

Thermochemiske Undersøgelser

over

Affinitetsforholdene

imellem

Syrer og Baser i vandig Opløsning.

Ved

Julius Thomsen.

Vidensk. Selsk. Skr., 5 Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd., 8 Bd. III.

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Bogtrykkeri ved F. S. Muhle.

Thermochemiske Undersøgelser

over

Affinitetsforholdene

imellem

Syrer og Baser i vandig Opløsning.

Ved

Julius Thomsen.

Vidensk. Selsk. Skr., 5 Bække., naturvidenskabelig og matematisk Afd. S B. III.

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Bogtrykkeri ved F. S. Møhle.

1869.

I et tidligere Arbejde har jeg beskjeftiget mig med Bestemmelsen af Varmeudviklingen, som ledsager Syrernes Neutralisation, og derved viist, at de forskjellige Syrer udvikle uligestore Varmemængder ved Neutralisation med den samme Base. I denne uligestore Varmeudvikling saae jeg et Middel til at komme til Klarhed med Hensyn til et endnu høist usikkert Punkt i den chemiske Affinitetstheori, nemlig Spørgsmaalet om, hvorvidt den ene Syre formaaer at frigjøre den anden af dens Forbindelser, naar Stofferne befinde sig i en vandig Opløsning, og der ved deres Omsætning ikke kan udskille sig noget Stof enten i uopløst eller i luftformig Tilstand.

Jeg undersøgte dengang Forholdet imellem Svovlsyre, Salpetersyre, Chlorsyre, Phosphorsyre, Borsyre og Kiselsyre og erholdt Resultater, der tydeligt viste, at Decompositionen kun i enkelte Tilfælde var meget nær fuldstændig, f. Ex. naar phosphorsuurt, borsuurt eller kiselsuurt Natron blev paavirket af en æquivalent Mængde Svovlsyre i vandig Opløsning; men i andre Tilfælde var Decompositionen kun meget partiel. Det Apparat, som jeg dengang anvendte, var imidlertid ikke saa vel skikket til at maale de ringe Størrelser, hvis Bestemmelse det i saa Tilfælde gjaldt, og jeg lod Sagen ligge indtil en senere Tid.

Jeg har nu efter 15 Aars Forløb optaget Undersøgelsen af dette Spørgsmaal paany, idet jeg har givet mine Apparater en i enhver Henseende fuldkommen Indretning, saa at det bliver muligt med passende Grad af Sikkerhed at maale de smaa Størrelser, om hvilke det her dreier sig.

Den anvendte Methode er Blandingsmethoden; de Stoffer, hvis Forhold skulle undersøges, blandes i meget fortyndede Opløsninger, der i Reglen indeholde 200 eller 300 Æquivalenter Vand mod hvert Æquivalent af Stoffet. Temperaturforandringen stiger i Reglen ikke over $0^{\circ},5$ i de Forsøg, i hvilke et Salt decomponeres af en Syre, medens den kan stige til det dobbelte i Forsøg, i hvilke en Syres Neutralisationsvarme bestemmes. Det vil allerede heraf fremgaae, at det her dreier sig om Bestemmelse af smaa Størrelser.

Jeg skal først beskrive det af mig anvendte Apparat og Undersøgellesmaaden, forinden jeg meddeler de vundne Resultater, og underkaste disse en Discussion.

Den experimentale Deel.

I. Beskrivelse af Calorimetret og Gangen i Undersøgelsen.

Calorimetret. Det af mig benyttede Calorimeter til Bestemmelse af Varmetoningen ved Blanding af Vædsker er af følgende Construction: *B* er en aaben Cylinder af meget tyndt, stærkt forgyldt Kobberblik, af 1000 Cubikcentimetres Indhold; ved endeel af Forsøgene er en lignende Cylinder af stærkt forgyldt Sølvblik anvendt. Cylinderen staaer paa en Tre-fod af tyndt Messingblik frit indeni et cylindrisk Kar *C* med dobbelte Vægge og Bund, dannet af tyndt Messingblik; denne Cylinder er lukket med et løst dobbelt Laag, der ligeledes er af Messingblik, og i dette ere tre Aabninger. I den ene Aabning anbringes et Thermometer t_b ; gjennem den anden Aabning kan en forgyldt tynd Messingstang d , som forneden bærer en horizontal tynd og forgyldt Kobberplade e , bevæge sig op og ned, hvorved Vædsken i Karret *B* stadigt kan bevæges, og Varmegraden altsaa blive eensformig; igjennem den tredie Aabning staaer Karret *B* i Forbindelse med Karret *A*. Karret *A* er en aaben Cylinder af 550 Cubikcentimetres Indhold; det er dannet af tyndt og forgyldt Messingblik; dets Bund er svagt kegleformigt og ender i et Rør f , der kan aabnes og lukkes ved en Ventil g . Karret *A* er omgivet af et andet cylinderisk Kar *D*, der ligesom hiint er af tyndt Messingblik og hviler paa Laaget b . Karret *D* er dækket med et Laag, som er forsynet med 3 Aabninger. I den ene af disse Aabninger sidder Thermometret t_a , gjennem den anden gaaer Ventilstangen g , og gjennem den tredie Aabning bevæger sig en forgyldt tynd Messingstang i , som bærer en horizontal, forgyldt Messingplade k , der ved Bevægelsen af Stangen i kan føres op ned og blande Vædsken i Karret *A*, saa at denne opnaaer en eensformig Varmegrad. Stængerne d og i ere forbundne ved et Tverstykke til en Stang m , som ved en lille elektromagnetisk Maskine E holdes i stadig op- og nedgaaende Bevægelse.

Thermometrene. De tvende Thermometre t_a og t_b ere i enhver Henseende af den fortrinligste Art; hver Grad har en Længde af 1 Centimeter og er indeelt i 10 Dele; ved Hjælp af et Cathetometer med Kikkert, hvis Objectiv har 30 Centimetres Focus og er forsynet med Traadkors, er det muligt med Sikkerhed at aflæse $\frac{1}{10}$ Deel af disse Dele altsaa $0^{\circ}01$, og Feilen ved Aflæsningen kan derfor ikke beløbe sig til $0^{\circ}005$. Thermometrene ere controlledede for de Temperaturgrændser, imellem hvilke Forsøgene anstilles, og Sammenligningen er ført fra Tiendedeel til Tiendedeel Grad; det har derved viist sig, at de have en fuldkommen constant Forskjel.

De anvendte Vædskers Tilstand. Alle Opløsninger anvendes i meget fortyndet Tilstand, og efter Omstændighederne vælges i Reglen tvende Fortyndingsgrader, nemlig 200 eller 300 Æquivalenter Vand for hvert Æquivalent af det opløste Stof. Naar der arbeides med Svovlsyre eller Natron i den første Fortyndingsgrad, have Vædskerne altsaa S sammensætningen $\ddot{S}\dot{H}^{200}$ og $N\dot{a}\dot{H}^{200}$, og et Æquivalent af disse to Vædsker veier henholdsvis 1840 og 1831; af saadanne Vædsker afveies $\frac{1}{4}$ Æquivalent 460 og 457,8 Gram, der da indeholder $\frac{1}{4}$ Æqv. af det vandfrie Stof og 450 Gr. Vand. I den anden Fortyndingsgrad have Vædskerne S sammensætningen $\ddot{S}\dot{H}^{300}$ og $N\dot{a}\dot{H}^{300}$, og Æquivalentet veier da 2740 og 2731 Gram; $\frac{1}{6}$ Æquivalent veier henholdsvis 456,7 og 455,2 og indeholder $\frac{1}{6}$ Æqv. af det opløste Stof og 450 Gr. Vand.

Undersøgelsen og Tilberedningen af Opløsningerne skeer udelukkende efter Vægtmetoden. Der anvendes til den chemiske Undersøgelse af Vædskerne saa store Quantiteter, at Resultatet kan fastsættes med en Unøjagtighed af mindst 1 Promille. Alle Stoffer anvendes saavidt muligt i chemisk reen Tilstand.

Fremgangsmaaden ved Forsøget. De Vædsker, som skulle anvendes, bringes til en Varmegrad, der er saa nær som muligt lig den omgivende Lufts Varmegrad; dernæst afveies en passende Mængde af den ene Vædske i Karret *B*, en tilsvarende Mængde af den anden Vædske i Karret *A*. De enkelte Dele af Calorimetret bringes paa deres Plads, den elektromagnetiske Maskine sættes i Virksomhed, og Blandingsapparatet *kme* holdes i stadig Bevægelse indtil Forsøgets Slutning. Efter 2 Minutters Forløb aflæses Varmegraden paa de tvende Thermometre; dernæst løftes Ventilen *g*; Vædsken løber fra *A* ned i *B* og blandes med Vædsken i denne; et Minut efter at Blandingen er foregaaet, aflæses atter Thermometret i Beholderen *B*, og Aflæsningen skeer da fremdeles fra Minut til Minut, i Reglen i 6 Minutter, saafremt nogen Forandring kan iagttages.

Beregning af Forsøgene. Ved Beregning af Forsøg, som ere anstillede med saa fortyndede Vædsker, som de her anvendte, behøver man ikke at kjende Vædskerne Varmefylde. Det viser sig nemlig, at den Varmemængde, som udfordres til at opvarme en saadan fortyndet Opløsning, er saa nær lig den Varmemængde, som vilde være fornøden til en ligesaa stærk Opvarming af den i Vædsken tilstedeværende Vandmængde, at de Feil, der kunne fremkomme ved at sætte disse to Størrelser ligestore, ligge indenfor Iagttagelsesfeilenes Grændse. Ved Beregningen tages derfor kun Hensyn til den tilstedeværende Vandmængde. Cylinderen *B* veier 111,8 Gr., Pladen *e* tilligemed den Deel af Stangen *d*, som kommer i Vædsken, veier 17,5 Gr., tilsammen altsaa 129,3 Gr., som multipliceret med Kobberets Varmefylde 0,095 giver et Æquivalent af 12,28 Gr. Vand; hertil kommer for Thermometret 13,6 Gr. Qviksølv lig 0,39 Gr. Vand og for Glas osv. 0,30 Gr., i Alt

| | |
|---------------------|------------|
| Calorimeter | 12,28 Gr., |
| Thermometer | 0,69 — |
| | 12,97 Gr. |

For Sølvcalorimetret udgjør derimod Størrelsen kun 9,7 Gr. Cylindrens calorimetrisk Æquivalent sættes derfor henholdsvis til 13 og 9,7 Gr. Vand.

Betegnes ved:

a Vandmængden i Opløsningen i Beholderen A ,
 b — — — — — B ,
 t_a Varmegraden af Opløsningen i A ,
 t_b — — — — — B ,
 t_c — — — — — de blandede Opløsninger,
 r Forsøgets Resultat,

da faaes for Kobbercalorimetret

$$r = (a + b + 13) t_c - a t_a - (b + 13) t_b$$

$$r = a (t_c - t_a) + (b + 13) (t_c - t_b).$$

Naar Varmegraden af Blandingen t_c afviger stærkt fra den omgivende Lufts Varmegrad, kan den ikke ligefrem iagttages, men findes da ved Beregning af de Observationer, som fra Minut til Minut anstilles. Erfaringen har nu viist, at den Varmegrad, som Thermometret angiver det første Minut efter Sammenblandingen af Vædskerne, ikke bør medtages i Beregningen, da de enkelte Dele af Calorimetret endnu ikke have sat sig i Ligevægt.

Ved Beregning af Varmegraden t_c benyttes derfor kun iagttagelserne fra det 2det til det 6te Minut. Kaldes de succesivt aflæste Varmegrader $t_1 t_2 t_3 \dots t_n$, da findes Middeltemperaturforandringen for et Minut, udtrykt ved

$$\alpha = \frac{t_2 - t_n}{n - 2}.$$

Man har da

$$t_c = t_2 + 2\alpha$$

$$t_c = t_3 + 3\alpha$$

$$\vdots$$

$$t_c = t_n + n\alpha,$$

hvoraf

$$(n - 1) t_c = \sum_{m=2}^n t_m + \frac{(n - 1)(n + 2)}{2} \alpha,$$

eller

$$t_c = \frac{1}{n - 1} \sum_{m=2}^n t_m + \frac{(n + 2)}{2(n - 2)} (t_2 - t_n).$$

Naar der som anført observeres hvert Minut fra det 2det til det 6te, er $n = 6$, og t_c bliver da Middeltallet af de 5 Observationer forøget med Forskjellen imellem den første og den sidste af disse Observationer ($t_2 - t_n$), idet da Faktoren $\frac{n + 2}{2(n - 2)}$ for $n = 6$ bliver 1. Beregningen er altsaa i dette Tilfælde let at udføre.

I de fleste Forsøg er Vandmængden ligestor i begge Beholdere, nemlig lig 450 Gr.; man har de $a = b = 450$ Gr., og Formlen reduceres til

$$r = \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) 900 \text{ Gr.} + (t_c - t_b) 13 \text{ Gr.}$$

Resultaternes Nøjagtighed afhænger foruden af tilfældige Aarsager væsenligt af to Forhold:

- 1, den nøjagtige Sammensætning af de anvendte Vædsker,
- 2, Nøjagtigheden, med hvilken Varmegraderne kunne aflæses.

Ved Tilberedningen af Opløsningerne er der anvendt al Omhyggelighed for at undgaa enhver større Afvigelse end 1 Promille, hvilket allerede i mange Tilfælde frembyder betydelig Vanskelighed. At forsøge paa at føre Nøjagtigheden videre, vilde ikke føre til nogen større Sikkerhed i Angivelserne, saameget mere som den største Deel af Æquivalenttallene endnu ikke ere bestemte med en Nøjagtighed af 1 Promille. For alle mindre Talstørrelser ere de derved opstaaende Afvigelser forsvindende og i ethvert Tilfælde langt indenfor Grændserne af de Feil, som skyldes den anden Aarsag, Varmegradens unøjagtige Bestemmelse. Ved store Tal f. Ex. Neutralisationsvarmen, der for Natron og Svovlsyre udgjør 15689°, bliver Usikkerheden derimod kjendelig, nemlig $\pm 15^\circ$; men da der til disse store Tals Bestemmelse saavidt muligt er anvendt Dele af den samme Natronopløsning, ville Differensen imellem de forskjellige Syrers Neutralisationsvarme derved blive betydeligt nærmere Sandheden.

Som ovenfor anført kunne Thermometrene aflæses med Sikkerhed i Hundrededele af Grader. En Iagttagelsesfeil af 0°,005 ved hvert af de tre Thermometres Iagttagelse, hvorved Feilene forstørre hinanden, vilde frembringe en Afvigelse af $\pm 9^\circ$ fra den sande Værdi. Et saadant Tilfælde vil imidlertid sjældent indtræde, og saasnart en af Feilene falder til en anden Side, formindskes Resultatets Feil til det Halve eller $\pm 4^\circ,5$.

Dette stemmer ogsaa meget godt med de virkelige Forhold. Der er i afvigte Aar anstillet 88 Grupper af Forsøg; imellem Resultaterne af de enkelte Forsøg i hver Gruppe finde følgende Afvigelser Sted:

Der viser sig nemlig en Differens af

| 0° i 11 Grupper af Forsøg | | |
|---------------------------|------|-------|
| 1 | - 13 | — - — |
| 2 | - 11 | — - — |
| 3 | - 13 | — - — |
| 4 | - 6 | — - — |
| 5 | - 7 | — - — |
| 6 | - 7 | — - — |
| 7 | - 5 | — - — |
| 8 | - 5 | — - — |
| 9 | - 3 | — - — |
| 10 | - 3 | — - — |
| 14 | - 1 | — - — |
| 17 | - 2 | — - — |
| 19 | - 1 | — - — |
| 88. | | |

I een Gruppe har Differensen imellem Forsøgene været 19° , hvilket svarer til Differensen imellem $+9^{\circ}$ og -9° . I 48 af de anførte Grupper har Afbigelsen været imellem 0° og 3° , medens Middelforskjellen for samtlige Grupper bliver $4^{\circ},3$. Der er saaledes Grund til at antage, at Resultaterne ikke afvige mere end $\pm 4^{\circ}$ fra den sande Værdi; kun i 10 af de 88 Tilfælde har Differensen været 8° eller derover. Da der i Forsøgene i Reglen anvendes $\frac{1}{4}$ eller $\frac{1}{6}$ Æquivalent af de virkende Stoffer, vil en Feil af $\pm 4^{\circ}$ give en Feil af $\pm 16^{\circ}$ eller $\pm 24^{\circ}$ for Resultatet beregnet for et Æquivalent, hvilket vel maa betragtes som Grænsen for de Feil, med hvilke den største Deel af Resultaterne kunne være beheftede.

Forsøgenes Detail er angivet i schematisk Form, og der betegnes ved:

- a* Vandmængden i den øverste Beholder,
 - b* Vandmængden i den nederste Beholder,
 - T* Luftens Varmegrad,
 - t_a* Varmegraden i den øvre Beholder
 - t_b* Varmegraden i den nedre Beholder
- } forinden Blandingen,
- t₁ t₂ t₃* den iagttagne Varmegrad af de blandede Vædske 1, 2, 3 Minutter, efterat Blandingen er foregaaet,
 - t_c* de blandede Vædskers virkelige Varmegrad,
 - r* Resultat af Forsøget for den anvendte Mængde Stof,
 - s* hvor stor en Deel af et Æqv. der er anvendt.

Alle Thermometerangivelser ere efter Hundredeedeels Thermometret.

2. Indvirkning af Svovlsyre paa svovlsure Salte.

Den første Gruppe af Forsøg omfatter Indvirkningen af Svovlsyre paa svovlsure Salte. Den ene Beholder indeholdt det svovlsure Salt opløst i 200 Æquivalenter Vand, den anden en æquivalent Mængde Svovlsyre ligeledes opløst i 200 Æquivalenter Vand. Af Stofferne blev til hvert Forsøg anvendt $\frac{1}{4}$ Æquivalent, altsaa f. Ex. 17,77 Gr. vandfrit svovlsuurt Natron opløst i 450 Gr. Vand i den ene Beholder og en Vædske, svarende til 10 Gr. Svovlsyreanhydrid opløst i 450 Gr. Vand, i den anden Beholder; kun ved Nikkel- og Cobaltsaltene er der anvendt henholdsvis $\frac{1}{6}$ og $\frac{1}{7}$ Æquivalent. Detaillen af Forsøgene er følgende:

$(\ddot{R} \ddot{S} Aq, \ddot{S} \ddot{S} Aq)$

| Nr. | <i>R</i> | <i>T</i> | t_a | t_b | t_c | <i>r</i> | <i>s</i> | Middel pro Æqv. |
|-----|-----------|-------------------|--------|--------|--------|--------------------|----------|--------------------|
| 1 | <i>Na</i> | 18,5 ^c | 18,700 | 18,177 | 18,175 | — 257 ^c | 1/4 | — 935 ^c |
| | | | 18,583 | 17,900 | 17,982 | — 252 | | |
| 2 | <i>Na</i> | 16,7 | 16,910 | 16,323 | 16,355 | — 256 | 1/4 | — 935 ^c |
| | | | 17,8 | 17,975 | 17,638 | — 251 | | |
| 3 | <i>K</i> | 17,9 | 18,028 | 17,645 | 17,565 | — 253 | 1/4 | — 824 |
| | | | 16,2 | 16,275 | 16,357 | — 209 | | |
| 4 | <i>Am</i> | 16,2 | 16,168 | 16,323 | 16,025 | — 203 | 1/4 | — 824 |
| | | | 17,2 | 17,325 | 17,326 | — 175 | | |
| 5 | <i>Mg</i> | 17,2 | 17,305 | 17,300 | 17,107 | — 178 | 1/4 | — 706 |
| | | | 17,4 | 17,627 | 17,777 | — 135 | | |
| 6 | <i>Mn</i> | 17,4 | 17,650 | 17,985 | 17,555 | — 134 | 1/4 | — 538 |
| | | | 17,4 | 17,832 | 17,550 | — 115 | | |
| 7 | <i>Fe</i> | 17,7 | 17,710 | 17,310 | 17,383 | — 113 | 1/4 | — 452 |
| | | | 19,5 | 19,912 | 19,760 | — 110 | | |
| 8 | <i>Zn</i> | 19,5 | 19,812 | 19,362 | 19,445 | — 114 | 1/4 | — 448 |
| | | | 17,0 | 17,325 | 17,433 | — 109 | | |
| 9 | <i>Co</i> | 17,0 | 17,513 | 17,183 | 17,224 | — 111 | 1/4 | — 440 |
| | | | 19,5 | 19,560 | 18,713 | — 57 | | |
| 10 | <i>Ni</i> | 19,6 | 19,780 | 18,423 | 19,025 | — 61 | 1/7 | — 413 |
| | | | 19,7 | 19,680 | 19,558 | — 65 | | |
| 11 | <i>Cu</i> | 19,7 | 19,576 | 19,890 | 19,662 | — 67 | 1/6 | — 396 |
| | | | 18,2 | 17,500 | 18,010 | — 88 | | |
| | | 18,4 | 17,485 | 17,922 | 17,617 | — 81 | 1/4 | — 358 |

Beregningen af Forsøgene 1, 3, 4, 5, 6, 8, 9, 10 og 11 skeer efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b),$$

for Forsøg 2 efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b) + 12$$

og for Forsøg 7 efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a - t_b}{2} \right) + 9,7 (t_c - t_b) + 12.$$

Resultaterne af denne Række Forsøg er altsaa følgende:

| | | | |
|-----------|--|-----------|--|
| <i>R</i> | $(\ddot{R} \ddot{S} Aq, \ddot{S} \ddot{S} Aq)$ | <i>R</i> | $(\ddot{R} \ddot{S} Aq, \ddot{S} \ddot{S} Aq)$ |
| <i>Na</i> | — 935 ^c | <i>Fe</i> | — 448 ^c |
| <i>K</i> | — 824 | <i>Zn</i> | — 440 |
| <i>Am</i> | — 706 | <i>Co</i> | — 413 |
| <i>Mg</i> | — 538 | <i>Ni</i> | — 396 |
| <i>Mn</i> | — 452 | <i>Cu</i> | — 338 |

Det fremgaaer af ovenstaaende Forsøg, at der ved Indvirkning af Svovlsyre paa de svovlsure Salte af Natrium, Kalium, Ammonium, Magnium, Mangan, Jern, Zink, Kobalt, Nikkel og Kobber indtræder en meget kjendelig Varmeabsorption.

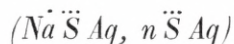
Varmeabsorptionen aftager jevnt for de forskjellige Salte i den angivne Orden, nemlig fra -935° til -338° . Den Orden, i hvilke Metallerne her stille sig, svarer meget nær til den Rækkefølge, i hvilken de vilde blive opstillede, naar man gik ud fra deres større eller mindre basiske Charakter.

Det fortjener at fremhæves, at med det stigende Æquivalent aftager normalt Varmeabsorptionen i hver af de tvende Rækker af Salte; den er større for Natron- end for Kalisaltet, medens den i den anden Række er størst for Magniumsaltet og mindst for Kobbersaltet.

Varmeabsorptionen er kun en ringe Størrelse i Sammenligning med den Varmemængde, som udvikles ved Neutralisation af Baserne med Svovlsyre; denne er f. Ex. for Natronet, ifølge mine Undersøgelser 15689° , altsaa omtrent 16 Gange saa stor som Varmeabsorptionen ved Indvirkning af 1 Æqv. svovlsuurt Natron paa 1 Æqv. Svovlsyre.

3. Indvirkning af Svovlsyre paa svovlsuurt Natron.

For at komme til yderligere Kjendskab om den ved Svovlsyrens Indvirkning paa de svovlsure Salte fremtrædende Varmeabsorption, blev Forholdet nærmere undersøgt ved det svovlsure Natron, idet dette blev paavirket af meget vexlende Mængder Svovlsyre, nemlig fra $\frac{1}{4}$ til 4 Æquivalenter. Forsøgenes Detail er følgende:



| Nr. | n | a | b | T | t_a | t_b | t_c | r | s | Middel pro Æqv. |
|-----|---------------|--|--|---|---|---|---|---|--|--------------------|
| | | $\overset{\circ}{S}$ | $Na\overset{\circ}{S}$ | | | | | | | |
| 12 | $\frac{1}{4}$ | 500 | 600 | $\left\{ \begin{array}{l} 17,0^{\circ} \\ 17,0 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 17,237^{\circ} \\ 17,062 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 16,760^{\circ} \\ 16,580 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 16,764^{\circ} \\ 16,585 \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} - 132^c \\ - 132 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{3}$ | — 396 ^c |
| 13 | $\frac{1}{2}$ | 500 | 600 | $\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 18,1 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,318 \\ 17,940 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,317 \\ 18,060 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,089 \\ 17,787 \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} - 209 \\ - 212 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{3}$ | — 631 |
| 14 | 2 | 500 | 600 | $\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 18,3 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,585 \\ 18,567 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,762 \\ 18,637 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,487 \\ 18,400 \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} - 198 \\ - 194 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{6}$ | — 1176 |
| 15 | 4 | $\left\{ \begin{array}{l} Na\overset{\circ}{S} \\ 500 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} \overset{\circ}{S} \\ 600 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 18,2 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,348 \\ 18,305 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,401 \\ 18,350 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,130 \\ 18,080 \end{array} \right.$ | $\left. \begin{array}{l} - 223 \\ - 224 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{6}$ | — 1541 |

Beregningen skeer for Forsøgene 12 og 15 efter Formel

$$r = 300(t_c - t_a) + 613(t_c - t_b) + 8,$$

og for Forsøgene 13 og 14 efter Formel

$$r = 300(t_c - t_a) + 613(t_c - t_b).$$

Resultatet er altsaa, at der ved Indvirkning af n Æpvivalenter Svovlsyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Natron indtræder følgende Varmeabsorptioner:

| n | $(N\ddot{a}\ddot{S}Ag, n\ddot{S}Ag)$ |
|-------------------------|--------------------------------------|
| $\frac{1}{4}$ | — 396 ^c |
| $\frac{1}{2}$ | — 631 |
| 1 | — 935 |
| 2 | — 1176 |
| 4 | — 1341 |

Varmeabsorptionen, som indtræder ved Indvirkning af Svovlsyre paa svovlsuurt Natron (begge Stoffer i fortyndede Opløsninger) er altsaa ikke nogen constant Størrelse, men stiger med den tilsatte Svovlsyres Mængde.

