

Rhodanchromammoniakforbindelser.

(Bidrag til Chromammoniakforbindelsernes Kemi. III.)

Af

Odin T. Christensen.

Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VII. 5.

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1891.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter,

6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Øre
I , med 42 Tavler, 1880—85	29.	50.
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880	"	65.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880	8.	50.
3. Steenstrup, Jap. Sepiadarium og Idiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881	1.	35.
4. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{te} —14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881	10.	"
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	"
6. Steen, A. Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882	"	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35.
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjernes kallens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Cyclopia og Misdannelsens Forhold til Hjernes kallens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjernes kallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1885	1.	85.
II , med 20 Tavler, 1881—86	20.	"
1. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881	3.	15.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odin. Bidrag til Kundskab om Manganets Ilter. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Theori. 1883	"	60.
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primitiv under en given Grænse. Résumé en français. 1884	4.	"
7. Lorenz, L. Bestemmelse af Kviksølvøjlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	"	80.
8. Traustedt, M. P. A. Spolia atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	"
9. Bohr, Chr. Om Iltens Afvigelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thiele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	"

(Fortsættes paa Omslagets S. 3.)

Rhodanchromammoniakforbindelser.

(Bidrag til Chromammoniakforbindelsernes Kemi. III.)

Af

Odin T. Christensen.

Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VII. 5.

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1891.

De Forbindelser, der skulle beskrives i nærværende Afhandling, slutte sig til Chromammoniakforbindelserne, af hvilke jeg tidligere har undersøgt to Rækker, Roseochromforbindelserne og Xanthochromforbindelserne¹⁾, medens de øvrige Rækker ere blevne undersøgte paa særlig omfattende og indgaaende Maade af Professor S. M. Jørgensen, ved hvis Arbejder der er vundet ganske særlig Klarhed med Hensyn til Metalammoniakforbindelsernes Konstitution.

I Modsætning til de øvrige Chromammoniakforbindelser ere Rhodanchromammoniakforbindelserne kun lidet undersøgte, skjøndt de, efter det Kjendskab, man hidtil har havt til dem, at dømme, i flere Henseender besidde mærkelige Egenskaber og bl. a. have ikke lidet tilfælles med Dobbeltcyaniderne, hvis Konstitution, som Blomstrand²⁾ har vist, maa antages at frembyde visse Analogier med Metalammoniakforbindelsernes; da Dobbeltcyanidernes Konstitution tillige maa antages at være analog med mange andre Dobbeltsaltes, frembød det særlig Interesse at anstille en Række Undersøgelser over Rhodanchromammoniakforbindelserne som Mellemed mellem Metalammoniakforbindelserne og Dobbeltcyaniderne for mulig derved senere at komme ind paa Spørgsmaalet om Dobbeltsaltens Konstitution. Førend dette imidlertid kunde ske, maatte der først anstilles en nærmere Undersøgelse over selve Rhodanchromammoniakforbindelserne, for at udvide Kjendskabet til disse Forbindelsers Egenskaber og for derved at faa et tilstrækkeligt Grundlag at bygge paa ved de senere sammenlignende Undersøgelser.

Det er det første Afsnit af et saadant Arbejde, der her foreligger, og det omhandler særligt den i sin Tid af Reinecke³⁾ fremstillede Rhodanchromammoniakfor-

¹⁾ Oversigt over det kgl. danske Vidensk. Selskabs Forhandlinger 1880, S. 1 og 1881, S. 85.

²⁾ Chemie der Jetztzeit, S. 323 ff.

³⁾ Ann. der Chemie u. Pharmacie. Bd. 126, S. 113.

bindelse, der i det følgende skal benævnes Ammonium-Diaminchromrhodanid, medens dog ogsaa den endnu tidligere af Morland¹⁾ fremstillede Rhodanchromammoniakforbindelse vil finde foreløbig Omtale.

Hvad der hidtil har været bekendt om Rhodanchromammoniakforbindelserne er snart sagt, da det kun er forholdsvis lidt.

Den første, der har fremstillet en herhen hørende Forbindelse, er J. Morland, der i 1861 har givet en kort Beskrivelse af «en ny Chromammoniakforbindelse». Han fremstillede denne ved Smeltning af Rhodanammonium og Tilsætning af pulveriseret tvechromsurt Kali til den smeltede Masse; det bedste Resultat angiver han at have opnaaet ved Anvendelse af 2 Dele tvechromsurt Kali paa 5 Dele Rhodanammonium. Produktet blev udvasket med koldt Vand, hvori det kun var i ringe Grad opløseligt, og blev derpaa omkrystalliseret af Alkohol, hvori det opløstes temmelig let, eller af Æther, hvori Morland finder det nogenlunde opløseligt, en Angivelse der dog maa bero paa, at Morland har anvendt vinaandholdig Æther, eftersom Forbindelsen, som det senere skal vise sig, er aldeles uopløselig i absolut Æther. Efter Tørring ved 120° havde Forbindelsen Sammensætningen $Cr_2NH_3(SCN)_3 \cdot H_2O$, ved Ophedning efterlod den Svovlchrom og dens Opløsning gav med Sølvnitrat Bundfald af ubestemt Sammensætning. Nogen nærmere Undersøgelse af denne Rhodanchromammoniakforbindelses øvrige Forhold har Morland ikke anstillet.

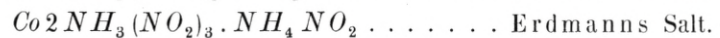
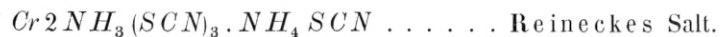
Den eneste Undersøgelse, der, saavidt jeg kan kunnet finde, senere er udført over Rhodanchromammoniakforbindelserne skyldes A. Reinecke, der paa Wöhlers Opfordring i 1863 søgte at fremstille den ovenomtalte af Morland beskrevne Forbindelse. Den af Reinecke fremstillede Forbindelse havde dog ikke den Sammensætning, som Morland havde angivet, men svarede til Formlen $Cr_2NH_3(SCN)_3 \cdot NH_4SCN$; det afvigende Resultat kunde dog muligvis skyldes den Omstændighed, at Reinecke ikke behandlede Reaktionsproduktet paa samme Maade som Morland; medens nemlig den sidstnævnte kun udvaskede det med koldt Vand og derpaa omkrystalliserede det af Vinaand, behandlede Reinecke det med varmt Vand, indtil det meste var opløst, og filtrerede derpaa Opløsningen; af den mørke rubinrøde Opløsning udskilte der sig ved Afkøling foruden smaa Krystaller en amorf Masse, der blev frafiltreret; af Filtratet herfra udskilte Reinecke det af ham undersøgte Salt ved Hjælp af hele Stykker Salmiak, der bleve anbragte paa Bunden af det Kar, hvori Opløsningen befandt sig. Saltet fældedes da som

¹⁾ Journ. chem. soc. Bd. 13, S. 252.

smaa røde glindsende Skjæl, der bleve pressede mellem Papir og tørrede i Luften. Iøvrigt angiver Reinecke, at Saltet ogsaa kan faaes, idet man udtrækker det smeltede Reaktionsprodukt med en mindre Mængde varmt Vand; det udskilles da af Opløsningen ved Afkøling, men er vanskeligt at befri for andre Stoffer; ved langsom Udkrystallisation af Vand har Reinecke faaet det i Form af smaa Rhombedodekaedre, paa Størrelse med Knappenaalshoveder, der i Form og Farve ganske lignede smaa Granater; Formlen for det saaledes fremstillede Salt var den ovennævnte, og det var altsaa vandfrit; Reinecke angiver, at det var temmelig letopløseligt i Vand.

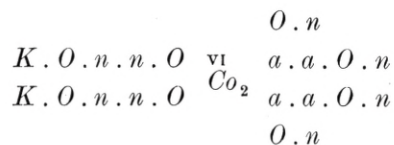
En Sammenligning mellem Morlands og Reineckes Undersøgelser viser tydeligt, at de to Forskere have haft med to forskellige Forbindelser at gjøre, skjøndt de til Udgangspunkt have benyttet de samme Stoffer og udført den første Del af Processen paa samme Maade; alt tydede paa Forhaand paa, at der ved Ophedningen af tvechromsurt Kali med Rhodanammonium dannes forskellige Rhodanchromammoniakforbindelser, af hvilke Morland ved videre Behandling af Reaktionsproduktet har isoleret een, Reinecke en anden, hvad ogsaa de anførte Analyser vise. Meget tyder paa, at det af Morland undersøgte Produkt har været en Blanding, og at den af ham angivne Formel ikke svarer til nogen ren Forbindelse; jeg skal i Løbet af dette Arbejde fremføre, hvad der tyder herpaa, idet jeg dog først i et senere Arbejde, der særligt omhandler Morlands Salt, skal søge at bringe bestemt Klarhed til Veje i dette Spørgsmaal.

Sammenligner man efter Reineckes Angivelser Rhodanchromammoniakforbindelsernes Egenskaber med de øvrige Kobolt- og Chromammoniakderivaters, vil man finde en væsentlig Forskjel. Medens der til de fleste af de hidtil kjendte Chromammoniakforbindelser svare bekjendte Koboltammoniakforbindelser, er dette ikke Tilfældet for Ammonium-Diaminchromrhodanidets Vedkommende. Dog kan det ikke undgaa Opmærksomheden, at den sidstnævnte Forbindelse i sin Sammensætning er analog med Erdmanns «salpetersyrlige Diaminkoboltite med salpetersyrligt Ammoniak»¹⁾, der ogsaa benævnes «Ammonium-Diaminkoboltnitrit»:

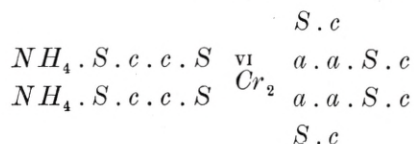


Chrom svarer til Kobolt og Gruppen SCN til ONO , hvoraf atter følger, at Cyangruppen CN i Reineckes Salt svarer til Salpetersyrlingens Radikal NO i Erdmanns Salt, eller at Svovlatomerne i det første svarer til Iltatomerne i det sidste. I «Chemie der Jetztzeit» S. 355 antager Blomstrand følgende Konstitutionsformel for Erdmanns Salt (Kaliumsaltet):

¹⁾ Journ. f. pr. Chem Bd. 97, S. 385 ff.

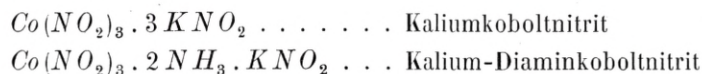


hvor n er Salpetersyrlingens Radikal NO , og a er NH_3 . Saafremt de nævnte Salte ere analoge, skulde herefter Ammonium-Diaminchromrhodanid faa Konstitutionsformlen:



hvor $a = NH_3$ og $c = CN$, og hvor Formlen er fordoblet.

Analogien mellem Gruppen NO_2 og Gruppen SCN i disse Salte vender Tanken hen paa Analogierne mellem salpetersyrlige Dobbeltsalte og Dobbeltcyanider. Kalium-Diaminkoboltnitrit kan paa sin Side sammenlignes med Kaliumkoboltnitrit:



i Stedet for $2KNO_2$ i Kaliumkoboltnitrit findes der $2NH_3$ i Erdmanns Salt; paa lignende Maade vilde Reineckes Salt ρ : Ammonium-Diaminchromrhodanid kunne sammenlignes med Jernforbindelsen $Fe(SCN)_3 \cdot 3KSCN$; idet Chrom træder i Stedet for Jern, $2NH_3$ i Stedet for $2KSCN$ og Ammonium for Kalium fremkommer $Cr(SCN)_3 \cdot 2NH_3 \cdot NH_4(SCN)$ ρ : Reineckes Salt. Da det paa den anden Side ikke mangler paa Tilknætningspunkter mellem Erdmanns og Reineckes Salte og de almindelige Metalammoniakforbindelser, vil det ikke være urimeligt at antage, at en nøjere Undersøgelse netop af de nævnte Salte og deres chemiske Forhold vilde kunne bidrage til at kaste Lys over Dobbeltcyanidernes og Dobbeltsaltenes Konstitution og maaske vilde kunne bringe mere Enhed til Veje i den Maade, hvorpaa adskillige mere complicerede Forbindelsers Bygning kan opfattes.

At saadanne Radikaler som NH_3 i Metalammoniakforbindelserne skulde kunne erstattes af Saltmolekuler, der i saa Tilfælde maatte optræde som Radikaler, eller omvendt, kan maaske i Øjeblikket synes noget fremmed; det maa dog erindres, at saadanne Forhold ikke ere saa enestaaende, som de ved første Øjekast synes at være; naar Muller har fremstillet Dobbeltcyanider, der afledes af de almindelige derved, at de i Stedet for KNC indeholde Radikalet CO , f. Eks. Forbindelsen Carbonylferrocyanikalium $K_3FeCy_5(CO) + 7H_2O$, der afledes paa nævnte Maade af Ferrocyanikalium K_4FeCy_6 , da er dette et til de ovenomtalte svarende Tilfælde. Nærmere angaaende disse Forhold vil blive anført i Slutningen af nærværende Afhandling.

Foreløbige Undersøgelser over Morlands Salt.

