrCl</i> ₃	6,0 %
13 —	8,5 <i>n</i> <i>HCl</i>	0,2 <i>m</i> <i>CrCl</i> ₃	6,0 %

Medens Omdannelsen i 4,5 *n* *HCl* synes at gaa meget langsomt, saa at Processen at dømme efter disse Forsøg ikke er til Ende efter 5 Maaneders Forløb, synes Omdannelsen i 8,5 *n* *HCl* at være fuldendt i Løbet af 4^{1/2} Maaned ved almindelig Temperatur.

IX. Monoklorokromiklorid.

I det foregaaende har jeg fundet, at der findes rigelige Mængder af et Mellemprodukt mellem det grønne og det blaa Kromiklorid, Monoklorokromiklorid, i koncentrede Opløsninger af Kromiklorid, som har henstaaet ved almindelig Temperatur i længere Tid eller har været ophedet nogle Minutter til Kogning. Jeg er kommen til dette Resultat ved Undersøgelse af nogle af Opløsningernes fysiske Egenskaber, nemlig deres elektriske Ledningsevne og deres Vægtfylde. Monoklorokromikloridets Tilstedeværelse bekræftes ogsaa ved de kogte Kromikloridopløsningers Forhold ved Tilledning af Klorbrinte. RECOURA¹⁾ skriver herom: „ . . . ces dissolutions partiellement transformées se comportent comme un melange de chlorure violet et de chlorure vert, avec cette difference que le chlorure violet est seul précipité tout d'abord, et la liqueur abandonnée à elle-même ne depose le chlorure vert que vingt-quatre heures plus tard“. Denne mærkelige Opførsel bliver først forstaaelig, naar man antager, at en betydelig Del af Kromikloridet findes i en anden Form i Opløsningen end som blaat eller grønt Klorid. Det grønne Klorid, som ved Henstand fældes, dannes herefter først efterhaanden ved Omdannelse af Mellemproduktet, som maa være saa opløseligt, at det ikke fældes med Klorbrinte.

Det vilde selvfølgelig støtte Hypotesen om Mellemproduktet, hvis det kunde lykkes at faa Monoklorokromikloridet udskilt i fast Form af en omdannet Opløsning af grønt Kromiklorid. Efter en Del forgæves Forsøg er dette lykkedes mig²⁾. Af Reaktionsproduktet, som faas ved Kogning af grønt Kromiklorid med Vand, udskiller jeg først det blaa Kromiklorid ved Fældning med Klorbrinte, derpaa tilsætter jeg lige Rumfang Æter, hvorved grønt Kromiklorid udfældes, hvis der findes en nogenlunde betydelig Mængde af det. Egentlig skulde man vente at faa omtrent alt grønt Kromiklorid udfældet, fordi grønt Kromiklorid ved Rystning med en Blanding af lige Rumfang rygende Saltsyre og Æter gaar saa lidt i Opløsning, at Vædsken ikke farves set i Reagensglas; men det viser sig dog, at man ikke kan fælde smaa Mængder ud, vel nok fordi Udfældningen gaar for langsomt for sig, saa at Kromikloridet faar Tid til at omsætte sig lidt til andre Forbindelser. Disse Forbindelser har en gullig Farve, som Moderludens Farve viser. Og desuden har man

¹⁾ RECOURA: Ann. de ch. et de phys. (6) 10, 33 (1887).

²⁾ HIGLEY har tidligere (Journ. of the Amer. Ch. Soc. 26, 613 (1904)) udført en Række Forsøg paa at fremstille et saadant Stof, uden at det dog er lykkedes ham at fremstille det. I allernyeste Tid har ogsaa WERNER og HUBER (Ber. d. deut. ch. Ges. 39, 329 (1906)) offentliggjort en Række forgæves Forsøg paa at faa fat paa dette Stof.

ved Fremstillingen af Monoklorokromikloridet ikke Tid til at vente, fordi saa en Del Monoklorokromiklorid faar Lejlighed til at omsætte sig til grønt Kromiklorid. Det grønne Kromiklorid udskilles ofte ved Ætertilsætningen som en Olie, navnlig naar man ikke i Forvejen har filtreret det fældede blaa Kromiklorid fra; og denne Olie synes at indeholde en Del Monokloroklorid. Den filtrerede æteriske Opløsning hældes derpaa ned i Overskud af Æter, som i Forvejen er mættet med Klorbrinte og, som afkøles med koldt Vand. Derved udskilles Monoklorokromikloridet i fast Form. Det grønne Kromiklorid, som ikke blev fældet ud ved den første Ætertilsætning, forbliver opløst, naar Opløsningen heldes ned i Æter mættet med Klorbrinte og meddeler Filtratet fra det ny Kromiklorid en meget kraftig rød Farve, omtrent som Jod opløst i Svovlkulstof, medens en frisk Opløsning af det ny Kromiklorid i rygende Saltsyre + Æter giver et næsten farveløst Filtrat ved at heldes ned i Æter, mættet med Klorbrinte. Antagelig skyldes den røde Farve Dannelsen af Forbindelser mellem Saltsyre og Kromiklorid, som er analoge med de røde Dobbeltalte $CrCl_3$, $2RCl$, H_2O .

Enkelthederne ved Fremstillingen kan f. Eks. være følgende. 13,4 Gr. grønt Kromiklorid, $CrCl_3$, $6H_2O$ opløses i 18 Gr. Vand, og denne Opløsning ophedes til Kogning i 10 Minutter, idet man sørger for, at Vandet ikke fordamper i kendelig Mængde. Derpaa afkøles under Vandhanen og mættes med Klorbrinte ved 8° — 10° . Der fældes derved ca. 3 Gr. blaat Kromiklorid, som filtreres fra paa Asbest eller i en NEUBAUR Digel. Filtratet heldes langsomt i 200 Ccm. Æter, som er mættet med Klorbrinte, idet der stadig tilledes Klorbrinte og afkøles med Vand (ca. 10°). Naar Klorbrinten i nogle Minutter har boblet gennem Vædsken, og det udskilte lysegrønne Bundfald har begyndt at samle sig, filtreres det udskilte Bundfald fra paa en GOOCH Digel med hærdet Filtrerpapir i Steden for Asbest, vadskes med Æter, mættet med Klorbrinte, og derpaa et Par Gange med Æter og bringes derefter hurtigt over i en Svovlsyreeksikator, som suges lufttom. Naar Vægten af Stoffet er bleven saa konstant, at der ikke tabes 1 Ctgr. i 1 Kvarter, dækkes Diglen til, og man lader den staa ved almindeligt Tryk i Eksikkatoren. Udbyttet er ca. 4,0 Gr. d. v. s. ca. 30 % af det teoretiske. Denne Opskrift (1) er den, der efter mine hidtidige Forsøg forekommer mig nemmest og giver det største Udbytte.

Som Eksempel paa en af mine første Fremstillingsopskrifter vil jeg nævne følgende (2). 20 Gr. grønt Kromiklorid opløstes i 15 Ccm. Vand og kogtes i 5 Minutter, afkøledes og mættedes med Klorbrinte. Derpaa tilsattes lige Rumfang Æter, afkøledes i Is og filtreredes fra de udskilte Krystaller, der var blandet med lidt Olie. Til Filtratet lededes igen noget Klorbrinte, og der tilsattes Æter, saa at Rumfanget blev det samme som før. Derved udskiltes en ringe Mængde Olie. Vædsken dekanteredes herfra og under Afkøling i fast Kulsyre og Æter og Tilsætning af lige Rumfang Æter lededes Klorbrinte til, indtil de to Vædskeleg var bleven til en homogen Opløsning. Det udskilte grønne Bundfald filtreredes fra og vadskedes og tørredes som ovenfor. Udbytte 5 Gr. (25 % af det teoretiske).

Det paa disse Maader fremstillede Salt er et lysegrønt let fint Pulver, oftest

noget sammenklumplet. Under Mikroskopet har det tydelig krystallinsk Udseende. Det bestaar af smaa kantede Korn. Farven af det faste Salt er kun lidet forskellig fra Farven af pulveriseret grønt Klorid. Det er i høj Grad vandsugende. Selv i den tørre Luft, der om Vinteren findes i en opvarmet Stue, flyder det hen i Løbet af ganske kort Tid. Baade det grønne og det blaa Klorid er ikke nær saa henflydende. I Overensstemmelse hermed staar Saltets store Opløselighed, der vanskeliggør dets Fremstilling. Paa Grund af Saltets Hygroskopicitet opbevarede jeg stadig Saltet over Svovlsyre i den Digel, hvori det var frafiltreret, indtil det skulde bruges. For Saltets Renheds Skyld er det af stor Betydning, at det ikke faar Lov til at suge det mindste Vand til sig, fordi det saa omsætter sig. Det fældede Salt har Sættningen $CrCl_3, 6H_2O$, som følgende Analyser viser.

0,2107 Gr. (fremstillet efter (1)) gav 0,0607 Gr. Kromilte, og Filtratet fra Kromihydroksydet brugte 23,89 Ccm. Sølvnitratopløsning (0,09880 *n*) ved Titration efter VOLHARD.

Af et andet Præparat ligeledes fremstillet efter (1) brugte 0,3067 Gr. efter Overmætning med Ammoniak ved Titration efter Volhard i den kromholdige Vædske 34,70 Ccm. Sølvopløsning (0,09880 *n*).

0,2984 Gr. af et Præparat fremstillet efter (2) gav 0,0866 Gr. Kromilte og brugte 34,07 Ccm. Sølvopløsning (0,09880 *n*).

	Beregnet efter $CrCl_3, 6H_2O$	I	II	III
Cr	19,55 %	19,72 %		19,87 %
Cl	39,90 %	39,70 %	39,59 %	39,99 %

I Modsætning til bægge de to andre Kromiklorider er det nye Kromiklorid opløseligt i en Blanding af lige Rumfang Æter og rygende Saltsyre med grøn Farve; og af denne Opløsning kan man igen udfælde det ved at helde Opløsningen ned i et stort Overskud af Æter mættet med Klorbrinte. Moderluden bliver herved næsten ganske farveløs, naar man arbejder hurtigt; men baade hvis man lader Opløsningen i Saltsyre + Æter henstaa, og hvis man lader Bundfaldet henstaa med Moderluden, antager denne en rød Farve. Der dannes øjensynlig den samme Forbindelse, som der dannes, naar man holder en Opløsning, der indeholder grønt Diklorokromiklorid, ned i Æter mættet med Klorbrinte, hvorved man faar en meget stærkt rødviolet Vædske, farvet omtrent som Jod i Svovlkulstof.

Saltet er opløseligt i Vand med en blaagrøn Farve, som ved nogle Dages Henstand gaar over til blaaviolet. Det er ogsaa letopløseligt i Vinaand og Acetone. Ved Ophedning til 60°—70° smelter det. Et analytisk Middel til at kende det fra det grønne Dikloroklorid er, at en koncentreret vandig Opløsning af det ved Tildrypning af koncentreret Svovlsyre under Køling giver ganske tynde, lysegrønne Blade af RECOURAS Kloridsulfat, som baade med blotte Øje og under Mikroskopet let kan kendes fra de Krystaller af violet Kromisulfat, resp. af grønt Kromiklorid, som stærke Opløsninger af de andre Kromiklorider giver med koncentreret Svovlsyre.

