

B i d r a g

til

et thermochemisk System.

Ved

Julius Thomsen,
polytechnisk Candidat.

I n d l e d n i n g.

Der gives vel neppe noget Phænomen, som er mere almindeligt for alle chemiske Virkninger end de disse ledsagende Temperaturforandringer, der snart fremtræde som Varmeutvikling snart derimod som Varmeabsorption. Man kunde være fristet til at sige, at der ikke kan udføres en eneste chemisk Proces, uden at dermed er forbunden en eller anden Forandring i de tilstedeværende Varmeforhold.

Det er höist sandsynligt, at en nöie Kundskab til *Varmetoningen* (jeg benytter dette Ord som Fællesord for Varmeutvikling og Varmeabsorption) ved de chemiske Virkninger vilde kunne udbrede Lys over mange mørke Punkter i vor nærværende chemiske Viden, det er höist rimeligt, at mange tilsyneladende Modsigelser da vilde fremtræde som en nødvendig Følge af en eller anden almindelig Lov. Hvor ringe Begreb have vi ikke om de chemiske Kræfter, hvor usikre ere ikke vore Kundskaber om Stoffernes relative, for ikke at tale om deres absolute, Styrke! Vi see, at Svovlsyren decomponerer de phosphorsure Salte, og at Phosphorsyren decomponerer de svovlsure Salte; man forklarer denne tilsyneladende Modsigelse ved Svovlsyrens Flygtighed; men hvorfor decomponerer Kiselsyren da ikke de svovlsure, men kun de svovlsyrlige Salte? Kulsyren decomponerer eddikesure, og Eddikesyren kulsure Salte; Vanddampe reduceres af Jern, og Jernilte af Brint. Det hjælper kun lidt, at man betragter disse Forhold som Virkninger af Massen; thi hvori bestaaer da denne? og kan denne Virkning bringes i Samklang med de almindelige chemiske Virkninger? Hvorfor opløses Jernet og ikke Kobberet af den fortyndede Svovlsyre under Vandets Decomposition, og hvorfor finder ikke denne Virkning, men derimod Svovlsyrens Reduction Sted, naar man anvender Svovlsyrehydrattet? Der gives en Masse Spørgsmaal af denne og lignende Art, som man ikke tilfredsstillende kan besvare ad den almindelige Vei; men

jeg tør allerede nu påstaae, at *Thermochemien* vil besvare alle saadanne Spørgsmaal paa en tilfredsstillende Maade.

Jeg er overbeviist om, at man ved at undersøge Varmetoningen ved de chemiske Virkninger vil komme til at bestemme de chemiske Kræfters absolute Størrelse i de forskjellige Stoffer. Man vil da ad Beregningens Vei kunne følge de chemiske Virkninger Skridt for Skridt og vise Veien i mange Tilfælde, hvor Experimentet tier.

I over et halvt Aarhundrede har Varmetoningen ved de chemiske Virkninger været Gjenstand for meget forskjelligartede Undersøgelser, og der foreligger allerede nu et ikke ringe Antal af thermochemiske Forsøg; men dog har man endnu ikke søgt at samle dem og bringe de vundne Resultater i System. Det er min Hensigt i en Række af Athandlinger, af hvilke jeg her har den Ære at forelægge den første, at give et *Forsøg paa et thermochemisk System*. At det vil blive mangelfuldt i mange Punkter er en Selvfølge, efterdi det er det første Forsøg i denne Retning; men ikke destomindre drister jeg mig til at fremsætte min Mening, da jeg er overbeviist om, at den i mange Retninger vil udbrede Klarhed og Lys.

I.

Isodynamie.

A. De nye Begrebers Udvikling.

§ 1.

I det samme Stof har den chemiske Kraft ved samme Temperatur bestandigt samme Intensitet.

Tænker man sig at Intensiteten af en eller anden Aarsag aftager, saa vil der derved frigjøres endeel chemisk Kraft, som vel kan virke paa forskjellig Maade, men dog i Almindelighed fremtræder som Varme og Elektricitet. For at kunne sammenligne de i forskjellige Tilfælde indtrædende Virkninger Størrelse, maae de tilbageføres til samme Eenhed. Jeg udtrykker derfor alle disse Størrelser for det paagjeldende Stofs Æquivalent og angiver dem til Varmeenheder, hvortil alle andre Virkninger reduceres. Vægteenheden for Varmeenhederne og for Iltens Æquivalent er den samme Størrelse, og Temperaturen er Grader af Hundredeelsthermometret.

Naar et Stof forandrer sin Intensitet (i) fra i til $\frac{1}{\omega}$, og den hele derved fremtrædende Effect tænkes reduceret til Varmeenheder, beregnede for det paagjeldende Stofs Æquivalent, saa angiver dette Tal den hele Varmedudvikling, som et Æquivalent af Stoffet er istand til at frembringe. Denne Størrelse kaldes Stoffets *thermodyname Æquivalent*; for Kortheds Skyld betegner jeg dette ved: th. dyn. Æqv.

§ 2.

Stoffer, som have samme quantitative Sammensætning og rationelle Formel men forskjelligt th. dyn. Æqv. (i hvilke altsaa den chemiske Krafts Intensitet er forskjellig), kaldes isomere.

Saadanne Stoffer ere altsaa i thermochemisk Henseende at betragte som forskjellige. — Isomerie træffer man overalt, hvor Stoffer uden at indgaae Forbindelser forandre deres th. dyn. Æqv. Overalt, hvor Isomerien er stærkt fremtrædende, vise sig de isomere Glødninger, saaledes som det iagttages ved Chromtveiltet, det phosphorsure Magnesia og andre Forbindelser. Selv ved Grundstofferne, f. Ex. Selenet, Svovlet, Chloret og flere, træffe vi dette Forhold tydeligt afpræget. Jeg kommer senere tilbage til dette Punkt, og skal da have Leilighed til nærmere at udtale mig.

§ 3.

Den ved en Forbindelses Dannelse fremtrædende Varmetoning er en Function af Intensiteten i de Forbindelsen dannende Bestanddele og kan almindelig udtrykkes saaledes:

$$W = f(i, i' i'' \dots) \dots \dots \dots (1)$$

Men da ifølge § 1 et Stofs th. dyn. Æqv. udtrykker den Varmeudvikling, som vilde indtræde, naar Stoffet forandrer sin Intensitet fra i til $\frac{1}{\infty}$, saa er det indlysende, at *Varmetoningen ved en Forbindelses Dannelse er Differentsten imellem Forbindelsens og Summen af Bestanddelenes thermodynamiske Æquivalenter*, eller

$$W = f(i, i' i'' \dots) = x + x' + x'' + \dots - r \dots \dots (2)$$

hvor $x, x' \dots$ ere Bestanddelenes og r Forbindelsens th. dyn. Æquivalenter.

Forandres Fortegnene i (2), saa erholdes

$$-W = r - (x + x' + x'' + \dots) \dots \dots \dots (3)$$

eller *Varmetoningen ved en chemisk Forbindelses Adskillelse er lig og modsat den, som fremtræder ved dens Dannelse*. For denne Slutning behöves vel ikke noget directe Beviis; men da den ofte har været draget i Tvivl, skal jeg nedenfor anföre nogle Kjendsgjæringer.

§ 4.

Det er af Vigtighed at have et *Tegnsprog*, ved hvilket man med Lethed kan udtrykke de forskjellige thermochemiske Virkninger. Jeg skal derfor her fremsætte det, af hvilket jeg hidtil har benyttet mig, og som synes at besidde en stor Grad af Böielighed. Det er det samme, som jeg i Korthed udviklede paa Naturforskermödet i Stokholm 1851; men da det er nödvendigt til Forstaaelsen af det Fölgende, maa det indskydes her.

Varmetoningen ved Dannelsen af Forbindelsen $Y^a Y^b Z^c \dots$ (Betegnelsen er overeensstemmende med de almindelige chemiske Formler) af dens Bestanddele $aX, bY, cZ \dots$ betegnes saaledes:

$$(X^a, Y^b, Z^c, \dots) \dots \dots \dots (4)$$

f. Ex. for 1 Æqv. svovlsuurt Blyilte, $PbSO^4$, af dets Grundstoffer:

$$(Pb, S, O^4).$$

Formlen (4) udtrykker altsaa den *totale* Varmetoning ved Forbindelsens Dannelse. Tager man derimod kun Hensyn til en *partiel* Varmetoning f. Ex. ved Foreningen af $X^a Y^b$ med Z^c , eller af X^a med $Y^b Z^c$, skrives

$$(X^a Y^b, Z^c) \text{ og } (X^a, Y^b Z^c)$$

idet Kommaet adskiller de enkelte Bestanddele, og Parenthesen indeslutter det hele Antal Stoffer, som efter Foreningen danne et Hele. Som Exempel

$$(Pb, S, O^4), (Pb, SO^4), (\dot{P}b, \ddot{S}) \text{ og } (\ddot{P}b, \dot{S})$$

der alle ere partielle Varmetoning ved Dannelsen af det svovlsure Blyilte, nemlig enten

ved Iltning af Svovlblyet, eller ved Forening af Bly med det hypothetiske Radical SO^4 , eller af Blyilte og vandfri Svovlsyre, eller endelig af Blyoverilte og Svovlsyring.

Da ifølge § 3 Varmetoningen ved en Forbindelses Adskillelse er liig og modsat den, som fremtræder ved dens Dannelse, haves for Adskillelsen af Forbindelsen $X^a Y^b Z^c$ i X^a , Y^b og Z^c eller i $X^a Y^b$ og Z^c følgende Udtryk:

$$- (X^a, Y^b, Z^c) \text{ og } - (X^a Y^b, Z^c) \text{ o. s. v. (5)}$$

Ved enkelte *Decompositioner* adskilles en Forbindelse ved Dannelsen af en ny; af $X^a Y^b$ og Z^c dannes f. Ex. $X^a Z^c$ og Y^b . Varmetoningen ved denne Virkning er altsaa

$$(X^a, Z^c) - (X^a, Y^b) \text{ (6)}$$

I Overeenstemmelse hermed er Varmetoningen ved Reductionen af Kobberveilte og Jerntveilte ved Brint respective:

$$(H, O) - (Cu, O) \text{ og } 3(H, O) - (Fe^2, O^3)$$

Varmetoningen ved *dobbelte Decompositioner*, ved hvilke der af to Forbindelser $X^a Y^b$ og $Z^c V^d$ dannes to nye f. Ex. $X^a Z^c$ og $Y^b V^d$, udtrykkes altsaa

$$(X^a, Z^c) + (Y^b, V^d) - (X^a, Y^b) - (Z^c, V^d) \text{ (7)}$$

For Decompositionen af Blyilte ved Svovlbrint haves altsaa

$$(Pb, S) + (H, O) - (Pb, O) - (H, S).$$

Hidindtil har jeg kun omtalt de Virkninger, som foregaae paa den *tørre* Vei; jeg gaaer nu over til dem, som foregaae paa den *vaade* Vei.

Ved $(X^a Y^b Z^c, \dot{H}^d)$ forstaaes naturligviis Varmetoningen ved Foreningen af Forbindelsen $X^a Y^b Z^c$ med d Æqv. Vand; men for at udtrykke Varmetoningen ved den samme Forbindelses Opløsning i Vand, skrives

$$(X^a Y^b Z^c, Aq) \text{ (8)}$$

som altsaa er Forbindelsens *latente Opløsningsvarme*. Ved Aq forstaaes en saa stor Mængde Vand, at en yderligere Tilsætning ikke frembringer nogen Virkning. Er Stoffets Opløsning i Vand forbundet med en Varmeabsorption, da er denne Størrelse naturligviis *negativ*, i modsat Tilfælde *positiv*. Naar man altsaa skriver

$$(Ba \ddot{S}^2 \dot{H}^2, Aq) = - 419$$

saa vil det sige, at dette Salt ved sin Opløsning i Vand absorberer pr. Æqv. 419 Varmeenheder; derimod udtrykker

$$(\dot{H} \ddot{S}, Aq) = 1084$$

at Svovlsyrehydrattet frembringer 1084 Varmeenheder ved sin fuldstændige Fortynding med Vand.

Medens (Na, \ddot{S}) udtrykker Varmetoningen ved Foreningen af 1 Æqv. vandfrit Natron med 1 Æqv. vandfri Svovlsyre, saa betegner

$$(Na Aq, \ddot{S} Aq) \text{ (9)}$$

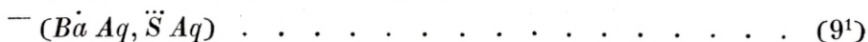
Varmetoningen ved Indvirkning af Natronvand paa Svovlsyrevand, begge i den stærkt fortyndede Tilstand.

Naar Ilt eller uopløselige Salte fældes, danne de som oftest Hydratter; forsaavidt som disses Sammensætning ikke er bekjendt, betegnes deres hypothetiske Sammensætning ved at føie et \dot{H}^x til deres Formel. Saaledes betegner $\ddot{F}\dot{e}\dot{H}^x$ det Bundfald, som f. Ex Barytvand frembringer i Jerntveiltopløsninger, og $B\dot{a}\ddot{S}\dot{H}^x$ den svovlsure Baryt, som fældes paa den vaade Vei. Naar ingen særskilt Temperatur anføres, underforstaaes den almindelige Luftvarme.

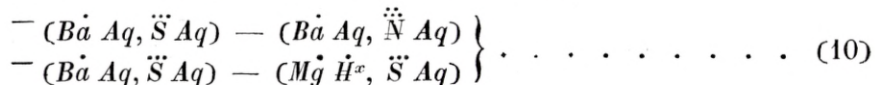
Neutraliserer man Svovlsyrevand med Barytvand, saa vil Varmetoningen deels hidrøre fra Neutralisationen, deels fra Bundfældningen af det dannede Salt, eller være



idet nemlig Betegnelsen (9) forudsætter, at Forbindelsen forbliver i Opløsningen. For Kortheds Skyld betegner jeg denne dobbelte Virkning saaledes

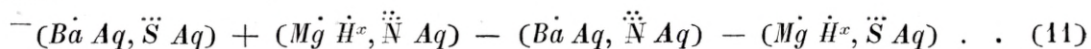


Enkelte Decompositioner paa den vaade Vei (forsaavidt som man vil betragte dem som saadanne) kunne altsaa betegnes som følgende Exempler:

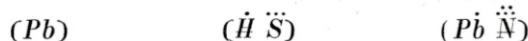


af hvilke det første Udtryk gjælder for Decomposition af en Opløsning af salpetersuur Baryt ved Svovlsyrevand, det andet af en Opløsning af svovlsuur Magnesia ved Barytvand.

Som Exempel paa en *dobbelt Decomposition* imellem Opløsninger kan anføres det svovlsure Magnesias Adskillelse ved salpetersuur Baryt, hvilken Varmetoning udtrykkes saaledes:

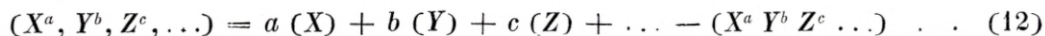


Et Stofs *thermodyname Æquivalent* betegnes ved at sætte dets kemiske Formel i en Parenthes; f. Ex.

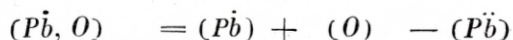
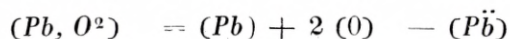


der respective udtrykker Blyets, Svovlsyrehydrattets og det salpetersure Blyiltes th. dyn. Æpvalenter.

Ifølge (2) er altsaa



Exempler



De her fremsatte Betegnelser ville være tilstrækkelige til med Lethed at udtrykke de i det Følgende fremtrædende Forhold.

§ 5.

For en Række af Forbindelser imellem to Stoffer efter Formlerne $X^a Y^b$, $X^a Y^c$, $X^a Y^d$... bliver Dannelsesvarmen ifølge (12)

$$\left. \begin{aligned} (X^a, Y^b) &= a (X) + b (Y) - (X^a Y^b) \\ (X^a, Y^c) &= a (X) + c (Y) - (X^a Y^c) \\ (X^a, Y^d) &= a (X) + d (Y) - (X^a Y^d) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (13)$$

Formlerne udtrykke de *totale* Varmetoninger ved Forbindelsernes Dannelse. For de specielle Varmetoninger haves derimod

$$\left. \begin{aligned} (X^a Y^b, Y^{c-b}) &= (X^a Y^b) + (c-b) (Y) - (X^a Y^c) \\ (X^a Y^c, Y^{d-c}) &= (X^a Y^c) + (d-c) (Y) - (X^a Y^d) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (13^1)$$

Ved Combination af (13 og (13¹) erholdes da:

$$\left. \begin{aligned} (X^a, Y^b) + (X^a Y^b, Y^{c-b}) &= (X^a, Y^c) \\ (X^a, Y^b) + (X^a Y^b, Y^{c-b}) + (X^a Y^c, Y^{d-c}) &= (X^a, Y^d) \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (14)$$

eller i Ord: *for en Række Forbindelser imellem to Stoffer er Summen af Varmetoningerne ved den successive Forening liig den, som vilde fremtræde ved den resulterende Forbindelses Dannelse af dens Bestanddele.* Naar man f. Ex. for Qvælstoffets Iltter har $(N, O) = a$, $(\dot{N}, O) = b$ og $(\ddot{N}, O) = c$, da er $(N, O^2) = a + b$, $(N, O^3) = a + b + c$ o. s. v.