Tilsætter man, som af Morland angivet, pulveriseret tvechromsurt Kali til smeltende Rhodanammonium under Omrøring, idet man til 50 Dele af sidstnævnte Salt anvender 20 Dele tvechromsurt Kali, der tilsættes i Portioner paa 1—2 Gram, bemærker man tydeligt, at den smeltede Masse ved Tilsætningen af de sidste Portioner af Bichromatet temmelig pludselig bliver tyk og grødet, hvorved den stærke Reaktion ophører; den sidste Del af det tilsatte Bichromat unddrager sig tildels Reaktionen, naar man ikke anvender yderligere Tilførsel af Varme, hvilket ikke bør ske, da der i saa Fald dannes andre Produkter. Ved Udludning af det afkølede Reaktionsprodukt gjentagne Gange med smaa Mængder koldt Vand ad Gangen, bliver et rødt Pulver tilbage, der er blandet med noget upaavirket tvechromsurt Kali; heldes saa vel Opløsning som Bundfald, efterhaanden som de vindes, over i et Cylinderglas af passende Størrelse, sætter en Del af sidstnævnte Salt sig først til Bunds, og ovenpaa dette samler det røde Pulver sig. Efter nogle Timers Henstand frahældes den mørke Vædske, der staar over Bundfaldet; derpaa bringes den største Del af dette paa Filter, idet man dog lader den nederste, stærkt gullige Del af Bundfaldet blive tilbage i Glasset, da den som nævnt indeholder rigeligt tvechromsurt Kali; man udvasker det røde Bundfald paa Filtret med koldt Vand for Suger en eller to Gange, suger det nogenlunde tørt og opløser det derpaa i den tilstrækkelige Mængde kogende 95 % holdig Alkohol; Opløsningen filtreres, medens den endnu er varm, og Filtratet afsætter da under Afkølingen Morlands Salt som et rødt finkrystallinsk Pulver; dette frafiltreres og udvaskes for Sugeapparatet med lidt kold, stærk Vinaand, hvorefter det lufttørres.

Det paa denne Maade fremstillede Salt er, ganske som Morland angiver, tungt opløseligt i Vand og lettere opløseligt i Vinaand; derimod er det, i Modsætning til hvad Morland angiver, ganske uopløseligt i absolut Æther, og først naar der er Vinaand tilstede, opløses det heri.

Saltets Farve svarer nærmest til Raddes internationale Farveskala Carmin 28*n*; det mister ved Opvarmning til 100° kun lidt hygroskopisk Fugtighed og viser iøvrigt de af Morland angivne Egenskaber; dog er Sammensætningen aldeles ikke den af Morland angivne. Medens f. Eks. M. angiver, at Forbindelsen indeholder 18,71 Procent Chrom, har jeg kun fundet 14,07 Procent; derimod har jeg fundet samme Indhold af Svovl som Morland, nemlig 34,04 Proc. (M. fandt 34,27).

0,6975 Gram af det ved 108° tørrede Salt blev sønderdelt ved Opvarmning paa Vandbad med ammoniakholdigt Vand, hvorved det efterhaanden spaltes fuldstændigt under Udskillelse af Chromveiltehydrat; efter Filtrering, Udvaskning og Glødning gav dette 0,143 Gram Cr_2O_3 svarende til 0,09816 Gram Chrom eller 14,07 Procent.

0,500 Gram af samme Salt gav efter Iltning med Kongevand og videre Behandling af Opløsningen 1,238 Gr. $BaSO_4$ svarende til 0,1702 Gr. Svovl eller 34,04 Procent.

Hvilken Methode Morland har anvendt ved Analysen af Saltet findes ikke angivet. Den Formel han har opstillet stemmer ikke med min Analyse, og dertil kommer, at Saltets Forhold overfor Metalsalte og organiske Baser, som nedenfor beskrives, aldeles ikke taler for, at Morlands Formel er rigtig. Det er langt sandsynligere, at Saltet er en med Reineckes Salt beslægtet Forbindelse, og de af mig foreløbigt udførte Bestemmelser, saavel som en senere udført Kvælstofbestemmelse, tale for at Formlen er



Gruppen NH_4 kan heri erstattes af Metaller eller organiske Ammoniumderivater. Jeg opstiller derfor indtil videre denne Formel som den sandsynligste under Forudsætning af, at det undersøgte Salt har været en ensartet Forbindelse; hvorvidt dette har været Tilfældet, maa det være mig forbeholdt at afgjøre nærmere i et senere Arbejde. Sikkert er det, at jeg endnu ikke ved mange af mig udførte Forsøg har kunnet fremstille nogen Forbindelse, der havde den af Morland angivne Sammensætning. Det ovenomtalte efter Morlands Methode fremstillede Salt er sikkert det samme, som jeg paa en noget ændret Maade har fremstillet af Reaktionsproduktet fra Behandlingen af smeltende Rhodan ammonium med Kaliumbichromat, og som kan vindes samtidigt med Reineckes Salt og omdannes til dette, saaledes som det senere skal vises.

Det fremgaar heraf, at Morlands Rhodanchromammoniakforbindelse er ganske forskjellig fra Reineckes, og at der ved Indvirkningen af tvechromsurt Kali paa Rhodan ammonium kan dannes forskjellige Forbindelser, der dog ere indbyrdes beslægtede. Ved Dannelsesprocessen finder der en Ammoniakudvikling Sted, og Chromet gaar over fra en Iltningsgrad til en anden — fra Cr^{VI} til Cr^{III} —; der er saaledes en vis Lighed mellem de Betingelser, hvorunder disse Forbindelser dannes og dem, hvorunder flere af de almindelige Chromammoniakforbindelser fremkomme; ved de sidstnævntes Dannelse gaar Chromet nemlig i flere Tilfælde over fra en lavere Iltningsgrad til en højere, Cr^{II} til Cr^{III} , i Nærværelse af Ammoniak, og ligesom der under denne Proces samtidigt kan dannes flere Ammoniakforbindelser, er det ogsaa rimeligt, at noget lignende kan finde Sted ved Indvirkninger af tvechromsurt Kali paa smeltende Rhodan ammonium under Udvikling af Ammoniak; man vil kunne vente Dannelsen af Forbindelser, der svare til Chrompentamin- og Chromtetraminforbindelserne.

Først kunde denne samtidige Dannelse af Forbindelser svarende til Chlorochrompentamin (Purpureo-) og Chlorochromtetraminforbindelserne give sig tilkjende ved Produkternes større eller ringere Opløselighed, idet de Forbindelser, der svarede til Purpureopentaminforbindelserne, maatte ventes at være meget tungtopløselige i Vand, medens de,

der svarede til Chlorochromtetraminforbindelserne, maatte ventes at gaa lettere i Opløsning. Ved Behandling af Reaktionsproduktet med koldt Vand kunde man derfor vente at opnaa en foreløbig Adskillelse af de dannede Produkter. Da Mørlands Salt er særdeles tungtopløseligt i koldt Vand, maatte det nærmest antages at svare til Purpureochrompentaminforbindelserne, medens Reineckes Salt, der er lettere opløseligt, maatte svare til en anden Række.

I det følgende skal jeg angive et Par Forsøg, ved hvilke man ved Indvirkning af tvechromsurt Kali paa smeltende Rhodanammonium og videre Behandling af Reaktionsproduktet kan faa to tildels forskellige Raaprodukter, der tjene til Udgangspunkt for Fremstillingen af Mørlands og Reineckes Salte.

1) Man smelter i en rummelig Porcellænsdigel eller i en Porcellænsskaal 50 Gram Rhodanammonium; naar fuldstændig Smeltning er indtraadt, tilsættes under stadig Omrøring 12 Gram fintpulveriseret, tvechromsurt Kali i smaa Portioner paa 1—2 Gram ad Gangen; der indtræder straks livlig Indvirkning og heftig Opbrusning, samtidigt med at Blandingen antager en violetrød Farve; naar Opbrusningen er bleven særlig heftig, fjernes Lampen, og de senere Portioner af Bichromatet tilsættes under vedvarende Omrøring, hvorved Massen bliver grødagtig; hvis det er nødvendigt, understøttes Processen igjen tilsidst ved Tilførsel af ikke for stærk Varme, hvilken dog snart afbrydes.

Man maa ikke tilsætte saa meget Bichromat, at Massen bliver fast, medens den endnu er ophedet, og Varmetilførselen maa ikke fortsættes, naar Reaktionen er aftaget betydeligt; ved fortsat Varmetilførsel bliver det endelige Udbytte ringere, idet der dannes andre Produkter. Som Varmekilde er en enkelt kraftig Bunsensk Lampe tilstrækkelig. Det afkølede Reaktionsprodukt, der lettest bringes af Skaalen, naar man fortsætter Omrøringen under Afkølingen, saa længe som Massens Consistens tillader det, har en mere rødlig Farve; det bringes ned i ca. 500 Gr. næsten kogende Vand, hvorefter den dannede Opløsning filtreres varm gjennem hurtig filtrerende Papir; Filtratet, der er meget mørkerødt, afsætter under Afkølingen i Løbet af 24 Timer et rigeligt, smukt rødt, krystallinsk Pulver; Moderluden, der er meget stærkt farvet, frahældes, og Bundfaldet bringes paa Filter og udvaskes, tilsidst for Sugeapparatet, med koldt Vand, hvori det er forholdsvis tungtopløseligt, indtil Filtratet har en lys rød Farve. Det udvaskede og godt afsugede Salt lufttørres ved almindelig Temperatur. Udbyttet er 11—12 Gram.

Med smaa Portioner lader ovennævnte Forsøg sig vise i et rummeligt Reagensglas i Løbet af ganske kort Tid.

Det saaledes fremstillede Produkt er efter dets Egenskaber at dømme fuldstændig identisk med Morlands Salt; det taber intet i Vægt ved Opvarmning til 120° , er særdeles tungtopløseligt i koldt Vand (S. 192), lettere opløseligt i Vinaand og uopløseligt i absolut Æther; i varmt Vand og i varm Vinaand opløses det med dyb karmesinrød Farve. Sammenligner man ovennævnte Forsøg med det af Reinecke l. c. S. 114 anførte, vil det ses, at Methoden er den samme; Reinecke anfører dog, at det ved Afkjølingen af den filtrerede Opløsning udskilte Bundfald foruden smaa Krystaller indeholder en amorf Masse, og man faar Indtrykket af, at den sidstnævnte Masse har været til Stede i størst Mængde; ved enkelte af mine Forsøg har jeg ogsaa faaet en saadan amorf Masse, men kun naar Ophedningen af det tvechromsure Kali med Rhodanammonium har været for vedholdende eller for heftig, eller naar Behandlingen af Reaktionsproduktet med varmt Vand har været fortsat for længe, hvorved de dannede Forbindelser sønderdeles; derfor skal Reaktionsproduktet bringes ned i Vandet, efter at dette i Forvejen er opvarmet næsten til Kogning, og maa ikke opvarmes sammen med Vandet.

Det paa ovennævnte Maade fremstillede Produkt kan omkrystalliseres af 10 Gange saa meget varmt Vand, naar man arbejder paa følgende Maade: Vandet opvarmes i en Skaal næsten til Kogning, derpaa tilsættes det røde Salt under Omrøring, hvorved det hurtigt gaar i Opløsning; Opløsningen filtreres straks gennem et hurtigt virkende Filter, og Filtratet afsætter da det rensede Salt som et rødt Pulver, der udvaskes med koldt Vand for Sugeapparatet og lufttørres.

Ogsaa af varm Vinaand kan Saltet omkrystalliseres som omtalt S. 187.

Da Morlands Salt er uopløseligt i absolut Æther, kan det ogsaa renses ved Fældning af den filtrerede, i Varmen fremstillede vinaandige Opløsning med Æther; dog medgaar der betydelige Mængder af sidstnævnte Fældningsmiddel hertil.

0,5652 Gram af ovennævnte Salt gav efter Opvarmning med ammoniakholdigt Vand (se S. 187) og Glødning af det dannede Chromtveilte 0,1159 Gr. Cr_2O_3 svarende til 0,079553 Gr. Chrom eller 14,07 Procent, altsaa ganske samme Resultat, som blev opnaaet ved Morlands Salt.

Skjøndt jeg forbeholder mig i en senere Afhandling nærmere at komme tilbage til Undersøgelsen af det omtalte Salt, der sikkert er identisk med det af Morland fremstillede og derfor maa antages at være Ammonium-Tetraminchromrhodanid, skal jeg dog i det følgende omtale nogle af dets karakteristiske Reaktionen, idet disse have nogen Betydning for nærværende Afhandlings egentlige Æmne: Beskrivelsen af Reineckes Salt.

Som ovenfor berørt, sønderdeles Morlands Salt ved fortsat Kogning med Vand; Opløsningens Farve forandres herved efterhaanden og bliver svag graaviolet; paa dette Punkt fældes den af Ammoniakvand, idet der udskilles Chromtveiltehydrat. Fuldstændig

Sønderdeling af Saltet indtræder hurtigere ved Kogning med natron- eller ammoniakholdigt Vand.