Disse Egenskaber, navnlig Opløseligheden i en Blanding af Æter og rygende Saltsyre, viser, at vi virkelig har med et nyt Stof at gøre og ikke med en Blanding af de gamle Kromiklorider. Og at dette nye Klorid virkelig har den Konstitution, som jeg ventede, og indeholder kun et Kloratom kompleks bundet, kan vises dels ved direkte at undersøge Klorets Fældelighed med Sølvnitrat og dels ved at maale Saltets Ledningsevne.

Jeg har undersøgt, hvor meget Klor der udfældes med Sølvnitrat ved Titring efter VOLHARD. Den afvejede Stofmængde opløses i fortyndet Salpetersyre (1 Del fort. Salpetersyre + 2 Dele Vand), og der tilsættes hurtigt ca. 1 Ccm. $\frac{1}{10} n$ Sølvnitratopløsning mere, end der er beregnet under Forudsætning af, at 2 af de 3 Kloratomer udfældes; derpaa omrystes og filtreres og Filtret udvadskes en enkelt Gang, hvorpaa der titreres tilbage med $\frac{1}{10} n$ Ammoniumrhodanid med Ferrinitrat som Indikator, alt i Løbet af 10—15 Minutter. Derpaa tilsættes lidt mere Sølvnitrat end nødvendigt for at udfælde alt Klor, og Opløsningen overmættes med Ammoniak og gøres derefter sur med Salpetersyre, hvorpaa der titreres tilbage med $\frac{1}{10} n$ Ammoniumrhodanid. Herved faas den samlede Klormængde bestemt. At denne Metode er brugbar til at bestemme, hvor meget Klor der straks kan udfældes i Kulden med Sølvnitrat af en Kromikloridopløsning, fremgaar dels af, at man, naar man har foretaget den første Indstilling, kan tilsætte endnu en Ccm. Sølvopløsning, lade henstaa lige saa lang Tid, som Filtreringen tog, og derpaa igen ved Tilbage titrering finde samme Værdi for den brugte Sølvnitratmængde som først funden. Ved tre paa hinanden følgende Indstillinger af denne Art, hvor der ventedes 5 Minutter mellem hver Indstilling, fandtes følgende Værdier for den brugte Sølvopløsning: 12,95 Ccm., 12,91 Ccm., 12,98 Ccm. Metodens Brugbarhed fremgaar endvidere af, at man kan benytte den til at bestemme Mængden af det fædelige Klor i det grønne Kromiklorid, hvilken Mængde gennem tidligere Undersøgelser er bestemt efter andre Metoder. Paa Grund af det grønne Klorids større Ubestandighed finder man dog her lidt for store Værdier, hvis man filtrerer det udskilte Sølvklorid fra, inden man foretager den nøjagtige Indstilling. Filtratet fra Sølvkloridet bliver ogsaa opalescerende, inden Tilbage titreringen kan finde Sted, paa Grund af det Sølvklorid, som udfældes i den sølvnitrat holdige Vædske. Hvis man derimod foretager Indstillingen i den sølvklorid holdige Vædske straks, finder man ikke for store Tal, men Indstillingen kan her ikke foretages med saa stor Nøjagtighed, som hvis man filtrerer først. En Portion grønt Kromiklorid brugte ved Titring uden Frafiltrering af Sølvkloridet 14,66 Ccm. Sølvopløsning, og efter at alt Klor var frigjort ved Overmætning med Ammoniak, 44,58 Ccm. Sølvopløsning. Mængden af det straks fældede Klor, naar hele Mængden sættes lig 3, er herefter 0,987.

Følgende Forsøg viser Klorets Fældelighed i det nye Kromiklorid.

0,2590 Gr. af det efter (1) frisk fremstillede Klorid, som havde henstaaet i Vakuum over Svovlsyre i en Timestid, brugte 19,75 Ccm. Sølvopløsning ($0,09880 n$) og efter Overmætning med Ammoniak 29,35 Ccm. Efter at Præparatet derpaa havde henstaaet en Time over Svovlsyre ved almindeligt Tryk brugte

- 0,3028 Gr. resp. 23,13 Ccm. og 34,39 Ccm. Sølvopløsning.
 Næste Dag brugte
 0,1854 Gr. resp. 14,05 Ccm. og 21,11 Ccm. Sølvopløsning.
 Af et andet Præparat fremstillet efter samme Opskrift brugte efter 1 Dags
 Henstand
 0,1752 Gr. resp. 13,10 Ccm. og 19,72 Ccm. Sølvopløsning.
 Og efter to Dages Henstand
 0,3067 Gr. resp. 22,84 Ccm. og 34,70 Ccm. Sølvopløsning.
 Af et tredje Præparat fremstillet efter (2), som havde henstaaet 2 Dage, brugte
 0,1786 Gr. resp. 12,95 Ccm. og 20,31 Ccm. Sølvopløsning.
 Endelig brugte af et Præparat, som havde henstaaet to Maaneder,
 0,1704 Gr. resp. 8,26 Ccm. og 19,48 Ccm. Sølvopløsning.
 I Tabel 55 er Resultaterne af disse Analyser sammenfattede.

Tabel 55.

Præparatets Alder.	Mængden af det straks fældede Klor, naar hele Mængden sættes lig 3.	Det samlede Klorindhold.
Friskt	2,019	39,63
1 Time gl.	2,017	39,78
1 Dag gl.	1,997; 1,988	39,79; 39,42
2 Dage gl.	1,971	39,59
3 Dage gl.	1,923	39,44
2 Maaneder gl.	1,272	40,04

Det fremgaar af Tabellen, at i friske Præparater kan meget nær $\frac{2}{3}$ af Kloret fældes ud i Kulden med Sølvnitrat i salpetersur Opløsning. Men det fremgaar ogsaa, at Saltet er ubestandigt og langsomt omdannes til det grønne Diklorokromiklorid. Bestandigheden bliver ikke bedre, hvis man søger at afvande Saltet mere, end jeg har gjort. Naar man lader Saltet henstaa to Dage i Vakuum over Svovlsyre, antager det et kraftigt rødligt Skær paa Overfladen og viser sig derpaa at være næsten fuldstændigt omdannet til Dikloroklorid. Der opløses næsten intet i en Blanding af Æter og rygende Saltsyre; og af Opløsningen i lidt Vand udfældes ved Tilledning af Klorbrinte det grønne Klorid i rigelige Mængder.

Et enkelt Præparat, som i alt væsentligt var behandlet som de andre, sønderdeltes paa en ganske anden Maade. (Det havde dog maaske nok været udsat for at suge noget Vand til sig efter at være bleven vadsket med Æter, og før det blev suget tørt i Vakuum over Svovlsyre). Efter i en Uge at have henstaaet over Svovlsyre ved almindeligt Tryk havde det antaget en ganske usædvanlig mørk Farve, og viste sig kun delvist opløseligt i Æter + rygende Saltsyre (1:1). Det uopløste gav efter Udvaskning med Æter + rygende Saltsyre ved Opløsning i Vand en blaa-violet Opløsning, som viste, at Saltet i dette Tilfælde var bleven omdannet til blaat Kromiklorid, hvoraf der i alle andre Tilfælde ikke var mærket Antydninger.

Saltets Forhold overfor Sølvnitrat tyder paa, at $\frac{1}{3}$ af Klorret er kompleks bundet i Saltet, altsaa ikke fraspaltes som Ion i vandige Opløsninger. Denne Anskuelse bekræftes ved Undersøgelse af Saltets Ledningsevne i vandig Opløsning. Denne Undersøgelse er anstillet ganske paa samme Maade og Beregningerne er udført ligesom tidligere ved Undersøgelsen af det grønne Kromiklorids Ledningsevne.

Man finder for den molekulære Ledningsevne af Saltet følgende Værdier, efterhaanden som Saltet omdannes i Opløsningen.

Tabel 56.

Ledningsevnen af en 0,00988 molær Opløsning af Monoklorokromiklorid, fremstillet efter (1), 2 Dage gammelt, ved 25°.

t	α_t	λ_t	k_2	Fra tidligere Forsøg haves:	
				t	k_2
0	0,002060	208,5	
5	2166	219,2	0,0168
10	2240	226,7	127
15	2297	232,5	104
20	2350	237,8	101
40	2501	253,0	0,0079
60	2601	264,1	671
80	2694	272,6	583	90	..
100	2763	279,6	536	120	0,00572
205	3000	303,6	460	180	514
262	3084	312,1	407	240	437
354	3175	321,3	410	360	410
1284	3360	340,0	..	480	384
5600	3374	341,4	..	1113	358
∞		341,4	..		

α_0 er vunden ved Ekstrapolation fra Værdierne af Ledningsevnen ved $t = \frac{1}{2}, 1, 2, 3$ Minutter.

Den konstante Værdi for den molekulære Ledningsevne 341,4, som Opløsningen faar efter 4 Dages Forløb, er praktisk talt identisk med den molekulære Ledningsevne af det blaa Kromiklorid ved samme molære Koncentration 344,1. Den lille Forskel paa 0,8%, som findes, kan rimeligvis forklares ved Fejl i Opløsningernes Styrke. Den ekstrapolerede Begyndelsesværdi for Saltets molekulære Ledningsevne 208,5 ligger omtrent midt imellem den molære Ledningsevne for det grønne Dikloroklorid 98,3 og det blaa Kromiklorid 344,1 ved samme Koncentration. Middelværdien er 221,2. Jeg har tidligere i mine Beregninger antaget, at Monoklorokromikloridets molekulære Ledningsevne var lig denne Middelværdi. Men Afvigelsen derfra er ogsaa mindre end den her fundne, da Værdien 208,5 er funden for et Salt, der var to Dage gammelt, og som ved Titration den samme Dag, som det opløstes i Ledningsevnekarret, kun afgav 1,97 af sine Kloratomer straks. Der bliver dog sikkert

en lille Afvigelse tilbage trods denne Korrektion og mulige Forsøgsfejl. Hvis Ionen $CrCl^{++}$ har en Vandringshastighed, som ligger midt imellem Ionernes $CrCl_2^+$ og Cr^{+++} , skulde man iøvrigt ogsaa vente en saadan Afvigelse, fordi det navnligt er for det blaa Klorids Vedkommende, at Hydrolysen er stor nok til at forøge Saltets Ledningsevne. I 0,01 molær Opløsning forøger den Ledningsevnen af det blaa Klorid med ca. 8%. Hvordan dette nu end forholder sig, saa viser det nye Kromiklorids Ledningsevne, at den fradissocierede Klormængde ligger omtrent midt imellem den fradissocierede Klormængde i det grønne og det blaa Kromiklorid.

Baade Ledningsevneforøgelsen og Titreringen med Sølvnitrat i Kulden viser altsaa Berettigelsen af Navnet Monoklorokromiklorid for Saltet, viser, at Saltet virkelig er et Kromiklorid, der med Hensyn til bundet Klor er analogt med Purpureosaltene blandt Metalammoniaksaltene. Hvis Analogien skulde være fuldstændig, skulde Saltet indeholde 5 Molekyler Konstitutionsvand, svarende til de 5 Ammoniakmolekyler i Purpureosaltene. Det 6. Vandmolekyle, som findes i Saltet, burde da være løsere bundet; men det er ikke lykkedes mig at faa dette Molekyle fraspaltet, uden at Saltet samtidig for en stor Del er gaaet over til Dikloroklorid.

I Tabel 56 er under k_2 anført de Værdier, som man faar for Hastighedskonstanten, naar man beregner den efter den sædvanlige Formel for en Reaktion af 1. Orden af de paa hinanden følgende Ledningsevner, som den staar udenfor.