Mere almindelig erholdes denne Lov saaledes:

$$\begin{aligned} (P^a, Q^b) &= a (P) + b (Q) - (P^a Q^b) \\ (R^c, S^d) &= c (R) + d (S) - (R^c S^d) \\ (P^a Q^b, R^c S^d) &= (P^a Q^b) + (R^c S^d) - (P^a Q^b R^c S^d) \\ \hline (P^a Q^b) + (R^c S^d) + (P^a Q^b, R^c S^d) &= a (P) + b (Q) + c (R) + d (S) - (P^a Q^b R^c S^d) \end{aligned}$$

Da man nu endvidere har

$$(P^a, Q^b, R^c, S^d) = a (P) + b (Q) + c (R) + d (S) - (P^a Q^b R^c S^d)$$

kommer man til det Resultat, at

$$(P^a, Q^b) + (R^c, S^d) + (P^a Q^b, R^c S^d) = (P^a, Q^b, R^c, S^d) \dots \dots \dots (15)$$

eller *den totale Varmetoning for en Forbindelses Dannelse er stedse den samme, hvad enten den fremstilles ligefrem eller successive af dens Bestanddele.* Til den samme Slutning er Hess kommen ad den experimentelle Vei¹⁾.

§ 6.

Stoffer, som have samme thermodynamæ Æquivalent, kaldes isodynamæ. Det er ikke muligt a priori at afgjøre, hvilke Stoffer der befinde sig i denne Tilstand; her

1) Pogg. Ann. Bd. I. p. 392.

maae Beregningen og Forsöget i Forening före til Maalet. Imidlertid vil jeg her fremsætte nogle af de Betingelser, som Stoffer maae opfylde, for at de kunne være isodyname.

Dannelsesvarmen for en Række isodyname Forbindelser af samme chemiske Formel, i hvis ene Led forskellige Stoffer kunne optræde, kan betegnes:

$$W_n = (X_n^a, Y^b, Z^c \dots) = a (X_n) + b (Y) + c (Z) + \dots - r \dots \quad (16)$$

For en anden lignende Række haves

$$W'_n = (X_n^a, Y_1^b, Z_1^c, \dots) = a (X_n) + b_1 (Y_1) + c_1 (Z_1) + \dots - r_1$$

i hvilke Formler Y, Z, a, b, c, r og de tilsvarende Y_1, Z_1 o. s. v. ere constante, imedens X_n samtidig varierer i begge; r og r_1 ere Forbindelsernes th. dyn. Æqv.

Ved Subtraction erholdes

$$W_n - W'_n = b (Y) - b_1 (Y_1) + c (Z) - c_1 (Z_1) + \dots - r + r_1 \dots \quad (17)$$

hvilket i Ord kan udtrykkes saaledes: *For to Rækker, som hver for sig indeholde isodyname Led, som f. Ex.*

$$\begin{array}{ll} X_a YZ & \text{og} & X_a Y'Z' \\ X_b YZ & & X_b Y'Z' \\ \vdots & & \vdots \\ X_n YZ & & X_n Y'Z' \end{array}$$

i hvilke eet Led (X_n) samtidig varierer i begge, er Differentsten imellem to correspondende Leds (f. Ex. $X_m YZ$ og $X_m Y'Z'$) Dannelsesvarme constant; den er nemlig uafhængig af det fælles Led (X_m).

Endvidere haves ifølge (16)

$$W_n - W_m = (X_n^a, Y^b, Z^c \dots) - (X_m^a, Y^b, Z^c \dots) = a [(X_n) - (X_m)] \dots \quad (18)$$

eller i Ord: *Differentsten imellem Dannelsesvarmen for to Led af samme Række isodyname Forbindelser af samme Formel er uafhængig af de fælles Led og lig Differentsten imellem de th. dyn. Æqv. for de to vicarerende Led, multiplicerede med det i disse tilstedeværende Æquivalentantal.*

Ved Combination af (17) og (18) kommer man til den almindelige Sætning: *Differentsten imellem Dannelsesvarmen for to isodyname Forbindelser er kun afhængig af Differentsten imellem disses chemiske Sammensætning.* Derimod vilde man feile meget, dersom man vilde udvide denne Lov til Stoffer, som *ikke* ere isodyname; man vilde da komme til lignende Modsigelser som i andre Dele af Videnskaben, f. Ex. ved Beregningen af *Sammensætningens Indflydelse paa Kogepunktet*; jeg haaber senere at komme til at udtale mig nærmere angaaende disse Forhold.

For at to Rækker hver for sig kunne betragtes som bestaaende af isodyname Led, maae de tilfredsstille Betingelsesligningen (17), det vil sige

$$W_n - W'_n = \text{Constant.}$$

Men denne Betingelses Opfyldelse er imidlertid ikke tilstrækkelig til at karakterisere dem som isodyname; thi indsættes i (17) $q + s_n$ og $q' + u_n$ istedetfor r og r' , hvor da s_n og u_n samtidigen variere med X_n , saa vil Betingelsesligningen være opfyldt, naar

$$s_n - u_n = \text{Constant},$$

uagtet Forbindelserne ikke ere isodyname. Jeg skal senere nærmere udtale mig angaaende Betydningen af dette Udtryk, og her først og fremmest undersøge, om der overhoved findes Rækker, som tilfredsstillende (17).

B. Udtydning af de ældre Forsøg ved Isodynamien.

§ 7.

Isodyname Rækker vil man aabentbart med største Sandsynlighed kunne søge iblandt de neutrale Salte eller Dobbeltsalte: thi disse vise i chemisk Henseende saa mange overensstemmende Forhold, at Alt tyder paa deres Isodynamie. Der kunde være Spørgsmaal om Saltene skulde sammenlignes i deres faste Tilstand, eller som opløste i Vand; men det forekommer mig, at der er størst Sandsynlighed for, at den sidste er den søgte Tilstand, og jeg skal derfor foreløbigt indskrænke mig til denne Antagelse.

Gaaer man altsaa ud fra den *Forudsætning*, at *Saltene og de dermed analoge Chlorforbindelser indeholde Rækker isodyname Forbindelser*, f. Ex. alle svovlsure Salte indbyrdes o. s. v., kommer man ved Anvendelse af (17) og (18) til almindelige Love, der som jeg nedenfor skal vise allerede for Størstedelen ere beviste ved de ældre Forsøg.

Betragter vi nu først (18), saa er det indlysende at denne Formel udtrykker Varmetoning, som indtræder, naar et Stof udskiller et andet af dets Forbindelse, under den Forudsætning at den dannede og den adskilte Forbindelse ere isodyname. Sættes f. Ex. $X_n^a = Fe$, $X_m^a = Cu$, $Y^b = Cl$ eller Br^2 eller J^2 , $Z^c = Aq$, da er

$$(Fe, Cl, Aq) - (Cu, Cl, Aq) = (Fe) - (Cu)$$

$$(Fe, J^2, Aq) - (Cu, J^2, Aq) = (Fe) - (Cu) \text{ o. s. v.}$$

hvilket altsaa vil sige, at hvad enten Jern fælder Kobber af dets Chlor- eller Brom- eller Jodforbindelser, bliver Varmen stedse den samme; eller med andre Ord, at Differentsten imellem Dannelsesvarmen for Chlorjern og Chlorkobber, imellem Bromjern og Bromkobber o. s. v. er constant. Dette have *Favre & Silbermann*¹⁾ beviist ad den experimentielle Vei.

Betegner i (18) X_n^a det positive Led (Metallet) i Forbindelsen, der da kan være et Salt, Chlorforbindelse &c., saa udtrykker Formlen, at Differentsten imellem to saadanne Forbindelsers Dannelsesvarme, naar de have samme Formel, er uafhængig af det

1) Compt. rend. XXVIII p. 632.

negative Led. Man kommer altsaa til den Slutning, som *Andrews* har fundet ad den experimentielle Vei¹⁾, at, „naar et Æquivalent af et og samme Metal fælder et andet af dets Opløsninger af „samme Orden, saa er den udviklede Varme constant, saalænge Metallerne ere de samme.“ Han finder saaledes:

$$\begin{aligned}(Zn, S, O^4, Aq) - (Cu, S, O^4, Aq) &= 3437 \\(Zn, Cl, Aq) - (Cu, Cl, Aq) &= 3406 \\(Zn, C^4, H^3, O^4, Aq) - (Cu, C^4, H^3, O^4, Aq) &= 3172 \\(Zn, C^2, H, O^4, Aq) - (Cu, C^2, H, O^4, Aq) &= 3441\end{aligned}$$

eftersom han fælder svovlsuurt Kobberilte, Chlorkobber, eddikesuurt eller myresuurt Kobberilte med Zink. *Favre & Silbermanns* Slutning indbefattes aabenbart i denne af *Andrews* opstillede mere almindelige Lov.

Formlen (18) indbefatter endvidere en anden af *Andrews* opstillet Lov, nemlig den: *naar en Base fælder en anden af dens neutrale Opløsninger, er Varmetoningens stedse constant og uafhængig af Saltets Syre, naar kun Baserne ere de samme*²⁾. Formlen kan nemlig skrives

$$(\bar{R}_n^a Aq, \bar{Q} Aq) - (\bar{R}_m^a Aq, \bar{Q} Aq) = (\bar{R}_n^a Aq) - (\bar{R}_m^a Aq)$$

indsættes heri $\bar{R}_n^a = \bar{K}^2$ og for \bar{R}_m^a det fældede Iltes Formel, saa angiver Ligningen Varmetoningens ved Fældningen af denne Base ved Kali, hvilke Størrelser *Andrews* har bestemt. Resultatet er, som man seer, uafhængig af de to Forbindelsers fælles Syre eller Opløsningsmiddel ($\bar{Q} Aq$).

Forsaavidt man vil betragte alle disse Virkninger som enkelte Decompositioner, kommer man til den almindelige Lov, at *ved enkelte Decompositioner, hvor den adskilte og den dannede Forbindelse ere isodyname, er Varmetoningens liig Differentsten imellem det udskilte og det indtrædende Stofs th. dyn. Æquivalenter.*

Ved *dobbelte Decompositioner* adskilles to Forbindelser under Dannelsen af to nye. I Almindelighed erholder man af $R Q$ og $R' Q'$ ved Decompositioner $R Q'$ og $R' Q$. Den derved fremtrædende Varmetoning vil altsaa være

$$W = (R, Q') + (R', Q) - (R, Q) - (R', Q')$$

men antager man nu, at $R Q$ og $R' Q'$ ligesom ogsaa $R Q'$ og R', Q' ere parviis isodyname, da er ifølge (18)

1) Pogg. Ann. LXXVIII p. 73.

2) Pogg. Ann. LXVI p. 31.

$$(R, Q) - (R', Q) = (R, Q') - (R', Q')$$

altsaa bliver Varmetoningens

$$W = 0.$$

Man kommer, altsaa til den Slutning, at *ved dobbelte Decompositioner, hvor der dannes to med de primaire Forbindelser parviis isodyname nye Forbindelser, fremtræder ingen Varmetoning.*

Dette er det Forhold, som *Hess* kalder Thermoneutralitet, og som han har gjort til Gjenstand for en Afhandling¹⁾; her derimod falder det som en simpel Consequents af det Foregaaende. Et Exempel vil nærmere oplyse det. Ifølge mine nedenfor detaillerede Undersøgelser er

$$(\dot{K} Aq, \ddot{S} Aq) = 1844$$

$$(\dot{A}m Aq, \ddot{S} Aq) = 1697$$

$$(\dot{K} Aq, \ddot{N} Aq) = 1643$$

$$(\dot{A}m Aq, \ddot{N} Aq) = 1496$$

Naar man til en Opløsning af salpetersuurt Kali sætter svovlsuur Ammoniak, saa vil Varmetoningens, forudsat at der foregaaer nogen Decomposition, og derom skal jeg senere have Leilighed til at udtale mig, være ifølge (11)

$$W = (\dot{K} Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{K} Aq, \ddot{N} Aq) - [(\dot{A}m Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{A}m Aq, \ddot{N} Aq)]$$

den første Differentse er 201, den sidste 201, altsaa $W = 0$. Den fuldstændige Overensstemmelse kan der naturligviis ikke lægges Vægt paa, den er ligefrem tilfældig. Man kommer omtrent til samme Resultat ved at anvende *Hess's* Angivelser for disse 4 Størrelser, idet man da finder $W = -10$; men da hans Talstørrelser ere feilagtige, som jeg nedenfor skal vise, har jeg ikke anført dem her.

Thermoneutralitet finder imidlertid kun da Sted, naar saavel de dannede som de adskilte Forbindelser ere alle opløselige i Vand. *Fremtræder der derimod et Bundfald, saa vil der ogsaa indtræde en Varmetoning, og denne vil da være ligestor men modsat den udskilte Forbindelses latente Opløsningsvarme.* Man kommer saaledes til at bestemme den latente Opløsningsvarme for i Vand uopløselige Stoffer.

Til en lignende Slutning er *Andrews* kommet ad den experimentielle Vei: I hans Afhandling²⁾: „Bericht über die Wärme bei chemischen Verbindungen“, findes følgende Passus: „Naar man sammenblander to neutrale Saltopløsninger, og der ved deres gjens-

1) Pogg. Ann. LII p. 107; Erdm. Jour. B. XXII p. 185.

2) Erdm. Journ. B. L. p. 258.

„dige Decomposition dannes et Bundfald, saa viser sig stedse en Varmeudvikling, der vel ikke er betydelig, men dog fuldkommen bestemt. Denne hidrører imidlertid aldeles ikke fra Bundfaldets Bestanddele, der forandre deres flydende til en fast Tilstand, thi den er ikke altid ligestor for samme Bundfald; men den er i Særdeleshed afhængig af Bundfaldets latente Varme. Naar dette indeholder Krystalvand, er den større, end naar der dannes et vandfrit Bundfald.“ Efter at Andrews har omtalt, at neutrale Salte ved Blanding ikke frembringe nogen Varme, gaaer han over til at vise, at der ved dobbelte Decompositioner, ved hvilke der indtræder et Bundfald, viser sig en Varmeudvikling, og at denne afhænger af Bundfaldets latente (Opløsnings?) Varme. Forsaavidt stemmer han overeens med Ovenstaaende. Men, naar han paastaaer, at Varmetoningen aldeles ikke hidrører fra Bundfaldets Bestanddele, tager han vistnok i høi Grad Feil. Naar jeg senere kommer til at omtale Forbindelsernes latente Opløsningsvarme, skal jeg nærmere paavise Forbindelsen imellem denne og deres chemiske Sammensætning; her skal jeg kun bemærke, at, imedens man, saalænge man ad den dobbelte Decompositions Vei fremstiller samme fældede Salt, erholder tilnærmelsesviis den samme Varmetoning, denne bliver en ganske anden, saasomt man fælder en anden Forbindelse. At Krystallisationsvandet spiller en Rolle vil naturligviis Ingen nægte, men der er dog ingen Sandsynlighed for, at der skulde fældes svovlsuur Baryt i forskjellige Vandforbindelser, eftersom salpetersuur Baryt decomponeres ved svovlsuurt Kali, Natron, Magnesia eller Zinkilte.

§ 9.

Man seer altsaa, at Formlen (17) og (18) indeholde alle ad den experimentielle Vei fundne almindelige Love, naar man forudsætter Isodynamie i de forskjellige Rækker af Salte, Chlorforbindelser &c.

Men efter at man saaledes har fundet disse Love, bliver der Spørgsmaal om Virkningernes Størrelse, altsaa om de directe Resultater, som Forsøgene have givet; thi disse ville senere blive lagte til Grund ved en Beregning af Stoffernes thermodyn. Æquivalenter.

Betragte vi først de simpleste Forsøg, Neutralisationsforsøgene imellem i Vand opløste Syrer og Baser, saa vil det strax blive indlysende, at imedens Forsøgene have givet samme Slutningsresultater, de omtalte Love, saa ere dog de enkelte Experimentatorers Resultater i den Grad forskjellige, at det er umuligt at gjøre sig noget bestemt Begreb om disse Virkninger virkelige Størrelse. Vi have Neutralisationsforsøg af *Andrews*¹⁾, *Hess*²⁾,

1) Pogg. Ann. LIII p. 208.

2) Pogg. Ann. L p. 385, LII p. 97.

*Favre & Silbermann*¹⁾ og *Graham*²⁾, men ikke en eneste Virkning er bestemt overensstemmende af disse Experimentatorer, hvilket følgende Sammenstilling viser:

	<i>Hess</i>	<i>Andrews</i>	<i>Favre & Silb.</i>
$(\dot{K} Aq, \ddot{S} Aq)$	= 1813	2015	1839
$(\dot{N}a Aq, \ddot{S} Aq)$	= 1863	2046	1811
$(\dot{A}m Aq, \ddot{S} Aq)$	= 1824	1743	1721
$(\dot{K} Aq, \ddot{N} Aq)$	= 1783	1859	1873
$(\dot{N}a Aq, \ddot{N} Aq)$	= 1778	1773	1835
$(\dot{A}m Aq, \ddot{N} Aq)$	= 1758	1534	...
$(\dot{K} Aq, H Cl Aq)$	= 1551	1804	1852
$(\dot{N}a Aq, H Cl Aq)$	= 1586	1854	1800
$(\dot{A}m Aq, H Cl Aq)$	= 1586	1535	...

