

Nogle Reaktioner med Ammoniak ved lave Temperaturer.

Af

Odin T. Christensen.

(Meddelt i Mødet den 13. Januar 1893.)

I en Afhandling om Fremstillingen af de med det røde og det gule Blødludsalt analoge Chrom- og Manganforbindelser¹⁾ har jeg omtalt visse Analogier mellem forskellige Dobbeltcyaniders og Metalammoniakforbindelsers Farve samt mellem Farven af enkelte Dobbeltchlorider og Dobbeltfluorider af Chrom og Mangan, idet jeg opfattede disse Analogier som et Tegn paa, at de nævnte Forbindelser kunde have en analog Konstitution²⁾. Senere har jeg i en Afhandling om Mangandobbeltfluoriderne sammenstillet forskellige dermed analoge Dobbeltfluorider og Dobbeltchlorider³⁾ og af denne Sammenstilling fremgaar det, at i mange saadanne Dobbeltsalte 1 Mol. Vand synes at spille samme Rolle som 1 Mol. af den ene saltagtige Bestanddel, saaledes som det f. Ex. ses af Formlerne: $3KF.CrF_3$ og $2KF.CrF_3 + H_2O$ samt af en hel Række analoge Salte, i hvilke 1 Mol. KF ses at bytte Plads med 1 Mol. H_2O ; i samme Afhandling er atter Muligheden af en Analogi mellem saadanne

¹⁾ Journ. f. praktische Chemie. N. F. Bd. 31, S. 172. 1885.

²⁾ Smlgn. Blomstrand: Chemie der Jetztzeit.

³⁾ Journ. f. praktische Chemie. N. F. Bd. 35, S. 172. 1887.

Dobbeltsaltes, Dobbeltcyaniders og visse Metalammoniakforbinders Konstitution berørt. Spørgsmaalet om Existensen af en saadan Analogi gav senere Anledning til, at jeg undersøgte de af Morland og Reinecke beskrevne Rhodanchromammoniakforbindelser; Resultaterne af disse Undersøgelser, der bleve offentliggjorte i 1891¹⁾, var bl. a., at Rhodanbrintens Salte i de nævnte Chromammoniakforbindelser maatte antages at spille samme Rolle som Radikalet NH_3 i Metalammoniakforbindelserne, en Anskuelse, som ogsaa fandt sin Bekræftelse ved et næsten samtidigt publiceret Arbejde af O. Nordenskjöld²⁾, og som maatte berettige til den Slutning, at det samme kunde være Tilfældet med den ene saltagtige Bestanddel i adskillige Dobbeltsalte. Naar det nu tillige erindres, at H_2O optræder som et med NH_3 analogt Radikal i adskillige Metalammoniakforbindelser (Roseosaltenene), vilde det være ønskeligt at søge experimentalt Bevis for, at visse Former af Krystalvand og visse saltagtige Bestanddele i forskellige Dobbeltsalte ere bundne paa lignende Maade i Saltene som Radikalet NH_3 i Metalammoniakforbindelserne; da disses Konstitution nu er nøjere undersøgt, vilde man derigennem kunne faa sikrere Bevis for Dobbelt-saltene og de krystalvandholdige Saltes Konstitution.

Medens vore almindelige kemiske Reaktionen i Reglen udføres ved almindelig eller ved højere Temperatur og hyppigst begunstiges ved Tilførsel af Varme, er det jo en Kendsgerning, at Saltene som Regel optage saa meget mere Krystalvand, jo lavere den Temperatur er, ved hvilken de udkrystallisere, og at enkelte Salte, der ved almindelig Temperatur krystallisere vandfrit, ved lavere Temperaturer kunne optage Krystalvand; denne Reaktion foregaar altsaa villigst ved lavere Temperatur. Naar det nu gælder om at paavise en vis Analogi mellem Optagelsen af Krystalvand og Optagelsen af Ammoniak under Dannelse af

1) Vidensk. Selsk. Skrifter, math.-naturv. Afdeling. 1891. Journal f. prakt. Chemie Bd. 45, S. 213 og 356.

2) Zeitschr. f. anorg. Chemie. Bd 1, S. 126. 1892.

Metalammoniakforbindelser, vil det have sin Interesse at undersøge Metalsaltene Forhold overfor Ammoniak ved lave Temperaturer.