Sætter man til den med varmt Vand tilberedte og endnu usønderdelte Opløsning af Saltet en Chlorammoniumopløsning og derpaa noget concentreret Ammoniakvand, udkrystalliserer efter et Par Timers Forløb et rødt Salt i smukke lange Naale. Naar de anvendte Blandingsforhold have været heldige, og Temperaturen passende, er efter længere Tids Henstand næsten alt udkrystalliseret; have Temperaturforholdene været mindre gunstige, indtræder der hyppigt samtidigt en delvis Sønderdeling.

Opløser man Morlands Salt i fortyndet Ammoniakvand (0,96) under Opvarmning, og tilsætter man derpaa en kold, stærk Salmiakopløsning til den endnu varme ammoniakalske Opløsning, fældes ved Omrøring et smukt, silkeglindsende, rødt, bladet krystallinsk Bundfald, der sikkert er identisk med Reineckes Salt. Det udskilte Bundfald opløses atter ved Opvarmning med den Vædske, hvori det er fældet; efter Afkøling udkrystalliserer da ofte de ovenfor nævnte smukke røde Naale, der saaledes blot er en anden Form af Reineckes Salt. Ifølge det anførte lader altsaa Morlands Salt sig let overføre til Ammonium-Diaminchromrhodanid.

En ved almindelig Temperatur tilberedt vandig Opløsning af det paa ovennævnte Maade (S. 189) tilberedte Morlandske Salt giver følgende Reaktionen:

Brint-Platinchlorid frembringer ikke straks noget Bundfald, men efter kort Tids Forløb bliver Blandingen blakket, og der udskilles efterhaanden et gult Bundfald, der ikke er tydelig krystallinsk for det ubevæbnede Øje.

Guldchlorid-Chlornatrium frembringer et sortebrunt, næsten sort Bundfald, der efterhaanden ved Henstand bliver lysere brunt.

Salpetersurt Sølville giver et rigeligt, svagt blegrødt Bundfald.

Kvægsølvchlorid forholder sig paa lignende Maade.

Svovlsurt Kobberilte frembringer efter Tilsætning af Svovlsyringvand et gult Bundfald, hvis Farve minder om xanthogensurt Kobberforilte.

Den ved almindelig Temperatur tilberedte vandige Opløsning af Morlands Salt fælder de fleste kvælstofholdige, organiske Baser, særligt Opløsninger af Alkaloider.

I en Opløsning af salpetersurt Strychnin frembringer en Opløsning af Morlands Salt straks et rigeligt blegrødt Bundfald, der ved Opvarmning med Vædsken, hvori det er fældet, kun vanskeligt opløses igjen, og efter Filtrering af Opløsningen atter udskilles i krystallinsk Tilstand; det viser sig da under Mikroskopet som fine Naale.

I en Opløsning af saltsur Morfin fremkommer straks et lyserødt Bundfald, der atter opløses ved Opvarmning med Vædsken under samtidig Omrøring. Efter Afkøling af

Opløsningen udskiller Morfinforbindelsen sig i krystallinsk Tilstand; den viser sig da under Mikroskopet som Bundter af fine Naale, der ofte ere halvkugleformigt grupperede.

I en Opløsning af sur svovlsur Chinin fremkommer et Bundfald, der ved Opvarmning kun vanskeligt bringes i Opløsning i den Vædske, hvori det er fældet; ved Afkøling af Opløsningen udskiller det sig igjen i krystallinsk Tilstand; det viser sig da under Mikroskopet som stjerneformigt grupperede Naale blandede med afrundede Krystaller, der hidrøre fra Nærværelsen af Cinchonidin i det anvendte Chininsalt.

I svovlsurt Cinchonin fremkommer et rigeligt Bundfald, der ved Opvarmning med Vædsken opløser sig temmelig langsomt; ved Afkøling af Opløsningen udkrystalliserer det i mikroskopiske, helt afrundede Krystaller; maaske er det concentrisk ordnede Grupper af Krystaller.

Cinchonidin- og Chinidinsalte forholde sig paa en lignende Maade.

Svovlsurt Atropin giver et Bundfald, der efter Opvarmning med Vædsken, hvori det er fældet, gaar i Opløsning og senere udskiller sig igjen tydelig krystallinsk. Under Mikroskopet vise Krystallerne sig som temmelig store savtakkede Blade.

Ogsaa i Opløsninger af Pilocarpin-, Pyridin-, Æthylendiaminsalte og fl. frembringer en Opløsning af Morlands Salt røde Bundfald af tilsvarende Forbindelser.

Ved Kogning med fortyndet Saltsyre sønderdeles Morlands Salt fuldstændigt.

I concentreret Ammoniakvand af Vf. 0,91 opløses Morlands Salt ved almindelig Temperatur med temmelig stor Lethed; overheldes ca. 1 Gram af Saltet med ca. 15 Cc Ammoniakvand af nævnte Styrke, dannes ved Omrystning snart en mørkerød Opløsning; denne giver, som tidligere nævnt, ved Tildrypning af en concentreret Chlorammoniumopløsning et glindsende krystallinsk Bundfald af Reineckes Salt. Af den concentrerede ammoniakalske Opløsning udskilles ved Henstand ofte et rødt Bundfald, ogsaa naar der ikke tilsættes Salmiak; dette Bundfald har jeg endnu ikke undersøgt.

Behandler man Morlands Salt med svagere Ammoniakvand, f. Eks. med en Blanding af lige Rumfang Ammoniakvand af Vf. 0,91 og Vand, gaar det langt vanskeligere i Opløsning.

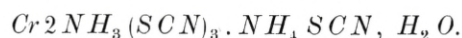
Hvad Opløseligheden af dette efter Morlands Methode fremstillede Salt angaar, skal følgende anføres:

Efter Rystning af ca. 100 Cc. Vand med Overskud af Morlands Salt i 1½ Time ved almindelig Temperatur (ved Hjælp af Rabes Turbine) fandtes i 50 Cc. af den filtrerede Opløsning efter Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand 0,021 Gr. $Cr_2 O_3$ svarende til 0,102 Gram Morlands Salt. Der var altsaa opløst 0,204 Gr. Salt i 100 Ccm. eller ca. 1 : 500.

2) Efter ovenfor at have anført nogle af de for Morlands Salt karakteristiske Egenskaber, skal jeg i det følgende beskrive Reineckes Salt og angive Metoder til samtidig Fremstilling af begge de nævnte Salte.

Ammonium-Diaminchromrhodanid.

(Reineckes Salt.)



Fremstillingen af dette Salt og den samtidige Fremstilling af Morlands Salt foretages paa følgende Maade:

200 Gram Rhodanammonium smeltes i en Porcellænsskaal over en kraftig Bunsensk Lampe under stadig Omrøring; naar fuldstændig Smeltning er indtraadt, tilsættes i smaa Portioner ad Gangen fintpulveriseret tvechromsurt Kali under vedholdende Omrøring; naar den heftige Reaktion er tilendebragt, lader man Blandingen afkøles fuldstændigt, idet man under Afkølingen omrører, saa længe Massens Consistens paa nogen Maade tillader det. Naar Afkølingen er fuldstændig, behandles derpaa den røde, faste Masse med koldt Vand, der i smaa Mængder ad Gangen bringes i Berøring med Massen under stadig Omrøring og Omrøring; med hver Portion, der frahældes over i et Cylinderglas, følger da en betydelig Mængde af de uopløste røde Salte, der ere dannede ved Processen; naar tilsidst hele Reaktionsproduktet er behandlet paa denne Maade, og alt er bragt over i Cylinderglasset, lader man det røde Pulver sætte sig fuldstændigt; det danner et rigeligt Lag paa Glassets Bund; den ovenover staaende Vædske afhæles saa skarpt som muligt, og Bundfaldet bringes derpaa paa Filter og udvaskes for Sugeapparatet faa Gange med lidt koldt Vand ad Gangen. Skulde den nederste Del af Bundfaldet i Cylinderglasset være tydeligt gul, da hidrører dette fra usønderdelt tvechromsurt Kali; i saa Fald bringes denne Del af Bundfaldet ikke med paa Filtret. Efter den nævnte Udvaskning, der helst maa fortsættes indtil Filtratet er rødt (og ikke gult af Kaliumbichromat), selv om der kun anvendes lidt Vand ad Gangen, suges Bundfaldet saa tørt som muligt og lufttørres derpaa. Udbyttet er meget rigeligt.

Det saaledes vundne Produkt er en Blanding af Morlands og Reineckes Salte; disse adskilles derefter paa følgende Maade:

Den foreliggende Blanding af begge behandles paa Filter med koldt Vand; herved gaar fortrinsvis Reineckes Salt i Opløsning, medens Morlands Salt bliver tilbage i uren Tilstand; af Filtratet, der altsaa væsentligst bestaar af en mættet Opløsning af det førstnævnte Salt, fældes dette ved en langsom Tilsætning af en stærk Salmiakopløsning (Styrke 1:3) under Omrøring, indtil der ikke fældes mere. Det fældede Salt vil være smukt glindsende krystallinsk. Hvis man omvendt filtrerer den mættede, røde Opløsning ned i Overskud af

Salmiakopløsningen, bliver Bundfaldet oftest mat og pulverformigt snart efter Fældningen. Man frafiltrerer snarest muligt det glindsende krystallinske røde Bundfald for Sugeapparatet, hvorefter den vedhængende salmiakholdige Vædske frasuges saa godt som muligt; derpaa udvaskes for Sugeren med smaa Mængder koldt Vand ad Gangen, hvorved temmelig meget af Saltet samtidigt gaar i Opløsning. Efter at Saltet er suget saa tørt som muligt, lufttørres det, og man har da Ammonium-Diaminchromrhodanid.

Af det ved Behandlingen af Raaproduktet med koldt Vand tilbageblevne, i koldt Vand tungtopløselige Produkt vindes Morlands Salt ved Opløsning i næsten kogende Vand og Filtrering af den varme Opløsning; Filtratet afsætter da Morlands Salt, der yderligere kan renses ved Omkrystallisation af varm Vinaand.

Ønsker man kun at fremstille Reineckes Salt, kan man opløse det samtidigt vundne Morlandske Salt i Ammoniakvand, som anført S. 191 og 192, og fælde den dannede Opløsning ved en Salmiakopløsning, hvorved Reineckes Salt fældes.

Det paa ovennævnte Maader fremstillede Ammonium-Diaminchromrhodanid er i den glindsende krystallinske Tilstand ikke vandfrit, saaledes som Reinecke har faaet det ved langsom Udkrystallisation af vandig Opløsning, men indeholder 1 Mol. Vand, der rimeligvis er til Stede paa samme Maade som Vandmolekulet i Chlorochromtetraminsaltene og i Roseochromsaltene, altsaa som Radikal $\overset{\text{IV}}{\text{O}}\text{H}_2$. Dette Vand bortgaar ved 100° , men optages atter, naar det ved 100° tørrede Salt henlægges i Luften.

Betragte vi Opløselighedsforholdene for Morlands og Reineckes Salte, da er der meget, der tyder paa, at det førstnævnte svarer til Purpureochrompentaminrækken, meden det sidstnævnte snarere svarer til Chlorochromtetraminrækken. Morlands Salt er som tidligere nævnt fuldkomment saa tungtopløseligt som Chloropurpureochromchlorid, medens Reineckes Salt er langt lettere opløseligt i Vand.

Ogsaa Opløsningernes Farve tyde i den omtalte Retning.

Under Mikroskopet viser Ammonium-Diaminchromrhodanid sig som rektangulære Tavler, der dog hyppigt ere sønderrevne eller have afskaarne Hjørner; det opløses ikke i absolut Æther; naar Reinecke angiver, at det er opløseligt i Æther, maa det bero paa, at den anvendte Æther har indeholdt Vinaand; derimod er det, som ovenfor nævnt, forholdsvis let opløseligt i Vand med mørk rubinrød Farve; ligeledes opløses det i Vinaand.

Dets Farve svarer i tør og glindsende krystallinsk Tilstand nærmest til Purpur 26 i Raddes internationale Farveskala.

En ved almindelig Temperatur tilberedt vandig Opløsning af Reineckes Salt giver følgende Reaktionen:

Kvægsølvchlorid frembringer et rosenrødt Bundfald; dette er tidligere undersøgt af Reinecke.

Svovlsurt Kobberilte giver efter Tilsætning af Svovlsyrlingvand et gult Bundfald af Cupro-Diaminchromrhodanid, der er undersøgt af Reinecke.

Samme Bundfald fremkommer iøvrigt ogsaa, naar der ikke er tilsat Svovlsyrlingvand, men det dannes da først efterhaanden, idet der indtræder en langsom Reduktion.

Eddikesurt Blyilte giver det af Reinecke omtalte Bundfald.

Salpetersurt Sølvilte ligeledes.

Chlorvismut forholder sig paa følgende Maade:

Sætter man til en Chlorvismutopløsning, der ikke indeholder mere fri Saltsyre, end at Opløsningen vil give Bundfald med lidt Vand, en ved almindelig Temperatur mættet Opløsning af Ammonium-Diaminchromrhodanid, fremkommer et rigeligt gult Bundfald af et basisk Vismutsalt, der ved Udvaskning med Vand efterhaanden spaltes mere og mere, idet Filtratet vedblivende farves rødt, medens Bundfaldet tilsidst bliver hvidt.

Chlorcadmium frembringer et rødt krystallinsk Bundfald, der er noget opløseligt i varmt Vand.