Her er ikke den fjerneste Grad af Overensstemmelse! *Hess's* Angivelser ere beregnede efter $(\ddot{S} \ddot{H}, Aq) = 1166$; for denne Størrelse finder han forresten til forskjellige Tider: 1137³⁾, 1024⁴⁾, 972⁵⁾, 1166⁶⁾ og 1025⁷⁾, og kommer nu dertil, at andre Experimentatorer finde andre Størrelser, saa kan man ikke nægte, at her finder en stor Forvirring Sted.

Betragter man Maaden, paa hvilken disse Forsög ere udförte, saa vise sig ogsaa ikke faa Aarsager til Unöiagtighed. *Hess* anvender f. Ex. et Calorimeter, der i Hovedsagen bestaaer af en Metalcylinder, i hvilken Neutralisationen skeer, og en større Beholder med Vand, i hvilken Cylinderen er anbragt, og til hvilken den meddeler sin Varme⁸⁾; her har man strax en Kilde til Feiltagelser, idet der nemlig medgaaer en meget lang Tid inden Varmen forplanter sig fra den indre til den ydre Beholder; men en endnu større Unöiagtighed opdager man ved at beregne *de sandsynlige Feil ved hans Forsög*. Som man vil see af hans Afhandling, aflæser han i Almindelighed kun $\frac{1}{10}$ Grad, men dette udgjör ved

1) Compt. rend. XXIV p. 1085.

2) Karsten Fortschr. d. Phys. An. 1845

3) Pogg. Ann. XLVII p. 209.

4) Pogg. Ann. L p. 387.

5) Pogg. Ann. L p. 391.

6) Pogg. Ann. LVI p. 468.

7) Pogg. Ann. LXVI p. 61.

8) Pogg. Ann. L p. 387.

hans Forsög omtrent 800 Varmeenheder; da han nu i 4 Forsög med Ammoniak og Svovlsyre har anvendt omtrent 15, 12, 9 og 6 Æquivalenter Svovlsyre, saa bliver Iagttagelsesfeilen pr. Æqv. : 54, 67, 89 og 133 Varmeenheder, imedens Varmeudviklingen pr. Æqv. er 2979 2594, 2402 og 2231. Iagttagelsesfeilen *varierer* altsaa imellem $\frac{1}{5}$ og $\frac{1}{7}$ af den hele Virkning, hvilket ingenlunde er noget fordeelagtigt Forhold. At han under saa vexlende Forhold har kunnet erholde overensstemmende Resultater er mig ikke ganske forstaaeligt. Ved hans Forsög med Natron og Svovlsyre er ganske det samme Tilfældet, kun ere Iagttagelsesfeilene $\frac{1}{5}$ til $\frac{1}{12}$ af den hele Virkning. Ved de Forsög, hvor han ved Anvendelsen af Blandingsmethoden undgaaer Calorimetret, begaaer han den Feil, at anvende *for concentrerede Vædsker*, hvoraf Følgen bliver den, at Temperaturen stiger *indtil 21 Grader* over Begyndelsestemperaturen. Under saadanne Forhold er det naturligviis umuligt at erholde sande Resultater.

Andrews Maade at experimentere paa lider af en anden Mangel, nemlig den, at han anvender altfor ringe Quantiteter. Hele hans Oplösning veier kun 30 Gram og af Stofferne anvender han kun $\frac{1}{7}$ Æqv., hvorved *Feilen bliver 17 Gange foröget* ved Beregningen pr. Æqv. Paa en saa ringe Vædske masse har Luften naturligviis ogsaa en betydelig Indflydelse, hvilket man kan see deraf, at hans Correctioner for denne Virkning udgjöre imellem $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{6}$ af Resultatet. Ved hans senere Forsög over Basernes Fældning ved Kali¹⁾ anvendes der en større Vandmængde, nemlig c. 600 Gram, men derimod kun $\frac{1}{8}$ Æqv. af de forskjellige Stoffer, hvorved Feilen naturligviis kun tildeels bliver rettet. Hvad endelig Andrews Forsög over den ved dobbelt Decomposition udviklede Varme angaaer, saa ere disse udförte med for ringe Quantiteter Vand i Forhold til Saltene, nemlig deels 75, deels 150 Gram pr. Æqv. Salt ($O = 1$ Gram), og den hele anvendte Vandmængde er 234 Gram. Foruden Luftens Indflydelse paa denne ringe Vandmasse kommer ogsaa den paa Grund af Vædskens Concentration betydeligt modificerende specifikke Varme i Betragtning, og endvidere den Omstændighed, at Bundfaldet ikke danner sig med den Lethed og Bestemthed, som er nödvendig, naar Forsöget skal kunne kaldes vel lykket. Han angiver ogsaa selv, at Thermometret behövede 8 *Minuter* for at naae sit Maximum.

Med Hensyn til de andre Experimentatorers Methode kan jeg ikke fælde nogen bestemt Dom, fordi Enkelthederne derved ere mig mindre bekjendte; men saavist som man fra Resultaterne kan slutte tilbage til Methoden, saa er det temmeligt sikkert, at denne ikke er nöiagtigere end de allerede omtalte.

Det var mig umuligt at bygge Noget paa saa afvigende Resultater, og jeg blev

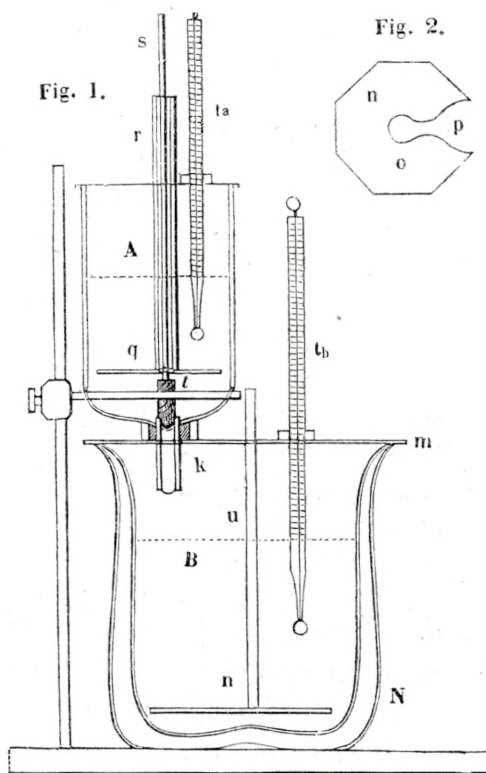
1) Pogg. Ann. LVI. p. 34.

derfor nødsaget til at gjentage alle disse Forsøg for at erholde Resultater, som dog med nogen Tilnærmelse udtrykke Sandheden. Jeg gjorde mig det til en Regel at arbeide med saa store Qvantiteter, som man med nogenlunde Lethed kunde behandle, for derved at undgaae de Unöiagtigheder, som de ældre Forsög kun i alt for höi Grad lide af, og valgte en Methode, som forener Lethed i Udförelsen med Eensformighed i Resultaterne.

C. Nye Neutralisationsforsög.

§ 10.

Apparatet, Fig. 1, bestod i det Væsentlige af to Beholdere, af hvilke den överste, *A*, kunde rumme c. 1500, den nedre, *B*, c. 2500 Gram Vand. De vare begge af Glas; den nedre stod i et stort Glasbæger, *N*, af c. 4000 Cubikcentimeter Indhold for at beskyttes imod Luftens forstyrrende Virkninger. Den dobbelte Beholder var dækket med et Laag af Metalblik, i hvilket 3 Huller vare anbragte. Igjennem det ene af disse indsattes Thermometret *t_b*, igjennem det andet gik Röreren *n*'s Stilk, og igjennem det tredie communicerede den nedre med den övre Beholder, *A*. Röreren bestod af en Glasplade, som var udskaaeren som Fig. 2; igjennem Aabningen, *o*, indsattes formedelst en Prop Glasstangen *u*, som



tjente til at bevæge Röreren op og ned, imedens Udskjæringen *p* tillod Thermometret *t_b* at beholde sin Plads under denne Bevægelse. Den övre Beholder var en omvendt Glasklokke, i hvis Tubus et Rör *k* var indpasset; igjennem dette Rör, som udfyldte den tredie Aabning i Laaget *m*, stode de to Beholdere i Forbindelse. Röret *k* kunde sluttes ved en Prop eller Stempel af Caoutchuk, der var befæstet til Stangen *s*. Röreren *q*, der havde samme Construction som *n*, var befæstet paa et Glasrör *r*, igjennem hvilket Stempelstangen *s* gik. Laaget paa *A* havde to Aabninger, een for Thermometret *t_a* og een for Röret *r* med den indesluttede Ventilstang *s*.

Forsögene bleve anstillede med 2 Æqv. (1 Æqv. *HCl* = 1 Gram), saa at f. Ex. *B* indeholdt 2 Æqv. Svovlsyre med den passende Vandmængde, *A* derimod 2 Æqv. Natronvand. Vandmængden var i Almindelighed 1500–2000 Gram.

Fremgangsmaaden var nu fölgende: Efter

at begge Beholdere vare fyldte med deres respective Vædsker, bleve Thermometrene indsatte og Omröring gjentagne Gange foretaget. Temperaturen, der bestemtes ved Hjælp af to fuldkomment overensstemmende Thermometre, blev aflæst ved Hjælp af en Kikkert paa fast Stativ. Dernæst blev Ventilen åabnet ved at løfte Stangen s , hvorved Vædsken fra A løb ned i B , og Virkningen indtraadte. Efter Omröring af Vædsken aflæstes atter Thermometret t_b , der i Almindelighed naaede sit Maximum i mindre end 2 Minuter.

I de følgende Tabeller blive Observationerne og de andre Størrelser betegnede saaledes:

T betegner Luftens Temperatur.

t_a — Temperaturen i A } förend Blandingen foregaaer.
 t_b — — i B }
 t_c — — i B efter Blandingen.

A — A^s Indhold.

B — B^s —

a — den i A tilstedeværende totale Vandmængde.

b — det i B værende Vand för Blandingen foregaaer.

R — Resultatet for det anvendte Quantum og udtrykt i Varmeenheder (1 Gram Vand $1^\circ C$).

Beregningen af Resultatet skeer da efter Formlen

$$R = (1,03 b + 38) (t_c - t_b) + [t_c - t_a + 0,03 (t_b - T)] a$$

der er udledet af Apparatets Form og Bestanddele og senere prøvet ved Forsög, hvori Vand af forskjellige Temperaturer blev sammenblandet. Disse Forsög gawe følgende Resultater:

I. Verificationsforsög.

No.	T	b	t_b	a	t_a	t_c	R
1	17,4	720	13,86	1150	16,88	15,70	— 1
2	17,4	720	13,98	1150	17,10	15,86	— 13
3	17,4	1150	13,70	720	17,10	15,00	+ 26
4	17,4	1150	13,76	720	17,20	15,05	— 21
5	17,5	1440	21,42	500	17,04	20,32	+ 9
6	17,9	1440	19,90	500	17,18	19,22	+ 5

Summen af alle Feilene (R) (thi R skulde her naturligviis være Nul) er + 5, og altsaa bliver Gjennemsnitsfeilen + 0,83 Varmeenheder. De største Afvigelser have vi i + 26 og — 21, men disse ligge dog indenfor lagttagelsesfeilenes Grændse; thi da Aflæsningen af Temperaturen ikke er sikker i $0^{\circ}01$, vil Feilen, naar Observationerne antages $0^{\circ}01$

feilagtige og saaledes, at Feilen forøges ved dem alle, ligge imellem Grændserne ± 40 . Da der nu ved mine Forsøg anvendes 2 Æqv. af de forskjellige Stoffer, bliver *Feilgrændsen* ± 20 pr. Æqv. for hvert enkelt Forsøg; det er altsaa klart, at Middeltallet imellem flere Forsøg ikke kan afvige meget fra det sande Forhold.

§ 11.

Med Hensyn til den Omstændighed, at der ved Forsøgene ikke arbeides med Vand, men med svage Opløsninger af Salte &c., der have en fra Vandet forskjellig specifik Varme, skal jeg kun bemærke Følgende:

En Bestemmelse af *den specifikke Varme* for alle de Opløsninger, som her komme under Behandling, har jeg ikke kunnet paatage mig paa Grund af Arbeidets Vidtløftighed, saameget mere som jeg er temmelig overbevist om, at, selv om man kjendte disse Størrelser, Resultaterne dog ikke vilde blive synderlig nøiagtigere end ved Anvendelsen af den Methode, som jeg nu skal omtale. Istedetfor at foretage nogen Correction for Varmefylden, *tager jeg kun Hensyn til den i Opløsningen tilstedeværende totale Vandmængde* og ignorerer altsaa Vægten af Saltet, som deri er opløst. Denne Methode vil kunne anvendes overalt, hvor man arbejder med svage Opløsninger. Jeg skal oplyse det ved nogle Exempler, der ere byggede paa de Bestemmelser, som *Andrews*¹⁾ har gjort af nogle Opløsningers Varmefylde. For en Opløsning af 6,322 salpetersuurt Kali i 100 Vand er den sp. Varme 0,9369. Den samlede Opløsning veier altsaa 106,322, eller 1,06322 Opløsning indeholder 1 Deel Vand. Til Opvarmning af disse 1,06322 Dele Vædske udfordres altsaa $1,06322 \times 0,9369 = 0,9961$ Varmeenheder, imedens der til Opvarmning af det deri tilstedeværende Vand udfordres 1,0000 Varmeenheder. Differentsten er altsaa 0,0039. Forudsat nu, at *Andrews* Forsøg ere nøiagtige i 3die Decimal, saa vil Feilen ved Opvarmning af 1000 Gram Vand kun være 4 Varmeenheder for 1° og saaledes ligge indenfor Grændsen for lagttagelsesfeilene. — Jeg skal endvidere til Sammenligning fremsætte Varmefylden, beregnet efter denne Methode, for de Opløsninger *Andrews* har undersøgt, forsaavidt som de have en passende Fortyndingsgrad.

A er den af *Andrews* angivne Varmefylde; *B* Vægten af Opløsningen, der indeholder 1 Gram Vand; *C* den sp. Varme, beregnet efter $C = \frac{1}{B}$.

1) Pogg. Ann. LXVI p. 55. Erdm. Journ. L p. 474

	A	B	C	Differents
Salpetersuurt Kali . .	0,9369	1,0632	0,9405	+ 0,0036
— — . .	0,975	1,0260	0,9746	— 0,0004
— Natron .	0,9131	1,1062	0,9040	— 0,0091
Chlornatrium	0,8671	1,1461	0,8725	+ 0,0054
Chlorkalium	0,971	1,0189	0,9815	+ 0,0105
Svovlsuurt Kali	0,973	1,0223	0,9782	+ 0,0052
Eddikesuurt Kali . . .	0,971	1,0251	0,9755	+ 0,0045

Naar man paa denne Maade beregner alle *Andrews* Forsög, saa vil man see, at Differentseen $C-A$ stedse aftager med B , d. v. s. efterhaanden som Oplösningerne blive mere fortyndede, og i mine Forsög ere Oplösningerne stedse mere fortyndede end de ovenstaaende. B er nemlig (see nedenfor) for salpetersuurt Kali 1,017, for salpetersuurt Natron 1,014, for Chlornatrium 1,010 o. s. v., hvorved jeg troer at have reduceret denne Feil til et Minimum, der med Hensyn til Iagttagelsesfeilene er forsvindende og som saadan altsaa ikke behöver at tages i Beregning.

§ 12.

Inden jeg anförer Neutralisationsforsögene, skal jeg fremsætte en Række Forsög over den ved Fældning af salpetersuur Baryt med Svovlsyre fremtrædende Varmetoning, der bevise den Sikkerhed, med hvilken Forsögene kunne udföres efter denne Methode.

