

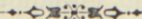
STUDIER
OVER
KROMIRHODANIDER

AF

NIELS BJERRUM

AVEC UN RÉSUMÉ EN FRANÇAIS

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER. 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. XII. 4



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1915

FORTALE.

I et tidligere Arbejde, offentliggjort i det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter, har jeg undersøgt en Række Kromiforbindelser med kompleks bundet Klor. Klorets komplekse Forbindelser med Krom er imidlertid lidet bestandige og indeholder gennemgaaende kun et eller to Kloratomer. Som Fortsættelse af denne Undersøgelse forekom det mig derfor at være af Interesse at studere Kromets Forhold overfor en Syrerest, hvormed det danner mere bestandige og mere afvejlende sammensatte Komplexer. Jeg valgte at undersøge Kromirhodaniderne, fordi Rhodanegruppens Engyldighed og dens i analytisk Henseende behagelige Egenskaber syntes mig at frembyde gode Betingelser for at vinde en nogenlunde fuldstændig Indsigt i Forholdene. De fleste tidligere Arbejder over stærkt komplekse Kromiforbindelser har handlet om Sulfatet og Acetatet og har end ikke givet Antydninger til en fuldstændig Løsning af Problemerne.

Som det vil blive udviklet i denne Afhandling, er det lykkedes at paavise Existensen af sex forskellige Rhodanokromikomplexer, at isolere de fire af disse og at finde Metoder til analytisk Bestemmelse af alle sex. Endvidere er det blevet undersøgt, hvormeget af de forskellige Komplexer der dannes i rhodanholdige Kromisaltopløsninger, og hvor hurtig Komplexdannelsen finder Sted. Gennem disse Undersøgelser er der for første Gang givet en udførlig og med de nødvendige Talkonstanter ledsaget Beskrivelse af den kemiske Ligevægt i en stærk kompleks Saltopløsning og derigennem af Komplexaffiniteten.

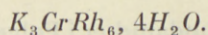
Det er sikkert, at Undersøgelserne paa forskellige Punkter kunde være ønsket uddybede; men da det opsamlede Materiale allerede er temmelig stort, og da det forekommer mig at give et godt og ret ligelig udarbejdet Billede af Rhodanokromikomplexernes Forhold, har jeg ønsket at publicere de vundne Resultater allerede nu.

De mange Talangivelser i Afhandlingen maa ikke betragtes under Synspunktet exakte Konstantbestemmelser. Det er blot forsøgt overalt, saavidt det kunde gøres uden altfor meget Arbejde, at erstatte de sædvanlige ubestemte, kvalitative Beskri-

I. Ældre Undersøgelser.

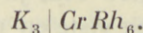
Om Kromirhodanider foreligger hidtil ikke mange Undersøgelser; men det fremgaar dog med Sikkerhed af de udførte Arbejder, at Krom og Rhodan danner særdeles bestandige Komplexer.

Hexarhodanokromiater. ROESLER¹⁾ har allerede i 1867 konstateret, at Kaliumrhodanid og Kromalun i nogenlunde koncentrerede vandige Opløsninger langsomt reagerer med hinanden, idet Farven meget langsomt forandres fra violet til vinrød. Indvirkningen gaar hurtigere ved Opvarmning, og af en Blanding, der havde været ophedet i to Timer til henimod Kogning, isolerede ROESLER et Dobbelsalt,



Han fremstillede ogsaa andre Dobbeltsalte af samme Type, i hvilke Kalium var erstattet med Natrium, Ammonium, Baryum, Sølv. Disse Dobbeltsalte er letopløselige i Vand undtagen Sølvsaltet, der end ikke paavirkes af Ammoniakvand. I vandig Opløsning er de ret bestandige. ROESLER fandt saaledes, at Kaliumsaltet i Kulden ikke fældedes af Natriumhydroxyd. Ammoniak fældede først ved længere Tids Kogning, og Natriumkarbonat og Ammoniumsulfid frembragte selv ved Kogning intet Bundfald. Med Ferriklorid og Saltsyre gav Saltet i Kulden ikke Rhodanreaktion; men ved Kogning blev Opløsningen blodrød.

MAGNANINI²⁾ har senere underkastet Kalium- og Natriumsaltene en fysisk-kemisk Undersøgelse. Ved Bestemmelser af Saltenes Ledningsevne og Frysepunktssænkning paaviste han, at disse Salte var komplekse Salte, som var elektrolytisk dissocierede efter Skemaet:



Det er altsaa Salte, som vi efter Nutidens Navnebrug bør kalde Hexarhodanokromiater.

Lignende Undersøgelser blev samtidig anstillet af SPERANSKY³⁾. Hans Undersøgelser af friske Opløsninger af Kaliumsaltet bekræfter ROESLERS og MAGNANINIS

¹⁾ J. ROESLER: Lieb. Ann. **141**, 185—197 (1867).

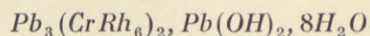
²⁾ G. MAGNANINI: Gazz. chim. ital. **25**, II, 373 (1895).

³⁾ A. SPERANSKY: Prot. d. chem. Abteil. d. Moskauer Naturforscher Ges. 42. Sitzung. Ref.: Zeitschr. f. anorg. Chem., **9**, 328 (1895). — Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., **28**, I, 329 (1896). Ref.: Jahresber. 1896, 37 og Zeitschr. f. anorg. Chem. **18**, 388 (1898).

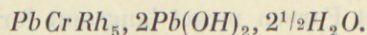
Resultater. Men han paaviser endvidere, at Saltopløsningerne ved Henstand, navnlig i Solllys, lidt efter lidt sønderdeles til Kaliumrhodanid og Kromirhodanid. Naar Opløsningen var meget fortyndet, blev denne Spaltning efterhaanden fuldstændig.

Siden MAGNANINIS og SPERANSKYS Arbejder er Kromets Dobbelttrhodanider lejlighedsvis blevet undersøgt af CIOCI¹⁾, ROSENHEIM og COHN²⁾, SAND og MAAS³⁾. Men ved disse Undersøgelser har Kromirhodaniderne ikke været Hovedobjektet, og der er ved dem ikke bragt noget væsentlig nyt for Dagen.

ROSENHEIM og COHN har forsøgt at fremstille Dobbelttrhodanider med et andet Forhold mellem Krom og Rhodan end 1 til 6, men uden Held. Der foreligger i den ældre Litteratur Beskrivelse af en saadan Forbindelse, idet ROESLER⁴⁾ ved at dekantere et rødt Blysalt med S sammensætningen



med koldt Vand, saalænge Bly gik i Opløsning, fik dannet et gult Salt med S sammensætningen:



Efter Saltets gule Farve at dømme har ROESLER dog næppe her haft et egentlig Pentarhodanokromiat i Hænde.

Trirhodanokrom. Kromirhodanid er i Følge CLASEN⁵⁾ et mørkegraat, glasagtig amorft, henflydende Stof, som vindes ved at opløse frisk fældet Kromihydroxyd i en vandig Opløsning af Rhodanbrinte og indtørre over koncentreret Svovlsyre. Efter CLASENS Rhodanbestemmelse skulde det saaledes vundne Stof være vandfrit, hvilket dog næppe kan forholde sig rigtigt. Alle CLASENS Bestræbelser for at fremstille en krystallinsk Modifikation af Rhodanidet førte ikke til noget positivt Resultat. ROESLER⁶⁾ har ved Indtørring af en vandig Opløsning af Hexarhodanokromiatsyren vundet vandholdigt Kromirhodanid. Ved Indtørringen maa der altsaa være bortgaaet Rhodanbrinte. ROESLER beskriver sit Kromirhodanid som en gummiagtig, grøn, henflydende Masse. Endelig har SPERANSKY⁷⁾ af Kromisulfat og Baryumrhodanid fremstillet en Kromirhodanidopløsning. Ved Extraktion af denne med Æter, Afdestillation af Æteren og Tørring ved 100—110° vandt han en grøn amorf Masse, der gav en rød Opløsning i Vand. Opløsningen tog desto længere Tid, jo højere Tørringstemperaturen havde været. Og den dannede røde Opløsning viste en meget lille Ledningsevne ($\mu = 6,75—14,16$) og normal Frysepunktssænkning og fældedes ikke af Ammoniak, Ammoniumsulfid eller Sølvnitrat. Heraf sluttede SPERANSKY, at Stoffet var udissocieret Kromirhodanid. Det bør altsaa efter Nutidens Navnebrug kaldes Trirhodanokrom. Ved

¹⁾ A. CIOCI: Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 314 (1899).

²⁾ A. ROSENHEIM og R. COHN: Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 293 (1901).

³⁾ J. SAND og JOHANNA MAAS: Ber. d. deutsch. chem. Ges. **41**, 3367 (1908).

⁴⁾ l. c.

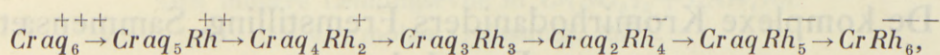
⁵⁾ W. L. CLASEN: Journ. f. prakt. Chem. **96**, 349 (1865).

⁶⁾ l. c.

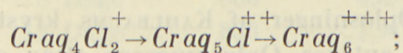
⁷⁾ l. c.

Henstand i vandig Opløsning spaltedes Trirhodanokromet ifølge SPERANSKY hydrolytisk, hvorved Kromets grønne Farve og Reaktionsevne igen optraadte, og Frysepunktssænkningen og Ledningsevnen voksede.

Som det fremgaar af den foregaaende Oversigt, har vort Kendskab til Kromirhodanidernes Forhold hidtil været ret indskrænket. Vi vidste, at Kromiionen og Rhodanionen i koncentreret Opløsning efterhaanden forbandt sig med hinanden til en kompleks Hexarhodanokromiation, og at denne Hexarhodanokromiation i fortyndet Opløsning ved Lysets Indvirkning langsomt spaltedes igen. Men om disse Processers Forløb vidste man næsten intet. Og dog knytter der sig betydelig Interesse til dem. Der er nemlig Grund til at antage, at Komplexdannelsen ikke foreløber i et Sæt — polymolekylære Processer er jo sjældne — men over Mellemprodukter med et stadig voksende Antal Rhodangrupper. Da Kromiionen indeholder 6 Molekyler Konstitutionsvand, og der i Følge WERNERS Anskuelse for hver Rhodangruppe, som optages, bør udtræde et Molekyle Vand, kan man med en vis Ret vente, at Komplexdannelsen foregaar efter følgende Skema:



og ved at give Pilene den modsatte Retning faas antagelig Skemaet for Spaltningen af den komplekse Hexarhodanokromiation. Vi kender for Kromikloridets Vedkommende en analog Overgangsække:



men da de Kloroforbindelser, som indeholder mere end to Kloratomer kompleks bundet til Krom, spaltes øjeblikkelig ved Opløsning i Vand, har man ikke her Mulighed for at studere Overgangsækken i saa vid en Udstrækning som ved Rhodanidet. Paavisningen og om muligt Isoleringen af alle Mellemprodukterne ved Hexarhodanokromiatkompleksets Dannelse var den ene Opgave, som jeg satte mig ved det foreliggende Arbejde.

Men ikke mindre Betydning forekom det mig at have, om det kunde lykkes at bestemme de kemiske Ligevægtstilstande, som i Opløsning indstiller sig mellem alle disse Rhodanokromiatkomplekser. De Konstanter, ved hvis Hjælp det er muligt at sammenfatte Resultatet af saadanne Ligevægtsmaalinger, er det eneste korrekte Maal for vedkommende Ioners Evne til at danne komplekse Forbindelser indbyrdes. Man vil næppe opdage de Love og Regelmæssigheder, som gælder for Ionernes Evne til at indgaa komplekse Forbindelser, forinden man besidder en Række kvantitative Affinitetsbestemmelser af denne Art. Holdbarheden af de komplekse Forbindelser, som man ofte kan være tilbøjelig at benytte til Bedømmelse af Komplexaffiniteten, er ikke det rette Maal for denne, fordi Holdbarheden ofte kun beror paa, at Sønderdelingen af Forbindelsen foregaar meget

langsomt (Urbains „robuste“ Komplekser)¹⁾. Det er naturligvis ogsaa en Fremtidsopgave at finde de Love, som gælder for de komplekse Forbindelsers Holdbarhed (deres Robusthed). Men denne Opgave vil rimeligvis være væsentlig vanskeligere at løse. Her som overalt, hvor man har med kemiske Reaktionshastigheder at gøre, er Forholdene saa indviklede, at der sikkert er langt igen, inden man har vundet Klarhed.

I det følgende vil først de forskellige Rhodanokromikomplexers Fremstilling, Sammensætning og Egenskaber blive beskrevet. Derpaa vil de analytiske Metoder til deres Paavisning og Bestemmelse blive udviklet, og endelig vil Ligevægtsforholdene ved deres Dannelse og Sønderdeling (Kompleksaffiniteten) blive gennemgaaet.

I Slutningen af Afhandlingen gives en Oversigt over de vundne Resultater.

II. De komplekse Kromirhodaniders Fremstilling, Sammensætning og Egenskaber.

1. Indledning.

Naar man blander Opløsninger af KAHLBAUMS krystallinske Krominitrat med Rhodanidopløsninger, saa antager Opløsningerne strax en langt kraftigere rødlig Farve. Jeg troede derfor først, at Dannelsen af kompleks bundet Rhodan gik for sig med betydelig Hastighed, og prøvede at maale denne Hastighed ved elektriske Ledningsevnebestemmelser, idet saadanne Maalinger er godt egnede til at følge en hurtig forløbende Proces, ved hvilken der forsvinder Ioner, og Ledningsevnen følgelig bliver mindre. En Opløsning, der var lavet ved Sammenblanding af Krominitratopløsning og Kaliumrhodanidopløsning, viste imidlertid en elektrisk Ledningsevne, som ikke forandrede maalelig i Løbet af en Times Tid, og som laa meget nær ved den Værdi, som kunde beregnes af Komponenternes Ledningsevner.

For en Blanding af 1 Mol Krominitrat og 3 Mol Kaliumrhodanid i 100 Liter (0,01 m [$Cr(NO_3)_3 + 3KRh$]) fandtes en samlet molær Ledningsevne:

$$\mu = 691,8.$$

For Krominitrat i 0,01 molær Opløsning bestemtes den molære Ledningsevne til:

$$\mu = 322,5,$$

og for Kaliumrhodanid i 0,06 molær Opløsning til:

$$\mu = 122,7,$$

alt ved 25,7° C i reciproke Ohm.

¹⁾ G. URBAIN og A. SÉNÉCHAL: Introduction à la chimie des complexes. Paris 1913. S. 34.

Af disse Ledningsevner for Enkeltsaltene beregnes Blandingens Ledningsevne til:

$$\mu = 322,5 + 3 \times 122,7 = 690,6,$$

i Overensstemmelse med den fundne Værdi 691,8.

Disse Ledningsevnemaalinger viser, at Kromiionen og Rhodanionen ikke i nogen større Udstrækning kan have indgaaet kompleks Forbindelse. Og ved nøjere Undersøgelse af Farveændringen ved Sammenblandingen konstateredes det ogsaa, at denne skyldtes et ringe Jernindhold i Krominitratet. Ved Udtrækning med Æter kunde man bringe Kromiionens blaa-violette Farve frem igen, idet alt Jernet gik over i Æteren som Rhodanid, uden at noget som helst Krom blev fjernet.

Ved Henstand i længere Tid finder imidlertid i Opløsninger, der indeholder Kromiion og Rhodaniion, en Kompleksdannelse Sted, som viser sig ved en Formindskelse af den elektriske Ledningsevne, og ved at Opløsningen forandrer Farve og bliver mere rød-violet.

For en Opløsning af 1 Mol Krominitrat og 6 Mol Ammoniumrhodanid i 100 Liter (0,01 m [$Cr(NO_3)_3 + 6NH_4Rh$]) fandtes ved 25° følgende Ledningsevner:

TABEL 1.

Den molære Ledningsevne af $Cr(NO_3)_3 + 6NH_4Rh$.
0,01 molær Opløsning. 25°.

| Opl.'s Alder | μ | komplex Rh pr. Cr |
|--------------|-------|-------------------|
| straks | 973 | |
| 4 Dage | 925 | 0,46 |
| 8 Dage | 888 | 0,85 |
| 13 Dage | 853 | 1,20 |
| 48 Dage | 830 | 1,43 |

Af Formindskelsen i Ledningsevne kan bestemmes, hvormeget Rhodan der er blevet kompleks bundet; men da man ikke let nøjagtig kan skaffe sig at vide, hvormeget Ledningsevnen formindskes for hver Rhodangruppe, der bliver bundet, kan Bestemmelsen ikke udføres med nogen stor Nøjagtighed. Jeg har tidligere fundet, at i 0,01 molær [$CrCl_3 + NaCl$] er den molære Ledningsevne 118 mindre for hvert Kloratom, der bindes¹⁾. Nu leder Rhodanionen noget daarligere end Klorionen — under de foreliggende Omstændigheder antagelig ca. 8 mindre — og desuden er Ækvivalentkoncentrationen af Elektrolyter i det foreliggende Tilfælde større. Man kan derfor regne med en Formindskelse paa ca. 100 for hver bunden Rhodangruppe og faar derved de i Tabellens sidste Kolonne angivne Tal for Antallet af bundne Rhodangrupper pr. Kromatom. —

Rhodanokromikkomplekserne er saa bestandige, at deres Rhodan ikke fældes ud af Sølvnitrat eller giver rød Farve med Ferrisalte. Man kan derfor bestemme Mængden af det resterende ionogene Rhodan i Blandingen ved Titration med Sølvnitrat efter

¹⁾ Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. (7) 4, 49 (1906).

VOLHARDS¹⁾ Metode eller kolorimetrisk ved at sammenligne Opløsningens Farve efter Fortynding og Tilsætning af Ferrisalt med Farven af Standartprøver, som indeholder bekendte Mængder ionogent Rhodan.

Tabel 2 giver en Oversigt over det Antal Rhodangrupper, der gennemsnitlig bindes til et Kromatom, naar man opheder et Par Dage til 50°, indtil den kemiske Ligevægt er indtraadt. Da Bestemmelsen af den kemiske Ligevægtstilstand ved 50° i denne Afhandlings IV. Afsnit vil blive udførlig behandlet, vil vi her ikke beskrive de Titreringsforsøg, som ligger til Grund for Tabellens Tal.

TABEL 2.

Komplex bundet Rhodan i Ligevægtstilstanden ved 50°.

| Opløsningens Sammensætning | Komplex bundet Rhodan |
|---------------------------------|-----------------------|
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$ | 0,58 Rh pr. Cr |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 2KRh]$ | 0,93 - — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$ | 1,15 - — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 4KRh]$ | 1,29 - — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 6KRh]$ | 1,58 - — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 10KRh]$ | 1,95 - — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 20KRh]$ | 2,40 - — |
| 0,05 m $CrRh_3 + 0,5$ m KRh | 3,13 - — |
| 0,5 m K_3CrRh_6 | 4,07 - — |
| 0,5 m $K_3CrRh_6 + 1,5$ m KRh | 5,03 - — |

Man ser af Tabellen, hvorledes det Antal Rhodangrupper, som gennemsnitlig er bundet til et Kromatom, stiger med voxende Rhodankoncentration fra en Værdi af langt under 1 lige til op over 5. —

Ved 100° naas den kemiske Ligevægt mellem Kromi- og Rhodanionerne allerede efter ca. 15 til 30 Minutters Forløb. Derimod tager Processen ved almindelig Temperatur en Tid, der maa maales i Aar. Disse Angivelser gælder dog kun for fortyndede Opløsninger (0,01—1 molære). I meget stærke Opløsninger gaar Komplexdannelsen selv ved almindelig Temperatur ret hurtig for sig. Naar man saaledes tørrer en Kromirhodanidopløsning, der er vundet af Hexaquokromisulfat og Baryumrhodanid, ind i en Vakuumsikkator, saa tager Bindingen af Rhodanionen Fart, naar Opløsningen er bleven henimod 2 molær, og i Løbet af tre Dage kan man vinde en indtørret Rest, som ikke giver Rhodanreaktion med Ferrinitrat. Dette Forhold gør det umuligt at vinde det letopløselige Hexaquokromirhodanid i fast Form.

¹⁾ Da de rhodanrige Anioner med 4, 5 og 6 Rhodangrupper ligesom den fri Rhodanion fældes af Sølvnitrat i Form af uopløselige Sølvsalte med henholdsvis 1, 2 og 3 Sølvatomer, titreres disse Ioner med som henholdsvis 1, 2 og 3 Rhodanioner, og det umiddelbare Titreringsresultat maa derfor, naar de er til Stede, korrigeres for deres Nærværelse. (Se Afsnit III).

De dannede komplekse Kromirhodanider er af forskellig Natur. Man kan ved deres Forhold overfor Æter adskille dem i to Grupper. Naar Opløsningen gøres sur og udtrækkes med Æter, gaar i Almindelighed en større eller mindre Del af Rhodanokromikomplexerne over i Æteren, men efter et Par Udtrækninger naar man til et Punkt, hvor der ikke udtrækkes mere med Æter, uagtet der endnu findes kompleks bundet Rhodan tilbage i Opløsningen. Adskillelsen mellem de to Slags Komplexer kan udføres ganske skarpt. Vi vil begynde med at omtale de Forbindelser, som ikke kan udrystes med Æter af sur Vædske. De har vist sig at bestaa af Monorhodanopentaquokromisalte og Dirhodanotetraquokromisalte.

2. Monorhodanopentaquokromisalte og Dirhodanotetraquokromisalte.

Naar man vil fastslaa, hvilket Rhodanokromikomplex der findes i de med Æter fuldstændig ekstraherede sure Opløsninger, maa man bestemme, hvormange Ækvi-valenter kompleks bundet Rhodan der findes i Opløsningerne for hvert kompleks bundet Kromatom.

Bestemmelsen af kompleks Rhodan udførtes ved først at titrere det ionogene Rhodan efter VOLHARD, derpaa frigøre det kompleks bundne Rhodan ved Overmætning og svag Opvarmning med Natriumhydroxyd og efter at have syret med Salpetersyre paany titrere med Sølvnitrat. Forbruget ved den sidste Titring giver Mængden af kompleks bundet Rhodan. Brugbarheden af denne Metode beror paa, at Rhodanokromikomplexer og navnlig de, som ikke ekstraheres med Æter af sur Opløsning, spaltes meget hurtig af Hydroxylioner. At Frigørelsen af Rhodanet har været fuldstændig, sluttedes dels af, at man stedse fik den samlede Rhodanmængde rigtig bestemt, og dels af, at man ikke fik mere Rhodanion frigjort, selv om man kogte med Natriumhydroxyd, ved hvilken Behandling alt Kromet blev udskilt som Kromihydroxyd. — Medens de tilstedeværende Rhodanokromikomplexer saaledes i alkalisk Opløsning er meget ubestandige, er de i sure Opløsninger saa bestandige, at de ikke spaltes maalelig i den korte Tid, som medgaar til Extraktionen og Analysen. Dette fremgaar af følgende Forsøg:

En 0,0218 molær Kromiopløsning, der var 0,1 normal svovlsur, og som var ³/₄ ekstraheret med Æter, gav ved Titring straks og den følgende Dag følgende Resultater:

| | Strax | Næste Dag |
|---|--------|-----------|
| mol. Konc. af ionogent Rhodan | 0,0091 | 0,0097 |
| ” ” ” kompleks Rhodan | 0,0374 | 0,0371 |

Bestemmelsen af kompleks Krom udførtes ved fra det samlede Krom-indhold at trække det ionogene Krom, det vil sige det Krom, der findes i Form af den ³/₄ blaaviolette Hexaquokromiion. Jeg har tidligere til Bestemmelse af Hexaquokrom uddannet og benyttet to Metoder. Efter den første Metode udfældedes Hexaquokromet som Klorid ved Tilledning af luftformig Klorbrinte¹⁾ og efter den anden

¹⁾ Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. (7) 4, 79 (1906).

som Sulfat med Svovlsyre og Alkohol¹⁾. Disse Metoder tillader imidlertid kun Bestemmelser i nogenlunde koncentrerede Opløsninger, fordi de udfældede Forbindelser ikke er ganske uopløselige. Det har imidlertid vist sig, at man ved en Modifikation af Sulfatfældningen kan vinde en fortræffelig Metode, der kan bruges selv i 0,01 molære Kromopløsninger. Naar man nemlig blot sørger for, at der i Opløsningen er Kaliumsulfat tilstede, udfældes Hexaquokromet kvantitativt som Kalialun ved Tilsætning af Vinaand. Angaaende Metodens Enkeltheder henvises til Afsnit III, 8.

I Tabel 3 er samlet en Række Analyser af Opløsninger, der i sur Tilstand er blevet fuldstændig udtrukne ved Æter²⁾.

TABEL 3.
Analyser af sure, æterextraherede Opløsninger.

| Nr. | Millimolære Koncentrationer af: | | | | komplex Rh/komplex Cr |
|-----|---------------------------------|--------------------|--------------|----------------|-----------------------|
| | samlet Krom | alunfældeligt Krom | komplex Krom | komplex Rhodan | |
| 1 | 9,9 | 3,6 | 6,3 | 5,8 | 0,92 |
| 2 | 9,8 | 1,6 | 8,2 | 9,0 | 1,10 |
| 3 | 9,7 | 0,7 | 9,0 | 10,9 | 1,21 |
| 4 | 9,5 | 0,4 | 9,1 | 11,7 | 1,29 |
| 5 | 8,9 | 0,3 | 8,6 | 12,4 | 1,44 |
| 6 | 7,7 | 0,1 | 7,6 | 12,3 | 1,62 |
| 7 | 5,7 | 0 | 5,7 | 9,7 | 1,70 |
| 8 | 13,4 | 0 | 13,4 | 24,7 | 1,84 |

Naar man ser bort fra den første Analyse, viser de øvrige, at der findes mellem 1 og 2 komplekse Rhodangrupper for hvert kompleks Kromatom. Man føres herved til at antage, at disse Opløsninger indeholder Blandinger af Monorhodanokromion og Dirhodanokromion. At Salte af disse Ioner er uopløselige i Æter, stemmer ganske med, hvad man kunde vente; thi dissocierede Salte plejer ikke at være opløselige i Æter.

Om Tilstedeværelsen af kompleks Krom i Form af skjult basiske Salte. Aarsagen til, at der i den første Analyse er fundet et Forhold mellem det komplekse Rhodan og Krom, der er mindre end 1, kan med god Grund søges i, at der i denne Opløsning findes betydelige Mængder af skjult basisk Krom. I min Disputats er paavist, at der ved Opvarmning af opløste Hexaquokromisaltes (Klorid og Nitrat) dannes skjult basiske Kromiforbindelser i betydelig Mængde, idet samtidig Syre frigøres. Nu er der netop i Nr. 1 en betydelig Mængde alunfældeligt Krom, det

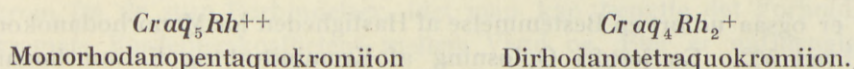
¹⁾ Studier over basiske Kromiforbindelser. Disputats. Kbhvn. 1908. S. 96.

²⁾ Opløsningerne er vundne af de Opløsninger, hvis fuldstændige Analyse er meddelt i Tabel 18 og 19.

vil sige Hexaquo-krom, tilstede, og følgelig maa der være dannet skjult basisk Krom i forholdsvis stor Mængde i denne Opløsning. En Del af det komplekse Krom er altså ikke Rhodanokrom, men skjult basisk Krom, og derved bliver det sandsynligt, at Rhodanokromkomplekserne ogsaa i denne Opløsning indeholder mellem 1 og 2 Rhodangrupper pr. Kromatom. Vi vil senere i denne Afhandling komme tilbage til Dannelsen af skjult basisk Krom i opvarmede Kromsaltopløsninger.

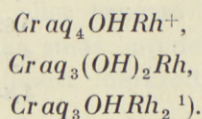
Monorhodano- og Dirhodanokompleksernes Sammensætning og Egenskaber. Det er ikke lykkedes at finde en Syrerest, som med Monorhodanokromi- eller Dirhodanokromiionen danner et tungt opløseligt Salt, og det har i det hele taget ikke været muligt at fremstille Salte af disse Ioner i fast Form eller at finde en Metode til deres Adskillelse. Men det er naturligvis muligt indirekte at beregne Mængderne af dem i en Opløsning ved at bestemme det samlede Indhold af Krom og Rhodan, som findes i Form af disse Forbindelser.