Den hurtige Aftagen, som de beregnede Værdier af k_2 , navnlig i Begyndelsen, viser, skyldes for en Del, at Klorokloridet indeholder nogle Procent Dikloroklorid, som omsætter sig hurtigt. Men allerede efter 46 Minutters Forløb er de $9/10$ af denne Urenhed sønderdelt; thi i Følge tidligere Forsøg (S. 49) er den Hastighedskonstant, hvormed grønt Kromiklorid sønderdeles i en Vædske, som hovedsagelig indeholder Monoklorokromiklorid, ca. 0,05. Og den omsatte Brøkdel er derfor bestemt ved

$$\ln(1 \div x) = \div k_1 \cdot t = \div 0,05 \cdot t,$$

hvoraf følger $x = \frac{9}{10}$ for $t = 46$.

Den betydelige Aftagen, som viser sig ogsaa efter 46 Minutters Forløb, maa skyldes, at den fri Syremængde i Opløsningen vokser, efterhaanden som Processen skrider frem, og virker forsinkende paa Processen.

I 5. og 6. Kolonne er opført de tidligere fundne (S. 49) Værdier for Hastighedskonstanten k_2 , beregnet af Omdannelsen af en 0,01074 molær Opløsning af grønt Kromiklorid sammen med de Tider, mellem hvilke de er fundne. Som man ser, findes der den Overensstemmelse, som man maatte vente, mellem de ad forskellige Veje fundne Værdier for k_2 .

Indholdet af Dikloroklorid i Saltet umuliggør en Beregning af Monoklorokromikloridets Hydrolyse ud fra Værdierne af k_2 og den tidligere opstillede Formel mellem k_2 og s' (den fri Syremængde), hvilken Beregning det ellers havde ligget nær at udføre.

At Omdannelsen af det nye Kromiklorid foregaar netop med den Hastighed, som jeg tidligere har beregnet for Omdannelsen af det Kromiklorid, der maatte antages at dannes som Mellemprodukt, naar det grønne Kromiklorid omdannedes i Opløsning, ses endnu bedre af Bestemmelser af Ledningsevns Forandring ved Opløsning i 0,01 molær Saltsyre.

Tabel 57 og 58 indeholder Resultaterne af to saadanne Forsøg, udførte med ca. 0,01 molære Opløsninger ved 25°.

Tabel 57.

0,0099 molær Opløsning af Monoklorokromiklorid i 0,00997 *n*
Saltsyre ved 25°.

<i>t</i>	<i>z_t</i>	λ_t ukorr.	λ_t	<i>k₂</i>
0	0,005769	170,9	184,0	
10	5782	172,2	185,3	0,00101
26	5798	173,8	187,0	0,000922
50	5814	175,4	188,6	585
114	5856	179,7	193,0	619
192	5896	183,9	197,4	541
274	5936	187,8	201,4	464
352	5968	191,0	204,7	425
599	6049	199,2	213,1	366
872	6119	206,2	220,3	309
1548	6266	221,1	235,6	307
1821	6315	226,0	240,7	292
3076	6504	245,1	260,3	307
3218	6527	247,4	262,7	417
4674	6666	261,5	277,2	316
5740	6755	270,5	286,5	439
8844	6844	279,5	295,7	0,000287
10444	6861	281,2	297,5	..
10 Dage	6902	285,3	301,7	..
11 —	6904	285,5	301,9	..
∞			302,1	..

Ann. Saltsyrens Ledningsevne, før Kromikloridet opløstes, var 0,004077. z_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnen ved $\frac{1}{2}$, 1, 2, 3 Min.

Tabel 58.

0,01103 molær Opløsning af Monoklorokromiklorid i 0,01017 norm.
Saltsyre ved 25°.

<i>t</i>	<i>z_t</i>	λ_t ukorr.	λ_t	<i>k₂</i>
0	0,006070	172,4	186,2	
20	6100	175,0	188,9	0,00122
40	6119	176,7	190,6	0,000783
				875

t	x_t	λ_t ukorr.	λ_t	k_2
60	0,006128	177,6	191,5	0,000617
122	6181	182,4	196,5	441
240	6236	187,5	201,7	381
545	6355	198,1	212,4	323
840	6437	205,5	220,3	344
1535	6615	221,8	237,1	325
4260	7008	257,2	273,4	309
6095	7128	268,0	284,7	357
7545	7189	273,8	290,6	0,000346
14460	0,007278	281,8	298,9	
∞			299,1	

Anm. Saltsyrens Ledningsevne, før Kromikloridet opløstes, var 0,004170. x_0 er beregnet ved Ekstrapolation fra Ledningsevnen ved $1/2, 1, 2$ Min.

Ved første Forsøg (Tabel 57) benyttedes et Præparat, der var tre Dage gammelt. Ved andet Forsøg (Tabel 58) benyttedes et Præparat, som var 1 Dag gammelt, og hvoraf der, da det var frisk fremstillet, fældedes 2,02 Kloratomer straks med Sølvnitrat, medens der næste Dag, da det opløstes i Ledningsevnekarret, kun fældedes 1,997 Kloratomer straks. Kolonnerne i Tabellerne har de sædvanlige Betydninger (S. 48 og 56). Naar man ser bort fra de k_2 -Værdier, som er beregnede af Bestemmelserne i de første 500—600 Minutter, faar man som Middeltal for k_2 i bægge Forsøgene 0,00033. Værdien af k_2 i ca. 0,01 norm. Saltsyre er tidligere af det grønne Kromiklorids Omdannelse beregnet at være 0,00032, hvilket ses at stemme nydeligt med de her direkte fundne Værdier. Et Bevis for, at det ved Omdannelsen af grønt Kromiklorid dannede Mellemprodukt virkelig er identisk med det ny Kromiklorid.

Man kan, naar man antager, at de i Begyndelsen fundne store Værdier for k_2 kun skyldes et Indhold af Dikloroklorid, med Tilnærmelse beregne, hvor stor det rene Monokloroklorids Ledningsevne maa være, idet man blot benytter den sædvanlige Formel, som ellers benyttes til Beregning af k_2 ,

$$\frac{\lg(\lambda_\infty \div \lambda_0) \div \lg(\lambda_\infty \div \lambda_t)}{0,4343 \cdot t} = k_2$$

til at finde λ_0 ¹⁾. Som Værdi for t benyttes den første Tid, efter hvilken Hastighedskonstanten er bleven nogenlunde konstant, λ_t er den molære Ledningsevne, som svarer til dette t , og k_2 er lig 0,00033. Paa denne Maade findes af det første Forsøg $\lambda_0 = 194,3$. I Virkeligheden er funden 184,0. Differensen 10,3 svarer til et Indhold af $\frac{10,3}{107,8} \cdot 100 = 9,5$ % grønt Kromiklorid.

¹⁾ Det er ikke fuldstændig eksakt at benytte Formlen paa denne Maade til Beregning af λ_0 ; men Formlen vil give en god Tilnærmelsesværdi.

Af andet Forsøg beregnes $\lambda_0 = 195,1$, medens der er funden 186,2. Differensen 8,9 svarer til et Indhold af $\frac{8,9}{104} \cdot 100 = 8,5\%$ grønt Kromiklorid. Denne Beregning er dog ret problematisk, da andre Faktorer ogsaa kan spille en Rolle ved den store Ledningsevneforandring i den første Tid. Denne Beregning giver i hvert Fald et betydeligt højere Indhold af grønt Kromiklorid i Præparaterne, end man skulde vente efter Klortitreringerne og efter Præparaternes næsten fuldstændige Opløselighed i Æter + rygende Saltsyre (1:1).

X. Kromikloridernes Forhold overfor Svovlsyre. Kromikloridsulfater.

Til at karakterisere det nye Monoklorokromiklorid lige overfor de to gamle har jeg blandt andet benyttet Forholdet overfor Svovlsyre. Jeg omtalte den Gang, at en koncentreret Opløsning af dette Salt med koncentreret Svovlsyre gav et Bundfald af ganske tynde, lysegrønne Blade. Bladene har sønderrevne, uregelmæssige Kanter; de kan nærmest beskrives som sekskantede eller rhomboidale. Under Mikroskopet ligner disse Krystaller ganske et Kromikloridsulfat $CrClSO_4, 6H_2O$, som RECOURA¹⁾ har fremstillet; og de har ogsaa efter at være filtreret fra det samme glinsende Udseende som dette Salt. Naar dertil kommer, at de indeholder alt deres Klor i en Form, der ikke fældes af Sølvnitrat i Kulden i salpetersur Vædske, og endvidere Svovlsyre, som fældes straks med Baryumklorid, ganske som RECOURA's Dobbelt salt, kan der næppe være Tvivl om, at de to Stoffer er identiske. Det blaa Kromiklorids Forhold overfor koncentreret Svovlsyre er allerede tidligere undersøgt af andre. Kromet udfældes næsten fuldstændigt som blaat Sulfat. Ogsaa en Opløsning af det grønne Kromiklorid fældes af Svovlsyre. 1,3 Gr. grønt Kromiklorid opløstes i 2 Ccm. Vand og fældedes med 2 Ccm. Svovlsyre under Afkøling med koldt Vand. De derved fældede Krystaller filtreredes fra efter nogle Timers Forløb, vadskedes med en Blanding af Æter og rygende Saltsyre (1:1), med Æter mættet med Klorbrinte og med Æter. Herved vandtes 0,5 Gr. grønt Kromiklorid, som ikke gav Svovlsyrereaktion med Baryumklorid. For Fuldstændigheds Skyld prøvede jeg derpaa, hvorledes en frisk Blanding af grønt og blaat Kromiklorid forholdt sig overfor Svovlsyre; og det viste sig da, at jeg ikke fik fældet en Blanding af grønt Kromiklorid og blaat Sulfat som forventet, men derimod et homogent, tungt Krystalpulver, som under Mikroskopet viste sig at bestaa af grønne, smukt og skarpt uddannede, hexagonale, grønne Blade, der slet ikke saa saadan ud som RECOURAS Kloridsulfat, men ikke desto mindre viste sig at have samme Sættelse.

0,58 Gr. blaat Kromiklorid og 0,58 Gr. grønt Kromiklorid opløstes hver for sig i 1 Ccm. Vand i Løbet af 2 Min., blandedes derpaa og fældedes 1 Min. efter med 1 Ccm. konc. Svovlsyre. Massen næsten stivnede. Bundfaldet sugedes fra paa Asbest i en Goochs Digel og vadskedes med Acetone-Alkohol (1:1), derefter med Æter, og tørredes i Luften. Udbytte 1,05 Gr., teor. 1,27 Gr. Ved senere Fremstillinger af

¹⁾ RECOURA: Compt. rend. 135, 163 (1902).

dette Stof er jeg gaaet ud fra krystallinsk Krominitrat i Steden for blaat Kromiklorid, da det første Stof er lettere tilgængeligt.