Varmeabsorptionen stiger i et langt ringere Forhold end Svovlsyrens Mængde, og den graphiske Construction af disse Størrelser viser en hyperbolsk Curve, hvis ene Gren er parallel med X Axen.

Tilnærmelsesviis kan Varmetoningen udtrykkes ved Formlen

$$(N\ddot{a}\ddot{S}Ag, a\ddot{S}Ag) = -\frac{n}{n+0,8} 1650^c.$$

Man finder nemlig:

| n | Formel | Forsøg |
|-------------------------|------------------------------|--------------------|
| $\frac{1}{4}$ | — 393 ^c | — 396 ^c |
| $\frac{1}{2}$ | — 635 | — 632 |
| 1 | — 917 | — 935 |
| 2 | — 1178 | — 1176 |
| 4 | — 1375 | — 1341 |

Formlen udtrykker altsaa Forsøgenes Resultater med tilstrækkelig Nøjagtighed til at man ved Hjælp af den kan beregne Resultaterne for mellemliggende Værdier af a .

4. Indvirkning af Chlorbrintesyre paa svovlsure Salte.

Forsøgene ere anstillede paa lignende Maade som de tidligere, idet i Reglen Opløsninger, svarende til S sammensætningen $\dot{R}\ddot{S} + 200\dot{H}$ og $HCl + 200\dot{H}$ bleve blandede, og Varmetoningen bestemt. Ved Indvirkningen indtraadte, som Forsøgene vise, en stærk Absorption af Varme. Betegnelserne ere de samme som ovenfor. Enhver af Beholderne A og B indeholde $\frac{1}{4}$ Æqv. af det respective Stof og 450 Gr. Vand.

$(\dot{R}\ddot{S} Aq, HCl Aq)$

| Nr. | R | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. |
|-----|----|------|--------|--------|--------|-------|-------|---------------------|
| 16 | Na | 17,0 | 17,318 | 16,537 | 16,462 | — 420 | } 1/4 | — 1682 ^c |
| | | 17,0 | 16,783 | 16,507 | 16,675 | — 421 | | |
| 17 | K | 16,9 | 17,105 | 17,328 | 16,778 | — 400 | } 1/4 | — 1594 |
| | | 16,8 | 16,805 | 16,940 | 16,438 | — 397 | | |
| 18 | Am | 17,6 | 17,722 | 17,248 | 16,078 | — 568 | } 1/4 | — 1480 |
| | | 17,5 | 17,425 | 17,712 | 17,162 | — 572 | | |
| 19 | Mg | 16,5 | 16,470 | 16,360 | 16,063 | — 521 | } 1/4 | — 1296 |
| | | 16,4 | 16,740 | 16,252 | 16,132 | — 527 | | |
| 20 | Mn | 17,5 | 17,600 | 17,112 | 17,005 | — 517 | } 1/4 | — 1264 |
| | | 17,5 | 17,543 | 16,873 | 16,858 | — 515 | | |
| 21 | Fe | 17,4 | 17,580 | 16,990 | 16,940 | — 511 | } 1/4 | — 1246 |
| | | 17,4 | 17,642 | 16,850 | 16,900 | — 512 | | |
| 22 | Zn | 17,4 | 17,755 | 17,526 | 17,302 | — 508 | } 1/4 | — 1232 |
| | | 17,0 | 17,600 | 17,455 | 17,188 | — 508 | | |
| 23 | Co | 18,2 | 18,476 | 18,260 | 18,175 | — 175 | } 1/7 | — 1218 |
| | | 18,3 | 18,400 | 18,195 | 18,107 | — 173 | | |
| 24 | Ni | 17,4 | 17,352 | 16,895 | 16,903 | — 199 | } 1/6 | — 1191 |
| | | 17,4 | 16,965 | 16,790 | 16,660 | — 198 | | |
| 25 | Cu | 16,5 | 16,502 | 16,752 | 16,315 | — 286 | } 1/4 | — 1146 |
| | | 16,5 | 16,555 | 16,450 | 16,187 | — 287 | | |

Beregningen af Forsøgene Nr. 16—25 skeer efter Formel

$$r = 900 \left(t_r - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b).$$

Resultaterne af disse Forsøg er altsaa følgende:

| R | $(\dot{R}\ddot{S} Aq, HCl Aq)$ |
|--------------|--------------------------------|
| Na | — 1682 ^c |
| K | — 1594 |
| Am | — 1480 |
| Mg | — 1296 |
| Mn | — 1264 |
| Fe | — 1246 |
| Zn | — 1232 |
| Co | — 1218 |
| Ni | — 1191 |
| Cu | — 1146 |

Ligesom ved Indvirkning af Svovlsyre paa de svovlsure Salte finder ogsaa en Varmeabsorption Sted ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa disse Salte; Varmeabsorptionen er i dette Tilfælde imidlertid betydeligt større end i det førstnævnte.

Varmeabsorptionen aftager for Metallerne fra Natrium til Kobber i samme Orden som ved Svovlsyrens Indvirkning paa de samme Salte, og der finder en næsten constant Differens Sted imellem de tvende Resultater for samme Metal, som det vil sees af nedenstaaende Sammenstilling.

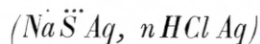
| <i>R</i> | $(\dot{R}\ddot{S} Aq, HCl Aq)$ | $(\dot{R}\ddot{S} Aq, \ddot{S} Aq)$ | Differens |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------------------|--------------------|
| <i>Na</i> | — 1682 ^e | — 955 ^e | — 747 ^e |
| <i>K</i> | — 1594 | — 824 | — 770 |
| <i>Am</i> | — 1480 | — 706 | — 774 |
| <i>Mg</i> | — 1296 | — 558 | — 758 |
| <i>Mn</i> | — 1264 | — 452 | — 812 |
| <i>Fe</i> | — 1246 | — 448 | — 798 |
| <i>Zn</i> | — 1232 | — 440 | — 792 |
| <i>Co</i> | — 1218 | — 413 | — 805 |
| <i>Ni</i> | — 1191 | — 396 | — 795 |
| <i>Cu</i> | — 1146 | — 338 | — 808 |

Uagtet Differensen er meget nær ligestor for de forskjellige Metaller, er det dog et Spørgsmaal, om denne virkelig kan betragtes som constant; jeg skal senere nærmere gaee ind paa Betydningen af denne Differens.

5. Indvirkning af Chlorbrintesyre paa svovlsuurt Natron.

Ligesom jeg har undersøgt Svovlsyrens Indvirkning paa det svovlsure Natron for vxlende Mængder Svovlsyre, har jeg ogsaa undersøgt Virkningen imellem dette Salt og Chlorbrintesyre for vxlende Mængder af denne Syre.

Forsøgenes Detail er følgende:



| Nr. | <i>n</i> | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>T</i> | <i>t_a</i> | <i>t_b</i> | <i>t_c</i> | <i>r</i> | <i>s</i> | pro Æqv. |
|-----|----------|----------------------|----------------------|----------|----------------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------|---------------------|
| 26 | 1/2 | HCl 300 | Na \ddot{S} 600 | 16,3 | 16,690 | 16,970 | 16,410 | — 419 ^e | 1/3 | — 1247 ^e |
| | | | | 16,4 | 16,655 | 15,880 | 15,675 | — 412 | | |
| 27 | 2 | Na \ddot{S} 300 | HCl 600 | 16,5 | 17,240 | 16,608 | 16,460 | — 317 | 1/6 | — 1878 |
| | | | | 16,7 | 17,025 | 16,630 | 16,412 | — 309 | | |
| 28 | 4 | 300 | 600 | 18,5 | 18,840 | 18,400 | 18,360 | — 160 | 1/12 | — 1896 |
| | | | | 18,5 | 18,750 | 18,280 | 18,255 | — 156 | | |

Beregning af Forsøgene skeer efter Formel

$$r = 300 (t_c - t_a) + 613 (t_c - t_b) + 8^{\circ}.$$

Resultatet af Forsøgene, hvortil hører Værdien for $n = 1$ efter Forsøget Nr. 16, er altsaa

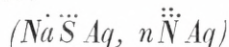
| n | $(\overset{\cdot\cdot}{N}\overset{\cdot\cdot}{a}\overset{\cdot\cdot}{S}, nHCl Aq)$ |
|-------------------------|--|
| $\frac{1}{2}$ | — 1247 ^c |
| 1 | — 1682 |
| 2 | — 1878 |
| 4 | — 1896 |

Ligesom ved Svovlsyrens Indvirkning paa det svovlsure Natron stiger Varmeudviklingen ogsaa her med Syremængden, men i langt ringere Forhold end denne, og nærmer sig et Maximum, der, som vi senere skulle see, er 1949^c.

6. Indvirkning af Salpetersyre paa svovlsuurt Natron.

Salpetersyrens Indvirkning paa det svovlsure Natron har jeg undersøgt paa lignende Maade som Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens. Forsøgene strække sig fra $\frac{1}{8}$ — 3 Æquivalenter Salpetersyre mod hvert Æquivalent svovlsuurt Natron.

Forsøgenes Detail er følgende:



| Nr. | n | a | b | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. | |
|-----|---------------|--|---|-----|-------|--------|--------|--------|--------------------|----------|----------------------------------|
| 29 | $\frac{1}{8}$ | 450 ^{gr.} | $\overset{\cdot\cdot}{N}\overset{\cdot\cdot}{a}\overset{\cdot\cdot}{S}$ 450 ^{gr.} | } | 17,3 | 17,110 | 17,250 | 17,045 | — 112 ^c | } | $\frac{1}{4}$ — 452 ^c |
| | | | | | 19,8 | 20,240 | 20,060 | 20,000 | — 115 | | |
| | | | | | 19,6 | 20,060 | 19,912 | 19,850 | — 112 | | |
| 50 | $\frac{1}{4}$ | 450 | 450 | } | 17,5 | 18,140 | 17,500 | 17,585 | — 200 | } | $\frac{1}{4}$ — 808 |
| | | | | | 17,5 | 18,053 | 17,400 | 17,585 | — 204 | | |
| 51 | $\frac{1}{2}$ | 450 | 450 | } | 17,6 | 18,500 | 17,620 | 17,685 | — 324 | } | $\frac{1}{3}$ — 1292 |
| | | | | | 17,6 | 18,385 | 17,510 | 17,575 | — 322 | | |
| 52 | 1 | 450 | 450 | } | 18,0 | 18,590 | 17,760 | 17,680 | — 433 | } | $\frac{1}{4}$ — 1752 |
| | | | | | 18,0 | 18,610 | 17,755 | 17,687 | — 443 | | |
| 53 | 2 | 450 | 450 | } | 18,5 | 19,118 | 18,610 | 18,288 | — 510 | } | $\frac{1}{4}$ — 2026 |
| | | | | | 18,3 | 18,900 | 18,050 | 17,905 | — 503 | | |
| 54 | 3 | $\overset{\cdot\cdot}{N}\overset{\cdot\cdot}{a}\overset{\cdot\cdot}{S}$ 360 | $\overset{\cdot\cdot}{N}$ 540 | } | 17,3 | 17,705 | 17,375 | 17,045 | — 410 | } | $\frac{1}{5}$ — 2050 |
| | | | | | 17,3 | 17,485 | 17,352 | 16,945 | — 409 | | |
| | | | | | 17,3 | 17,510 | 17,663 | 17,145 | — 408 | | |
| | | | | | 17,2 | 17,500 | 17,530 | 17,055 | — 413 | | |

Beregningen af Forsøgene Nr. 29—33 skeer efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b) + 12^{\circ},$$

for Forsøget Nr. 34 derimod

$$r = 360 (t_c - t_a) + 553 (t_c - t_b) + 10^{\circ}.$$

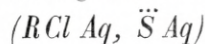
Resultaterne er altsaa følgende:

| n | $(Na\ddot{S} Aq, n\ddot{N} Aq)$ |
|-------------------------|---------------------------------|
| $\frac{1}{8}$ | — 452° |
| $\frac{1}{4}$ | — 808 |
| $\frac{1}{2}$ | — 1292 |
| 1 | — 1752 |
| 2 | — 2026 |
| 3 | — 2050 |

Ogsaa i dette Tilfælde finder en Varmeabsorption Sted, der tiltager med Syremængden og nærmer sig et Maximum, som ligger ved -2072° . Betydningen af dette skal jeg senere paavise.

7. Indvirkning af Svovlsyre paa Chloriderne.

Som Modsætning til ovenstaaende Undersøgelse over Chlorbrintesyrens Indvirkning paa de svovlsure Salte har jeg anstillet en lignende Række Undersøgelser over Svovlsyrens Indvirkning paa de samme Metaller Chlorforbindelser. Ligesom ovenfor ere Forsøgene anstillede ved at blande Vædsker, af hvilke den ene havde Sammensætningen $RCl + 200\dot{H}$, den anden $\ddot{S} + 200\dot{H}$, idet der i hvert Forsøg blev anvendt $\frac{1}{4}$ Æquivalent af hvert af Stofferne, altsaa opløst i 450 Gr. Vand. Forsøgenes Detail er følgende:



| Nr. | R | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. | |
|-----|----|---|-------|--------|--------|--------|-----|-----------------|------|
| 35 | Na | { | 18,6 | 19,100 | 18,963 | 19,100 | 64 | } $\frac{1}{4}$ | 244c |
| | | | 18,6 | 19,135 | 18,862 | 19,060 | 58 | | |
| 36 | K | { | 18,0 | 18,085 | 17,930 | 18,090 | 77 | } $\frac{1}{4}$ | 310 |
| | | | 18,0 | 18,048 | 18,013 | 18,116 | 78 | | |
| 37 | Am | { | 16,0 | 16,840 | 16,428 | 16,716 | 78 | } $\frac{1}{4}$ | 324 |
| | | | 15,9 | 16,860 | 15,600 | 16,313 | 84 | | |
| 38 | Mg | { | 17,8 | 18,019 | 18,162 | 18,222 | 118 | } $\frac{1}{4}$ | 465 |
| | | | 17,8 | 18,250 | 18,140 | 18,312 | 119 | | |
| | | | 18,0 | 18,362 | 18,180 | 18,380 | 112 | | |
| | | | 18,0 | 18,365 | 18,150 | 18,370 | 116 | | |
| 39 | Mn | { | 18,4 | 18,622 | 18,405 | 18,645 | 155 | } $\frac{1}{4}$ | 528 |
| | | | 18,4 | 18,725 | 18,185 | 18,583 | 131 | | |
| 40 | Fe | { | 19,6 | 19,370 | 19,648 | 19,649 | 158 | } $\frac{1}{4}$ | 548 |
| | | | 19,6 | 19,575 | 19,715 | 19,782 | 156 | | |
| 41 | Zn | { | 17,8 | 18,520 | 18,620 | 18,710 | 159 | } $\frac{1}{4}$ | 562 |
| | | | 17,8 | 18,152 | 18,400 | 18,420 | 142 | | |
| 42 | Co | { | 18,2 | 18,580 | 18,822 | 18,848 | 144 | } $\frac{1}{4}$ | 576 |
| | | | 18,2 | 18,623 | 18,685 | 18,800 | 144 | | |
| 45 | Ni | { | 16,5 | 16,700 | 17,112 | 17,052 | 142 | } $\frac{1}{4}$ | 566 |
| | | | 16,5 | 16,745 | 17,120 | 17,075 | 141 | | |
| 44 | Cu | { | 18,2 | 18,400 | 18,068 | 18,390 | 155 | } $\frac{1}{4}$ | 626 |
| | | | 18,2 | 18,352 | 18,030 | 18,350 | 158 | | |

I alle Forsøg er $a = b = 450$ Gr.; Forsøgene Nr. 35—37 beregnes efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b)$$

og Forsøgene Nr. 38—44 efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 10 (t_c - t_b) + 12^{\circ}.$$

Resultaterne af disse Forsøg er altsaa:

| <i>R</i> | (<i>R Cl Aq</i> , $\ddot{S} Aq$) |
|---------------------|------------------------------------|
| <i>Na</i> | 244 ^c |
| <i>K</i> | 310 |
| <i>Am</i> | 324 |
| <i>Mg</i> | 465 |
| <i>Mn</i> | 528 |
| <i>Fe</i> | 548 |
| <i>Zn</i> | 562 |
| <i>Co</i> | 576 |
| <i>Ni</i> | 566 |
| <i>Cu</i> | 626 |

Indvirkningen af Svovlsyre paa Opløsninger af Chlormetaller ledsages altsaa af en Varmeudvikling, som i det Hele taget kun er ringe, men stiger, eftersom man rykker frem i Rækken fra Natrium til Kobber, imellem hvilke de øvrige Metaller følge omtrent paa samme Maade som i de tidligere Rækker.

Vi have altsaa ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa de svovlsure Salte netop de omvendte Phænomener af dem, som indtræde ved Indvirkning af Svovlsyre paa de opløste Chlorforbindelser, nemlig hist en Varmeabsorption, der aftager fra Natrium til Kobber, her derimod en Varmeudvikling, der stiger fra Natrium til Kobber.

Differensen imellem disse tvende Varmetoningeringer har en særlig Interesse; thi det lader sig bevise, og jeg skal nedenfor give Beviset, at

$$(R Cl Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{R} \ddot{S} Aq, Cl H Aq) = (\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{R} Aq, H Cl Aq)$$

det vil sige, at *Differensen imellem Varmetoningeringen ved Indvirkning af 1 Æqv. Svovlsyre paa en æquivalent Mængde Chlormetal og ved Indvirkning af 1 Æqv. Chlorbrintesyre paa en æquivalent Mængde af det til Chlormetallet svarende svovlsure Salt, netop er lig Differensen imellem Neutralisationsvarmen for Basen med Svovlsyre og Chlorbrintesyre.*

Sættes

$$A = (R Cl Aq, \ddot{S} Aq)$$

$$B = (\dot{R} \ddot{S} Aq, H Cl Aq)$$

saa erholdes af ovenstaaende Forsøg

| <i>R</i> | <i>A</i> | <i>B</i> | <i>A-B</i> |
|-------------------|------------------|---------------------|-------------------|
| <i>Na</i> . . . | 244 ^c | — 1682 ^c | 1926 ^c |
| <i>K</i> | 510 | — 1594 | 1904 |
| <i>Am</i> . . . | 524 | — 1480 | 1804 |
| <i>Mg</i> | 465 | — 1296 | 1761 |
| <i>Mn</i> . . . | 528 | — 1264 | 1792 |
| <i>Fe</i> | 548 | — 1246 | 1794 |
| <i>Zn</i> | 562 | — 1232 | 1794 |
| <i>Co</i> | 576 | — 1218 | 1794 |
| <i>Ni</i> | 566 | — 1191 | 1757 |
| <i>Cu</i> | 626 | — 1146 | 1772 |

Rubrikken *A-B* giver altsaa Differensen i Neutralisationsvarmen for den samme Base med Svovlsyre og Chlorbrintesyre; man seer tydeligt, at denne Størrelse er meget nær ligestor for de 8 sidstnævnte Metaller, men noget større for Kalium og Natrium.

8. Indvirkning af forskjellige Syrer paa svovlsuurt Natron.

Jeg har ovenfor viist, at der ved Indvirkning af Chlorbrintesyre og Salpetersyre paa svovlsuurt Natron indtræder en Varmeabsorption, og en saadan finder ogsaa Sted ved andre Syrers Indvirkning paa svovlsuurt Natron, naar de i fortyndede Opløsninger blandes med ligeledes fortyndede Opløsninger af svovlsuurt Natron. Aarsagen til dette Phænomen skal senere blive forklaret. Forsøgene ere anstillede med Phosphorsyre, Oxalsyre, Citronsyre, Viinsyre, Eddikesyre og Borsyre og ville senere blive fortsatte med andre Syrer. I hvert Forsøg er der anvendt $\frac{1}{6}$ Æquivalent svovlsuurt Natron og en æquivalent Mængde Syre, altsaa $\frac{1}{6}$ Molecul Eddikesyre, $\frac{1}{12}$ Molecul Oxalsyre o. s. v. I Forsøget med Orthophosphorsyre er der dog anvendt 1 Molecul af Grunde, som senere skulle udvikles. Opløsningernes Fortyndingsgrad var 300 Æquivalenter Vand mod hvert Æquivalent Salt eller Syre.

Forsøgenes Detail er følgende:

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

| Nr. | Q | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. | |
|-----|--|---|-------|--------|--------|--------|--------------------|-----------------|--------------------|
| 45 | $\frac{1}{2} \text{C}^4 \text{O}^6$ | { | 21,5 | 21,765 | 21,350 | 21,380 | — 159 ^c | { $\frac{1}{6}$ | — 945 ^c |
| | Oxalsyre. | | 21,5 | 21,725 | 21,245 | 21,310 | — 156 | | |
| 46 | PO^5 | { | 21,0 | 21,800 | 20,845 | 21,175 | — 128 | { $\frac{1}{6}$ | — 750 |
| | Orthophosphorsyre. | | 21,0 | 21,725 | 20,845 | 21,145 | — 122 | | |
| 47 | $\frac{1}{2} \text{C}^4 \text{H}^8 \text{O}^{10}$ | { | 21,4 | 22,170 | 20,828 | 21,420 | — 65 | { $\frac{1}{6}$ | — 375 |
| | Viinsyre. | | 21,4 | 22,110 | 21,810 | 21,890 | — 62 | | |
| 48 | $\frac{1}{3} \text{C}^{12} \text{H}^5 \text{O}^{11}$ | { | 20,3 | 20,455 | 19,970 | 20,150 | — 54 | { $\frac{1}{6}$ | — 324 |
| | Citronsyre. | | 20,3 | 20,440 | 19,995 | 20,155 | — 54 | | |
| 49 | $\text{C}^4 \text{H}^3 \text{O}^3$ | { | 20,2 | 21,310 | 20,000 | 20,615 | — 28 | { $\frac{1}{6}$ | — 150 |
| | Eddikesyre. | | 20,2 | 20,910 | 19,953 | 20,400 | — 22 | | |
| 50 | BO^3 | { | 20,2 | 20,390 | 19,935 | 20,150 | — 8 | { $\frac{1}{6}$ | — 33 |
| | Borsyre. | | 20,2 | 20,160 | 19,940 | 20,045 | — 5 | | |

I alle Forsøgene har Vandmængden været 450 Gr. i hver Beholder, altsaa er $a = b = 450$, og Beregningen af Forsøgene skeer efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b)$$

Sammenstilles disse Resultater med de ovenfor meddelte, der angaae Indvirkninger af Svovlsyre, Salpetersyre og Chlorbrintesyre paa svovlsuurt Natron, erholdes følgende Række:

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

| | |
|---|---------------------|
| Salpetersyre NO^5 | — 1752 ^c |
| Chlorbrintesyre HCl | — 1682 |
| Svovlsyre SO^3 | — 935 |
| Oxalsyre $\frac{1}{2} \text{C}^4 \text{O}^6$ | — 944 |
| Orthophosphorsyre PO^5 | — 750 |
| Viinsyre $\frac{1}{2} \text{C}^8 \text{H}^4 \text{O}^{10}$ | — 375 |
| Citronsyre $\frac{1}{3} \text{C}^{12} \text{H}^5 \text{O}^{11}$ | — 324 |
| Eddikesyre $\text{C}^4 \text{H}^3 \text{O}^3$ | — 150 |
| Borsyre BO^3 | — 33 |

Varmeabsorptionen ved Indvirkning af forskjellige Syrer paa svovlsuurt Natron er altsaa høist uligestor og bliver for de svage Syrer, saasom Borsyre, en næsten umærkelig Størrelse.