Det er saadanne Forsøg, jeg har paabegyndt, og om enkelte af disse, der have vist sig at frembyde særlig Interesse, skal jeg i det følgende give foreløbig Meddelelse. Paa Grund af Forsøgenes Øjemed fandt jeg det rigtigst at arbejde med Ammoniakken i samme Tilstandsform som den, hvori Vand virker ved almindelig Temperatur, altsaa i flydende Tilstand, hvoraf atter maatte følge, at Forsøgstemperaturen var fra -40 til -75° , ligesom jeg ogsaa arbejdede uden Nærværelse af Vand, for at dette ikke skulde forandre Reaktionens Gang, og derfor anvendte vandfri Salte til Reaktionen.

Den til Forsøgene nødvendige draabefflydende Ammoniak har jeg fremstillet, idet jeg har udviklet Ammoniak ved at lade rent, koncentreret Ammoniakvand dryppe til fast Kalihydrat, derpaa har tørret Ammoniakken ved Hjælp af brændt Kalk og Kalihydrat og endelig har ledet den gennem et U-formigt Rør, der var anbragt i en Blanding af fast Kulsyre og Æther. Fortætningen forløber paa denne Maade nemt, og naar den først er begyndt, skrider den nogenlunde hurtigt frem.

Arbejdet med den draabefflydende Ammoniak volder ingen Besvær, naar det foregaar under Aftræk, og naar man hele Tiden under Forsøgene erindrer Ammoniakkens lave Kogepunkt og ringe Vægtfylde. Vil man prøve Indvirkningen af Ammoniak ved Temperaturer nær ved dens Frysepunkt, da sker det simplest derved, at man anbringer det Bægerglas, hvori Processen skal foregaa, paa en komprimeret Skive af fast Kulsyre og bringer det Stof, der skal udsættes for Indvirkningen, ned i Glasset, noget før den flydende, i fast Kulsyre afkølede Ammoniak tilsættes; vil man derefter tilføre Varme for at fremme Reaktionen, da holdes Bægerglasset blot frit i Luften eller stilles paa Bordet ved almindelig Temperatur; Ammoniakken vil da kort efter komme i Kog; selvfølgelig kan Varme ogsaa tilføres

ved Hjælp af Haanden; Ammoniaklugten generer ikke videre, selv om man tager Glasset ud fra Aftrækket for at betragte Reaktionen nøjere; kun maa man erindre at holde Glassets Bund i Linie med Øjnene, hvorved Ammoniakdampene paa Grund af deres ringe Vægtfylde kunne gaa bort uden i synderlig Grad at genere Aandedrættet, naar der ikke indtræder voldsom Reaktion.

De første Forsøg, jeg har udført, angaa væsentligst Ammoniakkens Indvirkning paa nogle Metalchlorider, særligt vandfrit Chromchlorid, vandfrit Jernchlorid og Kalium-Chromchlorid; Forsøgene gik i første Linie ud paa at prøve, om det skulde være muligt at bringe det vandfri, uopløselige, violette Chromchlorid til at forene sig med draabeflydende Ammoniak paa lignende Maade som Jernchlorid forener sig med Vand til $FeCl_3, 6H_2O$, hvorved altsaa skulde fremkomme Forbindelsen $CrCl_3, 6NH_3$ eller Luteochromchlorid. Ganske vist er det violette Chromchlorid bekendt for sin store Modstandsevne overfor mange kraftige Reagenser, f. Ex. overfor conc. Svovlsyre, Salpetersyre, Natron, Ammoniakvand o. a., men den Mulighed var derfor ikke udelukket, naar man gaar ud fra de ovenfor fremsatte Betragtninger, at ligesom andre Metalchlorider som Regel meget let optage Vand og forene sig dermed, saaledes kunde det i Vand uopløselige Chromchlorid maaske paa lignende Maade let forene sig med flydende Ammoniak. Det følgende vil vise, at denne Reaktion virkelig finder Sted.

1. Indvirkning af draabeflydende Ammoniak paa violet Chromchlorid; direkte Dannelselse af Chloropurpureochromchlorid samt af Luteochromchlorid.