Fremstilling af det ny Dobbeltsalt. Man opløser hurtigt 20 Gr. Krominitrat $Cr(NO_3)_3$, $9H_2O$ og 16 Gr. grønt Kromiklorid $CrCl_3$, $6H_2O$ (noget mere end det teoretiske) i 25 Ccm. koldt Vand uden at varme og fælder under Afkøling med koldt Vand med 10 Ccm. konc. Svovlsyre. Derpaa filtreres de udskilte Krystaller fra paa Asbest (bedækket med en gennemhullet Platinplade for ikke at forurene Præparatet), vadskes to Gange med en Blanding af 10 Ccm. Vand og 5 Ccm. Svovlsyre og derpaa syrefri med Vinaand, hvorpaa Krystallerne henlægges i tør Luft, indtil Vinaanden er fordampet. Man vinder paa denne Maade 22,5 Gr., d. e. 77 % af det teoretiske Udbytte, af et smukt blaagrønt Salt i Form af et tungt Kryсталpulver, som under Mikroskopet viser sig som skarptkantede sekssidede Tavler. Saltet er letopløseligt i Vand, tungt opløseligt i en Blanding af konc. Svovlsyre og Vand (1:1) og meget tungt opløseligt i Alkohol, Acetone-Alkohol og Æter. En Opløsning af dette Salt i Salpetersyre fældes ikke straks af Sølvnitrat, men ved Opvarmning faas et stærkt Bundfald af Sølvklorid. Derimod giver Stoffet straks Svovlsyrereaktion med Baryumklorid i saltsur Opløsning.

0,08 Gr. af Saltet opløstes i 100 Ccm. Vand + 10 Ccm. fort. Saltsyre, og der tilsattes draabevis under Omrøring 5 Ccm. 0,1 molær Baryumkloridopløsning. Efter 1 Kvarters Henstand dekanteredes den klare Vædske fra Bundfaldet og ophededes til Kogning i nogen Tid med mere Baryumklorid. Derved holdt den sig klar, hvilket viser, at al Svovlsyren udfældes i Kulden af Baryumklorid.

Saltet gav ikke Salpetersyrereaktion.

0,7625 Gr. af Stoffet gav 0,2001 Gr. Kromilte og brugte 26,07 Ccm. Sølvnitratopløsning (0,0987 *n*) ved Titration efter VOLHARD, efter at Kromet var udfældet med Ammoniak.

	Beregnet efter $CrClSO_4, 6H_2O$	Fundet
Cr:	17,87 %	17,97 %
Cl:	12,15 %	11,96 %

Stoffet har altsaa samme Sammensætning som Recouras Salt.

Det kunde herefter ligge nær at antage, at Saltet i Virkeligheden var det samme som Recouras Dobbeltsalt, men kun paa Grund af særlige Omstændigheder udskilt med et andet Udseende. Dette forekom mig imidlertid meget usandsynligt efter Saltets Fremstillingsmaade. Thi Recouras Salt indeholder temmelig sikkert Ionen $CrCl^{++}$, da det kan dannes af Monoklorokromikloridet, hvis Konstitution igen følger af dets Dannelse som Mellemprodukt ved det grønne Klorids Omdannelse i Opløsning. Og Ionen $CrCl^{++}$ findes ikke i en frisk Opløsning af grønt og blaat Kromiklorid, og man vilde vente, at den kun skulde dannes langsomt i Opløsningen, efterhaanden som disse Klorider langsomt omsatte sig; men desuagtet faar man straks fældet det nye Kloridsulfat af en saadan Opløsning. Umuligt var det naturligvis ikke, at den blaa Kromion og Diklorokromiionen kunde reagere hurtigt

med hinanden og give Monoklorokromiionen, selv om de Reaktionen, hvor den blaa Kromiion forbinder sig med Klorion til Monoklorokromiionen, og hvor Diklorokromiionen omsætter sig til Monoklorokromiionen og Klorion, hver for sig gik langsomt for sig. Men dette er ikke Tilfældet, og de to isomere Dobbeltssalte er vidt forskellige i Struktur, hvilket bedst kan ses af det Forhold, som deres Opløsninger viser, naar man mætter dem med Klorbrinte.

1,05 Gr. af det nye Kloridsulfat opløstes i ca. 14 Ccm. fort. Saltsyre og fældedes med Klorbrinte under Afkøling med koldt Vand ($8\frac{1}{2}^{\circ}$). Derved fældedes blaat Klorid, som frafiltreredes i en GOOCHS Digel, vadskedes med rygende Saltsyre og derefter nogle Gange med Acetone, hvorefter Acetonen bortskaffedes i Vakuumsikkator over Svovlsyre. Der vandtes derved 0,45 Gr. blaat Klorid. Hvis Halvdelen af Kromet i den benyttede Dobbeltssaltmængde var bleven fældet, skulde Udbyttet have været 0,48 Gr. Den saltsure Moderlud fra det fældede blaa Klorid indeholdt hovedsagelig grønt Klorid og ikke Monoklorokromiklorid, hvilket viste sig ved, at Vædsken efter igen at være bleven mættet med Klorbrinte med lige Rumfang Æter udskilte et lille grønt Bundfald, og ved at den gulgrønne Moderlud fra dette Bundfald ved Tilsætning af to Rumfang Æter, mættet med Klorbrinte, samt Tilledning af Klorbrinte gav en kraftig rød Vædske under Udskillelse af et kun ganske ubetydeligt Bundfald. Thi kun det grønne Kromiklorid udskilles ved Tilsætning af lige Rumfang Æter til en rygende saltsur Opløsning; og kun det giver i Overskud af Æter mættet med Klorbrinte en kraftig rød Vædske, hvorimod Monoklorokromikloridet ved den sidstnævnte Behandling vilde være bleven udfældet og have givet et farveløst Filtrat.

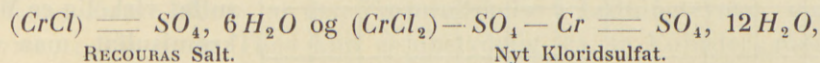
Kloridsulfat, som var fremstillet nøjagtig efter RECOURAS Fremstillingsmaade, forholdt sig ganske anderledes. Jeg benyttede et Præparat, som ved Analyse havde givet følgende Resultater. 0,2933 Gr. gav 0,0764 Gr. Kromilte og brugte 9,65 Ccm. Sølvopløsning ($0,0987 n$) ved Titration efter VOLHARD, efter at Kromet var udfældet med Ammoniak.

	Beregnet efter $CrClSO_4, 6H_2O$	Fundet
Cr:	12,15 %	11,63 %
Cl:	17,90 %	17,84 %

1,30 Gr. af dette Salt opløstes i 5 Ccm. Saltsyre og mættedes med Klorbrinte. Derved udskiltes intet. Vædsken hældtes derpaa over i ca. 4 Rumfang Æter, mættet med Klorbrinte, under Afkøling og Tilledning af Klorbrinte. Efter kort Tids Forløb filtreredes fra. Filtratet var ikke rødt, men svagt grønligt. Bundfaldet vadskedes med Æter, mættet med Klorbrinte, og med Æter og tørredes i Vakuum over Svovlsyre. Der vandtes paa denne Maade 1,04 Gr. Monoklorokromiklorid. (87% Udbytte). Af Monoklorokromiklorid kan man omvendt ved Fældning med Svovlsyre fremstille RECOURAS'S Sulfat med et Udbytte paa ca. 70% .

Medens altsaa det nye Kromikloridsulfat indeholder Halvdelen af sit Krom i Form af den blaa Kromiion og desuden Krom i Form af den grønne Dikloro-

kromiion, indeholder RECOURAS Kloridsulfat ikke den blaa Kromiion (ikke Bundfald med Klorbrinte) og heller ikke den grønne Diklorokromiion (ikke rød Vædske, da den med Klorbrinte mættede Vædske heldtes i Æter mættet med Klorbrinte). Derimod viser det store Udbytte af Monoklorokromiklorid, at Kromet fandtes i Form af Monoklorokromiion. De to isomere Saltes Bygning bliver herefter:



idet jeg med lange Streger betegner de Bindinger, som spaltes, naar Saltet ioniseres ved Opløsning i Vand.

Denne Struktur er i Overensstemmelse med de Resultater, som en Undersøgelse af de to Saltes Ledningsevner har givet.

Tabel 59 og 60 indeholder Ledningsevnebestemmelserne.

Tabel 59.			Tabel 60.		
Den molære Ledningsevne af RECOURAS Salt i 0,0100 molær Opløsning ved 25°.			Den molære Ledningsevne af det nye Kloridsulfat i 0,0098 molær Opløsning ved 25°.		
<i>t</i>	λ_t	<i>K</i>	<i>t</i>	λ_t	<i>K</i>
0	140,0		0	125,0	
10	145,8	0,00080	10	137,2	0,00137
20	150,0	62	20	147,1	127
40	156,0	47	40	159,6	0,00095
60	160,5	39	60	166,9	65
80	164,3		80	171,4	
120	170,0		360	188,7	
210	178,1		1420	188,6	
340	183,7		2080	186,2	
660	187,0		2720	184,9	
1400	184,1		4180	183,5	
3170	180,6		5830	183,6	
4220	180,1		7400	183,6	

Anm. λ_0 er som sædvanligt vunden ved Ekstrapolation fra Værdierne af Ledningsevnen i de første Minutter.

I Fig. 6 er indtegnet Ledningsevnenes Afhængighed af Tiden (de optrukne Kurver). Ledningsevnen vokser i Begyndelsen stærkt, efterhaanden som det komplekse bundne Klor spaltes fra som Klorion; men derpaa kommer der et Maksimum for Ledningsevnen, og den begynder derefter at aftage og nærmer sig asymptotisk en Grænseværdi¹⁾. Denne Aftagen kan forklares ved, at en Del af Svovlsyreionerne

¹⁾ Det synes iøvrigt, at denne Grænseværdi, som her tilsyneladende er funden, ikke engang er absolut, men at Ledningsevnen af Opløsningen, naar man udstrækker Forsøget over Maaneder, atter begynder at vokse (efter 10 Maaneder fandtes $\lambda_t = 213$ for den undersøgte Opløsning af RECOURAS Salt). Maaske finder der, ganske langsomt, en Hydrolyse Sted.

langsomt indgaar kompleks Forbindelse med Kromiionen. Det er bekendt, at ved Henstand af en Kromalunopløsning gaar en Del af Svovlsyren over i en Form, hvori den ikke fældes med Baryumklorid.

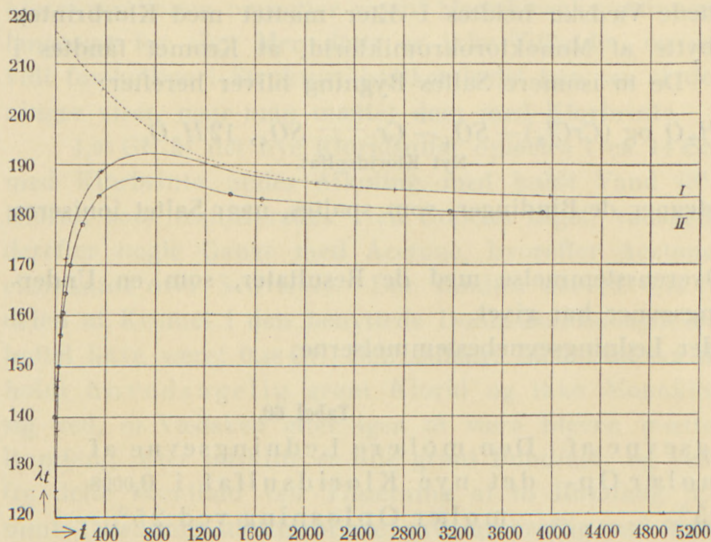


Fig. 6. Den molære Ledningsevne af nyt Klorosulfat (Diklorokromi-kromisulfat), I, og RECOURAS Klorosulfat (Monoklorokromisulfat), II.

altsaa gennemsnitlig til ca. 70 (ved 25° og i 0,01 molær Opløsning). 208,5 ÷ 70 er 138,5, hvilket altsaa skulde være Monoklorokromisulfatets molekylære Ledningsevne ved 25° i 0,01 molær Opløsning. Ovenfor blev fundet 140,0 for RECOURAS Kloridsulfat.