9. Indvirkning af Svovlsyre paa forskjellige Syrers Natronsalte.

Som Modsætning til den foregaaende Gruppe af Forsøg, som indeholder Forsøgene over Indvirkning af forskjellige Syrer paa det svovlsure Natron, skal jeg anføre en Række Forsøg af omvendt Natur, nemlig over Indvirkning af Svovlsyre paa de samme Syrers Natronsalte. Til denne Gruppe henhører af de tidligere omtalte Forsøg de, som angaae Indvirkningen af Salpetersyre og Chlorbrintesyre paa svovlsuurt Natron. I alle Forsøgene er der anvendt 1 Æquivalent Syre mod hvert Æquivalent svovlsuurt Natron, med Undtagelse af Forsøgene med Phosphorsyre, der ere anstillede med $\frac{1}{2}$ og 1 Molecul Orthophosphorsyre (altsaa henholdsvis $\frac{3}{2}$ og 3 Æquivalent). Vandmængden har i hver Beholder været 450 Gram.

Forsøgenes Detail er følgende:

($\overset{\circ}{N}a Q Aq, \overset{\circ}{S} Aq$)

| Nr. | Q | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. |
|-----|-----------------------------------|--------|--------|--------|--------|------------------|------------------|-------------------|
| 51 | $C^4 H^3 O^3$ | } 20,0 | 20,410 | 20,010 | 20,610 | 378 ^c | } $\frac{1}{6}$ | 2268 ^c |
| | Eddikesyre. | | 20,1 | 20,255 | 19,845 | 20,450 | | |
| 52 | BO^3 | } 20,2 | 21,055 | 20,882 | 21,925 | 885 | } $\frac{1}{6}$ | 5268 |
| | Børsyre. | | 20,2 | 20,920 | 20,448 | 21,630 | | |
| 53 | NO^5 | } 16,9 | 17,105 | 17,047 | 17,150 | 79 | } $\frac{1}{4}$ | 288 |
| | Salpetersyre. | | 16,9 | 17,125 | 17,040 | 17,140 | | |
| 54 | $\frac{1}{2} (C^8 H^4 O^{10})$ | } 19,7 | 19,800 | 19,827 | 20,225 | 387 | } $\frac{1}{6}$ | 2340 |
| | Viinsyre. | | 19,7 | 19,210 | 19,173 | 19,610 | | |
| 55 | $\frac{1}{2} (C^4 O^6)$ | } 19,8 | 20,285 | 20,030 | 20,228 | 78 | } $\frac{1}{6}$ | 486 |
| | Oxalsyre. | | 19,7 | 20,270 | 19,560 | 19,990 | | |
| 56 | $\frac{1}{3} (C^{12} H^5 O^{11})$ | } 20,0 | 19,295 | 19,848 | 20,000 | 400 | } $\frac{1}{6}$ | 2406 |
| | Citronsyre. | | 20,0 | 19,238 | 19,615 | 19,858 | | |
| 57 | $\frac{1}{2} (HO, PO^5)$ | } 19,7 | 19,080 | 19,840 | 19,610 | 132 | } $\frac{1}{12}$ | 1554 |
| | Orthophosphorsyre. | | 20,0 | 19,095 | 19,835 | 19,610 | | |
| 58 | $2HO, PO^5$ | } 19,6 | 19,025 | 19,548 | 19,300 | 10 | } $\frac{1}{12}$ | 96 |
| | Orthophosphorsyre. | | 19,6 | 19,085 | 19,495 | 19,300 | | |

Beregningen skeer for Forsøgene Nr. 51—56 efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 10 (t_c - t_b) + 12^c,$$

for Forsøgene Nr. 57—58 efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b).$$

Ved at optage de tidligere Forsøg med Salpetersyre og Chlorbrintesyre erholdes altsaa følgende Række:

| Q | $(N\acute{a}Q\ Aq, \ddot{S}Aq)$ |
|---|---------------------------------|
| Orthophosphorsyre $PO^5, 2HO$ | 96° |
| Chlorbrintesyre HCl | 244 |
| Salpetersyre NO^5 | 288 |
| Oxalsyre $\frac{1}{2}(C^4O^6)$ | 486 |
| Orthophosphorsyre $\frac{1}{2}(PO^5, HO)$ | 1554 |
| Eddikesyre $C^4H^3O^3$ | 2268 |
| Viinsyre $\frac{1}{2}(C^8H^4O^{10})$ | 2340 |
| Citronsyre $\frac{1}{3}(C^{12}H^5O^{11})$ | 2406 |
| Borsyre BO^3 | 5268 |

Syrerne ordne sig i denne Række ikke paa samme Maade, som i den foregaaende; men vi skulle senere see, i hvilken Forbindelse disse to Rækker staae til hinanden.

De hidtil anførte Forsøg angaae chemiske Processer, som tidligere saa godt som aldeles ikke have været undersøgte ad den calorimetrisk Vei. Aarsagen er vel især den, at det her dreier sig om saa smaa Størrelser, at man hidtil enten har overseet dem eller ikke har havt tilstrækkeligt følsomme Apparater til deres nærmere Bestemmelse. Dette er saameget mere rimeligt, som mange af de ældre calorimetrisk Forsøg over chemisk Processer ere i høi Grad unøjagtige, saa at Feilen ofte beløber sig til mere end selve disse Størrelser.

For at kunne eftervise Betydningen af de vundne Resultater behøves endnu en Række calorimetrisk Bestemmelser over Neutralisationsvarmen, det vil sige Varmendviklingen ved Neutralisation af Syrer og Baser. Saadanne Bestemmelser have vel ofte været udførte, men en stor Deel af dem lider af en saa væsentlig Unøjagtighed, at ethvert Resultat, som man vil drage ved en Combination af dem med de ovenstaaende Forsøg, vil blive aldeles illusorisk.

Jeg har derfor været nødsaget til at foretage disse Bestemmelser paany for at give dem samme Nøjagtighed som de ovenstaaende Forsøg. For den Opgave, som jeg har stillet mig med det foreliggende Arbeide, kan jeg foreløbigt indskrænke mig til at bestemme Neutralisationsvarmen for Natron med de forskjellige Syrer.

Jeg har dog maattet føre Undersøgelserne i et videre Omfang, end hidtil er skeet, idet man hidtil som oftest har ladet sig nøie med at bestemme Varmendviklingen ved Indvirkningen af æquivalente Mængder Syrer og Baser, medens det for Spørgsmaalets fuldstændige Undersøgelse er nødvendigt ogsaa at kjende Virkningens Størrelse, naar der er Overskud af det ene eller det andet Stof tilstede.

Neutralisationsforsøgene omfattede tre eenbaseriske Syrer, Salpetersyre, Chlorbrintesyre og Eddikesyre, tre tobaseriske Syrer, Svovlsyre, Oxalsyre og Viinsyre, to trebaseriske Syrer, Citronsyre og Phosphorsyre, og en Syre af tvivlsom Basicitet, nemlig Borsyren.

10. Indvirkning af Svovlsyre paa Natron.

Neutralisationsforsøgene med Svovlsyre og Natron blev anstillede med lignende fortyndede Opløsninger som de, jeg har anvendt i de foregaaende Forsøg. Vædskernes Sammensætning var nøiagtig $NaO + 200\dot{H}$ og $SO^3 + 200\dot{H}$. Styrken af Natronopløsningen var ikke bestemt ved Titring, saaledes som andre Experimentatorer have valgt, og hvorved ikke uvæsentlige Feil kunne indløbe, men ved Neutralisation af en afveiet Mængde af Opløsningen med Svovlsyre og derpaa følgende Inddampning og Glødning. Vægten af det dannede svovlsure Natron udgjorde omtrent 3 Gram og gav Resultater, der ikke differerede $\frac{1}{2}$ Promille. Ligesom i de tidligere Forsøg blev Mængden af Opløsningerne, der skulde benyttes til hvert Forsøg, afveiet i selve Calorimetrets Beholder paa en Vægtskaal, der angav Vægten med en Nøiagtighed af 0,04 Promille, saa at der fra denne Side ikke kunde indløbe nogen Feil.

Da der ved disse Forsøg finder en stærk Stigning af Varmegraden Sted, blev det nødvendigt at observere de blandede Vædskers Varmegrad igjennem 6 Minuter, hvilke Observationer nedenfor ere betegnede $t_1, t_2 \dots t_6$. Af disse beregnes da t_c med Formel

$$t_c = \frac{t_2 + t_3 + t_4 + t_5 + t_6}{5} + t_1 - t_6$$

saaledes som ovenfor Pag. 6 (116) nærmere er udviklet.

Detailen af Forsøgene er nu følgende:

($\dot{N}a Aq, \ddot{S} Aq$)

| Nr. | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. |
|-----|------|--------|--------|--------|------|-----------------|----------|
| 59 | 18,3 | 18,545 | 18,468 | 22,801 | 5921 | } $\frac{1}{4}$ | 15689c |
| 60 | 18,2 | 18,465 | 18,403 | 22,726 | 5919 | | |
| 61 | 18,2 | 18,357 | 18,380 | 22,670 | 5927 | | |

| ad | Nr. 59 | Nr. 60 | Nr. 61 |
|-------|--------|--------|--------|
| t_1 | 22,790 | 22,713 | 22,655 |
| t_2 | 22,773 | 22,697 | 22,642 |
| t_3 | 22,755 | 22,682 | 22,627 |
| t_4 | 22,740 | 22,670 | 22,613 |
| t_5 | 22,725 | 22,655 | 22,600 |
| t_6 | 22,713 | 22,640 | 22,585 |

Beregningen af Forsøgene skeer efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b)$$

efterat t_c er bestemt paa den angivne Maade. Observationen t_1 kommer saaledes ikke til at have Indflydelse paa Resultatet; det har nemlig viist sig nødvendigt at lade forløbe nogen Tid efter Maximumtemperaturens Indtrædelse, forinden de for Beregningen bestemte Observationer tages, da man i modsat Tilfælde ikke kan være sikker paa, at alle Dele af Calorimetret have antaget en normal Tilstand.

Forsøgenes indbyrdes Overensstemmelse er meget stor; thi den største Afvigelse udgjør kun 8° eller 2 Promille. En væsentlig Indflydelse paa den store Nøjagtighed, med hvilken de store Tal kunne bestemmes, hidrører fra, at Temperaturen t_c , der har størst Indflydelse paa Nøjagtigheden, er Resultatet af 5 Observationer og altsaa ikke kan afvige i nogen kjendelig Grad fra Sandheden.

Resultatet er altsaa

$$(N\ddot{a} Aq, \ddot{S} Aq) = 15689^{\circ}.$$

Det er ovenfor viist, at der ved Blanding af svovlsuurt Natron med Svovlsyre indtræder en Varmeabsorption; derimod fremtræder der ved Blanding af svovlsuurt Natron med Natronopløsning ingen kjendelig Virkning.

$$(N\ddot{a} \ddot{S} Aq, N\ddot{a} Aq)$$

| Nr. | a | b | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æq. |
|-----|-----|-----|-------|---------|---------|---------|-----|-----|---------|
| 62 | 450 | 450 | 20,7° | 19,853° | 19,360° | 19,600° | - 2 | 1/4 | - 8° |

Beregning skeer efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) - 13 (t_c - t_b)$$

heraf følger altsaa:

Varmeudviklingen ved Neutralisation af Natron med Svovlsyre er proportional med Syremængden, indtil denne naaer 1 Æquivalent, i hvilket Tilfælde Varmeudviklingen har sit Maximum. Stiger Syremængden udover 1 Æqv. Syre mod hvert Æqv. Natron, indtræder en Varmeabsorption, som stiger med Syremængden og først synes at naae et Maximum for et uendeligt stort Overskud af Syre.

11. Indvirkning af Chlorbrintesyre paa Natron.

Forsøgene ere anstillede ganske paa samme Maade som de foregaaende; i ethvert Forsøg anvendtes af hvert af de tvende Stoffer $\frac{1}{4}$ Æquivalent opløst i 450 Gram Vand. Detaillen af Forsøgene er følgende:

| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. | |
|-----|---------|-----|-------|--------|--------|--------|-------------------|-----------------|--------------------|
| 63 | } 450 | { | 18,1 | 18,610 | 18,222 | 22,169 | 3438 ^c | } $\frac{1}{4}$ | 13740 ^c |
| 64 | | | 18,0 | 18,500 | 18,150 | 22,070 | 3430 | | |
| 65 | | | 17,7 | 18,378 | 17,910 | 21,896 | 3438 | | |

| ad | Nr. 63 | Nr. 64 | Nr. 65 |
|-------|--------|--------|--------|
| t_1 | 22,153 | 22,054 | 21,885 |
| t_2 | 22,143 | 22,043 | 21,870 |
| t_3 | 22,128 | 22,028 | 21,858 |
| t_4 | 22,115 | 22,018 | 21,844 |
| t_5 | 22,103 | 22,005 | 21,831 |
| t_6 | 22,090 | 21,990 | 21,818 |

Beregningen skeer efter Formel

$$r = 902,2 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b).$$

At der i Formlen indtræder 902,2 istedetfor 900 hidrører fra, at der ved den chemiske Proces dannes $\frac{1}{4}$ Æqv. Vand, som tages med i Beregning overensstemmende med det Princip, der ligger til Grund for Beregningen. Temperaturen t_c bestemmes, som ovenfor angivet, af $t_2 t_3 \dots t_6$. Resultatet er altsaa

$$(Na\dot{A}q, HCl\dot{A}q) = 13740^c.$$

Dette Tal afviger meget stærkt fra det af Favre & Silbermann bestemte, der er 15128^c, og der maa i disse Experimentatores Forsøg være indløbet en meget betydelig Aarsag til Feil; thi Differensen udgjør 10 Procent.

Ved Indvirkning af Natron paa Chlornatrium foregaaer ingen mærkelig Varmetoning, og ved Indvirkning af af Chlorbrintesyre paa Chlornatrium indtræder en meget svag Absorption af Varme, saaledes som det fremgaaer af omstaaende Forsøg.

| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æq. |
|-----|---------|--------------|-------------------|--------|--------|-------------|---------|---------|
| 66 | 450 | 17,7 17,7 | (NaCl Aq, HCl Aq) | | | - 8c - 8 | } $1/4$ | - 52c |
| | | | 18,048 | 17,960 | 17,995 | | | |
| 67 | 450 | 16,5 16,5 | (NaCl Aq, Na Aq) | | | + 5 0 | } $1/4$ | + 10 |
| | | | 16,855 | 16,750 | 16,808 | | | |
| | | | 17,935 | 17,910 | 17,913 | | | |
| | | | 16,800 | 16,740 | 16,770 | | | |

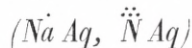
Beregningen skeer efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b).$$

Resultatet er altsaa ganske som for Svovlsyrens Neutralisation med Natron: *Varm udviklingen er proportional med Syremængden indtil 1 Æqv. mod hvert Æquivalent Natron; en yderligere Tilsætning frembringer en Varmeabsorption.*

12. Indvirkning af Salpetersyre paa Natron.

En lignende Forsøgsrække som de foregaaende er anstillet over Salpetersyrens Forhold til Natron. I hvert Forsøg indeholder hver af de tvende Vædsker $1/4$ Æquivalent Natron eller Salpetersyre opløst i 450 Gr. Vand; man har da $a = b = 450$ Gr. Beregningen af t_c skeer ligesom ovenfor af $t_2 t_3 \dots t_6$. Detailen er følgende:



| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æq. |
|-----|---------|------|--------|--------|--------|-------|---------|---------|
| 68 | 450 | 17,9 | 17,975 | 18,163 | 21,798 | 3405c | } $1/4$ | 15617c |
| 69 | | 17,7 | 17,916 | 18,150 | 21,765 | 1406 | | |
| 70 | | 17,5 | 17,855 | 18,007 | 21,660 | 3404 | | |

| ad | Nr. 68 | Nr. 69 | Nr. 70 |
|-------|--------|--------|--------|
| t_1 | 21,783 | 21,748 | 21,645 |
| t_2 | 21,773 | 21,740 | 21,635 |
| t_3 | 21,762 | 21,725 | 21,623 |
| t_4 | 21,750 | 21,712 | 21,613 |
| t_5 | 21,738 | 21,700 | 21,600 |
| t_6 | 21,725 | 21,688 | 21,587 |

Beregning skeer efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b).$$

Resultatet er

$$(N\dot{a} \ddot{A}q, \ddot{N} \ddot{A}q) = 13617^e.$$

$$(N\dot{a} \ddot{N} \ddot{A}q, \ddot{N} \ddot{A}q)$$

| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æq. |
|-----|---------|------|--------|--------|--------|-------------------|------------------|-------------------|
| 71 | 450 | 18,0 | 18,425 | 17,925 | 18,145 | - 12 ^e | } ^{1/4} | - 39 ^e |
| | | 18,0 | 18,370 | 17,855 | 18,080 | - 14 | | |
| | | 16,8 | 16,800 | 16,800 | 16,780 | - 6 | | |
| | | 16,8 | 16,645 | 16,692 | 16,650 | - 4 | | |

Beregning efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b) + 12^e.$$

Der indtræder altsaa ved Indvirkning af Salpetersyre paa salpetersuurt Natron en ringe Varmeabsorption, omtrent 3 Promille af Neutralisationsvarmen, medens den for Svovlsyrens Indvirkning paa det svovlsure Natron udgjorde omtrent 25 Gange saa meget.

$$(N\dot{a} \ddot{N} \ddot{A}q, N\dot{a} \ddot{A}q)$$

| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. |
|-----|---------|------|--------|--------|--------|------------------|------------------|----------|
| 72 | 450 | 18,5 | 18,525 | 18,540 | 18,530 | - 2 ^e | } ^{1/6} | 0 |
| | | 18,5 | 18,510 | 18,525 | 18,520 | + 2 | | |

Beregning efter Formel

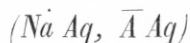
$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) - 13 (t_c + t_b).$$

Forholdet imellem Natron og Salpetersyre er altsaa i alle Maader ligt Forholdet imellem Natron og Chlorbrintesyre, selv Varmetoningens absolute Størrelse er meget nær den samme.

Det fortjener at bemærkes, at Favre & Silbermann's Bestemmelse af Salpetersyrens Neutralisationsvarme er 15283^e, altsaa 12 Procent for høi.

13. Indvirkning af Eddikesyre paa Natron.

Forsøgene ere anstillede paa samme Maade som de tidligere omtalte. Der er i hvert Forsøg anvendt $\frac{1}{4}$ Æquivalent Eddikesyre, og $\frac{1}{4}$ Æqv. Natron ved Neutralisationsforsøgene. Detalen er følgende:



| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æq. |
|-----|---------|------|--------|--------|--------|-------------------|-----------------|--------------------|
| 73 | 450 | 17,4 | 17,467 | 17,500 | 21,076 | 5281 ^c | } $\frac{1}{4}$ | 15155 ^c |
| 74 | | 17,2 | 17,217 | 17,277 | 20,860 | 5298 | | |
| 75 | | 17,1 | 16,962 | 17,100 | 20,632 | 5287 | | |

| ad | Nr. 73 | Nr. 74 | Nr. 75 |
|-------|--------|--------|--------|
| t_1 | 21,066 | 20,848 | 20,615 |
| t_2 | 21,055 | 20,838 | 20,608 |
| t_3 | 21,042 | 20,825 | 20,597 |
| t_4 | 21,030 | 20,815 | 20,587 |
| t_5 | 21,020 | 20,810 | 20,575 |
| t_6 | 21,010 | 20,795 | 20,562 |

Beregningen af t_c og r skeer som ved de tilsvarende Forsøg med Natron og Salpetersyre; Resultatet er altsaa

$$(N\dot{a} Aq, \bar{A} Aq) = 13155^c.$$

Forsøgene med Overskud af Natron eller Eddikesyre have givet følgende Resultat:

| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æq. |
|-----|---------|--------------------------------------|--------|--------|--------|------------------|-----------------|-------------------|
| 76 | 450 | $(N\dot{a} \bar{A} Aq, N\dot{a} Aq)$ | | | 18,405 | - 4 ^c | } $\frac{1}{6}$ | + 15 ^c |
| | | 18,2 | 18,570 | 18,255 | | | | |
| 77 | 450 | $(N\dot{a} \bar{A} Aq, \bar{A} Aq)$ | | | 18,430 | + 13 | } $\frac{1}{6}$ | + 78 |
| | | 18,4 | 18,120 | 18,705 | | | | |

Varmeudviklingen ved Neutralisation af Natron med Eddikesyre er altsaa proportional med Syremængden, indtil denne er 1 Æquivalent mod 1 Æqv. Base. Naar der til det normale Salt sættes et Overskud af Syre, synes en ringe Varmeudvikling at finde Sted, medens vi

for de foregaaende Syrer have iagttaget en Varmeabsorption. Varmeudviklingen er imidlertid meget ringe, nemlig for det andet Æquivalent Syre kun 6 Promille af Neutralisationsvarmen.

14. Indvirkning af Oxalsyre paa Natron.

Neutralisationsforsøgene med Oxalsyre ere i det Væsentlige foretagne paa samme Maade som de foregaaende og omfatte Indvirkningen af 1 Æquivalent Natron paa $\frac{1}{2}$, 1, 2 og 4 Æquivalenter Oxalsyre, henholdsvis altsaa $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{2}$, 1 og 2 Moleculer. Vandmængden er i alle Forsøgene den samme, nemlig 450 Gr. i hver Beholder.

Detailen er følgende:

| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. $\dot{N}a$ | | |
|-----|---------|-----|---|------------------|------------------|----------|-------------------|------------------------|----------------|-------------------|
| | | | $(\dot{N}a Aq, \frac{1}{4} C^4 O^6 Aq)$ | | | | | | | |
| 78 | 450 | } | $17,2^{\circ}$ | $17,725^{\circ}$ | $17,580^{\circ}$ | $18,955$ | 1191 ^c | } | $\frac{1}{6}$ | 7125 ^c |
| 79 | | | $17,2$ | $17,610$ | $17,490$ | $18,845$ | 1184 | | | |
| | | | $(\dot{N}a Aq, \frac{1}{2} C^4 O^6 Aq)$ | | | | | | | |
| 80 | 450 | } | $17,5^{\circ}$ | $17,730^{\circ}$ | $17,845^{\circ}$ | $20,370$ | 2558 | } | $\frac{1}{6}$ | 14159 |
| 81 | | | $17,0$ | $17,700$ | $17,780$ | $20,320$ | 2555 | | | |
| | | | $(\dot{N}a Aq, C^4 O^6 Aq)$ | | | | | | | |
| 82 | 450 | } | $18,5^{\circ}$ | $18,600^{\circ}$ | $18,880^{\circ}$ | $20,637$ | 1750 | } | $\frac{1}{8}$ | 15844 |
| 83 | | | $18,5$ | $18,545$ | $18,825$ | $20,583$ | 1751 | | | |
| | | | $(\dot{N}a Aq, 2 C^4 O^6 Aq)$ | | | | | | | |
| 84 | 450 | } | $18,7^{\circ}$ | $18,670^{\circ}$ | $19,340^{\circ}$ | $19,955$ | 865 | } | $\frac{1}{16}$ | 13808 |
| | | | $18,7$ | $18,660$ | $19,260$ | $19,910$ | 865 | | | |

| ad | Nr. 78 | Nr. 79 | Nr. 80 | Nr. 81 | Nr. 82 | Nr. 83 |
|-------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| t_1 | $18,950^{\circ}$ | $18,840^{\circ}$ | $20,360^{\circ}$ | $20,310^{\circ}$ | $20,628^{\circ}$ | $20,575^{\circ}$ |
| t_2 | 18,945 | 18,835 | 20,355 | 20,300 | 20,625 | 20,570 |
| t_3 | 18,940 | 18,830 | 20,350 | 20,290 | 20,620 | 20,560 |
| t_4 | 18,935 | 18,825 | 20,340 | 20,280 | 20,610 | 20,550 |
| t_5 | 18,230 | 18,820 | 20,330 | 20,270 | 20,605 | 20,545 |
| t_6 | 18,925 | 18,815 | 20,325 | 20,260 | 20,600 | 20,540 |

Beregningen af t_c skeer ligesom ovenfor. Selve Forsøgene beregnes efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b),$$

Resultaterne ere:

| n | ($N\dot{a} \dot{A}q$, $n C^4 O^6 \dot{A}q$) |
|-------------------------|--|
| $\frac{1}{4}$ | 7125 ^c |
| $\frac{1}{2}$ | 14139 |
| 1 | 13844 |
| 2 | 13808. |

Varmeudviklingen naaer altsaa sit Maximum, naar der mod hvert Æquivalent Natron er $\frac{1}{2}$ Molecul (1 Æquivalent) Oxalsyre tilstede og er da 14139^c; ved et Overskud af Syre aftager Varmeudviklingen, eller med andre Ord, der indtræder ligesom ved de andre Syrer en Varmeabsorption ved Tilsætning af Syren til dens normale Salt. Varmeudviklingen for en mindre Mængde Syre end $\frac{1}{2}$ Molecul er næsten proportional med Syremængden, idet den falder ganske lidt (omtrent 1 Promille) høiere ud end efter Proportionaliteten.