No.	T	B	b	t_b	A	a	t_a	t_c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	-------	---	---	-------	-------	---	----------

$$II. \quad -(B\ddot{a} Aq, \ddot{S} Aq) - (B\ddot{a} Aq, \ddot{N} Aq) = 543.$$

7	17,6	} 2 Æqv. salp. Baryt, oplöst i 1798 Vand	1798	18,40	} 561 Svovlsyre, hvis Æqv. vog 250	550	17,32	18,60	1098	549
8	17,6		1798	18,49		550	17,03	18,61	1088	544
9	17,6		1798	18,60		550	17,44	18,77	1071	535
10	17,7	} 2 Æqv. salp. Baryt og 1633 Vand	1633	18,80	} 510 Svovlsyre; Æqv. = 250	500	16,97	18,85	1043	522
11	17,9		1633	18,88		500	17,04	18,96	1113	556
12	13,8	} 2 Æqv. Svovlsyre vog 1000	990	14,68	} 17 Gram salp. Baryt oplöst i 500 Vand	500	12,68	14,40	573	548
13	14,6		990	14,70		500	14,76	15,09	584	558
14	14,4		990	14,74		500	14,80	15,12	573	548
15	14,4		990	14,69		500	14,63	15,02	553	529

Middeltal 543

Middeltallet af disse 9 Forsög er 543, imedens de specielle Resultater variere imellem 522 og 558. Afgivelserne fra Middeltallet ere $- 21$ og $+ 15$ og overskride altsaa ikke

Grænsen for Iagttagelsesfeilene. Forsøgene dele sig i to Hovedklasser: i Nr. 7—11 er salpetersuur Baryt fældet med Svovlsyre, i Nr. 12—15 er derimod Svovlsyre fældet med salpetersuur Baryt. Middeltallet af de 5 første er 541, af de 4 sidste 546. De første dele sig atter i to Klasser efter den forskjellige Vandmængde, som der er anvendt; Middeltallet af de første 3 Forsøg er 543, af de næste to 539. Man seer altsaa, at Forsøgene anstillede under 3 forskjellige Forhold have givet til Resultat 539, 543 og 546, Afvigelsen er kun 7 Varmeenheder p. Æqv.; jeg troer ikke man kan fordre en større Nöiagtighed. Min Bestemmelse 543 afviger ikke ubetydeligt fra det af *Andrews* angivne Tal 580¹⁾, som endda ligger langt høiere end mit Maximum 558.

§ 13.

Mine Forsøg over Varmetoningen ved Neutralisation af *Svovlsyre* ved *Kali*, *Natron*, *Ammoniak* og *Baryt* ere følgende:

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------

III. (*K* Aq, *S* Aq) = 1844.

16	13,8	2 Æqv. Svovlsyre vog 1000	990	12,91	516 Kali- vand; Æqv. = 250	504	13,47	15,44	3693	1846
17	15,0									
18	15,0	2 Æqv. Kali vog 1000	988	13,42	509 Svovl- syrevand; Æqv. = 250	499	13,26	15,72	3668	1834
19	15,0									

IV. (*N*a Aq, *S* Aq) = 1884.

20	13,3	2 Æqv. Natronvand vog 1004	996	13,60	510 Svovl- syre; Æqv. = 250	500	15,00	16,42	3756	1878
21	13,5									
22	13,6	2 Æqv. Svovlsyre vog 1000	990	13,41	513 Natron; Æqv. = 252	505	13,91	15,95	3753	1877
23	13,8									

1) Erdm. Journ. B. L p. 468.

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------

V. (Am Aq, S̈ Aq) = 1697.

24	16,0	2 Æqv. Svovlsyre vog 1000	990	12,54	508 Ammo- niakvand Æqv. c. 240	500	16,20	15,89	3888	1694
25	16,4		990	12,82		500	16,67	16,24	3401	1700
26	16,4		990	13,14		500	16,68	16,45	3386	1693
27	16,4		990	12,70		500	16,80	16,20	3400	1700

VI. -(Bā Aq, S̈ Aq) = 2280.

28	14,0	280 Svovl- syre, Æqv. 150, og 500 Vand	771	13,02	912 Baryt- vand Æqv. c. 460	894	14,56	16,24	4241	2272
29	14,0		771	12,94		894	14,35	16,10	4249	2276
30	14,0		771	12,95		894	14,25	16,07	4278	2292

Som man seer af Tabellerne, har jeg vevselviis ladet Syre og Base tage Plads i den nedre Beholder og ladet et lille Overskud være tilstede af den Vædske, som befandt sig i Beholderen A; derved vilde strax en Unöiagtighed i Bestemmelse af Vædskernes Styrke vise sig i Resultaternes Uoverensstemmelse; men Resultaterne ere de samme, nemlig

$$\begin{array}{rcc} & \text{Syreoverskud} & \text{Baseoverskud} \\ (\dot{K} Aq, \ddot{S} Aq) = & 1844 & 1844 \\ (\dot{N} \dot{a} Aq, \ddot{S} Aq) = & 1889 & 1880. \end{array}$$

Jeg skal her tillige anföre nogle Forsög, ved hvilke jeg ad en Omvei har bestemt $-(B\dot{a} Aq, \ddot{S} Aq)$, idet disse tillige ere et Beviis for Rigtigheden af Formlen (3). Det er nemlig klart, at dersom man fælder Svovlsyre med en vilkaarlig Mængde salpetersuur Baryt og dernæst tilsætter Barytvand, saa vil Summen af disse to Varmetninger, nemlig ved det salpetersure Baryts Adskillelse og ved den tilbageblevne Svovlsyres og den frigjorte Salpetersyres Mætning med Barytvand, vare den samme, som den, der vilde indtræde, naar man strax fældede Svovlsyren med Barytvand. Thi lad os antage, at vi have 1 Æqv. Svovlsyre og x Æqv. salpetersuur Baryt (i det $x < 1$), da er den første Varmetoning $x-(B\dot{a} Aq, \ddot{S} Aq) - x(B\dot{a} Aq, \ddot{N} Aq)$; efter Decompositionen har man x Æqv. svovlsuur Baryt, x Æqv. Salpetersyre og $(1-x)$ Æqv. Svovlsyre. Ved Tilsætning af Barytvand bliver Varmetoningen $x(B\dot{a} Aq, \ddot{N} Aq) + (1-x)-(B\dot{a} Aq, \ddot{S} Aq)$, som adderet til den første giver $-(B\dot{a} Aq, \ddot{S} Aq)$, eller den Varmetoning, som vilde fremtræde ved Fældning af 1 Æqv. Svovlsyre med Barytvand. Disse Forsög ere en Fortsættelse af Nr. 12—15, og bleve udførte derved, at, efterat den første Virkning var udført, en vis Quantitet Barytvand blev bragt i A, og Forsöget fortsat. Resultaterne vare følgende:

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------

VII. — (B̄a Aq, S̄̄ Aq), indirecte Forsøg.

31	13,8	Vædsken fra For- søget No.	12	1490	14,40	1180 Baryt- vand Æqv. = 500.	1160	14,45	15,85	3980	2276
32	14,6		13	1490	15,09		1160	14,75	16,37	3954	2269
33	14,4		14	1490	15,12		1160	14,74	16,39	3993	2283
34	14,4		15	1490	15,02		1160	14,64	16,29	3988	2271

Beregningen af Resultatet pr. Æqv. er da ganske simpel den, at man adderer Varmetonin-
gen (R) i to sammenhørende Forsøg f. Ex. Nr. 31 og Nr. 12 og dividerer med 2 (der er
nemlig anvendt 2 Æqv. Svovlsyre); man har da $\frac{3980 + 573}{2} = 2276$ o. s. v. Middel-
tallet for disse 4 Forsøg beregnede paa denne Maade bliver da 2275, imedens den directe
Bestemmelse gav 2280 pr. Æqv., hvilket man maa betragte som en fuldkommen Overeens-
stemmelse.

§ 14.

Neutralisationsforsøgene med *Salpetersyre* have givet følgende Resultater:

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------

VIII. (K̄ Aq, N̄̄ Aq) = 1643.

35	14,2	2 Æqv. Kali vog 1000	988	13,63	512 Salpe- tersyre Æqv. = 250	499	13,71	15,76	3295	1647
36	16,0		988	13,76		499	13,82	15,88	3265	1633
37	16,0	2 Æqv. Sal- petersyre v. 1000	987	13,55	517 Kali Æqv. = 250	504	14,35	15,92	3290	1645
38	16,0		987	13,72		504	14,70	16,15	3296	1648

IX. (N̄a Aq, N̄̄ Aq) = 1674.

39	13,8	2 Æqv. Sal- petersyre vog 1000	987	12,90	513 Natron Æqv. = 252	505	13,83	15,36	3391	1695
40	14,0		987	13,38		505	13,97	15,70	3347	1674
41	14,4	2 Æqv. Natron vog 1004	996	12,93	512 Salpe- tersyre Æqv. = 250	499	14,85	15,66	3328	1664
42	14,8		996	13,04		499	15,14	15,83	3327	1664

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------

X. ($\overset{\cdot}{A}m Aq, \overset{\ddot{N}}{N} Aq$) = 1496.

43	16,2	2 Æqv. Salpetersyre vog 1000	987	15,25	508 Am- moniak Æqv. c. 240	500	16,81	17,67	2994	1497
44	16,2		987	15,30		500	16,88	17,72	2996	1498
45	16,2		987	15,37		500	16,85	17,75	2984	1492

XI. ($\overset{\cdot}{B}a Aq, \overset{\ddot{N}}{N} Aq$) = 1732.

46	17,5	2 Æqv. Barytvand vog 1097	1078	16,62	735 Salpe- tersyre Æqv. = 350	720	16,60	18,46	3472	1736
47	17,5		1078	16,71		720	16,57	18,50	3467	1733
48	17,6		1078	16,80		720	16,73	18,61	3452	1726

Sammenligner man Resultatet for ($\overset{\cdot}{B}a Aq, \overset{\ddot{N}}{N} Aq$) med det for $\overset{-}{(B}a Aq, \overset{\ddot{S}}{S} Aq)$, da erholder man $\overset{-}{(B}a Aq, \overset{\ddot{S}}{S} Aq) - (\overset{\cdot}{B}a Aq, \overset{\ddot{N}}{N} Aq) = 548$; ved den directe Bestemmelse i II fandt jeg 543; Overensstemmelsen er altsaa et nyt Beviis paa Rigtigheden af (3).

Med Hensyn til Størrelserne i foregaaende Tabel er det iöinefaldende, at de alle ere mindre end de tilsvarende i Tabellen over Svovlsyrens Neutralisation, hvilket man havde Grund til at vente; imidlertid strider det dog imod *Favre & Silbermanns* Bestemmelse; men dertil skal jeg komme tilbage nedenfor.

§ 15.

Jeg gaaer nu over til Neutralisationsforsögene med *Saltsyre*.

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------

XII. ($\overset{\cdot}{K} Aq, H Cl Aq$) = 1550.

49	12,9	280 Gram Saltsyre Æqv. = 150 og 750 Vand	891	12,21	512 Kali Æqv. = 250	500	12,95	14,44	2899	1553
50	12,9		891	12,29		500	13,08	14,52	2875	1540
51	12,9		891	12,36		500	13,06	14,59	2921	1565
52	12,9		891	12,46		500	13,04	14,62	2880	1543

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------

XIII. (*Nā Aq, H Cl Aq*) = 1581.

53	12,4	280 Saltsyre Æqv. = 150 Vand 750	891	11,00	500 Natron Æqv. = 250	492	10,05	12,70	2937	1577
54	12,8		891	11,40		492	12,58	12,83	2951	1581
55	12,8	2 Æqv. Natron vog 1000	992	11,66	510 Saltsyre Æqv. = 250	500	12,60	13,98	3166	1583
56	12,9		992	10,96		500	11,85	13,27	3163	1581

XIV. (*Am Aq, H Cl Aq*) = 1391.

57	12,9	280 Saltsyre Æqv. = 150 Vand 750	891	11,55	508 Am- moniak Æqv. c. 240	500	11,44	13,31	2623	1405
58	12,9		891	11,72		500	12,14	13,63	2581	1382
59	12,9		891	11,73		500	12,16	13,64	2575	1380
60	12,9		891	11,80		500	12,34	13,77	2611	1399

XV. (*Bā Aq, H Cl Aq*) = 1633.

61	12,9	280 Saltsyre Æqv. = 150 Vand 750	891	12,23	920 Baryt Æqv. c. 460	900	12,33	13,91	3055	1636
62	12,9		891	12,31		900	12,48	14,01	3032	1625
63	12,9		891	12,68		900	11,20	13,60	3058	1638

§ 16.

Sammenligner man Resultaterne i mine Forsøg med de ældre Bestemmelser, kommer man til det lidet glædelige Resultat, at der næsten ikke finder nogen Overensstemmelse Sted. *Hess* har fundet, at de tre første Baser, Kali, Natron og Ammoniak, frembringe samme Varmemængde ved deres Neutralisation, medens *Andrews* finder at den sidste frembringer mindre Varme, og for saavidt stemme *Andrews* og mine Resultater. Men imedens disse Mænd finde, at Syrerne udvikle forskjellig Varmemængde med samme Base (hvilket fremgaaer af *Andrews* Forsøg, uagtet han selv søger at ignorere det), saa finde *Favre* og *Silbermann*, at de udvikle samme Varmemængde ved Forening med samme Base. Afvigelserne ere imidlertid flere hundrede Varmeenheder og ligge altsaa aldeles udenfor Iagttagelsesfeilenes Grændse. En Sammenstilling viser det Nærmere.

	<i>Mine Forsög</i>	<i>Andrews</i>	<i>Hess</i>	<i>Favre og Silbermann</i>
$(\dot{K} Aq, \ddot{S} Aq)$	1844	2015	1813	1839
$(\dot{N}a Aq, \ddot{S} Aq)$	1884	2046	1863	1811
$(\dot{A}m Aq, \ddot{S} Aq)$	1697	1743	1824	1721
$\overline{-(\dot{B}a Aq, \ddot{S} Aq)}$	2280	"	"	"
$(\dot{K} Aq, \ddot{\ddot{N}} Aq)$	1643	1859	1783	1873
$(\dot{N}a Aq, \ddot{\ddot{N}} Aq)$	1674	1773	1778	1835
$(\dot{A}m Aq, \ddot{\ddot{N}} Aq)$	1496	1534	1758	"
$(\dot{B}a Aq, \ddot{\ddot{N}} Aq)$	1732	1883	"	"
$(\dot{K} Aq, H Cl Aq)$	1550	1804	1551	1852
$(\dot{N}a Aq, H Cl Aq)$	1581	1854	1586	1800
$(\dot{A}m Aq, H Cl Aq)$	1391	1535	1536	"
$(\dot{B}a Aq, H Cl Aq)$	1633	1869	"	1726

§ 17.

Forsöger man at anvende Formlen (17) paa mine Resultater, da erholder man

$$(\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{R} Aq, \ddot{\ddot{N}} Aq) = \left\{ \begin{array}{l} 201 \\ 210 \\ 201 \end{array} \right\} \text{Middel } 204$$

$$(\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{R} Aq, H Cl Aq) = \left\{ \begin{array}{l} 294 \\ 303 \\ 306 \end{array} \right\} \text{Middel } 301$$

eftersom man indsætter $\dot{R} = \dot{K}$, $\dot{N}a$ eller $\dot{A}m$. Dersom de tre Rækker ere isodyname, skulde Differentsten være constant; Avigelser imellem 201 og 210, og imellem 294 og 306 ere imidlertid ikke større, end at man kan antage, at disse Rækker opfylde Betingelsen (17).

Af ovenstaaende Formel, $(\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{R} Aq, \ddot{\ddot{N}} Aq) = 204$, kan man ved en Combination af den tidligere Bestemmelse $\overline{-(\dot{B}a Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{B}a Aq, \ddot{\ddot{N}} Aq) = 543}$ beregne *det svovlsure Baryts latente Oplösningsvarme*; denne er nemlig $-543 + 204 = -339$; eller

$$(\dot{B}a \ddot{\ddot{S}} \dot{H}^x, Aq) = -339.$$

Da vi nu ovenfor have seet, at den ved dobbelte Decompositioner udviklede Varmetoning er liig og modsat den fældede Forbindelses latente Oplösningsvarme, saa er det klart, at der ved alle de dobbelte Decompositioner imellem Salte og Chlorforbindelser, ved hvilke svovlsuur Baryt dannes, maae frigjöres 339 Varmeenheder pr. Æqv. fældet svovlsuur

Baryt. Middeltallet af de Resultater, som *Andrews* fandt ved Decomposition af salpetersuur Baryt ved svovlsure Salte, er 345; Middeltallet af de ved Chlorbaryum erholdte Resultater var 320. Man seer at de ligge omkring det *beregnete* Tal.

Ved Fældning af salpetersuurt Blyilte ved Svovlsyre har jeg fundet

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------



64	17,6	2 Æqv. salpetersuurt Blyilte og 1150 Vand	1150	16,98	731 Svovlsyre Æqv. = 360	720	17,32	17,52	804	402
65	17,6		1150	16,44		720	17,68	17,30	771	386

Af denne Størrelse lader sig ligeledes beregne Varmetoningen ved dobbelte Decompositioner, ved hvilke der fældes svovlsuurt Blyilte; da $(Pb \ddot{S} \dot{H}^x, Aq) = -190$ (beregnet i Analogi med den tilsvarende for det svovlsure Baryt), bliver Varmetoningen altsaa 190 Varmeenheder. *Andrews* har i to Forsög, hvor eddikesuurt Blyilte blev fældet med svovlsuur Magnesia og med svovlsuurt Natron, fundet 188 og 129, som ogsaa ligge den beregnede Størrelse meget nær. — Jeg kan imidlertid paa dette Sted ikke opholde mig længere ved de dobbelte Decompositioner; jeg kommer engang senere tilbage dertil.

D. Bestemmelse af Stoffernes thermodyname Æquivalenter.

§ 18.