Antimontrichlorid i svag saltsur Opløsning giver ved Tilsætning af Ammoniumsaltet et lyserødt Bundfald; ogsaa Tinforchlor fældes af Reineckes Salt.

Saltene af Svovlbrintebundfaldets Metaller fældes saaledes alle af Ammonium-Diaminchromrhodanid og, naar undtages Cadmiumbundfaldet, der dog er særdeles tungtopløseligt, ere alle Bundfaldene uopløselige i Vand.

Med Hensyn til Forholdet overfor Svovlammoniumbundfaldets Metaller skal følgende anføres:

I en concentreret Opløsning af Koboltchlorid frembringer en mættet Opløsning af Reineckes Salt et glindsende, rødt, krystallinsk Bundfald, der let opløses ved Tilsætning af Vand, og som derfor ikke fremkommer i fortyndede Opløsninger. Under Mikroskopet viser det sig at bestaa af sønderrevne Tavler.

I en concentreret Opløsning af Nikkelchlorid fremkommer paa lignende Maade et glindsende krystallinsk Bundfald, der, saa længe det svæver i Overskud af den grønne Nikkelopløsning, tilsyneladende er staa graat og metalglindsende, men som i Virkeligheden er rødt og silkeglindsende, hvilket viser sig, naar Fældningsmidlet tilsættes i Overskud, eller naar Bundfaldet frafiltreres.

Saa vel i Jernforchlor- som i Jerntvechlor- og Manganforchloropløsninger fremkomme, naar Opløsningerne ere concentrerede, lignende krystallinske Bundfald, der ere opløselige i Vand; i en stærk Chlorzinkopløsning fremkommer et Bundfald, der er tungere opløseligt.

Saltene af Svovlammoniumbundfaldets Metaller fældes altsaa kun i concentrerede Opløsninger, og de fremkomne Bundfald ere opløselige i Vand.

I en mættet Chlorbariumopløsning fremkommer et rødt, glindsende, finkrystallinsk Bundfald.

I en mættet Chlorcalciumopløsning udskilles et meget rigeligt, men mat rødt Bundfald.

I concentrerede Opløsninger af Chlorkalium, Chlornatrium og Chlorrubidium frembringer Ammonium-Diaminchromrhodanid i mættet Opløsning røde, glindsende krystallinske Bundfald; i concentrerede Opløsninger af Cæsiumchlorid fremkommer et mat krystallinsk Bundfald; de tre førstnævnte Chlorider fældes ikke i fortyndede Opløsninger, hvorimod en fortyndet Opløsning af Cæsiumchlorid efter Omrytning med en Opløsning af Reineckes Salt giver et mat, rødt, krystallinsk Bundfald. Det er sikkert Alkalimetallforbindelserne af Brint-Diaminchromrhodanid, der paa denne Maade fældes; af disse har Reinecke undersøgt Kalium- og Natriumforbindelsen, som han dog fremstillede paa anden Maade.

I en Opløsning af saltsurt Hydroxylamin frembringer en mættet Opløsning af Ammonium-Diaminchromrhodanid efter Omrytning intet blivende Bundfald; der viser sig dog, naar man anvender en fuldt mættet Opløsning af Hydroxylaminforbindelsen og lader Opløsningen af Reineckes Salt flyde ned langs Glassets Sider, saaledes at den lægger sig ovenpaa Hydroxylaminopløsningen, et glindsende krystallinsk Bundfald paa Grændsen mellem de to Opløsninger. Dette Bundfald opløses ved Omrytning.

I Opløsninger af de fleste almindelige kvælstofholdige, organiske Baser frembringer Ammonium-Diaminchromrhodanid Bundfald af tilsvarende Forbindelser, idet Ammoniumgruppens NH_3 erstattes af vedkommende organiske Base; særligt danne Alkaloiderne saadanne Forbindelser, der ere i høj Grad tungtopløselige, hvorfor Alkaloidopløsninger fældes temmelig fuldstændigt af den nævnte Forbindelse.

Flere af disse Forbindelser har jeg nærmere undersøgt, og de ville blive beskrevne i det følgende; eksempelvis anføres her enkelte Reaktionen:

I en concentreret Opløsning af saltsurt Æthylamin giver en Opløsning af Reineckes Salt et rosenrødt krystallinsk Bundfald, der under Mikroskopet viser sig som indfiltrede Naale.

Ogsaa Saltene af de andre Monaminer fældes af Reineckes Salt.

I en Opløsning af saltsurt Æthyldiamin fremkommer et rødt glindsende, krystallinsk Bundfald.

Ogsaa Chlorhydraterne af Anilin, Fenyldiazin, Toluidin, Pyridin, Chinolin o. fl. give, selv i mere fortyndede Opløsninger, smukke røde, krystallinske Bundfald med en Opløsning af Reineckes Salt.

I en Opløsning af saltsurt Morfin fremkommer et rigeligt rødt Bundfald, der efterhaanden ved Opvarmning til Kogning kan opløses i den Vædske, hvori det er fældet.

Ligeledes fremkommer i en Opløsning af sur svovlsur Chinin et rigeligt rødt Bundfald, der ved Opvarmning med den Vædske, hvori det er fældet, viser sig at være meget tungtopløseligt.

I en Opløsning af salpetersurt Strychnin fremkommer et rødt Bundfald, der kan opløses ved Kogning med den fortyndede Vædske, hvori det er fældet, og som derefter straks udskiller sig krystallinsk ved langsom Afkøling af Opløsningen.

Alle andre virkelige Alkaloider fældes ogsaa af Ammonium-Diaminchromrhodanid; blandt disse Reaktioner skal her kun nævnes Pilocarpinprøven:

I en Opløsning af saltsurt Pilocarpin frembringer en mættet Opløsning af Reineckes Salt et rødt Bundfald, der kan opløses ved Opvarmning i et Reagensglas med den Vædske, hvori det er fældet (i hvert Fald efter Tilsætning af mere Vand), og som derefter ved Opløsningens langsomme Afkøling udskiller sig smukt krystallinsk, idet der dannes fine, ofte lange Naale, der er let kjendelige fra de med andre Alkaloidsalte dannede krystallinske Forbindelser.

Ogsaa adskillige Metalammoniakforbindelser fældes af Reineckes Salt, der ogsaa i denne Henseende minder om Erdmanns Ammonium-Diaminkoboltnitrit.

Saaledes giver en ikke for stærk og i Kulden tilberedt Opløsning af Luteokoboltnitrat med Ammonium-Diaminchromrhodanid et chamoisfarvet, finkrystallinsk Bundfald, medens Chloropurpureochromchlorid og Chloropurpureokobolchlorid give røde krystallinske Bundfald. Chlorochromtetraminchlorid giver i mættet Opløsning et glindsende krystallinsk Bundfald.

Som Reineckes Salt saaledes i disse Henseender minder om Erdmanns Salt, saa viser det sidstnævnte overfor enkelte kvælstofholdige organiske Baser et Forhold, der minder om Reineckes Salt; en ved 30° tilberedt stærk Opløsning af Erdmanns Salt giver saaledes gule krystallinske Bundfald saavel med Trimethylaminchlorhydrat (efter Blandingens Afkøling og Henstand), som med salpetersurt Strychnin.

En Sammenligning mellem de ovenomtalte for Reineckes Salt gjældende Reaktionen og de tidligere S. 191 ff. for Morlands Salt angivne viser en saa stor Lighed i Saltenes Forhold, at det er berettiget at antage, at de ere af beslægtet Natur og Konstitution, og at derfor den af Morland angivne Formel ikke kan være sandsynlig.

Ammonium-Diaminchromrhodanid saavelson dets Derivater sønderdeles ved fortsat Kogning med Vand og endnu hurtigere, naar der tillige er tilsat lidt Natron eller Ammoniak. Ligeledes sønderdeles det ved Kogning med fortyndet Saltsyre.

En mættet vandig Opløsning af Saltet absorberer i et $1\frac{1}{2}$ Ctm. tykt Lag alt Lys i Spektret undtagen det røde fra lidt før *C* til henimod *D*; efter Fortynding med lige Rumfang Vand lader Opløsningen ogsaa gult Lys trænge igjennem; ved yderligere Fortynding viser ogsaa den violette Del af Spektret sig; længst holder Absorptionen af den grønne og de derved nærmere liggende blaa Dele af Spektret sig, saaledes at en stærkt fortyndet Opløsning viser svag Absorption omkring *E*, tildels indenfor samme Omraade som en fortyndet Opløsning af Kaliumpermanganat. En stærk Opløsning af Chlorochromtetraminchlorid viser næsten samme Absorptionsforhold som en stærk Opløsning af Reineckes Salt.

Ved Ophedning til højere Temperaturer forholder Ammonium-Diaminchromrhodanid sig paa den af Reinecke angivne Maade.

Det glindsende krystallinske Produkt, der er fremstillet ved Fældning af det vandige Udtræk af Raaproduktet med en Salmiakopløsning, gav ved Analysen følgende Resultater:

0,4901 Gram blev sønderdelt ved fortsat Opvarmning paa Vandbad med ammoniakholdigt Vand; det herved udfældede Chromtveiltehydrat gav ved Udvaskning og Glødning 0,1045 Gr. Cr_2O_3 svarende til 0,07171 Gram Chrom eller 14,63 Procent.

0,4759 Gram tabte ved Tørring ved 100° — 110° 0,025 Gram Vand eller 5,25 Proc. Denne Vandbestemmelse blev udført med det af ammoniakalsk og salmiakholdig Opløsning udkrystalliserede naaleformede Salt (S. 191). Det bladet krystallinske Salt er vanskeligere at befri for hygroskopisk Fugtighed, men giver iøvrigt næsten samme Resultat, dog i Reglen 0,1 Proc. højere.

0,6718 Gram gav efter Smeltning med Salpeter og Overskud af kulsurt Natron og videre Behandling af Produktet paa sædvanlig Maade 1,771 Gr. $BaSO_4$ svarende til 0,4408 Gr. *SCN* eller 65,61 Procent.

0,1783 Gr. behandlede til Bestemmelse af Kvælstof efter Kjeldahls Methode, der lader sig anvende, naar Behandlingen med Svovlsyre fortsættes længe og foretages i samme Kolbe som den, hvori den paafølgende Destillation med Natron foretages; der blev dannet saa meget Ammoniak, som svarer til 34,8 Cc $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre ρ : til 0,04872 Gr. Kvælstof; dette giver 27,32 Proc. Kvælstof.

Den Omstændighed, at baade Chrom- og Kvælstofbestemmelsen er lidt for lav, hidrører fra at Saltet i Reglen holder lidt Fugtighed tilbage.

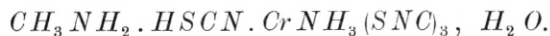
En Vandbestemmelse og en Chrombestemmelse i det af Morlands Salt ved Opløsning i Ammoniak og Fældning med Chlorammonium fremstillede Ammoniumsalt gav følgende Resultat:

0,8255 Gr. tabte 0,0430 Gr. Vand eller 5,21 Procent og gav efter Sønderdeling paa Vandbad med Ammoniakvand og Glødning af det udskilte Chromtveiltdehydrat 0,1785 Gr. Cr_2O_3 svarende til 0,12253 Gr. Chrom eller 14,84 Proc.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr</i>	14,63, 14,84	14,80
<i>N</i> (samlet)	27,32	27,6
<i>SCN</i>	65,61	64,44
H_2O	5,21, 5,25	5,08

Forbindelser af Brint-Diaminchromrhodanid med kvælstofholdige organiske Baser.

1. Methylamin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Ved Tilsætning af en ved almindelig Temperatur tilberedt, mættet vandig Opløsning af Ammonium-Diaminchromrhodanid til en concentreret Opløsning af Methylaminchlorhydrat, fremkommer et rødt, krystallinsk Bundfald, der i frisk fældet Tilstand er forholdsvis letopløseligt i Vand, hvorfor Fældningen ikke er fuldstændig. Saltet er dog tungere opløseligt end Ammoniumsaltet; er det ikke fuldstændigt udvasket for Methylaminchlorhydrat, da er Opløseligheden ringere, eftersom en Opløsning af Methylamin-Brint-Diaminchromrhodanid fældes igjen af Chlorhydratet. Det fældede Bundfald bringes, efter at det har sat sig, og den ovenover staaende Vædske er decantheret, paa Filter og udvaskes faa Gange med lidt koldt Vand ad Gangen, hvorved en Del deraf gaar i Opløsning. Efter Frasugning af vedhængende Vand henlægges det til Tørring i Luften.

Det tørrede Salt viser sig under Mikroskopet som fine naaleformede Krystaller; dets Farve svarer nærmest til «Purpur 26 o, 1ste Overgang til Carmin» i Raddes internationale Farveskala.

I Vinaand opløses det let, navnlig ved Opvarmning; af den i Varmen mættede vinaandige Opløsning udskilles det ved Henstand tydeligt krystallinsk; det saaledes udskilte Salt viser sig under Mikroskopet som smaa, korte, afskaarne Prismer, der undertiden i visse Stillinger ligne Oktaedre.

I concentreret Ammoniakvand opløses Saltet efterhaanden; sandsynligvis foregaar herved en Sønderdeling, idet Ammoniak træder ind i Stedet for Methylamin.