Da det ikke er lykkedes at fremstille Monorhodano- eller Dirhodanokromisalte i fast Form, har det heller ikke været muligt at bestemme disse Ioners Indhold af Konstitutionsvand ved kemisk Analyse. Men der kan næppe være Tvivl om, at Monorhodanokomplekset indeholder 5 Molekyler Vand og Dirhodanokomplekset 4 Molekyler Vand, thi til den Antagelse føres man ved Analogislutninger fra andre Kromkomplekser, i hvilke Kromets Koordinationstal altid er 6. De korrekte Formler og Navne for disse Komplekser bliver derfor:



Monorhodano- og Dirhodanokromisaltenes Farve er rødviolet og minder i Tone om Farven af Hexarhodanokromiionen; Farven er dog væsentlig svagere og lidt mindre rød end denne Ions Farve.

Hastighederne ved Dirhodano- og især Monorhodanokromikompleksets Dannelse og Spaltning. I sure Opløsninger er Mono- og Dirhodanokomplekserne ved almindelig Temperatur ret bestandige og sønderdeles kun ubetydelig fra Dag til Dag. Derimod spalter de som tidligere omtalt øjeblikkelig deres Rhodan fra i alkalisk Opløsning. Denne Ubestandighed i alkalisk Vædske, der genfindes hos andre Acidokromikomplekser, kan forklares ved Ubestandigheden af de under disse Omstændigheder dannede basiske Forbindelser:



Af Tabel 1 (S. 9) kan slutes, at der dannes 46 % Monorhodanokrom i Løbet af 4 Døgn i 0,01 molær $[Cr(NO_3)_3 + 6NH_4Rh]$ ved 25°, naar man gør den naturlige Antagelse, at der i denne Tid endnu ikke er dannet noget videre af rhodanrigere

¹⁾ Sml. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. (7) 4, 71—73 (1906).

Komplekser. Hvis $[CrRh]$, $[Cr]$ og $[Rh]$ betegner de molære Koncentrationer af henholdsvis Monorhodanokomplekset, det rhodanfri Krom og det ionogene Rhodan, og k_{CrRh} er Hastighedskonstanten for Monorhodanokompleksets Dannelse, saa gælder:

$$\frac{d[CrRh]}{dt} = k_{CrRh} \cdot [Cr] \cdot [Rh].$$

Rhodanionkoncentrationen $[Rh]$ varierer i de 4 Dage kun fra 0,060 til 0,056. Hvis vi for $[Rh]$ i ovenstaaende Ligning indsætter Middelværdien 0,058, faas ved Integration:

$$k_{CrRh} = -\frac{\log(1-0,46)}{0,4343 \cdot 4 \cdot 1440 \cdot 0,058} = 0,0018. \quad (\text{Tidsenhed Minut.})$$

Hastighedskonstanten for Monorhodanokompleksets Dannelse ved 25° er altsaa 0,0018¹⁾.

Forholdet mellem en Forbindelses Dannelseskonstant og dens Spaltningskonstant er som bekendt lig Ligevægtskonstanten ved Forbindelsens Dannelse. Ved 50° er Ligevægtskonstanten for Monorhodanokompleksets Dannelse lig 328 (se Afsnit IV, 4). Hvis vi antager, at den har samme Værdi ved 25°, hvad der rimeligvis ikke er langt fra Sandheden (se Afsnit IV, 5), faas Hastighedskonstanten for Monorhodanokromikompleksets Spaltning ved 25° at være lig 0,0000054. Heraf kan beregnes, at ved 25° spaltes i Løbet af 1 Døgn $0,0000054 \cdot 60 \cdot 24 \cdot 100 = 0,8\%$ af Monorhodanokromikomplekset.

Der er ogsaa udført en Bestemmelse af Hastigheden for Monorhodanokompleksets Dannelse ved 50°. En jernfri Opløsning af Krominitrat og Kaliumrhodanid, der var 0,00985 molær Krom og 0,0093 molær Rhodan, ophededes til 50°, og deri bestemtes ved Titring med Sølvnitrat til forskellige Tider det kompleks bundne Rhodan. Tabel 4 gengiver de derved vundne Resultater:

TABEL 4.

Rhodanets Komplexbinding i 0,00985 m $Cr(NO_3)_3$ + 0,0093 m KRh ved 50°.

| Tid | Millimolære Koncentrationer af: | | |
|--------|---------------------------------|-----------------|------------|
| | komplex Rhodan | ionogent Rhodan | k_{CrRh} |
| 0 Min. | 0,06 ²⁾ | 9,24 | 0,13 |
| 35 — | 0,44 | 8,88 | 0,14 |
| 115 — | 1,29 | 7,97 | 0,12 |
| 255 — | 2,32 | 6,82 | 0,14 |
| 455 — | 3,53 | 5,73 | (0,09) |
| 785 — | 4,46 | 4,84 | |
| 1605 — | 5,30 | 4,04 | |
| 2 Døgn | 5,48 | 3,90 | |

Middel: 0,13

¹⁾ Nogle senere udførte Forsøg, som jeg ikke skal komme nærmere ind paa, synes at vise, at i koncentrerede Opløsninger er Konstanten mindre.

²⁾ Dannet i Opløsningen, inden den blev ophedet til 50°.

Af disse Analyseresultater kan de i sidste Kolonne af Tabel 4 opførte Hastighedskonstanter beregnes. Beregningen er udført efter Formlen for en ensidig forløbende dimolekylær Proces:

$$k_{CrRh} = \frac{1}{(b-a)0,4343} \cdot \frac{\log(b-x_1) - \log(a-x_1) + \log(a-x_2) - \log(b-x_2)}{t_2 - t_1}$$

Her er a Begyndelseskoncentrationen af Krom = 0,00985, b er Begyndelseskoncentrationen af Rhodan = 0,0093 og x_1 og x_2 er Koncentrationen af Monorhodanokromkomplekset til Tiderne t_1 og t_2 . Denne Formel kan naturligvis ikke bruges i Nærheden af Ligevægtstilstanden, hvor den reciproke Proces ogsaa forløber med betydelig Hastighed, Derved forklares den lave Værdi, der er fundet for Tiden fra 455 til 785 Minutter. Middeltallet af de andre Værdier er 0,13. Da Ligevægtskonstanten ved 50° er 328, bliver Spaltningshastigheden for Monorhodanokomplekset ved 50° lig 0,00040.

3. Trirhodanotriaquokrom.

Det ligger nær at antage, at de Kromforbindelser, som kan udrystes med Æter, indeholder Komplexer med tre eller flere Rhodangrupper bundet til hvert Kromatom, og at de bestaar af det udissocierede Trirhodanokrom samt Syrer af Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiationerne. Denne Antagelse er blevet bekræftet ved Forsøg.

Det har ikke voldt Vanskelighed at faa skilt det udissocierede, neutrale Trirhodanokrom fra de sure Forbindelser, idet man kan benytte det Forhold, at Trirhodanokromets Fordelingskoefficient mellem Vand og Æter er uafhængig af den vandige Opløsnings Surhedsgrad, medens de komplekse Syrer kun gaar over i Æter, naar den vandige Opløsning er sur, og desto fuldstændigere, jo mere Brintion der er i Opløsningen.

Isolering af Trirhodanokrom i opløst Tilstand. Man fremstiller sig først et Raaprodukt ved at indtørre en Opløsning af Hexaquokromirhodanid i Vakuumsikkator over Kalciumklorid. En Hexaquokromi-rhodanidopløsning fremstilledes ved at fælde Hexaquokromi-sulfatopløsning¹⁾ (26 g i 25 cm³ Vand) med den ækvivalente Mængde Baryumrhodanid (32 g i 30 cm³ Vand) og fraskille det udfældede Baryumsulfat ved Centrifugering. Ved Indtørring bliver Kromirhodanidopløsningen rødere og rødere, Rhodanionens Reaktion med Ferrisaltes forsvinder efterhaanden mere og mere og falder tilsidst ganske bort. Ved videre Indtørring antager Opløsningen sirupagtig Konsistens, og efter kortere eller længere Tids Forløb, sikrest ved Podning, begynder der at udskille sig ganske smaa, utydelige, røde Krystaller, hvorefter det hele ret hurtigt stivner til en stenhaard, mørkrød, stærkt hygroskopisk Masse, som kan pulveriseres.

Dette fuldstændig indtørrede Raaprodukt indeholder ca. 60—70 % af sit Krom i Form af Trirhodanokrom. (Se Side 17). 1 g deraf opløstes i 5 cm³ Vand og udrystedes

¹⁾ Hexaquokromi-sulfat, $(Crq_6)_2(SO_4)_3, 6H_2O$, faas lettest af en Opløsning af KAHLBAUMS Krominitrat ved at tilsætte Svovlsyre og fælde med Vinaand. Ved Omfældning faas det fuldkommen nitratfrit. Derimod indeholder det stadig det Jern, som fandtes i Krominitratet.

med 40 cm³ Æter; derved gik næsten al Trirhodanokromet over i Æteren sammen med lidt Tetrarhodanokromiatsyre. Denne Syre gaar, om end kun i mindre Grad, over i Æteren, fordi den vandige Opløsning af Indtørningsresten paa Grund af Hydrolyse er svagt sur. For at fjerne Syren vadskedes Æterlaget 5 Gange med 5 cm³ 0,5 molær Natriumacetat og 2 Gange med 5 cm³ Vand. Efter denne Behandling viste Æteren sig at indeholde det rene Trirhodanokromikomplex, idet Forholdet *Rh:Cr* blev fundet at være 3,02.

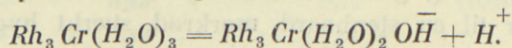
5 cm³ Æteropløsning brugte 13,99 cm³ $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat (Krombestemmelse) og 7,05 cm³ $\frac{1}{10}$ n Sølvnitrat (Rhodanbestemmelse).

10 cm³ af Æteropløsningen sattes til 10 cm³ Ledningsevnevand ($\alpha = 1,2 \cdot 10^{-6}$), og Æteren afdestilleredes i Vakuum ved almindelig Temperatur. Derved vandtes en 0,047 molær Opløsning, hvis specifikke Ledningsevne ved 14° fandtes at være $64 \cdot 10^{-6}$, stigende til $76 \cdot 10^{-6}$ i Løbet af 6 Timer. Naar 10 cm³ Æter og 10 cm³ Vand behandlede paa samme Maade, fik Vandet en Ledningsevne paa $1,4 \cdot 10^{-6}$. Af dette Forsøg beregnes den molære Ledningsevne for Trirhodanokromet til 1,36 ved 14°. Denne lille Værdi viser, at vi har at gøre med et Komplex, som ikke er elektrolytisk dissocieret. Dette stemmer med, at Opløsningen ikke giver Rhodanreaktion med Ferrisalte.

I et andet Forsøg opløstes 0,35 g indtørret Raaprodukt i 7,5 cm³ Vand og udrystedes 3 Gange med 5 cm³ Æter. De benyttede 15 cm³ Æter rystedes 5 Gange med 7 cm³ Vand og endelig tilsattes 25 cm³ Vand, og Æteren blæstes af med en Luftstrøm. Den saaledes vundne vandige Opløsning viste sig ligeledes at indeholde udissocieret Trirhodanokrom, idet Forholdet *Rh:Cr* bestemtes til 3,00, og den molære Ledningsevne kun var 0,61 ved 9° i 0,015 molær Opløsning.

10 cm³ brugte 4,50 cm³ 0,1 n Sølvnitrat (Rhodanbestemmelse) og 4,50 cm³ 0,1 n Thiosulfat (Krombestemmelse). Og den specifikke Ledningsevne bestemtes 12 Minuter efter Fremstilling af Opløsningen til $9,14 \cdot 10^{-6}$ ved 9° stigende til $11,0 \cdot 10^{-6}$ i Løbet af 1½ Time.

En Forbindelse, som ved 9° i 0,015 molær Opløsning besidder en molær Ledningsevne paa 0,61, maa være meget lidt dissocieret. Under tilsvarende Omstændigheder besidder andre trivalente, normalt dissocierede Elektrolyter molære Ledningsevner paa 250—300. Det er ikke usandsynligt, at Trirhodanotriaquokromet selv i fuldstændig ren Tilstand besidder en vis lille Ledningsevne paa Grund af, at det er en Smule hydrolytisk spaltet efter Ligningen:



WERNER har fornylig hos et kompleks Kromioxalat paavist en Spaltning af denne Art.

Det er naturligvis ikke tilladeligt at forklare den forhaandenværende, lille Ledningsevne ved, at en lille Smule Rhodanion er fraspaltet; thi Opløsningen giver ikke Rhodanionreaktion med Ferrisalt.

Som allerede nævnt i Indledningen har SPERANSKY paavist, at Kromirhodanid er lidet dissocieret, idet han for dette Stof fandt molære Ledningsevner varierende mellem 6,75 og 14,16. Disse Tal viser, at hans Stof meget langt fra har været rent Trirhodanotriaquokrom.

Det krystalliserede Trirhodanotriaquokrom. Da Kromatomet ifølge de WERNER'ske Anskuelser besidder Koordinationstallet 6, maa Trirhodanokromkomplekset indeholde 3 Molekyler Konstitutionsvand. For at kunne konstatere, om dette virkelig er Tilfældet, har det sin store Interesse at fremstille denne Forbindelse i fast, krystalliseret Form. Der blev anvendt et betydeligt Arbejde paa at opnaa dette og naaedes ogsaa et, omend ikke helt godt, saa dog brugbart Resultat.

Som allerede omtalt stivner en Opløsning af Kromirhodanid utydelig krystallinsk, naar den indtørres. Et saadan indtørret, stenhaardt Præparat blev pulveriseret og derefter igen tørret 3 Dage over Kalciumklorid. Herefter viste det sig at besidde Sammensætningen $CrRh_3, 3,2H_2O$ (0,2535 g brugte 26,8 cm³ 0,1 n Thiosulfat). Dette maa imidlertid ikke forlede en til at tro, at man her har at gøre med et nogenlunde rent Præparat af Trirhodanotriaquokrom, thi en Opløsning af Stoffet i Vand viste sig at besidde en ret betydelig Ledningsevne og indeholdt baade Krom, som slet ikke kunde ekstraheres med Æter (Mono- og Dirhodanokrom) og Krom, som kun kunde ekstraheres af sur Opløsning (Tetra- og Pentarhodanokromiat)¹).

Den molære Ledningsevne i 0,00813 molær Opløsning ved 19° var $\mu = 9,5$. Og i to forskellige Præparater fandtes 21 0/0, henholdsvis 14 0/0 af Kromet i en Form, som slet ikke kunde ekstraheres ved Æter, og 16, henholdsvis 17 0/0 Krom, som kun kunde ekstraheres af sur Opløsning. Disse analytiske Resultater er dog ret usikre, idet den benyttede Arbejdsmaade var mere præparativ end analytisk.

Det blev derfor forsøgt at vinde et renere Præparat ved at indtørre ufuldstændig og slynge Moderluden fra de dannede Krystaller ved Centrifugering.

Af en Portion, der i Løbet af 8 Dage var indtørret og efter Podning delvis var krystalliseret, og som besad en Sammensætning $CrRh_3, 5,6H_2O$, centrifugeredes 8,3 g. Det viste sig at være nødvendigt at centrifugere ret længe for at befri Krystallerne saa meget fra Moderluden, at de saa tørre ud, hvilket naturligvis skyldes Moderludens sirupagtige Konsistens og Krystallernes ringe Størrelse. Der vandtes 4,6 g Krystaller og 3,7 g Moderlud. Men baade Analyse og Ledningsevnebestemmelser viste, at man ikke havde vundet et rent Trirhodanotriaquokrom endnu, om man end havde opnaaet en vis Rensning:

| | Krystaller | Moderlud |
|---|--------------------|-----------------------|
| Sammensætning ifølge Cr-Bestemmelse | $CrRh_3, 4,4H_2O$ | $CrRh_3, 7H_2O$ |
| Molær Ledningsevne ved 0° | 3,87 i 0,1 m. Opl. | 7,18 i 0,0307 m. Opl. |

¹) Det har i denne Sammenhæng sin Interesse at bemærke, at alle Dobbeltsalte, bestaaende af Kationerne Crq_6^{+++} , $CrRhaq_5^{++}$, $CrRh_2aq_4^+$ sammen med Anionerne $CrRh_4aq_2^-$, $CrRh_5aq^-$, $CrRh_6^{--}$, besidder den empiriske Formel $CrRh_3aq_3$.

Efter Henstand over Kalciumklorid i to Døgn var Krystallernes Sammensætning i Følge Krombestemmelse $CrRh_3, 3,6 H_2O$ og den molære Ledningsevne ved 0° i 0,1 molær Opløsning 2,96.

Disse Forsøg viser, at det maa være meget vanskeligt at fremstille det krystallinske Trirhodanokrom rent. Men man tør dog uden at være for dristig af de anstillede Forsøg drage den Slutning, at Trirhodanokromet kan krystallisere og virkelig besidder de tre Molekyler Vand fast bundet, som det maa have, for at Kromets Koordinationstal i Forbindelsen kan blive 6. Man kan derfor med god Ret kalde Forbindelsen for Trirhodanotriaquokrom.

Trirhodanotriaquokromets Egenskaber og Holdbarhed. Medens en Opløsning af Trirhodanokrom i Vand besidder en rødlig Farve, der minder om Farven af det faste, krystallinske Stof, har Opløsningen i Æter et grønligt Skær. Dette tyder paa, at Stoffet har reageret med Æteren. Denne Reaktion medfører imidlertid ikke nogen Fraspaltning af kompleks bundet Rhodan, idet Forbindelsen tværtimod er særlig bestandig i Æter. Det blev saaledes iagttaget, at der i en 0,008 molær Opløsning i fugtig Æter spaltedes mindre end 1% af Rhodanet fra i Løbet af 24 Timer ved almindelig Temperatur. (Kolorimetrisk Bestemmelse). Dette svarer til, at Hastighedskonstanten k er $< 0,000007$.

I vandig Opløsning er Forbindelsen lidt mere ubeständig. Saaledes fandtes kolorimetrisk, at ca. 3% Rhodan ioniseredes i et Døgn ved almindelig Temperatur i 0,008 molær Opløsning ($k = 0,00002$). I Nærværelse af Sølv salt gaar Processen ikke væsentlig hurtigere for sig; med en 0,004 molær vandig Opløsning giver Sølvnitrat intet Bundfald strax og kun svag Uklarhed i Løbet af 1 Døgn.

Medens fortyndede Syrer ikke synes at forandre Trirhodanokromets Bestandighed, sønderdeles dette Stof hurtig i alkalisk Vædske. En kortvarig Overmætning med Natriumhydroxyd ved almindelig Temperatur er i Stand til at sønderdele det kvantitativt, og alene det, at Brintionkoncentrationen trykkes tilbage ved Tilsætning af Natriumacetat, fremskynder i høj Grad Fraspaltningen af Rhodanioner, som følgende Tabel viser.

TABEL 5.

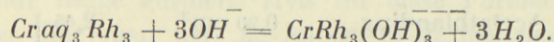
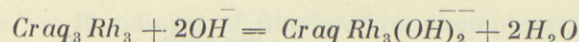
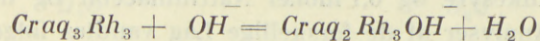
Fraspaltning af Rhodanion fra Trirhodanotriaquokrom i 0,008 molær Opløsning i 2% Natriumacetat (0,25 m.) ved almindelig Temperatur.

| Tid | $\frac{1}{2}$ Time | $\frac{3}{2}$ Timer | 3 Timer | 1 Døgn |
|-----------------------|--------------------|---------------------|---------|--------|
| fraspaltet Rh^- | 9% | 26% | 50% | 100% |
| k | 0,0032 | 0,0034 | 0,0039 | |
| k i Middel = 0,0035 | | | | |

Fraspaltningen fulgtes kolorimetrisk ved Hjælp af den Farve, som Prøver af Opløsningen antog ved Tilsætning af Ferrinitrat; og den angives i Procent af hele den tilstedeværende Rhodanmængde. I Tabellens sidste Linie er beregnet de til Omdannelsesprocenterne svarende Hastighedskonstanter (k). Idet der ved deres Beregning er benyttet Tabellens Procenttal, er der stiltiende gjort den Antagelse, at

alle tre Rhodangrupper fraspaltes samtidig, det vil sige, at Dirhodano- og Monorhodanokomplekserne i Opløsningen er meget ubestandigere end Trirhodanokromet. Gangen i de beregnede Værdier kan tyde paa, at denne Antagelse ikke er helt tilladelig.

Naar man vil forklare Hydroxyliionens Indvirkning paa Trirhodanokromets Sønderdeling, maa man antage, at den bevirker Dannelsen af ubestandige basiske Hydroxoforbindelser som:



Den mulige Existens af Forbindelser af denne Art er allerede berørt Side 16.

Trirhodanotriaquokromets Fordeling mellem Æter og Vand. I Løbet af dette Arbejdes Udførelse er der gjort en Del Bestemmelser af Trirhodanokromets Fordelingskoefficient mellem Æter og Vand, da Æterextraktioner er benyttede ved Fremstillingen af Forbindelsen og ved den kvantitative Adskillelse af Rhodanokromikomplekserne fra hverandre. Det har derved vist sig, at Fordelingskoefficienten for forskellige Præparater ikke er helt den samme.

Saaledes besad et Trirhodanokrompræparat, der var vundet af indtørret Kromirhodanid, en Fordelingskoefficient paa 3,6.

$$K = \frac{C_{\text{CrRh}_3} \text{ i Æter}}{C_{\text{CrRh}_3} \text{ i Vand}} = 3,6$$

Stoffet var skilt fra andre Rhodanokromikomplekser ved en systematisk gennemført Fraktionering ved Fordeling mellem Æter og Vand (Skema II, Afsnit III, 7), ved hvilken der kun var mistet meget lidt af det tilstedeværende Trirhodanokrom.

23 cm³ af Præparatet, opløst i Æter, rystedes med 25 cm³ Vand¹⁾; til det vandige Lag brugtes 3,11 cm³ $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat (Krombestemmelse). Derpaa rystedes igen med 25 cm³ Vand, og dette vandige Lag brugte 2,40 cm³ $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat, medens der tilbage i Æteren var Krom, svarende til 7,90 cm³ Thiosulfat. Heraf beregnes:

$$K = \frac{10,30}{3,11} \cdot \frac{25}{23} = 3,60; \quad K = \frac{7,90}{2,40} \cdot \frac{25}{23} = 3,58$$

Praktisk talt samme Fordelingskoefficient, nemlig $K = 3,77$, fandtes for et Præparat, der var vundet af en 0,072 molær 4 Aar gammel Opløsning af Kromirhodanid ved en lignende „kvantitativ“ Fraktionering.

Æterlaget paa 40 cm³ brugte 6,26 cm³ $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat og

Vandlaget paa 40 cm³ brugte 1,66 cm³ $\frac{1}{20}$ n Thiosulfat.

¹⁾ Som ved alle kvantitativt gennemførte Udrystninger i dette Arbejde benyttedes ætermættet Vand og vandmættet Æter.

Et 3. Præparat blev isoleret af en Opløsning af Kromirhodanid og Kaliumrhodanid ($0,05 \text{ m } CrRh_3 + 0,5 \text{ m } KRh$), som havde henstaaet ved 50° i tre Dage. Ogsaa her benyttedes kvantitativ Fraktionering. For dette Præparat fandtes Fordelingskoefficienten overfor en Blanding af Eddikesyre og Natriumacetat at være 2,8 og overfor Vand 3,3.

50 cm^3 Æterlag rystedes 4 Gange med 15 cm^3 af en Blanding af lige Rumfang $0,1 \text{ molær}$ Eddikesyre og $0,1 \text{ molær}$ Natriumacetat og derpaa 2 Gange med Vand. Ved Analyser af de forskellige Lag vandtes følgende Resultater:

| | $\frac{1}{20} \text{ n}$ Thiosulfat | K |
|-----------------------------|-------------------------------------|------|
| 1. Acetatblanding | $0,90 \text{ cm}^3$ | 2,65 |
| 2. — | $0,76$ — | 2,85 |
| 3. — | $0,67$ — | 2,93 |
| 4. — | $0,61$ — | 2,91 |
| 1. vandige Lag | $0,49$ — | 3,32 |
| 2. — | $0,46$ — | 3,24 |
| Æterlaget | $1,70$ — | |

2,8

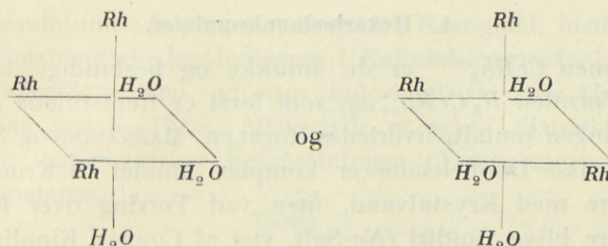
3,3

Allerede disse Præparater har givet Fordelingskoefficienter, hvis indbyrdes Afvigelser næppe kan forklares ved Forsøgsfejl; men endnu betydeligere Afvigelser viste et Præparat, som var vundet af en Indtørningsrest fra en Kromirhodanidopløsning ved Æterfraktioneringer, ved hvilke meget af Trirhodanoforbindelsen — og naturligvis fortrinsvis det i Æter tungest opløselige — var blevet tilbage i de vandige Lag sammen med de Rhodanokromkomplekser, for hvilke det blev renset. Med dette Præparat fandtes overfor Vand Fordelingskoefficienterne 4,14 og 4,69 og overfor $0,1 \text{ normal}$ Saltsyre 4,68.

10 cm^3 æterisk Opløsning af dette Præparat blev rystet først med 10 cm^3 Vand, derpaa med 10 cm^3 $0,1 \text{ normal}$ Saltsyre og tilsidst igen med 10 cm^3 Vand, og ved Titring fandtes de følgende Resultater:

| | $\frac{1}{20} \text{ n}$ Thiosulfat | K |
|--------------------------------|-------------------------------------|------|
| 1. vandige Lag | $5,42 \text{ cm}^3$ | 4,14 |
| $0,1 \text{ m } HCl$ | $3,95$ — | 4,68 |
| 2. vandige Lag | $3,25$ — | 4,69 |
| Æterlaget | $15,22$ — | |

Om Existensen af to isomere Former af Trirhodanotriaquokrom. Disse, lige fra 3,3 til 4,7, varierende Værdier af Fordelingskoefficienten kan tyde paa, at de fremstillede Trirhodanokrompræparater i Virkeligheden er Blandinger af to isomere Forbindelser. Efter WERNER's stereokemiske Teori for Kromikompleksernes Bygning skal der netop existere to stereoisomere Forbindelser med Trirhodanotriaquokromets Sammensætning, svarende til de to følgende Figurer:

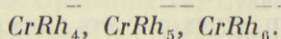


Det maa ventes, at Blandinger af Rhodanokromikomplekser, der er i kemisk Ligevægt, vil indeholde begge Former. Hvis nu disse Former besidder forskellige Fordelingskoefficienter, har man heri en Aarsag til de iagttagne Variationer i Fordelingskoefficienten. Spørgsmaalet fortjener nøjere Undersøgelse.

Trirhodanotriaquokromets Additionsforbindelse med Æter. Trirhodanokrom danner med Æter en Forbindelse, som det dog ikke er lykkedes at vinde i krystallinsk Form. Denne Forbindelses Existens fremgaar af følgende foreløbige Forsøg.

2,6 g Kromirhodanid med Sammensætning $CrRh_3, 3,2H_2O$, som var vundet ved Indtørring af en Hexaquokromirhodanidopløsning (se Side 17), rystedes med 5 g vandfri Æter. Derved udvikledes saa megen Varme, at Æteren kom i Kog. 5,1 g Vædske dekanteredes over i en Digel og inddampedes i en Exsikkator med Kalciumklorid, idet Æterdampene sugedes væk med en Vandluftpumpe. Derved vandtes en grøn Sirup, som aldeles ikke lugtede af Æter. Efter nogle Dages Forløb anbragtes den grønne Sirup i et Reagensglas og rystedes med Vand. Derved fremkom igen Æterlugt, og man kunde af Vandet afdestillere ca. $\frac{2}{3} \text{ cm}^3$ Æter. Denne Mængde svarer omtrent til, at der har været bundet 3 Molekyler Æter pr. Kromatom.