Naar man gaaer ud fra den Forudsætning, at de neutrale Salte og de tilsvarende Chlorforbindelser frembyde Rækker af isodyname Stoffer, kan man uden stor Vanskelighed beregne *Stoffernes relative th. dyn. Æqv.* Det er nemlig viist i § 6, at Differentsen imellem Dannelsesvarmen for to Led af en isodynam Række er liig Differentsen imellem de th. dyn. Æqv. for de vikarerende Stoffer i de to Led.

Man har altsaa

$$(R, \bar{Q}) - (R', \bar{Q}) = (R) - (R')$$

naar $R \bar{Q}$ og $R' \bar{Q}$ ere isodyname.

1) For denne Virkning har *Andrews* fundet 310. Erdm. Journ. L p. 468.

Da nu ifølge *Andrews*¹⁾ 1 Æqv. Zink udvikler 3435 Varmeenheder ved at fælde Kobber, 5747 ved at fælde Sölv af deres forskjellige Opløsninger o. s. v., saa erholder man

$$(Zn, \bar{Q}) - (Cu, \bar{Q}) = (Zn) - (Cu) = 3535$$

$$(Zn, \bar{Q}) - (Ag, \bar{Q}) = (Zn) - (Ag) = 5747 \text{ o. s. v.}$$

Paa denne Maade finder man da af *Andrews* Forsög ved at tilbageføre dem alle paa Sölvet:

$$(Ag) = (Ag)$$

$$(Hg) = (Ag) + 1581$$

$$(Cu) = (Ag) + 2244$$

$$(Pb) = (Ag) + 3390$$

$$(Fe) = (Ag) + 4518$$

$$(Zn) = (Ag) + 5747$$

Man seer hvorledes de th. dyn. Æqv. afhænge indbyrdes; saasnart eet er bestemt, blive de alle bekendte. Endvidere seer man, hvorledes det th. dyn. Æqv. voxe, efterhaanden som Stoffet nærmer sig den elektropositive Ende af Stofrækken. Det er ikke uden Interesse at kjende Maximum for disse Störrelser, og derfor maae Kaliums og Natriums th. dyn. Æqv. bestemmes, da der er Sandsynlighed for at disse (eller maaske Calcium) danne Endepunktet i Rækken. For at beregne Æquivalentet er det nödvendigt at kjende (K, O, Aq) eller med Ord: Varmeudviklingen, naar Kalium iltes og det dannede Ilte oplöses i Vand. *Favre* og *Silbermann*²⁾ have bestemt denne Störrelse til 9530. Man kan endvidere beregne den af *Andrews* Angivelse: $(K, Cl) = 13008$ ³⁾. Man veed nemlig ifølge mine Forsög, at Saltsyre og Kalivand give pr. Æqv. 1550 Varmeenheder; den derved indtrædende Virkning kan betragtes som dobbelt Decomposition og da oplöses i fölgende Led:

$(K Aq, H Cl Aq) = (K, Cl) + (K Cl, Aq) + (H, O) - (H, Cl, Aq) - (K, O, Aq) = 1550$ idet nemlig $(K, Cl, Aq) = (K, Cl) + (K Cl, Aq)$. De fire förste Störrelser ere bekendte, nemlig:

$$(K, Cl) = 13008 \text{ Andrews}$$

$$(K Cl, Aq) = - 550 \text{ eget Forsög}$$

$$(H, O) = 4335 \text{ Dulong}^4)$$

$$4385 \text{ Abria}^5)$$

$$4308 \text{ Favre og Silb.}^6)$$

Middel 4343

1) Pogg. Ann. LXXVIII p. 73.

2) Compt. rend. XXVIII p. 632.

3) Pogg. Ann. LXXV 244.

4) Pogg. Ann. XXXXV p. 461.

5) Karstens Fortschritte d. Phys. 1845 p. 251.

6) Compt. rend. XXII.

$$(H, Cl, Aq) = 4783 \text{ Abria}$$

$$5024 \text{ Favre og Silb.}$$

$$\text{Middel } 4904$$

Ved at indsætte disse Værdier erhoder man

$$(K, O, Aq) = 13008 - 500 + 4343 - 4904 - 1550 = 10397.$$

Da Differentensen imellem dette Tal og det af *F. & Silb.* bestemte er temmelig stor, har jeg selv bestemt dette som ogsaa (*Na, O, Aq*) ved Forsög, i hvilke der blev bestemt den Varmeudvikling, som indtraadte, naar Vandet decomponeres ved disse Metaller. Metallet blev smeltet under Steenolie, saa at det blev fuldkomment blankt; i denne Tilstand blev det presset og veiet i en lukket Platinskaal med Steenolie. Calorimetret var omtrent som den nedre Beholder, B, ved mine Neutralisationsforsög; men istedetfor at der som Rörer blev anvendt en Glasplade, blev her paa Glasstangens Ende befæstet et dobbelt Net af Metaltraad, af hvilket det nederste Net passede som Laag til Platinskaalen med Kalium. Naar nu denne Indretning, der tillige tjente som Rörer, med den forneden hængende Platinskaal bragtes ned i Vandet, løb dette naturligviis ind i Skaalen, hvor Kaliumet laa bedækket med Steenolie, uddrev denne og Luften af Skaalen, hvorpaa Kaliumet begyndte at decomponere Vandet, uden at den udviklede Brint kunne antændes, da der naturligviis ingen Luft mere var tilstede. Brinten passerede da Nettet, som imidlertid forhindrede Kaliumet i at naae Overfladen af Vandet.

Resultaterne vare følgende:

	XVII (<i>K, O, Aq</i>) — (<i>H, O</i>)			XVIII (<i>Na, O, Aq</i>) — (<i>H, O</i>)		
Forsögets No.	66	67	68	69	70	71
Lufttemperatur	17,9	17,9	17,9	17,5	17,5	20,8
Metallets Vægt	0,315	0,440	0,440	0,360	0,435	0,753
Vand + Calor. Æqv. i Vand	830	830	830	830	830	1700
Vandets Temperatur	17,69	17,50	17,36	17,16	17,03	20,00
Temperaturstigning	0,53	0,70	0,69	0,94	1,11	0,95
Varmeudvikling	440	581	573	780	921	1615
— pr. 1 Gram	1397	1320	1303	2167	2118	2145
Middeltal pr. 1 Gram . . .	1340			2143		
— pr. Æqv	6553			6150		

Naar man til de saaledes fundne Störrelser lægger (*H, O*) = 4343, erholdes

$$(K, O, Aq) = 10896$$

$$(Na, O, Aq) = 10493.$$

Den for Kalium fundne Værdi nærmer sig altsaa langt mere til den ved min overstaaende Beregning af *Andrews* (K, Cl) fundne Værdi 10397 end til *F.* og *Silb.* Bestemmelse 9530; for Natrium fandt disse 9189.

For dernæst at beregne Kaliums og Natriums th. dyn. Æqv., kan man gaae frem paa følgende Maade:

$$\begin{aligned} (K, S, O^4, Aq) &= (K) + (S) + 4(O) - (\dot{K}\ddot{S}Aq)^1) = (K, O, Aq) + (\dot{K}Aq, \ddot{S}Aq) + (S, O^3, Aq)^2) \\ (Zn, S, O^4, Aq) &= (Zn) + (S) + 4(O) - (Zn\dot{S}Aq) = (Zn, O, \dot{H}^x) + (Zn\dot{H}^x, \ddot{S}Aq) + (S, O^3, Aq) \end{aligned}$$

$$(K) - (Zn) = (K, O, Aq) + (\dot{K}Aq, \ddot{S}Aq) - (Zn, O, \dot{H}^x) - (Zn\dot{H}^x, \ddot{S}Aq)$$

Af de paa høire Side staaende Størrelser ere de to første bestemte ved mine ovenstaaende Forsøg; de to sidste kunne findes af *Hess's* Forsøg over Varmeudviklingen ved Opløsning af Zink i fortyndet Svovlsyre. Han fandt nemlig 2530³⁾, eller

$$(Zn, O, \dot{H}^x) + (Zn\dot{H}^x, \ddot{S}Aq) - (H, O) = 2530$$

altsaa

$$(Zn, O, \dot{H}^x) + (Zn\dot{H}^x, \ddot{S}Aq) = 6873.$$

Ved at indsætte disse Værdier erhoder man

$$(K) - (Zn) = 10896 + 1844 - 6873 = 5867$$

$$(K) = (Ag) + 11614.$$

Og ved at udføre samme Beregning med Hensyn til Natrium, findes

$$(Na) = (Ag) + 11251.$$

Vor Æquivalentrække er altsaa følgende:

$$(Ag) = (Ag)$$

$$(Hg) = (Ag) + 1581$$

$$(Cu) = (Ag) + 2244$$

$$(Pb) = (Ag) + 3390$$

$$(Fe) = (Ag) + 4518$$

$$(Zn) = (Ag) + 5747$$

$$(Na) = (Ag) + 11251$$

$$(K) = (Ag) + 11614.$$

Imellem (Ag) og $(Ag) + 11614$ ligge rimeligviis alle th. dyn. Æqv. for Metallerne (maaskee med Undtagelse af de øvrige ædle Metaller), og Talstørrelserne angive Stoffernes ab-

1) § 4 Formel (12).

2) § 5 Formel (15).

3) Pogg. Ann. LVI p. 598.

solute Afstand i den thermochemiske Række. Ved at anvende *Favre* og *Silb.* Forsøg¹⁾ kan man ligeledes beregne disse Størrelser; men de derved erholdte Størrelser afvige saa stærkt, at man ikke godt kan drage noget Middeltal, og jeg har derfor valgt indtil videre at holde mig til de anførte Bestemmelser.

Jeg troer her at burde gjøre opmærksom paa en Eensformighed i de opstillede Æquivalenter, uagtet jeg endnu ikke indseer Nødvendigheden af en saadan, nemlig den, at de sidste 6 Æquivalenttal forholde sig indbyrdes som 2:3:4:5:10; Faktorerne blive da 1122, 1130, 1129, 1149, 1125, 1161.

Lignende Rækker vil man kunne construere for enhver Klasse af Grundstoffer, idet man udtrykker de th. dyn. Æqv. i Forhold til et af Leddenes. Det fremgaaer f. Ex. af *Favre* og *Silb.* Forsög, at

$$\begin{aligned}(I) &= (I) \\(Br) &= (I) + 825 \\(Cl) &= (I) + 1562\end{aligned}$$

og saaledes vilde man ogsaa kunne finde Rækker for Svovl, Selen og Tellur, for Phosphor, Arsenik og Antimon o. s. v. Men saasnart man søger at combinere disse Rækker indbyrdes, støder man paa Vanskeligheder, der have deres Aarsag i den Omstændighed, at ikke alle Rækker have samme th. dyn. Æqv. Det bliver strax indlysende ved nogle Forsög, som jeg imidlertid for Kortheds Skyld ikke meddeler her, at, naar man antager Chlorkalium og chlorsuurt Kali isydynamie, da er $(O) = -20$, imedens man finder imellem 3—4000, naar man antager svovlsure og svovlsyrlige Salte for isodynamie. Endnu har jeg ikke udfundet nogen Methode til at bestemme de th. dyn. Æqv. absolute Størrelser i de forskjellige Rækker; jeg skal imidlertid senere vende tilbage til denne Gjenstand, der for Öieblikket ganske henhörer under den speculative Deel.

§ 19.

Basernes th. dyn. Æqv. kunne bestemmes i Analogi med Grundstoffernes, nemlig udtrykte ved et Leds Æquivalent. De Størrelser, som jeg benytter ere følgende:

$$\left. \begin{aligned}(Ag, O) &= 316 \\(Hg, O) &= 1597 \\(Pb, O) &= 3396\end{aligned} \right\} \text{egne Forsög, som senere skulle detailleres.}$$

1) *Compt. rend.* XXIV p. 1085, XXV p. 596 og XXVIII p. 631.

$$\left. \begin{aligned} (Cu, O) &= 2394 \\ (Fe, O) &= 4131^1) \\ (Zn, O) &= 5366. \end{aligned} \right\} \text{Andrews}^2)$$

Fremgangsmaaden er følgende

$$(Zn, O) = (Zn) + (O) - (Z\dot{n}) = 5366$$

$$(Ag, O) = (Ag) + (O) - (A\dot{g}) = 316$$

$$(Zn) - (Ag) - (Z\dot{n}) + (A\dot{g}) = 5050;$$

da nu $(Zn) - (Ag) = 5747$ (see ovenfor), erholdes

$$(Z\dot{n}) = (A\dot{g}) + 697.$$

Paa samme Maade erholdes de øvrige Ilter bestemte; nemlig

$(A\dot{g}) = (A\dot{g})$	beregnete efter
$(H\dot{g}) = (A\dot{g}) + 300$	<i>Favre og Silberm.</i>
$(C\dot{u}) = (A\dot{g}) + 166$	126
$(P\dot{b}) = (A\dot{g}) + 310$	369
$(F\dot{e}) = (A\dot{g}) + 703$	433
$(Z\dot{n}) = (A\dot{g}) + 697$	303.

Qviksølviltets th. dyn. Æqv. falder temmelig høit, hvilket maaskee beroer paa en feilagtig Observation; imidlertid trænge alle disse Tal til en Revision, hvilket er saa meget mere nødvendigt, som de Størrelser, man finder ved Beregningen af *Favre* og *Silb.* Forsøg, afvige stærkt fra de opstillede.

§ 20.

Ved Decompositioner, som foregaae paa den vaade Vei, er det af Vigtighed at kjende *de th. dyn. Æqv. for Baserne i Hydrattilstanden*, nemlig for den Tilstand, i hvilken de udskilles af deres Opløsninger. Man kan her ligesom overalt udtrykke Størrelserne i Forhold til et af Leddene i Rækken. Den Varmetoning, som fremtræder ved Decomposition af et i Vand opløst Salt ved en Base, er Differentsten imellem de to Basers th. dyn. Ækvivalenter. *Andrews* har, hvilket allerede ovenfor er omtalt, anstillet endeel Forsøg, i hvilke han fældede forskjellige Baser med Kali. For at kunne kontrollere Resultaterne, har jeg gjentaget endeel af disse Forsøg, dog ikke ganske paa samme Maade. Kali, Natron, Ammonniak og Baryt ere bestemte ligefrem, hvilket aabenbart giver den største Nöiagtighed.

1) Dette Tal trænger til en lille Correction, da det er bestemt ved Jernets Forbrænding i Hlt.

2) Pogg. Ann. LXXV p. 244.

og de uopløselige Baser ere bestemte ved at fælde deres *svovlsure Salte* ved *Barytvand*, hvorved jeg opnaaede en saa at sige pludselig Bundfældning af Alt i Vandet opløst, imedens Bundfældningen i de af *Andrews* anstillede Forsøg gik langsomt for sig, fordi han anvendte Kali som Fældningsmiddel. Paa denne Maade bestemte jeg Varmetoningen ved Fældning af Magnesia, Jernforilte, Zinkilte og Kobbertveiltensaltet. Ved Blyilte og Sölvilte kunde denne Methode ikke anvendes, og derfor bleve disses salpetersure Salte fældede med Baryt. I alle Forsøgene indeholdt den nedre Beholder 2 Æqv. Salt opløst i en passende Vandmængde, den övre derimod Barytvand. Summen af Vandet var omtrent 2000 Gram; Detaillen er følgende:

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------



72	18,0	} 2 Æqv. Mg $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^7$ og 720 Vand	736	18,40	} 1176 Baryt- vand Æqv. c. 510	1154	17,72	18,40	771	385
73	18,0		736	18,52		1154	17,80	18,49	751	376



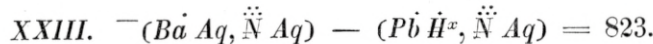
74	17,4	} 2 Æqv. Zn $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^7$ og 720 Vand	736	16,33	} 1175 Baryt- vand Æqv. c. 510	1154	16,80	17,49	1722	861
75	17,4		736	16,22		1154	16,70	17,40	1747	873



76	18,4	} 2 Æqv. Fe $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^7$ og 720 Vand	736	16,56	} 1176 Baryt- vand Æqv. c. 510	1154	17,96	18,23	1634	817
77	18,4		736	16,80		1154	18,04	18,40	1689	845



78	18,2	} 2 Æqv. Cu $\overset{\cdot\cdot}{\text{S}} \overset{\cdot\cdot}{\text{H}}^5$ og 720 Vand	731	16,72	} 1176 Baryt- vand Æqv. c. 510	1154	18,00	18,65	2291	1146
79	18,2		731	16,80		1154	17,98	18,70	2350	1175



80	17,5	} 2 Æqv. sal- petersuurt Blyilte og 720 Vand	720	16,16	} 1170 Baryt- vand Æqv. c. 556	1150	17,72	17,96	1696	848
81	17,5		720	16,08		1150	17,74	17,90	1617	409
82	17,5		820	16,05		1150	17,72	17,88	1624	812

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------

$$XXIV: (\dot{B}\dot{a} Aq, \ddot{N} Aq) - (A\dot{g} \dot{H}^x, \ddot{N} Aq) = 1184.$$