Bringes violet Chromchlorid, der iforvejen ved Udvaskning med varmt Vand er befriet for Chromchlorure og derpaa er tørret fuldstændigt ved 100° , i et lille Bægerglas, som derpaa afkøles i en Blanding af fast Kulsyre og Æther, og tilsættes

derefter draabeflydende Ammoniak, der ligeledes er afkølet i samme Blanding, altsaa til c. $\div 75^{\circ}$, bemærker man ingen Indvirkning. saalænge Temperaturen er saa lav; tager man derimod Glasset op af Kuldeblandingen og tilfører Varme ved Hjælp af Haanden eller ved at stille det paa Bordet ved almindelig Temperatur, da vil der, naar Blandingens Temperatur nærmer sig Ammoniakens Kogepunkt, indtræde en pludselig Reaktion: der høres en hvislende Lyd, og i samme Øjeblik forvandles den største Del af Chromchloridet til en rød Masse, medens Overskud af Ammoniak fordamper; er der et stort Overskud af Ammoniak tilstede, bliver dette uforandret tilbage og kan bringes i Reaktion ved Tilsætning af mere Chromchlorid, ligesom man naturligvis fra Begyndelsen af kan udføre Reaktionen paa den Maade, at man efterhaanden tilsætter Chromchlorid til den flydende Ammoniak uden Afkøling i fast Kulsyre, saalænge der indtræder Reaktion. Efterat Reaktionen er tilende, henstilles Produktet kort Tid, indtil Lugten af fri Ammoniak er forsvundet, og behandles derpaa med koldt Vand, hvorved noget gaar i Opløsning med gulrød Farve; man udvasker derpaa med koldt Vand, indtil Filtratet har en svagere rød Farve, ligesom en Opløsning af Purpureochlorid. Det uopløste røde Produkt koges med stærk Saltsyre, hvorved intet gaar i Opløsning, Syren frahældes, og Bundfaldet bringes paa Filter, hvor det, efter at være udvasket et Par Gange med koldt Vand, bringes i Opløsning i koldt Vand; Opløsningen filtreres ned i stærk Saltsyre, og herved udfældes alt i Skikkelse af et rødt krystallinsk Pulver, der efter Udvaskning med koldt Vand og med Vinaand samt derpaa følgende Tørring viser alle de Reaktionen, der ere karakteristiske for Chloropurpureochromchlorid, og som ved Analysen ogsaa viser sig at have dettes Sammensætning $Cl. Cr 5NH_3 Cl_2$. Denne Forbindelse er altsaa herved fremstillet ved direkte Synthese.

Det gulrøde Filtrat, der ovenfor er nævnt, giver ved Tilsætning af Salpetersyre et gult Bundfald af Luteochrom-

nitrat; Opløsningen indeholdt altsaa Luteochromchlorid, $Cr_6NH_3Cl_3$. I de Forsøg, jeg hidtil har udført, har Hovedproduktet ved Reaktionen altid været Purpurechlorid, men den Mulighed er ikke udelukket, at man vil opnaa at kunne regulere Processen saaledes, at der dannes mere Luteosalt.

Den omtalte Reaktion hindres i høj Grad ved Nærværelse af Vand; tilsætter man en ringe Mængde Vand til Chromchloridet, inden man ved almindelig Temperatur overhælder det med flydende Ammoniak, indtræder der ingen eller meget svag Reaktion. Nærværelsen af visse Ammoniaksalte synes undertiden at modificere Reaktionen.

Det havde nu sin Interesse at undersøge, ved hvilken Temperatur tør, luftformig Ammoniak begynder at paavirke violet Chromchlorid; ved almindelig Temperatur bemærker man ikke nogen saadan Indvirkning; afkøler man Chloridet i en Blanding af Kogsalt og Sne, idet man samtidigt leder en Strøm af tør Ammoniak hen derover, foregaar der tilsyneladende heller ikke nogen synderlig Virkning; udtrækker man imidlertid, efter at Indvirkningen har været fortsat i nogen Tid, Chromchloridet med Vand, finder man, at der dannes et svagt rødligt Udtræk, der dog kun indeholder meget lidt i Opløsning; Indvirkningen er altsaa begyndt. Anvender man en Temperatur paa c. $\div 30^\circ$ (2 Dele kryst. Chlorcalcium + 3 Dele Sne), bliver Indvirkningen stærkere men dog langsom og ikke betydelig; man faar et stærkere farvet, rødt, vandigt Udtræk, der med Salpetersyre giver et rødt Bundfald. Det synes herefter klart, at den stærke Indvirkning først foregaar ved Ammoniakens Kogepunkt, og at Virkningen ophører saavel ved lave Temperaturer omkring $\div 77^\circ$ som ved højere Temperaturer omkring 0° .

I den omtalte Proces have altsaa et Exempel paa en Reaktion, der kun finder Sted indenfor forholdsvis snevre Temperaturgrænser.