0,1830 Gr. tabte ved 100° — 110° 0,0087 Gr. eller 4,75 Procent Vand.

0,8625 Gr. gav ved Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand under vedholdende Opvarmning paa Vandbad og derpaa følgende Udvaskning og Glødning af det udfældede Chromtveiltehydrat 0,180 Gr. $Cr_2 O_3$ svarende til 0,12355 Gr. Chrom eller 14,32 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
Cr	14,32	14,26
$H_2 O$	4,75	4,88

2. Dimethylamin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Dette Salt fremstilles ganske analogt med det foregaaende, idet man fælder en nogenlunde stærk Opløsning af Dimethylaminchlorhydrat med en ved almindelig Temperatur mættet Opløsning af Reineckes Salt, hvorved der straks fremkommer et rigeligt krystal-linsk Bundfald. Det udfældede Salt bringes, efter Decanthering af den ovenover staaende Vædske, paa Filtret, hvor det udvaskes med koldt Vand, hvori det er ikke lidt tungere opløseligt end den tilsvarende Methylaminforbindelse. Efter Udvaskning for Sugeapparatet lufttørres det. Det tørrede Salts Farve svarer til «Purpur 25 o» i Raddes Skala.

Under Mikroskopet viser Saltet sig som smaa, væsentligst prismatiske Krystaller. I kold Vinaand er det, ligesom i Vand, langt tungere opløseligt end Methylaminsaltet; af varm Vinaand kan det omkrystalliseres og giver da smukke røde Krystaller, der under Mikroskopet vise sig som længere eller kortere Prismer af forskjellig Tykkelse og god Udvikling.

Af concentreret Ammoniakvand paavirkes Dimethylaminforbindelsen paa samme Maade som Methylaminforbindelsen.

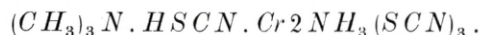
Ved Ophedning til 100—110° taber den kun lidt hygroskopisk Fugtighed.

0,9165 Gr. af det ved 105° tørrede Salt gav efter Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand paa Vandbad og videre Behandling af det udskilte Chromtveiltehydrat 0,193 Gr. $Cr_2 O_3$ svarende til 0,13248 Gr. Chrom eller 14,45 Proc.

0,749 Gram af det tørrede Salt gav efter Iltning med Salpetersyre og chlorsurt Kali og derefter følgende sædvanlige Behandling 1,9018 Gr. $Ba SO_4$ svarende til 0,26149 Gr. Svovl eller 34,91 Proc.

	Fundet.	Beregnet.
Cr	14,45	14,43
S	34,91	35,11

3. Trimethylamin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Dette Salt faas af Trimethylaminchlorhydrat og Ammonium-Diaminchromrhodanid paa tilsvarende Maade som de to foregaaende Forbindelser; dog kan man for Trimethylaminforbindelsens Vedkommende foretage Fældningen i en meget fortyndet Opløsning af Chlorhydratet, eftersom den dannede Forbindelse er meget tungtopløselig i Vand. Det dannede Bundfald har en lys rødlig Farve og viser sig glindsende krystallinsk, naar Fældningen foretages i tilstrækkelig fortyndet Vædske. Det udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand eller omkrystalliseres af kogende Vinaand, hvorefter det lufttørres. Ogsaa af kogende Vand kan det omkrystalliseres, idet man opvarmer det med Vand netop til Kogning og derpaa straks filtrerer Opløsningen; Filtratet afsætter da Forbindelsen i krystallinsk Tilstand.

Det saaledes af varmt Vand omkrystalliserede Salt faaes som mikroskopiske, prismatiske Krystaller eller hyppigere som seksidede Tavler.

Saavel i koldt Vand som i kold Vinaand er Saltet i højeste Grad tungtopløseligt; Opløsningsmidlerne antage kun en meget svag rødlig Farve ved Rystning dermed. Ved Kogning med Vinaand opløses Saltet, om end ikke særlig let, og udskilles atter ved Opløsningens Afkøling i krystallinsk Tilstand; det saaledes udskilte Salt viser sig under Mikroskopet som røde, hyppigt augitlignende Krystaller.

I concentreret Ammoniakvand opløses Saltet lettere end i Vand; der bemærkes herved tydelig Lugt af Trimethylamin, saa at der altsaa indtræder Sønderdeling under Dannelse af Ammonium-Diaminchromrhodanid.

Det omkrystalliserede, bladet krystallinske Salts Farve svarer nogenlunde til «Purpur 25 o» i Raddes Skala.

0,5579 Gram blev sønderdelt ved Opløsning i concentreret Ammoniakvand, Opvarmning paa Vandbad, Fortynding med Vand og fortsat Opvarmning, indtil alt Chrom var udskilt som Chromveiltehydrat; der fandtes 0,113 Gr. $Cr_2 O_3$ svarende til 0,07756 Gr. Chrom eller 13,90 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
Cr	13,91	13,87

4. Æthylamin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Dette Salt faas ved Fældning af en temmelig concentreret Opløsning af Æthylaminchlorhydrat med en mættet Opløsning af Ammonium-Diaminchromrhodanid; man

opnaar ikke fuldstændig Fældning; bedst er det at anvende Overskud af Chlorhydratet. Det fældede røde, ofte glindsende krystallinske Bundfald udvaskes straks for Sugeapparatet med lidt koldt Vand og tørres derpaa over Svovlsyre.

Det paa ovennævnte Maade tørrede Salt opløses vanskeligere i koldt Vand, derimod let i varmt Vand; ogsaa kold Vinaand opløser det med Lethed, og varm Vinaand optager betydelige Mængder deraf; ved langsom Afkøling af den i Varmen mattede vinaandige Opløsning af Saltet udkrystalliserer det i fine, dybt røde, prismatiske Krystaller; af den varme, vandige Opløsning udskilles Saltet ved Afkøling i fine Naale. Det er uopløseligt i absolut Æther.

Det tørrede Salts Farve svarer nærmest, men dog ikke helt nær, til «Purpur 26 o, 1ste Overgang til Carmin» i Raddes Skala.

0,5654 Gram gav efter Opvarmning med ammoniakholdigt Vand paa Vandbad og videre Behandling af det derved udfældede Chromtveiltehydrat 0,119 Gr. Cr_2O_3 svarende til 0,0817 Gr. Chrom eller 14,45 Proc.

0,6338 Gram gav efter Sønderdeling ved Smeltning med Salpeter og kulsurt Natron og sædvanlig videre Behandling 1,6105 Gr. $BaSO_4$ svarende til 0,4026 Gr. SCN eller 63,52 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
Cr	14,45	14,43
SCN	63,52	63,64

5. Amylamin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Ved Fældning af en stærk Opløsning af Amylaminchlorhydrat med en mættet Opløsning af Ammonium-Diaminchromrhodanid, fremkommer straks et rødt krystallinsk Bundfald, der i Fældningsøjeblikket undertiden viser sig som glindsende Blade, men hurtigt bliver mat. Det udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand og lufttørres; efter Tørringen danner det et mat rødt krystallinsk Pulver, hvis Farve nærmest svarer til «Purpur 25 p» i Raddes Skala.

I koldt Vand er det nogenlunde opløseligt; varmt Vand opløser det let og saavel kold som varm Vinaand virker særdeles let opløsende derpaa.

Af den varme vandige Opløsning udkrystalliserer det ved Afkøling i Krystaller, der under Mikroskopet vise sig naaleformede, sjældnere tavleformede.

0,4730 Gram gav efter Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand paa Vandbad og videre Behandling af det udskilte Chromtveiltehydrat 0,0888 Gr. Cr_2O_3 svarende til 0,06108 Gr. Chrom eller 12,91 Proc.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr.</i>	12,91	12,91

Som det viser sig af Analyseresultaterne hos de fem sidste Forbindelser give Chrombestemmelserne ganske overordentlig nøjagtige Resultater; det samme gjælder om de tilsvarende Bestemmelser i de fleste af de i det følgende omtalte Salte. Resultaterne af Chrombestemmelserne ere, naar Sønderdelingen af Saltene er ført fuldstændig til Ende, saa præcise, at man ved Hjælp af dem er i Stand til at beregne den i Forbindelsen indgaaende organiske Bases Molekultal med temmelig stor Nøjagtighed; dette gjælder ogsaa for flere Alkaloiders Vedkommende, f. Eks. for Pilocarpin, hvis Formel har været omstridt.

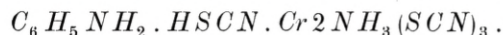
De i det foregaaende omtalte Eksempler paa Forbindelser af primære, sekundære og tertiære Monaminer med Brint-Diaminchromrhodanid kunde selvfølgelig suppleres med mange flere. Jeg har dog ikke villet føre Undersøgelsen videre overfor Aminer af den fede Række, da der allerede af de fornævnte Forbindelser kan drages visse Slutninger, der synes at bekræftes i det følgende.

Det er særligt de undersøgte Forbindelsers Opløselighedsforhold, der tiltrækker sig Opmærksomheden, idet en Sammenligning mellem dem viser, at de primære Aminers Forbindelser med Brint-Diaminchromrhodanid gjenngaaende ere letopløselige i kold Vinaand; det undersøgte sekundære Amins Forbindelse er tungere opløselig og endelig den tertiære Amins Forbindelse meget tungtopløselig, et Forhold, der har Krav paa Opmærksomhed bl. a. ogsaa, fordi det maaske kan have praktisk Betydning ved Adskillelsen af de primære, sekundære og tertiære Monaminer.

Ogsaa overfor Vand er Forholdet et lignende, men Forskjellen mellem Aminernes Opløselighed er dog her næppe saa fremtrædende.

Det kan ikke forbavse, at en enkelt Forbindelse er vandholdig, medens de øvrige ere vandfrie, naar det erindres, at Vandmolekulet i Reineckes Salt er temmelig løst bundet. Det maa være forbeholdt senere Undersøgelser med Sikkerhed at godtgjøre, hvilken Stilling Vandmolekulerne indtage i disse Forbindelser.

6. Anilin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Denne Forbindelse faas ved Fældning af en fortyndet Opløsning af rent saltsurt Anilin med en ved almindelig Temperatur tilberedt Opløsning af Reineckes Salt og

danner et rødt glindsende krystallinsk Bundfald, der udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand og lufttørres. Fremstillet paa denne Maade danner Forbindelsen efter Tørring et mat krystallinsk Pulver, der kun i ringe Grad opløses i koldt Vand, men er letopløseligt i varmt Vand.

Af den concentrerede, varme Opløsning udskilles ved Afkøling et gulrødt Pulver. I kold 95 Procent holdig Alkohol opløses Anilinforbindelsen med Lethed, varm Vinaand optager betydelige Mængder deraf, idet der dannes en meget mørkerød Opløsning, af hvilken Saltet efter Afkøling udskilles smukt krystallinsk; de saaledes udskilte Krystaller vise sig under Mikroskopet som rhombiske Tavler.

I concentreret Ammoniakvand opløses Anilinforbindelsen lettere end i koldt Vand.

0,6859 Gram gav ved Sønderdeling paa Vandbad med ammoniakholdigt Vand og videre Behandling af det derved fældede Chromtveiltdehydrat 0,1278 Gram $Cr_2 O_3$ svarende til 0,08786 Gram Chrom eller 12,80 Procent.

0,654 Gram gav efter Smeltning med Salpeter og kulsurt Natron og videre Behandling af Produktet paa sædvanlig Maade 1,4831 Gram $BaSO_4$ svarende til 0,20388 Gram Svovl eller 31,17 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr.</i>	12,80	12,73
<i>S</i>	31,17	31,03

7. Orthotoluidin-Brint-Diaminchromrhodanid.



(Tørret ved 100°.)

Ved Fældning af en Opløsning af saltsurt Orthotoluidin med en Opløsning af Ammonium-Diaminchromrhodanid fremkommer et smukt rødt glindsende, krystallinsk Bundfald af ovennævnte Salt. Bundfaldet udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand, hvori det dog er noget opløseligt; det lufttørres derpaa og tørres til Analyse slutteligt ved 100°.

Under Mikroskopet viser det sig som yderst tynde, firsidede, rektangulære Lameller. Det er ligesom Anilinforbindelsen letopløseligt i varmt, næsten kogende Vand; af den mættede, varme, vandige Opløsning udskilles det ved langsom Afkøling i smukke, glindsende, bladede Krystaller, saaledes at Opløsningen tilsidst stivner krystallinsk.

I kold Vinaand opløses Saltet med stor Lethed, og varm Vinaand opløser betydelige Mængder deraf, idet der dannes en meget mørkerød Opløsning.

Det fældede og lufttørrede Salts Farve svarer nærmest til «Purpur 25 o» i Raddes Skala.