Hvis det nye Kloridsulfat virkelig er Diklorokromi-kromisulfat, maa man kunne beregne dets molekylære Ledningsevne ved fra Kalium-kromisulfatets molære Ledningsevne (ved 25° i 0,005 molær Opløsning) 283,4¹⁾ at trække den Forskel, som findes mellem Kaliumklorids og Diklorokromiklorids molære Ledningsevner (141 — 98 = 43) og derpaa dividere med 2. Denne Regning giver 120, medens ovenfor blev funden 125 for det ny Kloridsulfat.

Da den Proces, ved hvilken Svovlsyre bliver kompleks bunden, gaar meget langsommere for sig end Fraspaltningen af Klorion, kan man med Tilnærmelse beregne en Hastighedskonstant for Fraspaltningen af Klorion af Iagttagelserne i den første Times Tid. Man skal dertil blot kende den Værdi, som Ledningsevnen vilde have nærmet sig til, hvis ikke Svovlsyren havde virket forstyrrende. Vi kan beregne den paa følgende Maade. Den maa være lig Ledningsevnen af en Blanding af $\frac{1}{3}$ blaat Kromiklorid og $\frac{2}{3}$ blaat Kromisulfat, der er 0,01 molær m. H. t. den blaa Kromion; denne Blanding maa med Tilnærmelse have en Ledningsevne paa

$$\frac{1}{3} \cdot 343,5^2) + \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{2} \cdot 306,4^3) = 216,6.$$

¹⁾ JONES og MACKAY: Amer. Chem. Journ. 19, 83 (1897). Omregnet til reciproke Ohm.

²⁾ Det blaa Kromiklorids molære Ledningsevne i 0,01 molær Opløsning ved 25° efter egen Iagttagelse.

³⁾ Det blaa Kromisulfats molære Ledningsevne i 0,005 molær Opløsning ved 25° efter JONES og MACKAY: Amer. Chem. Journ. 19, 83 (1897).

Hvis RECOURAS Klorid-sulfat virkelig er Monoklorokromisulfat, maa man med Tilnærmelse kunne beregne dets Ledningsevne ved fra Monoklorokromikloridets Ledningsevne 208,5 at trække den Forskel, som for andre divalente Kationer findes mellem Sulfatets og Kloridets Ledningsevner. Af Angivelserne i KOHLRAUSCH og HOLBORN'S Leitvermögen der Elektrolyte beregnes denne Forskel for Magnium til 64,4, for Nikkel og Kobolt til 74,

Denne Værdi passer godt med den Krumning, som Ledningsevnekurven har, efter at Klorionfraspaltningen er forbi. Som vi ved fra Undersøgelsen af Kromikloridets Omdannelse, er denne Proces næsten fuldstændig til Ende efter en Dags Forløb. I Tegningen angiver den punkterede Linie de Ledningsevner, som Opløsningen vilde have haft, hvis Klorionerne hele Tiden havde været fraspaltet. Man kan paa denne Kurve aflæse, at den Formindskelse i Ledningsevnen, som bevirkes af Svovlsyren, i den første Time kun er ubetydelig (ca. to Enheder) mod den Forøgelse, der foraarsages ved Klorionfraspaltningen (20—40).

Under K staar i Tabellerne 59 og 60 de Værdier anført, som er beregnede for Hastighedskonstanten for Fraspaltningen af Klorion efter Ligningen

$$K = \frac{\lg(216,6 \div \lambda_{t_1}) \div \lg(216,6 \div \lambda_{t_2})}{0,4343(t_2 \div t_1)}$$

Vi skal nu se, om disse Værdier passer med Saltenes antagne Bygning.

Ved Undersøgelsen af det grønne Diklorokromiklorids Omdannelse i 0,01074 molær Opløsning fandtes k_2 , Hastighedskonstanten for Fraspaltning af Klor fra Monoklorokromikloridet, at aftage fra 0,00057 til 0,00036 (S. 49). Disse Værdier passer godt med de for RECOURAS Salt fundne K -Værdier, der varierer fra 0,00080 til 0,00039, i alt Fald langt bedre end de K -Værdier, som faas for det nye Kloridsulfat efter denne Beregning. De store Værdier, som faas i Begyndelsen for RECOURAS Salt, hidrører fra et Tidspunkt, hvor Opløsningen, da den ikke indeholder videre meget blaat Kromisalt, endnu ikke indeholder saa meget fri Syre som Kromikloridopløsningen paa de Tider, for hvilke Værdierne 0,00057—36 er fundne.

For at vise, at det nye Kloridsulfats Forøgelse af sin Ledningsevne passer med dets antagne Bygning, maa vi gaa en anden Vej.

Hvis det ny Dobbelt salt virkelig er Diklorokromi-kromisulfat, maa Ledningsevneforandringen foregaa ligesom i en Opløsning af grønt Kromiklorid, der har samme Surhedsgrad som Dobbelt saltopløsningen. Hvis vi benytter den for det blaa Kromiklorid fundne Hydrolysekonstant $0,9 \cdot 10^{-4}$ ogsaa her, hvor vi har med Sulfatet at gøre, hvad der er fuldtud tilladeligt, faar vi, at Syremængden i Opløsningen varierer fra 0,00061 i Begyndelsen til 0,00091 i Slutningen.

I Fig. 7 er indtegnet de Kurver, som angiver Ledningsevneforandringerne i % af hele Forandringen for: I. Det grønne Kromiklorid i 0,0004 norm. Saltsyre. II. Det grønne Kromiklorid i 0,001 norm. Saltsyre. III. Det nye Kloridsulfat. IV. RECOURAS Kloridsulfat. Materialet, hvorefter disse Kurver er tegnede, er følgende:

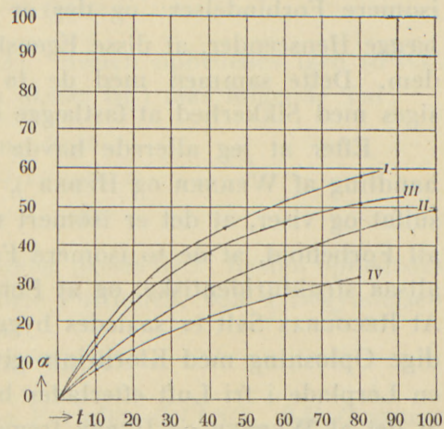


Fig. 7.

Tabel 61.

$(CrCl_2) - Cl$ i 0,0004 n HCl			$(CrCl_2) - Cl$ i 0,001 n HCl			$(CrCl_2) - Cr(SO_4)_2$			$(CrCl)SO_4$		
t	λ_t	%	t	λ_t	%	t	λ_t	%	t	λ_t	%
0	93,8		0	93,3		0	125		0	140,0	
10	131,6	15,7	10	113,9	8,7	10	137,2	13,3	10	145,8	7,6
20	159,3	27,3	20	131,6	16,1	20	147,1	24,2	20	150,0	12,1
44	200,5	44,5	40	160,2	28,1	40	159,6	37,8	40	156,0	20,9
80	232,6	58,0	60	181,9	37,3	60	166,9	45,8	60	160,5	26,8
∞	334,0		100	211,1	49,4	80	171,4	50,7	80	164,3	31,8
			∞	331,1		∞	216,6		∞	216,6	

Man ser, at Kurven for det nye Dobbelsalt III netop gaar mellem Kurven for Omdannelsen af det grønne Dikloroklorid i 0,0004 norm. Saltsyre I, hvor Syregraden vokser fra 0,0004 til 0,0011, og Kurven for Omdannelsen af det grønne Dikloroklorid i 0,001 norm. Saltsyre, hvor Syremængden vokser fra 0,001 til 0,0015 i Løbet af Omdannelsen, saaledes som man skulde vente, hvis det nye Kloridsulfat var Diklorokromi-kromisulfat, fordi Omdannelsen af Diklorokromiionen her kommer til at foregaa i en Vædske, hvis Surhedsgrad vokser fra 0,0006 til 0,0009 i Løbet af Processen, og Omdannelsesgraden som tidligere vist kun afhænger af Syremængden i Opløsningen. Kurven for den isomere Forbindelse IV ligger nedenfor baade I og II. Dette Salt kan altsaa ikke være et Diklorokromi-kromisulfat.

Altsaa baade Ledningsevnernes Værdi i Opløsningsøjeblikket og Ledningsevnernes Forandringer med Tiden forklares godt ved de antagne Bygninger af de to isomere Forbindelser; og der er saa stor Forskel mellem de to Kloridsulfater i bægge Henseender, at disse Egenskaber virkelig kan benyttes til at skelne mellem dem. Dette sammen med de to Forbindelsers Forhold overfor Klorbrinte maa siges med Sikkerhed at fastlægge de antagne Formler.

Efter at jeg allerede havde udarbejdet dette Afsnit, er der kommen en Afhandling af WERNER og HUBER¹⁾, hvor de paaviser Eksistensen af det nye Kloridsulfat og viser, at det er isomert med RECOURAS Kloridsulfat. De mener, dog med alt Forbehold, at de to isomere Forbindelser bægge er Diklorokromi-kromisulfater, altsaa strukturidentiske, og at Forskellen mellem dem maa forklares stereokemisk. At RECOURAS Salt er saaledes bygget, slutter de af, at dets koncentrerede vandige Opløsning med Klorbrinte giver et grønligt Bundfald, som ved Henliggen paa en Lerplade i fri Luft efterlader blaåt Kromiklorid. Jeg antager efter mine Forsøg, at det af WERNER og HUBER fremstillede RECOURA'ske Salt har indeholdt noget af den isomere Forbindelse, og at deres Forsøgsresultater maaske kan forklares herved. Den Modifikation, som de har givet RECOURAS Fremstillingsopskrift (de indtørre Vædsken i Vakuum over Svovlsyre for at faa mere udskilt) vil i hvert Fald vanskeliggøre Fremstillingen af et rent Salt. Jvf. mine Forsøg i det følgende paa at fremstille RECOURAS Salt af grønt Klorid. Ingen af deres Beviser er paa nogen Maade tvivgende, navnlig savnes stadig kvantitative Opgivelser, medens mine Slutninger endnu forekommer mig fuldtud bindende.

¹⁾ WERNER og HUBER: Ber. d. deut. chem. Ges. 39, 329 (1906).

Angaaende et Arbejde i allernyeste Tid af WEINLAND og KREBS¹⁾, i hvilket der udtales den Anskuelse, at RECOURAS Salt indeholder sin Svovlsyre kompleks bunden, vil jeg her kun henvise til en Meddelelse, som jeg har offentliggjort i Ber. d. deutschen chem. Ges. **39**, 1597 (1906). Jeg afkræfter her de Argumenter, som W. og K. fører i Marken.

Det er iøjnefaldende, at det nye Kloridsulfat i sin Bygning minder om en Alun. Efter sin Sammensætning er det Kromalun med den engyldige Ion $CrCl_2^+$ i Steden for en Alkalimetalion. Vandindholdet er det rette. Saltet krystalliserer imidlertid ikke regulært, hvad der fremgaar af, at Krystalbladene lyser i det mørke Felt, naar de ses i Mikroskop med krydsede Nikoller; de maa altsaa forandre Lysets Polarisation, hvad regulære Krystaller ikke gør. Saltet er følgelig ikke en Alun.