15. Indvirkning af Viinsyre paa Natron.

Viinsyren hører ligesom Oxalsyren til de tobasiske Syrer; dens Molecul, $C^8 H^6 O^{12}$, som vi ville betegne ved \bar{T} , mætter 2 Æquivalenter Natron. Forholdet imellem Natron og Viinsyre har jeg undersøgt ved at blande Natronopløsningen med $\frac{2}{3}$, 1 og 2 Gange den til sammes Neutralisation fornødne Mængde Viinsyre. Forsøgenes Detail er følgende:

| Nr. | a | b | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. | |
|-----|-----|-----|------------|---|--------|--------|--------|-------------------|----------|-------------------|
| 85 | 360 | 540 | $N\dot{a}$ | $(N\dot{a} \dot{A}q, \frac{1}{3} \bar{T} \dot{A}q)$ | | | 18,440 | 1718 ^c | } | 8615 ^c |
| | | | | 16,6 | 16,610 | 16,525 | | | | |
| 86 | 450 | 450 | $N\dot{a}$ | $(N\dot{a} \dot{A}q, \frac{1}{2} \bar{T} \dot{A}q)$ | | | 19,641 | 2109 | } | 12657 |
| | | | | 17,2 | 17,363 | 17,300 | | | | |
| 87 | | | | 17,2 | 17,370 | 17,125 | 19,560 | | | |
| 88 | 300 | 600 | \bar{T} | $(N\dot{a} \dot{A}q, \bar{T} \dot{A}q)$ | | | 18,845 | 1384 | } | 12442 |
| | | | | 17,2 | 17,140 | 17,420 | | | | |
| | | | | 17,2 | 17,145 | 17,245 | 18,725 | | | |

| ad | Nr. 86 | Nr. 87 |
|-------|---------------------|---------------------|
| t_1 | 19,630 ^o | 19,552 ^o |
| t_2 | 19,627 | 19,550 |
| t_3 | 19,622 | 19,545 |
| t_4 | 19,616 | 19,540 |
| t_5 | 19,610 | 19,535 |
| t_6 | 19,604 | 19,530 |

Beregning skeer efter Formel:

$$r = a(t_c - t_a) + b(t_c - t_b) + 13(t_c - t_b).$$

Resultatet er

| n | $(Na\ Aq, n\ \bar{T}Aq)$ | m | $(m\ Na\ Aq, \bar{T}Aq)$ |
|---------------|--------------------------|-----|--------------------------|
| $\frac{1}{3}$ | 8615 ^c | 1 | 12442 ^c |
| $\frac{1}{2}$ | 12657 | 2 | 25514 |
| 1 | 12442 | 3 | 25845 |

Forholdet er altsaa her ganske som ved Oxalsyren. Varmeudviklingen ved Indvirkning af Viinsyre paa Natron stiger næsten proportionalt med Viinsyrens Mængde, indtil denne har naaet 1 Æquivalent ($\frac{1}{2}$ Molecul) mod hvert Æquivalent Natron, og aftager dernæst ved forøget Syremængde. Naar der er Overskud af Natron, altsaa meer end 1 Æquivalent mod $\frac{1}{2}$ Molecul Syre, er Varmeudviklingen lidt større end ved den nøiagtige Neutralisation; for 3 Æquivalenter Natron mod 1 Molecul Syre er denne Forskjel 2 Procent. Der viser sig altsaa ikke heller ved Viinsyren noget fra de eenbasiske Syrer afvigende Forhold.

16. Indvirkning af Citronsyre paa Natron.

Citronsyren hører til de bestemt trebasiske Syrer, og Undersøgelsen af dens Neutralisationsforhold har derfor en særegen Interesse. Forsøgene ere anstillede ligesom de tidligere. Citronsyrens Molecul $C^{12}H^8O^{14}$, betegnes ved \bar{C} og er altsaa 3 Æquivalenter.

Forsøgenes Detail er følgende:

| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. |
|-----|---------|---|------------------|------------------|------------------|---------------------------|-----------------|-------------------|
| 89 | 450 | $(N\dot{a} Aq, \frac{1}{6} \bar{C} Aq)$ | | | 18,300 18,235 | 1165 ^c 1148 | } $\frac{1}{6}$ | 6959 ^c |
| | | 17,2 ^o 17,2 | 17,210 17,145 | 16,845 16,825 | | | | |
| 90 | 450 | $(N\dot{a} Aq, \frac{1}{3} \bar{C} Aq)$ | | | 19,313 19,387 | 2121 2124 | } $\frac{1}{6}$ | 12755 |
| 91 | | 17,0 17,0 | 17,330 17,350 | 16,660 16,780 | | | | |
| 92 | 450 | $(N\dot{a} Aq, \frac{1}{2} \bar{C} Aq)$ | | | 19,281 19,320 | 2085 2080 | } $\frac{1}{6}$ | 12489 |
| 93 | | 17,0 17,0 | 17,255 17,230 | 16,750 16,860 | | | | |
| 94 | 450 | $(N\dot{a} Aq, \bar{C} Aq)$ | | | 19,112 19,145 | 2072 2068 | } $\frac{1}{6}$ | 12420 |
| 95 | | 16,8 16,8 | 16,800 16,830 | 16,885 16,930 | | | | |

| ad | Nr. 90 | Nr. 91 | Nr. 92 | Nr. 93 | Nr. 94 | Nr. 95 |
|-------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| t_1 | 19,310 ^o | 19,375 ^o | 19,275 ^o | 19,310 ^o | 19,105 ^o | 19,140 ^o |
| t_2 | 19,300 | 19,375 | 19,270 | 19,305 | 19,100 | 19,135 |
| t_3 | 19,295 | 19,370 | 19,260 | 19,300 | 19,095 | 19,130 |
| t_4 | 19,290 | 19,360 | 19,255 | 19,290 | 19,085 | 19,125 |
| t_5 | 19,280 | 19,355 | 19,250 | 19,280 | 19,080 | 19,120 |
| t_6 | 19,275 | 19,350 | 19,245 | 19,275 | 19,075 | 19,115 |

Beregningen efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b).$$

Resultatet af ovenstaaende Forsøg er altsaa følgende:

| n | $(N\dot{a} Aq, n \bar{C} Aq)$ | m | $(m N\dot{a} Aq, \bar{C} Aq)$ |
|---------------|-------------------------------|-----|-------------------------------|
| $\frac{1}{6}$ | 6959 ^c | 1 | 12420 ^c |
| $\frac{1}{3}$ | 12755 | 2 | 24978 |
| $\frac{1}{2}$ | 12489 | 3 | 38205 |
| 1 | 12420 | 6 | 41634 |

Varmeudviklingen ved Neutralisation af Natron med Citronsyre naaer sit Maximum, naar der mod hvert Æquivalent Natron er $\frac{1}{3}$ Molecul (1 Æquivalent) Citronsyre tilstede. Ved en større Syremængde aftager Varmeudviklingen og ved en mindre Natronmængde er Varmeudviklingen lidt større end proportionalt med Natronmængden.

Forholdet er ved Citronsyre, som er en trebasisk Syre, ganske det samme som ved de tobasiske og eenbaiske Syrer: Varmeudviklingen stiger omtrent proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer 1 Æquivalent mod 1 Æquivalent Natron, og aftager dernæst ved forøget Syremængde.

17. Indvirkning af Orthophosphorsyre paa Natron.

Orthophosphorsyren er den meest karakteristiske af de uorganiske trebaiske Syrer, og en Sammenligning af dens thermiske Forhold med Citronsyrens har derfor en særegen Interesse. Forsøgene ere anstillede ligesom de tidligere, og Detailen er følgende:

| Nr. | $a = b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. |
|--|---------|------|--------|--------|--------|-------------------|------------------|--------------------|
| $(Na\overset{\circ}{A}q, \frac{1}{3}\overset{\circ}{P}Aq)$ | | | | | | | | |
| 96 | } 450 { | 18,5 | 19,265 | 18,755 | 21,076 | 1889 ^c | } $\frac{1}{6}$ | 11345 ^c |
| 97 | | 18,5 | 19,215 | 18,735 | 21,044 | 1892 | | |
| $(Na\overset{\circ}{A}q, \frac{1}{2}\overset{\circ}{P}Aq)$ | | | | | | | | |
| 98 | } 450 { | 18,5 | 18,690 | 18,712 | 21,172 | 2256 | } $\frac{1}{6}$ | 13539 |
| 99 | | 18,5 | 18,865 | 18,705 | 21,257 | 2257 | | |
| $(Na\overset{\circ}{A}q, \overset{\circ}{P}Aq)$ | | | | | | | | |
| 100 | } 450 { | 18,7 | 18,540 | 18,310 | 21,142 | 2472 | } $\frac{1}{6}$ | 14829 |
| 101 | | 18,7 | 18,570 | 18,350 | 21,176 | 2471 | | |
| $(Na\overset{\circ}{A}q, 2\overset{\circ}{P}Aq)$ | | | | | | | | |
| 102 | } 450 { | 18,8 | 18,485 | 18,580 | 19,865 | 1217 | } $\frac{1}{12}$ | 14658 |
| 103 | | 18,8 | 18,520 | 18,545 | 19,875 | 1226 | | |

| ad | Nr. 96 | Nr. 97 | Nr. 98 | Nr. 99 | Nr. 100 | Nr. 101 | Nr. 102 | Nr. 103 |
|-------|--------|--------|--------|--------|---------|---------|---------|---------|
| t_1 | 21,035 | 21,035 | 21,155 | 21,245 | 21,130 | 21,170 | 19,865 | 19,875 |
| t_2 | 21,060 | 21,030 | 21,155 | 21,240 | 21,125 | 21,165 | 19,865 | 19,875 |
| t_3 | 21,055 | 21,020 | 21,145 | 21,230 | 21,115 | 21,155 | 19,865 | 19,875 |
| t_4 | 21,045 | 21,015 | 21,135 | 21,220 | 21,105 | 21,150 | | |
| t_5 | 21,040 | 21,005 | 21,130 | 21,215 | 21,100 | 21,145 | | |
| t_6 | 21,030 | 21,000 | 21,120 | 21,205 | 21,090 | 21,140 | | |

| Nr. | $a=b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pr. Æq. | |
|-----|-------|-----|--|------------------------------|------------------------------|------------|-----|---------|-------|
| 104 | 450 | } | $(\overset{\circ}{N}\overset{\circ}{a}^3\overset{\circ}{P}\overset{\circ}{A}q, \overset{\circ}{N}\overset{\circ}{a}^3\overset{\circ}{A}q)$ | | | $19,610^c$ | 69 | } | 1251c |
| | | | $19,2^{\circ}$ $19,3$ | $19,655^{\circ}$ $19,470$ | $19,420^{\circ}$ $19,360$ | | | | |

Beregningen skeer efter samme Formel som Pag. 140, og Resultaterne ere altsaa:

| n | $(\overset{\circ}{N}\overset{\circ}{a} \overset{\circ}{A}q, n \overset{\circ}{P}\overset{\circ}{A}q)$ | m | $(m \overset{\circ}{N}\overset{\circ}{a} \overset{\circ}{A}q, \overset{\circ}{P}\overset{\circ}{A}q)$ |
|---------------|---|---------------|---|
| $\frac{1}{6}$ | 5880c | $\frac{1}{2}$ | 7329c |
| $\frac{1}{3}$ | 11345 | 1 | 14829 |
| $\frac{1}{2}$ | 13559 | 2 | 27078 |
| 1 | 14829 | 3 | 34029 |
| 2 | 14658 | 6 | 35280 |

Ved Neutralisation af Natron med Phosphorsyre stiger altsaa Varmeudviklingen, indtil Phosphorsyrens Mængde udgjør 1 Molecul for hvert Æquivalent Natron, men Varmeudviklingen er ikke proportional med Syremængden; der er altsaa en dobbelt Forskjel tilstede imellem Citronsyrens og Phosphorsyrens Forhold. Stiger Phosphorsyremængden udover 1 Molecul, aftager Varmeudviklingen ligesom ved de andre Syrer, naar disses Mængde udgjør over 1 Æquivalent.

18. Indvirkning af Borsyre paa Natron.

Borsyren henhører til de Syrer, hvis Charakteer endnu er meget ubestemt, og jeg har derfor omhyggeligt undersøgt dens Neutralisationsforhold ad den thermiske Vei. Alle-rede for 15 Aar siden har jeg undersøgt denne Syres Forhold og derved iagttaget Forhold, der afvige temmeligt stærkt fra de andre Syrer; men jeg har dog anseet det fornødent at gjentage Forsøgene med de fortrinlige Apparater, med hvilke jeg nu er forsynet. Alle Forsøg ere anstillede med Vædsker, hvis Sammensætning er $\overset{\circ}{N}\overset{\circ}{a} + 300 \overset{\circ}{H}$ og $\overset{\circ}{B} + 300 \overset{\circ}{H}$.

Detaljen af Forsøgene er følgende:

| Nr. | a | b | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. | |
|-----|---------|-----------|--|------------------------------|------------------------------|------------------------------|--------------|-----|---------------|-------|
| 105 | 225 gr. | 675 gr. } | $(\overset{\circ}{N}\overset{\circ}{a} \overset{\circ}{A}q, \frac{1}{3} \overset{\circ}{B} \overset{\circ}{A}q)$ | | | $19,455^{\circ}$ $19,260$ | 865c 857 | } | $\frac{1}{4}$ | 3440c |
| | | | $18,2^{\circ}$ $18,5$ | $18,140^{\circ}$ $18,218$ | $18,630^{\circ}$ $18,355$ | | | | | |
| 106 | 360 | 540 } | $(\overset{\circ}{N}\overset{\circ}{a} \overset{\circ}{A}q, \frac{2}{3} \overset{\circ}{B} \overset{\circ}{A}q)$ | | | $19,870^{\circ}$ $19,765$ | 1559 1569 | } | $\frac{1}{5}$ | 6820 |
| | | | $18,8^{\circ}$ $18,8$ | $18,350^{\circ}$ $18,350$ | $18,368^{\circ}$ $18,210$ | | | | | |

| Nr. | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>T</i> | <i>t_a</i> | <i>t_b</i> | <i>t_c</i> | <i>r</i> | <i>s</i> | pro Æqv. |
|-----|----------------------|--------------------|---|----------------------|----------------------|----------------------|---------------------------|----------|--------------------|
| | | | $(\dot{N}a\ Aq, \ddot{B}\ Aq)$ | | | | | | |
| 107 | 450 ^{gr.} | 450 ^{gr.} | 18,2 17,0 | 17,900 16,830 | 17,425 17,250 | 19,491 18,865 | 1672 ^c 1665 | } 1/6 | 10005 ^c |
| | $\dot{N}a$ | \ddot{B} | $(\dot{N}a\ Aq, \frac{4}{3}\ddot{B}\ Aq)$ | | | | | | |
| 108 | 386 | 514 | 17,8 17,8 | 18,000 17,885 | 18,245 18,063 | 19,750 19,605 | 1475 1470 | } 1/7 | 10307 |
| | | | $(\dot{N}a\ Aq, \frac{5}{3}\ddot{B}\ Aq)$ | | | | | | |
| 109 | 337,5 | 562,5 | 18,5 18,5 | 18,055 18,030 | 18,903 18,723 | 20,052 19,933 | 1555 1539 | } 1/8 | 10696 |
| | | | $(\dot{N}a\ Aq, 2\ddot{B}\ Aq)$ | | | | | | |
| 110 | 500 | 600 | 19,0 19,0 | 18,300 18,420 | 18,790 18,455 | 19,975 19,800 | 1229 1238 | } 1/9 | 11101 |
| | $\dot{N}a\ddot{B}^2$ | | $(\dot{N}a\ \ddot{B}^2\ Aq, 2\ddot{B}\ Aq)$ | | | | | | |
| 111 | 450 | 450 | 18,4 18,5 | 18,640 16,665 | 18,350 18,375 | 18,750 18,760 | 221 221 | } 1/8 | 1768 |
| | | | $(\dot{N}a\ \ddot{B}^2\ Aq, 4\ddot{B}\ Aq)$ | | | | | | |
| 112 | 500 | 600 | 18,5 | 18,580 | 18,355 | 18,655 | 206 | 1/12 | 2472 |

Beregningen skeer efter Formel

$$r = a(t_c - t_a) + b(t_c - t_b) + 13(t_c - t_b).$$

Borsyrens Neutralisationsforhold have ikke ad den thermiske Vei været undersøgte af Andre end af mig (Pogg. Ann. XCI); de Resultater, som jeg for 15 Aar siden har opnaaet med mindre fuldkomne Apparater, stemme ret godt med de ovennævnte, saaledes sôm det fremgaer af nedenstaaende Sammenligning.

| <i>m</i> | $(\dot{N}a\ Aq, m\ \ddot{B}\ Aq)$ | |
|----------|-----------------------------------|-------------------|
| | nye Forsøg. | ældre Fors. |
| 1/3 | 3440 ^c | 3632 ^c |
| 2/3 | 6820 | 7272 |
| 1 | 10005 | 10024 |
| 4/3 | 10307 | 10472 |
| 5/3 | 10696 | |
| 2 | 11101 | 11320 |
| 4 | 12869 | |
| 6 | 13573 | |

Af disse Forsøg fremgaaer, at Borsyren har sit Neutralisationspunkt for 1 Æquivalent Natron mod 1 Æquivalent Borsyre (\ddot{B}); thi Varmeudviklingen stiger omtrent proportionalt med Syremængden, indtil denne har naaet et Æquivalent. I saa Henseende forholder Borsyren sig overensstemmende med de ovenfor omtalte Syrer, ligegyldigt om de ere een-, to- eller trebasiske. Men ved Borsyrens Indvirkning paa Natron fremtræder ikke et saadant Maximum, som vi have iagttaget ved de andre Syrer for lige Æquivalenter Syre og Base (eller for Phosphorsyre for 1 Æqv. Base med 1 Molecul Syre). Ved Borsyren frembringer et Overskud af Syre udover 1 Æqv. en stigende Varmeudvikling, saa at det andet Æquivalent frembringer en Varmeudvikling, der er 11 Procent af den, som det første Æqv. Syre frembringer. Det tredje og fjerde Æqv. Syre frembringe tilsammen en Varmeudvikling, der udgjør 17,6 Procent af Neutralisationsvarmen. Dette er et aldeles enestaaende Forhold.

Discussion af de experimentale Resultater.

I. Neutralisationsforsøgene.

Neutralisationsforsøgene omfatte ialt 9 Syrer, nemlig:

- 3 eenbaiske Syrer: *Salpetersyre*, *Chlorbrintesyre* og *Eddikesyre*,
- 3 tobaiske Syrer: *Svovlsyre*, *Oxalsyre* og *Viinsyre*,
- 2 trebaiske Syrer: *Phosphorsyre* og *Citronsyre* og
- 1 Syre af tvivlsom Basicitet, *Borsyre*.

Resultatet af Forsøgene, i hvilke vekslede Mængder Syre have været bragte i Berøring med Natron, har nu været det, at Varmeudviklingen stiger

- 1) for de *eenbaiske* Syrer næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer 1 Molecul Syrehydrat (eet Æquivalent) mod hvert Molecul Natronhydrat, *Na H O*,
- 2) for de *tobaiske* Syrer næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer $\frac{1}{2}$ Molecul Syrehydrat (eet Æquivalent) for hvert Molecul Natronhydrat, og
- 3) for den *trebaiske* Citronsyre næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer $\frac{1}{3}$ Molecul Syrehydrat (eet Æquivalent) for hvert Molecul Natronhydrat.

Stiger Syremængden udover det angivne Forhold, da indtræder en Formindskelse i Varmeudviklingen; kun for Eddikesyren viser sig en ringe Forøgelse i Varmeudviklingen, men denne udgjør for det andet Molecul Eddikesyrehydrat kun 6 Promille af Neutralisationsvarmen.

Der viser sig altsaa ingen kjendelig Forskjel imellem de tre Syregrupperes Forhold; Neutralisationen indtræder, naar der forholdsviis virker 1, 2 eller 3 Moleculer Natronhydrat paa 1 Molecul Syre.

Er der en mindre Mængde Base tilstede end den angivne, da er Varmeudviklingen ganske lidt større end den, der kunde afledes af Basens Mængde, altsaa ganske lidt større end det Halve af Neutralisationsvarmen, naar der er det Halve af den til Neutralisation fornødne Natronmængde tilstede.

Afvigelsen er for

| | | |
|---------------------------|-------|-------------------------------------|
| Salpetersyre | 0,000 | } Gange Neutralisations- varmen. |
| Chlorbrintesyre | 0,000 | |
| Eddikesyre | 0,001 | |
| Svovlsyre | 0,000 | |
| Oxalsyre | 0,004 | |
| Viinsyre | 0,014 | |
| Citronsyre | 0,045 | |

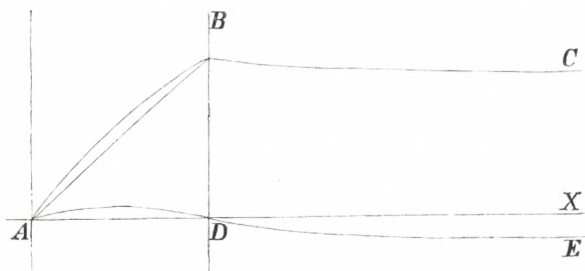
Naar *Syremængden stiger udover den til Basens Neutralisation fornødne Mængde, finder en Varmeabsorption Sted*; denne er af meget forskjellig Størrelse og udgjør for et Æquivalent Syrehydrat, som bringes til det normale Salt, for

| | | |
|---------------------------|-------|-------------------------------------|
| Salpetersyre | 0,003 | } Gange Neutralisations- varmen. |
| Chlorbrintesyre | 0,002 | |
| Eddikesyre | 0,006 | |
| Svovlsyre | 0,060 | |
| Oxalsyre | 0,021 | |
| Viinsyre | 0,017 | |
| Citronsyre | 0,018 | |

Den er altsaa i det Hele taget meget ringe, kun Svovlsyren gjør en Undtagelse, idet Varmeabsorptionen for det andet Æquivalent Syre stiger til 6 Procent af Neutralisationsvarmen. Som allerede bemærket, viser Eddikesyren en Undtagelse, idet der ved det andet Molecul Syre indtræder en meget ringe Varmeudvikling (6 Promille).

Denne Varmeabsorption med stigende Syremængde synes at tiltage med denne, men i aftagende Grad, og nærme sig et bestemt Maximum, saaledes som det er nærmere paaviist for Svovlsyrens Vedkommende.

Varmeudviklingen, som indtræder ved Syrernes Indvirkning paa Natron i vandig Opløsning, synes altsaa at hidrøre fra tvende Aarsager, af hvilke den ene frembringer ved stigende Syremængde en Varmeudvikling, som er proportional med Syrens Mængde, indtil denne naaer den for Neutralisationen nødvendige Mængde, medens den anden først forøger og senere, naar Neutralisationspunktet er overskredet, formindsker Varmeudviklingen.



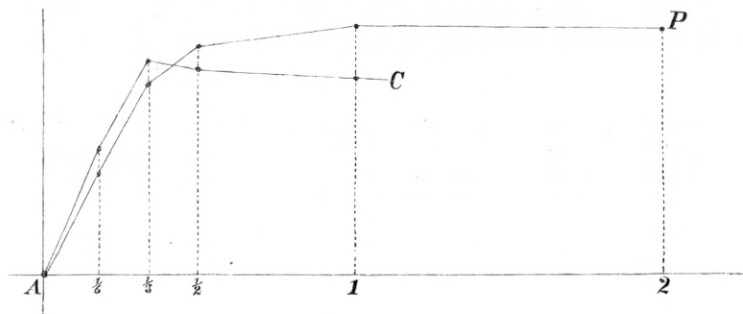
Afsættes Syreæquivalenternes Antal som Abscisser og Varmeudviklingen som Ordinater, da kunne de tvende Virkninger udtrykkes, den første ved den rette Linie AB , den anden ved den hyperbolske Curve ADE , der skjærer Axen for en Værdi AD , som svarer

til den for Neutralisationen fornødne Syremængde; Varmeudviklingen ved Indvirkning af Syre og Base vil da være udtrykt ved den brudte Curve ABC ; den fremtræder altsaa ikke som nogen enkelt Function, men som sammensat af en Virkning af Massen, der udtrykkes ved Curven ADE , og en Virkning af den kemiske Omsætning, der ophører pludseligt ved Neutralisationens Indtræden, betegnet ved den rette Linie AB .