Vi har nu tilbage at omtale de Rhodanokromikomplekser, som kun udrystes med Æter, naar den vandige Opløsning er gjort sur. Fordelingen af disse Forbindelser mellem Æter og Vand afhænger af Brintionkoncentrationen. Dette viser, at de Stoffer, som gaar over i Æter, maa være frie Syrer, hvis Salte er uopløselige i Æter. Som det vil blive vist, drejer det sig om Forbindelser, der indeholder Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromikomplekser. Men Komplekser med denne Sammensætning, som er dannede ved Forening af Kromiion Cr^{+++} og Rhodanion Rh^- , maa jo netop ogsaa være negative Ioner:



Man kan kalde Saltene af disse Ioner for henholdsvis Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiater.

Af disse Forbindelser er Hexarhodanokromiaterne de lettest tilgængelige. Vi vil begynde med at omtale dem.

4. Hexarhodanokromiater.

Saltene af Ionen $CrRh_6^{--}$ er de smukke og bestandige komplekse Dobbelt-rhodanider med Formlen R_3CrRh_6, aq , som først er fremstillede af ROESLER. Det er allerede i Indledningen omtalt, hvorledes ROESLER, MAGNANINI og SPERANSKY har vist, at al Rhodanet i disse Dobbeltsalte er kompleks bundet til Kromet. Saltene synes alle at krystallisere med Krystalvand, men ved Tørring over Kalciumklorid eller Svovlsyre kan flere blive vandfri (Na-Salt, vist af Cioci¹), Kinolinsalt, se denne Afhandling II, 4). De indeholder altsaa ikke Konstitutionsvand.

Til de i det følgende beskrevne Undersøgelser blev anvendt Kaliumsaltet, $K_3CrRh_6, 4H_2O$, som fremstilledes efter ROESLERS Opskrift af Kaliumkromialun og Kaliumrhodanid og rensedes ved Omkrystallisation.

Farve. Hexarhodanokromiaterne har baade i fast Form og i Opløsning en meget stærk rød Farve med et violet Skær. En Opløsning af et Hexaquoekromisalt, som skal besidde samme Farvestyrke som en Hexarhodanokromiatopløsning, maa indeholde ca. 10 Gange saa meget Krom. Dette kan ses af Tabel 6, i hvilken de molære Extinktionskoefficienter for disse to Ioner er sammenstillede. Hexaquoionens Extinktionskoefficient er tidligere blevet bestemt²), og Hexarhodanokromiationens Extinktionskoefficient blev ved denne Lejlighed bestemt paa samme Maade.

TABEL 6.

Molære Extinktionskoefficienter ved $18^\circ \pm 2^\circ$

| λ | 0,05 m K_3CrRh_6 | $Cr aq^{+++}$ |
|--------------|--------------------|---------------|
| 730 ± 30 | 1,38 | — |
| 666 ± 19 | 9,2 | 2,12 |
| 626 ± 15 | 51,3 | 7,07 |
| 591 ± 12 | 121,2 | 12,35 |
| 564 ± 11 | 149,2 | 12,96 |
| 539 ± 9 | 119,4 | 9,75 |
| 519 ± 8 | 78,8 | 6,55 |
| 486 ± 6 | 33,6 | 3,26 |
| 462 ± 8 | 48,9 | 4,34 |
| 440 ± 14 | 95,8 | 8,81 |

Men selv om Hexarhodanokromiaterne saaledes maa siges at være meget stærkt farvede, er deres Farve dog kun svag i Sammenligning med Farven af den ækvivalente Mængde Ferrirhodanid.

Bestandighed i vandige og alkoholiske Opløsninger. Medens Hexarhodanokromiaterne i fast Form synes at være ubegrænset holdbare, er de i Opløsning, som allerede SPERANSKY har bemærket, ret ubestandige, idet det komplekse Rhodan efterhaanden fraspaltes som Ion. Denne Proces er i høj Grad lysfølsom.

¹) Zeitschr. f. anorg. Chem. **19**, 314 (1899).

²) BJERRUM: Zeitschr. f. anorg. Chem. **63**, 146 (1909).

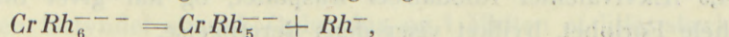
I Tabel 7 er samlet mine iagttagelser over den Hastighed, med hvilken Rhodanet under forskellige Omstændigheder ioniseres i Kaliumhexarhodanokromiat. Bestemmelserne af Rhodanionmængden udførtes kolorimetrisk. (Se Afsnit III, 4). De er derfor kun nøjagtige paa 5—10 %. Men dette er ogsaa tilstrækkeligt, da dog de forskellige Faktorer, der paavirker Fraspaltningen (Temperatur og Lysstyrke) ikke har været holdt konstante.

TABEL 7.

Hexarhodanokromiationens Bestandighed i forskellige Opløsninger, angivet ved Antallet af ioniserede Rhodangrupper pr. Kromatom. Temp. 16°—18°.

| Tid | Mørke | | | | Spredt Dagslys i Nærheden af Vindu. Oktober | | | | | |
|------------|--------|---------|-------------|---------------|---|---------|---------|-------------|-----------|---------|
| | 0,1 m | 0,001 m | | | 0,1 m | | 0,001 m | | | |
| | H_2O | H_2O | 0,1 n HCl | 0,01 n $NaOH$ | H_2O | Alkohol | H_2O | 0,1 n HCl | 1 n HCl | Alkohol |
| 1 Time .. | .. | .. | .. | 0,25 | 0,12 | .. | 0,32 | 0,32 | .. | 0,65 |
| 2 Timer .. | .. | .. | .. | 0,50 | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| 5 " .. | 0,14 | 0,12 | 0,10 | 0,95 | 0,32 | 0,40 | 1,4 | 1,4 | 1,4 | 1,5 |
| 12 " .. | 0,32 | 0,32 | 0,28 | .. | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| 1 Døgn .. | 0,56 | 0,64 | 0,52 | 2,8 | 0,84 | .. | 2,1 | 1,8 | .. | .. |
| 2 " .. | 0,80 | 1,04 | 0,76 | 4,5 | 1,2 | .. | 2,3 | 2,0 | 2,2 | .. |
| 3 " .. | .. | 1,56 | 1,12 | .. | 1,8 | .. | 3,4 | .. | .. | .. |
| 6 " .. | 1,92 | 1,64 | 1,44 | .. | .. | .. | 3,5 | 3,4 | .. | .. |
| 20 " .. | 2,4 | 3,6 | 2,0 | 6 | .. | .. | .. | .. | .. | .. |
| 5 Mndr. .. | .. | 4,4 | .. | .. | .. | 1,7 | .. | .. | .. | 3,7 |

Man ser af Tabellen, at i Mørke fraspaltes Rhodanet omtrent lige hurtigt, hvad enten Opløsningen er neutral eller sur, og hvad enten den er 0,1 molær eller 0,001 molær m. H. t. Kromforbindelsen. I 5 Timer fraspaltes 0,12 Rhodanioner pr. Kromatom. Hvis Fraspaltningen antages at være foregaaet efter Ligningen:

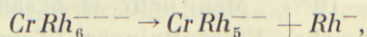


betyder denne Angivelse, at ca. 12 % af Hexarhodanokromiatet spaltes i Løbet af 5 Timer. I 0,01 n Natriumhydroxyd spaltes i samme Tid ca. 8 Gange saa meget Rhodan fra.

Lysets Indflydelse paa Processens Hastighed er meget betydelig. I 0,001 molær Opløsning fandtes saaledes, at Processen i spredt Dagslys gik ca. 10 Gange saa hurtigt som i Mørke. I 0,1 molær Opløsning var Lysets Indflydelse væsentlig mindre, sikkert fordi Opløsningen absorberede det virksomme Lys meget stærkt, saa at de yderste Lag beskyttede de indre mod Lysets Indvirkning.

I Alkohol gaar Fraspaltningen i Begyndelsen ret nær lige saa hurtig som i Vand, en Kende hurtigere; men Processen synes i Alkohol at gøre Holdt ved en langt mindre Fraspaltning end i Vand.

Hastighedskonstanter for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling. Vi vil antage, at det første halve Ækvivalent Rhodan, der ioniseres i neutrale eller sure Opløsninger, udelukkende stammer fra Processen:

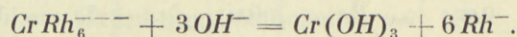


hvad der er meget plausibelt og bekræftes ved Undersøgelser over Pentarhodanokromiationens Bestandighed, hvorefter denne Ion i sure eller neutrale Opløsninger er over 3 Gange saa bestandig som Hexarhodanokromiationen. Ud fra denne Antagelse kan man af Begyndeshastighederne for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling beregne Hastighedskonstanten for denne Ions Fraspaltning af sin første Rhodangruppe. Formlen, som er bleven benyttet ved Beregningen af Konstanten, er den, som svarer til et Forløb af 1. Orden:

$$k = - \frac{\log(1-a)}{0,4343 \cdot t}.$$

Her er a Antallet af ioniserede Rhodangrupper pr. Kromatom, og t er Tiden i Minutter. Tabel 8 giver de efter denne Formel beregnede Enkeltværdier samt deres Middelværdier under de forskellige Omstændigheder, for hvilke Fraspaltningen er maalt.

I alkaliske Opløsninger forløber Processen rimeligvis efter Ligningen:



Thi de andre Rhodanokomplekser er i alkalisk Opløsning langt mindre bestandige end Hexarhodanokromiationen, og kan derfor ikke være dannede i nogen større Mængde ved Sønderdelingen. I 0,01 n Natriumhydroxyd er Hastighedskonstanten for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling derfor beregnet efter Formlen:

$$k = - \frac{\log(1-\frac{a}{6})}{0,4343 \cdot t}.$$

Denne Formel er benyttet til Beregning af Konstanten endogsaa af Maalingen, hvor 4,5 Ækvivalenter Rhodan er fraspaltet, og har givet tilstrækkelig ens Værdier for hele Forløbet, hvilket viser dens Berettigelse.

Det er interessant at se, at de efter denne Formel beregnede Konstanter ikke er meget større end de Konstanter, der er beregnede for Sønderdelingen i sure Opløsninger. Hexarhodanokromiationens Bestandighed i Mørke er altsaa i Virkeligheden i ret høj Grad uafhængig af, om Opløsningen er sur, neutral eller alkalisk. Alle andre Rhodanokromikomplekser er derimod alkalifølsomme, og den store Indflydelse, som Hydroxylionen i Følge Tabel 7 besidder ved Hexarhodanokromiaternes Sønderdeling hidrører hovedsagelig fra, at det Produkt, som dannes ved Fraspaltning af den første Rhodangruppe, i sur eller neutral Opløsning er ret bestandigt, men i alkalisk Opløsning yderst ubestandigt.

TABEL 8.

Hastighedskonstanter for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling ved 16°–18°.

| I Mørke | | | I spredt Dagslys | |
|-----------------------------|---------|-----------|---------------------------|-----------|
| | | Middeltal | | Middeltal |
| 0,1 m Opl. i Vand..... | 0,00050 | 0,00050 | 0,1 m Opl. i Vand..... | 0,0021 |
| — — — | 0,00053 | | — — — | 0,0013 |
| 0,001 m Opl. i Vand..... | 0,00043 | 0,00041 | 0,1 m Opl. i Alkohol... | 0,0017 |
| — — — | 0,00053 | | 0,001 m Opl. i Vand.... | 0,0064 |
| 0,001 m Opl. i 0,1 n HCl... | 0,00035 | 0,00041 | 0,001 m Opl. i 0,1 n HCl. | 0,0064 |
| — — — ... | 0,00046 | | | |
| 0,001 m Opl. i 0,01 n NaOH | 0,00071 | 0,00060 | | |
| — — — — | 0,00072 | | | |
| — — — — | 0,00065 | | | |
| — — — — | 0,00044 | | | |
| — — — — | 0,00048 | | | |

Dette Forhold, at Hexakomplekset i Modsætning til de øvrige Komplekser ikke spaltes væsentlig hurtigere i alkalisk Opløsning end i sur Opløsning, er en smuk Bekræftelse paa Teorien om, at Hydroxyllioner virker fremskyndende paa Spaltningen ved at fremme Dannelsen af basiske Hydroxoforbindelser i Opløsningen (Side 13 og 19); thi Hexarhodanokromiatkomplekset er det eneste af Komplekserne, af hvilket der ikke kan afledes basiske Hydroxoforbindelser. Der findes jo ingen Vandmolekyler i Komplekset, som kan ombyttes eller rettere omdannes til Hydroxyl. Da Kromets Koordinationstal er 6, er der ikke Plads omkring Kromatomet til en eneste Hydroxyl-gruppe foruden de 6 Rhodanradikaler.

Forhold overfor Æter. Medens Hexarhodanokromiatforbindelserne i vandig og alkoholisk Opløsning viser en ret stor Holdbarhed, spaltes de i æterisk Opløsning saa hurtigt, at det er vanskeligt at bestemme Reaktionshastigheden.

Forsøgene over Sønderdelingen i æterisk Opløsning vanskeliggøres ved et ganske mærkeligt Fænomen, som optræder, naar man udryster en stærkt sur Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat med Æter. Der danner sig da tre Lag. Underst en vandig Opløsning, øverst en fortyndet æterisk Opløsning og i Midten et lille, stærkt farvet Lag, som bestaar af en koncentreret Opløsning af Hexarhodanokromiatsyren i Æter. Naar man arbejder ved lav Temperatur og skynder sig, kan man faa skilt næsten alt Krom ud i Midterlaget.

Til Karakterisering af Forholdene kan tjene følgende Forsøg:

0,6 g K_3CrRh_6 , $4H_2O$ opløstes i 10 cm^3 1 n Saltsyre, afkøledes til 0° og rystedes med 10 cm^3 Æter. Derved dannedes tre Lag. Et næsten ufarvet Æterlag, et vandigt Lag med tydelig om end svag rød Farve og endelig et uigennemsigtigt, rødt, æterisk Midterlag, som indeholdt næsten alt Kromet og vejede 2 g.

For at der skal dannes et Midterlag, maa den vandige Opløsning besidde en vis Surhedsgrad, der er desto højere, jo mindre Hexarhodanokromiat der er tilstede.

Med 0,3 g K_3CrRh_6 , $4H_2O$ i 10 cm³ Saltsyre og 10 cm³ Æter faar man intet Midterlag ved Anvendelse af 0,5 n Saltsyre, mén allerede med 1 n Saltsyre er Midterlaget saa stort, at ca. ³/₄ af Kromet findes deri.

Med 0,13 g K_3CrRh_6 , $4H_2O$ i 10 cm³ 1,5 n Svovlsyre og 10 cm³ Æter faas intet Midterlag, men med 0,4 g K_3CrRh_6 , $4H_2O$ i 10 cm³ 1,5 n Svovlsyre og 10 cm³ Æter faas allerede et betydeligt Midterlag (som forsvinder i Løbet af 5 Minutter ved Rystning).

En lignende Dannelse af 3 Lag som den her iagttagne finder som bekendt Sted ved Rystning af Fosforwolframsyre eller Silikowolframsyre i vandig Opløsning med Æter.

Faseloven udsiger, at naar et Stof ved Rystning med Æter og Vand danner tre Lag, saa er de tre Lags indre Sammensætning uafhængig af Blandingsforholdet mellem de tre Komponenter, altsaa af om vi ryster med meget eller lidt Æter og Vand; thi et System med 3 Komponenter og 3 Faser har ved en bestemt Temperatur og et bestemt Tryk konstante Faser. Der er imidlertid to Aarsager, som bevirker, at vi i de foran beskrevne Forsøg maa vente mere komplicerede Forhold. For det første indeholder det vandige Lag foruden Hexarhodanokromiatsyre og Æter ogsaa andre Stoffer (Saltsyre, Svovlsyre, Kaliumsalte). Systemet nærmer sig derfor kun til at forholde sig som et System med 3 Komponenter, og de fremmede Stoffer i Vandet vil bevirke, at navnlig det vandige Lags Sammensætning vil variere; men de vil næppe bevirke, at Sammensætningen af de øvrige Lag vil svinge stærkt. For det andet sønderdeles Hexarhodanokromiatsyren hurtig i æterisk Opløsning, og derfor vil man i hvert Fald kun i allerførste Øjeblik kunne prøve Rigtigheden af Faselovens Udsagn.

Der kan vel næppe være Tvivl om, at vi ved Dannelsen af de tre Lag har med et Fænomen at gøre, som staar i Forbindelse med Evnen hos de komplekse Kromirhodanider til at danne Forbindelser med Æter.

Holdbarheden i de æteriske Lag. Hexarhodanokromiatsyren bliver ikke mindre bestandig i vandig Opløsning, selv om Opløsningen mættes med Æter. Det fandtes saaledes, at en Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat i 1 n Saltsyre, der var mættet med Æter, ikke sønderdeltes væsentlig hurtigere end uden Æteren. Derimod maa den komplekse Syre være meget ubestandig i de æteriske Lag; thi Midterlaget forsvinder altid i Løbet af faa Minutter ved Rystning ved almindelig Temperatur, hvilket kun kan forklares ved Hexarhodanokromiatsyrens Sønderdeling.

Følgende Forsøg viser mere direkte Hexarhodanokromiatsyrens Ubestandighed i æterisk Opløsning:

0,6 g K_3CrRh_6 , $4H_2O$ rystedes i spredt Dagslys med 2 cm³ 4 n Svovlsyre og 50 cm³ Æter. Derved dannedes 3 Lag. Det vandige Lag var farveløst, og Midterlaget forsvandt hurtig. Efter 10 Minutters Forløb var 1,3 Rhodangrupper pr. Kromatom fraspaltet og fandtes i Æterlaget; og næste Dag var 1,8 Rhodangrupper fraspaltet (kolorimetrisk Bestemmelser).

0,6 g K_3CrRh_6 , $4H_2O$, opløst i 2 cm³ 4 n Svovlsyre og 25 cm³ Æter i spredt Dagslys, gav følgende Fraspaltnings-hastighed:

| | | | | | |
|--------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Tid i Minutter..... | 1 | 5 | 10 | 15 | 120 |
| Rh fraspaltet pr. Cr.... | 0,5 | 1,5 | 1,8 | 1,8 | 2,2 |

I disse Forsøg har Fraspaltningen kunnet foregaa baade i det fortyndede og i det koncentrerede Æterlag, men Kromet har dog den meste Tid været i det fortyndede Lag. Jeg vil derfor anføre et utvetydigt Forsøg til Paavisning af Ubestandigheden i det stærkt farvede, koncentrerede Lag:

0,6 g K_3CrRh_6 , $4H_2O$ opløstes i 4 cm^3 1 n Svovlsyre, og dertil sattes Æter draabevis, indtil det vandige Lag var blevet farveløst. Der var da endnu ikke dannet andet Æterlag end det koncentrerede, stærkt farvede; men desuagtet var efter nogle Minutters Forløb 1,8 Rhodangruppe fraspaltet.

Dette Forsøg viser, at det er ganske haabløst at tænke paa at fremstille Hexarhodanokromiatsyren ved at fraskille og indtørre Midterlaget. Rimeligvis er Komplexet i det stærkt farvede Midterlag mere ubestandigt end i det øverste, svagt farvede Æterlag.

Fordelingskoefficient. Jeg har søgt at bestemme Hexarhodanokromiatkomplexets Fordelingskoefficient mellem Æter og Vand ved at arbejde meget hurtig. Fordelingen maa i meget høj Grad afhænge af Brintionkoncentrationen i den vandige Opløsning. I Æteren findes nemlig den udissoциerede Syre, medens Syren i Vandet er dissoциeret i sine Ioner. Ifølge Massevirkningsloven maa derfor (ved fuldstændig Dissociation i den vandige Opløsning) gælde:

$$\frac{a}{b} \cdot \frac{1}{C_H^3} = K.$$

Her er a den molære Koncentration af Hexarhodanokomplexet i Æter og b den tilsvarende Koncentration i Vandet.

Ved Udrystning af en 0,05 molær Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat i Saltsyre af forskellige Styrker med lige Rumfang Æter fandtes for Forholdet a/b følgende Resultater:

| | a/b | Tid, forløben inden Lagenes Adskillelse |
|-------------------|---------|---|
| 0,1 n HCl | < 0,001 | 2 Min. |
| 0,5 n HCl | 0,04 | 1 — |
| 1,0 n HCl | 1,00 | 3 — |

I det sidste Forsøg med 0,1 n Saltsyre var der udskilt et Midterlag. Værdien a/b bestemtes af Kromets Koncentration i øverste Æterlag og underste vandige Lag.

Disse Forsøg viser i Overensstemmelse med de teoretiske Overvejelser, at Surhedsgraden har en ganske kolossal Indflydelse paa Fordelingen. En kvantitativ Overensstemmelse med den teoretiske Formel tør ikke forventes. Dels maa Forsøgene være forvanskede paa Grund af Hexarhodanokromiatsyrens Ubestandighed i Æter, og dels er der ikke i Formlen taget Hensyn til den ufuldstændige Dissociation. Fordelingskoefficienten ligger antagelig i Nærheden af 0,3.

Karakterisering og Paavisning i Form af uopløselige Salte. Hexarhodanokromiationen danner med flere Metaller uopløselige Salte. ROESLER omtaler,

at Sølvnitrat, Merkuriklorid, Merkuronitrat og Blyacetat giver Bundfald i en Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat. Men disse Bundfald er alle amorfe og lidet karakteristiske og egner sig ikke til Analyse af Blandinger af Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiater. Derimod har jeg i Pyridin- og Kinolinsaltene fundet nogle karakteristiske uopløselige Salte, der er udmærket egnede til dette Formaal.

Pyridinhexarhodanokromiat. $(C_5H_6N)_3CrRh_6, H_2O$. Naar man til en frisk Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat sætter et Overskud af Pyridinklorid, udfældes et smukt rødviolet Salt i Form af ganske smaa, flade Naale. Og naar man sørger for, at Opløsningen er f. Ex. 0,01 n saltsur, foregaar Udfældningen saa fuldstændig, at Opløsningen bliver farveløs.

De følgende Angivelser giver et Overblik over dette Salts Opløselighed:

- 10 cm³ 0,001 m K_3CrRh_6 (svagt saltsur) bliver uklar med 0,7 cm³ 1 n $C_5H_6N \cdot Cl$,
 men ikke med 0,6 — —
- 10 cm³ 0,0006 m K_3CrRh_6 (svagt saltsur) bliver uklar med 1,1 cm³ 1 n $C_5H_6N \cdot Cl$,
 men ikke med 1,0 — —
- 10 cm³ 0,0001 m K_3CrRh_6 (svagt saltsur) bliver ikke uklar med 2,0 cm³ 1 n $C_5H_6N \cdot Cl$.

Naar man regner med fuldstændig elektrolytisk Dissociation, faar Opløselighedsproduktet efter de to første Bestemmelser Værdierne $0,23 \cdot 10^{-6}$ og $0,5 \cdot 10^{-6}$, som ikke stemmer godt overens. Det maa imidlertid erindres, at Opløselighedsproduktet for et kvarternært Salt voxer med 4. Potens af Koncentrationen og derfor kan blive meget unøjagtig bestemt ved Forsøgene.

Ved Tilsætning af faa Draaber Vand forsvandt de fremkomne Uklarheder strax igen. Saltet viser altsaa ikke Overmætningsfænomener med Hensyn til den i disse Forsøg udfædede Fase. Men denne Fase er vistnok en instabil, lettere opløselig Form af Saltet. I hvert Fald er senere fundet, at ved Vaskning af det udfædede krystallinske Pyridinsalt med en svagt svovlsur, 0,1 normal Pyridinsaltopløsning indeholder Vaskevandet saa lidt Rhodan, at det svarer til en 0,00006 molær Opløsning af Hexarhodanokomplekset, hvilket er ca. 10 Gange mindre, end man skulde vente efter ovenstaaende Forsøg Nr. 2.

Analyse. Et Præparat, der var fældet af Kaliumhexarhodanokromiat med Pyridinklorid og derpaa vasket med Vand og lufttørret et Døgn, analyseredes med følgende Resultat:

| | Ber. $(C_5H_6N)_3CrRh_6, H_2O$ | Fundet |
|---------------------|--------------------------------|----------|
| Rh | 52,9 0/0 | 53,0 0/0 |
| C_5H_5N | 36,0 - | 36,7 - |

0,3200 g brugte 29,04 cm³ 0,1 n Sølvnitrat, og 0,4306 g gav ved Kogning med Natriumhydroxyd et pyridinholdigt Destillat, som brugte 20,0 cm³ 0,1 n Saltsyre ved Titring med Methylorange som Indikator til den Farvetone, som Pyridinklorid ved en lignende Koncentration giver Indikatoren i en Standardprøve. Pyridinbestemmelsen passer ikke godt; men den benyttede Titring af Pyridinet kan heller ikke ventes at give nogen stor Nøjagtighed.

Kinolinhexarhodanokromiat. $(C_9H_8N)_3CrRh_6, H_2O$. Dette Salt er langt tungere opløseligt end Pyridinforbindelsen. Det fældes derfor i endnu langt mindre Krystaller, hvis man ikke fælder langsomt og med meget fortyndede Opløsninger. Men iøvrigt ligner Krystallerne af de to Salte hinanden. Det er lidt mere blaaligt end Pyridinsaltet.

Til Bestemmelse af Saltets Uopløselighed anstilledes nogle Forsøg over, hvor meget Kinolinklorid man maatte sætte til meget fortyndede, svagt saltsure Opløsninger af Kaliumhexarhodanokromiat for at frembringe en Uklarhed.

| | | | | | | |
|---------------------|-----------|-------------|----------|---------------------|-----|---------------|
| 100 cm ³ | 0,0001 m | K_3CrRh_6 | fordrede | 0,2 cm ³ | 1 n | Kinolinsulfat |
| — | 0,00005 m | — | — | 0,3 | — | — |
| — | 0,00002 m | — | — | 0,6 | — | — |
| — | 0,00001 m | — | — | 0,7 | — | — |

Heraf ses, at man i en Kinolinsaltopløsning har et meget fintmærkende Reagens til Paavisning af Hexarhodanokromiationen.

Opløselighedsprodukterne, som kan beregnes af disse Forsøg, varierer meget stærkt, idet de er:

$$0,8 \cdot 10^{-12},$$

$$1,3 \cdot 10^{-12},$$

$$4,3 \cdot 10^{-12},$$

$$3,4 \cdot 10^{-12},$$

Som Gennemsnitsværdi kan man regne med $2 \cdot 10^{-12}$.

Analyse. Kinolinsaltet indeholder et Molekyle Vand, som det let afgiver over Kalciumklorid.

Et finkrystallinsk, lufttørret Præparat gav følgende Analyseresultater:

| | Ber. $(C_9H_8N)_3CrRh_6, H_2O$ | Fundet |
|------------------|--------------------------------|---------|
| Cr | 6,45 % | 6,41 % |
| Rh | 43,05 - | 43,16 - |
| H_2O | 2,20 - | 2,27 - |

0,9976 g tabte over Kalciumklorid i Løbet af en Dag 0,0214 g og i Løbet af 24 Dage ialt 0,0226 g. Ved Henstand i Værelset i et Kvartertid optoges igen 0,0017 g, men derefter optoges ikke mere i 6 Timer. Nu afvejedes en Prøve paa 0,2312 g, og hertil brugtes 17,61 cm³ 0,1 n Sølvnitrat (Rhodanbestemmelse) og 17,44 cm³ 0,05 n Thiosulfat (Krombestemmelse).

Den analytiske Anvendelse af Kinolin- og Pyridinsaltene til Paavisning og Bestemmelse af Hexarhodanokromiatkomplekset vil senere blive nærmere omtalt.

Ogsaa med Alkaloider som Kinin og Stryknin danner Hexarhodanokromiationen uopløselige Salte, men disse fældes amorft og lidet karakteristisk.