RECOURA²⁾ har undersøgt, hvorledes Monoklorokromisulfatet forholder sig ved Ophedning. Ved 85° tabes lidt efter lidt Vand, og man konstaterer, at, naar Saltet har tabt et Molekyle Vand, fældes en Opløsning deraf (1 Mol. i 500 L.) ikke af Baryumklorid, saa lidt som af Sølvnitrat. Naar man vedbliver at opvarme, stadig ved 85°, taber Forbindelsen stadig Vand og bliver vanskelig at opløse; men den mister samtidig lidt Saltsyre.

Jeg har fundet, at Diklorokromi-kromisulfat forholder sig paa lignende Maade. 0,6882 Gr. Diklorokromi-kromisulfat henstilledes i Tørreskab ved 85°.

Tab i Løbet af	70 Min.:	0,0007
— — -	135 —	30
— — -	390 —	0,0276

Der aftoges nu 0,0813 Gr. til Undersøgelse (A). Resten ophededes igen til 85°. Naar de fundne Tab omregnes til hele Portionen (0,6882 Gr.) faas følgende Tal.

Tab i Løbet af	490 Min.:	0,0404
— — -	512 —	409
— — -	545 —	433

Der udtoges igen en Portion (B) til Undersøgelse (0,0988 Gr.). Resten ophededes igen til 85°. Naar de fundne Tab omregnes til hele Portionen, som i Begyndelsen toges i Arbejde, faas

Tab i Løbet af	1100 Min.:	0,0733.
----------------	------------	---------

Til en Fraspaltning af et Molekyle Vand paa Formlen $CrClSO_4, 6H_2O$ svarer et Tab af 0,0426 Gr. Portionen A opløstes i 100 Ccm. Vand + 10 Ccm. fort. Saltsyre. Opløsningen gik ikke saa hurtigt for sig som Opløsningen af det oprindelige Salt, men i Løbet af et Minut fik man dog en klar Opløsning. Derpaa tilsattes 5 Ccm. 0,1 molær Baryumklorid. Først efter 1 Times Forløb iagttoges lidt udskilt Baryumsulfat; men efter 3 Timers Forløb var Udskillelsen dog saa fuldstændig, at det klare Filtrat ikke gav Bundfald ved Kogning; først ved Henstand af den kogte Op-

¹⁾ WEINLAND og KREBS; Zeitschr. f. anor. Ch. **48**, 251 (1906).

²⁾ RECOURA; Compt. rend. **135**, 163 (1903).

løsning til næste Dag udskiltes lidt Baryumsulfat. A indeholdt altsaa al Svovlsyren kompleks bunden, uagtet kun ca. $\frac{2}{3}$ Molekyle Vand, regnet efter Formlen $CrClSO_4, 6H_2O$, var spaltet fra. Portionen B behandlede ligesom A. Den gav i Løbet af 2 Minutter en klar Opløsning. Bundfald af Baryumsulfat iagttoges først efter $1\frac{1}{2}$ Times Forløb. Og endnu næste Dag var Udskillelsen langtfra fuldstændig. Det klare Filtrat gav efter i nogen Tid at have henstaaet ved 100° et Bundfald af Baryumsulfat. I B var meget nær et Molekyle Vand spaltet fra det oprindelige Salt; og den komplekse Svovlsyre var fastere bunden end i A.

Det var af Interesse at faa at vide Forholdet mellem Fraspaltningen af Vand og Svovlsyrens Overgang til kompleks Forbindelse med Kromet. De lige anførte Forsøg kunde til en vis Grad tyde paa, at der ingen Forbindelse var, men at det blot drejede sig om to adskilte Fænomener, der gik for sig omtrent samtidigt. Jeg prøvede derfor at skille Processerne, dels ved at søge at afvande uden at opvarme, og dels ved at ophede til 85° uden at borttage Vand.

1,1209 Gr. Diklorokromi-kromisulfat tabte i Løbet af 14 Dage over Svovlsyre i Vakuum kun 0,0007 Gr. Det afgav altsaa ikke Vand. Til Sammenligning undersøgte jeg ogsaa, hvorledes Monoklorokromisulfat forholdt sig under disse Omstændigheder. 0,6320 Gr. tabte i Løbet af 1 Dag 0,0038 Gr. og i Løbet af de følgende 13 Dage 0,0035 Gr. Hvis dette Tab overhovedet er andet end hygroskopisk Vand, saa er det dog saa lille, at man kan se, at Stoffet kun yderst langsomt afgiver Vand. Intet af de to isomere Kloridsulfater afgiver altsaa med nogenlunde Lethed Vand ved almindelig Temperatur over Svovlsyre i Vakuum.

Efter Ophedning af 1,269 Gr. Diklorokromi-kromisulfat i lukket Vejglas til 85° i 9 Timer var alt Saltet smeltet. Ved Afkøling stivnede Massen begægtigt. Vi ser heraf, at Saltet omdannes ved Ophedning, selv om det ikke udsættes for at miste Vand.

Af disse Forsøg kan sluttet, at Vandfraspaltningen ved Ophedning skyldes, at der ved den højere Temperatur dannes komplekse Kromisulfater, der ikke kan binde alt Vandet.

Naar Syreresterne i et Salt bliver kompleks bundne, plejer Kationen til Gengæld at fraspalte andre Stoffer, f. Eks. Ammoniak, naar Luteoklorid gaar over til Purpureosalt og dette til Praseosalt, eller Vand, naar det blaa Kromiklorid $CrCl_3, 6H_2O$ gaar over til det grønne $CrCl_3, 4H_2O$. Navnlig WERNER har som bekendt fremhævet disse Forhold til Støtte for sin Koordinationsteori. Efter den skal Antallet af kompleks bundne Syrerester og andre Molekyler, som er knyttet til Centralatomet i Kationen, højst være 6.

Herefter burde Sættningen af Monoklorokromisulfat være $(CrCl_3, 5H_2O)$ SO_4, H_2O . Det vil sige, at det ene Molekyle Vand burde være løsere bunden end de fem andre.

Diklorokromi-kromisulfatets Formel skulde være $(CrCl_2, 4H_2O)$ $(Cr_2, 6H_2O)$ $(SO_4)_2, 2H_2O$, altsaa ogsaa her skulde $\frac{1}{6}$ af Vandindholdet være løsere bunden og

skulde kunne afgives, uden at Saltet skiftede Karakter. Dette synes i Følge de foregaaende Forsøg ikke at være Tilfældet.

Jeg vil endnu til Slutning omtale nogle Forsøg, som jeg har gjort, paa at fremstille RECOURAS Salt efter en ny Metode, efter hvilken jeg haabede at faa et bedre Udbytte, end man faar efter RECOURAS Fremstillingsmaade. Desværre førte Forsøgene ikke til noget Resultat.

RECOURA¹⁾ fremstiller sit Salt ved at koge violet Kromisulfat med stærk Salt-syre i 15 Min. og derpaa lade Vædsken henstaa i nogle Dage. Han angiver ikke, hvor stort Udbytte han har faaet; men efter de Forsøg, som jeg har anstillet, er Udbyttet kun ringe (ca. 20 % af det teoretiske eller mindre). Naar man betænker, hvor meget større Tilbøjelighed Kromionen har til at indgaa komplekse Forbindelser med Svovlsyre end med Saltsyre, maatte man ogsaa vente, at der maatte blive dannet en betydelig Mængde komplekse Kromisulfatforbindelser efter RECOURAS Fremstillingsmaade. Det forekom mig derfor rimeligt, at Kloridsulfatet med bedre Udbytte kunde fremstilles af det grønne Kromiklorid ved at varme det med en passende Mængde Vand, derved fraspalte noget af dets kompleks bundne Klor, og derpaa efter Afkøling fælde med konc. Svovlsyre.

Det viste sig, at man let efter denne Fremgangsmaade med et Udbytte paa over 50 % kunde faa fat paa et Klorosulfat, som i Udseende lignede RECOURAS Salt, som havde samme Krom- og Klorindhold, og som utvivlsomt hovedsagelig bestod af det. Men at Saltet ikke var rent, viste sig tydeligt ved, at dets Opløsning i Saltsyre med Klorbrinte gav lidt blaat Kromiklorid. Uagtet jeg varierede Forsøgsbetingelserne betydeligt, lykkedes det mig ikke med et nogenlunde antageligt Udbytte at fremstille et Salt, som ikke gav blaat Kromiklorid med Klorbrinte.

20 Gr. grønt Kromiklorid $CrCl_3$, $6H_2O$ kogtes i 6 Min. med 15 Ccm. Vand. Derpaa afkøledes og tilsattes langsomt 16 Ccm. konc. Svovlsyre under Afkøling med koldt Vand. Efter 6 Timers Henstand filtreredes det udskilte Bundfald fra paa Asbest. Bundfaldet vadskedes med en Blanding af lige Rumfang Acetone og Alkohol. Heri er Kromikloriderne opløselige. Derpaa vadskedes med Æter, hvorpaa Æteren fordampedes i Vakuüm over Svovlsyre. Paa denne Maade vandtes 11 Gr. (d. v. s. ca. 50 % af det teoretiske Udbytte) af et Klorosulfat, som krystalliserede i glinsende talklignende Krystaller, der under Mikroskopet viste sig som ganske tynde Blade. Stoffet gav ikke Klorreaktion, naar det opløstes i fort. Salpetersyre, og der tilsattes Sølvnitrat. Først ved Opvarmning fremkom et kraftigt Bundfald af Klor-sølv. Derimod gav Stoffet straks Svovlsyrereaktion.

Ved Opløsning af 2 Gr. af Stoffet i 10 Ccm. fort. Saltsyre og Fældning med Klorbrinte vandtes 0,15 Gr. blaat Klorid, svarende til et Indhold af ca. 17 % af Diklorokromi-kromisulfatet i Klorosulfatet.

Naar man koger Kromikloridet med mindre Vand, faas et renere Stof, men mindre Udbytte.

5 Gr. grønt Kromiklorid kogtes i 8 Min. med $2\frac{1}{2}$ Gr. Vand og fældedes med

¹⁾ RECOURA: Bull. soc. chim. (3) 27, 1155 (1902). — Compt. rend. 135, 163 (1903).

1 Ccm. konc. Svovlsyre. Bundfaldet filtreredes fra efter kort Tids Forløb og behandlede som ovenfor. Derved vandtes 0,64 Gr. Dobbelsalt, altsaa kun ca. 11 0/0 af det teoretiske Udbytte. 0,61 Gr. af det Salt gav ved Opløsning i 5 Ccm. fort. Saltsyre og Fældning med Klorbrinte kun 0,01 Gr. blaåt Klorid, svarende til et Indhold af ca. 5 0/0 Diklorokromi-kromisulfat. Præparatet er altsaa renere end før, men dog langt fra rent. Naar man fælder med 2¹/₂ Ccm. Svovlsyre i Steden for med 1 Ccm., faas et Udbytte paa 1 Gr. Klorosulfat (altsaa 18 0/0 Udbytte). Men Stoffet er naturligvis lige saa lidt som det foregaaende rent.