83	17,5	$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ Æqv. } A\dot{g} \ddot{N} \\ \text{og } 720 \text{ Vand} \end{array} \right\}$	720	15,50	$\left\{ \begin{array}{l} 1170 \text{ Baryt-} \\ \text{vand} \\ \text{Æqv. c. } 556 \end{array} \right\}$	1150	17,66	18,00	2358	1179
84	17,5		720	15,48		1150	17,69	18,02	2379	1189

Da det ovenfor er viist, at

$$(\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{R} Aq, \ddot{N} Aq) = 204$$

$$- (\dot{B}\dot{a} Aq, \ddot{S} Aq) = 2280 \text{ og}$$

$$(\dot{B}\dot{a} Aq, \ddot{N} Aq) = 1732,$$

kan man finde alle Værdier for $(\dot{R} Aq, \ddot{N} Aq)$, nemlig

$$\dot{R} \dots \dots (\dot{R} Aq, \ddot{N} Aq)$$

$$\dot{B}\dot{a} \dots \dots 1732$$

$$\dot{M}\dot{g} \dots \dots 1695$$

$$\dot{N}\dot{a} \dots \dots 1674$$

$$\dot{K} \dots \dots 1643$$

$$\dot{A}\dot{m} \dots \dots 1496$$

$$\dot{F}\dot{e} \dots \dots 1245$$

$$\dot{Z}\dot{n} \dots \dots 1209$$

$$\dot{P}\dot{b} \dots \dots 909$$

$$\dot{C}\dot{u} \dots \dots 916$$

$$\dot{A}\dot{g} \dots \dots 548.$$

Disse Størrelser kunne ikke ligefrem sammenlignes med de af *Andrews* angivne, fordi hans Bestemmelse af $(\dot{K} Aq, \ddot{N} Aq)$, som maatte lægges til Grund for Beregningen, er feilagtig. Derimod kan man vise, at Differentserne omtrent ere de samme. Som bekendt er

$$(\dot{B}\dot{a} Aq, \ddot{N} Aq) - (A\dot{g} \dot{H}^x, \ddot{N} Aq) = (\dot{B}\dot{a} Aq) - (A\dot{g} \dot{H}^x)$$

eller

$$(\dot{B}\dot{a} Aq) = (A\dot{g} \dot{H}^x) + 1184.$$

Naar man paa denne Maade udtrykker alle Basernes thermodyname Æquivalenter ved Sölv-iltets og da sammenligner dem med *Andrews* Resultater, beregnede paa samme Maade, kommer man til Størrelser, som nogenlunde ere uafhængige af en enkelt Bestemmelses Unöiagtighed. Da *Andrews* angiver Opvarmningen af 1000 Gran ved 2 Æqv. Base ($O = 1 \text{ Gran}$) i $^{\circ}F$, maae hans Grader¹⁾ multipliceres med $\frac{1000 \cdot 5}{2 \cdot 9} = 278$, og de derved er-

1) Pogg. Ann. LXVI p. 52.

holdte Tal drages fra 1109, som er den Størrelse, som ved denne Beregning udkommer for Sölvilte. Man erhoder da:

	(R Aq)		
	Andrews		egne Forsög
R			
Ca	1209 + (Ag H ^x)	
Ba	1109 + —		1184 + (Ag H ^x)
Sr	1109 + —	
Mg			1147 + —
Na	1087 + —		1126 + —
K	1109 + —		1095 + —
Am	903 + —		948 + —
Mn	812 + —	
Fe	664 + —		697 + —
Zn	625 + —		661 + —
Hg	593 + —	
Pb	326 + —		361 + —
Cu	275 + —		368 + —
Ag	0 + —		0 + —

Man seer af denne Sammenstilling, hvorledes de *thermodyname Æquivalenter* for Baserne omtrent blive de samme i mine og Andrews Forsög; dog ligge de sidstnævnte stedse lavere end mine. Man kunde ogsaa reducere de ovennævnte Størrelser til at være afhængige af (Ag), idet man bestemte Varmetoningen ved en vandfri Bases Oplösning i en Syre. Benytter man hertil et af Hess's Forsög (Zn, S Aq)¹⁾ = 1609 og min Bestemmelse (Zn H^x, S Aq) = 1413, erhoides (Zn) — (Zn H^x) = 196 og deraf atter (Ag) — (Ag H^x) = 160. Indsættes altsaa i ovenstaaende Størrelser (Ag) — 160 istedetfor (Ag H^x), blive alle disse Æquivalenter reducerede til (Ag). Imidlertid troer jeg, at de vandfrie Ilters Dannelsesvarme ikke er bestemt med den Nöiagtighed, at man kan drage nogen Slutning af den derved erhoidte Sammenstilling.

§ 21.

Vil man anvende de saaledes erhoidte Størrelser til deraf at beregne (R, O, H^x), da kan det skee paa fölgende Maade:

1) Pogg. Ann. LVI p. 593.

Det er ovenfor viist, at $(Zn, O, \dot{H}^x) + (Zn \dot{H}^x, \ddot{S} Ag) = 6873$, hvoraf man erholder $(Zn, O, \dot{H}^x) = 5460$. Da nu

$$(Zn, O, \dot{H}^x) - (Ag, O, \dot{H}^x) = (Zn) - (Ag) - (Zn \dot{H}^x) + (Ag \dot{H}^x)$$

$$(Zn) - (Ag) = 5747 \text{ og } (Zn \dot{H}^x) - (Ag \dot{H}^x) = 661, \text{ erholdes}$$

$$(Zn, O, \dot{H}^x) - (Ag, O, \dot{H}^x) = 5747 - 661$$

eller

$$(Ag, O, \dot{H}^x) = 374.$$

Ganske paa samme Maade bestemmes de övrige Störrelser, og man erholder da fölgende Række:

$$(Ag, O, \dot{H}^x) = 374$$

$$(Hg, O, \dot{H}^x) = 1362$$

$$(Cu, O, \dot{H}^x) = 2240$$

$$(Pb, O, \dot{H}^x) = 3403$$

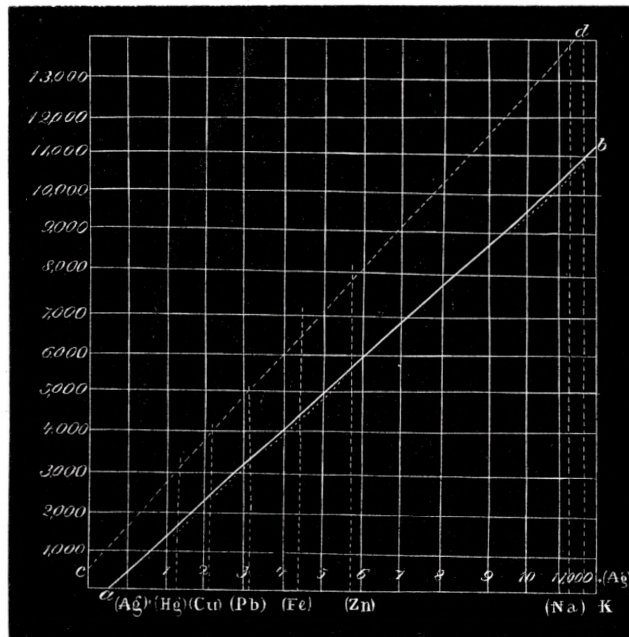
$$(Fe, O, \dot{H}^x) = 4195$$

$$(Zn, O, \dot{H}^x) = 5460$$

$$(Na, O, Ag) = 10493$$

$$(K, O, Ag) = 10896$$

Sammenligner man disse Störrelser med Metallernes thermodynamiske Æquivalenter, kommer man til det Resultat, at det er disse, der have den væsentligste Indflydelse paa Iltningsvarmens Störrelse. Tydeligt sees dette af en graphisk Fremstilling, i hvilken de th. dyn. Æqv. for Grundstofferne afsættes efter Xernes Axe og Iltningsvarmen efter Yernes Axe, saaledes som nedenfor.



Man seer, hvorledes Iltningsvarmen stiger med de th. dyn. Æqv. for de tilsvarende Metaller og næsten, med Undtagelse af Qviksølvet, falder sammen med den Linie, ab , som forbinder Yderledene (Ag, O, H^x) og (K, O, Ag) . Bestemmelsen af Qviksølvet's thermochemiske Forhold trænger imidlertid af flere Grunde til en Revision. Det Forhold, som da vilde gjøre sig gjældende, naar Iltningsvarmen faldt i Linien ab , vilde være

$$\frac{(R, O, Ag) - (Ag, O, H^x)}{(R) - (Ag)} = \text{Constant.}$$

Med Udeladelse af Qviksølvet erholdes for Constanten følgende Værdier: 0,832 — 0,846 — 0,885 — 0,894 — 0,899 — 0,906 og altsaa som Middeltal 0,877. En fortsat Undersøgelse vil imidlertid vise, hvorvidt der er noget at vente i denne Retning.

§ 22.

Man kommer ingenlunde saa let til *Syrernes* som til *Basernes* ther. dyn. Æqv.; idetmindste kunne de ikke udtrykkes paa en nogenlunde simpel Maade, hvilket har sin Grund i Saltenes forskjellige th. dyn. Æqv. Det er imidlertid aldeles nødvendigt at have Størrelser, som idetmindste indtil en vis Grad betegne Syrernes thermiske Forhold, og jeg har derfor bestemt mig til indtil videre at betragte deres *Neutralisationsvarme*.

Det er nemlig bekjendt, at forskjellige Syrer ved deres Neutralisation med samme Base udvikle forskjellige Varmemængder (naar *Andrews* paastaaer, at de alle udvikle samme Varmemængde, er det aabenbart en Feiltagelse; thi hans Forsög bevise det Modsatte); af de undersøgte Syrer er Svovlsyren den, som frembringer den største Varmetoning, og man kan altsaa passende sammenligne dem alle med denne. Saaledes er Salpetersyrens Neutralisationsvarme 204 Varmeenheder mindre end Svovlsyrens o. s. v. Neutralisationsvarmen skal altsaa træde istedetfor Syrens th. dyn. Æqv., i hvilken den er et Led, og jeg betegner den derfor i Analogi dermed ved at indslutte Syrens Formel i en *rectangulair Parenthes*, f. Ex.

$$[\ddot{N} Ag] = [\ddot{S} Ag] - 204.$$

Jeg beklager, at jeg ikke kan fremsætte mange Syrers Neutralisationsvarme, dels fordi de ældre Forsög af *Graham*, *Favre*, *Silbermann* og *Andrews* ere saa *absolut* afvigende, at der ikke kan drages noget Middeltal, dels fordi den for saadanne Forsög ugunstige Aarstid forhindrer mig i selv at anstille dem. Jeg maa derfor indskrænke mig til mine tidligere Forsög og kun tilføie et over de svovlundersure Salte:

No.	T	B	b	t _b	A	a	t _a	t _c	R	pr. Æqv.
-----	---	---	---	----------------	---	---	----------------	----------------	---	----------

$$XXV. \quad -(B\dot{a} Aq, \ddot{S} Aq) - (B\dot{a} Aq, \overset{\cdot\cdot\cdot}{S}^2 Aq) = 560.$$

85	15,2	2 Æqv. Svovlsyre vog 1000	990	15,14	1183 Opløsning af svovlunders. Baryt	1139	16,68	16,42	1099	550
86	15,4									990

Man erholder altsaa:

$$\begin{aligned} [\ddot{S} Aq] &= [\ddot{S} Aq] \\ [\overset{\cdot\cdot\cdot}{N} Aq] &= [\ddot{S} Aq] - 204 \\ [\overset{\cdot\cdot\cdot}{S}^2 Aq] &= [\ddot{S} Aq] - 221 \\ [HClAq] &= [\ddot{S} Aq] - 301. \end{aligned}$$

Det staaer endnu kun tilbage at vise Betydningen og Anvendelsen af disse Størrelser. Man vil erindre, at

$$(\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) = (\dot{R} Aq) + (\ddot{S} Aq) - (\dot{R} \ddot{S} Aq).$$

I denne Ligning sættes $(\ddot{S} Aq) - (\dot{R} \ddot{S} Aq) = [\ddot{S} Aq]$, hvilket altsaa er Betydningen af Neutralisationsvarmen, hvorved erholdes

$$(\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) = (\dot{R} Aq) + [\ddot{S} Aq] \dots \dots \dots (19)$$

§ 23

Kalder man de Størrelser, som adderede til $(A\dot{g} Aq)$ give Basernes th. dyn. Æqv., for *partielle* th. dyn. Æqv., og ligesaa de Størrelser, som dragne fra $[\ddot{S} Aq]$ give Syrernes Neutralisationsvarme, for *partielle*, og betegnes disse ved f. Ex. $(Zn Aq)'$ og $[\overset{\cdot\cdot\cdot}{N} Aq]'$, kan man med Lethed udtrykke *Varmeudviklingen for enhver Base med enhver Syre ved Formlen:*

$$(\dot{R} Aq, \bar{Q} Aq) = (\dot{R} Aq)' - [\bar{Q} Aq]' + 752 \dots \dots \dots (20).$$

Til denne Formel kommer man nemlig paa følgende Maade:

$$(\dot{R} Aq, \bar{Q} Aq) = (\dot{R} Aq) + (\bar{Q} Aq) - (\dot{R}\bar{Q}Aq);$$

indsættes heri

$$(\dot{R} Aq) = (A\dot{g} \dot{H}^x) + (\dot{R} Aq)' \text{ og } (\bar{Q} Aq) - (\dot{R}\bar{Q}Aq) = [\bar{Q} Aq] = [\ddot{S} Aq] - [\bar{Q} Aq]'$$

erholdes

$$(\dot{R} Aq, \bar{Q} Aq) = (A\dot{g} \dot{H}^x) + (\dot{R} Aq)' + [\ddot{S} Aq] - [\bar{Q} Aq]'.$$

Da nu endvidere

$$(A\dot{g} \dot{H}^x, \ddot{S} Aq) = 752 = (A\dot{g} \dot{H}^x) + [\ddot{S} Aq]$$

erholdes ved Combination af disse to Ligninger den ovenstaaende Formel (20). Dens Anvendelse skal jeg oplyse ved et Par Exempter. Skal man beregne Varmetoningen ved

Svovlsyrens Mætning med Kali, da indsættes i (20) $R = K$ og $\bar{Q} = \bar{S}$, hvorved man faaer

$$(\dot{K} Aq, \ddot{S} Aq) = (\dot{K} Aq)' - [\ddot{S} Aq]' + 752;$$

da nu (conf. § 20) $(\dot{K} Aq)' = 1095$ og $[\ddot{S} Aq]' = 0$ (conf. p. 22), saa bliver

$$(\dot{K} Aq, \ddot{S} Aq) = 1095 + 752 = 1847.$$

Til Beregning af $(Mg \dot{H}^x, \ddot{N} Aq)$ sættes $(\dot{R} Aq)' = 1147$ og $[\bar{Q} Aq] = 204$ og man erholder da

$$(Mg \dot{H}^x, \ddot{N} Aq) = 1147 - 204 + 752 = 1695 \text{ o. s. v.}$$

Paa denne Maade ere Størrelserne i efterstaaende Tabel beregnede, der angiver Varmetoningens ved Neutralisation af de ovennævnte Syrer ved forskjellige Baser. Endvidere indeholder Tabellen Værdien for (R, Cl, Aq) beregnet efter Formlen:

$$(R, Cl, Aq) = (R, O, Aq) + (H, Cl, Aq) - (H, O) + (R Aq, H Cl Aq)$$

under Albenyttelse af Værdierne $(H, Cl, Aq) = 4904$ og $(H, O) = 4343$.

R	$(\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq)$	$(\dot{R} Aq, \ddot{N} Aq)$	$(\dot{R} Aq, \ddot{S}^2 Aq)$	$(\dot{R} Aq, H Cl Aq)$	(R, Cl, Aq)
<i>Ba</i>	1936 1941 ¹⁾	1732 1732	1715 1720	1635 1633	"
<i>Mg</i>	1899	1695	1678	1598	"
<i>Na</i>	1878 1884	1674 1674	1657	1577 1581	12691
<i>K</i>	1847 1844	1643 1643	1626	1546 1550	1300
<i>Am</i>	1700 1697	1496 1496	1479	1399 1391	"
<i>Fe</i>	1449 1449	1245	1228	1148	5904
<i>Zn</i>	1413 1413	1209	1192	1112	7133
<i>Pb</i>	1113	909 909	892	812	4776
<i>Cu</i>	1120 1120	916	899	819	3620
<i>Ag</i>	752	548 548	531	451	1386

De nederste Tal angive de i Forsøgene fundne Størrelser.

Afsættes Værdierne for (K, Cl, Aq) paa den graphiske Fremstilling i § 21, ville de naturligviis falde i en ret Linie cd , som med 45° Hældning mod Abscisseaxen skærer Ordinaten for (Ag) i en Höide af 1386. Paralel med denne Linie ville alle de Linier løbe, som fremstille Dannelsesvarmen for de forskjellige Klasser af Salte.

1) $-(Ba \dot{A}q, \ddot{S} Aq) = 2280 = 1941 + 339$ conf. § 17.

Tilbageblik.