Ortho-Phosphorsyren afviger stærkt fra de andre Syrer ved sit thermiske Neutralisationspunkt. Orthophosphorsyren er en trebasisk Syre ligesom Citronsyren; men medens denne forholder sig analog med de een- og tobasiske Syrer derved, at Maximum af Varmeudvikling fremtræder, naar der mod hvert Æquivalent Natronhydrat er $\frac{1}{3}$ Molecul (1 Æqv.) Citronsyrehydrat, indtræder Maximum for Phosphorsyren først, naar der er 1 Molecul (3 Æquivalenter) Phosphorsyrehydrat mod hvert Molecul Natronhydrat, altsaa naar det dannede Salt faaer Sammensætning NaH_2PO_4 . Først naar Syremængden overstiger 1 Molecul Phosphorsyrehydrat for hvert Molecul Natronhydrat, indtræder den for Dannelsen af de sure Salte iagttagne Varmeabsorption. En Sammenstilling af Talstørrelserne viser dette Forhold tydeligt. Varmeudviklingen ved Indvirkning af n Moleculer Citronsyrehydrat og Phosphorsyrehydrat paa 1 Molecul Natronhydrat er følgende:

| n | $H_3Ct_6H_5O_7$ | H_3PO_4 |
|---------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{1}{6}$ | 6939 ^c | 5880 ^c |
| $\frac{1}{3}$ | 12735 | 11343 |
| $\frac{1}{2}$ | 12489 | 13539 |
| 1 | 12420 | 14829 |
| 2 | » | 14658 |

Fremstilles disse Tal graphisk, idet Syremoleculerne afsættes som Abscisser, Varmetoning, der indtræder ved Indvirkning paa 1 Molecul Natronhydrat ($NaOH$), som Ordinator, da erholdes hosstaaende Billede af Forholdet, idet Linien AC antyder Citronsyrens- og Linien AP Phosphorsyrens Forhold.



Borsyren forholder sig forsaavidt lig de øvrige Syrer, at Varmeudviklingen ved dens Neutralisation med Natron stiger næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer 1 Molecul Syrehydrat (HBO_2) for hvert Æquivalent Natronhydrat; men istedetfor dernæst at aftage, *stiger* den jevnt ved stigende Syremængde omtrent proportionalt med denne, og Forøgelsen i Varmeudviklingen udgjør for det andet Molecul Borsyre ikke mindre end 11 Procent af Neutralisationsvarmen. Dette er et aldeles enestaaende Phænomen, som antyder, at Borsyrens Forhold til Baserne maa være et andet end de andre Syrers.

Sure og basiske Salte. De vundne Resultater synes ikke at tyde paa Existensen af sure og basiske Salte i den fortyndede vandige Opløsning; thi der findes i Varmetoningerne ikke Noget, som antyder dette Forhold. Varmeudviklingen ved Indvirkning af et Overskud af Natron paa et normalt Natronsalt og Varmeabsorptionen ved Indvirkning af et Overskud af Syre paa et normalt Salt ere saa smaa Størrelser (i Reglen kun nogle faa Promille af Neutralisationsvarmen), at man ikke kan tilskrive Dannelsen af basiske og sure Salte denne eiendommelige Varmetoning, der snarere synes at være en Virkning af Massen. Ved Svovlsyren, hvor denne Varmebinding ved Overskud af Syre er størst, stiger den jevnt med Syremængden, men udgjør for det sure svovlsure Salt ($HNa \cdot SO_4$) dog kun 6 Procent, for Blandingen $H^3Na \cdot 2SO_4$ kun 8 Procent af Neutralisationsvarmen. Borsyren forholder sig i denne Henseende omtrent som de andre Syrer, og kun *Orthophosphorsyren* gjør en Undtagelse; for denne Syre stiger Varmeudviklingen endnu efter det normale Salts Dannelselse ved yderligere Tilsætning af Phosphorsyre, indtil Vædsken faaer Sammensætningen $H^2Na \cdot PO_4$, ialt med 30 Procent af Neutralisationsvarmen for det normale Salts Dannelselse.

Med denne Modification for Phosphorsyrens Vedkommende synes Varmeabsorptionen ved Indvirkning af et Overskud af Syren paa dens normale Salte at være et Phænomen af stor Almindelighed. Jeg har efterviist det for de forskjellige Syrer (med Undtagelse af Borsyre og Eddikesyre) ved deres Indvirkning paa de respective Natronsalte og specielt undersøgt Varmeabsorptionens Gang ved Svovlsyrens Indvirkning paa det svovlsure Natron, ligesom jeg ogsaa for Svovlsyrens Vedkommende har viist Varmeabsorptionen ved dennes Indvirkning paa et større Antal svovlsure Salte.

Den sidste Række Undersøgelser viser, at Varmeabsorptionen er høist uligestor for de forskjellige Baser, størst for Natron og mindst for Kobberilte, nemlig omtrent kun $\frac{1}{3}$ af den, som finder Sted ved Svovlsyrens Indvirkning paa det svovlsure Natron.

2. Decompositionsforsøgene.

Jeg har ovenfor angivet nogle Forsøgsrækker, af hvilke det fremgaaer:

- 1) at der ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa Opløsninger af normale svovlsure Salte skeer en *Varmeabsorption*, hvis Størrelse er forskjellig og aftager fra Natronsaltet til Kobbersaltet;

- 2) at der ved Indvirkning af Svovlsyre paa Opløsninger af forskellige Chlorforbindelser finder en *Varmeudvikling* Sted, der stiger fra Natronsaltet til Kobbersaltet;
- 3) at der ved Indvirkning af forskellige Syrer paa Opløsninger af svovlsuurt Natron finder en *Varmeabsorption* Sted, der er høist forskjellig efter Syrens Natur, og
- 4) at der ved Indvirkning af Svovlsyre paa Opløsninger af de forskellige Natronsalte finder en *Varmeudvikling* Sted, der ligeledes er forskjellig efter Syrernes Natur.

Varmetoningen, som finder Sted i disse 4 Tilfælde, maa hidrøre fra en chemisk Decomposition, idet den ene Syre uddriver den anden af dens Forbindelse. Der maa da indtræde en Varmeudvikling, naar et Salt paavirkes af en Syre, for hvilken Neutralisationsvarmen er større end for Saltets Syre, medens der maa indtræde en Varmebinding, naar en Syre uddrives af en Forbindelse ved en anden Syre, hvis Neutralisationsvarme er mindre end den førstes.

For de forskjellige Syrer har jeg i ovenstaaende Fersøg bestemt følgende Neutralisationsvarme:

| | <i>Q</i> | (<i>Nā Aq, Q Aq</i>) |
|---|----------|------------------------|
| $\frac{1}{2}$ Mol. Svovlsyre | | 15689 ^e |
| 1 — Orthophosphorsyre | | 14829 |
| $\frac{1}{2}$ — Oxalsyre | | 14139 |
| 1 — Chlorbrintesyre | | 13740 |
| 1 — Salpetersyre | | 13617 |
| $\frac{1}{2}$ — Orthophosphorsyre | | 13539 |
| 1 — Eddikesyre | | 13155 |
| $\frac{1}{3}$ — Citronsyre | | 12735 |
| $\frac{1}{2}$ — Viinsyre | | 12657 |
| $\frac{1}{3}$ — Orthophosphorsyre | | 11343 |
| 1 — Borsyre | | 10005 |

Da nu ifølge disse Resultater Neutralisationsvarmen for Svovlsyre og Natron er større end for nogensomhelst anden Syre, er det indlysende, at naar en anden Syre end Svovlsyre indvirker paa det svovlsure Natron, og der indtræder en Decomposition af Saltet, maa denne være ledsaget af en Varmeabsorption; thi den Syre, som indtræder istedetfor Svovlsyren frigjør ved sin Neutralisation ikke en saa stor Varmemængde, som der udfordres til Adskillelse af en æquivalent Mængde svovlsuurt Natron. Omvendt maa der som en Følge af Svovlsyrens større Neutralisationsvarme indtræde en Varmeudvikling, naar Svovlsyren adskiller et Natronsalt.

Ligesom Svovlsyre og Natron vise en større Neutralisationsvarme end Chlorbrintesyre og Natron, saaledes er der ogsaa en Forskjel i disse Syrers Forhold til andre Baser, hvilket fremgaaer af mine ældre Forsøg¹⁾. Det er derfor klart, at saafremt en Adskillelse finder Sted, maa der ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa svovlsure Salte indtræde en Varmeabsorption, medens en Varmeudvikling maa ledsage den omvendte Proces, Adskillelse af Chlorforbindelser ved Svovlsyrens Indvirkning.

Jeg skal nu vise, i hvilket Forhold disse tvende modsatte Størrelser staae til hverandre, nemlig Varmeabsorptionen og Varmeudviklingen ved de modsatte kemiske Processer.

Det er klart, at der ved Blanding af 1 Æquivalent Chlorbrintesyre med 1 Æqv. svovlsuurt Natron, begge i opløst Tilstand, maa dannes en Vædske, som indeholder de samme Bestanddele i samme relative Mængde, som naar en Opløsning af 1 Æqv. Chlornatrium blandes med en Opløsning af 1 Æqv. Svovlsyre. Det er derfor i allerhøieste Grad sandsynligt, at Bestanddelene i begge Tilfælde ordne sig paa samme Maade, og at Vædsken ikke alene indeholder de samme Bestanddele i samme Mængdeforhold, men ogsaa forbundne paa samme Maade, saa at Vædsken altsaa i begge Tilfælde kan betragtes som identisk, indeholdende den samme Mængde svovlsuurt Natron, Chlornatrium, fri Svovlsyre og fri Chlorbrintesyre.

Da nu ifølge de almindelige Principer for Varmeudviklingen ved kemiske Foreninger, som jeg har udviklet tidligere, Varmeudviklingen ved Indvirkning af Stofferne A , B og C er ligesaa stor som den gradvise Varmeudvikling ved Indvirkning af A paa B og af AB paa C , eller ved Indvirkning af A paa C og AC paa B , naar Slutningsproductet ABC er det samme, have altsaa

$$(A, B, C) = (A, B) + (AB, C) = (A, C) + (AC, B)$$

eller

$$(AB, C) - (AC, B) = (A, C) - (A, B),$$

sættes nu i denne Formel

$$\begin{aligned} A &= \overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{A}g \\ B &= H \overset{\cdot}{C}l \overset{\cdot}{A}g \\ C &= S \overset{\cdot}{O}^3 \overset{\cdot}{A}g, \end{aligned}$$

haves

$$(\overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{C}l \overset{\cdot}{A}g, \overset{\cdot}{S} \overset{\cdot}{A}g) - (\overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{S} \overset{\cdot}{A}g, H \overset{\cdot}{C}l \overset{\cdot}{A}g) = (\overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{A}g, \overset{\cdot}{S} \overset{\cdot}{A}g) - (\overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{A}g, H \overset{\cdot}{C}l \overset{\cdot}{A}g)$$

eller i Ord: *Forskjellen i Varmetoningen ved Indvirkning af 1 Æquivalent Svovlsyre paa 1 Æqv. Chlornatrium og ved Indvirkning af 1 Æqv. Chlorbrintesyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Natron er ligestor med Forskjellen i Varmeudviklingen ved Svovlsyrens- og Chlorbrintesyrens Neutralisation med Natron.*

¹⁾ Videnskabernes Selskabs Skrifter 5te Række, naturvidensk. og mathem. Afdeling 3die Bind.

Af ovenstaaende Forsøg findes nu

$$(Na Cl Aq, \ddot{S} Aq) - (Na \ddot{S} Aq, H Cl Aq) = 244^{\circ} - (-1682^{\circ}) = 1926^{\circ}$$

$$(\dot{N}a Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{N}a Aq, H Cl Aq) = 15689^{\circ} - 13740^{\circ} = 1949^{\circ}$$

hvilket altsaa viser en næsten fuldstændig Overeensstemmelse imellem Theori og Erfaring. Overeensstemmelsen er saameget større, som man maa erindre, at de tvende sidste Chiffre i Tallene ikke lade sig med Sikkerhed bestemme, hvad enten Tallene ere store eller smaa, saa at en Overeensstemmelse i Tiere og Enere ikke kan forlanges. Ikke destomindre er min Methode meget skarp, naar man erindrer, at 1 Promille af de store Tal udgjør ikke mindre end 16 — 10°. I de ældre Forsøg, navnlig Favre og Silbermanns Forsøg, kan man derimod ikke stole paa de 3 sidste Chiffre i Tallene, saa at Methoden er omtrent 10 Gange saa nøiagtig som den af disse Experimentatorer anvendte.

Betegnes Varmeudviklingen ved Indvirkning af Svovlsyre paa Chlorforbindelserne ved a , Varmeabsorptionen ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa svovlsure Salte ved b , da haves, idet altsaa

$$a = (R Cl Aq, \ddot{S} Aq)$$

$$b = (\dot{R} \ddot{S} Aq, H Cl Aq)$$

ifølge de ovenstaaende 2 Forsøgsrækker:

| R | a | b | $a-b$ |
|------------|------------------|---------------------|-------------------|
| $Na \dots$ | 244 ^c | — 1682 ^c | 1926 ^c |
| $K \dots$ | 310 | — 1594 | 1904 |
| $Am \dots$ | 324 | — 1480 | 1804 |
| $Mg \dots$ | 465 | — 1296 | 1761 |
| $Mn \dots$ | 528 | — 1264 | 1792 |
| $Fe \dots$ | 548 | — 1246 | 1794 |
| $Zn \dots$ | 562 | — 1252 | 1794 |
| $Co \dots$ | 576 | — 1218 | 1794 |
| $Ni \dots$ | 566 | — 1191 | 1757 |
| $Cu \dots$ | 626 | — 1146 | 1772 |

Den sidste Række af disse Talstørrelser, $a-b$, udtrykker altsaa Forskjellen i Varmeudviklingen ved Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Neutralisation med den samme Base. De 8 sidste Tal i denne Række kunne betragtes som ligestore, de variere nemlig fra 1757^c til 1804^c, med en Middelværdi af 1783^c, saa at den største Afvigelse fra Middeltallet kun udgjør + 24 og — 26°. Dette stemmer ogsaa ganske med den Erfaring, som man allerede paa de thermochemiske Undersøgelers tidligste Stadium har gjort, og hvis rationelle Be-

grundelse jeg har givet i et tidligere Arbeide, nemlig at der findes en constant Forskjel imellem Varmedeviklingen ved Neutralisation af den samme Base med forskjellige Syrer, uafhængig af Basens Natur.

Ved de skarpere Undersøgelser, hvis Resultater jeg nu har meddeelt, synes det altsaa at bekræfte sig, at denne Lov gjælder indenfor hver Række af analoge Ifter; Forskjellen i Neutralisationsvarmen for Svovlsyre og Chlorbrintesyre er nemlig ligestor for Baserne Magnesia, Manganforilte, Jernforilte, Zinkilte, Kobaltilte, Nikkelilte og Kobbervelte, medens den er noget større (1915) for Baserne Kali og Natron, som høre til en anden Række af Ifter. En tredje Række af Ifter af Formel, R^2O^3 , vise et langt mere afvigende Forhold; men disse Basers Forhold skal blive Gjenstand for en særegen Række Undersøgelser. Det synes, at Ammoniak i disse Forhold slutter sig til Magnesiærækken; jeg skal senere nærmere undersøge Forholdet. —

Vi vende os nu til de ovenfor under 3 og 4 anførte Resultater, at der ved Indvirkning af Svovlsyre paa de forskjellige Natronsalte indtræder en Varmedevikling, og omvendt en Varmeabsorption ved Indvirkning af Syrer paa det svovlsure Natron. Disse tvende Rækker Størrelser staae nu i et lignende Forhold til hverandre, som de, vi nys betragtede.

Ved en ganske lignende Udvikling som den, vi benyttede ovenfor, lader det sig bevise, at Forskjellen i Varmetoningen ved Indvirkning af Syren A paa Saltet $A'B$ og ved Indvirkning af Syren A' paa Saltet AB , netop skulde være Forskjellen imellem Varmedeviklingen ved de tvende Syrers Neutralisation med Basen B ; eller for vort specielle Tilfælde:

$$(Na \dot{Q} Aq, Q' Aq) - (Na \dot{Q}' Aq, Q Aq) = (Na \dot{A}q, Q' Aq) - (Na \dot{A}q, Q Aq).$$

Anvendes nu dette Udtryk, idet vi sætte $Q' = \ddot{S}$ og

$$a = (Na \dot{Q} Aq, \ddot{S} Aq)$$

$$b = (Na \ddot{S} Aq, Q Aq),$$

paa de ovenfor meddeelte Forsøg, haves:

| Q | a | b | $a-b$ | c |
|---|-----------------|--------------------|------------------|------------------|
| 1 Mol. Orthophosphorsyre $H_3P\Theta_4$ | 96 ^c | — 750 ^c | 846 ^c | 860 ^c |
| $\frac{1}{2}$ — Oxalsyre $\frac{1}{2}(H_2C_2\Theta_4)$ | 486 | — 945 | 1431 | 1550 |
| 1 — Chlorbrintesyre HCl | 244 | — 1682 | 1926 | 1949 |
| 1 — Salpetersyre $HN\Theta_3$ | 288 | — 1752 | 2040 | 2071 |
| $\frac{1}{2}$ — Orthophosphorsyre $\frac{1}{2}(H_3P\Theta_4)$ | 1554 | — 558 | 2112 | 2150 |
| 1 — Eddikesyre $C_2H_4\Theta_2$ | 2268 | — 150 | 2418 | 2534 |
| $\frac{1}{3}$ — Citronsyre $\frac{1}{3}(C_6H_8\Theta_7)$ | 2406 | — 324 | 2730 | 2954 |
| $\frac{1}{2}$ — Viinsyre $\frac{1}{2}(C_4H_6\Theta_6)$ | 2340 | — 375 | 2715 | 3032 |
| 1 — Borsyre $HB\Theta_2$ | 5268 | — 33 | 5301 | 5684 |

I alle disse Forsøg er der altsaa anvendt et Æquivalent af Syren Q med Undtagelse af Forsøgene med Phosphorsyre, hvoraf i de to Forsøg er anvendt 1 og $\frac{1}{2}$ Molecul Phosphorsyre. De fuldstændige Formler for disse tvende Decompositioner ere altsaa:

$$\begin{aligned} b &= (N\dot{a}\ddot{S}Aq, \ddot{P}_cAq) & b &= \frac{1}{2}(2N\dot{a}\ddot{S}Aq, \ddot{P}_cAq) \\ c &= (N\dot{a}\ddot{P}_cAq, \ddot{S}Aq) & a &= \frac{1}{2}(N\dot{a}^2\ddot{P}_cAq, 2\ddot{S}Aq). \end{aligned}$$

Sammenligner man nu Værdien for $a - b$ med Værdien for c , som er Forskjellen i Neutralisationsvarmen imellem Svovlsyre og Syren Q , eller

$$c = (N\dot{a}Aq, \ddot{S}Aq) - (N\dot{a}Aq, QAq)$$

saa vil man finde, at Værdien $a - b$ gennemgaaende er lidt lavere end Værdien c , men dog nærmer sig saameget, at man maa betragte den ovenstaaende Formel som bekræftet ved Forsøg. Man finder nemlig for $\frac{c - (a - b)}{c} = d$ følgende Værdier:

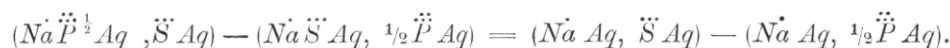
| Q | d |
|--------------------------|--------|
| Chlorbrintesyre. | 0,012 |
| Salpetersyre | 0,015 |
| Phosphorsyre. | 0,017 |
| Eddikesyre | 0,042 |
| Oxalsyre | 0,066 |
| Borsyre | 0,068 |
| Citronsyre | 0,076 |
| Viinsyre. | 0,104. |

Disse Afvigelser have deres rimelige Forklaring deri, at Vædsken i de tvende Tilfælde, der have fremkaldt Varmetoningerne a og b , ikke er fuldkommen identisk, eller med andre Ord, at Decompositionens Omfang i de to Tilfælde, f. Ex. ved Tilsætning af Svovlsyre til eddikesuurt Natron og ved Tilsætning af Eddikesyre til svovlsuurt Natron, er lidt lavere, end den maatte være, for at Vædskerne kunne naae samme Tilstand. Dette bliver saameget mere sandsynligt, som Afvigelserne ere mindst for de stærke Syrer, Chlorbrintesyre, Salpetersyre og Phosphorsyre, medens den stiger for de svagere Syrer som Eddikesyre, Borsyre, Viinsyre o. s. v.

Hvis dette Forhold ved fortsatte Undersøgelser skulde bekræfte sig, vilde man heri have et interessant Beviis for, at der ved de chemiske Virkninger ligesom ved de physiske altid finder en vis Modstand Sted, som forhindrer Virkningen i fuldstændigt at udfolde sig, et Forhold, som det daglige Livs Erfaring viser os i Gnidningsmodstanden og andre Hindringer for den frie Bevægelse.

Jeg skal her endnu anføre et Par Forsøg med Phosphorsyre, som vise en ligesaa stor Overeensstemmelse imellem $a - b$ og c som den, vi træffe ved Salpetersyre og Chlor-

brintesyre. Decompositionen af 1 Molecul tobasisisk orthophosphorsuurt Natron med 2 Æqv. Svovlsyre og Decompositionen af 2 Æqv. svovlsuurt Natron med 1 Molecul Phosphorsyre ere ligeledes modsatte Processer, og man skulde altsaa have:



Værdien af høire Side af Lighedstegnet er ifølge omstaaende Forsøg 15689° — 13539° = 2150°. Værdierne paa venstre Side af Lighedstegnet ere bestemte ved følgende Forsøg:

| Nr. | $a=b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æq. | |
|-----|-------|---|---|--------|--------|------|------|-------------|-------|
| 113 | 450 | $\left. \begin{array}{l} 19,7 \\ 20,0 \end{array} \right\}$ | $(N\ddot{a}\ddot{P}^{\frac{1}{2}}Aq, \ddot{S}Aq)$ | | | 152° | 127 | } $^{1/12}$ | 1554° |
| | | | 19,080 | 19,840 | 19,610 | | | | |
| | | | 19,095 | 19,835 | 19,610 | | | | |
| 114 | 450 | $\left. \begin{array}{l} 22,2 \\ 22,2 \end{array} \right\}$ | $(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, \frac{1}{2}\ddot{P}Aq)$ | | | - 95 | - 95 | } $^{1/6}$ | -558 |
| | | | 22,295 | 22,220 | 22,155 | | | | |
| | | | 22,180 | 22,085 | 22,030 | | | | |

Beregningen skeer efter Formel

$$r = 900 \left(t_c - \frac{t_a + t_b}{2} \right) + 13 (t_c - t_b).$$

Differensen imellem disse to Størrelser skal være lig den ovennævnte Størrelse; man finder

$$1554^\circ - (-558^\circ) = 2112^\circ$$

$$15689^\circ - 13539^\circ = 2150^\circ$$

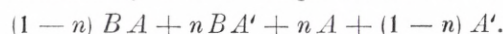
hvilket maa betragtes som en høi Grad af Overensstemmelse.

3. Undersøgelser over Decompositionens Omfang.

Varmetoningen ved Indvirkningen af en Syre paa et Salt hidrører efter det Udviklede fra en deelviis Decomposition af Saltet. Der bliver nu Spørgsmaal om af de fundne Talstørrelser at bestemme Omfanget, i hvilket Decompositionen er foregaaet.

Dette frembyder fra Theoriens Side ikke nogen Vanskelighed, men er i Praxis forbundet med endeel Besvær, da det forudsætter Kjendskab til et stort Antal Størrelser, saaledes som det nærmere vil fremgaae af den almindelige Formel for en saadan Decomposition.

For ikke at complicere Forholdet mere end nødvendigt, ville vi antage, at et Æqv. af et Salt BA paavirket af et Æqv. af en Syre A' , og at n Æquivalenter af Saltet decomponeres. Vædskens Sammensætning efter Decompositionen vil da være:



Varmetoningen vil altsaa hidrøre fra

- 1) Decompositionen af n Æqv. af Saltet BA ,
- 2) Dannelsen af n Æqv. af Saltet BA' ,
- 3) Indvirkning af n Æqv. af Syren A paa $(1 - n)$ Æqv. af Saltet BA ,
- 4) Indvirkning af $(1 - n)$ Æqv. af Syren A' paa n Æqv. af Saltet BA' og
- 5) Indvirkning af n Æqv. af Syren A paa $(1 - n)$ Æqv. af Syren A' ,

eller udtrykt i Formel:

$$(BA, A') = n((B, A') - (B, A)) + ((1-n)BA, nA) + (nBA', (1-n)A') + ((1-n)A', nA').$$

Naar man nu som et Exempel vilde undersøge Omfanget af Decompositionen ved Indvirkningen af 1 Æqv. Salpetersyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Natron, maatte man kjende følgende Varmetoning, nemlig:

- 1) ved Indvirkning af 1 Æqv. Salpetersyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Natron,
- 2) ved Neutralisation af Natron med Svovlsyre,
- 3) ved Neutralisation af Natron med Salpetersyre,
- 4) ved Indvirkning af Svovlsyre paa svovlsuurt Natron,
- 5) ved Indvirkning af Salpetersyre paa salpetersuurt Natron og
- 6) ved Indvirkning af Salpetersyre paa Svovlsyre.

De tre sidstnævnte Processer maatte endog undersøges for vekslede Mængder af de virkende Stoffer.