5. Pentarhodanoaquokromiater.

Pentarhodanokromiatkomplekset var det mig længe umuligt at isolere, uagtet det snart blev klart, at der i koncentrerede Kromirhodanidopløsninger ved Opvarmning dannes betydelige Mængder deraf. Men efter en Del forgæves Anstrængelser lykkedes det endelig at isolere dette Komplex ved at benytte, at Kinolin dermed danner et smukt krystalliserende, tungt opløseligt Salt. En Analyse af Kinolinsaltet viste, at det indeholdt et Molekyle Konstitutionsvand og altsaa var et Pentarhodanoaquokromiat.

Fremstilling af Kinolinpentarhodanoaquokromiat. En 0,5 molær Opløsning af Kaliumhexarhodanokromiat, som desuden var 1,5 molær m. H. t. Kaliumrhodanid ($0,5 \text{ m } K_3CrRh_6 + 1,5 \text{ m } KRh$), ophededes i to Dage til 50° . Herved indstillede der sig en kemisk Ligevægt mellem de tilstedeværende Rhodanokromiater. Efter Afkøling fældedes Opløsningen med Kinolinsulfat, hvorved fremkom et Bundfald, som under Mikroskopet viste sig at bestaa af to Slags Krystaller, en hel Del smaa, der kunde minde om Kinolinhexarhodanokromiat, blandede med nogle større, smukt uddannede, kompakte Krystaller. Ved Analyse viste Bundfaldet sig at indeholde 5,45 Rhodangrupper pr. Kromatom. Da det i Følge andre Undersøgelser var bekendt, at Tetrarhodanokromiater ikke fældes af Kinolinsalte ved de anvendte Koncentrationer, kunde Bundfaldet med god Grund antages for at bestaa af Kinolinsaltene af Pentarhodano- og Hexarhodanokromiaterne, og følgelig maatte det indeholde 0,45 Dele af sit Krom som Hexa- og 0,55 Dele af sit Krom som Penta-Forbindelse. Ialt skulde herefter 39 % af det i Opløsningen tilstedeværende Krom være udfældet som Pentarhodanokromiat og 32 % som Hexarhodanokromiat.

Paa Grundlag af dette Forsøg konstrueredes følgende Fremstillingsmaade for Kinolinpentarhodanokromiatet, ved hvilken jeg gik ud fra, at dette Salt først fældedes bagefter det yderst tungtopløselige Hexarhodanokromiat.

2,95 g Kaliumhexarhodanokromiat og 1,45 g Kaliumrhodanid opløstes i Vand til 10 cm^3 ($0,5 \text{ m } K_3CrRh_6 + 1,5 \text{ m } KRh$) og opvarmedes i to Dage til 50° . Efter Afkøling fortyndedes med 150 cm^3 Vand og 10 cm^3 fortyndet Svovlsyre (ca. 4 n) og fældedes med $5,5 \text{ cm}^3$ 1 normal Kinolinsulfat. Af denne Mængde Kinolinsulfat kunde al det tilstedeværende Hexarhodanokromiat og desuden lidt Pentarhodanokromiat udfældes. Efter det foregaaende Forsøg skulde nemlig det tilstedeværende Hexarhodanokromiat svare til $4,8 \text{ cm}^3$. Under Mikroskopet viste det først udfældede Salt sig at være den kendte Hexaforbindelse i ren Tilstand, medens det mod Slutningen fældede var mere storkrystallinsk og mere blaaligt. Efter at det udskilte var frafiltreret, fældedes paa ny med 10 cm^3 1 normal Kinolinsulfat. Fældningen foretoges ved langsom Tildrypning under Omrøring, og derved vandtes et blaaviolet, smukt Krystalsand, som under Mikroskopet viste sig at være ganske homogent og at bestaa af smaa, veludviklede, skarptkantede Krystalkorn. Efter at være vasket frit for Rhodanion lufttørredes Bundfaldet. Udbyttet var i lufttørret Tilstand 0,98 Gram. Hvis alle 39 % Pentarhodanokromiat i Blandingen var blevet udvundet, skulde der have været 1,21 Gram.

Ved Analyse viste det paa denne Maade fremstillede Salt sig at besidde Formlen $(C_9H_8N)_2CrRh_5, 2H_2O$. Af de to Vandmolekyler bortgik det ene ved Tørring over Kalciumklorid, medens det andet end ikke bortgik ved Tørring over Svovlsyre. Stoffet maa derfor opfattes som Kinolinsaltet af en Pentarhodanoaquokromiation, der krystalliserer med et Molekyle Krystalvand. At Pentarhodanokromiationen indeholder netop et Molekyle Konstitutionsvand er i Overensstemmelse med, at Kromatomets Koordinationstal er 6.

| | Beregnet efter | Fundet | |
|----------|----------------------------|----------|----------|
| | $(C_9H_8N)_2CrRh_5, 2H_2O$ | I | II |
| Cr | 8,15 0/0 | 8,12 0/0 | |
| Rh | 45,44 - | 45,24 - | |
| 1 H_2O | 2,82 - | 2,02 - | 2,95 0/0 |

- I. 0,2028 g tabte ved Tørring over Kalciumklorid i 3 Dage 0,0041 g; ved derpaa følgende Tørring over koncentreret Svovlsyre i Vakuum en Dag tabtes intet. Efter Dekomposition med Ammoniak brugtes 15,82 cm³ 0,1 n Sølvnitrat og 18,98 cm³ 0,05 n Thiosulfat.
- II. 0,4650 g tabte i Løbet af to Dage over Kalciumklorid 0,0137 g. Ved Henstand i Værelseluft viste det afvandede Salt sig meget hygroskopisk og tiltog hurtigt i Vægt.

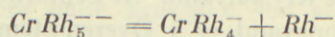
Det første Præparat af Kinolinpentarhodanoaquokromiat, som jeg havde i Hænde, var iøvrigt fremstillet ad anden Vej. Som Led i en Række Bestræbelser for at vinde et Tetrarhodanokromiat var der af Hexaquokromisulfat, Kinolinsulfat og Baryumrhodanid fremstillet en Opløsning med Bruttosammensætningen $(C_9H_8N)CrRh_4$; denne Opløsning indtørredes i Vakuum over Kalciumklorid. Derved udskiltes i den sirupagtige Indtørningsrest et krystallinsk Bundfald, som indeholdt mere end 4 Rhodangrupper pr. Kromatom. Det var vanskeligt at skille fra Moderluden og blev oprindeligt ikke undersøgt nøjere. Men efter at have vundet Kendskab til Kinolinpentarhodanokromiatets kvalitative Egenskaber var det let at konstatere, at Stoffet hovedsagelig bestod af denne Forbindelse.

Der blev samtidig anstillet et Forsøg med Pyridin istedenfor Kinolin. Ogsaa det herved vundne krystallinske Bundfald viste sig ikke at være en Tetraforbindelse, idet det indeholdt 5,05 Rhodangrupper pr. Kromatom. Det har været Pyridinpentarhodanoaquokromiat i uren Tilstand.

Kinolinsaltets Opløselighed i Vand. For at faa en Forestilling om Saltets Opløselighed rystedes det med Vand, med 0,1 normal Saltsyre og med en svag Kinolinsulfatopløsning, og i de derved vundne Opløsninger bestemtes den ringe Mængde opløst Salt ved kolorimetrisk Rhodanbestemmelser.

10 cm³ Vand, der i en halv Snes Minutter var rystet med 0,06 Gram Kinolinpentarhodanoaquokromiat, var 0,00006 molær m. H. t. ionogent Rhodan og 0,004 molær m. H. t. ionogent + kompleks Rhodan. 10 cm³ 0,1 normal Saltsyre behandlet paa samme Maade var 0,0002 molær m. H. t. ionogent Rhodan og 0,004 molær m. H. t.

ionogent + kompleks Rhodan. Og en Opløsning, der var 0,25 normal svovlsur og 0,004 normal Kinolinsulfat ($0,25 \text{ n } \frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 + 0,004 \text{ n } \frac{1}{2} (\text{C}_9 \text{H}_8 \text{N})_2 \text{SO}_4$), blev ved lignende Behandling 0,00007 molær m. H. t. ionogent Rhodan og 0,0012 molær m. H. t. ionogent + kompleks Rhodan. Hvis vi antager, at de fri Rhodanioner stammer fra en Spaltning efter Processen,



kan man af disse Angivelser beregne følgende molære Koncentrationer:

| | $\text{C}_9 \text{H}_8 \text{N}^+$ | CrRh_4^- | CrRh_5^- | L |
|---|------------------------------------|-------------------|-------------------|---------------------|
| I Vand | 0,0016 | 0,00006 | 0,00074 | $1,9 \cdot 10^{-9}$ |
| I 0,1 n HCl | 0,0016 | 0,0002 | 0,0006 | $1,5 \cdot 10^{-9}$ |
| I 0,25 n $\frac{1}{2} \text{H}_2 \text{SO}_4 + 0,004 \text{ n } \frac{1}{2} (\text{C}_9 \text{H}_8 \text{N})_2 \text{SO}_4$ | 0,004 | 0,00007 | 0,00017 | $2,7 \cdot 10^{-9}$ |

De Værdier, som af disse Forsøg beregnes for Opløselighedsproduktet,

$$L = \text{C}_{\text{C}_9 \text{H}_8 \text{N}^+}^2 \text{C}_{\text{CrRh}_5^-},$$

staar opført i sidste Kolonne. Disse Værdier varierer ganske vist betydelig, men viser dog, at Opløselighedsproduktet er:

$$L = \text{ca. } 2 \cdot 10^{-9}.$$

Alle de tre Opløsninger er i 5 cm tykt Lag tydelig farvede og fældes af Kinolinsulfat. Derimod gaar der i en 0,02 normal Opløsning af Kinolinsulfat, som er 0,25 normal svovlsur, saa lidt i Opløsning, at der ikke kan ses Farve selv i tykke Lag, og Opløsningen fældes ikke af 1 normal Kinolinsulfat.

I Vinaand er Kinolinsaltet lettere opløseligt. Derimod er det uopløseligt i Æter. Ved Opvarmning med Ammoniakvand spaltes det ret hurtigt under Udskillelse af Kromihydroxyd.

Fremstilling af en Opløsning af Pentarhodanoaquokromiationen. For at lære Pentarhodanoaquokromiationens Egenskaber nærmere at kende gjaldt det nu om at fremstille en Opløsning af den ved Hjælp af Kinolinsaltet. Paa Grund af at Kinolin er en svag Base og opløselig i Æter, søgte jeg først at opløse Kinolinsaltet ved at ryste det med fortyndet Natriumhydroxyd og Æter. Derved gik det ogsaa i Opløsning; men i Opløsningen var der dannet en betydelig Mængde fri Rhodanion, inden man kunde naa at faa standset Pentaforbindelsens Sønderdeling ved Overmætning med Syre.

For at undgaa at gøre Opløsningen alkalisk prøvedes det istedetfor Natriumhydroxyd at anvende syrebindende Stoffer, som ikke trykker Brintionkoncentrationen saa langt ned.

0,062 g Kinolinsalt rystedes med 1 cm³ 0,2 molær surt Natriumkarbonat, og Blandingen blev tre Gange udtrukket med 10 cm³ Æter. Derved vandtes en klar, rød Vædske, hvis kolorimetrisk bestemte Rhodanionkoncentration viste, at 2 % af Rhodanet var blevet ioniseret. Selv Bikarbonatopløsning virker altsaa dekomponerende, og da Arbejde i Mørke og med kulsyre-mættet Bikarbonatopløsning ikke forbedrede

Resultatet, blev Anvendelsen deraf opgivet. Derimod naaedes Formaalet ved at benytte en Blanding af Natriumacetat og Eddikesyre som syrebindende Middel.

0,124 Gram Kinolinsalt (tørret over Kalciumklorid) rystedes i en Skilletragt ved ganske svagt kunstigt Lys med 6 cm³ Acetatblanding (20 cm³ 0,1 n Eddikesyre + 80 cm³ 0,1 n Natriumacetat) og 50 cm³ Æter. Derved opløstes det paa enkelte Fnug nær. Opløsningen vaskedes derpaa med 50 cm³ Æter, der tilsattes 0,8 cm³ 0,1 normal Saltsyre og fortyndedes op til 20 cm³ med Vand. Hele Behandlingen udførtes paa 10 Minutter. Den kolorimetrisk Bestemmelse af Rhodanionkoncentrationen i denne Opløsning viste, at denne var yderst lille. Højest 0,12 % af hele Rhodanmængden kunde være ioniseret, hvilket svarer til, at højest 0,6 % af Pentarhodanokromiatet kunde være blevet sønderdelt.

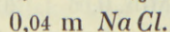
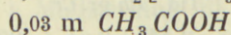
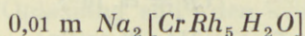
Pentarhodanoaquokromiationens Egenskaber i Opløsning. En vandig Pentarhodanokromiatopløsning er rødviolet, og dens Farve minder meget om en Hexarhodanokromiatopløsnings. Opløst i Æter besidder den fri Syre en mere grønlig violet Farve, navnlig i fortyndede Opløsninger. Og ved Henstand bliver den æteriske Opløsning snart rent grøn, svarende til at Syren i dette Opløsningsmiddel hurtig spaltes til Tetrarhodanokromiatsyre.

En svagt sur 0,01 molær Opløsning af Natriumpentarhodanoaquokromiat fældes ikke af 1 normal Pyridinklorid. Derimod fældes den krystallinsk af Kinolinsalte. Ved hurtig Fældning uden Gnidning med en Spatel faas dog først Olieadraaber, der imidlertid snart krystalliserer. Opløsningen giver amorfe, fnuggede Bundfald med selv svage Opløsninger af Kinin-, Cinkonin-, Kinidin- og Strykninsalte. Sølvnitrat fælder strax et amorft Sølv salt, der er hvidt med rødligt Skær, og som strax omformes, naar det overhældes med fortyndet Ammoniakvand, i Modsætning til Sølvhexarhodanokromiat, der i Følge ROESLER ikke paavirkes af Ammoniakvand.

Pentarhodanoaquokromiationens Bestandighed i Opløsning. Med den vundne Opløsning anstilledes en Række Forsøg over Pentarhodanoaquokromiationens Bestandighed.

De Opløsninger, hvis Sønderdeling undersøgtes, var følgende:

1) Den direkte fremstillede Opløsning, hvis Sammensætning var:

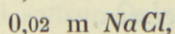
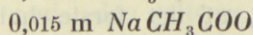
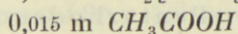
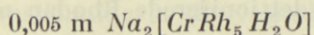


Brintionkoncentrationen i denne Opløsning, som er 0,03 molær eddikesur, kan regnes at være:

$$C_H = \sqrt{C \cdot K} = \sqrt{0,03 \cdot 0,18 \cdot 10^{-4}} = 0,73 \cdot 10^{-3},$$

idet $K =$ Eddikesyrens Dissociationskonstant $= 0,18 \cdot 10^{-4}$.

2) En Opløsning:

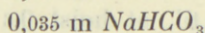
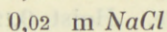
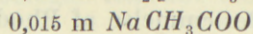
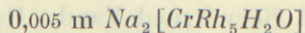


som vandtes ved Tilsætning af 0,6 cm³ 0,1 molær Natriumacetat og 1,4 cm³ Vand til 2 cm³ af 1).

Brintionkoncentrationen i denne Opløsning maa omtrent være lig Eddikesyrens Dissociationskonstant:

$$C_H = 0,18 \cdot 10^{-4}.$$

3) En Opløsning, der var:



Den vandtes ved Tilsætning af 1 cm³ 0,2 molær surt Natriumkarbonat og 1 cm³ Vand til 2 cm³ af 1).

Brintionkoncentrationen i denne Opløsning kan ikke nøjagtig angives, da den afhænger af, hvormeget fri Kulsyre der er i Opløsningen. I en Opløsning af surt Natriumkarbonat er Brintionkoncentrationen ca. $4 \cdot 10^{-9}$. Paa Grund af Kulsyren, der er frigjort ved Karbonatilsætningen, er den antagelig lidt større i den foreliggende Opløsning:

$$C_H = \text{ca. } 10^{-8}.$$

4) En Opløsning, der vandtes ved Tilsætning af 1 cm³ af 1) til 10 cm³ Ferrinitratopløsning, der var ca. 0,1 n salpetersur:

$$C_H = \text{ca. } 10^{-1}.$$

5) En æterisk Opløsning, som vandtes ved at ryste 1 cm³ af 1) med 1 cm³ 1 normal Svovlsyre og 5 cm³ Æter. Derved maa ca. 90% Pentarhodanoaquokromiat være gaaet over i Æteren (se Side 36).

Resultaterne af Undersøgelserne over disse Opløsningers Bestandighed er samlede i Tabel 9.

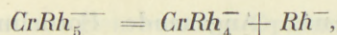
TABEL 9.

Fraspaltning af Rhodanion fra Pentarhodanoaquokromiat ved 16°—18°.

| Opløsning 1 i Mørke $C_H = 0,73 \cdot 10^{-3}$ | Opløsning 2 i Mørke $C_H = 0,18 \cdot 10^{-4}$ | Opløsning 3 i Mørke $C_H = \text{ca. } 10^{-8}$ | Opløsning 4 i spredt Dagslys $C_H = \text{ca. } 10^{-4}$ | Opløsning 5 i Mørke æterisk |
|--|--|---|--|-----------------------------------|
| Tid Rh pr. Cr | Tid Rh pr. Cr | Tid Rh pr. Cr | Tid Rh pr. Cr | Tid Rh pr. Cr |
| strax < 0,006 | 2 Timer 0,04 | 2 Min. 0,06 | 20 Min. 0,05 | 7 Min. 0,3 |
| 2 Timer 0,02 | 2 Døgn 0,48 | 10 — 0,9 | 1 Time 0,1 | 20 — 0,8 |
| 6 — 0,05 | 4 — 1,0 | 16 — 1,0 | 2 — 0,2 | 1 Time 0,9 |
| 4 Døgn 0,48 | | 30 — 1,4 | 5 — 0,5 | 4 — 1,2 |
| 7 — 0,7 | | | | |
| 17 — 1,6 | | | | |

Alle Bestemmelserne af det ioniserede Rhodan udførtes kolorimetrisk.

Hastighedskonstanter for Pentarhodanoaquokromiationens Sønderdeling. Hvis man antager, at det første halve Ækvivalent Rhodan, som ioniseres, udelukkende stammer fra Processen,



kan man paa lignende Maade, som det S. 24 blev gjort for Hexarhodanokromiationens Vedkommende, beregne Hastighedskonstanter for Pentarhodanoaquokromiationens Sønderdeling. Tabel 10 giver de derved vundne Tal.

TABEL 10.

Hastighedskonstanter for Pentarhodanoaquokromiationens Sønderdeling ved 16°—18°.

| Opløsning Nr..... | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|----------------------|----------------------|---------------|
| CH..... | 0,73 · 10 ⁻³ | 0,18 · 10 ⁻⁴ | ca. 10 ⁻⁸ | ca. 10 ⁻¹ | Æteropløsning |
| Belysning..... | Mørke | Mørke | Mørke | Spredt Dagslys | Mørke |
| Hastighedskonstanter . | 0,00017 | 0,00034 | 0,006 | 0,0026 | 0,005 |
| | 0,00014 | 0,00023 | 0,020 | 0,0018 | |
| | 0,00011 | | 0,014 | 0,0019 | |
| | | | 0,011 | | |
| Afrundet Middelværdi | 0,00014 | 0,0003 | 0,013 | 0,002 | 0,005 |

Kun ved Beregningen af Processen i Bikarbonatopløsningen er benyttet en anden Antagelse. I denne alkalisk reagerende Opløsning er Processen sikkert ikke standset ved Tetrarhodanokromiat, men man maa snarere regne med, at alt Rhodanet i det spaltede Pentarhodanokromiat er blevet ioniseret. Under denne Antagelse bliver Spaltningsgraden 5 Gange mindre end de i Tabel 9 anførte Tal. De i Tabel 10 for Opløsning 3 beregnede Konstanter er beregnede ud af denne Antagelse, og der er beregnet Konstanter ogsaa af de Bestemmelser, hvor mere end 0,5 Rhodanradikaler er fraspaltet pr. Kromatom.

Det fremgaar af Forsøgene, at Pentarhodanoaquokromiationen i sure Opløsninger i Mørke er ret bestandig. Naar Opløsningens Brintionkoncentration er ca. 0,001, varer det i Mørke fire Dage, inden Halvdelen er spaltet. Men naar Brintionkoncentrationen bliver lavere, gaar Spaltningen hurtigere, og naar Vædsken faar alkalisk Reaktion meget hurtigere.

Hvis det spaltede Pentarhodanokromiat i Virkeligheden ikke strax mister alle sine 5 Rhodanradikaler i Bikarbonatopløsningen, er Konstantens virkelige Værdi i denne Opløsning større end Tabellens, men allerede Tabellens Værdier er ca. 100 Gange større i denne svagt alkaliske Opløsning end i den svagt sure Opløsning; dette viser, at Pentarhodanokromiationen i Modsætning til Hexarhodanokromiationen er langt mindre bestandig i alkalisk Vædske end i sur Vædske.

Spredt Dagslys gør i sure Opløsninger Spaltningen over 10 Gange hurtigere end i Mørke. Og endelig maa bemærkes, at Pentarhodanoaquokromiatsyren i Æter er langt ubestandigere end i Vand.

Af Tabel 7 Side 23 over Rhodanets Fraspaltning fra Hexarhodanokromiationen kan ogsaa uddrages Slutninger om Pentarhodanokromiationens Bestandighed. Naar man saaledes sammenligner Fraspaltningen, der i Mørke er fundet for de to Opløsninger i Vand, med Fraspaltningen i 0,1 n Saltsyre, ses, at det 2. Ækvivalent Rhodan fraspaltes lidt hurtigere i Vand end i den saltsure Opløsning. Heraf kan man slutte, at Pentarhodanokromiationen i saltsur Opløsning er lidt mere holdbar end i Vand.

Fordelingskoefficient. Angaaende Fordelingen af Pentarhodanoaquokromiat mellem Vand og Æter er der kun udført kvalitative Forsøg; men disse viser dog, at Fordelingskoefficienten K maa ligge i Nærheden af 4. Fordelingskoefficienten er defineret ved:

$$K = \frac{a}{b \cdot C_H^2},$$

hvor a er Kromiatets molære Koncentration i Æteren og b i Vandet. Tabel 11 oplyser om, hvorledes Fordelingen mellem Æter og Vand varierer med den vandige Opløsnings Brintionkoncentration, for saa vidt som man kan bedømme det efter Lagenes Farve.

TABEL 11.

Pentarhodanoaquokromiatets Fordeling mellem Æter og Vand, bedømt ved Hjælp af Lagenes Farve.

| Vandets Syreindhold | Vandets Brintionkoncentration | Æterlagets Farve |
|------------------------|----------------------------------|---|
| 0,05 n HCl | 0,05 | ufarvet |
| 0,1 n HCl | 0,09 | næsten ufarvet |
| 0,5 n H_2SO_4 | 0,26 | blaa violet, en Del svagere farvet end Vandlaget |
| 1,0 n H_2SO_4 | 0,5 | Æterlag og Vandlag lige stærkt farvede |
| 2,0 n H_2SO_4 | 0,9 | blaa violet, betydelig stærkere farvet end Vandlaget. |

6. Tetrarhodanodiaquokromiater.

Vi har nu tilbage at omtale de Forbindelser, der indeholder fire kompleks bundne Rhodangrupper ved hvert Kromatom. Det er ikke lykkedes at fremstille nogen veldefineret fast Forbindelse af denne Art, men vel at vinde Opløsninger, der indeholder deres Krom og Rhodan i Form af en saadan Tetraforbindelse.

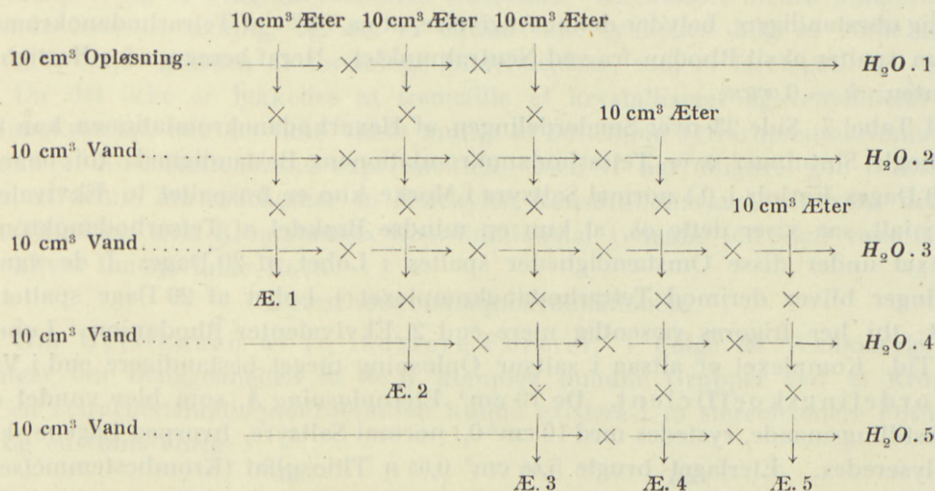
Fremstilling af en Opløsning af Tetrarhodanokromiatsyren. Det er tidligere (S. 17) omtalt, at man ved Indtørring af en Hexaquokromirhodanidopløsning kan vinde en fast Indtørringsrest, der indeholder ca. $\frac{2}{3}$ af sit Krom som Trirhodanotriaquokrom, medens Resten er til Stede i Form af rhodanrigere og rhodanfattere Komplexer. Den nøjere Undersøgelse af denne Indtørringsrest har vist, at dens rhodanrigere Komplexer næsten udelukkende bestaar af Tetrarhodanokromiat; og da Resten endvidere ikke indeholder ionogent Rhodan, er den trods sit forholdsvis ringe Indhold af Tetrarhodanokromiat (ca. 15 %) det bedst egnede Udgangsmateriale til Fremstilling af Tetrarhodanokromiatsyren. Thi Pentarhodanokromiater og ionogent Rhodan (Rhodanbrinte) er de Forbindelser, som det er sværest at skille fra Tetra-rhodanokromiater.

Isolationen af Tetrarhodanokromiatet blev gennemført paa to forskellige Maader. Grundlaget for begge Metoder var det Forhold, at man ved Extraktion med Æter uden at have tilsat Syre hovedsagelig udtrækker Trirhodanokromet, men ved Extraktion med Æter efter Syretilsætning baade Trirhodanokrom og Tetrarhodanokromiatsyren.

1. Fremstillingsmaade. Den vandige Opløsning af 1 Gram Indtøringsrest opløstes i 10 cm³ 1 normal Svovlsyre og rystedes med lige Rumfang Æter, hvorpaa Æterlaget fraskiltes og behandledes med 5 cm³ 1 normal Natriumacetat.

Derpaa fraskiltes Acetatopløsningen, gjordes sur med 5 cm³ Svovlsyre (ca. 4 n) og rystedes med 10 cm³ Æter. I Æterlaget er nu samlet en væsentlig Del af det forhaandenværende Tetrarhodanokromiat sammen med en mindre Del af Trirhodanokromet. Og ved fire Ganges Gentagelse af de to sidste Processer — Behandling af Æteropløsningen med Natriumacetat og derpaa af Natriumacetatopløsningen med Svovlsyre + Æter — vandtes 10 cm³ grøn, æterisk Opløsning, som ved Analyse viste sig at indeholde Tetrarhodanokromiatsyren (Opløsning A). (*Rh:Cr* = 3,97. Angaaende Analysen se under Fordelingskoefficient S. 38).