Da der herefter ingen Tvivl kunde være om, at hvis jeg kogte Kromikloridet med lige Dele Vand, vilde jeg faa et meget forurenat Dobbelsalt, søgte jeg at frembringe en ufuldstændig Omdannelse af det grønne Klorid ved ikke at koge Opløsningen, men kun opvarme den en kort Tid til 75°, saa at Ligevægtstilstanden endnu ikke naaedes.

Portioner paa 1¹/₄ Gr. grønt Kromiklorid opløstes i lige Dele Vand og anbragtes i Reagensglas i et Vandbad paa 75°. Et Reagensglas, som havde staaet et Minut i Vandbadet, gav med Svovlsyre kun et lille Bundfald; men allerede naar Glasset havde staaet i tre Minutter i Vandbadet, udfældedes ved Tilsætning af ¹/₂ Ccm. Svovlsyre 0,6 Gr. Dobbelsalt og lignende Mængder fældedes af de Glas, som havde staaet 9 Min. og 30 Min. i Vandbadet. Alle de fældede Portioner af Klorosulfat gav imidlertid betydelig Udskillelse af blaåt Klorid ved at opløses i Saltsyre og fældes med Klorbrinte. Mængden af det blaa Klorid var stigende med Opvarmningens Varighed.

Herefter anstillede jeg ikke flere Forsøg, da det forekom mig sandsynligst, at det ikke vilde være muligt at fremstille Monoklorokromisulfat rent ad denne Vej uden at maatte opgive et godt Udbytte.

XI. Om Afvandingsprodukter af det grønne krystallinske Kromiklorid.

1. Afvandning ved almindelig Temperatur.

Baade GODEFROY og GUBSER har fundet, at grønt Kromiklorid $CrCl_3, 6H_2O$ ved lang Tids Tørring over Svovlsyre i Vakuum taber to Molekyler Vand. Og de angiver, at selv om man tørrer nok saa længe, lykkes det ikke at bortfjerne de øvrige 4 Molekyler Vand. Da jeg imidlertid havde haft noget grønt Kromiklorid staaende i 4 Maaneder over Svovlsyre i Vakuum paa 2—4 Ccm., bemærkede jeg, at det havde antaget et violet Anstrøg paa Overfladen, som forsvandt i Luften. Der syntes altsaa at være dannet lidt af et Produkt med mindre end 4 Molekyler Vand.

For at undersøge om der virkelig kunde dannes et saadant Produkt, hensatte jeg Kromikloridportionen over Fosforsyreanhydrid i Vakuum paa ca. 1 mm. Kviksølv. Efter 20 Dages Forløb var Stoffet bleven rødt helt igennem.

Det benyttede Kromiklorid indeholdt 19,72 % *Cr* og 39,94 % *Cl*. Beregnet for $CrCl_3, 6H_2O$ 19,55 % *Cr* og 39,90 % *Cr*. (0,7287 Gr. gav 0,2100 Gr. Kromilte og 1,1771 Gr. Sølvklorid).

7,624 Gr. heraf havde i Løbet af de 4 Maaneder over Svovlsyre tabt 1,085 Gr., det er 14,23 %. Beregnet for $2H_2O$ 13,52 %, Efter 20 Dages Henstand over Fosforsyreanhydrid i Vakuum paa 1 mm. havde Saltet igen mistet 0,958 Gr. d. v. s. ialt 26,80 %. Beregnet for $4H_2O$ 27,04 %. Efter 50 Dages Henstand over Fosforsyreanhydridet var ialt mistet 2,347 Gr., svarende til 30,79 %. Stoffets Sammensætning maatte herefter være $CrCl_3, 1,444H_2O$. En Krombestemmelse i Præparatet gav 28,56 % *Cr*, hvilket svarer til $CrCl_3, 1,325H_2O$. (0,9248 Gr. gav 0,3857 Gr. Kromilte). Efter at Stoffet var bleven opbevaret nogle Maaneder over Fosforsyreanhydrid ved alm. Tryk fandtes i det 28,19 % *Cr* og 57,19 % *Cl*. Herefter er Forholdet mellem Antallet af Kloratomer og Kromatomer som 2,990 til 1. Der kan altsaa ikke være gaaet Saltsyre bort. (0,2574 Gr. af Stoffet gav 0,1035 Gr. Kromilte¹⁾ og brugte 41,65 Ccm. Sølvopløsning (0,09868 *n*). Det var Præparatet med denne Sammensætning (A), som benyttedes til Ledningsvevneundersøgelsen.

En endnu senere Analyse af det stærkt vandsugende Stof gav 27,41 % *Cr* og 56,23 % *Cl*. Herefter er Forholdet mellem Antallet af Kloratomer og Kromatomer 3,016 : 1 (0,3837 Gr. af Stoffet gav 0,1536 Gr. Kromilte og brugte 61,67 Ccm. Sølvopløsning (0,09868 *n*)).

¹⁾ Det straks fældede Kromihydroksyd var klorfrit.

En anden Portion grønt Kromiklorid (samme Præparat) viste følgende Forhold. 0,6173 Gr. mistede over Fosforsyreanhydrid ved Tryk paa under 1 mm. i Løbet af 1 Dag 0,0899 Gr., svarende til 14,56 $\%$. I Løbet af de næste 20 Dage steg Vægttabet til 0,1843 Gr. svarende til 29,85 $\%$ og til Sættningen $CrCl_3, 1,56 H_2O$.

Tre andre Portioner af grønt Kromiklorid fik ved $4\frac{1}{2}$ Maanedes Henstand over Fosforsyreanhydrid i Vakuum, der varierede fra under 1 mm. til 1 cm., følgende Sættninger, beregnet efter Vægttabene. $CrCl_3, 1,475 H_2O$; $CrCl_3, 1,40 H_2O$; $CrCl_3, 1,55 H_2O$.

Det fremgaar af disse Forsøg, at det grønne Kromiklorid $CrCl_3, 4 H_2O$ kan afgive Vand og gaa over til en rød Modifikation af Kromiklorid, rimeligvis med $1\frac{1}{2}$ Molekyle Vand. Maaske er det røde Klorid dog sammensat $CrCl_3, 2 H_2O$; at Vægttabet bliver større, maa da forklares ved, at ogsaa det røde Klorid, omend meget vanskeligt, kan afgive Vand.

Det er efter den WERNER'ske Koordinationsteori ret aparte, at der ikke ved Afvandingen af det grønne Kromiklorid, i alt Fald som Gennemgangsprodukt, dannes $CrCl_3, 3 H_2O$, men at tilsyneladende det tredje og fjerde Molekyle Vand fraspaltes samtidigt.

Det nye røde Kromiklorid er overmaade vandsugende og flyder hen i Luften med grøn Farve. Det opløses ret hurtigt i Vand under svag Syden til en gulgrøn Opløsning, som ved Henstand antager den blaa-violette Farve, som ogsaa en Opløsning af det grønne Kromiklorid antager ved Henstand.

Jeg har søgt at følge denne Omdannelse ved Maaling af Opløsningens Ledningsevne.

Tabel 62.

0,0280 molær Opløsning af rødt Kromiklorid (A) $CrCl_3, 1,46 H_2O$.

	19,80°
<i>t</i>	λ_t
1	78,7
$1\frac{1}{2}$	85,3
2	89,8
$2\frac{1}{2}$	93,1
3	96,3
4	101,7
5	105,9
10	120,8
22	140,0
54	161,0
70	167,4
272	204,5
412	217,4
1590	240,5
$4\frac{1}{4}$ Dag	278,0

Tabel 63.

0,0307 molær Opløsning af grønt Kromiklorid

	19,80°
<i>t</i>	λ_t
1	83,8
$1\frac{1}{2}$	85,8
2	87,0
3	89,5
4	91,8
5	94,3
10	103,7
54	147,5
70	155,3
4 Dage	265

Paa Fig. 8 er indtegnet de Kurver I og II, der viser, hvorledes den molekylære Ledningsevne vokser i disse Opløsninger af henholdsvis rødt og grønt Kromiklorid. Det ses let, at Opløsningen af det røde Klorid til en Begyndelse maa have en ringere Ledningsevne end det grønne Klorid, men at Ledningsevnen vokser hurtigt. Derfor indeholder det røde Klorids Opløsning i første Øjeblik rimeligvis mindre Klor som Klorion end en Opløsning af grønt Kromi-

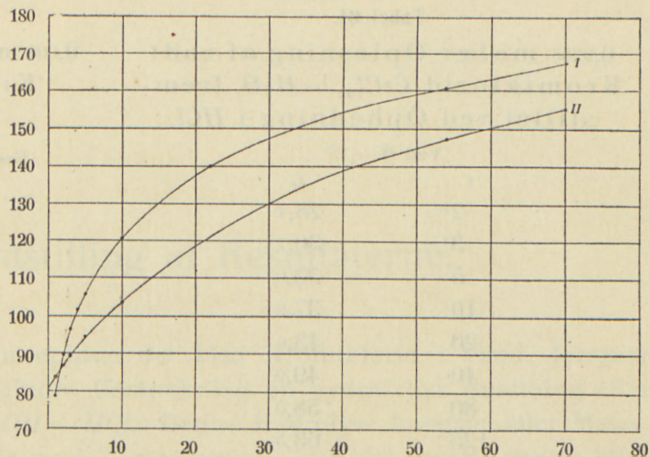


Fig. 8. Den molære Ledningsevne af rødt Kromiklorid (I) og grønt Kromiklorid (II).

klorid; og Fraspaltningen af Vand fra $CrCl_3, 4H_2O$ er altsaa ledsaget af en dyberegaende Ændring i Saltets Konstitution end Fraspaltningen af Vand fra de mere vandholdige grønne Kromiklorider.

2. Afvanding ved højere Temperatur.

Naar man opheder Kromikloridhydrat i en Strøm af Klorbrinte, kan man, som allerede BERZELIUS nævner, fraspalte Vand, uden at der bortgaar Saltsyre fra Stoffet.

Jeg ophedede 0,374 Gr. grønt Kromiklorid $CrCl_3, 6H_2O$ i Klorbrintestrom og forøgede Temperaturen saa langsomt, at Stoffet ikke sintrede sammen. (2^t ved 50°, 2^t ved 70°, 2^t ved 100°, 2^t ved 115°, 2^t ved 130°, 3^t ved 155°). Paa denne Maade vandtes 0,237 Gr. af et rødt Pulver. Vægttabet svarede til, at 5^{1/2} Molekyler Vand var gaaet bort. Beregnet 0,139 Gr. Funden 0,137 Gr. En Analyse af Produktet viste ogsaa S sammensætningen $CrCl_3, 1/2 H_2O$.

	Beregnet efter $CrCl_3, 1/2 H_2O$	Funden
Cr	31,11	30,91
Cl	63,50	62,29

0,2140 Gr. af Stoffet gav 0,0966 Gr. Kromilte og brugte 37,7 Ccm. Sølvopløsning (0,09974 n).

Den Portion af Stoffet, som analyseredes, opløstes ved 0°—1° i et Modstandskar i 50,09 Ccm. Vand, og Ledningsevnen maales ved denne Temperatur.

Saltet opløstes hurtigt tilsyneladende fuldstændigt med rød Farve, men efter nogen Tids Forløb blev der udskilt et rødt Bundfald. Ved Henstand til næste Dag var alt opløst igen med blaagrøn Farve.

Tabel 64.

0,0253 molær Opløsning af rødt Kromiklorid $CrCl_3, \frac{1}{2}H_2O$, fremstillet ved Ophedning i HCl .