Alle disse Varmetoning med Undtagelse af den sidstnævnte, nemlig den, som indtræder ved Indvirkning af fortyndet Svovlsyre paa fortyndet Salpetersyre, indeholdes i de ovenfor meddeelte Undersøgelser, nemlig:

$$(\overset{\cdot}{Na}Aq, \overset{\cdot\cdot}{S}Aq) = 15689^{\circ}$$

$$(\overset{\cdot}{Na}Aq, \overset{\cdot\cdot}{N}Aq) = 13617,$$

| a | $(\overset{\cdot}{Na}\overset{\cdot\cdot}{S}Aq, a\overset{\cdot\cdot}{S}Aq)$ |
|-------------------------|--|
| $\frac{1}{4}$ | — 396° |
| $\frac{1}{2}$ | — 631 |
| 1 | — 935 |
| 2 | — 1176 |
| 4 | — 1341 |

$$(\overset{\cdot}{Na}\overset{\cdot\cdot}{N}Aq, \overset{\cdot\cdot}{N}Aq) = -35^{\circ}.$$

Den sidstnævnte Størrelse er saa ringe, at man uden væsenlig Feil kan ignorere den ved Beregningen af Omfanget af Decompositionen, og det samme er ogsaa Tilfældet med Hensyn til Varmetoningen ved Indvirkning af Svovlsyre paa Salpetersyre, hvorved der fremkommer en meget ringe Varmeabsorption.

Som ovenfor anført, er Varmetoningen ved Indvirkning af 1 Æqv. Salpetersyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Natron:

$$(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, \ddot{N}Aq) = -1752^{\circ}.$$

Man finder nu af ovennævnte Størrelser, at dette paa det allernærmeste svarer til en Decomposition af $\frac{2}{3}$ Æquivalent svovlsuurt Natron; thi indsættes i ovenstaaende Formel

$$\begin{aligned} B &= N\dot{a}Aq \\ A &= \ddot{S}Aq \\ A' &= \ddot{N}Aq \\ n &= \frac{2}{3} \end{aligned}$$

haves

$$(N\dot{a}\ddot{S}Aq, \ddot{N}Aq) = \frac{2}{3}(13617^{\circ} - 15689^{\circ}) + \frac{1}{3}(N\dot{a}\ddot{S}Aq, 2\ddot{S}Aq)$$

idet de to sidste Led bortkastes som meget smaa. Indsættes nu Værdien for

$$(N\dot{a}\ddot{S}Aq, 2\ddot{S}Aq) = -1176^{\circ}$$

haves

$$(N\dot{a}\ddot{S}Aq, \ddot{N}Aq) = -\frac{2}{3} \cdot 2072^{\circ} - \frac{1}{3}1176^{\circ} = -1772^{\circ}$$

medens Forsøget har givet -1752° ; for den omvendte Proces skulde man have

$$(N\dot{a}\ddot{N}Aq, \ddot{S}Aq) = \frac{1}{3}2072 - \frac{1}{3}1176 = +299^{\circ}$$

medens Forsøget har givet $+288^{\circ}$, saaledes at man maa betragte Overeensstemmelsen som fuldstændig, og det fremgaaer altsaa heraf, at *Salpetersyren formaaer at uddrive $\frac{2}{3}$ Dele af Svovlsyren af en æquivalent Mængde svovlsuurt Natron, medens Svovlsyren kun formaaer at uddrive $\frac{1}{3}$ Deel af Salpetersyren af en æquivalent Mængde salpetersuurt Natron. Salpetersyren maa efter dette Forhold betragtes som en stærkere Syre end Svovlsyren, naar de ere tilstede i fortyndede Opløsninger.*

Denne delvise Fortrængen af den ene Syre af en anden kan ikke betragtes som et Affinitetsphænomen i den Forstand, i hvilken jeg opfatter Affiniteten; den maa sikkert henføres til den store Gruppe af Phænomener, som i Almindelighed betegnes som Virkninger af Massen. Jeg skal derfor vælge et nyt Udtryk, «*Aviditet*», for at betegne den Begjerlighed, med hvilken de forskjellige Syrer søge at bemægtige sig Basen, naar denne ikke er titlsede i tilstrækkelig Mængde til at kunne neutralisere dem fuldstændigt.

Syrernes Aviditet kan bestemmes ved at undersøge Decompositionens Omfang, naar æquivalente Mængder af tvende Syrer virke paa en æquivalent Mængde Base. Sættes Salpetersyrens Aviditet til 100, bliver Svovlsyrens lig 50.

Et ganske lignende Forhold findes for Chlorbrintesyrens Vedkommende; ogsaa denne Syres Aviditet er dobbelt saa stor som Svovlsyrens. Jeg har ovenfor viist, at

$$\begin{aligned} (N\dot{a}Aq, HClAq) &= 13740^{\circ} \\ (N\dot{a}\ddot{S}Aq, HClAq) &= -1682 \\ (NaClAq, \ddot{S}Aq) &= 244. \end{aligned}$$

Varmetoningen ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa Chlornatrium og af Chlorbrintesyre paa Svovlsyre ere saa smaa Størrelser, at de kunne lades ude af Betragtningen. Man finder da ligesom ovenfor

$$\begin{aligned} (\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{A}q, HCl Aq) &= \frac{2}{3}(13740^\circ - 15689^\circ) - \frac{1}{3}1176^\circ = -1691^\circ \dots - 1682^\circ && \text{Forsøg} \\ (\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}Cl Aq, \overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{A}q) &= \frac{1}{3}(15689 - 13740^\circ) - \frac{1}{3}1176 = + 258 \dots + 244 \end{aligned}$$

hvilket altsaa viser, at Decompositionen ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa svovlsuurt Natron skrider ligesaa vidt frem som ved Indvirkning af Salpetersyre paa svovlsuurt Natron, der bliver i begge Tilfælde decomponeret $\frac{2}{3}$ Æquivalent svovlsuurt Natron, hvilket altsaa vil sige at *Chlorbrintesyrens Aviditet er lig Salpetersyrens og dobbelt saa stor som Svovlsyrens.*

Phosphorsyrens Aviditet er betydeligt svagere, nemlig omtrent halvt saa stor som Svovlsyrens; thi man finder ved at sætte i ovenstaaende Formel

$$\begin{aligned} B &= \overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a} Aq \\ A &= \overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{A}q \\ A' &= \overset{\cdot}{P}\overset{\cdot}{A}q \\ n &= \frac{1}{3} \end{aligned}$$

$(\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{A}q, \overset{\cdot}{P}\overset{\cdot}{A}q) = \frac{1}{3}(\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}Aq, \overset{\cdot}{P}\overset{\cdot}{A}q) - \frac{1}{3}(\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}Aq, \overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{A}q) + \frac{2}{3}(\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{A}q, \frac{1}{2}\overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{A}q) + \frac{1}{3}(\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{P}\overset{\cdot}{A}q, 2\overset{\cdot}{P}\overset{\cdot}{A}q)$
idet det sidste Led udelades som meget lille. Indsættes Værdierne, gives

$$(\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{A}q, \overset{\cdot}{P}\overset{\cdot}{A}q) = -\frac{1}{3}860^\circ - \frac{2}{3}632^\circ - \frac{1}{3}180^\circ = -768^\circ$$

medens Forsøget ovenfor har givet -750° .

Som vi ovenfor have seet, maa Phosphorsyrens thermiske Æquivalent betragtes lig Moleculet PO^5 , og da der nu ved Indvirkning af 1 Æqv. Natron, 1 Æqv. Svovlsyre og 1 thermisk Æqv. Phosphorsyre træder dobbelt saameget (nemlig $\frac{2}{3}$ Æqv.) Natron i Forbindelse med Svovlsyren som med Phosphorsyren, bliver altsaa Phosphorsyrens Aviditet det Halve af Svovlsyrens eller 25, naar Salpetersyrens sættes til 100.

Aviditeten for de øvrige Syrer lader sig bestemme paa samme Maade som for de allerede nævnte Syrer, men dog ikke altid med samme Grad af Nøiagtighed, hvilket hidrører fra, at nogle af disse Syrer ofte have en meget ringe Aviditet. Lettest kommer man til Resultatet ved en graphisk Construction, idet man af de ovennævnte Talstørrelser beregner Varmetoningen ved Indvirkningen af 1 Æqv. Svovlsyre paa 1 Æqv. af Syrens Natronsalt for vxlende Omfang af Decompositionen og afsætter de fundne Værdier som Ordinator og Decompositionens Omfang som Abscisser; man vil da i den derved dannede Curve let kunne træffe det Punkt, som svarer til de virkelig stedfindende Varmetoner. Da Omfanget af Decompositionen som ovenfor omtalt viser sig noget forskjelligt ved modsatte Decompositioner, f. Ex. ved Indvirkning af Svovlsyre paa citronsuurt Natron og Citronsyre paa svovlsuurt Natron, maa en vis Middelværdi tages.

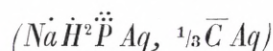
Ved at vælge *Chlorbrintesyre*s Aviditet som *Eenhed for Aviditeten*, erhoides for de øvrige Syrer følgende approximative Værdier for 1 Æqv. af Syren, idet der dog for Phosphorsyren vælges det thermiske Æquivalent, som er lig Moleculet:

| Syren | Aviditeten |
|---------------------------|------------|
| Chlorbrintesyre | 1,00 |
| Salpetersyre | 1,00 |
| Svovlsyre | 0,49 |
| Oxalsyre | 0,26 |
| Phosphorsyre | 0,25 |
| Viinsyre | 0,05 |
| Citronsyre | 0,05 |
| Eddikesyre | 0,03 |
| Borsyre | 0,01. |

Aviditeten er altsaa en høist ulige Størrelse og for de sidstnævnte fire Syrer meget ringe i Sammenligning med de øvrige; man maa derfor kun betragte de sidste 4 Tal og især Borsyrens som aldeles approximative. Den praktiske Betydning af disse Tal er efter det Udviklede følgende:

Naar Æquivalenter af to forskjellige Syrer virke paa et Æquivalent Natron i vandig Oplosning, deler Basen sig imellem Syrerne i Forhold til deres Aviditet.

Naar et Æquivalent Salpetersyre og et Æquivalent Chlorbrintesyre samtidigt virke paa et Æquivalent Natron, ville de forene sig med ligestor Mængder Natron. Det Samme vil skee, naar Phosphorsyre og Oxalsyre eller Viinsyre og Citronsyre indvirke paa Natron. Derimod vil ved Indvirkning af lige Æquivalenter Salpetersyre, Svovlsyre og Natron skee en Deling af Basen imellem disse Syrer i Forhold 1,00:0,49 eller omtrent 2:1, saaledes som jeg ovenfor nærmere har efterviist. Omtrent i det samme Forhold vil Basen dele sig imellem Svovlsyre og Oxalsyre (0,49:0,26), idet omtrent de $\frac{2}{3}$ af samme gaar til Svovlsyren og $\frac{1}{3}$ til Oxalsyren. Ved Indvirkning af 1 Æquivalent Citronsyre paa 1 Æquivalent phosphorsuurt Natron ($\overset{\cdot\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot\cdot}{H}^2\overset{\cdot\cdot}{P}$) vil derimod kun $\frac{1}{6}$ af Basen forene sig med Citronsyren og de $\frac{5}{6}$ forblive i Forbindelse med Phosphorsyren. Dette sidste Forhold har jeg undersøgt ved et Par Forsøg, i hvilke $\frac{1}{6}$ Æqv. $\overset{\cdot\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot\cdot}{H}^2\overset{\cdot\cdot}{P}$ blev paavirket af $\frac{1}{6}$ Æqv. ($\frac{1}{18}$ Molecul) Citronsyrehydrat, hvert Stof opløst i 450 Gr. Vand. Detalien er følgende:



| Nr. | $a=b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æq. |
|-----|-------|---|---|---|---|---|--|--------------------|
| 115 | 450 | $\left. \begin{array}{l} 20,3 \\ 20,3 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 20,600 \\ 20,620 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 20,310 \\ 20,265 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 20,380 \\ 20,375 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} - 66^{\circ} \\ - 59 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{6}$ | - 375 ^c |

Beregningen skeer efter samme Formel som Pag. 140. Af de paa Pag. 140 og 142 angivne Resultater for Varmeudviklingen ved Indvirkning af Citronsyre og Phosphorsyre paa Natron findes, at Varmetoning for en Decomposition af phosphorsuurt Natron med Citronsyre, ved hvilken $\frac{1}{6}$ Æquivalent Natron traadte i Forbindelse med denne, vilde være -341° , medens Forsøget har givet -375° , hvilket maa ansees for en tilstrækkelig Tilnærmelse, da Citronsyrens Aviditet ikke kan bestemmes med ret stor Nøiagtighed.

4. Om Virkningen af Massen.

Vi have i det foregaaende Afsnit seet, at naar 1 Æquivalent Salpetersyre virker paa 1 Æquivalent svovlsuurt Natron, adskilles $\frac{2}{3}$ af dette under Dannelsen af salpetersuurt Natron og Frigjørelse af en tilsvarende Mængde Salpetersyre. Der bliver nu Spørgsmaal om, hvorledes Decompositionen stiller sig, naar Forholdet imellem Salpetersyre og svovlsuurt Natron varierer, saa at altsaa en større eller mindre Mængde Salpetersyre kommer til at virke paa den samme Mængde svovlsuurt Natron.

Det er naturligt at antage, at Virkningens Omfang stiger med Mængden af Salpetersyren, og allerede *Berthollet*, som først henledte Opmærksomheden paa Betydningen af de paa hinanden virkende Stoffers Masse, udviklede denne Anskuelse.

Efter Berthollets Theori skal nemlig Basen dele sig imellem Syrerne efter deres tilstedeværende Æquivalentforhold. Vel siger *Berthollet*, at Basen deler sig imellem Syrerne i Forhold til deres Affinitet til Basen og deres Masse; men hvad han betegner som Affinitet er Syrens Mætningsevne eller det Omvendte af Æquivalenttallet.

Betegner M og M' Syrernes Masse, x og x' deres «Affinitet» til Basen, da skulde Basen dele sig imellem Syrerne efter Forholdet

$$r = \frac{Mx}{M_1x_1}.$$

Betegner endvidere g Accelerationen, A og A_1 Syrernes Æquivalentvægt, a og a_1 det Antal Æquivalenter, der af samme ere tilstede, da have

$$Mx = \frac{aAx}{g}, \quad M_1x_1 = \frac{a_1A_1x_1}{g}.$$

Men nu er det, som *Berthollet* kalder Affinitet, netop Mætningsevnen eller det Omvendte af Æquivalenttallet, saa at man har

$$A = \frac{1}{x}, \quad A_1 = \frac{1}{x_1},$$

hvoraf det fremgaaer

$$r = \frac{a}{a_1}.$$

Er der b Æquivalenter af Basen tilstede, og deler den sig saaledes imellem Syrerne, at α Æquivalenter forenes med den ene Syre, α_1 med den anden, da er

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{a}{a_1}$$

$$\alpha + \alpha_1 = b,$$

hvoraf da findes

$$\alpha = \frac{ab}{a + \alpha_1},$$

$$\alpha_1 = \frac{a_1 b}{a + \alpha_1}.$$

Sammenligne vi disse Formler med, hvad Forsøget har givet, ville vi ikke finde nogen Overeensstemmelse. For lige Æquivalenter Salpetersyre og svovlsuurt Natron have vi fundet, at der decomponeres $\frac{2}{3}$ Æqv. af Saltet; men Formlen giver for $b = a = a_1 = 1$

$$\alpha = \alpha_1 = \frac{1}{2},$$

imedens Forsøget har givet

$$\alpha = \frac{1}{3}$$

$$\alpha_1 = \frac{2}{3}.$$

Berthollets Theori stemmer ikke med Erfaringen, forsaavidt den angaaer de her omhandlede Forhold. Man kunde imidlertid være tilbøielig til at antage, at Overeensstemmelsen kunde opnaaes, naar man ikke betragtede det, som Berthollet kalder Affinitet, lige med Mætningsevnen, uagtet han udtrykkeligt selv angiver det.

Bibeholder man derfor det første Udtryk for $\frac{\alpha}{\alpha_1} = r$, nemlig:

$$r = \frac{Mx}{M_1 x_1} = \frac{aAx}{a_1 A_1 x_1} = \frac{am}{a_1 m_1},$$

idet man sætter $Ax = m$ og $A_1 x_1 = m_1$, erholdes

$$\frac{\alpha}{\alpha_1} = \frac{am}{a_1 m_1}$$

$$\alpha + \alpha_1 = b$$

$$\alpha = \frac{am}{am + a_1 m_1}$$

$$\alpha_1 = \frac{a_1 m_1}{am + a_1 m_1}$$

og disse Ligninger vilde da for $a = a_1 = b = 1$ give

$$\alpha = \frac{1}{3} \text{ og } \alpha_1 = \frac{2}{3},$$

naar man antager

$$m_1 = 2m.$$

De sidstnævnte Formler for α og α_1 findes i Reglen i de fleste Lærebøger og chemiske Skrifter som Udtryk for Berthollets Theori; men de ere feilagtigt udledede af denne.

Men ikke heller disse Formler stemme med Erfaringen. Vi have nemlig ovenfor fundet for Indvirkning af forskellige Mængder Salpetersyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Natron følgende Værdier:

| a_1 | $(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, a_1\ddot{N}Aq)$ |
|-----------------|--|
| $1/8$ | — 452 ^c |
| $1/4$ | — 808 |
| $1/2$ | — 1292 |
| 1 | — 1752 |
| 2 | — 2024 |
| 3 | — 2050. |

For $m_1 = 2m$ og $a = b = 1$ have

$$\alpha = \frac{1}{1 + 2a_1}$$

$$\alpha_1 = \frac{2a_1}{1 + 2a_1},$$

og Decompositionen vil da være udtrykt ved Formlen

$$(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, a_1\ddot{N}Aq) = \frac{2a_1}{1 + 2a_1} [(N\ddot{a}Aq, \ddot{N}Aq) - (N\ddot{a}Aq, \ddot{S}Aq)] + \frac{1}{1 + 2a_1} (N\ddot{a}\ddot{S}Aq, 2a_1\ddot{S}Aq),$$

som for de ovenfor anførte Værdier af a_1 giver

| a_1 | $(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, a_1\ddot{N}Aq)$ | Beregning | Forsøg |
|-----------------|---|-----------|--------------------|
| $1/8$ | — $1/5$ 2072 ^c — $4/5$ 393 ^c = — 728 ^c | | — 452 ^c |
| $1/4$ | — $1/3$ 2072 — $2/3$ 632 = — 1313 | | — 808 |
| $1/2$ | — $1/2$ 2072 — $1/2$ 938 = — 1505 | | — 1292 |
| 1 | — $2/3$ 2072 — $1/3$ 1177 = — 1774 | | — 1752 |
| 2 | — $4/5$ 2072 — $1/5$ 1270 = — 1912 | | — 2024 |
| 3 | — $6/7$ 2072 — $1/7$ 1280 = — 1959 | | — 2050 |

Der er altsaa heller *ingen Overeensstemmelse* imellem Erfaringen og de af disse Formler afledede Resultater, og man maa derfor forlade den af Berthollet opstillede Theori, forsaavidt som man vil opstille bestemte Formler for Decompositionens Omfang.

Det er imidlertid afgjort, at *Berthollets Grundtanke, den deelwise Adskillelse, begrundet dels i Massen dels i et for de virkende Stoffer særegent Forhold, stemmer med Erfaringen, og det er altsaa kun Maaden, paa hvilken Berthollet har formuleret den, som kan ansees feilagtig.*

Overeensstemmelse med Forsøgene give derimod de af *Guldberg og Waage*¹⁾ op-

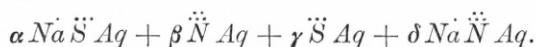
¹⁾ Études sur les affinités chimiques par C. M. Guldberg et P. Waage. Christiania 1867.

stillede Formler for den deelwise Decomposition. Betegne A og B to Stoffer, som ved (dobbel) Decomposition kunne omdannes til Stofferne C og D , og antages, at man, forinden Virkningen foregaaer, har henholdsvis α , β , γ og δ Æquivalenter af disse 4 Stoffer, da vil der efter Decompositionen være tilstede

$$(\alpha - x) A + (\beta - x) B + (\gamma + x) C + (\delta + x) D \dots \dots \dots (1)$$

Lad til Exempel A være svovlsuurt Natron og B Salpetersyre i vandig Opløsning, da kan C betegne Svovlsyre og D salpetersuurt Natron; thi A og B give da ved Decomposition C og D .

Forinden Decompositionen haves altsaa følgende Forbindelser:



Efter Decompositionen haves derimod:

$$\left. \begin{aligned} &(\alpha - x) N\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{S}Aq + (\gamma + x) \overset{\cdot\cdot}{S}Aq \\ &(\beta - x) \overset{\cdot\cdot}{N}Aq + (\delta + x) N\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot\cdot}{N}Aq \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (2)$$

Der er altsaa i dette Tilfælde decomponeret x Æquivalenter svovlsuurt Natron af Salpetersyre til salpetersuurt Natron og Svovlsyre, saa at de førstnævnte tvende Stoffers Æquivalentmængde er formindsket og de to sidstnævnte Stoffers Æquivalentmængde forøget med x Æquivalenter.

Betegnes nu den Energi, med hvilken Reaction $(N\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{S}Aq, \overset{\cdot\cdot}{N}Aq)$ optræder, med k , og den, med hvilken den omvendte Reaction $(N\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot\cdot}{N}Aq, \overset{\cdot\cdot}{S}Aq)$ optræder, med $\frac{1}{k}$, da skal efter Guldbergs Theori Ligevægt være opnaaet, naar

$$k(\alpha - x)(\beta - x) = \frac{1}{k_1}(\gamma + x)(\delta + x),$$

hvoraf da Værdien af x kan udledes for specielle Tilfælde.

Betegnes Productet kk_1 ved n^2 , da haves

$$x = \frac{n^2(\alpha + \beta) + \gamma + \delta - \sqrt{[n^2(\alpha + \beta) + \gamma + \delta]^2 - 4(n^2 - 1)(n^2\alpha\beta - \gamma\delta)}}{2(n^2 - 1)} \dots (3)$$

For at kunne anvende denne Formel, maa Værdien af n bestemmes; dette lader sig let gjøre ved at undersøge Decompositionens Omfang for det simpleste Tilfælde, nemlig $(N\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{S}Aq, \overset{\cdot\cdot}{N}Aq)$, altsaa ved Indvirkning af 1 Æquivalent Salpetersyre paa 1 Æquivalent svovlsuurt Natron. I dette Tilfælde er

$$\begin{aligned} \alpha &= \beta = 1 \\ \gamma &= \delta = 0, \end{aligned}$$

hvorved Værdien for x bliver

$$x = \frac{n}{n + 1}.$$

Da jeg nu ovenfor har viist, at der ved Indvirkning af 1 Æquivalent Salpetersyre paa 1 Æquivalent svovlsuurt Natron decomponeres $\frac{2}{3}$ Æquivalenter svovlsuurt Natron, have

$$x = \frac{n}{n+1} = \frac{2}{3},$$

hvoraf da findes

$$n = 2.$$

Ved at indføre denne Værdi i Formlen for x , erhoides

$$x = \frac{1}{6} [4(\alpha + \beta) + \gamma + \delta - \sqrt{[4(\alpha + \beta) + \gamma + \delta]^2 - 12(4\alpha\beta - \gamma\delta)}] \dots (4)$$

Vi ville nu anvende denne Formel paa det foreliggende specielle Tilfælde, nemlig

$$(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, \beta\ddot{N}Aq).$$

Her er altsaa

$$\alpha = 1 \\ \gamma = \delta = 0,$$

$$x = \frac{2}{3} (1 + \beta - \sqrt{(1 + \beta)^2 - 3\beta}).$$

Decompositionen kan udtrykkes paa følgende Maade:

$$(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, \beta\ddot{N}Aq) = x[(N\dot{a}Aq, \ddot{N}Aq) - (N\dot{a}Aq, \ddot{S}Aq)] + ((1-x)N\dot{a}\ddot{S}Aq, x\ddot{S}Aq);$$

da endvidere

$$(N\dot{a}Aq, \ddot{N}Aq) - (N\dot{a}Aq, \ddot{S}Aq) = -2072^e,$$

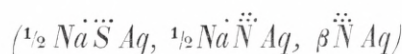
bliver Udtrykket for Beregningen

$$(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, \beta\ddot{N}Aq) = -2072^e \cdot x + (1-x)(N\dot{a}\ddot{S}Aq, \frac{x}{1-x}\ddot{S}Aq).$$

Man finder da

| β | x | $(1-x)(N\dot{a}\ddot{S}Aq, \frac{x}{1-x}\ddot{S}Aq)$ | $(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, \beta\ddot{N}Aq)$ | |
|---------------|-------|--|--|--------------------|
| | | | Beregning | Forsøg |
| $\frac{1}{8}$ | 0,121 | - 212 ^e | - 462 ^e | - 452 ^e |
| $\frac{1}{4}$ | 0,232 | - 547 | - 828 | - 808 |
| $\frac{1}{2}$ | 0,423 | - 455 | - 1351 | - 1292 |
| 1 | 0,667 | - 392 | - 1775 | - 1752 |
| 2 | 0,845 | - 223 | - 1974 | - 2024 |
| 3 | 0,903 | - 148 | - 2019 | - 2050 |

Overensstemmelsen imellem de af Formlen afledede Værdier og Forsøgenes Resultater er i høi Grad tilfredsstillende. Jeg har derfor forsøgt, om Formlen ogsaa stemmer under forandrede Forhold, og anstillet tvende andre Rækker Forsøg, af hvilke den første viser Reactionen af Salpetersyre paa en Blanding af lige Æquivalenter svovlsuurt Natron og salpetersuurt Natron, den anden derimod viser den forenede Virkning af Svovlsyre og Salpetersyre paa salpetersuurt Natron. Den første Række er følgende:



| Nr. | β | a | b | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. |
|-----|---------|-------------------------------------|-----------------|---|---|---|---|---|-------|--------------------|
| 116 | $1/4$ | $\overset{\ddot{N}}{500\text{gr.}}$ | 600gr. | $\left. \begin{array}{l} 18,7 \\ 18,7 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,895 \\ 18,955 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,155 \\ 18,065 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,190 \\ 18,150 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} -185^c \\ -181 \end{array} \right\}$ | $1/3$ | - 546 ^c |
| 117 | $1/2$ | 500 | 600 | $\left. \begin{array}{l} 18,7 \\ 18,7 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 19,032 \\ 18,963 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 19,005 \\ 18,955 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,730 \\ 18,670 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} -252 \\ -255 \end{array} \right\}$ | $1/3$ | - 761 |
| 118 | 1 | 450 | 450 | $\left. \begin{array}{l} 18,7 \\ 18,6 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 19,253 \\ 19,215 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,650 \\ 18,682 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,672 \\ 18,663 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} -259 \\ -245 \end{array} \right\}$ | $1/4$ | - 968 |

Beregningen af Forsøgene Nr. 116—117 skeer efter Formlen

$$r = 300(t_c - t_a) + 600(t_c - t_b) + 13(t_c - t_b) + 8^c,$$

og for Forsøgene Nr. 118

$$r = 450(t_c - t_a) + 450(t_c - t_b) + 13(t_c - t_b) + 12^c.$$

Vil man beregne Resultaterne for disse Decompositioner efter ovennævnte Formel (4), da sættes

$$\alpha = \delta = 1/2$$

$$\gamma = 0$$

og man har da

$$x = \frac{5 + 8\beta - \sqrt{(5 + 8\beta)^2 - 96\beta}}{12}.$$

Da den thermiske Virkning i Analogi med Ovenstaaende kan udtrykkes ved

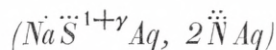
$$({}^{1/2}Na\ddot{S}Aq, {}^{1/2}Na\ddot{N}Aq, \beta\ddot{N}Aq) = -2072x + (1/2 - x) \left(Na\ddot{S}Aq, \frac{x}{1/2 - x} \ddot{S}Aq \right),$$

erholdes altsaa følgende Værdier:

| β | x | $(1/2 - x)(Na\ddot{S}Aq, \frac{x}{1/2 - x} \ddot{S}Aq)$ | $({}^{1/2}Na\ddot{S}Aq, {}^{1/2}Na\ddot{N}Aq, \beta\ddot{N}Aq)$ | |
|---------|-------|---|---|--------------------|
| | | | Beregning | Forsøg |
| $1/4$ | 0,167 | - 216 ^c | - 561 ^c | - 546 ^c |
| $1/2$ | 0,271 | - 225 | - 786 | - 761 |
| 1 | 0,371 | - 167 | - 953 | - 968 |

Ogsaa her maa Overensstemmelsen ansees som meget tilfredsstillende, naar der sees hen til, hvor mange experimentale Resultater der maae benyttes til disse Størrelsers Beregning.