0,729 Gram af det ved 100° tørrede Salt gav efter Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand paa Vandbad og videre Behandling 0,131 Gr. $Cr_2 O_3$ svarende til 0,08992 Gr. Chrom eller 12,33 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr.</i>	12,33	12,28

8. Paratoluidin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Dette med det foregaaende isomere Salt fremstilles paa tilsvarende Maade ved Fældning af en Opløsning af saltsurt Paratoluidin med Reineckes Salt. I Fældningsøjeblikket er det glindsende, bladet krystallinsk, men i Modsætning til Orthotoluidinforbindelsen bliver det, saasomt Fældningsmidlet er tilsat i Overskud, ved Omrøring mere mat og tilsyneladende kornet krystallinsk, idet det samtidigt sætter sig hurtigere til Bunds og antager en smukkere rød Farve, men bliver mindre glindsende. Det udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand, hvorved næsten intet opløses, og lufttørres derpaa. Under Mikroskopet viser det sig som smaa rhombiske Tavler.

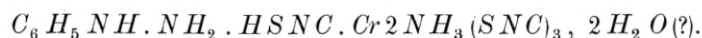
I koldt Vand er det langt vanskeligere opløseligt end det tilsvarende Orthotoluidinsalt; ved Opvarmning med Vand opløses det derimod forholdsvis let og giver en karmesinrød Opløsning, der ved Afkøling, endnu medens den er varm, udskiller Saltet smukt glindsende krystallinsk i rhombiske Tavler. I kold Vinaand opløses det let og i varm Vinaand særdeles rigeligt.

Det fældede og lufttørrede Salts Farve svarer nærmest til «Purpur 26 n, 1ste Overgang til Carmin» i Raddes Skala, men er dog noget livligere i Farven.

0,733 Gram gav efter Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand paa Vandbad og videre Behandling af det udfældede Chromtveitelhydrat 0,1308 Gram $Cr_2 O_3$ svarende til 0,0899 Gram Chrom eller 12,26 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr.</i>	12,26	12,28

9. Fenyldiazin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Sætter man en Opløsning af Ammonium-Diaminchromrhodanid til en fortyndet Opløsning af saltsurt Fenyldiazin, saaledes at den sidstnævnte Opløsning er til Stede i Overskud, fremkommer et rødt, silkeglindsende Bundfald, der er bladet krystallinsk; det lufttørres ved 20°—30° efter Udvaskning med koldt Vand.

Det lufttørrede Salt er kun i meget ringe Grad opløseligt i koldt Vand, der kun antager svag rød Farvning ved Rystning dermed; i kogende Vand opløses det temmelig let.

Kold Vinaand opløser Saltet nogenlunde, medens varm Vinaand optager meget deraf. Opløselighedsforholdene minde saaledes om Anilinsaltets, dog er Opløseligheden i kold Vinaand ringere.

Under Mikroskopet viser det fældede Salt sig som tavleformede Krystaller, i Reglen rhombiske Tavler.

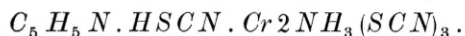
Det fældede og tørrede Salts Farve svarer nærmest til «Purpur 27 k, 2den Overgang til Carmin» i Raddes Skala, men er paa Grund af Glandsen livligere i Tonen.

0,8703 Gram gav efter Sønderdeling paa Vandbad med ammoniakholdigt Vand, Udvaskning af det udskilte Chromtveiltehydrat først med Vand og derpaa med Vinaand, og paafølgende Glødning 0,1448 Gr. Cr_2O_3 svarende til 0,09953 Gr. Chrom eller 11,43 Procent.

Vandbestemmelsen lod sig ikke udføre med Sikkerhed ved Ophedning af Saltet til 100° — 110° , idet det ikke herved naaede konstant Vægt.

	Fundet.	Beregnet.
Cr	11,43	11,32

10. Pyridin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Fældes en Opløsning af saltsurt Pyridin med en ved almindelig Temperatur mættet Opløsning af Ammonium-Diaminchromrhodanid, saaledes at sidstnævnte Opløsning tilsættes efterhaanden, medens Pyridinsaltet er til Stede i Overskud, faas et rigeligt blegrødt Bundfald. Udvaskes dette for Sugeapparatet med koldt Vand, og koges det derpaa med 90 Procent holdig Vinaand, gaar det i Opløsning; efter Filtrering af den varme, vinaandige Opløsning udskilles Saltet ved dennes Afkøling som et rødt krystallinsk Pulver; allerede under Filtreringen udskilles en Del af dette Pulver paa Filtret, men gjenvindes ved Opløsning i varm Vinaand og Krystallisation. Efter Tørring danner det af Vinaand omkrystalliserede Salt et smukt rødt krystallinsk Pulver, der under Mikroskopet viser sig at bestaa af firsidede Prismer med skraa Endeflader.

Saltet er næsten uopløseligt i koldt Vand og tungt opløseligt i kogende Vand; af den kogende vandige Opløsning udkrystalliserer det hurtigt igjen som et glindsende krystallinsk Pulver; dette viser sig under Mikroskopet som glindsende Lameller af firsidet eller sekssidet Form.

I kold Vinaand opløses Pyridinsaltet kun i ringe Grad; dets Forhold overfor varm Vinaand er omtalt ovenfor. Der er saaledes ikke stor Forskjel paa dets

Forhold overfor Vinaand og overfor Vand, og det afviger i denne Henseendn fra Anilinsaltet, der er langt lettere opløseligt i Vinaand end i Vand.

Det fældede og tørrede Salts Farve svarer nærmest til «Purpur 27 n, 2den Overgang til Carmin» i Raddes Skala.

0,9681 Gram gav efter Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand og Glødning af det udskilte Chromtveiltehydrat 0,185 Gram Cr_2O_3 , svarende til 0,12698 Gram Chrom eller 13,12 Procent.

0,6915 Gram blev iltet med chlorsurt Kali og Salpetersyre; efter Inddampning med Saltsyre, Fældning med Chlorbarium o. s. v. fandtes 1,6078 Gram $BaSO_4$ svarende til 0,22107 Gram Svovl eller 31,97 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
Cr	13,12	13,18
S	31,97	32,16

11. Picolin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Da Picolin er isomert med Anilin, men indeholder Kvælstofatomet i selve Kjernen, havde det sin Interesse at fremstille ovennævnte Picolinsalt og at sammenligne det med Anilinsaltet.

Picolin-Brint-Diaminchromrhodanid fremstilles analogt med de foregaaende Salte, idet man fælder en Opløsning af saltsurt Picolin med en Opløsning af Reineckes Salt; det fremkomne røde Bundfald udvaskes som sædvanligt med koldt Vand og opløses derpaa i kogende 95 Proc. holdig Vinaand; ved langsom Afkøling af den, i koghed Tilstand filtrerede vinaandige Opløsning udkrystalliserer Saltet i smukke, bladede Krystaller.

Disse ere kun i yderst ringe Grad opløselige i Vand, der ved Rystning med Saltet kun antager en svag rødlig Farve; ved Kogning med Vand opløses Saltet, men ikke særlig let, og der bemærkes herved Lugt af Picolin; efter Afkøling af Opløsningen udkrystalliserer det delvis igjen i bladede Krystaller.

I koldt, concentreret Ammoniakvand opløses Picolinsaltet langt lettere end i Vand; der indtræder herved en Omdannelse til Ammoniumsalt, idet Opløsningen lugter af Picolin.

Som det var at vente efter det S. 203 anførte, er altsaa Picolinsaltet ifølge det ovenfor anførte gjennemgaaende langt tungere opløseligt i de neutrale Opløsningsmidler end det dermed isomere Anilinsalt.

Det bladede krystallinske Picolinsalts Farve svarer nærmest til «Purpur 25 m» i Raddes Skala; paa Grund af Saltets stærke Glands er Sammenligningen dog vanskelig.

0,4035 Gram gav efter Sønderdeling paa Vandbad med ammoniakholdigt Vand og Glødning af det derved udskilte Chromtveiltehydrat 0,0738 Gr. $Cr_2 O_3$ svarende til 0,050656 Gr. Chrom eller 12,55 Procent.

0,4791 Gram gav efter Iltning med chlorsurt Kali og Salpetersyre, Afdampning med Saltsyre, Fældning med Chlorbarium o. s. v. 1,0835 Gr. $BaSO_4$ svarende til 0,14896 Gr. Svovl eller 31,09 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr</i>	12,55	12,72
<i>S</i>	31,09	31,03

12. Chinolin-Brint-Diaminchromrhodanid.



En vandig Opløsning af Chinolinchlorhydrat giver ved Tilsætning af en Opløsning af Reineckes Salt et rigeligt rødt Bundfald. Er Opløsningen af Chinolinsaltet i høj Grad fortyndet, viser Bundfaldet sig ved Omrystning med Vædsken silkeglindsende og finkrystallinsk. Det udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand og omkrystalliseres derpaa af kogende 95 Proc. holdig Vinaand; ved Afkjøling af den dannede Opløsning udskilles det som et rødt krystallinsk Pulver eller som glindsende Blade; under Mikroskopet viser Krystallerne sig som rhombiske Lameller.

Chinolinsaltet er saa godt som uopløseligt i koldt Vand; i kogende Vand er det tungtopløseligt, og af den filtrerede, kogende, vandige Opløsning udkrystalliserer det hurtigt ved Afkjøling som et glindsende krystallinsk Pulver.

Kold Vinaand opløser kun Saltet i ringe Grad; ved Kogning med Vinaand opløses det, men dog ikke særlig let.

Det fældede Salts Farve svarer nærmest til «Purpur 26 o, 1ste Overgang til Carmin» i Raddes Skala, Farven er dog livligere.

0,6367 Gram gav efter Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand paa Vandbad og Glødning af det udskilte Chromtveiltehydrat 0,108 Gr. $Cr_2 O_3$ svarende til 0,07413 Gram Chrom eller 11,64 Procent.

0,3645 Gr. gav efter Iltning med chlorsurt Kali og Salpetersyre, Inddampning med Saltsyre, Fældning med Chlorbarium o. s. v. 0,7577 Gr. $BaSO_4$ svarende til 0,10420 Gram Svovl eller 28,58 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr</i>	11,64	11,70
<i>S</i>	28,58	28,53

Alkaloidsalte af Brint-Diaminchromrhodanid.

13. Morfin-Brint-Diaminchromrhodanid.



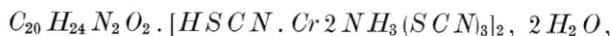
Ved Fældning af en temmelig fortyndet Opløsning af saltsurt Morfin med en Opløsning af Reineckes Salt fremkommer et lyst rødt Bundfald; dette udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand, suges saa tørt som muligt og lufttørres derpaa. Det danner da et krystallinsk Pulver, hvis Farve nærmest svarer til «Purpur 25 p» i Raddes Skala.

Morfinsaltet er saa godt som uopløseligt i koldt Vand; ved hurtig Ophedning med rigeligt Vand til Kogning opløser det nogenlunde, i kold Vinaand er det temmelig letopløseligt; kogende Vinaand opløser rigeligt deraf; den dannede Opløsning afsætter ved Afkøling en Del af Saltet i krystallinsk Tilstand. Af den varme vandige Opløsning udskiller Saltet sig ved Afkøling i smaa vorteformede Krystalgrupper.

0,577 Gram (tørret ved 98°) blev sønderdelt med ammoniakholdigt Vand paa Vandbad; det udskilte Chromtveiltdehydrat gav efter Udvaskning med Vand og derefter med Vinaand samt Tørring og Glødning 0,0715 Gr. Cr_2O_3 svarende til 0,04908 Gr. Chrom eller 8,51 Procent. Beregnet 8,68.

	Fundet.	Beregnet.
Cr	8,51	8,68

14. Chinin-Brint-Diaminchromrhodanid,



fremstilles ved Fældning af en Opløsning af sur svovlsur Chinin med en Opløsning af Reineckes Salt; herved fremkommer et blegrødt Bundfald, der udvaskes med koldt Vand og lufttørres. I tør Tilstand danner det et blegrødt Pulver.

Saltet er saa godt som uopløseligt i koldt Vand; i kogende Vand er det meget tungtopløseligt (Forskjel fra Morfinsaltet) men dog meget lettere opløseligt end det nedenfor nævnte Strychninsalt. Filtreres den kogende, mættede, vandige Opløsning af Saltet, bliver Filtratet straks uklart; Uklarheden forsvinder ved Opvarmning af Filtratet, og dette udskiller derpaa Saltet ved Afkøling i rød krystallinsk Tilstand.

Med Hensyn til alle de omtalte Chromforbindelser gjælder det, at Opvarmningen med Vand til Kogning altid maa foretages hurtigt og kun fortsættes kort Tid, da der ellers indtræder Sønderdeling.

I kold Vinaand er Chininsaltet tungere opløseligt end Morfinsaltet; kogende Vinaand opløser det nogenlunde let.

0,8228 Gram blev opvarmet med Vand paa Vandbad; derpaa blev tilsat lidt Natron og Opvarmningen fortsat; herved indtraadte fuldstændig Sønderdeling under Udskillelse af Chromtveiltehydrat og Chinin; Bundfaldet blev bragt paa Filter og udvasket først med varmt Vand, derpaa med Vinaand og endelig med Æther for at fjerne Chinin. Det tilbageblevne Chromtveiltehydrat gav ved Glødning 0,126 Gr. $Cr_2 O_3$, svarende til 0,08649 Gr. Chrom eller 10,51 Procent.