2. Fremstillingsmaade. Ca. 0,2 g indtørret Kromirhodanid opløstes i 10 cm³ Vand og fraktioneredes ved Fordeling mellem Æter og Vand efter følgende Skema:



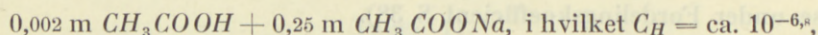
Herved gik al Trirhodanokromet over i de fem æteriske Lag, der i Skemaet betegnes med Æ. 1, Æ. 2, Æ. 3, Æ. 4 og Æ. 5, medens Tetrarhodanokromiatet fandtes i de vandige Lag, H₂O. 1, H₂O. 2, H₂O. 3, H₂O. 4, H₂O. 5, dog navnlig i de første. De fire første vandige Lag samledes, gjordes stærkt sure med Svovlsyre og blev udtrukne med 50 cm³ Æter. Derved vandtes en grøn, æterisk Opløsning (B) af Tetrarhodanokromiatsyren. En vandig Opløsning af Syren, der blev vundet ved at blande en Del af B med Vand og blæse Æteren af med en Luftstrøm, viste sig at være rødviolet.

Holdbarhed. I Modsætning til de to rhodanrigere Kromiatsyrer er Tetrarhodanokromiatsyren i Æteropløsning ret bestandig.

Den ovenfor vundne Opløsning B, som i Følge Krombestemmelse var 0,00197 molær, viste sig baade strax og næste Dag at være svagere end 0,0001 molær med Hensyn til ionogent Rhodan (kolorimetrisk Bestemmelse). Deraf følger, at der i hvert Fald

spaltes mindre end 5% af Tetrarhodanokromiatsyren pr. Døgn i æterisk Opløsning. (Hastighedskonstanten $k < 0,00003$).

I vandige Opløsninger varierer Bestandigheden med Brintionkoncentrationen paa lignende Maade, som det er Tilfældet med de rhodanrigere Kromiater. I sur Opløsning er Holdbarheden ret stor. Saaledes fandtes i et Forsøg 8% spaltet til Rhodanion og Trirhodanokrom i Løbet af 1 Døgn, medens et andet Forsøg viste, at mindre end 5% var blevet spaltet. Til disse Tal svarer Hastighedskonstanterne $k = 0,00006$ og $k < 0,00004$. (Disse Forsøg ligesom de øvrige over Tetrarhodanokromiater Holdbarhed anstilledes ikke i Mørkekammer). I en svagt eddikesur Opløsning af Natriumacetat:



fraspaltedes ca. 30% af hele Rhodanmængden i det tilstedeværende Tetrarhodanokromiat i Løbet af 1 Døgn. Da under disse Omstændigheder Trirhodanokrom er væsentlig ubestandigere, betyder denne Angivelse, at ca. 30% af Tetrarhodanokromiatet i 1 Døgn spalter al sit Rhodan fra ved Neutralpunktet. Heraf beregnes for Hastighedskonstanten: $k = 0,00025$.

Af Tabel 7, Side 23 over Sønderdelingen af Hexarhodanokromiationen kan man drage nogle Slutninger over Tetrarhodanokromiationens Bestandighed; thi naar der efter 20 Dages Forløb i 0,1 normal Saltsyre i Mørke kun er fraspaltet to Ækvivalenter Rhodan ialt, saa viser dette os, at kun en mindre Brøkdel af Tetrarhodanokromiatkomplekset under disse Omstændigheder spaltes i Løbet af 20 Dage. I de vandige Opløsninger bliver derimod Tetrarhodanokomplekset i Løbet af 20 Dage spaltet betydeligt; thi her frigøres væsentlig mere end 2 Ækvivalenter Rhodanion i Løbet af denne Tid. Komplekset er altsaa i saltsur Opløsning meget bestandigere end i Vand.

Fordelingskoefficient. De 10 cm³ Æteropløsning A, som blev vundet efter 1. Fremstillingsmaade, rystedes med 10 cm³ 0,1 normal Saltsyre, hvorpaa Lagene skiltes og analyseredes. Æterlaget brugte 5,68 cm³ 0,05 n Thiosulfat (Krombestemmelse) og 3,76 cm³ 0,1 n Sølvnitrat (Rhodanbestemmelse). Heraf kan beregnes, at der i Æterlaget er 3,97 Rhodangrupper pr. Kromatom. Det vandige Lag brugte 6,58 cm³ 0,05 n Thiosulfat ved Krombestemmelsen. Heraf er Fordelingskoefficienten K beregnet efter Ligningen:

$$K = \frac{a}{b \cdot a \cdot C_H},$$

hvor a og b betegner Koncentrationerne af Tetrarhodanokromiat i henholdsvis Æter og Vand, og a er Tetrarhodanokromiatsyrens Dissociationsgrad i den vandige Opløsning. $a : b$ er lig 5,68 : 6,58, a kan sættes lig 0,91 (Dissociationsgraden af Saltsyre ved Opløsningens Brintionkoncentration), og C_H er lig 0,91 (0,1 + 0,011). Ved Indsætning af disse Værdier faas:

$$K = \frac{5,68}{6,58 \cdot 0,111 \cdot 0,91^2} = 9,4.$$

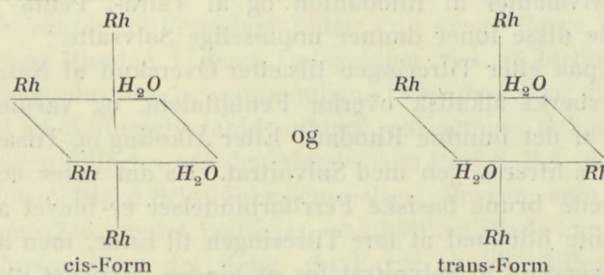
Denne Værdi er kun ca. $1\frac{1}{2}$ Gang større end Rhodanbrintens Fordelingskoefficient, som i et endnu ikke publiceret Arbejde er bestemt at være lig 6. Det vilde derfor være et yderst langsommeligt Arbejde at skille disse to Syrer fra hinanden ved Fordeling mellem Æter og Vand. Dette er Grunden til, at man ved Fremstilling af Tetrarhodanokromiatsyren maa benytte et Raaproduct, som ikke indeholder ionogent Rhodan.

Om Tetrarhodanokromiater i fast Form. Af en nogenlunde koncentreret, sur Tetrarhodanokromiatopløsning (f. Ex. 0,02 molær eller stærkere) udfældes ved Tilsætning af en rigelig Mængde 1 normal Kinolinsulfat et olieagtigt Kinolinsalt; men Olien gaar let i Opløsning i Vand, idet den meddeler Vandet en tydelig violet Farve, og fortyndede Opløsninger fældes slet ikke af Kinolinsalte. Derimod fælder Alkaloid-salte, som f. Ex. Kininklorid og Strykninnitrat, selv meget fortyndede sure Opløsninger. Bundfaldet er næsten hvidt med blaaligt Skær og fnugget, men viser under Mikroskopet dog et svagt krystallinsk Udseende. Bundfaldet fældes imidlertid med vxlende Sammensætning, og det er endnu ikke lykkedes mig at vinde Klarhed over dets Natur gennem de foreløbige Undersøgelser, som er foretaget.

Da det ikke er lykkedes at fremstille et krystalliseret og veldefineret Tetrarhodanokromiat, har det ikke været muligt at bestemme Tetrarhodanokromiationens Indhold af Konstitutionsvand experimentelt. Men vi har alligevel god Grund til at mene, at denne Ion indeholder to Molekyler Konstitutionsvand, eftersom dette bør være Tilfældet, hvis Kromatomets Koordinationstal i denne Ion skal være 6. Herefter bliver Ionens fulde Navn:

Tetrarhodanodiaquokromiationen.

Om Existensen af to isomere Former. I Følge de WERNER'ske Forestillinger om Beliggenheden af de 6 komplex bundne Grupper ved et Kromatom maa en Tetrarhodanodiaquokromiation kunne existere i to stereoisomere Former, en cis- og en trans-Form:



Der er ikke med Sikkerhed iagttaget Forhold, hvorved Existensen af disse to Isomere paavises; men der er iagttaget Antydninger af, at der i indtørret Kromirhodanid findes noget Tetrarhodanokromiat, som gaar lettere over i Æter end det, som fandtes i Opløsning A, og som besad Fordelingskoefficienten 9,4.

III. Analysemetoder.

1. Titrimetrisk Krombestemmelse.

Ved de mange Krombestemmelser, som er udførte til dette Arbejde, er Kromet stedse titreret med Thiosulfat efter Iltning til Kromat med Brintoverilte i alkalisk Vædske, Bortkogning af Brintoverilten og Tilsætning af Saltsyre og Kaliumjodid¹⁾.

Frengangsmaaden var i sine Enkeltheder følgende. Hvis Stoffet, som skulde analyseres, indeholdt Rhodan, iltedes dette først ved Tilsætning af Salpetersyre og Inddampning til Tørhed paa Vandbad i en Porcellænsskaal. Derpaa bragtes Resten ved Hjælp af 50—100 cm³ Vand over i en 300 cm³ konisk Kolbe, der tilsattes 10 cm³ 20 % Kaliumhydroxyd og 10 cm³ 3 % Brintoverilte, ophededes til Kogning og kogtes i ca. 10 Minutter for at sonderdele Overskuddet af Brintoverilte (Ophedning paa Vandbad selv i lang Tid var ikke tilstrækkeligt). Efter Afkøling fortyndedes med Vand til ca. 150 cm³, der tilsattes 10 cm³ stærk Saltsyre samt lidt Kaliumjodid og titreredes med 0,05 normalt Thiosulfat. Thiosulfatopløsningen blev indstillet paa Kaliumdikromat. Naar der kun var en ringe Mængde Krom tilstede, halveredes Mængderne af alle de anvendte Reagentier.

2. Titring med Sølvnitrat før og efter Behandling med Natriumhydroxyd.

Det er med lidt Øvelse muligt at udføre en brugelig VOLHARDtitring i en Opløsning, som indeholder komplekse Kromirhodanider. Ganske vist virker disses rødlig-violette Farve forstyrrende; men naar man arbejder med en rigelig Mængde Ferrinitrat som Indikator, lyser dog den kraftige rødbrune Ferrirhodanidfarve tilstrækkelig igennem i fortyndede Opløsninger. Ved VOLHARDtitringen faar man bestemt det samlede Antal Ækvivalenter af Rhodanion og af Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiation, idet alle disse Ioner danner uopløselige Sølvsalte.

Naar man derpaa efter Titringen tilsætter Overskud af Natriumhydroxyd, saa Vædsken reagerer stærkt alkalisk overfor Fenoltalein, og varmer op til henimod Kogning, fraspaltes al det bundne Rhodan. Efter Afkøling og Tilsætning af Overskud af fortyndet Svovlsyre titrerer igen med Sølvnitrat. Da det varer noget, inden de ved Ophedningen dannede brune basiske Ferriforbindelser er blevet affarvede af Svovlsyren, maa man vente lidt med at føre Titringen til Ende, men det er bedst hurtigt at tilsætte et lille Overskud af Sølvnitrat for at hindre, at noget Rhodanion skal iltes af det tilstedeværende Ferrisalt. Ved denne anden Titring faar man bestemt, hvor meget Rhodan der findes i Form af Mono-, Di- og Trirhodanokromforbindelser samt for hvert Molekyle Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiat tre Rhodangrupper. Det samlede Forbrug af Sølvopløsning ved de to Tittringer giver os naturligvis det samlede Indhold af Rhodan.

¹⁾ WEINLAND, Zeitschr. f. anorg. Chem. 49, 165 Note (1906).

Ved de enkelte Sølvtitreringer faar man ikke umiddelbart bestemt Mængden af et enkelt Stof. Men disse Titreringer kan ikke desto mindre give Oplysninger af betydelig Værdi. De er navnlig benyttede til Bestemmelse af Mængden af kompleks bundet Rhodan i Opløsninger, af hvilke Tri-, Tetra-, Penta- og Hexarhodanokromiforbindelserne i Forvejen var blevet fjærnede ved Udtrækning med Æter. Ved mine første Maalinger er de benyttede i videre Omfang, men da det er vanskeligt at udføre den første Titring med nogen stor Nøjagtighed i Opløsninger med rhodanrige Komplexer, har jeg ved mine senere Undersøgelser strøget Anvendelsen af denne Analysemetode i andre Tilfælde.

3. Bestemmelse af Krom og Rhodan i samme Prøve af et kompleks Kromirhodanid.

Den benyttede Fremgangsmaade bestaar i at fælde Kromet ud som Hydroxyd i alkalisk Vædske og derpaa titrere Kromet i Bundfaldet og Rhodanet i Filtratet.

Forbindelsen sønderdeles ved Opvarmning paa Vandbad med rigeligt Vand og et lille Overskud af Ammoniak. Navnlig for Hexarhodanokromiatforbindelsernes Vedkommende tager Sønderdelingen en vis Tid. Man kan se, naar Sønderdelingen er forbi, da Vædsken saa er bleven ganske farveløs, og det udfældede graagrønne Kromihydroxyd samler sig. Derpaa filtreres fra, og Skaal og Bundfald vaskes nogle Gange med varmt Vand, indtil Vaskevandet er rhodanfrit. I Filtratet titrerer man Rhodanet med 0,1 eller 0,05 normal Sølvnitrat efter VOLHARD. Kromihydroxydet paa Filtratet samt det, som har sat sig fast paa Skaalen, hvori der blev dekomponeret, opløses i lidt kogende fortyndet Saltsyre, hvad der plejer at gaa let. I Opløsningen titreres Kromet som sædvanlig med 0,05 normal Thiosulfat.

Naar Forbindelsen, som skulde analyseres, indeholdt Alkaloid, sønderdeltes i vandig-alkoholisk Opløsning, for at Alkaloidet ikke skulde udfældes sammen med Kromihydroxydet.

4. Kolorimetrisk Bestemmelse af ionogent Rhodan.

Paa Grund af de komplexe Kromirhodaniders betydelige Bestandighed i sure Vædsker og deres i Forhold til Ferrirhodanidets kun svage Farve kan man bestemme Mængden af ionogent Rhodan i deres Opløsninger ved at fortynde stærkt, tilsætte salpetersur Ferrinitratopløsning og sammenligne Prøvens Farve med den Farve, som kendte Opløsninger af Kaliumrhodanid antager ved samme Behandling.

Sammenligningen udførtes paa den Maade, som Prof. S. P. L. SØRENSEN¹⁾ anbefaler at benytte ved kolorimetriske Brintionbestemmelser. Prøven, som skulde undersøges, anbragtes i et Reagensglas, og det iagttoges, paa hvilken Plads i en Række af Reagensglas med Standardopløsninger det ifølge sin Farve skulde stilles. Reagensglassene, som benyttedes, besad alle samme Diameter paa nogle faa Procent nær (18,0—18,5 mm). Standardopløsningerne fremstilledes ved til 15 cm³ fortyndet Ferrinitrat (10 cm³ af en meget koncentreret Ferrinitratopløsning + 10 cm³ koncentreret Salpetersyre + 1 Liter Vand) at sætte forskellige Mængder 0,002 normal Kaliumrhodanid og fortynde op til 20 cm³ med Vand. Standardopløsningerne maatte hver Dag fremstilles paa ny, da

¹⁾ Medd. fra Carlsberg Laboratoriet, 8, 60 (1909).

deres Farve ikke kunde holde sig uforandret fra Dag til Dag. Kromirhodanidopløsningen, som skulde undersøges, fortyndedes sædvanlig saa meget, at de 5 cm³, som sattes til 15 cm³ Ferrinitrat, svarede til omkring 2 cm³ 0,002 normal Kaliumrhodanid. Naar man lavede en Række Standardprøver, hvor en følgende Prøve stadig var ca. 10 % stærkere end den foregaaende, saa kunde den Prøve, der skulde bestemmes, uden større Vanskelighed indordnes i et bestemt Mellemrum i denne Række, d. v. s. Rhodanbestemmelserne kunde udføres med en Nøjagtighed af ca. 5 à 10 %.

Naar der kun var lidt ionogent Rhodan tilstede ved Siden af meget kompleks Rhodanokrom, gav Rhodanokromets Egenfarve Anledning til Vanskeligheder, og navnlig den stærkt farvede Hexarhodanokromiation virkede generende. Disse Vanskeligheder kunde dog nogenlunde overvindes ved, at man bagved Prøverne, som skulde sammenlignes, holdt Reagensglas henholdsvis med rent Vand og med Rhodanokromopløsningen, saa at man i begge Tilfælde saa gennem samme Lagtykkelse af Kromirhodanidopløsningen.

Den kolorimetrisk Rhodanbestemmelse er ogsaa blevet benyttet til Bestemmelse af det samlede Rhodanindhold i meget svage Opløsninger, idet alt Rhodanet ved Kogning med Natriumhydroxyd først blev gjort ionogent.

5. Fremgangsmaade til Bestemmelse af Mængderne af de forskellige Rhodanokromikomplexer i Blandinger.

Den Fremgangsmaade, som er bleven anvendt til kvantitativ Analyse af Blandinger af komplekse Rhodanokromiforbindelser, er følgende. Først udfældes de tilstedeværende Penta- og Hexarhodanokromiater i Form af Kinolinsalte; og ved Titration af Krom og Rhodan i det udfældede Salt bestemmes, hvormeget Pentarhodanokromiat og hvormeget Hexarhodanokromiat der har været tilstede. Derpaa skilles ved Udtrækning med Æter de øvrige Komplexer i tre Fraktioner:

- 1) De Komplexer, som under ingen Omstændigheder gaar over i Æter (Mono- og Dirhodanokrom sammen med det rhodanfrie Krom),
- 2) Trirhodanokromet, som kan udtrækkes med Æter af neutral Vædske og
- 3) Tetrarhodanokromiatkomplekset, som kun udtrækkes af sure Opløsninger.

Mængderne af Tri- og Tetrarhodanokromet bestemmes ved Kromtitreringer i de tilsvarende Fraktioner. Og i den første Fraktion bestemmes baade Krom og kompleks bundet Rhodan. Naar disse to Bestemmelser kombineres sammen med en Bestemmelse af det rhodanfrie Krom ved Udfældning i Form af Kromalun, kan man beregne Mængderne af Monorhodanokrom og Dirhodanokrom.

Vi vil se lidt nøjere paa de tre Enkeltprocesser, hvoraf denne Fremgangsmaade er sammensat:

- Kinolinfældningen, der giver Mængderne af $CrRh_6^{---}$ og $CrRh_5^{--}$,
 Æterbehandlingen, der giver Mængderne af $CrRh_4^-$ og $CrRh_3$, og
 Alunfældningen, der giver Mængderne af $CrRh_2^+$, $CrRh^{++}$ og Cr^{+++} .

6. Kinolinfældningen.

Man prøver først kvalitativt, om der overhovedet fældes noget ud med Kinolinsulfat. Hvis der intet fældes, er Hexa- og Pentarhodanokromiat ikke tilstede, og man gaar strax over til Æterbehandlingen; men i modsat Fald fælder man en passende Portion af Opløsningen med et lille Overskud af 1 normal Kinolinsulfat efter først at have fortyndet den, hvis den er mere koncentreret end 0,05 molær Krom, og endvidere gjort den sur med ca. $\frac{1}{20}$ Rumfang fortyndet Svovlsyre (ca. 4 n). Fældningen foretages langsomt og under Omrøring og Gnidning med en Spatel for at faa dannet et krystallinsk Bundfald. Bundfaldet frafiltreres efter kort Tids Henstand paa et hærdet Tragfilter og vaskes rhodanfrit med en Blanding af 1 Del 1 normal Kinolinsulfat, 2 Dele fortyndet Svovlsyre og 32 Dele Vand. Derpaa sprøjtes det ned i en Skaal, og Krom og Rhodan bestemmes paa sædvanlig Vis (S. 41).

Hvis Opløsningen, som fældes, er for koncentreret og Overskuddet af Kinolinsulfat for stort, kan lidt Kinolintetrarhodanokromiat udfældes sammen med de to andre Kinolinsalte. Dette viser sig ved, at Bundfaldet faar et mørkere, lidt klistret Udseende, og ved at man ved Vaskningen af Bundfaldet maa vaske i længere Tid, inden Vaskevandet bliver farveløst. I Vaskevand af den angivne Sammensætning opløses Penta- og Hexasaltene ikke kendelig.

Beregningen af Forholdet mellem Penta- og Hexaforbindelsen i Kinolinbundfaldet ved Hjælp af Resultaterne fra en Krom- og en Rhodantitrering er meget simpel. Hvis Antallet af Rhodangrupper pr. Kromatom i Bundfaldet findes at være $5 + x$, saa er der x Dele af Kromet tilstede som Hexarhodanokromiat og $1 - x$ Dele som Pentarhodanokromiat.

Hvis det gælder om at bestemme en mindre Mængde Hexa-Forbindelse ved Siden af meget Penta-Forbindelse, kan det være praktisk at fælde med saa lidt Kinolinsalt, at alt Hexakomplekset, men kun lidt af Pentakomplekset, udfældes; thi i den udfældede Blanding vil da Forholdene ligge gunstigere for den indirekte Bestemmelse af Hexakompleksets Mængde.

For at undgaa den indirekte Analyse af Kinolinbundfaldet kunde man først udfælde Hexakomplekset for sig med Pyridinsalt og derpaa Pentakomplekset for sig med Kinolinsalt. En saadan Fremgangsmaade er blevet benyttet ved kvalitative Analyser, men har vist sig mindre egnet til kvantitativ Brug.

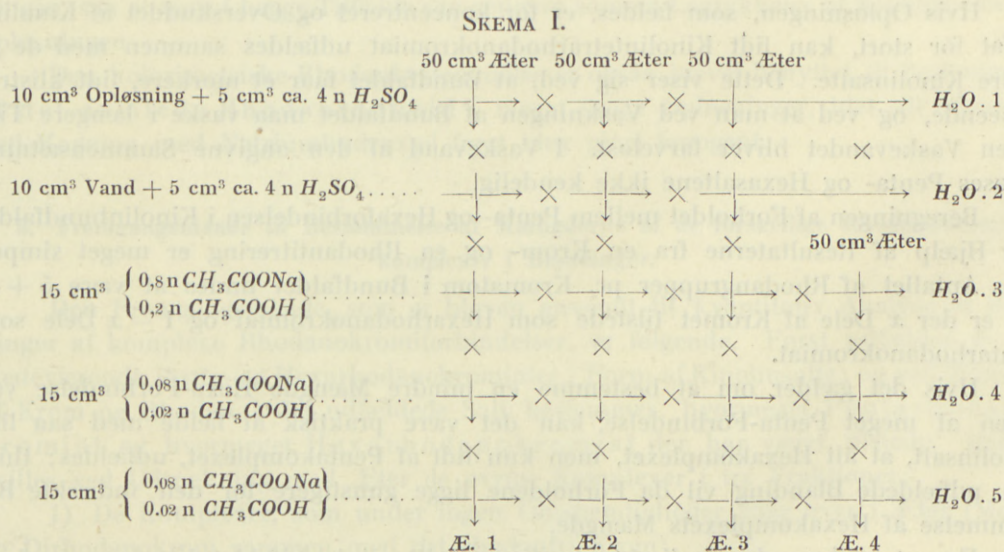
7. Æterbehandlingen.

Æterbehandlingen kan udføres efter to forskellige Opskrifter. Man kan begynde med at gøre Opløsningen stærkt sur og derpaa ekstrahere den sure Opløsning med Æter; men man kan ogsaa begynde med at ekstrahere Opløsningen uden at have tilsat Syre. Af den sure Opløsning vil Æteren udtrække baade Tri- og Tetrarhodanokomplekset; og ved Behandling af Æterudtrækkene med Natriumacetatopløsning kan man derpaa skille disse to Komplexer. Naar man derimod ekstraherer den vandige Opløsning uden at have tilsat Syre, vil fortrinsvis Trirhodanokromet udtrækkes, og

ved bagefter at gøre Opløsningen sur og ekstrahere igen, faar man Tetrarhodano-komplekset udtrukket.

Den første Fremgangsmaade er bleven anvendt i de Tilfælde, hvor man i Forvejen havde benyttet Kinolinfældningen; thi i Løbet af denne er der jo tilsat noget Svovlsyre. Og den anden Fremgangsmaade er anvendt ved Undersøgelsen af Blandinger, som man ikke har behøvet at fælde med Kinolinsalt, idet de ikke indeholdt Hexa- eller Pentakomplexer.

Første Fremgangsmaade. Æterbehandlingen af det sure Filtrat fra Kinolinfældningen. Filtratet og de første Vaskevædske (der ikke maa være for rigelige) fra Kinolinbundfaldet blandes, og hele Portionen eller en bekendt Brøkdelt af denne (eventuelt en bekendt Brøkdelt af Moderluden) fraktioneres efter følgende Skema:



Fraktionerne Æ. 1, Æ. 2, Æ. 3, Æ. 4 (Betydningen af Betegnelserne fremgaar af Skemaet) slaas sammen, og deri titreres Kromet. Denne Titration giver Mængden af Trirhodanokrom. H₂O . 1 og H₂O . 2 slaas sammen, og heri bestemmes baade Krom og Rhodan. Heraf beregnes Mængderne af Mono- og Dirhodanokromet (se senere). Og endelig slaas H₂O . 3, H₂O . 4 og H₂O . 5 sammen, og ved Titration af Kromindholdet heri faas Mængden af Tetrarhodanokromiat.

Angaaende de ved Behandlingen benyttede Vædske kan bemærkes, at ca. 4 n H₂SO₄ er Laboratoriets sædvanlige fortyndede Svovlsyre, den koncentrerede Acetatblanding er fremstillet af 8 Dele 1 normal Natriumacetat + 2 Dele 1 normal Eddikesyre og den fortyndede Acetatblanding ved Fortynding af den koncentrerede 10 Gange med Vand. Eddikesyren er tilsat, for at Acetatet ikke skal virke sønderdelende paa Komplexerne. De benyttede vandige Opløsninger var ætermættede, og

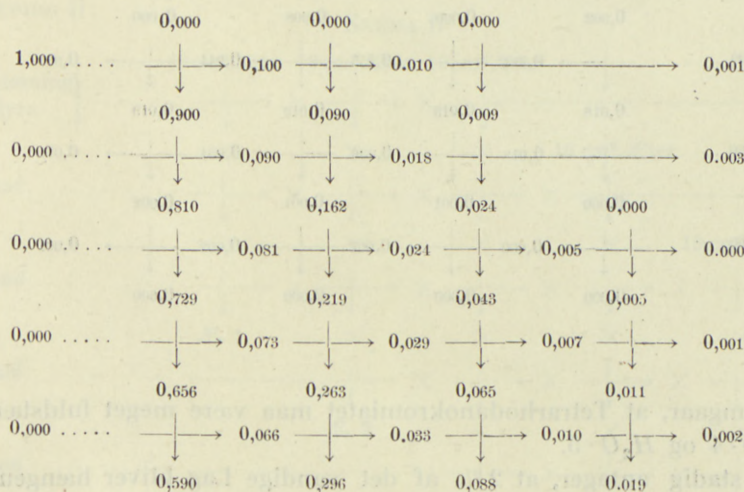
Æteren var vandmættet. Naar der tages mere end 10 cm³ Opløsning i Arbejde, maa naturligvis alle de anvendte Opløsningers Rumfang forøges i tilsvarende Grad.

Udtrækningerne blev udførte i Skilletragte med ufedt Hane og kort, skraat afskaaret Afløbsrør; Glaspropperne til Skilletragtene var forsynede med en Bøjle af Kobbertraad, saa at de kunde hænges op, hvorved man undgik Stoftab, ved at de lagdes ned paa Bordet. Til en Udtrækning efter ovenstaaende Skema brugtes 4 Skilletrage, en til hver Æterportion, og man lod efterhaanden de 5 vandige Opløsninger passere Rækken af disse 4 Skilletrage. Hele Fraktioneringen tog i Almindelighed ca. 1 Time. Med Omhu og lidt Øvelse er der ingen Vanskelighed ved at udføre en saadan Fraktionering kvantitativt, det vil sige saaledes, at man intet Stoftab lider; naturligvis kan Adskillelsen af Æterlag og Vandlag ikke udføres „kvantitativt“, men dette er ved det anvendte Skema heller ikke nødvendig.

Hvis man benytter dette Fraktioneringsskema I paa en Opløsning, som indeholder Penta- og Hexarhodanokromiat, saa angiver Kromindholdet i H₂O .3, H₂O .4 og H₂O .5 den samlede Mængde af Tetra-, Penta- og Hexarhodanokomplekserne. Det er under saadanne Omstændigheder bedst at ekstrahere ogsaa de sure Opløsninger 4 Gange med Æter og ikke ekstrahere altfor hurtig for at give Hexarhodanokomplekset Tid til at dekomponeres; thi ellers faar man ikke dettes Krom fuldstændig med.