Efterat Betydningen af de thermodyname Æquivalenter var fastsat og disse betegnede som et Udtryk for den hele, Stoffet iboende, chemiske Kraft, viste jeg, at Varmetoningen ved en Forbindelses Dannelse maa være liig og modsat den, som indtræder ved dens Adskillelse, forudsat at man adskiller Forbindelsen i de samme Stoffer, hvoraf den blev dannet.

Det var endvidere en umiddelbar Følge af de thermodyname Æquivalenters Uforanderlighed i *samme* Stof (conf. § 2), at Varmetoningen ved en hver Proces eller Række af Processer, der have samme Udgangspunkt og giver samme Resultat, forbliver den samme.

Stoffer med samme thermodyname Æquivalent kaldtes isodyname. Theorien over isodyname Rækker førte os til en almindelig Ligning (18), der indeholdt alle de Love, som tidligere vare fundne ad den experimentielle Vei, saasom Lovene for Varmetoningen ved Substitution af Metaller, Baser o. s. v., eller ved den dobbelte Decomposition.

Den viste os Veien til at finde de thermodyname Æquivalenters, rigtignok ikke absolute, men dog relative Størrelse for en Række Grundstoffer og Ifter.

Den tillod os endvidere af to Rækker Forsøg at bestemme Varmetoningen ved alle Neutralisationsforsøgene.

En fortsat Undersøgelse vil nu vise, om isodyname Rækker ogsaa findes i andre Klasser af Forbindelser, end de her omtalte, og om der ogsaa i andre Grene af Thermochemien kunne eftervises saa simple Forhold, som de, der her finde Sted.

II.

Systemets Grundtanke.

Uagtet Trangen til et thermochemisk System ved de mange Arbeider, der deels ere udførte, deels stadigen udføres paa dets Gebet, er meget føleligt, skulde jeg dog ingenlunde endnu have dristet mig til at fremsætte en paa Stoffernes thermochemiske Forhold grundet, almindelig Theorie over de chemiske Virkninger, hvis der ikke ad en anden Kant var lovet noget Lignende¹⁾. Det var nemlig min Hensigt først ved Forsøg at prøve den i dens mangfoldige Conseqventser, for dernæst senere at fremstille den støttet paa Empiriens sikre Grundlag; — jeg vælger nu den omvendte Vei, idet jeg først fremsætter Grundtrækkene i den Theori, der senere vil staae eller falde med disse.

¹⁾ I *Erdmanns Journal* 1852, 2det Hefte findes en Afhandling af Hr. *Th. Woods*, der bebuder en Theorie af de thermochemiske Forhold uden nærmere at antyde dens Fundamenter. Imidlertid fremsætter han adskillige Punkter, som jeg ikke med Taushed kan forbigaae. Hans første Sætning er: „Die Zeretzung einer „Verbindung erzeugt so viel Kälte, als die Vereinigung ihrer Elemente Wärme hervorbrachte“, og tilføier: „diese neue Idee habe ich noch in keinem chemischen Werke angetroffen. Ich glaube, „man wird sie für wichtig halten, und ich werde hier den Beweis ihrer Wahrheit liefern.“ At denne Sætning er overordentlig vigtig, kan neppe Nogen betvivle; men at det skulde være en *ny Idee*, det er saa langt fra Tilfældet, at den tvertimod er 72 Aar gammel. Den er udtalt af *Lavoisier* og *Laplace*, citeres af *Berthollet* i hans *statique chimique*, 1ste Deels 3die Afsnit, og er senere oftere udtalt og beviist ved Forsøg af *Andreus*, *Hess* &c. For at bevise denne Sætning anvender Hr. *Woods* samme Fremgangsmaade, som er anvendt af *Hess* i *Poggendorffs Ann.* B. LVI (1842); nemlig af Bestemmelsen for Varmeutviklingen (H, O, Aq), (Zn, O) og ($Zn, \ddot{S} Aq$) finder han $(Zn, O) + (Zn, \ddot{S} Aq) - (H, O, Aq) =$ Varmetoningen ved Opløsning af Zink i Svovlsyrevand, som han angiver til 2400, medens *Hess* fandt 2529 Varmeenheder. Ogsaa de af *Hess* anstillede Forsøg over Forholdet mellem Zink og Saltsyre har han gjentaget, men uden at omtale *Hess's* Arbeider. Med Hensyn til det andet Punkt skal jeg senere have Leilighed til at udtale mig; det tredie Punkt er ikke andet end den af *Hess* udtalte Sætning, som indbefatter Thermoneutraliteten ved dobbelte Decompositioner imellem neutrale Salte, naar de resulterende Forbindelser ere opløselige i Vand. Det lader endvidere til, at Hr. *Woods* aldeles ikke kjender de af *Fabre* og *Silbermann* udførte Arbeider, der dog indbefatte næsten alle af ham paany opstillede Theoremer.

Om Varmeudviklingens almindelige Betydning.

§ 1.

Naar man kaster Blikket ud over den store Mængde af chemiske Virkninger, kan det umuligt undgaae Opmærksomheden, at, imedens man træffer Hundreder af Tilfælde, i hvilke Virkningen er ledsaget af en Varmeudvikling, træffer man neppe eet, i hvilket der fremtræder en Varmeabsorption.

Uvilkaarligen paatrænger sig den Anskuelse, at de chemiske Virkninger, enkelte eller sammensatte, saaledes som vi dagligen see dem foregaae for vore Öine deels i Naturens store Huusholdning, deels i det Smaa i de chemiske Laboratorier, stedse, naar de betragtes i deres Heelhed og med Abstraction fra alle forstyrrende Indvirkninger, ere ledsagede af en Varmeudvikling.

Der hersker i Naturen en vis Udviklingsretning, som Materien frivillig følger, og som den först ved en ydre Tvang forlader. At denne Retning, uagtet den kan være fælles for mange Stoffer, dog er forskjellig i andre Tilfælde, er en Selvfølge; den afhænger af den Tilstand, i hvilken Materien optræder i de forskjellige af vore Grundstoffer. Vi træffe i Naturen aldrig *Phosphor* i fri Tilstand, undtagelsesviis Phosphorets Ilter, thi Phosphorets Maal er det phosphorsure Salt, til hvilket det tidligt eller seent vil vende tilbage, naar det paa en eller anden Maade, ved Midler, over hvis Virkning jeg længere nede skal tale, er ført tilbage til en anden Tilstand. Ganske anderledes er det med *Qvælstoffet*; her er Retningen fra Forbindelsen til Grundstoffet; nemlig paa Grund af de Forhold, under hvilke vor Klode befinder sig, er det den eneste almindelige; thi Atmosphærens anden Bestanddeel er Ilten; havde Jorden en Atmosphære af Brint, vilde Qvælstoffets Maal være Ammoniak.

I Tyngdens Virkninger paa Materien træffe vi Analogier. Paa Jorden vil et fritsvævende Legeme, der er tungere end Luften, søge mod Jordens Centrum og först hvile, naar det standses paa Jordens Overflade, imedens et Legeme lettere end Luften vil stige, altsaa bevæge sig i modsat Retning. Er Phosphoret den faldende Steen, saa er Qvælstoffet den stigende Rög. — Uagtet Tyngden virker paa Bjergets Masse og søger at jevne den med Jordens Overflade, saa indtræder dog denne Virkning ikke; der er en vis Modstand at overvinde. Men tænke vi os Jorden opvarmet saa stærkt, at Bjergmassen smelter, saa vil denne jevne sig med Jorden. — Blande vi Ilt og Brint sammen, da forene de sig ikke; men opvarme vi dem til en Temperatur, ved hvilken den tilstedeværende Modstand er hævet, indtræder Foreningen.

Naar et Legeme falder, udvikler det en vis mechanisk Effect, som staaer i Forhold til dets Vægt og det gjennemløbne Rum. Ved de chemiske Virkninger, som foregaae i den almindelige Virkningsretning, fremtræder ligeledes en vis Effect, men denne viser

sig her som Varmeudvikling. *I Varmeudviklingen have vi et Maal for den ved Virkningen udviklede chemiske Kraft.*

Tænker man sig flere Virkninger samtidigen foregaae i modsatte Retninger, da vil der udvikles en Effect, som er Differentsten imellem de til de modsatte Virkninger svarende specielle Effecter. Det ligger i Sagens Natur, at denne stedse vil blive positiv. Kaster man en Snor over en Tridse og befæster et Legeme i hver af Snorens Ender, da falder det tungere og stiger det lettere Legeme; eller almindeligt: skal der finde en Bevægelse Sted, saa maa det statiske Moment være større for det faldende end for det stigende Legeme.

Lad os overføre dette paa de chemiske Virkninger. Den udviklede chemiske Kraft, det statiske Moment, maales ved Varmeudviklingen. *Naar der ved en Proces udvikles en vis Varmemængde, da er denne Proces istand til at fremkalde en anden, der i det Høieste forbruger en saa stor Varmemængde, som den anden udvikler.*

I Chemien saavel som i Mechaniken gjælder den Stærkeres Ret. En svagere Forbindelse opløses, naar en stærkere kan dannes; men da en Forbindelses Styrke stiger med Størrelsen af Varmeudviklingen ved dens Dannelse, saa kommer man til den Slutning, som danner Grundtanken i Systemet:

Enhver reen chemisk Virkning, som udelukkende skyldes de Stofferne iboende Kræfter, vil, naar den betragtes i sin Heelhed, ledsages af en Kraftudvikling, der i Almindelighed fremtræder som en Varmeudvikling.

Vi ville nu forfølge denne Tanke i nogle af dens Conseqventser.

§ 2

Det følger af Ovenstaaende, at *Forbindelser kun da directe kunne dannes*, naar de vilde være ledsagede af en Varmeudvikling; eller for at tale i det thermochemiske Sprog, *naar Forbindelsens thermodynamiske Æqv. er mindre end Summen af Bestanddelenes.*

Iltten indgaaer ligefremme Foreninger med de fleste Stoffer, og der indtræder i alle disse Tilfælde en Varmeudvikling. De almindelige Iltnings- og Forbrændingsphænomener ere tilstrækkeligt bekendte, saa at jeg gjerne kan forbigaae dem her. Men der ere navnlig to Stoffer, Chlor (Chlorfamilien) og Qvælstoffet, som ikke ligefrem kunne forenes med Ilt.

Ikke et eneste af *Chlorets Iltter* kan dannes umiddelbart af Chlor og Ilt, ikke engang under Vandets Tilstedeværelse; der er saaledes al Grund til at antage, at deres Dannelse vilde være ledsaget af en Varmeabsorption. Jeg har bestemt Varmetoningen ved Adskillelsen af det chlorsure Kali ved Varmen i Chlorkalium og Ilt og fundet, at der ved denne Adskillelse *udvikles* omtrent 1200 Varmeenheder pr. Æquivalent. Endvidere har jeg fundet:

den latente Opløsningsvarme for det chlorsure Kali = 1096, for Chlorkalium = 525 og $(K, Cl, Aq) = 13003$, altsaa $(K, Cl) = 13528$. Disse kunne nu combineres saaledes $(K, Cl, O^6, Aq) = (K, O, Aq) + (Cl, O^5, Aq) + (K Aq, \ddot{Cl} Aq) = (K, Cl) + (K Cl, O^6) + (K \ddot{Cl}, Aq)$; ved Indsætning af Værdierne erholdes

$$10896 + (Cl, O^5, Aq) + (K Aq, \ddot{Cl} Aq) = 13528 - 1200 - 1096 = 11232$$

$$(Cl, O^5, Aq) + (K Aq, \ddot{Cl} Aq) = 336$$

eller med Ord: Ved Forening af Chlor og Ilt til Chlorsyre og dennes Neutralisation ved Kali, Alt under Vandets Medvirkning, udvikles 336 Varmeenheder. Da nu den sidste Virkning, Neutralisationen, er ledsaget af en betydelig Varmeudvikling¹⁾, saa er det klart, at *Chlorsyredannelsen er ledsaget af en Varmeabsorption*, og at den altsaa ikke kan foregaae ligefrem.

Anderledes er derimod Forholdet, naar Chlorsyren dannes ad Omveie, saaledes som den dagligen fremstilles ved Chlor og kulsuurt Kali. Her spiller Chlorets Tiltrækning til Kalium den drivende Krafts Rolle og drager alle de andre Virkninger med sig. Resultatet er som bekjendt Chlorkalium, chlorsuurt Kali og Kulsyre; den derved fremtrædende Varmetoning er følgende Funktion:

$$W = 5 (K, Cl, Aq) + (Cl, O^5, Aq) + (K Aq, \ddot{Cl} Aq) - 5 (K, O, Aq) - 6 (K Aq, \ddot{C})$$

For $(K Aq, \ddot{C})$ har jeg fundet 1250; indsættes Værdierne i Formlen, da er

$$W = 65015 + 336 - 54480 - 7500 = 3371.$$

Resultatet er en Varmeudvikling, som næsten udelukkende skyldes Dannelsen af Chlorkalium.

Som Chlorets Ilt forholder sig ogsaa *Qvælstoffets*. Det er bekjendt, at der ved Adskillelsen af Qvælstofforilte udvikles Varme; *Dulong*²⁾ fandt $(N, O) = -3205$, *Favre* og *Silbermann*³⁾ -1086 . Da nu ifølge mine Forsøg det salpetersure Ammoniak adskilles i Qvælstofforilte og Vand under *Udvikling* af omtrent 3000 Varmeenheder pr. Æqv., $(Am Aq, \ddot{N} Aq) = 1496$, $(Am \ddot{N} \ddot{H}, Aq) = -794$, og $(N, H^4, O, Aq) = 10148$, saa følger

$$(N^2, H^4, O^6, \ddot{H}) = (N, O^5, Aq) + (N, H^4, O, Aq) + (Am Aq, \ddot{N} Aq) - (Am \ddot{N} \ddot{H}, Aq)$$

$$= 2 (N, O) + 4 (H, O) + (2 \ddot{N}, 5 \ddot{H})$$

$$(N, O^5, Aq) + 10148 + 1496 + 794 = 2 (N, O) + 17372 - 3000$$

$$(N, O^5, Aq) = 2 (N, O) + 1934.$$

Det er altsaa tydeligt, at (N, O^5, Aq) er *negativ*, selv om man for (N, O) indsætter den største Værdie; i dette Tilfælde er $(N, O^5, Aq) = -248$.

1) Senere Forsøg have givet omtrent 1700.

2) Pogg. Ann. XLV, 461.

3) Compt. rend. XXIV p. 1082.

Med Hensyn til *Qvælstoftveilde* gjælder det samme. Ifølge *Andrews* Forsøg udvikles ved Opløsning af 1 Æqv. Kobber i Salpetersyre 2578 Varmeenheder¹⁾, eller

$$3 (Cu, O, \ddot{N} Aq) - (\ddot{N}, O^3, Aq) = 3 \cdot 2578 = 7734;$$

da nu $(Cu, O, \ddot{N} Aq) = 3156$, saa erholdes

$$(\ddot{N}, O^3, Aq) = -7734 + 9468 = 1734.$$

Men nu er som bekendt

$$(\ddot{N}, O^5, Aq) = (\ddot{N}, O^2) + (\ddot{N}, O^3, Aq) = 2 (\ddot{N}, O) + 1934 \text{ (see ovenfor)}$$

eller

$$(\ddot{N}, O^2) = 2 (\ddot{N}, O) + 1934 - 1734 = 2 (\ddot{N}, O) + 200$$

altsaa meget stærkt *negativt*.

For Salpetersyring i den af Vand absorberede Tilstand er

$$(\ddot{N}, O^3, Aq) = (\ddot{N}, O^2) + (\ddot{N}, O, Aq).$$

Af disse Størrelser er (\ddot{N}, O, Aq) positiv, thi Foreningen af Qvælstoftveilde med Ilt foregaaer ligefrem; hvorvidt den kan opveie den negative Størrelse (\ddot{N}, O^2) og derved (\ddot{N}, O^3, Aq) blive positiv, ville senere Forsøg vise. I saa Tilfælde maatte denne Forbindelse lettest dannes af alle Qvælstofilterne.

Betragte vi dernæst *Cyanet*, der som bekendt heller ikke directe kan fremstilles, da er dets Dannelse ligeledes ledsaget af en Varmeabsorption, som *Dulong* angiver til 4900 Varmeenheder. Naar Cyanet forbrænder til Kulsyre, da maa naturligviis Varmeudviklingen pr. Æquivalent netop være disse 4900 Varmeenheder større, end dersom man forbrænder en tilsvarende Mængde Kul. Som Følge deraf udvikler Cyanluften ved sin Forbrænding en meget høi Varme. Søger man at beregne Temperaturen i Flammen ved de Midler, som Videnskaben for Öieblikket har til sin Raadighed, saa kommer man til det Resultat, at ved Forbrænding af

Cyan i Ilt er Flammens Temperatur	10700 °C
— i Atmosfæren	3080 —
Brint i Ilt	3800 —
— i Atmosfæren	1900 —

En Control for disse Størrelser have vi i Metallernes Smeltning i Flammen. Brintflammen smelter de fleste Metaller, undtagen Platinet, som først smelter i Ilt-Brintflammen. Men *Aldini*²⁾ har viist, at Platinet ogsaa smelter i Cyanluftflammen, der næres af Atmosphæren. Aarsagen til den høie Temperatur i Cyanflammen er den ved Adskillelsen frigjorte Varme.