Saltet gav ved Sønderdeling med kulsurt Natron og Natronhydrat og Udrystning med Æther¹⁾ en Chininmængde, der nogenlunde svarede til den theoretisk beregnede.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr</i>	10,51	10,51

15. Strychnin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Man fælder en Opløsning af salpetersurt Strychnin med en Opløsning af Reineckes Salt; Strychninopløsningen kan være meget fortyndet; det fremkomne røde Bundfald udvaskes med koldt Vand, hvorefter det paa Filtret behandles med kogende Vand; heri er det i høj Grad tungtopløseligt, saa at der medgaar betydelige Mængder Vand til at bringe det i Opløsning. Af det varme Filtrat udskilles Saltet som et finkrystallinsk Bundfald, der udvaskes med koldt Vand og derefter med Vinaand, hvori det ogsaa er meget tungtopløseligt; i varm Vinaand opløses det, men ikke med Lethed.

0,4919 Gram gav ved Opvarmning med ammoniakholdigt Vand paa Vandbad, Udvasning af det udfældede Chromtveiltehydrat og Strychnin med Vand og derefter med Vinaand og sluttelig Glødning 0,0573 Procent $Cr_2 O_3$, svarende til 0,039352 Gram Chrom eller 8,0 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr</i>	8,0	8,04

16. Pilocarpin-Brint-Diaminchromrhodanid.



fremstilles ved Fældning af en Opløsning af 1 Del saltsurt Pilocarpin i ca. 50 Dele Vand med en Opløsning af Reineckes Salt; det derved fældede røde Bundfald udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand, suges derpaa saa tørt som muligt, hvorefter det opløses i

¹⁾ Ifølge en af A. Christensen angiven Methode, der snart vil blive offentliggjort.

varm 95 Proc. holdig Vinaand, af hvilken der ikke anvendes stort mere end nødvendigt. Ved langsom Afkjøling af Opløsningen udskilles Pilocarpinforbindelsen i smukke, temmelig lange, rødt silkeglindsende, ofte sammenfiltrede Naale, der befries for Moderluden ved Sugning og derpaa lufttørres. Paa Grund af Krystallernes Form og det sammenfiltrede Udseende er Saltet meget let at kjende fra de øvrige tilsvarende Alkaloidforbindelser.

0,7327 Gram tabte ved Opvarmning til 100° — 110° kun 0,002 Gram. Efter Sønderdeling paa Vandbad med ammoniakholdigt Vand og Glødning af det udskilte Chromtveiltehydrat vandtes 0,1065 Gram $Cr_2 O_3$ svarende til 0,0731 Gram Chrom eller 9,98 Procent.

	Fundet.	Beregnet
Cr	9,98	9,95

17. Cocaïn-Brint-Diaminchromrhodanid.



En Opløsning af saltsurt Cocaïn fældes øjeblikkelig af en Opløsning af Reineckes Salt.

Til Fremstilling af det krystallinske Cocaïnsalt har jeg fældet en svag Opløsning af Cocaïnchlorhydrat (ca. 4 Gr. af Chlorhydratet i 1 Liter Vand), med en mættet Opløsning af Reineckes Salt. Det fremkomne røde Bundfald blev efter Decantering af den ovenover staaende Vædske opvarmet med en rigelig Mængde Vand over en kraftig Lampe under Omrøring; der blev anvendt saa meget Vand, at Bundfaldet ved hurtig Opvarmning af Vædsken til Kogning fuldstændigt gik i Opløsning. Den dannede Opløsning blev filtreret varm gennem hurtigt filtrerende Papir; Filtratet afsætter da ved rolig Henstand Cocaïnforbindelsen i Form af glindsende røde Blade. Efter 12 Timers Forløb bleve disse frafiltrerede, udvaskede for Sugeapparatet med koldt Vand og lufttørrede.

Af varm Vinaand, hvori Forbindelsen let opløses, udkrystalliserer den i glindsende Blade.

0,5675 Gram af det ved 100° tørrede Salt gav efter Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand paa Vandbad og videre Behandling af det udskilte Chromtveiltehydrat 0,0686 Gram $Cr_2 O_3$ svarende til 0,04709 Gram Chrom eller 8,29 Procent.

0,500 Gram gav efter Iltning med conc. Kongevand og videre Behandling paa sædvanlig Maade 0,7455 Gr. $BaSO_4$ svarende til 0,10235 Gr. Svovl eller 20,47 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
Cr	8,29	8,4
S	20,47	20,6

Foruden de i det foregaaende omtalte Alkaloidsalte danner Brint-Diaminchromrhodanid, som tidligere berørt, Salte med mangfoldige andre Alkaloider; alle virkelige Alkaloider med nogenlunde udpræget basisk Karakter synes at fældes af Reineckes Salt.

Det vilde føre for vidt at gennemgaa alle disse Forbindelser, hvis Formler sikkert ere fuldstændigt analoge med de i det foregaaende omtalte Alkaloidforbindelsers; jeg skal her kun i Korthed omtale et Par af dem.

18. Atropin-Brint-Diaminchromrhodanid

fremstilles ved Fældning af en fortyndet Opløsning af svovlsurt Atropin med Reineckes Salt; det røde Bundfald frafiltreres og opløses paa Filtret ved Behandling med rigeligt kogende Vand; af Filtratet udskilles det da krystallinsk; det saaledes udskilte Salt viser sig under Mikroskopet som savtakkede Lameller, sjældnere som rhombiske Tavler.

19. Hyoscyamin-Brint-Diaminchromrhodanid.

En Opløsning af Hyoscyamin (Merck) i $\frac{1}{10}$ normal Svovlsyre giver med en Opløsning af Ammonium-Diaminchromrhodanid øjeblikkeligt et rødt Bundfald, der efter Frafiltrering opløses paa Filtret i kogende Vand; af den filtrerede varme Opløsning udskilles det straks krystallinsk. Under Mikroskopet vise Krystallerne sig som rhombiske Tavler, undertiden som Prismer.

Da det kunde have sin Interesse at undersøge, hvorvidt en Opløsning af Reineckes Salt vilde fælde saadanne Baser, som dannes ved Forraadnelsen, blev der anstillet et Forsøg med Pentamethylendiamin (Cadaverin). Der dannes herved:

20. Pentamethylendiamin-Brint-Diaminchromrhodanid.



Man anvender til Fremstillingen af denne Forbindelse en fortyndet Opløsning af saltsurt Pentamethylendiamin; denne giver med en mættet Opløsning af Reineckes Salt ligesom Alkaloiderne straks et rigeligt rødt Bundfald, der som sædvanligt udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand og derpaa lufttørres. I koldt Vand er det meget tungtopløseligt; ved Opvarmning med Vand opløses det; dog indtræder der herved lettere og hurtigere delvis Sønderdeling end for de andre Forbindelsers Vedkommende. Kold Vinaand virker kun svagt opløsende derpaa; ved Kogning med Vinaand opløses det, omend ikke

særlig let. Af den varme vandige Opløsning udskilles det ved Afkøling i fine, glindsende Lameller.

0,5780 Gram gav efter Sønderdeling med ammoniakholdigt Vand og videre Behandling af det udskilte Chromtveiltehydrat 0,1145 Gr. Cr_2O_3 svarende til 0,07860 Gr. Chrom eller 13,61 Procent.

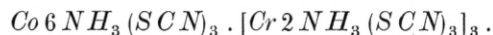
	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr</i>	13,61	13,51

Metalammoniakforbindelser af Brint-Diaminchromrhodanid.

Ligesom de kvælstofholdige organiske Baser fældes ogsaa flere Metalammoniaksalte af Ammonium-Diaminchromrhodanid.

I det følgende anføres foreløbigt et Par af de herved dannede Forbindelser; senere Undersøgelser maa udvide Kjendskabet til dem nøjere.

21. Luteokobolt-Diaminchromrhodanid.



En ved almindelig Temperatur mættet Opløsning af Luteokoboltnitrat fortyndes med 1—2 Rumfang Vand, hvorefter der tilsættes en ved almindelig Temperatur mættet Opløsning af Reineckes Salt. Derved udfældes ligesom hos Alkaloidsaltene et lyserødt Bundfald; dette udvaskes for Sugeapparatet med koldt Vand, suges saa tørt som muligt og opløses derpaa under Opvarmning i en Blanding af $1\frac{1}{2}$ Rumfang 95 Proc. holdig Vinaand og 1 Rumfang Vand. Den klare Opløsning henstilles til Afkøling, hvorved Saltet udskilles smukt krystallinsk. Efter 24 Timers Forløb filtreres for Sugeapparatet, udvaskes med 90 Procent holdig Vinaand og lufttørres. Under Mikroskopet viser Saltet sig dels som tynde rektangulære Tavler, hvis korteste Sider undertiden ere indskaarne, dels, for de tykkere Krystallers Vedkommende, som prismatiske Krystaller.

Saltet er saa godt som uopløseligt i koldt Vand; dette antager ikke nogen Farve ved Rystning med Saltet i et Reagensglas. Ved Kogning med rigeligt Vand opløses det derimod; har man kun opvarmet lige til Kogning og derpaa filtreret, udskilles Saltet af Filtratet smukt krystallinsk; opvarmes vedholdende, indtræder der Sønderdeling. Kold stærk Vinaand virker kun i ringe Grad opløsende, idet Vædsken antager en rødlig Farve; kogende 90 Proc. holdig Vinaand virker heller ikke stærkt opløsende, men dog stærkere end kold Vinaand.

Luteokoboltforbindelsen sønderdeles ved Opvarmning med fortyndet Salpetersyre under Udvikling af Kvælstofilter; af den dannede Opløsning udskilles efter Afkøling Luteokoboltnitrat, medens Opløsningen indeholder Chromtveiltensalt. Denne Spaltning med Salpetersyre kan anvendes ved Analysen af Saltet, idet der kun bliver Spor af Kobolt tilbage i den afkølede salpetersure Opløsning:

1,0915 Gram blev i en lille Erlenmeyersk Kolbe sønderdelt ved Ophedning med fortyndet Salpetersyre. Efter Sønderdeling blev Opløsningen henstillet i 24 Timer, hvorefter det udskilte Luteokoboltnitrat blev frafiltreret og udvasket med fortyndet Salpetersyre; af Filtratet blev Salpetersyren afdampet paa Vandbad, Resten blev opløst i Vand og Opløsningen fældet med Ammoniak; det fældede Chromtveiltehydrat gav ved Glødning 0,2270 Gr. Cr_2O_3 , svarende til 0,15581 Gr. Chrom eller 14,27 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
Cr	14,27	14,11

22. Chloropurpureochrom-Diaminchromrhodanid (?).

Til en ved almindelig Temperatur mættet Opløsning af Chloropurpureochromchlorid sættes paa een Gang en ligeledes ved almindelig Temperatur mættet Opløsning af Reineckes Salt. Herved fremkommer et smukt rødt glindsende krystallinsk Bundfald. Allerede medens dette sætter sig til Bunds og i hvert Fald i Løbet af nogle Timer, synes der at foregaa en Forandring i dets Struktur; det frafiltreres derpaa for Sugeapparatet og udvaskes nogle Gange med koldt Vand; efter fuldstændig Afsugning lufttørres det uden Adgang af direkte Sollys. Under Mikroskopet viser Saltet sig som sammenhobede Krystalblade eller stjerneformigt eller knippeformigt grupperede Naale.

I koldt Vand er Saltet yderst tungtopløseligt; Vandet antager en svag rødviolet Farve; kogende Vand opløser Forbindelsen temmelig let. I Ammoniakvand opløses den ved almindelig Temperatur under Omrystning; den herved dannede Opløsning kan koges i nogen Tid inden der indtræder Sønderdeling.

Kold, 90 Proc. holdig Vinaand opløser Saltet ved nogen Tids Omrystning; ved Opvarmning med Vinaand opløses større Mængder deraf.

Ved Kogning med fortyndet Saltsyre opløses Forbindelsen; efter Henstand og Afkøling udskilles Chloropurpureochromchlorid.

Jeg formoder, at den ovenfor omtalte Forandring i Saltets Struktur har været fremkaldt ved en Forandring i Sammensætning, og at Saltet maaske ikke længere end i selve Fældningsøjeblikket er nogen Chloropurpureoforbindelse; det synes undertiden at være en fortsat Forandring underkastet, thi selv det lufttørre Salt blev ved Henstand under Lysets Adgang efterhaanden klumpet og hængte fast ved Glassets Sider.

Analysen gav ikke noget Resultat, der svarede til en ren Purpureoforbindelse:
Ogsaa en ved almindelig Temperatur tilberedt Opløsning af Chloropurpleo-
koboltchlorid fældes af en Opløsning af Reineckes Salt.

Metalsalte af Brint-Diaminchromrhodanid.

Reinecke har allerede undersøgt og beskrevet en Del af disse Salte; i det følgende skal jeg kun omtale Cadmiumsaltet.