Ved $0^\circ-1^\circ$.

t	λ_t
$2\frac{1}{2}$	28,4
$3\frac{1}{2}$	30,7
5	33,0
10	37,9
20	43,6
40	49,9
80	58,0
125	63,5
190	70,0
295	78,9

Tabel 65.

0,008 molær Opløsning af grønt Kromiklorid (efter GUBSER)

Ved $0^\circ-1^\circ$.

t	λ_t
Bestemt saa hurtigt som muligt	52,1
1	52,4
2	53,0
5	53,6
10	54,2
15	54,7
25	55,9
40	59,4
60	60,8
80	64,1
120	67,0

I Fig. 9 er indtegnet den molekylære Ledningsevnes Stigning med Tiden (I). Til Sammenligning er ogsaa indtegnet den molekylære Ledningsevne for grønt

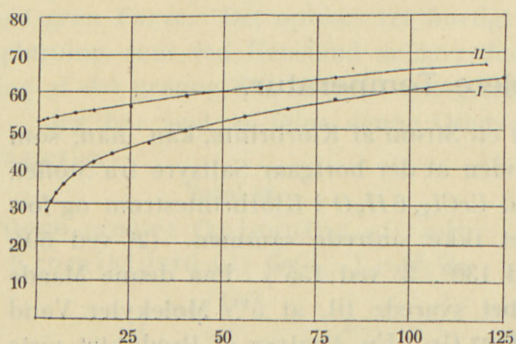


Fig. 9. Den molære Ledningsevne af rødt Kromiklorid vunden ved Ophedning (I) og af grønt Kromiklorid (II).

Kromiklorid ved $0^\circ-1^\circ$ i 0,008 molær Opløsning (II). Desværre har imidlertid Maalingen af det røde Kromiklorids Ledningsevne mindre Interesse, fordi der under Maalingerne har været udfældet faste Stoffer af Opløsningen.

Maaske er Forklaringen paa det røde Bundfalds Dannelse følgende. En Del af Kromikloridet er ved Ophedningen gaaet over i en kolloidal Form, som opløses i første Øjeblik, men udfældes, efterhaanden som Opløsningen kommer til at indeholde Elektrolyter ved Kromikloridets Omdannelse. For Sulfatets Vedkommende har WHITNEY¹⁾ paavist en saadan kolloidal Form.

Kromiklorid, der er afvandet ved højere Temperatur, forholder sig saaledes en Del anderledes end det, der er afvandet ved alm. Temperatur.

Men saa længe det ikke er lykkedes i de fremstillede Forbindelser at faa fat paa bestemte kemiske Forbindelser, er det ikke værd at underkaste disse røde Produkter nøjere kvantitative Undersøgelser af fysiko-kemisk Art.

¹⁾ WHITNEY: Zeitschr. f. phys. Ch. 20, 59 (1896).

XII. Sammenstilling af Resultaterne.

1. Det er vist, at naar man opløser det blaa Kromiklorid i Vand, foregaar der øjeblikkeligt i større eller mindre Udstrækning en hydrolytisk Spaltning efter Ligningen $CrCl_3 + H_2O = CrCl_2OH + HCl$. Denne Hydrolyse foregaar efter Massevirkningens Love og forandrer sig med Temperaturen, som det maatte ventes efter Processens Varmetoning.

2. Hydrolyseproduktet $CrCl_2OH$ dannes ogsaa, naar man sætter et Ækvivalent Natriumhydroksyd til en Kromikloridopløsning, $CrCl_3 + NaOH = CrCl_2OH + NaCl$. Det er opløseligt i Vand, grønt, og omdannes langsomt ved Henstand. Naar man sætter mere Natriumhydroksyd til det, udfældes en tilsvarende Mængde af det „normale“ Kromihydroksyd, $CrCl_2OH + 2NaOH = Cr(OH)_3 + 2NaCl$.

3. At fortyndede Kromikloridopløsninger straks bliver grønne ved Opvarmning eller ved Tilsætning af Natriumacetat skyldes Dannelsen af dette Hydrolyseprodukt $CrCl_2OH$. Naar der øjeblikkeligt, inden det ubestandige $CrCl_2OH$ har omdannet sig, afkøles, resp. tilsættes Saltsyre, gendannes det blaa Kromiklorid.

4. Det grønne Diklorokromiklorids Hydrolysekonstant er ved 25° ca. $4 \cdot 10^{-6}$.

5. Hastigheden af det grønne Diklorokromiklorids Overgang til blaat Kromiklorid i fortyndet Opløsning (bestemt ved Ledningsevnebestemmelse), bliver kun teoretisk forklarlig, naar det antages, at der først dannes Monoklorokromiklorid, som derpaa omdannes til blaat Kromiklorid, samt naar det tages i Betragtning, at Syrer sinker Processen.

Paa Grundlag af Bestemmelser af Omdannelseshastigheden i forskellig stærke Saltsyrer opstilles Formler for Syrers Indflydelse paa Processens to Hastighedskonstanter. Kromikloridets Omdannelse i vandig Opløsning passer med disse Formler, naar man i Formlerne indsætter den Syremængde, som findes i Opløsningen paa Grund af Kloridernes Hydrolyse.

6. De eksperimentelt fundne Formler for Syrers negativ katalyserende Virkning ($k_1 = a + \frac{b}{s}$ og $k_2 = \frac{c}{s} + \frac{d}{s^2}$, hvor s er den fri Syremængde og a , b , c og d er Konstanter) kan udledes teoretisk, naar man antager, at Hydrolyseprodukterne omdannes langt hurtigere end selve Kromikloriderne. Denne Antagelse forklarer ogsaa den store Temperaturkoefficient, som Omdannelseshastigheden har (4 Gange større paa 10°). Thi med højere Temperatur vokser ikke blot Hydrolyseprodukternes Omdannelseshastighed, men ogsaa deres Mængde bliver større.

7. For at forklare de analytiske Forhold hos koncentrerede Kromikloridopløsninger, der har henstaaet, til Ligevægt i Opløsningen er naaet, er man nødt til at antage, at der i Opløsningen findes et tredje Stof foruden grønt og blaat Kromiklorid. Dette Stof har jeg fremstillet. Det har Formlen $CrCl_3, 6H_2O$, er grønt, krystallinsk og yderst henflydende. Det indeholder kun et Kloratom kompleks bundet, er altsaa et Monoklorokromiklorid. Ved Henstand omdannes det til Diklorokromiklorid. Det kan adskilles fra de to andre Kromiklorider ved sin Opløselighed i en Blanding af lige Rumfang Æter og rygende Saltsyre. Det er det samme Stof, hvis Dannelse som Mellemprodukt var nødvendig til Forklaring af det grønne Kromiklorids Omdannelse i fortyndet Opløsning.

8. Der er udført en Del Bestemmelser af Mængderne af de tre Kromiklorider i Opløsninger, som har henstaaet, til Ligevægt mellem Kromikloriderne er indtraadt. Og det er vist, at Ligevægtsstillingen forskydes, som Teorien fordrer det, baade ved Koncentrationsforandring og ved Temperaturforandring.

Ogsaa Ligevægtens Forskydning ved Tilsætning af forskellige Salte og Saltsyre er i kvalitativ Overensstemmelse med Massevirkningsloven.

9. Af Monoklorokromiklorid kan med Svovlsyre fremstilles et Klorosulfat, som viser sig identisk med et af RECOURA fremstillet Klorokromisulfat. Da man ogsaa omvendt af RECOURAS Sulfat med godt Udbytte kan fremstille Monoklorokromiklorid, maa RECOURAS Salt være Sulfatet, som svarer til Monoklorokromiklorid.

10. Af en Opløsning af lige Dele grønt Kromiklorid og blaat Kromiklorid udfælder Svovlsyre en Forbindelse, der er isomer med RECOURAS Klorosulfat. I Overensstemmelse med WERNER, der fornylig ogsaa har fremstillet denne Forbindelse, finder jeg, at den er Diklorokromi-kromisulfat, $CrCl_2-SO_4-Cr = SO_4$.

11. Ved Afvanding af det grønne $CrCl_3, 4H_2O$ over Fosforsyreanhydrid i et Vakuum paa mindre end 1 mm. Kviksølv har jeg fremstillet et rødt Kromiklorid, hvis Sammensætning nærmest svarer til Formlen $CrCl_3, 1,5H_2O$, men som ikke kunde fremstilles med ganske konstant Sammensætning. Det er yderst hygroskopisk og opløses i Vand med grøn Farve.

INDHOLD.

	Side
I. Indledning.....	4
II. Oversigt over Kromikloridets Kemi.....	6
III. Fremstilling af det grønne og det blaa Kromikloridhydrat.....	8
IV. Hydrolysen af det blaa Kromiklorid.....	12
1. Den elektromotoriske Bestemmelse af det blaa Kromiklorids Hydrolyse.....	13
2. Hydrolysens Art.....	18
3. Bestemmelsen af det blaa Kromiklorids Hydrolyse ved Ledningsevneundersøgelse.....	22
4. Bemærkninger om Betydningen af den OSTWALD-WALDEN'ske Regel.....	25
5. Sammenligning mellem det blaa Kromiklorids og Aluminium- og Ferriklorids Hydrolyse..	30
6. Hydrolysens Forandring med Temperaturen.....	32
7. Om de blaaviolette Kromikloridopløsningers grønne Farve ved Ophedning.....	33
8. Det blaa Kromiklorids Forhold ved Tilsætning af Natriumacetat.....	34
V. Hydrolysen af det grønne Diklorokromiklorid.....	37
1. Bestemmelse ad elektromotorisk Vej.....	37
2. Bestemmelse ved Ledningsevnen.....	40
VI. Det grønne Kromiklorids Overgang til blaat Kromiklorid i fortyndede Op- løsninger.....	44
1. Indledning.....	44
2. Bestemmelse af Ledningsevnen.....	46
3. Udførelsen af Forsøgene.....	47
4. Forsøgsresultater.....	47
5. Beregningen af λ_l , λ_l ukor. og λ_l	56
6. Omdannelsens Fuldstændighed.....	57
7. Kromikloridprocessens Kinetik.....	58
8. Omdannelseshastighedens Ændring med Temperaturen.....	69
9. Forklaring paa Saltsyrens negativ katalyserende Virkning.....	71
10. Tidligere Anskuelse om negativ Katalyse og den her fremsatte Forklaring paa Saltsyrens Virkning.....	73
VII. Kromikloridets Ligevægtsforhold i stærke Opløsninger.....	76
1. Indledning.....	76
2. Massevirkningens Anvendelse.....	77
3. Eksperimentelle Bestemmelser af Omdannelsesforholdene.....	78
4. Kromikloridets Ligevægtstilstand i stærke Opløsninger.....	84
5. Reaktionshastigheden for Kromikloridets Omdannelser i stærke Opløsninger.....	86
VIII. Kromikloridets Ligevægtsforhold i Opløsninger af andre Stoffer.....	90
1. Indledning.....	90
2. Forsøg.....	91
3. Diskussion.....	92
IX. Monoklorokromiklorid.....	96
X. Kromikloridernes Forhold overfor Svovlsyre. Klorokromisulfater.....	106
XI. Om Afvandingsprodukter af grønt Kromiklorid.....	117
1. Afvanding ved alm. Temp.....	117
2. Afvanding ved højere Temp.....	119
XII. Sammenstilling af Resultaterne.....	121