Den anden Gruppe af Forsøg indbefatter Reactionen af 2 Æquivalenter Salpetersyre paa svovlsuurt Natron med vekslede Mængder fri Svovlsyre. Detalien er følgende:

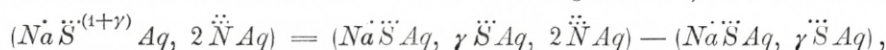


| Nr. | γ | a | b | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. |
|-----|----------|-----|-------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------|-------------------|
| 119 | 1 | 300 | \ddot{N} 600 | 18,5 ^o | 18,612 ^o | 18,900 ^o | 18,615 ^c | -167 ^c | } $1/6$ | -978 ^c |
| | | | | 18,4 | 18,655 | 18,012 | 18,040 | -159 | | |
| 120 | 2 | 450 | 450 | 19,5 | 19,780 | 19,555 | 19,475 | -164 | } $1/4$ | -664 |
| | | | | 19,0 | 19,900 | 19,545 | 19,525 | -168 | | |
| 121 | 5 | 450 | 450 | 17,6 | 17,643 | 17,078 | 17,200 | -132 | } $1/4$ | -520 |
| | | | | 17,5 | 17,500 | 17,360 | 17,273 | -128 | | |

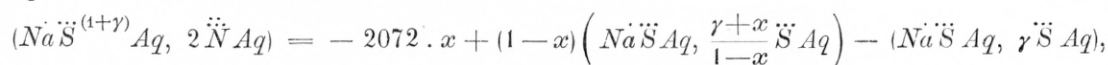
Beregningen af Forsøgene skeer efter de samme Formler, som gjælde for den forangaaende Gruppe af Forsøg. Til denne Gruppe slutter sig endnu det Pag. 125 anførte Forsøg:



For at kunne aflede disse Resultater af Guldbergs Formel, maa man erindre, at



og Formlen for den thermiske Reaction bliver altsaa



idet da x bestemmes ligesom tidligere ved at sætte

$$\begin{aligned} \alpha &= 1 \\ \beta &= 2 \\ \delta &= 0, \end{aligned}$$

hvorved erhoides

$$x = \frac{12 + \gamma - \sqrt{(12 + \gamma)^2 - 96}}{6}.$$

Man finder da, idet $\gamma = 0$ indbefatter det sidstnævnte Forsøg:

| γ | x | $(1-x)(Na\ddot{S}Aq, \frac{\gamma+x}{1-x} \ddot{S}Aq)$ | $(Na\ddot{S}Aq, \gamma\ddot{S}Aq)$ | $(Na\ddot{S}^{(1+\gamma)}Aq, 2\ddot{N}Aq)$ |
|----------|-------|--|------------------------------------|--|
| | | | | Beregning Forsøg |
| 0 | 0,845 | -225 ^c | 0 ^c | -1974 ^c -2024 ^c |
| 1 | 0,742 | -381 | -955 | -982 -978 |
| 2 | 0,667 | -499 | -1176 | -714 -664 |
| 5 | 0,607 | -597 | -1305 | -551 -520 |

Overensstemmelsen imellem Beregning og Forsøget er ogsaa i dette Tilfælde meget tilfredsstillende.

Forsøgene med Decompositionen af svovlsuurt Natron ved Hjælp af Chlorbrintesyre føre til et lignende Resultat. Jeg har ovenfor anført Forsøg, i hvilke Varmeudviklingen er følgende:

| β | $(Na\ddot{S}Aq, \beta HClAq)$ |
|-----------------|-------------------------------|
| $1/2$ | — 1247 |
| 1 | — 1682 |
| 2 | — 1878 |
| 4 | — 1896. |

Da vi ovenfor have fundet, at der ved Indvirkning af 1 Æquivalent Chlorbrintesyre paa 1 Æquivalent svovlsuurt Natron decomponeres $2/3$ Æquivalent af dette Salt, havest altsaa ligesom for Salpetersyren

$$\alpha = \frac{n}{n+1} = \frac{2}{3},$$

hvoraf findes

$$n = 2.$$

Da nu

$$(Na\dot{A}q, \ddot{S}Aq) - (Na\dot{A}q, HClAq) = 1949^c,$$

haves følgende Formel for Varmetoningen ved Decompositionen:

$$(Na\ddot{S}Aq, \beta HClAq) = -1949^c \cdot x + (1-x) \left(Na\ddot{S}Aq, \frac{x}{1-x} \ddot{S}Aq \right),$$

idet x er bestemt ved

$$x = 2/3 (1 + \beta - \sqrt{(1 + \beta)^2 - 3\beta}).$$

Man finder da:

| β | x | $(1+x)(Na\ddot{S}Aq, \frac{x}{1-x} \ddot{S}Aq)$ | $(Na\ddot{S}Aq, \beta HClAq)$ | |
|---------|-------|---|-------------------------------|---------------------|
| | | | Beregning | Forsøg |
| $1/2$ | 0,423 | — 455 ^c | — 1279 ^c | — 1247 ^c |
| 1 | 0,667 | — 592 | — 1691 | — 1682 |
| 2 | 0,845 | — 223 | — 1870 | — 1878 |
| 4 | 0,921 | — 122 | — 1917 | — 1896 |

Der er altsaa her den samme Overensstemmelse som for Salpetersyrens Vedkommende.

Endnu skal jeg kun anføre nogle Forsøg, i hvilke mere end 2 Æquivalenter Svovlsyre ere anvendte mod 1 Æquivalent salpetersuurt Natron eller 1 Æquivalent Chlornatrium.

| Nr. | $a=b$ | T | t_a | t_b | t_c | r | s | pro Æqv. |
|-----|-------|-----------------------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|
| 122 | 450 | $(Na Cl Aq, 2 \ddot{S} Aq)$ | | | | 81 ^c 87 | } ^{1/4} | 556 ^c |
| | | 17,6 ^o 17,5 | 17,420 17,345 | 17,745 17,750 | 17,673 17,645 | | | |
| 125 | 450 | $(Na \ddot{N} Aq, 2 \ddot{S} Aq)$ | | | | 94 95 | } ^{1/4} | 579 |
| | | 17,2 17,3 | 17,470 17,390 | 17,050 17,075 | 17,360 17,335 | | | |

Beregningen skeer efter Formlen for Forsøg Nr. 113.

Disse tvende Forsøg slutte sig til Forsøgene Nr. 36 og 53, i hvilke kun 1 Æqv. Svovlsyre er anvendt. De fire Varmetoningers lade sig beregne paa samme Maade som ovenfor, og man finder

$$x = -\frac{1}{6}(1 + \gamma - \sqrt{(1 + \gamma)^2 + 12\gamma})$$

hvoraf da følger:

$$(Na \ddot{N} Aq, \gamma \ddot{S} Aq) = 2072^c \cdot x + x \left(Na \ddot{S} Aq, \frac{\gamma - x}{x} \ddot{S} Aq \right)$$

og en lignende Formel for Decompositionen af Chlornatrium, idet kun 2072^c erstattes af 1949^c. Beregningen giver:

| γ | x | $x(Na \ddot{S} Aq, \frac{\gamma-x}{x} \ddot{S} Aq)$ | $(Na \ddot{N} Aq, \gamma \ddot{S} Aq)$ | | $(Na Cl Aq, \gamma \ddot{S} Aq)$ | |
|----------|-------|---|--|------------------|----------------------------------|------------------|
| | | | Beregning | Forsøg | Beregning | Forsøg |
| 1 | 0,333 | — 595 ^c | 298 ^c | 288 ^c | 257 ^c | 244 ^c |
| 2 | 0,458 | — 600 | 548 | 579 | 292 | 336 |

Overensstemmelsen er vel ikke saa stor som ved de tidligere Exempler, men dog ikke ringe, naar man erindrer, at de tvende sidste Chiffre i Tallene stedse ere usikre, og at altsaa den relative Unøjagtighed altid bliver større ved de smaa Værdier for Varmetoningen.

Forsøgene med *Phosphorsyre*, *Svovlsyre* og *Natron* lade sig ligeledes beregne. Jeg har ovenfor viist, at Phosphorsyrens Aviditet i Forhold til Svovlsyrens er $\frac{1}{2}$; naar i Formel (1) A betegner svovlsuurt Natron og B Phosphorsyre, bliver Coefficienten n lig $\frac{1}{2}$. Man finder da, at Resultaterne for Forsøgene Nr. 46, 57, 58 og 114 skulde være følgende:

| β | $(Na \ddot{S} Aq, \beta \ddot{P} Aq)$ | | $(Na \ddot{P}^\beta Aq, \ddot{S} Aq)$ | |
|---------------|---------------------------------------|--------------------|---------------------------------------|-----------------|
| | Beregning | Forsøg | Beregning | Forsøg |
| 1 | — 768 ^c | — 750 ^c | 92 ^c | 96 ^c |
| $\frac{1}{2}$ | — 542 | — 558 | 1588 | 1554 |

Uagtet der i alle de Anvendelser, vi have gjort af Guldbergs Formel, har viist sig en stor Tilnærmelse til de ved Forsøgene vundne Resultater, maa det dog ikke lades ude af Betragtningen, at mange hyperbolske Functioner, hvis tilsvarende Curver have een Green, hvis Asymptote er parallel med Abscisseaxen, og hvis anden Green skjærer denne Axe i Begyndelsespunktet, i større eller mindre Grad ville være et tilfredsstillende Udtryk for de Phænomener, som jeg her har gjennemgaaet. Curven, som svarer til Ligning (3), stiger stærkt i Nærheden af Begyndelsespunktet og svarer, saaledes som vi have seet, godt til de ved Forsøgene vundne Resultater.

Naar Værdien af n bliver 1, reduceres Formel (3) til den simple Form

$$x = \frac{\alpha\beta - \gamma\delta}{\alpha + \beta + \gamma + \delta}$$

som atter for $\gamma = \delta = 0$ giver

$$x = \frac{\alpha\beta}{\alpha + \beta}$$

eller det til Berthollets Theori svarende Udtryk. Jo mere Coefficienten nærmer sig til Eenheden, desto mere nærmer sig Forholdet til det af Berthollet antagne, der altsaa kun er et specielt Tilfælde af den mere almindelige Formel.

Betydningen af n i Formel (3) er ikke andet end Forholdet imellem de tvende virkende Syrers Aviditet. Betegnes denne for Syren A ved a og for Syren A' ved a' , da er for Processen (BA, A') Coefficienten $n = \frac{a_1}{a}$ og for den omvendte Proces (BA', A) det Omvendte, nemlig $\frac{1}{n} = \frac{a}{a_1}$. Aviditeten bestemmer man netop paa samme Maade som Størrelsen n , nemlig ved at undersøge Forbindelsesmaaden, naar et Æquivalent af hver af de tvende Syrer samtidigt indvirke paa 1 Æquivalent Natron. Hvad enten man vil antage Gyldigheden af den Guldbergske Formel eller ikke, beholde de afledede Værdier for Aviditeten uforandret deres Betydning, idet de udtrykke Forholdet, i hvilket de tvende Syrer dele Basen imellem sig i det normale Tilfælde, at der er et Æquivalent af hvert af de virkende Stoffer tilstede.

5. Om Aviditetens Afhængighed af Basen.

I alle de foregaaende Exempler er Syrernes Aviditet undersøgt og bestemt ved Anvendelsen af Natron som Base. Der opstaaer derfor naturligt det Spørgsmaal, om Aviditeten er en uforandret Størrelse ligeoverfor andre Baser end Natron. Uagtet dette Spørgsmaal ikke lader sig udtømmende besvare ved de af mig ovenfor meddeelte experimentale Resultater, er det dog muligt at danne sig en Forestilling om Sagen ved Benyttelsen af tre af de ovenfor meddeelte Rækker Forsøg, nemlig:

- Nr. 1—11, som omfatter Virkningen af Svovlsyre paa svovlsure Salte af 10 forskellige Baser;
- Nr. 16—25, som omfatter Chlorbrintesyre's Indvirkning paa de normale svovlsure Salte af de samme Baser, og
- Nr. 35—44, som omfatter Svovlsyre's Indvirkning paa de til disse Ifter svarende Chlorforbindelser.

For at afgjøre, om Svovlsyre's Aviditet i Forhold til Chlorbrintesyre's er den samme i alle Tilfælde, maatte man altsaa undersøge Decompositionens Omfang, naar f. Ex. Svovlsyre paavirker Chlorforbindelserne af de nævnte Baser. For at kunne udføre denne Undersøgelse maatte man kjende Varmetoningen ved Svovlsyre's og Chlorbrintesyre's Neutralisation med disse Baser, eller idetmindste Forskjellen imellem disse tvende Størrelser. Nu er det ovenfor Pag. 150 viist, at Forskjellen imellem de til samme Base svarende Værdier i den 2den og den 3die Række af Forsøg netop er Forskjellen imellem Varmetoningen ved Basens Neutralisation med Chlorbrintesyre og dens Neutralisation med Svovlsyre.

Man maatte endvidere kjende Varmetoningen ved Indvirkning af vekslede Mængder af Svovlsyre paa de forskellige svovlsure Salte og ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa Chlormetallerne. Den sidste er nu vistnok, saaledes som det er viist for Natriumets Vedkommende, en saa lille Størrelse, at den ligesom i de tidligere Beregninger kan lades ude af Betragtning; men den første Størrelse har en temmelig betydelig Indflydelse paa Varmetoningen. Nu indeholder den første Række af Forsøg Varmetoningen ved Indvirkning af Svovlsyre paa en æquivalent Mængde af de forskellige svovlsure Salte, og det sees af den, at Varmetoningen har den største numeriske Værdi for Natrium og den mindste for Kobber. Naar man nu turde forudsætte, hvad der neppe kan afvige i nogen kjendelig Grad fra Sandheden, at Varmetoningerne ved Indvirkning af vekslede Mængder Svovlsyre paa svovlsure Salte af forskellige Baser ere indbyrdes proportionale og forholde sig som Varmetoningen ved Indvirkning af et Æquivalent Svovlsyre paa et Æqv. af de tilsvarende Basers svovlsure Salte, vilde man kunne udføre den foreliggende Opgave. Da der ved Indvirkning af 1 og 2 Æqv. Svovlsyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Natron skeer en Varmetoning af henholdsvis -935° og -1176° , og ved Indvirkning af 1 Æqv. Svovlsyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Zinkilte skeer en Varmetoning af -440° , vilde altsaa den anførte Forudsætning føre til, at der ved Indvirkning af 2 Æqv. Svovlsyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Zinkilte skulde indtræde en Varmetoning:

$$-\frac{1176}{935} \cdot 440^{\circ} = -552^{\circ}.$$

Under disse Forudsætninger lader Decompositionens Omfang sig altsaa bestemme og lettest udføre ved den graphiske Construction.

I nedenstaaende Tabel er

$$A = (RClAq, \ddot{S}Aq)$$

$$B = (\ddot{R}\ddot{S}Aq, HClAq)$$

$$A - B = (\dot{R}Aq, \ddot{S}Aq) - (\dot{R}Aq, HClAq)$$

$$C = (\dot{R}\ddot{S}Aq, \ddot{S}Aq)$$

D = Decompositionens Omfang eller den Part af et Æquivalent af Chlorforbindelsen, som decomponeres til svovlsuurt Salt ved Indvirkning af et Æqv. Svovlsyre.

| R | A | B | $A-B$ | C | D | |
|------------|------------------|---------------------|-------------------|--------------------|------|--------|
| $Na \dots$ | 244 ^c | - 1682 ^c | 1926 ^c | - 955 ^c | 0,67 | } 0,66 |
| $K \dots$ | 510 | - 1594 | 1904 | - 824 | 0,65 | |
| $Am \dots$ | 524 | - 1480 | 1804 | - 706 | 0,65 | |
| $Mg \dots$ | 465 | - 1296 | 1761 | - 558 | 0,59 | } 0,58 |
| $Mn \dots$ | 528 | - 1264 | 1792 | - 452 | 0,59 | |
| $Fe \dots$ | 548 | - 1246 | 1794 | - 448 | 0,58 | |
| $Zn \dots$ | 562 | - 1252 | 1794 | - 440 | 0,57 | |
| $Co \dots$ | 576 | - 1218 | 1794 | - 415 | 0,57 | |
| $Ni \dots$ | 566 | - 1191 | 1757 | - 396 | 0,58 | |
| $Cu \dots$ | 626 | - 1146 | 1772 | - 338 | 0,56 | |

Rækken D , som indeholder Decompositionens Omfang, viser allerede ved første Øiekast en Tvedeling af de benyttede Baser. Den første Gruppe indbefatter Kalium, Natrium og Ammonium, for hvilke Decompositionens Omfang bliver 0,66 med Afvigelser fra Middeltallet af $\pm 0,01$; den anden Række indeholder de 7 Metaller af Magniumgruppen, for hvilke Decompositionens Omfang bliver 0,58 med Afvigelser fra Middeltallet af $+ 0,01$ og $- 0,02$. Den overordentligt ringe Afvigelse fra Middeltallene er en yderligere Betryggelse for, at den ovenfor gjorte Antagelse er i alt Væsentligt rigtig; thi Værdien 0,67 for Natrium, der maa betragtes som sikker, stemmer saaledes nøie med Værdierne for de beslægtede Stoffer Kalium og Ammonium, som ere beregnede paa den angivne Maade.

Svovlsyrens Aviditet i Forhold til Chlorbrintesyrens er for den første Række af Iltter

$$n = \frac{0,34}{0,66} = 0,515,$$

medens jeg Pag. 158 havde beregnet den af Natronsaltets Decomposition til

$$\frac{0,33}{0,67} = 0,491$$

og derfor angivet den til 0,49. Der kan saaledes vistnok være megen Grund til at an-

tage, at Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Aviditet til Alkalierne forholder sig som 1 : 2 hvilket vilde svare til Forholdet 0,333 : 0,667, som afviger saa lidt fra det fundne 0,34 : 0,66, at man vil kunde betragte Afvigelsen som hidrørende fra uundgaaelige Unøjagtigheder ved disse meget sammensatte Forsøg.

Svovlsyrens Aviditet i Forhold til Chlorbrintesyrens udgjør for den anden Række af Iltter:

$$n_1 = \frac{0,42}{0,58} = 0,724,$$

og er altsaa næsten halvanden Gang saa stor som i det foregaaende Tilfælde. Muligviis maa Aarsagen til denne vxlende Aviditet søges i den forskjellige atomistiske Bygning, som antages for Baserne i disse tvende Grupper; thi den første Gruppe dannes af de saakaldte monovalente Baser, den anden derimod af bivalente Baser. Det viser sig i saa Fald, at Svovlsyren, som er en bivalent Syre, viser en forholdsvis større Aviditet til de bivalente end til de monovalente Baser, medens det Omvendte er Tilfældet med Chlorbrintesyren, som hører til de eenbasiske Syrens Gruppe.

Det er vanskeligt at afgjøre, forinden der foreligger et mere udstrakt Materiale, om dette Forhold er mere end et Spil af Tilfældigheder, eller om den forskjellige atomistiske Bygning virkelig paa denne Maade gjør sig gjældende.

Et andet Forhold imellem Aviditeten i de tvende Tilfælde fortjener ogsaa at fremhæves, om man end ikke paa Undersøgelsens nuværende Standpunkt kan indsee Betydningen eller Rigtigheden deraf. I Formlen (3) Pag. 52, som udtrykker Omfanget af Decompositionen, indgaaer kun Qvadratet af Aviditeten, nemlig n^2 . Da nu Svovlsyrens Aviditet for de tvende Rækker af Baser forholder sig som

$$\frac{n_1}{n} = \frac{0,724}{0,515},$$

erholdes Forholdet af Qvadraterne af disse Størrelser at være:

$$\frac{n_1^2}{n^2} = \frac{0,524}{0,265} = 1,98,$$

altsaa meget nær som 1 : 2. Antage vi, som ovenfor begrundet, Svovlsyrens Aviditet i Sammenligning med Chlorbrintesyrens, naar de samtidigt paavirke Alkalierne, for $\frac{1}{2}$, bliver Forholdet imellem Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Aviditet, naar de paavirke Iltter af Magniumrækken, derimod $\sqrt{\frac{1}{2}}$. En fuldstændig Overensstemmelse imellem Forsøg og den Antagelse, at Chlorbrintesyrens Aviditet forholder sig til Svovlsyrens i de tvende Tilfælde (Alkalier og Magnesiabaser) som 1 : $\frac{1}{2}$: $\sqrt{\frac{1}{2}}$, vilde være tilstede, naar Middeltallet af ovenstaaende Beregning Pag. 170 havde givet 0,585 istedetfor 0,58 og 0,667 istedetfor 0,66; thi da vilde man have

$$\frac{0,333}{0,667} = \frac{1}{2} \text{ og } \frac{0,415}{0,585} = \sqrt{\frac{1}{2}} = 0,707,$$

medens Forsøget, som ovenfor angivet, fører til

$$\frac{0,34}{0,66} = 0,51 \text{ og } \frac{0,42}{0,58} = 0,72.$$

Man seer altsaa, at Afvigelserne meget vel kunne være begrundede i uundgaaelige smaa Unøiagtigheder i de experimentale Resultater; men fremtidige Undersøgelser vilde i ethvert Tilfælde først kunne afgjøre, om ikke denne vistnok mærkelige tilsyneladende Simpelhed i Forholdet er et Spil af tilfældigt samvirkende Aarsager¹⁾. I ethvert Tilfælde er det neppe nogen Tvivl underkastet, at fortsatte Forsøg væsentligt ville kunne bidrage til at belyse de forskjellige Basers og Syrers ulige atomistiske Bygning.