Nogle Beregninger over Fuldstændigheden af Fraktioneringen. Da Trirhodanokromets Fordelingskoefficient er ca. 3,6, gaar ved Rystning af 15 cm³ vandig Opløsning med 50 cm³ Æter ¹¹/₁₂ over i Æter, og kun ¹/₁₂ bliver tilbage i vandig Opløsning. Hvis man antager, at Udtrækningen er knap saa fuldstændig, og at der bliver ¹/₁₀ tilbage i den vandige Opløsning, kan man beregne, at Fordelingen af Trirhodanokromet i Skema I's forskellige Fraktioner bliver som følger:

Mængderne af CrRh₃ i Skema I's Fraktioner



Herefter er 99,3% af Trirhodanokromet samlet i Fraktionerne Æ. 1, Æ. 2, Æ. 3, Æ. 4, i hvilke vi har antaget, at alt er samlet.

Naar Tetrarhodanokromiatsyrens Fordelingskoefficient sættes til 9,4, og Brintionkoncentrationen i en Blanding af 10 cm³ Vand og 5 cm³ 4 normal Svovlsyre sættes til 0,66, saa udtrækkes med 50 cm³ Æter af denne Blanding ca. 95%, medens kun 5% bliver tilbage i den vandige Opløsning; thi

$$9,4 \cdot 0,66 \cdot \frac{50}{15} = 20,7.$$

I Acetatblandingerne er Brintionkoncentrationen nede paa Værdier mellem 10^{-5,3} og 10^{-4,7}, alt eftersom mere eller mindre af Natriumacetatet er blevet omdannet til Eddikesyre af den Syre, som er gaaet over fra Æteren. Hvis vi regner med 10^{-4,7}, kan man beregne, at kun 1‰ af Tetrarhodanoforbindelsen bliver tilbage i Æterlaget ved Rystning med en Acetatblanding. En saa fuldstændig Udrystning kan slet ikke udnyttes, da Æterlaget og Vandlaget ikke kan adskilles kvantitativt. Vi maa regne, at et Par Procent af Vandlaget bliver hængende i Skilletragten sammen med Æterlaget. Hvis vi regner med, at 2% bliver hængende, faas følgende Fordeling af Tetrarhodanokromiatet i Skema I's forskellige Fraktioner:

Mængderne af CrRh₄ i Skema I's Fraktioner

| | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,000 | 0,000 | 0,000 | | |
| 1,000 | ↓ | ↓ | ↓ | → | → |
| | 0,050 | 0,003 | 0,000 | | 0,000 |
| | ↓ | ↓ | ↓ | | |
| | 0,950 | 0,047 | 0,003 | | |
| 0,000 | ↓ | ↓ | ↓ | → | → |
| | 0,048 | 0,005 | 0,000 | | 0,000 |
| | ↓ | ↓ | ↓ | | |
| | 0,952 | 0,090 | 0,008 | 0,000 | |
| 0,000 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |
| | 0,884 | 0,955 | 0,944 | 0,000 | 0,925 |
| | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | |
| | 0,018 | 0,019 | 0,019 | 0,019 | |
| 0,000 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |
| | 0,018 | 0,036 | 0,054 | 0,071 | |
| | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | |
| | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | |
| 0,000 | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ |
| | 0,000 | 0,001 | 0,002 | 0,004 | |
| | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | |
| | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |

Heraf fremgaar, at Tetrarhodanokromiatet maa være meget fuldstændig samlet i H₂O · 3, H₂O · 4 og H₂O · 5.

Hvis vi stadig antager, at 2% af det vandige Lag bliver hængende i Skilletragten, faas endelig for Mono- og Dirhodanokomplexerne følgende Fordeling:

Mængderne af $CrRh$ og $CrRh_2$ i Skema I's Fraktioner

| | | | | | |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,000 | 0,000 | 0,000 | | |
| 1,000 | ↓ | ↓ | ↓ | → | 0,942 |
| | 0,020 | 0,019 | 0,019 | | |
| 0,000 | ↓ | ↓ | ↓ | → | 0,056 |
| | 0,020 | 0,038 | | | |
| 0,000 | ↓ | ↓ | ↓ | → | 0,002 |
| | 0,000 | 0,001 | 0,001 | 0,002 | 0,002 |
| | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | |

De følgende Fraktioner indeholder intet.

Heraf ses, at Mono- og Dirhodanokomplekserne er samlede meget fuldstændig (99,8 %) i $H_2O.1$ og $H_2O.2$.

Anden Fremgangsmaade. Æterbehandling af en Opløsning, hvortil der ikke er sat Syre. Denne Fremgangsmaade, der gaar ud paa først at udtrække Trirhodanokromet af neutral Opløsning og derpaa gøre stærkt sur og udtrække Tetrarhodanokromet, bliver noget mere kompliceret, end man ved første Øjekast vilde tænke sig, paa Grund af at opvarmede Kromopløsninger altid er mere eller mindre hydrolyserede og derfor indeholder en Del Brintioner. Brintionkoncentrationen ligger sædvanlig mellem 10^{-2} og 10^{-3} . Og naar der er nogenlunde rigelige Mængder af Kromforbindelser i Opløsningen, virker disse som en Stødpude til at vedligeholde en ikke helt ubetydelig Brintionkoncentration, selv om man søger at formindske Surhedsgraden ved Tilsætning af lidt Acetat. Det er derfor nødvendigt at befri de æteriske Udtræk for den Tetrarhodanokromiatsyre, som fra den svagt sure vandige Opløsning er gaaet over i Æterlaget sammen med Trirhodanokromet. Dette skete ved at underkaste de æteriske Udtræk en Behandling med Vand. Der arbejdedes herved efter følgende Skema II:

SKEMA II.

| | | | | | |
|---|-------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|----------|
| | 10 cm ³ Æter | 10 cm ³ Æter | 10 cm ³ Æter | | |
| 10 cm ³ Opløsning } uden Syre | ↓ | ↓ | ↓ | → | $H_2O.1$ |
| | × | × | × | 10 cm ³ Æter | |
| 10 cm ³ Vand | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | $H_2O.2$ |
| | × | × | × | × | |
| 10 cm ³ Vand | ↓ | ↓ | ↓ | ↓ | $H_2O.3$ |
| | Æ. 1 | × | × | × | |
| 10 cm ³ Vand | → | ↓ | ↓ | ↓ | $H_2O.4$ |
| | | Æ. 2 | × | × | |
| 10 cm ³ Vand | → | ↓ | ↓ | ↓ | $H_2O.5$ |
| | | Æ. 3 | Æ. 4 | Æ. 5 | |

I de fem Æterfraktioner Æ. 1, Æ. 2, Æ. 3, Æ. 4, Æ. 5 bestemtes det samlede Kromindhold. Dette giver Mængden af Tri-rhodanokrom. $H_2O.1$ og $H_2O.2$ blandes, der tilsættes 10 cm^3 ca. 4 normal Svovlsyre og udtrækkes 4 Gange med Æter. Indholdet af Krom i disse Æterudtræk sammen med Indholdet i Fraktionerne $H_2O.3$, $H_2O.4$ og $H_2O.5$ giver Mængden af Tetra- (og eventuelt Penta- og Hexa-) rhodanokromiat. Og endelig giver Bestemmelser af Krom og kompleks bundet Rhodan i den æterbehandlede sure Blanding af $H_2O.1$ og $H_2O.2$ Mængderne af Mono- og Dirhodanokomplexerne.

Naar der kun er smaa Mængder af Tri- og Tetrarhodanokomplexerne tilstede, kan man naturligvis simplificere Fremgangsmaaden meget og nøjes med til Bestemmelse af Tri-rhodanokromet at udtrække den ikke syrede Opløsning et Par Gange med Æter og derpaa gøre sur og udtrække nogle Gange igen for at bestemme Tetrarhodanokromiatmængden.

8. Alunfældningen.

Ved Æterbehandlingen vinder man en Blanding, som indeholder al det Mono- og Dirhodanokrom samt al det rhodanfri Krom, der fandtes i den oprindelige Opløsning. En Krombestemmelse i denne Blanding giver os Summen af Koncentrationerne af disse tre Slags Krom:

$$C_{Cr} + C_{CrRh} + C_{CrRh_2} = a.$$

Naar man endvidere bestemmer Indholdet af kompleks Rhodan i Blandingen, faar man bestemt Værdien af:

$$C_{CrRh} + 2C_{CrRh_2} = b.$$

Hvis det er muligt at bestemme C_{Cr} , Koncentrationen af det rhodanfri Krom, ad anden Vej, kan man af disse to Ligninger beregne Koncentrationerne af Mono- og Dirhodanokromet (C_{CrRh} og C_{CrRh_2}).

Bestemmelse af det rhodanfri Krom. Det rhodanfri Krom findes hovedsagelig i Opløsningen i Form af den blaaviolette Hexaquokromion. Men desuden maa der i opvarmede Opløsninger være dannet noget skjult basisk Kromsalt; thi ved Opvarmning af Hexaquokromisalte i vandig Opløsning dannes altid skjult basiske Forbindelser¹⁾.

Bestemmelsen af Hexaquokromionens Koncentration kan selv i de fortyndede Opløsninger, som der her er Tale om, udføres ved at udfælde Ionen i Form af Kaliumkromialun ved Tilsætning af surt Kaliumsulfat og Alkohol. Derimod lykkedes det ikke at finde en analytisk Metode til Bestemmelse af Mængden af skjult basisk, rhodanfri Krom; den lille Korrektion, som paa Grund af de skjult basiske Saltes Nærværelse undertiden maa lægges til Hexaquokromet for at faa al det rhodanfri Krom, har derfor maattet beregnes paa et forholdsvist løst Grundlag, for hvilket der paa hvert enkelt Sted, hvor Korrektionen benyttes, vil blive gjort Rede.

¹⁾ NIELS BJERRUM: Studier over basiske Kromiforbindelser. Disp. 1908.

Bestemmelsen af Hexaquokromet udførtes sædvanlig paa den oprindelige Opløsning og ikke paa den æterbehandlede Portion, da de Komplexer, som Æteren fjærner, ikke skader Alunfældningen.

Fremgangsmaaden ved Alunfældningen. Af Opløsningen, som passende kan indeholde 0,02—0,04 Gramatomer Krom i 1 Liter, aftages 10 cm³, dertil sættes 0,1—0,15 g surt Kaliumsulfat, saa at der er et sikkert lille Overskud af Kaliumion og Sulfation tilstede, og derpaa fældes strax med 8 Rumfang 96 0/0 Vinaand. Bundfaldet filtreres fra paa hærdet Tragtfiler under Sugning, vaskes to Gange med ca-30 cm³ Alkohol, opløses i en mindre Mængde Vand og titreres enten med 0,1 normal Barytvand og Fenoltalein eller med 0,05 normal Thiosulfat efter Iltning i alkalisk Vædske med Brintoverilte.

Denne Metode udarbejdedes paa Grundlag af følgende Forsøgsrække. 1 Gram rent, omfældet Hexaquokromi-sulfat opløstes i ca. 100 cm³ Vand. 10 cm³ heraf brugte 10,17 cm³ 0,1 normal Barytvand ved umiddelbar Titring med Fenoltalein som Indikator. Naar de 10 cm³ fældedes med 40 cm³ Alkohol, vaskedes med 2 × 30 cm³ Alkohol og opløstes i 30 cm³ Vand, brugtes kun 8,90 cm³ Baryt. Fældningen har altsaa været ufuldstændig. Tilsætning af 1 cm³ fortyndet Svovlsyre før Udfældningen gjorde denne endnu ufuldstændigere, idet der kun brugtes 8,30 cm³ Baryt. Tilsætning af 0,1 Gram surt Kaliumsulfat før Udfældningen satte derimod Barytforbruget op til 10,00 cm³, og med 0,5 Gram surt Kaliumsulfat brugtes 9,90 cm³. Tilsætning af mere end 0,1 Gram surt Kaliumsulfat gavner altsaa ikke, og med 0,1 Gram var endnu næsten 2 0/0 af Kromet forblevet i Opløsning. Men ved Tilsætning af 0,1 Gram surt Kaliumsulfat og derpaa Fældning med den dobbelte af den hidtil brugte Alkoholmængde, ialt 80 cm³, blev Fældningen fuldstændig, idet Bundfaldet brugte 10,20 cm³ Baryt.

Naar man vil benytte denne Metode, maa man naturligvis forvise sig om, at de andre Kromforbindelser, der findes i Opløsningen, ikke udfældes. Det har vist sig, at ingen af de komplekse Kromirhodanider fældes.

9. Forsøg paa at finde en Metode til Bestemmelse af skjult basisk Krom ved Siden af Rhodanokrom.

Der er udført mange Forsøg paa at finde en analytisk Metode til Bestemmelse af skjult basisk Krom ved Siden af Rhodanokrom, men uden Held. Det blev navnlig forsøgt, om der ikke kunde findes en passende Hydroxylionkoncentration, ved hvilken Rhodanokomplexerne blev spaltede saa hurtig, at der ikke blev Tid til at faa dannet nye skjult basiske Forbindelser i Løbet af Behandlingen.

Tabel 12 og 13 giver en Oversigt over disse Forsøg. Ved Forsøgene i Tabel 12 er al det ikke alunfædelige Krom regnet som skjult basisk Krom. Af Tabel 12 ses, at Dannelsen af skjult basisk Krom i meget høj Grad afhænger af, hvilket Stof man bruger til at frembringe Hydroxylionkoncentrationen. Baade Ammoniak og surt Natriumkarbonat virker stærkere fremmede paa Dannelsen af skjult basisk Krom end Kaliumhydroxyd, uagtet dette giver den mest basiske Opløsning. Der maa her

gøre sig særlige katalytiske Indflydelser gældende. Allerede tidligere er konstateret, hvorledes Nærværelse af Sulfatrest har en meget fremskyndende Indvirkning paa Dannelsen af skjult basiske Kromiforbindelser¹⁾.

Men selv om man bruger Kaliumhydroxyd, lykkes det ikke at faa Rhodanet ioniseret uden Dannelse af betydelige Mængder skjult basisk Krom. Dette ses ved Sammenligning af Tabel 12 og 13. Saaledes gav 2 cm³ 0,2 normal Kaliumhydroxyd i et halvt Minut 7,5 % skjult basisk Krom, uagtet denne Behandling endnu lader 4,7 % kompleks Rhodan tilbage i Opløsningen (Nr. 3 og Nr. 10).

Heller ikke ved Tilsætning af Sølvnitrat for at binde det ioniserede Rhodan lykkedes det at fremskynde Rhodanets Fraspaltning (Nr. 11).

TABEL 12.

Forsøg over Dannelse af skjult basisk Krom i alkalisk Opløsning ved almindelig Temperatur.

| Nr. | Til 10 cm ³ frisklavet 0,01 m [Cr(NO ₃) ₃ + KRh] er sat: | Indvirkningens Varighed | Skjult basisk Krom | Bemærkninger |
|-----|--|-------------------------|--------------------|---|
| 1 | 1 cm ³ 1 norm. KOH | 1 Min. | 18,6 % | |
| 2 | 0,6 " " " | 1 " | 14,9 " | |
| 3 | 2 cm ³ 0,2 norm. " | 1/2 " | 7,5 " | |
| 4 | " " " | 5 " | 8,5 " | |
| 5 | 0,2 normal KOH til alkalisk Reaktion ²⁾ | 5 " | 8,2 " | |
| 6 | 2 cm ³ 0,2 norm. NH ₃ | 5 " | 14,5 " | |
| 7 | " " " | 20 " | — " | Opl. uklar efter Tilsætn. af H ₂ SO ₄ |
| 8 | 1 cm ³ 1. mol. NaHCO ₃ | 5 " | 40,0 " | |
| 9 | 1,5 " 0,2 " " | 1/2 " | — " | Opl. grøn efter Tilsætn. af H ₂ SO ₄ |

TABEL 13.

Forsøg over Fraspaltning af kompleks bundet Rhodan i alkalisk Opløsning ved almindelig Temperatur.

| Nr. | Til 50 cm ³ kogt 0,01 m [Cr(NO ₃) ₃ + KRh] er sat: | Indvirkningens Varighed | Komplex Rhodan |
|-----|--|-------------------------|----------------|
| 10 | 10 cm ³ 0,2 n KOH | 1/2 Min. | 4,7 % |
| 11 | 5 cm ³ 0,1 n AgNO ₃ + 10 cm ³ 0,2 n KOH | 1/2 " | 4,7 " |
| 12 | 0,2 n KOH til alkalisk Reaktion ²⁾ | 5 " | 7,9 " |

¹⁾ NIELS BJERRUM: Studier over basiske Kromiforbindelser. Disp. 1908, 131.

²⁾ Tildrypning, indtil den fenoltaleinholdige Vædske antager rød Farve; og fortsat Tildrypning, efterhaanden som den røde Farve forsvinder ved Henstand.

IV. Undersøgelser over den kemiske Ligevægt mellem Rhodanokromikomplekserne.

1. Indledning.

Medens Dannelsen af komplekse Rhodanokromiforbindelser ved almindelig Temperatur gaar meget langsomt for sig, og Ligevægtstilstanden først naas efter en Tid, der maa regnes i Maaneder eller Aar, foregaar Komplexdannelsen ved 50° saa hurtig, at den kemiske Ligevægt er naaet efter nogle Dages Forløb, og ved 100° bruges kun en Brøkdelen af en Time hertil.

Paa Grund af disse Hastighedsforhold er en Temperatur paa 50° meget bekvem at arbejde ved, naar man vil undersøge Rhodanokromiforbindelsernes Dannelse og Bestandighed. Hovedparten af mine Forsøg over disse Forhold er derfor udført ved denne Temperatur. Komplexdannelsen i Opløsningerne fulgtes dels ved Maalinger af den elektriske Ledningsevne dels og navnlig ved kemiske Analyser. I det følgende vil først Resultatet af Ledningsevnemaalingerne blive skildret.

2. Undersøgelser ved Hjælp af den elektriske Ledningsevne.

Naar Kromioner og Rhodanioner forbinder sig ved hverandre til Komplexer i en Opløsning, maa dette bevirke, at Opløsningens elektriske Ledningsevne aftager; og af Formindskelsens Størrelse kan man faa et Begreb om Komplexitetsgraden. En saadan Ledningsevneundersøgelse kan let og hurtig give et Overblik over Komplexdannelsen, men den giver ikke sikre kvantitative Resultater. Den egner sig navnlig til den foreløbige Undersøgelse, der skal skaffe Oversigt over Forholdene. Tidligere i dette Arbejde (Side 8 og 9) er beskrevet Resultaterne af nogle enkelte Ledningsevnemaalinger i Opløsninger ved 25° . Her skal omtales en Forsøgsrække, som anstilledes ved 50° .

Ved Forsøgene fulgtes Forandringerne i Ledningsevnen af forskellige Opløsninger, som alle i 100 Liter indeholdt 1 Mol Krominitrat sammen med henholdsvis 0, 1, 2 og 3 Mol Kaliumrhodanid. Opløsningerne fremstilledes af KAHLBAUMS lidt jernholdige Krominitrat, og de anbragtes i Ledningsevnekar i en Termostat, som holdtes ved 50° .

I Tabel 14 er opført de molære Ledningsevner (μ), som fandtes for disse Opløsninger, efterhaanden som Tiden skred frem. Tabellens Tal er beregnede ved at multiplicere den specifikke Ledningsevne i reciproke Ohm med 100000, og Tallene repræsenterer saaledes den samlede Ledningsevne af 1 Mol Krominitrat og de dermed sammenblandede Mol Kaliumrhodanid.

Opløsningen, i hvilken der ikke findes Rhodan ($x = 0$), viser en langsomt stigende Ledningsevne, hvilket maa skyldes en langsomt fremadskridende Hydrolyse, hvorved der dannes godt ledende Brintioner i Opløsningen. Forsøget viser, at denne Hydrolyse er næsten helt færdig efter 7 Dages Forløb, og at ca. Halvdelen forløber i første Døgn.

TABEL 14.

Molær Ledningsevne af $Cr(NO_3)_3 + xKRh$ i 100 Liter ved 50° .

| $x=0$ | | $x=1$ | | $x=2$ | | $x=3$ | |
|--------------|-------|--------------------|-------|---------------------|-------|---------------------|-------|
| $Cr(NO_3)_3$ | | $Cr(NO_3)_3 + KRh$ | | $Cr(NO_3)_3 + 2KRh$ | | $Cr(NO_3)_3 + 3KRh$ | |
| Tid | μ | Tid | μ | Tid | μ | Tid | μ |
| 15 Min. | 521 | 22 Min. | 680 | 24 Min. | 869 | 18 Min. | 1034 |
| 26 " | 521 | 122 " | 657 | 133 " | 835 | 28 " | 1027 |
| 60 " | 522 | 366 " | 632 | 149 " | 831 | 140 " | 982 |
| 248 " | 525 | 1182 " | 611 | 261 " | 787 | 388 " | 921 |
| 1 Døgn | 547 | 1720 " | 607 | 1193 " | 741 | 1200 " | 874 |
| 2 " | 556 | 2 Døgn | 615 | 1629 " | 735 | 1633 " | 866 |
| 3 " | 563 | 3 " | 625 | 2 Døgn | 739 | 2 Døgn | 872 |
| 4 " | 567 | 5 " | 631 | 3 " | 753 | 3 " | 884 |
| 5 " | 569 | | | 5 " | 754 | | |
| 7 " | 572 | | | | | | |

De rhodanholdige Opløsningers Ledningsevne forandres paa mere indviklet Maade. Deres Ledningsevne begynder med at synke, men efter et Døgns Forløb gaar den gennem et Minimum, og derefter giver den sig til at stige. Forklaringen paa dette Minimum er, at der uafhængig af hinanden forløber to Processer i Opløsningen, dels en Komplexbinding af Rhodanet, som forløber ret hurtig og er til Ende efter ca. to Døgns Forløb, dels en langsomt fremadskridende Hydrolyse, der forløber omtrent som i den rene Krominitratopløsning. Den første Proces har Overtaget i Begyndelsen, og den bevirker, at Ledningsevnen i Begyndelsen formindskes; men naar den er ved at standse, faar den anden Proces Overtaget og bringer Ledningsevnen til at stige.

Hvis man antager, at den Forøgelse i Ledningsevnen, som den langsomme Hydrolyse bevirker, er den samme i alle fire Opløsninger, kan man tilnærmelsesvis beregne, hvor mange Procent af Rhodanet, der er blevet kompleks bundet i Opløsningerne. Differensen, d , som man faar ved fra de rhodanholdige Opløsningers Ledningsevne at trække Krominitratets Ledningsevne efter samme Tids Ophedning, kan betragtes som et brugeligt Maal for Mængden af ionogent Rhodan i Opløsningen.

Lad Værdien af d til Tiden 0, som man kan beregne ved Extrapolation, være d_0 . Man vil da have:

$$\text{Procentmængden af kompleks Rhodan} = \frac{d_0 - d}{d_0} \cdot 100$$

I Tabellerne 15, 16 og 17 er anført Resultaterne af Beregninger efter denne Formel. Tallene i sidste Kolonne af disse Tabeller angiver, hvormange Procent af Rhodanet der er blevet kompleks. Det ses af dem, at Komplekdannelsen i Løbet af 1 Døgn naar i hvert Fald meget nær hen til den endelige Ligevægts-tilstand.

Hvis man af de Procenttal, som er fundne for den kemiske Ligevægtstilstand, beregner Antallet af Rhodangrupper, der er bundne kompleks pr. Kromatom, faas:

| | |
|--------------------------------|----------------|
| i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$ | 0,64 Rh pr. Cr |
| i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 2KRh]$ | 0,94 Rh pr. Cr |
| i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$ | 1,19 Rh pr. Cr |

TABEL 15.

Komplex bundet Rhodan i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$ ved 50°.

| Ophedet i: | μ | $\mu(Cr(NO_3)_3)$ | d | Komplex Rh |
|-------------------------------------|-------|-------------------|-------|---------------------|
| 0 Min. | — | — | (161) | — |
| 22 " | 680 | 522 | 158 | 1,9 ^{0/0} |
| 122 " | 657 | 523 | 134 | 16,8 " |
| 366 " | 632 | 526 | 106 | 34,2 " |
| 1182 " | 611 | 543 | 68 | 57,2 " |
| 1720 " | 607 | 548 | 59 | 63,4 " |
| 2 Døgn | 615 | 556 | 59 | 63,4 " |
| 3 " | 625 | 563 | 58 | 64,3 " |
| Middeltal af de tre sidste Værdier: | | | | 63,7 ^{0/0} |

TABEL 16.

Komplex bundet Rhodan i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 2KRh]$ ved 50°.

| Ophedet i: | μ | $\mu(Cr(NO_3)_3)$ | d | Komplex Rh |
|-------------------------------------|-------|-------------------|-------|---------------------|
| 0 Min. | — | — | (354) | — |
| 24 " | 869 | 522 | 347 | 2,0 ^{0/0} |
| 133 " | 835 | 523 | 312 | 11,9 " |
| 149 " | 831 | 523 | 308 | 13,0 " |
| 261 " | 787 | 525 | 262 | 26,0 " |
| 1193 " | 741 | 543 | 198 | 44,1 " |
| 1629 " | 735 | 548 | 187 | 47,2 " |
| 2 Døgn | 739 | 556 | 183 | 48,3 " |
| 3 " | 753 | 563 | 190 | 46,3 " |
| 5 " | 754 | 567 | 187 | 47,2 " |
| Middeltal af de tre sidste Værdier: | | | | 47,2 ^{0/0} |

TABEL 17.

Komplex bundet Rhodan i 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$ ved 50°.

| Ophedet i: | μ | $\mu(Cr(NO_3)_3)$ | d | Komplex Rh |
|-------------------------------------|-------|-------------------|-------|---------------------|
| 0 Min. | — | — | (526) | — |
| 18 " | 1034 | 522 | 512 | 2,6 ^{0/0} |
| 28 " | 1027 | 522 | 505 | 4,0 " |
| 140 " | 982 | 524 | 458 | 12,9 " |
| 388 " | 921 | 526 | 395 | 24,9 " |
| 1200 " | 874 | 543 | 331 | 37,1 " |
| 1633 " | 866 | 548 | 318 | 39,6 " |
| 2 Døgn | 872 | 556 | 316 | 40,0 " |
| 3 " | 884 | 563 | 321 | 39,0 " |
| Middeltal af de tre sidste Værdier: | | | | 39,5 ^{0/0} |

3. Undersøgelser ved Hjælp af kemiske Analyser.

Fyldigere og paalideligere Oplysninger om Komplexdannelsen i Kromirhodanidopløsninger vandtes ved kemiske Analyser.

I Tabellerne 18 og 19 er samlet Resultaterne af en omfangsrig Forsøgsrække, i hvilken den kemiske Ligevægtstilstand ved 50° i rhodanidholdige Kromisaltopløsninger med meget varierende Sammensætning blev bestemt ved Hjælp af kemiske Analyser. I Tabel 18 er samlet Analyserne af de 0,01 molære Kromopløsninger og i Tabel 19 Analyserne af de mere koncentrerede Opløsninger. I disse Tabeller er angivet de millimolære Koncentrationer af de forskellige Rhodanokromikomplexer ($CrRh$, $CrRh_2$, $CrRh_3$, $CrRh_4$, $CrRh_5$, $CrRh_6$) samt den millimolære Koncentration af det ionogene Rhodan (Rh). Hvad det rhodanfrie Krom angaar, er foruden dets samlede Koncentration (Cr) ogsaa angivet Koncentrationerne af dets to Former, Hexaquokrom (ionogent Cr) og skjult basisk, rhodanfrie Krom (skjult basisk Cr). Alle de i Tabellerne angivne Koncentrationer er vedkommende Komplexers og Radikalers samlede Koncentration, det vil sige Summen af Koncentrationerne af den tilsvarende fri Ion og af det ionogent bundne Komplex (den potentielle Koncentration af vedkommende Ion).