23. Cadmium-Diaminchromrhodanid.



Til en Opløsning af krystallinsk svovlsurt Cadmium (1 : 10) blev efterhaanden under Omrøring føjet en mættet vandig Opløsning af Reineckes Salt; mellem hver Portion, der blev tilsat, hengik nogle Minutter. I Fældningsøjeblikket har Bundfaldet et blegrødt Udseende, men efter nogle Minutters Forløb bliver Farven livligere og Udseendet mere krystallinsk. Efter Filtrering og Udvaskning med koldt Vand blev Saltet lufttørret; det var derefter et rødt krystallinsk Pulver. Det er næsten uopløseligt i koldt Vand og tungtopløseligt i kogende Vand; den varme vandige Opløsning afsætter hurtigt Saltet i krystallinsk Tilstand. I kogende Vinaand er det kun i ringe Grad opløseligt, og Opløsningen antager kun en svag rød Farve. Saltet afgiver Vand over Svovlsyre og optager det atter i Luften.

1,2053 Gram tabte over Svovlsyre 0,0278 Gram svarende til 2,31 Procent Vand.

Det afvandede Produkt blev sønderdelt ved Opvarmning med fortyndet Svovlsyre under Tilsætning af lidt Saltsyre; efter fuldstændig Sønderdeling og Fortynding af Opløsningen blev Cadmium fældet med Svovlbrintevand, og det udskilte Svovlcadmium vejede paa et Filter; der fandtes 0,2235 Gram *CdS* svarende til 0,1738 Gram Cadmium eller 14,42 Proc.

Filtratet gav ved videre Behandling 0,2370 Gr. Cr_2O_3 svarende til 0,16268 Gram Chrom eller 13,50 Procent.

	Fundet.	Beregnet.
<i>Cr</i>	13,50	13,68
<i>Cd</i>	14,42	14,60
H_2O	2,31	2,34

De øvrige Metalderivater af Reineckes Salt har jeg ikke undersøgt, men deres Sammensætning er utvivlsomt analog med de omtalte Derivaters.

Den til alle de omtalte Forbindelser svarende Syre, Brint-Diaminchromrhodanid, er fremstillet af Reinecke ved Sønderdeling af det i Vand fordelte Kvægsølvsalt med Svovlbrinte; Reinecke angiver enkelte af dens Egenskaber; jeg agter at undersøge den nærmere og skal meddele Undersøgelsesresultaterne i et følgende Arbejde.

De i nærværende Arbejde udførte Undersøgelser have vist, at der ved Indvirkningen af tvechromsurt Kali paa smeltende Rhodanammium dannes forskellige — mindst to — Chromammionakforbindelser, og at Mørland og Reinecke have arbejdet med forskellige Produkter. Det fremgaar endvidere af Resultaterne, at de ved den nævnte Proces dannede Forbindelser ere nær beslægtede, og at Mørlands Salt lader sig overføre til Reineckes, saa at man kan lede hele Processen saaledes, at man sluttelig kun vinder det sidstnævnte.

Medens Opløselighedsforholdene overfor Vand for Mørlands Salt minde om Chloropentaminchromchloridets (Purpureochlorid), ere de for Reineckes Salt mere lig Chlortetraminchromchloridets Opløselighedsforhold; ogsaa Opløsningernes Farve viser i denne Retning; et 1—2 Centimeter tykt Lag af en ved almindelig Temperatur mættet Opløsning af Mørlands Salt viser tydelig Skyggeabsorption fra D—F; samme Absorptionsspektrum giver en fortyndet Opløsning af Chloropurpureochromchlorid. Anvender man en mættet vinaandig Opløsning af Mørlands Salt i samme Lagtykkelse som nævnt, absorberes alt Lys fra D gennem grønt, blaat og violet; fortyndes denne Opløsning med sit lige Rumfang Vinaand, fremtræder samme Absorption som i den vandige Opløsning, men i stærkere Grad. Absorptionsforholdene for Reineckes Salt ere omtalte S. 198.

Som tidligere antydet, tør jeg foreløbigt ikke udtale nogen aldeles bestemt Anskuelse med Hensyn til Constitutionen af Mørlands og Reineckes Salte; jeg vil dog ikke undlade i Fortsættelse af det S. 186 anførte at fremsætte, hvad der synes mig at være det sandsynligste, selv om de Anskuelser, jeg derved kommer til at fremføre, kunde synes noget fremmedartede.

Jørgensen har som bekjendt tidligere vist, at H_2O kan optræde som Radikal i Metalammionakforbindelserne og indtræde i Stedet for NH_3 i disse, i det Iltatom i saa Tilfælde maa optræde tetravalent; ligeledes har Blomstrand¹⁾ vist, at der til Metalam-

¹⁾ Oversigt over d. kgl. danske Vidensk. Selsk. Forh. 1882, S. 251.

moniakforbindelserne svare Sulfin-Forbindelser, i hvilke Svovlatomerne binde hinanden ligesom Kvælstofatomerne i Metalammoniakforbindelserne; Svovlatomet maa altsaa i de nævnte Sulfinforbindelser optræde tetravalent. Da nu ifølge Klasons¹⁾ Undersøgelser Rhodanbrinten i mange Tilfælde gaar over fra Formen $HNCS$ til Formen $HSCN$, vilde man med høj Grad af Sandsynlighed kunne tænke sig, at Svovlatomet i sidstnævnte Molekul i visse Tilfælde kunde optræde tetravalent eller med andre Ord, at Rhodanbrintens Molekul i saa Tilfælde ligesom $\overset{V}{N}H_3$, $\overset{IV}{H}OH$ og $C_2H_5-\overset{IV}{S}-C_2H_5$ kunde optræde som divalent Radikal $\overset{IV}{H}SCN$ og som saadant indtræde i Metalammoniakforbindelserne i Stedet for NH_3 ; Brinten i $\overset{IV}{H}SCN$ vilde fremdeles kunde erstattes af positive Radikaler.

I saa Tilfælde vilde den til Morlands Salt svarende Syre, Brint-Tetraminchromrhodanid, $Cr4NH_3(SCN)_3HSCN$, der efter ovenstaaende maatte skrives $[Cr4NH_3(HSCN)](SCN)_3$, være afledet af en Pentaminforbindelse ved Erstatning af et NH_3 med $HSCN$ og saaledes svare til Chloropurpleochromchlorid $Cr5NH_3Cl_6$. Den til Reineckes Salt svarende Syre, Brint-Diaminchromrhodanid vil, hvis den ligesom det tilsvarende Ammoniumsalt indeholder 1 Mol. H_2O og altsaa har Formlen $Cr2NH_3(SCN)_3.HSCN.H_2O$, kunne afledes af et Tetraminsalt, idet et NH_3 erstattes af $HSCN$ og et andet NH_3 af H_2O ; den skulde derefter skrives $[Cr2NH_3, (HSCN), OH_2](SCN)_3$.

Alle de i nærværende Afhandling undersøgte Forbindelser skulde altsaa være Derivater af sidstnævnte Forbindelse, idet Brinten i $HSCN$ erstattes af positive Radikaler, hvorved dog hyppigt H_2O udtræder.

Erdmanns Salt, $Co2NH_3(NO_2)_3.KNO_2$, vilde da paa tilsvarende Maade kunne afledes af en Forbindelse $Co3NH_3(NO_2)_3$, idet det amphogene Iltatom i $KONO$ optræder tetravalent, og kunne skrives $[Co2NH_3(KONO)](NO_2)_3$. Paa lignende Maade vilde maaske Constitutionen af de fornylig af Jørgensen²⁾ undersøgte salpetersure Salte kunne forklares, idet det amphogene Iltatom i Salpetersyren bliver firegyldigt, hvorved Symolekulet indtræder som Radikal ligesom H_2O i Roseosaltene.

Jeg nærer i hvert Tilfælde ingen Tvivl om, at de til Morlands og Reineckes Salte svarende Syrer ere Forbindelser, der svare til de af Jørgensen undersøgte sure salpetersure Salte, hvordan end Constitutionen af disse Forbindelser maa opfattes.

Adskillige Dobbeltsaltets Constitution vil maaske kunne forklares paa en med den ovenfor omtalte analog Maade; ogsaa den Omstændighed, at Udtrædelseu at 1 Mol. Salt

¹⁾ J. pr. Chem. [2] **33**, 129; **36**, 64.

²⁾ J. pr. Chem. [2] **44**, 63.

i mange Dobbeltsalte ledsages af Indtrædelsen af 1 Mol. Vand, har maaske sin Grund i, at Vandmolekulet optræder som Radikal og indtager Saltmolekulets Plads i Dobbeltsaltet¹⁾.

Af væsentlig Betydning er det Forhold, som Reineckes (og tillige Morlands) Salt viser overfor kvælstofholdige organiske Baser, idet disse, saaledes som i nærværende Arbejde paavist, fældes af vandige Opløsninger af de nævnte Salte og derved danne Forbindelser af constant Sammensætning, der ofte krystallisere godt. Da Reineckes Salt er lettere opløseligt end Morlands, lader det sig med største Fordel anvende til Fældning af saadanne og andre Baser.

Jeg nærer ingen Tvivl om, at det saaledes paaviste Forhold vil kunne faa en ikke ringe Betydning, idet man er i Stand til atter at frigjøre de kvælstofholdige Baser af de dannede Forbindelser, og man saaledes vil kunne benytte Reineckes Salt til Fremstillingen og Isoleringen af Baserne.

Jeg har ved Hjælp af Reineckes Salt med Lethed kunnet udfælde Baserne af saadanne Planteudtræk, hvori de forekomme; saavel Chinabark som Jaborandi-Blade og Coca-Blade give med svagt syreholdigt Vand Udtræk, der efter passende Viderebehandling fældes af en Opløsning af Reineckes Salt. Nærmere Undersøgelser med Hensyn til de bedste Metoder til Frigjørelse af Baserne af de omtalte Forbindelser ville senere blive udførte. Til Fældningen vil man kunne benytte det vandige Udtræk af det S. 193 omtalte Raaproduct, der baade indeholder Morlands og Reineckes Salte, da det sidste fortrinvis gaar i Opløsning, og da det med Hensyn til Frigjørelsen af Baserne har mindre at sige, om de fældede Forbindelser ere en Blanding af Derivater af Reineckes og Morlands Salte, da begge disse Forbindelser lade sig sonderdele ved samme Midler.

Af særlig Interesse er det ogsaa at sammenligne de undersøgte Forbindelser af organiske kvælstofholdige Baser og Brint-Diaminchromrhodanid med Hensyn til deres Opløselighedsforhold, idet der her viser sig et Afhængighedsforhold mellem den i Forbindelsen indgaaede kvælstofholdige Bases Constitution og Forbindelsens Opløselighed; det er særligt Opløseligheden i kold Vinaand, der tildrager sig Opmærksomheden.

Jeg har allerede S. 203 paapeget, hvorledes det for de undersøgte Aminforbindelser af den fede Række fremgaar, at de primære Aminers Forbindelser med Brint-Diaminchromrhodanid ere letopløselige i kold Vinaand, medens den undersøgte secundære Amins tilsvarende Forbindelse er tungere opløselig og den tertiæres meget tungtopløselig; betragter man de aromatiske Aminers Forbindelser finder man en Gjentakelse heraf; saavel Anilin- som Orthotoluidin- og Paratoluidinforbindelserne ere letopløselige i kold Vinaand; den Forskjel,

¹⁾ Smlgn. Mangandobbeltfluoriderne, Bidrag til Manganets og Fluorets Kemi, Kjøbenhavn 1886, og de af E. Petersen undersøgte Vanadindobbeltfluorider.

som den forskjellige Stilling af Methylgruppen i Toluidinet bevirker, viste sig mere i Saltenes Ydre, dog var Paraforbindelsen noget tungere opløselig end Orthoforbindelsen.

Gaa vi derimod til de heterocycliske Forbindelser, i hvilke Kvælstofatomet indgaar i Kjærnen og med 3 Valenser er bundet til Kulstof, da vise de herhen hørende Forbindelser af Pyridin-, Picolin- og Chinolin med Brint-Diaminchromrhodanid et Opløselighedsforhold overfor kold Vinaand, der minder om Trimethylaminsaltets, idet de nævnte Forbindelser ere meget tungtopløselige i kold Vinaand. De undersøgte Forbindelser af organiske Baser ere altsaa tungtopløselige i kold Vinaand, naar det i Baserne indeholdte Kvælstofatom er bundet til tre Kulstofatomer eller med alle tre Valenser til Kulstof; er det kun bundet til et Kulstofatom, da er Forbindelsen i Reglen letopløselig i Vinaand.

Overfor en Opløsning af Høuseæggehvide forholder en Opløsning af Ammoniumdiaminchromrhodanid sig paa følgende Maade: den fremkalder i neutral Opløsning intet Bundfald, men tilsættes der tillige Eddikesyre fældes der et rigeligt rødt Bundfald. Sandsynligvis vil altsaa det frie Brint-Diaminchromrhodanid fælde Æggehvideoffer. Denne Syre er jeg i Begreb med at undersøge og skal senere meddele Resultaterne i Forbindelse med Fortsættelsen af nærværende Arbejde, der tillige vil omfatte Afledningsprodukterne af Mørlands Salt samt Koboltammoniakforbindelser, der indeholde Radikalet *SNC*.

Til Undersøgelsen af Rhodanchromammoniakforbindelserne har jeg modtaget Understøttelse af Carlsbergfondet; jeg bringer herved Fondets Bestyrelse min Tak, fordi det har sat mig i Stand til at ofre en Del af min Tid til dette Arbejde.

Den kgl. Veterinær- og Landbohøjskoles Laboratorium i September 1891.