1) *Erdm. Journ.* L p. 468.

2) *Dinglers polyt. Journ.* Bd. 35 p. 364.

§ 3.

Jeg gaaer dernæst over til at omtale Forholdet imellem Metallerne, Ilt og Brint, altsaa Reductionen af Vandet ved et Metal og af Metaliltet ved Brint.

Da enhver reen chemisk Virkning ledsages af en Varmeudvikling, saa er det klart, at en bestemt Virkning kun da vil kunne indtræde, naar den vil have en Varmeudvikling til Følge.

Iblandt Metallerne ere der nogle, som adskille Vandet, andre som ikke adskille Vandet, men kun Vanddampene, og atter andre, af hvilke Vandet, selv som Damp, ikke lider nogen Adskillelse. Vi ville nu søge Betingelserne for disse forskjellige Forhold. Det er bekjendt, at Brinten ved sin Forbrænding frembringer 4343 Varmeenheder incl. Fortætningsvarmen for Vanddampene, der pr. Æqv. er 717. Man erholder altsaa

$$(H, O) = 3626$$

$$(H, O, Aq) = 4343.$$

Den sidste Betegnelsesmaade (H, O, Aq) vil jeg for Fremtiden benytte istedetfor (H, O) , naar der kan være Tale om nogen Misforstaaelse.

Man faaer altsaa som *Betingelse for Vandets Decomposition ved et Metal:*

$$(R, O, Aq) > 4343$$

og for *Vanddampenes Decomposition*

$$(R, O) > 3626.$$

Grændsen for de Metaller, som decomponere Vandet falder imellem Jern og Zink, idet nemlig

$$(Fe, O, H^x) = 4195$$

$$(Zn, O, H^x) = 5460.$$

Zinken henhører altsaa til disse Metaller; at man i Almindelighed her ikke iagttager denne Virkning, hidrører fra Zinkiltets beskyttende Virkning. Imidlertid anfører allerede *Berzelius*, at fiintdeelt Zink og Vand udvikle Brint.

Grændsen for de Metaller, som decomponere Vanddampene, falder derimod imellem Bly og Jern, idet nemlig

$$(Fe, O) = 4131$$

$$(Pb, O) = 3396$$

hvilket ogsaa stemmer med Erfaringen.

Naar et Metal ikke er istand til at decomponere Vanddampene, altsaa $(R, O) < 3626$, saa vil Brint decomponere dets Ilte. Dette er som bekjendt Tilfældet fra Blyet ned til Guldet, idet

$$(Ag, O) = 316 \quad (Cu, O) = 2397$$

$$(Hg, O) = 1597 \quad (Pb, O) = 3396.$$

Ved Jernet indtræder det Tilfælde, at et Ilte reduceres ved Brint, og Jernet selv decomponerer Vanddampene. Denne tilsyneladende Modsigelse har sin Grund deri, at,

medens det fortrinsviis er Jernforilte, som dannes ved Reductionen af Vanddampene, er er det derimod Jerntveilte, som reduceres af Brint. For (Fe^2, O^3) maa man altsaa have

$$(Fe^2, O^3) < 3 \cdot 3626,$$

eller, da $(Fe^2, O^3) = (Fe^2, O^2) + (2 Fe, O)$, og $2 (Fe, O) = 8390$, erholdes

$$(2 Fe, O) < 2488.$$

Forsögene ville nu snart vise, hvorvidt dette er Tilfælde.

§ 4.

En lignende Anvendelse af den ovenfor opstillede Sætning kan gjøres med Hensyn til Forholdet imellem Metallerne, Brint og Chlor, altsaa med Hensyn til Chlorbrintens Decomposition af Metallerne og Chlorforbindelsens Decomposition ved Brint.

Som Middel af *Abrias, Favre og Silbermanns*¹⁾ Bestemmelser haves

$$(H, Cl) = 2987$$

$$(H, Cl, Aq) = 4904.$$

Betingelsen for Chlorbrintluftens Decomposition ved et Metal er altsaa

$$(R, Cl) > 2987,$$

hvoraf altsaa følger, at alle Metaller i den thermochemiske Række fra Kalium indtil Kobber inclusive ere istand til at decomponere Saltsyreluften; for Kobber haves nemlig efter *Favre og Silbermann*:

$$(Cu, Cl) = 3776.$$

Da jeg ikke var overbeviist om, hvorvidt der var anstillet Forsög over Kobberets Evne til at adskille Chlorbrintluften, gjorde jeg selv et Par Forsög, saavel med Kobberspaaner som med chemisk udskilt Kobber, og Resultatet svarede ganske til Beregningen: *Kobberet adskiller Chlorbrintluften* med stor Lethed ved en Temperatur, der neppe overstiger 200°.

Som Betingelse for Decomposition af Chlorbrintevand haves

$$(R, Cl, Aq) > 4904.$$

Da nu, som jeg i et foregaaende Afsnit har viist,

$$(Fe, Cl, Aq) = 5904$$

$$(Pb, Cl, Aq) = 4776$$

$$(Cu, Cl, Aq) = 3620,$$

saa seer man, at *Grændsen for de Metaller, der decomponere Chlorbrintevandet, ligger imellem Bly og Jern*, hvilket ogsaa stemmer overeens med Erfaringen. Jo stærkere Saltsyren er, desto lettere vil Oplösningen foregaae; det ligger i Sagens Natur, thi desto-

¹⁾ Compt. rend. XXVIII.

mindre bliver (H, Cl, \dot{H}^x) . Efter Hess¹⁾ er $(HCl\dot{H}^{12}, Aq) = 254$, og altsaa bliver Betingelsen for denne Decomposition af Saltsyre af den bestemte Styrke, $HCl + 12\dot{H}$,

$$(R, Cl, Aq) > 4650.$$

Men derved flyttes Grændsen over til den modsatte Side af Blyet. Imedens altsaa den fortyndede Saltsyre ikke formaaer at opløse Blyet, maa denne Virkning derimod finde Sted ved den concentrerede Syre. Jeg anstillede Forsøget, og Resultatet stemmede fuldkomment med Theorien; *den concentrerede Saltsyre decomponeres let af Blyet*, hvorimod man ved Anvendelsen af fortyndet Saltsyre kan fordampe næsten den hele Mængde Syre, inden der indtræder nogen kjendelig Brintudvikling, som hidrører fra at Syren er bleven concentreret.

Det er en Selvfølge, at de Metaller, for hvilke

$$(R, Cl) < 2987,$$

ville udskilles af deres Chlorforbindelse ved Brint.

§ 5.

Analogt med Forholdet imellem Chlorbrintevand og Metallerne er disses *Forhold til de fortyndede Syrer*. Som Typus for disse Virkninger vil jeg vælge *Svovlsyren*. Varmetoningen er her en Funktion af flere Virkninger: Iltningen af Metallet og Neutralisationen af Syren er to positive Størrelser, Vanddecompositionen en negativ. Man har nemlig

$$W = (R, O, Aq) + (\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) - (H, O, Aq).$$

Betingelsen for denne Virknings Indtrædelse er altsaa den, at W bliver *positiv*. En Decomposition af den fortyndede Svovlsyre under Brintudvikling foregaaer altsaa ved de Metaller, for hvilke

$$(R, O, \ddot{S} Aq) = (R, O, Aq) + (\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) > 4343.$$

Som jeg i min foregaaende Afhandling har viist, er

$$\begin{array}{ll} (Fe, O, \dot{H}^x) = 4195 & (Fe \dot{H}^x, \ddot{S} Aq) = 1449 \\ (Pb, O, \dot{H}^x) = 3403 & (Pb \dot{H}^x, \ddot{S} Aq) = 1113 \\ (Cu, O, \dot{H}^x) = 2240 & (Cu \dot{H}^x, \ddot{S} Aq) = 1120 \end{array}$$

altsaa

$$\begin{array}{l} (Fe, O, \ddot{S} Aq) = 5644 \\ (Pb, O, \ddot{S} Aq) = 4516 \text{ og } -(Pb, O, \ddot{S} Aq) = 4706. \\ (Cu, O, \ddot{S} Aq) = 3360. \end{array}$$

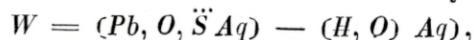
Med Bestemthed udtale disse Størrelser altsaa, at Jernet fremkalder denne Decomposition, derimod Kobberet ikke. Men Grændsen 4343 falder saa nær ved 4516, hvilket er Værdien

1) Pogg. Ann. L p. 385.

af $(Pb, O, \ddot{S} Aq)^1$, at der kunde være Spørgsmaal om, paa hvilken Side Blyet skulde have sin Plads. Da jeg tilmed aldrig har seet anført, at *Blyet decomponerer den fortyndede Svovlsyre*, anstillede jeg Forsöget. Resultatet bekræftede Theorien fuldstændigt. Jeg skal omtale det lidt nöiere, da det frembyder flere interessante Punkter. Koger man metallisk Bly, enten chemisk udskilt eller almindeligt raspet Bly, med fortyndet Svovlsyre og leder Dampene i Vand, da seer man strax en Udvikling af Brint. Efterhaanden som man fortsætter Kogningen, hvorved endeel Vand fordamper, föröges Virkningen stadigen. Naar man er kommen til en vis Concentration, indtræder en svag Dannelse af Svovlbrinte, dernæst sublimeres der en ikke ringe Mængde Svovl, og endelig er Svovlsyringudviklingen i fuld Gang. At Brintudviklingen indtil en vis Grad tiltager med Concentrationen af Syren, finder sin Forklaring deri, at Varmeudviklingen ved Neutralisationen stiger med Syrens Concentration; men da dermed tillige den Kraft stiger, som udfordres til at adskille det paagjeldende Vandatom, saa er det klart, at saalænge det Tillæg i Varmeudvikling, der hidrører fra Neutralisationen, bliver større end Förögelsen i Kraftanvendelse til Adskillelse af det paagjeldende Vandatom, tiltager Virkningen i Livlighed. Söger man et *Maximum* for Virkningen, ved Anvendelsen af de forskjellige Bestemmelser af Varmeudviklingen ved Fortynding af Svovlsyren, saa kommer man til det Resultat, at dette vil indtræde, *naar Svovlsyren har en Concentration, der ligger imellem $\ddot{S} H^3$ og $\ddot{S} H^4$* . Varmeudviklingen, *W*, vil da være föröget med omtrent 180 Varmeenheder. Interessant er det, at den Svovlsyre, som anvendes ved Chlorudviklingen af Kogsalt og Bruunsteen, netop har denne Sammensætning, og at altsaa Erfaringen der er kommet Theorien i Forkjöbet. Udviklingen af Svovlbrint og Udskilningen af Svovl er en Overgangsvirkning, om jeg saa maa kalde den, imellem Brint- og Svovlsyring-Udviklingen; havde man tilstrækkeligt nöiagtige Talstörrelser, vilde man kunde beregne den Concentration af Syren, ved hvilken den begynder og ender. Denne Virkning, Svovlbrinteudviklingen, svarer ganske til Dannelsen af salpetersuur Ammoniak ved Oplösning af visse Metaller i Salpetersyre af en bestemt Concentration; men dertil skal jeg senere engang komme tilbage.

§ 6.

Saasnart Svovlsyrens Concentration er $\ddot{H} \ddot{S}$, indtræder en anden Virkning, nemlig *Svovlsyringudviklingen* i sin fulde Kraft. Dette har nu sin Aarsag i de forandrede Forhold; thi imedens man ved Anvendelsen af den stærkt fortyndede Syre har



¹⁾ Tager man det svovlsure Blylites Uoplöselighed i Betragtning, saa bliver Störrelsen 4706.

vil Varmetoningen, dersom den concentrerede Syre skulde adskilles paa denne Maade, være

$$W' = (Pb, O, \ddot{S}\dot{H}) - (\ddot{S}, \dot{H}) - (H, O, Aq).$$

Det er ovenfor viist, at W er positiv; men dersom vi i sidste Tilfælde indsætte Hess's Bestemmelse $(\ddot{S}, \dot{H}) = 1400$, erholdes, idet $(Pb, O, \ddot{S}\dot{H}) = 5600$,

$$W' = 5600 - 1400 - 4343 = -143.$$

Altsaa W' bliver negativ; *Virkningen kan ikke foregaae*. Dersom vi for Blyet indsætte Jern eller Zink, vil W' vel blive positiv, men det vil vise sig, at en anden Virkning, nemlig Svovlsyrens Reduction, er den naturlige, idet den frembringer den største Effect.

For denne havest nemlig

$$W'' = (Pb, O, \ddot{S}\dot{H}) - (\ddot{S}, O, \dot{H}).$$

Af Hess's Forsøg beregnes $(\ddot{S}, O, \dot{H}) = 2585$, hvorved altsaa

$$W'' = 5600 - 2585 = 3015.$$

Man seer altsaa, hvor overveiende positiv W'' bliver, hvorved denne Virkning bliver den eneste mulige i dette Tilfælde; thi hvilket som helst Metal der end underkastes Behandlingen med Svovlsyrehydrattet, saa er

$$W'' - W' = 3158,$$

hvilket altsaa bevirker, at Svovlsyre-reductionen indtræder selv i de Tilfælde, hvor der, rigtignok med en betydelig mindre Varmeudvikling, kunde foregaae en Vanddecomposition. Den concentrerede Svovlsyres Virkning er den samme ved alle Metaller lige ned til Sølvet; thi i alle disse Tilfælde er

$$(R, O, \ddot{S}\dot{H}) - (\ddot{S}, O, Aq) < 0.$$

§ 7.

Betragter man endelig de Virkninger, i hvilke eet Metal fældes ved et andet paa den vaade Vei, saa iagttager man der aldeles samme Forhold. Et Metal fælder kun da et andet Metal af dets Opløsninger, naar det selv staaer nærmere Kalium i den thermodynamiske Række end dette, og jeg har tidligere viist, at Varmeudviklingen bliver Differentensen imellem de to Metaller thermodynamiske Æquivalenter. En Udfældning i den modsatte Retning foregaaer, som bekjendt, ikke, men den vilde ogsaa ledsages af en Varmeabsorption. Ganske lignende Forhold gjøre sig gjeldende ved Saltenes Decomposition af Baser og Syrer, men jeg skal her ikke nærmere gaae ind derpaa. De udviklede Exempler ville være tilstrækkelige til at belyse Maaden, paa hvilken senere Systemets Grundtanke skal udvikles.

Endnu maa jeg tilføie et Par Ord, for om muligt, at undgaae Misforstaaelse. Det er stillet som en Betingelse, at de chemiske Virkninger alene foregaae ved de Stofferne iboende Kræfter; anderledes bliver Forholdet derimod, naar der tilføres udenfra en vis chemisk Virksomhed. Dette er Tilfælde ved de electricke Virkninger. Electriciteten ad-

skiller alle vore Forbindelser, selv de stærkeste; thi den virker som bevæget chemisk Kraft, der har sin Oprindelse fra den chemiske Virkning, som har udviklet den. Men betragter man Sagen fra et mere almindeligt Standpunkt, saa kunne ogsaa disse Virkninger henføres til de foregaaende. Tænker man sig et Daniells Apparat virke adskillende paa en Forbindelse, saa er det klart, at den hele Effect, som Apparatet formaaer at fremkalde, hidrører fra Qvantiteten af den opløste Zink. For hvert Æquivalent Zink, som opløses, er den udviklede Kraft

$$(Zn, O, \ddot{S} Aq) - (Cu, O, \ddot{S} Aq) = (Zn) - (Cu) = 3503 \text{ Varmeenheder.}$$

Af disse vil en Deel antage Characteren af Electricitet, medens Resten fremtræder som Varmeudvikling i Zellerne. Electricitet vil da gjennestrømme Lederen og her afsætte hele sin tilsvarende Varmemængde, forsaavidt Lederen ikke decomponeres; er dette derimod Tilfældet, saa vil ikke det hele Varmeæquivalent fremtræde som Varme, men endeel medgaae til Decompositionen. Betragter man Virkningen i sin Heelhed, saa er det klart, at hele Apparatets thermodynamiske Æquivalent er aftaget, idet vi overalt i alle Apparatets Dele have en Varmeudvikling. — Med Hensyn til de Virkninger, som foregaae ved meget høie Temperaturer, indtræder et lignende Forhold, idet nemlig her Lyset virker analogt med Electriciteten ved lavere Temperaturer; man kan ikke nægte, at Lyset i det Hele viser en decomponerende Virkning; det fremkalder Virkninger i retograd Retning, ganske analog med Electriciteten, Virkninger, som man i Naturen selv saa tydelig seer afprægede i Plantelivets Functioner. De organiske Stoffer, som Planten indeholder, ere dannede ved Reduction af Vanddampe, Kulsyre og Ammonniak under Lysets Medvirkning og Varmeabsorption, og netop deri ligger tildeels Aarsagen til, at vi i Laboratorierne ikke kunne fremstille Plantestoffer ad den almindelige chemiske Vei.