De Værdier, som er satte i Parantes, er ikke analytisk bestemte, men beregnede ved Hjælp af Ligevægtskonstanter, som er fundne af de øvrige Forsøg. Metoden, hvorefter Ligevægtskonstanterne beregnes af Koncentrationerne i et Forsøg, vil senere blive omtalt; Beregningen af Koncentrationerne ud fra Ligevægtskonstanternes Talværdier foregaar naturligvis lige omvendt. Endvidere maa bemærkes, at Værdierne for det skjult basiske Krom er beregnede ad en særlig Vej, som der senere vil blive gjort Rede for.

TABEL 18.

Ligevægtstilstand i 0,01 m [$Cr(NO_3)_3 + xKRh$] ved 50°.

| x | Den millimolære Koncentration af: | | | | | | | | | |
|-----|-----------------------------------|---------------|------|--------|----------|----------|----------|----------|----------|------|
| | Cr | | Cr | $CrRh$ | $CrRh_2$ | $CrRh_3$ | $CrRh_4$ | $CrRh_5$ | $CrRh_6$ | Rh |
| | ionogent | skjult basisk | | | | | | | | |
| 1 | 3,6 | 0,9 | 4,5 | 5,0 | (0,4) | 0 | 0 | 0 | 0 | 4,2 |
| 2 | 1,6 | 0,4 | 2,0 | 6,6 | 1,2 | (0,1) | 0 | 0 | 0 | 10,5 |
| 3 | 0,7 | 0,2 | 0,9 | 6,7 | 2,1 | (0,2) | 0 | 0 | 0 | 18,4 |
| 4 | 0,4 | 0,1 | 0,5 | 6,3 | 2,7 | (0,4) | 0 | 0 | 0 | 26,6 |
| 6 | 0,3 | 0,1 | 0,4 | 4,4 | 4,0 | 1,0 | (0,1) | 0 | 0 | 44,0 |
| 10 | 0,1 | 0 | 0,1 | 2,9 | 4,7 | 2,0 | 0,3 | 0 | 0 | 80,5 |
| 20 | 0 | 0 | 0 | 1,7 | 4,0 | 2,7 | 1,3 | (0,2) | 0 | 176 |

TABEL 19.

Ligevægtstilstanden i konc. Kromirhodanidopløsninger ved 50°.

| Opløsningens Sammensætning | Den millimolære Koncentration af: | | | | | | | |
|---|-----------------------------------|------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|------|
| | Cr | CrRh | CrRh ₂ | CrRh ₃ | CrRh ₄ | CrRh ₅ | CrRh ₆ | Rh |
| 0,05 m CrRh ₃ + ... } 0,5 m KRh } | 0 | 2,1 | 11,3 | 17,6 | 16,2 | 2,6 | (0,2) | 494 |
| 0,5 m CrRh ₃ + ... } 1,5 m KRh } | 0 | (1) | 22 | 102 | 203 | 143 | 26 | 966 |
| 0,5 m CrRh ₃ + ... } 3,0 m KRh } | 0 | 0 | 3 | 30 | 112 | 199 | 163 | 1983 |

Naar man sammenligner det Antal Rhodangrupper, som ifølge Tabel 18 bindes til hvert Kromatom, med det Antal, som bindes ifølge Ledningsevnemaalinger (Side 53), er Overensstemmelsen fuldtud tilfredsstillende, hvilket fremgaar af følgende Oversigt:

| | Ledningsevne | Analyse |
|---|----------------|----------------|
| i 0,01 m [Cr(NO ₃) ₃ + KRh] | 0,64 Rh pr. Cr | 0,58 Rh pr. Cr |
| i 0,01 m [Cr(NO ₃) ₃ + 2KRh] | 0,94 — — — | 0,93 — — — |
| i 0,01 m [Cr(NO ₃) ₃ + 3KRh] | 1,19 — — — | 1,15 — — — |

Tilsammen giver Tabel 18 og 19 et Overblik over, hvorledes Kromet fordeler sig paa de forskellige Rhodankomplexer i Opløsninger, hvis Koncentration af ionogent Rhodan ligger mellem 0,004 og 2 molær. Naar Koncentrationen af ionogent Rhodan er 0,004, findes i Opløsningen næsten udelukkende Monorhodanokrom og rhodanfrit Krom, omtrent lige meget af hvert. Naar Rhodanionkoncentrationen er steget til 2 molær, findes i Opløsningen som Hovedprodukt Pentarhodanokromiat sammen med Hexa- og Tetrarhodanokromiat i noget mindre Mængder. De undersøgte Opløsninger spænder altsaa over Blandinger, i hvilke alle Rhodanokromkomplexerne har været tilstede i rigelig Mængde, om end ikke samtidig.

Enkeltheder angaaende de Forsøg, som ligger til Grund for Tabel 18. (Fortyndede Opløsninger.) De undersøgte Opløsninger fremstilledes ved Opløsning af KAHLBAUM's krystallinske Krominitrat og Kaliumrhodanid. Da KAHLBAUM's Krominitrat indeholder ca. 0,8% Ferrinitrat, er de analyserede Opløsninger lidt jernholdige, men Jernindholdet spiller sikkert som Fejlkilde kun en mindre Rolle ved Siden af de Fejl, som skyldes Analysemetoderne, og man kan se bort fra dets Indflydelse.

Opløsningerne opvarmedes i uddampede Glasflasker i en OSTWALD's Termostat, der regulerede Temperaturen til 50° paa ca. 0,1 á 0,2 Grader. De opvarmedes i 5 Døgn, inden de analyseredes, med Undtagelse af to ($x = 10$ og $x = 20$), der opvarmedes i 10 Døgn. Da ifølge Ledningsevnemaalingerne S. 52 den kemiske

Ligevægtstilstand meget nær naas i Løbet af et Døgn, kan man med Sikkerhed antage, at den kemiske Ligevægt er naaet i alle de analyserede Opløsninger.

De analytiske Bestemmelser udførtes efter de i Afsnit III beskrevne Metoder. Ingen af Opløsningerne indeholdt saa meget Penta- eller Hexarhodanokromiat, at der kom Bundfald med Kinolinsulfat; og da endvidere Mængderne af Tri- og Tetra-rhodanoforbindelserne stedse kun var ringe, kunde Bestemmelserne af disse Stoffer udføres ved først at udtrække den vandige Opløsning to à tre Gange med Æter ($CrRh_3$) og derpaa gøre sur med Svovlsyre og udtrække igen ($CrRh_4$).

Det er nødvendigt at gaa lidt nøjere ind paa Beregningen af Koncentrationerne af de rhodanfattede Komplexer paa Grund af de Hypoteser over Koncentrationen af det skjult basiske Krom, som maa benyttes ved denne Beregning.

Lad Cr_{ion} , Cr_{bas} , $CrRh$ og $CrRh_2$ betegne Koncentrationerne af henholdsvis Hexaquokrom, skjult basisk rhodanfrit Krom, Mono- og Dirhodanokrom. Ved analytiske Bestemmelser faar vi følgende Funktioner af disse Koncentrationer bestemt:

$$Cr_{ion} + Cr_{bas} + CrRh + CrRh_2 = a$$

$$CrRh + 2CrRh_2 = b$$

$$Cr_{ion} = c$$

Heraf beregnes:

$$CrRh = 2a - b - 2c - 2Cr_{bas}$$

$$CrRh_2 = b - a + c + Cr_{bas}$$

Af disse Udtryk ses, at den relative Indvirkning af Leddet Cr_{bas} paa Beregningen af Mono- og Dirhodanokomplexernes Koncentration er mindst, naar disse Komplexer findes i rigelig Mængde. Dette er for begge Komplexer Tilfældet i de midterste Forsøg ($x = 3, 4, 6$). Idet man foreløbig sætter $Cr_{bas} = 0$, kan man derfor af disse Forsøg beregne tilnærmet rigtige Værdier for $CrRh$ og $CrRh_2$ (1. Tilnærmelse). Af disse Værdier kan igen beregnes en tilnærmet rigtig Værdi for Ligevægtskonstanten K_{CrRh_2} :

$$K_{CrRh_2} = \frac{CrRh_2}{CrRh \cdot Rh}$$

For Forsøgene $x = 1, 2, 10, 20$ kan man ved at benytte denne tilnærmede Værdi for Ligevægtskonstanten beregne Cr_{bas} af følgende Ligning:

$$K_{CrRh_2} = \frac{CrRh_2}{CrRh \cdot Rh} = \frac{b - a + c + Cr_{bas}}{(2a - b - 2c - 2Cr_{bas}) Rh}$$

Da en lille Variation i Cr_{bas} i disse Forsøg svarer til en stor Variation i K_{CrRh_2} bliver denne Beregning ved Hjælp af den tilnærmede Værdi for Ligevægtskonstanten ret nøjagtig. Naar man derpaa antager, at Koncentrationen af det skjult basiske Krom i alle Forsøgene varierer proportionalt med Hexaquokromets Koncentration, kan man beregne en Række udjævnede Værdier for Cr_{bas} ; med disse udjævnede Værdier er den endelige Beregning af $CrRh$ og $CrRh_2$ foretaget (2. Tilnærmelse). Tabel 20 indeholder Tallene fra hele denne Beregning.

TABEL 20.

| x | Analytiske Bestemmelser | | | | 1. Tilnærmelse | | | | Cr _{bas} | 2. Tilnærmelse | | |
|--------------|-------------------------|-----|------|------|----------------|--------------------|---------------------|-------------------|-------------------|----------------|--------------------|---------------------|
| | c | a | b | Rh | Cr Rh | Cr Rh ₂ | KCr Rh ₂ | Cr _{bas} | udjævnet Værdi | Cr Rh | Cr Rh ₂ | KCr Rh ₂ |
| 1 | 3,6 | 9,9 | 5,8 | 4,2 | .. | .. | .. | 8,5 | 9 | 5,0 | 0,4 | (19) |
| 2 | 1,6 | 9,8 | 9,0 | 10,5 | .. | .. | .. | 3,5 | 4 | 6,6 | 1,2 | (17,3) |
| 3 | 0,7 | 9,7 | 10,9 | 18,4 | 7,1 | 1,9 | 14,5 | .. | 2 | 6,7 | 2,1 | 17,0 |
| 4 | 0,4 | 9,5 | 11,7 | 26,6 | 6,5 | 2,6 | 15,1 | .. | 1 | 6,3 | 2,7 | 16,2 |
| 6 | 0,3 | 8,8 | 12,4 | 44,0 | 4,6 | 3,9 | 19,2 | .. | 1 | 4,4 | 4,0 | 20,7 |
| 10 | (0,1) | 7,6 | 12,3 | 80,5 | .. | .. | .. | < 0 | 0 | 2,9 | 4,7 | 20,2 |
| 20 | - | 5,7 | 9,7 | 176 | .. | .. | .. | 0,6 | 0 | 1,7 | 4,0 | 13,4 |
| Middel: 16,3 | | | | | | | | | Middel: 17,5 | | | |

Enkeltheder angaaende de Forsøg, som ligger til Grund for Tabel 19. (Koncentrerede Opløsninger). Opløsningen 0,5 m $Cr Rh_3$ + 1,5 m KRh fremstilledes ved Opløsning af rent Kaliumhexarhodanokromiat i Vand, og den opvarmedes til 50° i to Dage, inden den analyseredes. Opløsningen 0,5 m $Cr Rh_3$ + 3,0 m KRh fremstilledes af Kaliumhexarhodanokromiat og Kaliumrhodanid ved Opvarmning til 50° i 10 Dage. Af 0,05 m $Cr Rh_3$ + 0,5 m KRh analyseredes fire forskellige Opløsninger. De to Opløsninger var fremstillede af Kaliumhexarhodanokromiat og Kaliumrhodanid og var opvarmede henholdsvis 1 og 3 Døgn til 50°. De to andre Opløsninger var fremstillede af jernfri Hexaquokromirhodanidopløsning og Kaliumrhodanid og blev opvarmede henholdsvis to og fire Uger. Jernfri Hexaquokromirhodanid fremstilledes af en jernholdig Opløsning, vundet af Hexaquokromisulfat og Baryumrhodanid, ved at Jernet blev udtrukket i Form af Ferrirhodanid ved 10 Ganges Udtrækning med $\frac{1}{4}$ Rumfang Æter.

Ved Hjælp af de fire Analyser af Opløsninger med Bruttosammensætningen 0,05 m $Cr Rh_3$ + 0,5 m KRh konstateredes, at den kemiske Ligevægt i denne Opløsning kunde naas fra begge Sider, og der vandtes en Forestilling om, hvor hurtig Ligevægten naaedes. Tabel 21 indeholder Resultaterne af de fire Analyser. Det fremgaar af Tabellen, at den kemiske Ligevægt rimeligvis maa være naaet allerede efter et Døgn Forløb; thi hvad enten man gaar ud fra rhodanfrit Krom (direkte Proces) eller fra Hexarhodanokromiat (reciprok Proces), og hvad enten man opvarmer 1 Døgn, 3 Døgn, 2 Uger eller 4 Uger viser Opløsningerne ved Analyse ikke Afvigelser, der er større end mulige Forsøgsfejl. Da det imidlertid dog er muligt, at Ligevægten efter et Døgn Forløb endnu knap er naaet, har jeg anset det for sikrest at udelade denne Analyse ved Dannelsen af Middelværdier.

TABEL 21.

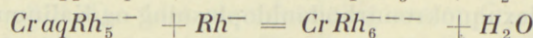
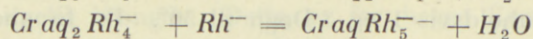
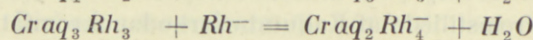
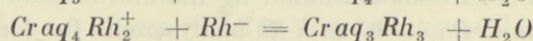
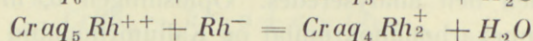
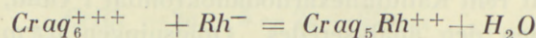
Analyser af 0,05 m $CrRh_3$ + 0,5 m KRh , ophedet til 50°. Tabellen angiver de forskellige Komplexers millimolære Koncentration.

| Analyse Nr.: | 1 | | 2 | | 3 | | 4 | | Middel af 1, 2, 4 |
|----------------------------|---------------------|--------|--------|--------|----------|--------|--------|--------|----------------------|
| | Processens Retning: | | | | Reciprok | | | | |
| Ophedningens Varighed: | 2 Uger | 4 Uger | 1 Døgn | 3 Døgn | 1 Døgn | 3 Døgn | 1 Døgn | 3 Døgn | |
| $CrRh$ | 2,0 | — | — | — | — | — | 2,1 | — | 2,1 |
| $CrRh_2$ | 11,0 | — | — | — | — | — | 10,7 | — | 11,3 |
| $CrRh + CrRh_2$ | 13,0 | 14,2 | 12,6 | 12,9 | 12,6 | 12,9 | 12,9 | 12,9 | 13,4 |
| $CrRh_3$ | 18,0 | 16,9 | 17,9 | 17,9 | 17,9 | 17,9 | 17,9 | 17,9 | 17,6 |
| $CrRh_4 + CrRh_5 + CrRh_6$ | 19,0 | 18,7 | 19,9 | 19,5 | 19,9 | 19,5 | 19,5 | 19,5 | 19,1 |
| $CrRh_4$ | — | 15,9 | — | — | — | — | — | — | 16,2 |
| $CrRh_5 + CrRh_6$ | — | 2,7 | — | — | — | — | — | — | 2,8 |
| $CrRh_6$ | — | < 0,3 | — | — | — | — | — | — | — |

Alle de kemiske Analyser af Tabel 19's Opløsninger er udførte efter Angivelserne i III. Afsnit, og ved Æterbehandlingen er der først ekstraheret i sur Opløsning.

4. Rhodanokromikomplexernes Ligevægtskonstanter.

Til følgende Række af Overgange mellem Rhodanokromikomplexerne:



maa der svare en Række Ligevægtskonstanter, som vi vil betegne med:

$$K_{CrRh}, K_{CrRh_2}, K_{CrRh_3}, K_{CrRh_4}, K_{CrRh_5}, K_{CrRh_6}$$

$$K_{CrRh_n} = \frac{C_{CrRh_n}}{C_{CrRh_{n-1}} \cdot C_{Rh}}$$

Her skulde egentlig C_{CrRh_n} og $C_{CrRh_{n-1}}$ betyde de tilsvarende Komplexers Ionkoncentration, og C_{Rh} skulde betyde Rhodanionens Koncentration. Men istedetfor Ionkoncentrationerne vil vi i det følgende regne med Komplexernes og det ionogene Rhodans samlede Koncentrationer. Den Fejl, som indføres herved, maa af følgende to Grunde ligge indenfor rimelige Grænser. Konstanterne K_{CrRh} , K_{CrRh_2} og K_{CrRh_3} er hovedsagelig bestemte ved Analyser af fortyndede Opløsninger, hvor Dissociationen er stor, og ikke langt fra at være fuldstændig. Og for Konstanterne K_{CrRh_4} , K_{CrRh_5} og K_{CrRh_6} , der er bestemte i koncentrerede Opløsninger, hvor Dissociationen er meget ufuldstændig, hjælper det, at de Fejl, som begaas i Tæller og Nævner, med Tilnærmelse ophæver hinanden. Dette sidste foraarsages ved, at Dissociationens Ufuldstændighed $(1 - \alpha)$ hos ensbyggede Elektrollyter er omtrent ens og hos forskellig

byggede Elektrolyter ved samme Ækvivalentkoncentration proportional med Produktet af Ionernes Valens¹⁾).

Ved Opstillingen af Ligevægtskonstanter for Rhodanokromikomplexerne burde der egentlig tages Hensyn til, at der samtidig med Optagelsen af Rhodan fraspaltes Vand. Saalænge Vandets virksomme Masse, der kan maales ved Opløsningens Damptryk, er meget nær lig det rene Vands virksomme Masse, kan vi uden Fejl benytte de ovenfor angivne Udtryk for Ligevægtskonstanterne. I fortyndede Opløsninger er dette Tilfældet; men det kan jo ikke nægtes, at Vandets virksomme Masse i de mest koncentrerede undersøgte Opløsninger maa være aftaget meget kendelig.

Trods disse forskellige teoretiske Ufuldkommenheder er dog de ovenfor definerede Ligevægtskonstanter særdeles egnede til at give et Overblik over Komplexbindingen mellem Rhodanionen og Kromiionen.

I Tabel 22 er samlet alle de Værdier, som kan beregnes for de 6 Ligevægtskonstanter af Analyseresultaterne i Tabel 18 og 19. De Værdier, der er satte i Parantes, er beregnede af Koncentrationer, der er for smaa til, at de kan ventes at være bestemte med en rimelig Nøjagtighed. Disse Værdier er udeladte ved Dannelsen af de Middelværdier, som er opførte forneden i Tabellen.

Selv om man imidlertid ser bort fra de i Parantes satte Værdier, saa viser de tiloversblevne dog endnu betydelige Afvigelser indbyrdes. Disse Afvigelser maa forklares dels ved Analysernes Unøjagtighed og dels ved, at Benyttelsen af den simplificerede Konstantdefinition ikke er exakt. Værdierne ligger dog saa nær hverandre, at det er forsvarligt at danne Middelværdier.

TABEL 22.

Rhodanokromikomplexernes Ligevægtskonstanter ved 50°.

| Opløsningens Sammensætning | K_{CrRh} | K_{CrRh_2} | K_{CrRh_3} | K_{CrRh_4} | K_{CrRh_5} | K_{CrRh_6} |
|---------------------------------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + KRh]$ | 265 | — | — | — | — | — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 2KRh]$ | 314 | (17,3) | — | — | — | — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 3KRh]$ | 405 | 17,1 | — | — | — | — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 4KRh]$ | (474) | 16,1 | — | — | — | — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 6KRh]$ | (250) | 20,7 | 5,70 | — | — | — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 10KRh]$ | — | 20,2 | 5,29 | (1,9) | — | — |
| 0,01 m $[Cr(NO_3)_3 + 20KRh]$ | — | 13,4 | 3,84 | (2,7) | — | — |
| 0,05 m $CrRh_3 + 0,5$ m KRh | — | (10,9) | 3,15 | 1,86 | (0,33) | — |
| 0,5 m $CrRh_3 + 1,5$ m KRh | — | — | 4,80 | 2,06 | 0,73 | (0,19) |
| 0,5 m $CrRh_3 + 3,0$ m KRh | — | — | (5,0) | 1,88 | 0,90 | 0,41 |
| Middelværdier | 328 | 17,5 | 4,56 | 1,93 | 0,81 | 0,41 |

Ligevægtskonstanternes teoretiske Betydning. Rhodanokromikomplexernes sex Ligevægtskonstanter giver os fuldstændige Oplysninger om Evnen til

¹⁾ Se nærmere NIELS BJERRUM: Studier over basiske Kromiforbindelser. Disp. 1908. S. 32—33.

Komplekdannelse mellem Rhodanion og Kromion, og Konstanternes Logaritmer er det korrekte Maal for den Affinitet, med hvilken de enkelte Rhodanioner efter hverandre bindes til Kromet i Opløsninger, der er 1-molære med Hensyn til alle de reagerende Stoffer (Kompleksaffiniteten). Hvis man vil have Affiniteten angivet i Gramkalorier, maa man regne med naturlige Logaritmer og multiplicere med $RT = 1,985 \cdot (273 + 50) = 641$.

$$A = RT \ln K = 1477 \log K.$$

Heraf faas følgende Værdier for Affiniteterne:

| | | | | Differenser | |
|-----------------|-------------------------------------|--------|---------------|-------------|--|
| Affiniteten ved | $Cr^{+++} + Rh^- = CrRh^{++}$ | er lig | + 3710 g Kal. | | |
| — | $CrRh^{++} + Rh^- = CrRh_2^+$ | — | + 1840 — | 1870 | |
| — | $CrRh_2^+ + Rh^- = CrRh_3$ | — | + 970 — | 870 | |
| — | $CrRh_3 + Rh^- = CrRh_4^-$ | — | + 420 — | 550 | |
| — | $CrRh_4^- + Rh^- = CrRh_5^{--}$ | — | — 130 — | 550 | |
| — | $CrRh_5^{--} + Rh^- = CrRh_6^{---}$ | — | — 570 — | 440 | |

Disse Værdier viser, at Affiniteten for de forskellige Rhodanioners Binding aftager stærkt med Antallet af de i Forvejen bundne Rhodanioner og ender med at blive negativ, hvilket vil sige, at f. Ex. Hexarhodanokromiat i 1-molær Opløsning spaltes, selv om Opløsningen allerede i Forvejen er 1-molær med Hensyn til Spaltningssprodukterne, Pentarhodanokromiat og Rhodanion.

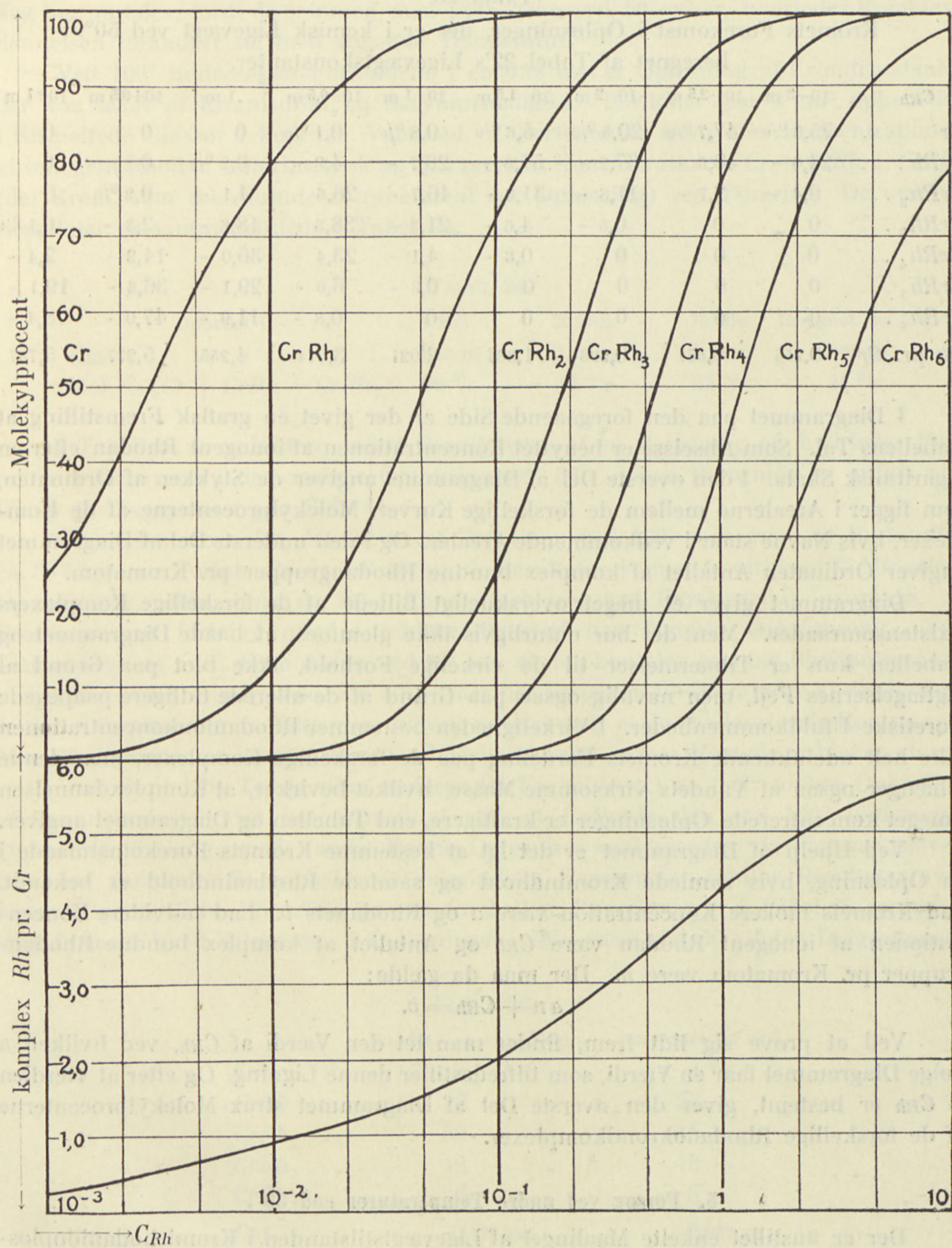
Det er ganske interessant at lægge Mærke til Differenserne mellem de Affiniteter, med hvilke de paa hinanden følgende Rhodangrupper er bundne. Disse er i Begyndelsen stærkt aftagende, men forandrer sig mod Slutningen kun lidt. Differenserne varierer omtrent som:

$$\frac{1}{1}, \frac{1}{2}, \frac{1}{3}, \frac{1}{4}, \frac{1}{5}.$$

Ligevægtskonstanternes Anvendelse til Beregning af Ligevægtstilstanden i en Opløsning, hvis Krom- og Rhodanindhold er bekendt. Ved Hjælp af Ligevægtskonstanternes Værdier er det muligt for enhver given Rhodanionkoncentration at beregne, hvorledes Kromet i Ligevægtstilstanden vil være fordelt paa de forskellige Komplexer; thi de molære Koncentrationer af henholdsvis Cr , $CrRh$, $CrRh_2$, $CrRh_3$. . . maa forholde sig som 1, $K_{CrRh} \times C_{Rh}$, $K_{CrRh} \times K_{CrRh_2} \times C_{Rh}^2$, $K_{CrRh} \times K_{CrRh_2} \times K_{CrRh_3} \times C_{Rh}^3$,

Paa denne Maade er Tabel 23 beregnet, der indeholder Molekylprocenterne af de forskellige Rhodanokromikomplexer ved afrundede Koncentrationer af ionogent Rhodan (C_{Rh}).

I Tabellens nederste Linie staar angivet, hvormange Rhodangrupper der herefter findes kompleks bundne pr. Kromatom ved de forskellige Koncentrationer af ionogent Rhodan.



TABEL 23.