2. Indvirkning af draabeflydende Ammoniak paa vandfrit Jernchlorid.

Indvirkningen af fortøttet Ammoniak paa vandfrit Ferrichlorid synes at frembyde Interesse. Behandles det nævnte Salt, afkølet i en Blanding af fast Kulsyre og Æther, med draabeflydende Ammoniak, indtræder der straks Virkning; den dannede Blanding er i Begyndelsen endnu let bevægelig, men efter kort Tids Forløb danner det hele en blød, orangefarvet Masse af et fra det vandfri Jernchlorid fuldstændig forskelligt Udseende, aabenbart en Forening af Jernchlorid med Ammoniak. Ved Omrøring bliver Produktet snart tørt og danner da et rød-gult Pulver, der imidlertid, naar Temperaturen stiger, stadigt afgiver Ammoniak, medens Forbindelsen synes at være bestandig ved meget lave Temperaturer. Vand sønderdeler den straks. Ved længere Tids Henstand i Luften omsætter Produktet sig efterhaanden med Luftens Fugtighed, og der efterlades tilsidst en Blanding af Salmiak og Jerntveiltehydrat. Fortsatte Undersøgelser ville dog maaske vise, at det er muligt at tilvejebringe Forbindelsen i en saadan Form og under saadanne Forhold, at den vil kunne analyseres.

3. Indvirkning af draabeflydende Ammoniak paa Kalium-Chromchlorid.

Det røde Kalium-Chromchlorid, $3KCl \cdot CrCl_3$, paavirkes af flydende Ammoniak: bringer man det ned i Ammoniakken ved ca. $\div 70^\circ$, idet man omrører Blandingen, og henstiller man derpaa denne ved almindelig Temperatur, foregaar der efter kort Tids Forløb en Forandring; Saltets røde Farve taber sig, og der dannes efterhaanden en mørkfarvet Opløsning, medens et uopløseligt Bundfald efterlades; heldes den dannede Opløsning fra Bundfaldet og skylles dette med flydende Ammoniak, viser det sig slutteligt væsentligst at bestaa af Chlorkalium. Den

mørke Opløsning efterlader ved frivillig Fordampning en violet-rød Rest, der er opløselig i Vand med rød Farve og som ved Kogning med conc. Saltsyre og derpaa følgende Afkøling giver et rødt, krystallinsk Bundfald, der er en Blanding af Chromammoniakforbindelser og som bl. a. indeholder Chloropurpleochromchlorid i forholdsvis ringe Mængde. Ved Kogningen med Saltsyre sønderdeles nogle af Ammoniakforbindelserne, idet Opløsningen bliver grøn.

Denne Reaktion, hvorved Chlorkalium uddrives af Dobbelt-saltet ved Behandling med vandfri, draabeflydende Ammoniak, tyder paa Rigtigheden af den ovenfor fremsatte Anskuelse, at den ene saltagtige Bestanddel i visse Dobbeltsalte spiller en lignende Rolle som Radikalet NH_3 i Metalammoniakforbindelserne og som visse Former af Krystalvand. Paafaldende er det ogsaa, at Chromchloridets Dobbeltsalte med Chlorkalium og Manganfluoridets Dobbeltsalte med Fluorkalium i Henseende til Farve minde om Chloropurpleochromchlorid; ligeledes maa det erindres, at Jørgensen allerede for længere Tid tilbage har vist, at man lettere kunde tilvejebringe den bekendte røde ammoniakalske Chromopløsning, der anvendes til Fremstilling af Chromtetraminchlorid, ved Behandling af Dobbelt-saltet Chromchlorid-Chlorammonium med Ammoniakvand end ved tilsvarende Behandling af et Chromtveiltesalt i Nærværelse af Chlorammonium. Dette Forhold tyder i samme Retning som det ovenfor anførte Forsøg. Endnu flere Exempler i lignende Retning kunde nævnes, men jeg skal opsætte at omtale dem til en senere Afhandling.

Den draabeflydende Ammoniak frembyder som Reagens og som Opløsningsmiddel i det hele taget megen Interesse, hvilket mange andre Forsøg har lært mig; jeg nærer derfor ingen Tvivl om, at det ogsaa paa mange andre Omraader end dem, paa

hvilke jeg væsentligst arbejder, vil lønne sig at anvende den som et Middel til at forøge vort Kendskab til Stoffernes Konstitution og til nem og sikker Fremstilling af mange Forbindelser. Ogsaa paa den organiske Kemis Omraade vil den maaske kunne finde Anvendelse baade som Opløsningsmiddel og som Reagens.

Den kgl, Veterinær- og Landbohøjskoles Laboratorium, Januar 1893.