Kromets Forekomst i Opløsninger, der er i kemisk Ligevægt ved 50°, beregnet af Tabel 22's Ligevægtskonstanter.

| CRh | 10-3 m | 10-2,5 m | 10-2 m | 10-1,5 m | 10-1 m | 10-0,5 m | 1 m | 10+0,5 m | 10+1 m |
|------------------|----------|----------|----------|----------|---------|----------|---------|----------|---------|
| Cr | 75,0 0/0 | 47,7 0/0 | 20,5 0/0 | 5,6 0/0 | 0,8 0/0 | 0,1 0/0 | 0 | 0 | 0 |
| $CrRh$ | 24,6 - | 49,5 - | 67,2 - | 57,6 - | 26,7 - | 4,8 - | 0,2 0/0 | 0 | 0 |
| $CrRh_2$ | 0,4 - | 2,7 - | 11,8 - | 31,6 - | 46,7 - | 26,6 - | 4,1 - | 0,2 0/0 | 0 |
| $CrRh_3$ | 0 | 0 | 0,5 - | 4,6 - | 21,3 - | 38,3 - | 18,6 - | 2,3 - | 0,1 0/0 |
| $CrRh_4$ | 0 | 0 | 0 | 0,3 - | 4,1 - | 23,4 - | 36,0 - | 14,2 - | 2,4 - |
| $CrRh_5$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,3 - | 6,0 - | 29,1 - | 36,3 - | 19,1 - |
| $CrRh_6$ | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0,8 - | 11,9 - | 47,0 - | 78,4 - |
| Rh pr. Cr | 0,255 | 0,551 | 0,923 | 1,364 | 2,021 | 3,014 | 4,255 | 5,277 | 5,757 |

I Diagrammet paa den foregaaende Side er der givet en grafisk Fremstilling af Tabellens Tal. Som Abscisse er benyttet Koncentrationen af ionogent Rhodan efter en logaritmisk Skala. I den øverste Del af Diagrammet angiver de Stykker af Ordinaten, som ligger i Arealerne mellem de forskellige Kurver, Molekylprocenterne af de Komplexer, hvis Navne staar i vedkommende Arealer. Og i den underste Del af Diagrammet angiver Ordinaten Antallet af kompleks bundne Rhodangrupper pr. Kromatom.

Diagrammet giver et meget overskueligt Billede af de forskellige Komplexers Existensomraader. Men det bør naturligvis ikke glemmes, at baade Diagrammet og Tabellen kun er Tilnærmelser til de virkelige Forhold, ikke blot paa Grund af Iagttagelsernes Fejl, men navnlig ogsaa paa Grund af de allerede tidligere paapegede teoretiske Ufuldkommenheder. I Virkeligheden bestemmer Rhodanionkoncentrationen ikke helt udelukkende Kromets Fordeling paa de forskellige Komplexer, men denne afhænger ogsaa af Vandets virksomme Masse, hvilket bevirker, at Komplexdannelsen i meget koncentrerede Opløsninger er kraftigere, end Tabellen og Diagrammet angiver.

Ved Hjælp af Diagrammet er det let at bestemme Kromets Forekomstmaade i en Opløsning, hvis samlede Kromindhold og samlede Rhodanindhold er bekendt. Lad Kromets molære Koncentration være a og Rhodanets b . Lad endvidere Koncentrationen af ionogent Rhodan være CRh og Antallet af kompleks bundne Rhodangrupper pr. Kromatom være n . Der maa da gælde:

$$an + CRh = b.$$

Ved at prøve sig lidt frem, finder man let den Værdi af CRh , ved hvilken n ifølge Diagrammet faar en Værdi, som tilfredsstiller denne Ligning. Og efter at Værdien af CRh er bestemt, giver den øverste Del af Diagrammet strax Molekylprocenterne af de forskellige Rhodanokromikomplexer.

5. Forsøg ved andre Temperaturer end 50°.

Der er anstillet enkelte Maalinger af Ligevægtstilstanden i Kromirhodanidopløsninger ved 100° og ved almindelig Temperatur, som trods deres Ufuldkommenhed

dog bør omtales, fordi de sammen med Forsøgene ved 50° viser, hvorledes Komplexdannelsen forandrer sig med stigende Temperatur.

Ved 100° undersøgtes Forholdene i en 0,72 molær Opløsning af Kromirrhodanid, der var lavet af Kromisulfat og Baryumrhodanid. Portioner paa 1 cm³ ophededes i tilsmeltede Glasrør i kogende Vandbad. I Portionerne bestemtes Koncentrationen af ionogent Rhodan kolorimetrisk og den samlede Koncentration af $Cr + CrRh + CrRh_2$ (det Krom, som ikke kunde ekstraheres af sur Opløsning) ved Titring. De vundne Resultater er sammenstillede i Tabel 24.

TABEL 24.

| Ophedet i: | 1 Min. | 30 Min. | 75 Min. | Beregnet for 50° |
|---------------------------------|--------|---------|---------|------------------|
| Crh | 1,56 m | 0,24 m | 0,25 m | 0,23 m |
| Mol. % ($Cr + CrRh + CrRh_2$) | 96 % | 31 % | 35 % | 44 % |

I Tabellen er endvidere anført Resultaterne af en Beregning af, hvorledes Forholdene maa være i den samme Opløsning ved 50°; denne Beregning er udført ved Hjælp af Diagrammet paa Side 61.

Forsøgene viser for det første, at Processen ved 100° maa være til Ende efter ca. 30 Minutters Forløb; thi de lidt afvigende Resultater, som er fundne ved 75 Minutters Opvarmning, vilde, hvis de ikke kunde forklares ved Forsøgsfejl¹⁾, svare til, at Processen var forløbet mindre fuldstændig ved den længere Opvarmning. Ved Sammenligning med Forholdene ved 50° ses, at den kompleks bundne Rhodanmængde ved 100° er lidt mindre end ved 50°. Naar der desuagtet findes mindre af de rhodanfattede Komplexer, maa dette være bleven opvejet ved, at de rhodanrigeste Komplexers Mængde ligeledes er aftaget, hvorimod Mellekomplexernes Mængde er bleven større.

Ved almindelig Temperatur undersøgtes Forholdene i en 0,072 molær Opløsning af Kromirrhodanid, der var fremstillet ved at fortynde den ved 100° undersøgte Opløsning 10 Gange med Vand. Denne Opløsning analyseredes, da den var bleven 3¹/₄ Aar gammel. De saaledes for almindelig Temperatur fundne Resultater over Kromets procentiske Fordeling paa de forskellige Komplexer er i Tabel 25 sammenstillede med, hvad Tilstanden i Opløsningen vilde være ved 50° ifølge Diagrammet.

TABEL 25.

| | Fundet ved alm. Temp. | Beregnet for 50° |
|----------------|-----------------------|------------------|
| Cr | 0,7 % | 1 % |
| $CrRh$ | 22 - | 33 - |
| $CrRh_2$ | 50 - | 45 - |
| $CrRh_3$ | 19 - | 18 - |
| $CrRh_4$ | 6 - | 3 - |
| CRh | 0,070 m | 0,082 m |

¹⁾ Disse Forsøg hører til mine ældste Orienteringsforsøg.

Tallene i Tabel 25 viser, at Komplexdannelsen mellem Krom og Rhodan aftager med Temperaturen; thi ikke blot bindes ved almindelig Temperatur mere af Rhodanet, men der er ogsaa fundet mere af de rhodanrige og mindre af de rhodanfattede Komplexer.

Alt i alt viser Forsøgene ved 100° og almindelig Temperatur, at Komplexdannelsen mellem Krom og Rhodan ikke i nogen høj Grad forandrer sig med Temperaturen.

Tabel 25

| Temperatur | Mol. % (Cr + CrO ₃ + CrO ₂) | |
|------------|--|------------|
| | 100° | Almindelig |
| 100° | 31% | 35% |
| Almindelig | 31% | 44% |

Etudes sur les sulfocyanates de chrome.

Par

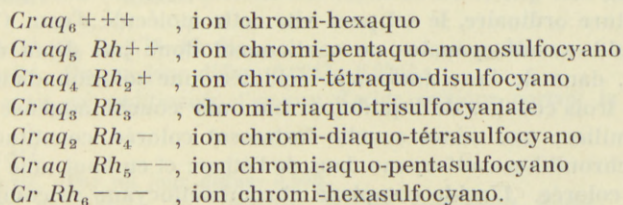
NIELS BJERRUM.

(Extrait par l'auteur.)

1. L'objet des recherches dont je vais résumer ici les résultats a été d'arriver, à l'aide d'une étude approfondie des complexes formés par deux ions très aptes à la formation de groupes complexes, à trouver des expressions numériques satisfaisantes de l'aptitude complexigène.

A cet effet, on a entrepris l'examen des groupes complexes formés par l'ion Cr^{+++} et l'ion Rh^{-1} , et après avoir déterminé la composition et les propriétés des groupes complexes formés par ces deux ions, on a pu atteindre le but principal du travail en étudiant l'équilibre chimique dans les solutions des sulfocyanates de chrome.

2. **Composition des complexes.** L'atome de chrome trivalent forme avec l'ion Rh^{-} six groupes complexes différents dont les formules peuvent être dérivées de celle de l'ion chromi-hexaquo en substituant successivement l'ion Rh^{-} aux molécules d'eau.



Les complexes pauvres en sulfocyanogène sont des cations formant des sels avec les divers acides. Le chromi-triaquo-trisulfocyanate est à l'état non dissocié; c'est un non-électrolyte. Les complexes riches en sulfocyanogène sont des anions qui forment des sels avec les divers métaux.

3. **Préparation et analyse des complexes.** L'existence des complexes monosulfocyno et disulfocyno a été constatée en solution, mais on n'a pas réussi à trouver des acides propres à séparer ces complexes ou à les réaliser sous forme solide; par conséquent, leur teneur en eau n'a pas pu être déterminée expérimentalement. Ils sont insolubles dans l'éther.

¹⁾ Dans ce qui suit, nous désignerons par le symbole Rh le radical CNS (sulfocyanogène), et par aq une molécule d'eau.

Le chromi-triaquo-trisulfocyanate a été obtenu sous forme cristalline; pourtant, les cristaux n'étaient pas tout à fait purs. A l'état dissous, le complexe a été réalisé sous une forme beaucoup plus pure. La faible conductibilité électrique de ce corps montre qu'il n'a pas été dissocié en ions. Pour une solution des cristaux, on a trouvé, en solution 0,1 mol., à 0°: $\mu = 3,87$ ($\mu =$ conductibilité moléculaire); pour ce qui est des solutions purifiées, on a obtenu, en solution 0,015 mol., à 9°: $\mu = 0,61$. Notons que les électrolytes trivalents ont, en règle générale, dans les conditions correspondantes, une conductibilité comprise entre $\mu = 250$ et $\mu = 300$. Après déshydratation dans le vide sec à température ordinaire, les cristaux fortement hygroscopiques ne retiennent que 3,2 à 3,6 molécules d'eau; il est donc probable qu'il entre 3 molécules d'eau de constitution dans le complexe trisulfocyno. Ce complexe se dissout facilement dans l'éther; par évaporation de la solution étherée on obtient un résidu qui, traité à l'eau, met aussitôt l'éther en liberté.

Le complexe tétrasulfocyno a été isolé sous la forme d'une solution étendue de l'acide libre, avec laquelle on peut préparer, par neutralisation, des solutions des sels correspondants. Ni l'acide, ni aucun de ses sels n'ont été obtenus à l'état solide; toutefois on a pu constater que les sels de quinine et de strychnine précipitent le complexe, et les sels quino- léiniques ajoutés en grande quantité précipitent sous forme d'huile un sel quinolénique. — L'acide tétrasulfocyno est soluble dans l'éther; il n'en est pas de même de ses sels.

Du complexe pentasulfocyno on a obtenu un sel quinolénique insoluble, se présentant en de très beaux cristaux; et avec le sel quinolénique on a pu préparer des solutions contenant le sel de sodium et l'acide libre. Une analyse du sel quinolénique a donné pour résultat qu'il contient deux molécules d'eau, dont une si intimement fixée qu'elle ne se perd pas dans l'air sec à température ordinaire. Nous en pouvons conclure que le complexe pentasulfocyno contient la molécule d'eau de constitution qu'on s'attendait à lui trouver. L'acide chromi-pentasulfocyno se dissout dans l'éther tandis que ses sels y sont insolubles.

Le complexe hexasulfocyno nous était déjà connu, constituant, comme on sait, le radical des sels doubles complexes bien connus, du type R_3CrRh_6 . De cette série, deux sels nouveaux, insolubles, ont été obtenus: ceux de pyridine et de quinoléine. L'analyse du sel quinolénique fait voir que ce sel contient une molécule d'eau; mais par déshydratation dans l'air sec, à température ordinaire, le sel perd vite cette molécule d'eau. Comme on devait s'y attendre, les chromi-hexasulfocyanates ne contiennent donc pas d'eau de constitution. En traitant par l'éther, dans de l'eau fortement acidulée, une solution d'un chromi-hexasulfocyanate, on obtient trois couches de liquide; en bas: une couche aqueuse assez acide, faiblement colorée; au milieu: une mince couche fortement colorée, constituée par une solution concentrée d'acide chromi-hexasulfocyno dans de l'éther; et en haut: une couche plus épaisse d'éther faiblement colorée. L'acide complexe chromi-sulfocyno se comporte donc vis-à-vis de l'éther comme les acides phospho- et silicotungstiques.

4. En solution aqueuse les complexes chromi-sulfocyno sont de couleur violet. Une augmentation de leur teneur en sulfocyanogène a pour effet de déplacer la nuance un peu dans le sens du rouge et la coloration augmente en même temps considérablement d'intensité. En solution étherée, le complexe chromi-trisulfocyno prend une teinte verdâtre, et l'acide chromi-tétrasulfocyno est d'un vert presque pur. Par contre, les acides chromi-pentasulfocyno et chromi-hexasulfocyno semblent présenter, en solution étherée, des couleurs presque identiques à celles qu'ils ont dans l'eau.

5. Le coefficient de partage entre l'éther et l'eau des complexes solubles dans l'éther se trouve représenté, à la température ordinaire, par les valeurs approximatives suivantes:

| | | | |
|--------------------|----------------|------------------|---------------|
| Cra_3Rh_3 | $H[Cra_3Rh_4]$ | $H_2[Cra_3Rh_5]$ | $H_3[CrRh_6]$ |
| env. 3,6 (3,3—4,7) | env. 9,4 | env. 4 | env. 0,3 |

Pour les acides, le coefficient de partage se trouve défini par l'expression:

$$K = \frac{a}{b \cdot C_H^n},$$

où a représente la concentration mol. de l'acide dans la couche éthérée; b , la concentration mol. du complexe dans la couche aqueuse; et n , la basicité de l'acide.

Les complexes tri- et tétrasulfocyno ont donné des coefficients de partage un peu variables selon le mode de préparation. Ceci paraît indiquer que les préparations employées étaient des mélanges variés de deux isomères. En effet, la théorie de WERNER implique l'existence de ces complexes sous deux formes stéréoisomères.

6. La **stabilité** des divers complexes a été mesurée en dosant les ions *Rh* formés par la décomposition des complexes. Ces dosages ont été effectués par voie colorimétrique à l'aide de la teinte communiquée aux solutions par l'addition du nitrate ferrique. Le tableau qui suit contient les constantes de vitesse de la décomposition des complexes. Dans les cas d'une faible constante de vitesse, cette dernière exprime directement la proportion du complexe décomposée dans l'unité de temps qui est ici de 1 minute.

Constantes de vitesse de la décomposition des complexes chromi-sulfocyno à la température ordinaire (16°—18°).

| | Dans l'eau acidulée | Dans l'eau ⁶⁾ | En solution 0,25 mol. CH_3COONa | En solution 0,035 mol. $NaHCO_3$ | En solution 0,01 mol. $NaOH$ | Dans l'éther |
|----------------|-------------------------|--------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|------------------------------|---------------------|
| Crq_5Rh^{++} | ... | 0,0000054 (25°) | ... | ... | élevée | ... |
| $Crq_4Rh_2^+$ | ... | ... | ... | ... | élevée | ... |
| Crq_3Rh_3 | ... | 0,00002 | 0,0035 | ... | élevée | < 0,000007 |
| $Crq_2Rh_4^-$ | < 0,00004 | 0,00004 | 0,00025 ³⁾ | ... | élevée | < 0,00003 |
| $CrqRh_5^{--}$ | < 0,00014 ⁵⁾ | 0,00014 ⁴⁾ | ... | 0,013 ⁴⁾ | élevée | 0,005 ⁴⁾ |
| $CrRh_6^{---}$ | 0,00041 | 0,00050 ³⁾ | ... | ... | 0,00060 | élevée |

¹⁾ Dans l'obscurité ($C_H = 0,73 \cdot 10^{-3}$).

²⁾ Dans l'obscurité. Par un jour diffus: 0,0017—0,0064.

³⁾ La solution avait été additionnée d'un peu d'acide acétique portant la solution à 0,002 mol. CH_3COOH .

⁴⁾ Dans l'obscurité.

⁵⁾ Dans l'obscurité. Par un jour diffus: 0,002.

⁶⁾ Par suite de l'hydrolyse, les solutions étaient légèrement acides. Valeurs probables de C_H : de 10^{-3} à 10^{-5} environ.

Il ressort du tableau ci-dessus qu'en solution aqueuse la stabilité du complexe chromi-hexasulfocyno est à peu près indépendante de la réaction acide, neutre ou alcaline de la solution. Pour ce qui est des autres complexes, ils se sont montrés plus stables, en solution acide, que le complexe hexasulfocyno et leur stabilité va en croissant à mesure que diminue la proportion de sulfocyanogène du complexe. Par contre, dans les solutions alcalines, ces autres complexes sont moins stables que le complexe hexa, et leur stabilité diminue à mesure que décroît la proportion de sulfocyanogène dans le complexe.

En solution éthérée, le complexe trisulfocyno est assez stable; mais la stabilité des complexes en solution éthérée diminue vite quand la proportion de sulfocyanogène est augmentée, et l'acide chromi-hexasulfocyno se décompose presque instantanément en solution éthérée.

Les complexes chromi-sulfocyno sont assez photosensibles. Dans une pièce au jour diffus, la décomposition des complexes hexa et penta peut se produire plus de 10 fois plus vite que dans l'obscurité.

7. Explication de l'action décomposante des ions d'hydroxyle. Il paraît probable que si l'ion d'hydroxyle décompose les complexes chromi-sulfocyno, c'est en favorisant la formation de combinaisons hydroxo instables. Ces combinaisons se réalisent lorsque, dans les ions hydratés, les molécules d'eau sont remplacées par, ou plutôt transformées en radicaux d'hydroxyle. Le seul ion chromi-hexasulfocyno ne se prête pas à la formation de dérivés hydroxo. Aussi sa décomposition n'est-elle pas influencée par l'ion d'hydroxyle.

8. On a élaboré une méthode pour le dosage des six divers complexes chromi-sulfocyno. D'abord, les complexes hexa et penta sont précipités sous forme de sels quinoléiniques, et les quantités respectives de ces complexes que contient le précipité, sont établies par des dosages du chrome et du sulfocyanogène. La liqueur filtrée du précipité quinoléinique renferme les autres complexes. De cette liqueur on sépare les complexes tri et tétra à l'aide d'extractions systématiques par l'éther, et l'opération extractive elle-même permettant d'obtenir le complexe tri et le complexe tétra séparés par fractionnement, leurs quantités respectives se déterminent ensuite moyennant deux dosages du chrome. Enfin on détermine, par titration, les quantités de chrome et de sulfocyanogène complexe, qui sont restées dans l'eau-mère fournie par les extractions à l'éther. Ces déterminations effectuées, il ne nous manque, pour calculer les quantités des complexes mono- et disulfocyno, que de connaître celle du complexe hexaquo. Pour établir cette valeur on a eu recours à la précipitation, par le sulfate acide de potassium et l'alcool, du dit complexe hexaquo, sous forme d'alun.

9. Les complexes chromi-sulfocyno dont il a été question ici se forment lentement en solutions contenant l'ion chromi-hexaquo et l'ion sulfocyanique. La vitesse de cette formation n'a pas fait l'objet d'une étude systématique. Notons seulement que l'équilibre chimique des complexes considérés s'établit, en solution aqueuse, à 100°, après une demi-heure environ de séjour; à 50°, après 1 à 2 jours; à la température ordinaire, l'état stable n'est probablement atteint qu'après un repos de quelques années.

Pour la formation du complexe chromi-monosulfocyno la constante de vitesse, en solution aqueuse, a été trouvée être de 0,0018 à 25°; et de 0,13 à 50°.

10. L'équilibre chimique qui existe, en solution aqueuse, entre les différents complexes et l'ion sulfocyanique a été déterminée, pour 10 solutions diverses à 50° (voir les tableaux 18 et 19, p. 54 et 55). Ces expériences ont donné, pour les constantes d'équilibre, les moyennes suivantes:

$$K_{CrRh} = 328; \quad K_{CrRh_2} = 17,5; \quad K_{CrRh_3} = 4,56;$$

$$K_{CrRh_4} = 1,93; \quad K_{CrRh_5} = 0,81; \quad K_{CrRh_6} = 0,41.$$

$$K_{CrRh_n} = \frac{C_{CrRh_n}}{C_{CrRh_{n-1}} \cdot C_{Rh}}$$

(Pour les déterminations individuelles des différentes constantes d'équilibre, voir le tableau 22 à la p. 59.)

Les six valeurs ci-dessus consignées nous fournissent les mesures quantitatives de l'aptitude qu'ont les sulfocyanates de chrome à former des complexes à 50°. Les complexes formés étant au nombre de 6, il va de soi que cette aptitude ne saurait être exprimée par un seul nombre.

Des mesures de conductibilité sont venues confirmer les résultats obtenus par l'analyse chimique des solutions des sulfocyanates de chrome (voir les tableaux 14—17, p. 52—53).

11. L'affinité entre l'ion sulfocyanique et l'atome de chrome dans les solutions qui sont 1-molaires par rapport à tous les corps, se calcule comme suit des constantes d'équilibre ci-dessus indiquées:

| | |
|-----------------------------------|-----------|
| Pour le premier groupe Rh | 3710 cal. |
| „ deuxième „ | 1840 „ |
| „ troisième „ | 970 „ |
| „ quatrième „ | 420 „ |
| „ cinquième „ | -130 „ |
| „ sixième „ | -570 „ |

Les calculs ont été faits à l'aide de la formule $A = RT \ln K$.

Une augmentation de la température produira une légère diminution dans l'aptitude que possède le chrome à former des complexes avec l'ion sulfocyanique.

12. La figure de la page 61 nous montre la complexité variant avec la concentration en ion sulfocyanique. Sur l'axe des abscisses ont été portées, selon une échelle logarithmique, les concentrations de l'ion sulfocyanique. Dans la partie supérieure du diagramme, les segments des ordonnées, délimités par les courbes, représentent la proportion pour cent moléculaire des divers complexes, les aires comprises entre les courbes correspondant chacune au complexe y inscrit. La courbe de la partie inférieure du diagramme indique la corrélation entre la concentration de l'ion sulfocyanique (C_{Rh}) et le nombre, par atome de chrome, des groupes Rh fixés par le complexe (n).

Calcul de l'état d'équilibre dans une solution où l'on connaît la concentration du chrome et celle du sulfocyanogène.

En désignant par a et b , respectivement, les concentrations du chrome et du sulfocyanogène dans la solution, on a

$$C_{Rh} + n \cdot a = b.$$

Cette équation permettra, conjointement avec la consultation de la courbe (C_{Rh}, n) du diagramme, d'établir après quelque tâtonnement la valeur C_{Rh} ; ensuite on relèvera de suite, sur les courbes de la partie supérieure du diagramme, la proportion pour cent moléculaire des divers complexes.

INDHOLDSFORTEGNELSE.

| | Side |
|---|------|
| Fortale | 3 |
| I. Ældre Undersøgelser | 5 |
| Hexarhodanokromiater. Trirhodanokrom. | |
| II. De komplekse Kromirhodaniders Fremstilling, Sammensætning og Egenskaber | 8 |
| 1. Indledning | 8 |
| 2. Monorhodanopentaquokromisalte og Dirhodanotetraquokromisalte | 11 |
| Bestemmelsen af kompleks Rhodan. Bestemmelsen af kompleks Krom. Om Tilstedeværelsen af kompleks Krom i Form af skjult basiske Salte. Monorhodano- og Dirhodanokomplexernes Sammensætning og Egenskaber. Hastighederne ved Dirhodano- og især Monorhodanokromikomplexets Dannelse og Spaltning. | |
| 3. Trirhodanotriaquokrom | 15 |
| Isolering af Trirhodanokrom i opløst Tilstand. Det krystalliserede Trirhodanotriaquokrom. Trirhodanotriaquokromets Egenskaber og Holdbarhed. Trirhodanotriaquokromets Fordeling mellem Æter og Vand. Om Existensen af to isomere Former af Trirhodanotriaquokrom. Trirhodanotriaquokromets Additionsforbindelse med Æter. | |
| 4. Hexarhodanokromiater | 22 |
| Farve. Bestandighed i vandige og alkoholiske Opløsninger. Lysets Indflydelse. Hastighedskonstanter for Hexarhodanokromiationens Sønderdeling. Forhold overfor Æter. Faseloven. Holdbarheden i de æteriske Lag. Fordelingskoefficient. Karakterisering og Paavisning i Form af uopløselige Salte. Pyridinhexarhodanokromiat. Kinolinhexarhodanokromiat. | |
| 5. Pentarhodanoaquokromiater | 30 |
| Fremstilling af Kinolinpentarhodanoaquokromiat. Kinolinsaltets Opløselighed i Vand. Fremstilling af en Opløsning af Pentarhodanoaquokromiationen. Pentarhodanoaquokromiationens Egenskaber i Opløsning. Pentarhodanoaquokromiationens Bestandighed i Opløsning. Hastighedskonstanter for Pentarhodanoaquokromiationens Sønderdeling. Fordelingskoefficient. | |
| 6. Tetrarhodanodiaquokromiater | 36 |
| Fremstilling af en Opløsning af Tetrarhodanokromiatsyren. Holdbarhed. Fordelingskoefficient. Om Tetrarhodanokromiater i fast Form. Om Existensen af to isomere Former. | |
| III. Analysemetoder | 40 |
| 1. Titrimetrisk Krombestemmelse | 40 |
| 2. Titring med Sølvnitrat før og efter Behandling med Natriumhydroxyd | 40 |
| 3. Bestemmelse af Krom og Rhodan i samme Prøve af et kompleks Kromirhodanid .. | 41 |
| 4. Kolorimetrisk Bestemmelse af ionogent Rhodan | 41 |
| 5. Fremgangsmaade til Bestemmelse af Mængderne af de forskellige Rhodanokromikomplexer i Blanding | 42 |
| 6. Kinolinfældningen | 43 |

| | Side |
|--|------|
| 7. Æterbehandlingen..... | 43 |
| Første Fremgangsmaade. Æterbehandlingen af det sure Filtrat fra Kinolinfældningen. Nogle Beregninger over Fuldstændigheden af Fraktioneringen. Anden Fremgangsmaade. Æterbehandling af en Opløsning, hvortil der ikke er sat Syre. | |
| 8. Alunfældningen..... | 48 |
| Bestemmelse af det rhodanfrie Krom. Fremgangsmaaden ved Alunfældningen. | |
| 9. Forsøg paa at finde en Methode til Bestemmelse af skjult basisk Krom ved Siden af Rhodanokrom..... | 49 |
| IV. Undersøgelser over den kemiske Ligevægt mellem Rhodanokromikomplexerne..... | 51 |
| 1. Indledning..... | 51 |
| 2. Undersøgelser ved Hjælp af den elektriske Ledningsevne..... | 51 |
| 3. Undersøgelser ved Hjælp af kemiske Analyser..... | 54 |
| Enkeltheder angaaende de Forsøg, som ligger til Grund for Tabel 18. (Fortyndede Opløsninger.) Enkeltheder angaaende de Forsøg, som ligger til Grund for Tabel 19. (Koncentrerede Opløsninger.) | |
| 4. Rhodanokromikomplexernes Ligevægtskonstanter..... | 58 |
| Ligevægtskonstanternes teoretiske Betydning. Ligevægtskonstanternes Anvendelse til Beregning af Ligevægtstilstanden i en Opløsning, hvis Krom- og Rhodanindhold er bekendt. | |
| 5. Forsøg ved andre Temperaturer end 50°..... | 62 |
| Résumé en français..... | 65 |