6. Nogle Bemærkninger til Favre & Silbermanns Neutralisationsforsøg.

Sammenligner man Resultaterne af Favre & Silbermanns Neutralisationsforsøg²⁾ med de af mig ovenfor meddeelte, vil man finde tildeels *meget betydelige Afvigelser*. Tager vi til Exempel Neutralisationsforsøgene med Svovlsyre, Salpetersyre, Chlor-, Brom- og Jodbrintesyre, da angive F. & S., at 1 Gram Natron giver ved Neutralisation med disse Syrer henholdsvis 520^c,1, 493^c,2, 492^c,7, 489^c,1 og 486^c,8, og heraf beregnes pr. Æqv. Natron følgende Værdier:

¹⁾ Jeg skal her benytte Leiligheden til at gjøre Rede for Betydningen af den Pag. 123 opstillede Differens imellem Varmetoningen ved Chlorbrintesyrens og Svovlsyrens Indvirkning paa de samme svovlsure Salte. Differensen synes ved et flygtigt Blik at kunne betragtes som constant, men det er dog næppe Tilfældet. Opløser man nemlig det første Led, Varmetoningen ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa de svovlsure Salte, i dets Bestanddele, da bliver Differensen, idet n betegner Svovlsyrens Aviditet:

$$D = \frac{1}{1+n} [(\dot{R}Aq, HClAq) - (\dot{R}Aq, \ddot{S}Aq)] + \frac{n}{1+n} (\dot{R}\ddot{S}Aq, \frac{1}{n}\ddot{S}Aq) - (\dot{R}\ddot{S}Aq, \ddot{S}Aq).$$

Da nu n er mindre end 1, kan det sidste Led passende omskrives saaledes:

$$\frac{n}{1+n} (\dot{R}\ddot{S}Aq, \ddot{S}Aq) + \frac{1}{1+n} (\dot{R}\ddot{S}Aq, \ddot{S}Aq),$$

og det hele Udtryk kan da omformes til:

$$D = \frac{1}{1+n} [(\dot{R}Aq, HClAq) - (\dot{R}Aq, \ddot{S}^2Aq)] + \frac{n}{1+n} (\dot{R}\ddot{S}^2Aq, \frac{1-n}{n}\ddot{S}Aq),$$

og der er neppe Grund til at antage, at dette Udtryk svarer til nogen constant Værdi. Ved at indføre i Formlen henholdsvis $n = 0,5$ og $n = 0,724$ finder man følgende Værdier:

| | Na. | K. | Am. | Mg. | Mn. | Fe. | Zn. | Co. | Ni. | Cu. |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| beregn. | — 741 | — 790 | — 792 | — 733 | — 797 | — 800 | — 807 | — 819 | — 807 | — 846 |
| fundet | — 747 | — 770 | — 774 | — 758 | — 812 | — 798 | — 792 | — 805 | — 795 | — 808 |

hvoraf tydeligt fremgaaer, at den tilstedeværende Tilnærmelse til en constant Størrelse kun bør betragtes som reen Tilfældighed.

²⁾ Ann. de chim. & de phys. 3. Serie. Vol. 37. Pag. 419 og 494.

| <i>Q</i> | <i>Nā Aq, Q Aq)</i> | |
|----------------------------------|---------------------|---------------------|
| | Favre & Silbermann | Thomsen |
| <i>SO</i> ³ | 15810 ^e | 15689 ^e |
| <i>NO</i> ⁵ | 15283 | 13617 |
| <i>HCl</i> | 15128 | 13740 |
| <i>HBr</i> | 15159 | 13756 ¹⁾ |
| <i>HI</i> | 15097 | 13676. |

Medens altsaa vore Bestemmelser for Svovlsyrens Neutralisationsvarme stemme meget godt, idet Afvigelsen ikke udgjør mere end 8 Promille, er derimod Afvigelsen for de andre Syrer meget stor, nemlig 1388^e til 1666^e eller henholdsviis 10 til 12 Procent af den hele Størrelse. At her ikke kan foreligge nogen Feiltagelse fra min Side, fremgaaer allerede deraf, at omtrent 40 af de ovenfor meddeelte Forsøg, anstillede paa de meest forskjellige Maader, alle have viist den bestaaende, betydelige Forskjel i Varmetoningens ved Svovlsyrens Neutralisation paa den ene Side og Salpetersyrens og Chlorbrintesyrens paa den anden Side. Ogsaa mine tidligere Forsøg, ligesom Forsøg af Hess, Andrews og Graham, vise Tilstedeværelsen af denne Forskjel; Favre og Silbermann ere de eneste Experimentatorer, som benægte Tilstedeværelsen af denne store Forskjel.

At det ikke kan hidrøre fra en Iagttagelsesfeil, er indlysende; thi dertil er Feilen altfor stor, nemlig fra $\frac{1}{8}$ — $\frac{1}{10}$ af hele Resultatet, og man maa vel erindre, at det her dreier sig om store Tal, hvis Bestemmelse maa kunne skee med en Nøiagtighed af mindst 1 Procent. Aarsagen til den i F. & S.'s Forsøg indløbne Feil maa snarere søges i det Apparat, som de have anvendt. Det Apparat, som Favre & Silbermann have anvendt til Bestemmelsen af disse og mange andre Varmetoner, bestod, som bekjendt, af en med Qviksølv fyldt stor huul Jernkugle, som var forsynet med et ydre snevert Rør, i hvilket Qviksølvet ved Udvidelsen kunde bevæge sig, og et indre videre Rør, i hvilket de Stoffer bleve anbragte, som skulde virke chemisk paa hinanden, og hvis Varmetoning skulde maales. Det var altsaa et stort Thermometer, hvis Beholder havde en Huulhed, hvorfra Varmen meddeelte sig til Qviksølvet i Thermometret, og Varmeudviklingen blev bestemt ved Maalning af Qviksølvet Tilvæxt i Rumfang. Dette er altsaa et Apparat, som er aldeles forskjelligt fra dem, som i Reglen anvendes ved calorimetriske Forsøg.

Saa sindrigt, som dette Apparat kunde synes ved første Øiekast, saa uhensigtsmæssigt er det, naar man tilsigter Andet end den første raa Tilnærmelse til Sandheden. Enhver, som arbejder med Thermometre, vil vide, at Qviksølvet i Røret først udtrykker

¹⁾ De tvende sidste Værdier har jeg først bestemt, efterat foreliggende Arbeide var sluttet, og Detaillen skal senere blive meddeelt.

Varmegraden, naar Qviksølvets og Thermometrets Vægge have samme Varmegrad; men ved Qviksølvcalorimetret er det aldrig muligt at vide, naar dette Punkt er indtraadt, eller om Varmen er meddeelt fra den indre Beholder til Qviksølvet; thi deels gaaer Varmeledningen gennem den indre Kapsel og Qviksølvet til Jernkuglens ydre Skal meget langsomt, deels har man intet Middel til at corrigere den Indflydelse, som Omgivelsen maa udøve paa dette store Thermometer. F. & S. have benyttet Qviksølvets Maximum-Stilling i det snevre Rør som det rette Maal; men Intet berettiger dertil.

Det er forunderligt, at Resultaterne af F. & S.'s Forsøg saa at sige uden Kritik ere optagne i næsten alle større Haandbøger, uagtet der ikke behøves meget Omdømme for at finde mange andre Aarsager til Feiltagelser.

Favre & Silbermanns Angivelser af de organiske Syrers Neutralisationsvarme stemme bedre med mine, endskjøndt Afvigelserne dog ikke ere smaa, nemlig:

| Q | (Nå Aq, Q Aq) | |
|------------------|---------------|---------|
| | Favre & Silb. | Thomsen |
| Oxalsyre | 13752 | 14139 |
| Eddikesyre . . . | 13600 | 13155 |
| Citronsyre . . . | 13178 | 12735 |
| Viinsyre | 12651 | 12657. |

Medens der altsaa er fuldstændig Overensstemmelse for Viinsyrens Vedkommende, er Afvigelsen for de andre Syrer 3—4 Procent.

Aldeles uforstaaelige ere Angivelserne af *Ortho-Phosphorsyrens* Neutralisationsvarme, der af F. & S. bestemmes omtrent 1600° høiere end Svovlsyrens, medens den i Virkeligheden er betydelig lavere end denne.

At Qviksølvcalorimetret ikke er meget følsomt og ikke egner sig til nøiagtige Maalinger, fremgaaer ogsaa af en Yttring paa det anførte Sted Pag. 418: «Vi overtødede os snart om, at Anvendelsen af Opløsninger af normal Styrke ikke var nødvendig; thi naar der er saameget Vand tilstede, at det Hele holdes opløst, finder ingen Varmetoning Sted ved Overskud af Syre.» Da nu, som jeg ovenfor har godtgjort, Varmetoningen ved Indvirkning af 1 Æqv. Svovlsyre paa 1 Æqv. svovlsuurt Natron udgjør 6 Procent af Neutralisationsvarmen, have vi altsaa her et Maal for Qviksølvcalorimetrets Ufølsomhed eller dets Angivelsers Usikkerhed.

En anden mere implicit Uoverensstemmelse imellem mine og Favre & Silbermanns Resultater er ligeledes betegnende for Usikkerheden i Qviksølvcalorimetrets Angivelser. Favre & Silbermann have bestemt Varmeudviklingen ved Neutralisation af en Række Baser med Svovlsyre og Chlorbrintesyre; Forskjellen imellem disse Størrelser skulde svare til Differensen $a - b$ Pag. 151, hvilket imidlertid langtfra er Tilfældet, saaledes som nedenstaaende Sammenstilling viser:

| Q | $(\dot{R} Aq, \ddot{S} Aq) - (\dot{R} Aq, HCl Aq)$ |
|----------------|--|
| | Favre & Silbermann Thomsen |
| Na | 682 1926 |
| K | 427 1904 |
| Am | 1154 1804 |
| Mg | 1220 1761 |
| Mn | 840 1792 |
| Fe | 1044 1794 |
| Zn | 2148 1794 |
| Co | 1406 1794 |
| Ni | 1520 1757 |
| Cu | 1304 1772. |

Medens der altsaa er en meget stor Forskjel imellem Resultaterne i den første Række, indeholder den anden Række Størrelser, som nærme sig overmaade meget til hinanden. Den første af mine Størrelser (Na), som er næsten 3 Gange saa stor som den tilsvarende i Favre & Silbermanns Række, er endog bestemt aldeles overensstemmende ad to aldeles forskjellige Veie, saa at der ikke kan være den fjerneste Tvivl om mit Tals Nøiagtighed.

Forsaavidt som de af mig anstillede Maalinger angaae saadanne Processer, som ere undersøgte af Favre & Silbermann, viser sig en Unøiagtighed i disse Experimentatores Resultater, der i flere Tilfælde naaer en meget betydelig Størrelse og neppe kan tilskrives anden Aarsag end Upaalideligheden af det af dem benyttede Qviksølvcalorimeters Angivelser.

7. Tilbageblik.

Det foreliggende Arbeide har det Formaal, at undersøge Rigtigheden af den af Berthollet opstillede Lov for det gjensidige Forhold imellem Syrer og Baser i vandig Opløsning, og Undersøgelsen deler sig væsenligt i to Hovedafsnit; det ene angaaer Varmetoningningen ved forskjellige Syrers Neutralisation med Natron og det andet Varmetoningningen ved Indvirkning af forskjellige Syrer paa Natronsalte. I begge Grupper af Forsøg ere de virkende Stoffer blevne anvendte i stærkt fortyndede Opløsninger, der i Reglen indeholdt 2—300 Æqv. Vand for hvert Æqv. af de virkende Stoffer. Resultaterne have i Hovedsagen været følgende:

1. Varmeudviklingen ved Neutralisation af de undersøgte Syrer med Natron stiger næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne udgjør et Æqv. Syre for hvert Æqv. Base.
2. Et Overskud af Natron udover et Æqv. for hvert Æqv. Syre frembringer i Reglen en ringe Forøgelse af Varmeudviklingen, der dog er meget ringe i Sammenligning med Neutralisationsvarmen og kun for Citronsyrens Vedkommende naaer til 4 Procent af denne.

3. Stiger Syrens Mængde udover et Æqv. for hvert Æqv. Natron, indtræder i Reglen en Varmeabsorption, der ligeledes er meget ringe i Sammenligning med Neutralisationsvarmen og kun for Svovlsyrens Vedkommende for det andet Æqv. Syre naaer 6 Procent af Neutralisationsvarmen.
4. Varmeabsorptionen ved Overskud af Syre stiger med Syremængden, men i aftagende Forhold, og synes at nærme sig et Maximum, der for Svovlsyrens Vedkommende udgjør omtrent 10 Procent af Neutralisationsvarmen.
5. Imellem de eenbaseriske Syrer (*Salpetersyre* og *Chlorbrintesyre*) og de fleerbaseriske Syrer (*Svovlsyre*, *Oxalsyre*, *Viinsyre*, *Citronsyre*) finder ingen Forskjellighed Sted i disse almindelige Forhold.
6. Et afvigende Forhold viser *Phosphorsyren* derved, at en Forøgelse af Syrens Mængde udover et Æqv. ($\frac{1}{3}$ Molecul) bevirker en Forøgelse i Varmeudviklingen, der stiger indtil 30 Procent af Neutralisationsvarmen, naar Syrens Mængde forøges til 3 Æqv. (1 Molecul). Først naar Syrens Mængde forøges udover et Molecul eller 3 Æqv., indtræder den under (3) angivne Varmeabsorption.
7. Et andet afvigende Forhold viser *Borsyren*. Neutralisationsvarmen følger den under (1) angivne Lov, indtil Syrens Mængde er steget til et Æqv.; men en Forøgelse af Syrens Mængde frembringer en jevnt stigende Varmeudvikling, der synes at nærme sig et Maximum, hvis Størrelse imidlertid ikke let kan bestemmes; for de 5 næste Æqv. Borsyre udgjør den tilsammen ikke mindre end 35 Procent af Neutralisationsvarmen.
8. En meget ringe Afvigelse fremtræder ved Eddikesyren, idet man ved denne savner den under (3) angivne Varmeabsorption og iagttager en yderst ringe Varmeudvikling.
9. Den under (3) omtalte Varmeabsorption finder ogsaa Sted ved Indvirkning af et Overskud af Svovlsyre paa andre svovlsure Salte end Natronsaltet. Undersøgt er Virkningen af Svovlsyre paa svovlsure Salte af 10 forskellige Ilter henhørende til Alkali- og Magnesiumrækken. Varmeabsorptionen, der udgjør fra 4—6 Procent af Neutralisationsvarmen, er størst for Natronsaltet og mindst for Kobbersaltet.
10. Neutralisationsvarmen er for de forskellige Syrer en meget forskjellig Størrelse og er for Svovlsyren, som af de undersøgte Syrer har den høieste Neutralisationsvarme, mere end halvanden Gang saa stor som for Borsyren.
11. Favre & Silbermanns Angivelse af Varmeudviklingen ved Natronets Neutralisation med Chlor-, Brom-, Jodbrintesyre og Salpetersyre er henholdsvis 10—12 Procent for høi.

12. Naar to Syrer i vandig Opløsning samtidigt indvirke paa en Base, hvis Mængde ikke er tilstrækkelig til fuldstændigt at neutralisere Syrerne, deler den sig imellem disse, saa at der dannes to Salte, og en Deel af begge Syrer bliver i fri Tilstand.
13. Heraf følger, at naar til et Salt sættes en Syre, for hvilken Neutralisationsvarmen er større end for Syren i Saltet, vil Decompositionen ledsages af en Varmeudvikling (f. Ex. naar Svovlsyre indvirker paa Chlorforbindelser); naar derimod den tilsatte Syre har en mindre Neutralisationsvarme end Syren i Saltet, vil Decompositionen ledsages af en Varmeabsorption (f. Ex. ved Indvirkning af Chlorbrintesyre paa svovlsure Salte).
14. *Basen deler sig ikke imellem Syrerne efter Berthollets Lov*, der fordrer en Deling i ligefremt Forhold til det Antal Æqv., der af hver Syre er tilstede.
15. Ei heller deler Basen sig imellem Syrerne i Forhold til disses Affinitet til Basen, saafremt Neutralisationsvarmen skal betragtes som et Maal for Affiniteten.
16. Ved *Aviditet* betegnes den Begjerlighed eller Styrke, med hvilken Syrerne stræbe efter Neutralisation.
17. Naar i vandig Opløsning to Syrer samtidigt virke paa en Base, og der af hvert af de virkende Stoffer er et Æqv. tilstede, deles Basen imellem Syrerne i Forhold til Syrernes Aviditet. Naar f. Ex. af 1 Æqv. Natron de $\frac{2}{3}$ forene sig med Salpetersyre og $\frac{1}{3}$ med Svovlsyre, uagtet der af hver af Syrerne er et Æqv. tilstede, maa Salpetersyrens Aviditet forholde sig til Svovlsyrens som $\frac{2}{3} : \frac{1}{3}$ eller som 2 : 1.
18. Syrernes Aviditet er høist forskjellig; bestemt ved deres Forhold til Natron, har blandt de undersøgte Syrer Chlorbrintesyre og Salpetersyre den største og tillige ligestor Aviditet; Svovlsyren har kun omtrent det halve af disse Syrers Aviditet, Phosphorsyren og Oxalsyren omtrent en Fjerdedeel, Citronsyren og Viinsyren kun en Tyvendedeel, Eddikesyren endnu mindre, og for Borsyren er Aviditeten en næsten umærkelig Størrelse.
19. Aviditeten synes at være constant ligeoverfor Natron, Kali og Ammoniak, men at antage en anden Værdi, naar Syrerne virke paa Baser af Magnesiærækken.
20. Naar Syrerne virke paa Basen i et andet Forhold end det under (17) angivne, nemlig ligemange Æqv. af hvert af de virkende Stoffer, deles Basen imellem Syrerne i et Forhold, som afhænger af deres Aviditet og det Antal Æquivalenter, der af disse er tilstede, og for saadanne Forhold udtrykkes Decompositionens Omfang med tilstrækkelig Nøjagtighed ved de af *Guldberg* givne theoretiske Formler.

I n d h o l d.

A. Den experimentale Deel.

| | | Side |
|-----|---|------|
| 1. | Beskrivelse af Calorimetret og Gangen i Undersøgelsen | 114. |
| 2. | Indvirkning af Svovlsyre paa svovlsure Salte | 118. |
| 3. | — - — — svovlsuurt Natron | 120. |
| 4. | — - Chlorbrintesyre paa svovlsure Salte | 121. |
| 5. | — - — — svovlsuurt Natron | 123. |
| 6. | — - Salpetersyre paa svovlsuurt Natron | 124. |
| 7. | — - Svovlsyre paa Chloriderne | 125. |
| 8. | — - forskellige Syrer paa svovlsuurt Natron | 127. |
| 9. | — - Svovlsyre paa forskellige Natronsalte | 129. |
| 10. | — - — — Natron | 131. |
| 11. | — - Chlorbrintesyre paa Natron | 133. |
| 12. | — - Salpetersyre paa Natron | 134. |
| 13. | — - Eddikesyre paa Natron | 136. |
| 14. | — - Oxalsyre paa Natron | 137. |
| 15. | — - Viinsyre paa Natron | 138. |
| 16. | — - Citronsyre paa Natron | 139. |
| 17. | — - Orthophosphorsyre paa Natron | 141. |
| 18. | — - Borsyre paa Natron | 142. |

B. Discussion af de experimentale Resultater.

| | | |
|----|--|------|
| 1. | Neutralisationsforsøgene | 145. |
| 2. | Decompositionsforsøgene | 148. |
| 3. | Undersøgelser over Decompositionens Omfang | 154. |
| 4. | Om Virkningen af Massen | 159. |
| 5. | Om Aviditetens Afhængighed af Basen | 168. |
| 6. | Nogle Bemærkninger til Favre & Silbermanns Neutralisationsforsøg | 172. |
| 7. | Tilbageblik | 175. |

Conclusions

du mémoire intitulé:

Recherches thermo-chimiques sur les rapports d'affinité entre les acides et les bases dans une solution aqueuse

par Mr. **Julius Thomsen.**

Le mémoire qui précède a pour but de vérifier l'exactitude de la loi de *Berthollet* sur l'action réciproque des acides et des bases dans une solution aqueuse, et se divise en deux parties, l'une relative à la chaleur développée par la neutralisation des divers acides avec la soude, et l'autre concernant le développement de chaleur dû à l'action des divers acides sur les sels de soude. Dans ces deux séries de recherches, on s'est servi de réactifs très étendus qui renfermaient ordinairement 2—300 équivalents d'eau par équivalent des réactifs. Les résultats obtenus sont les suivants:

1°. Le développement de chaleur dû à la neutralisation des acides examinés avec la soude, croît presque proportionnellement à la quantité d'acide, jusqu'à ce qu'elle atteigne 1 équiv. d'acide par équiv. de base.

2°. Un excès de soude dépassant un équiv. par équiv. d'acide, détermine en général une petite augmentation de la chaleur dégagée, laquelle est toutefois très faible en comparaison de la chaleur de neutralisation, et n'atteint que pour l'acide citrique seul 4 p. C. de cette dernière.

3°. Lorsque la quantité d'acide dépasse un équiv. par équiv. de soude, il se produit d'ordinaire une absorption de chaleur qui est également très faible en comparaison de la chaleur de neutralisation, et n'atteint que pour l'acide sulfurique seul, et pour le second équiv. d'acide, 6 p. C. de cette dernière.

4°. Avec un excès d'acide, l'absorption de chaleur augmente avec la quantité d'acide, mais en proportion décroissante, et semble tendre vers un maximum, qui, pour l'acide sulfurique, est égal à 10 p. C. environ de la chaleur de neutralisation.

5°. Entre les acides monobasiques (*acides azotique* et *chlorhydrique*) et les acides polybasiques (*acides sulfurique, oxalique, tartrique* et *citrique*), ces rapports généraux ne présentent aucune différence.

6°. L'*acide phosphorique* manifeste cette anomalie, qu'une augmentation de la quantité d'acide dépassant 1 équiv. ($\frac{1}{3}$ de molécule), détermine dans la chaleur développée un accroissement qui s'élève jusqu'à 30 p. C. de la chaleur de neutralisation, lorsque la proportion d'acide est portée à 3 équiv. (1 molécule). Ce n'est qu'au delà d'une molécule ou 3 équiv., que se produit l'absorption de chaleur indiquée au N° 3.

7°. L'*acide borique* présente une autre anomalie. La chaleur de neutralisation suit la loi mentionnée au N° 1, jusqu'à ce que la quantité d'acide atteigne 1 équiv.; mais au-delà de cette quantité, il se produit un accroissement continu de la chaleur dégagée, lequel semble tendre vers un maximum dont la valeur n'est pas facile à déterminer, mais qui, pour les 5 équiv. suivants de cet acide, ne s'élève en tout pas à moins de 35 p. C. de la chaleur de neutralisation.

8°. On n'observe qu'un très faible écart avec l'acide acétique, l'absorption de chaleur mentionnée au N° 3 étant remplacée par un très petit dégagement de chaleur.

9°. L'absorption de chaleur mentionnée au N° 3 a également lieu lorsqu'on fait réagir un excès d'acide sulfurique sur d'autres sulfates que celui de soude. Cette action a été étudiée sur les sulfates de 10 oxydes différents de la série des alcalis et de la magnésie. L'absorption de chaleur forme 4—6 p. C. de la chaleur de neutralisation; elle est maximum pour le sel de soude et minimum pour celui de cuivre.

10°. La chaleur de neutralisation est très variable pour les différents acides, et pour l'acide sulfurique, qui, de tous les acides examinés, a la plus grande chaleur de neutralisation, elle est plus d'une fois et demie aussi élevée que celle de l'acide borique.

11°. Les chiffres donnés par Favre et Silbermann pour le développement de chaleur produit par la neutralisation de la soude avec les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et azotique, sont de 10 à 12 p. C. trop élevés.

12°. Lorsque deux acides, dans une solution aqueuse, agissent en même temps sur une base dont la quantité n'est pas suffisante pour les neutraliser complètement, cette base se partage entre eux, de manière qu'il se forme deux sels et qu'il reste une partie des deux acides à l'état libre.

13°. Il suit de là que lorsqu'on traite un sel par un acide dont la chaleur de neutralisation est plus grande que celle de l'acide du sel, la décomposition sera accompagnée d'un développement de chaleur (par ex. des chlorures par l'acide sulfurique), tandis que, lorsque la chaleur de neutralisation de l'acide employé est plus petite que celle de l'acide du sel, la décomposition sera accompagnée d'une absorption de chaleur (par ex. l'acide chlorhydrique et les sulfates).

14°. *La base ne se divise pas entre les acides d'après la loi de Berthollet*, qui exige un partage proportionnel au nombre d'équivalents qu'il y a de chaque acide.

15°. La base ne se partage pas non plus entre les acides en proportion de leur affinité pour cette base, en tant que la chaleur de neutralisation doit être considérée comme une mesure pour l'affinité.

16°. J'ai appelé *avidité* l'énergie avec laquelle les acides tendent à être neutralisés.

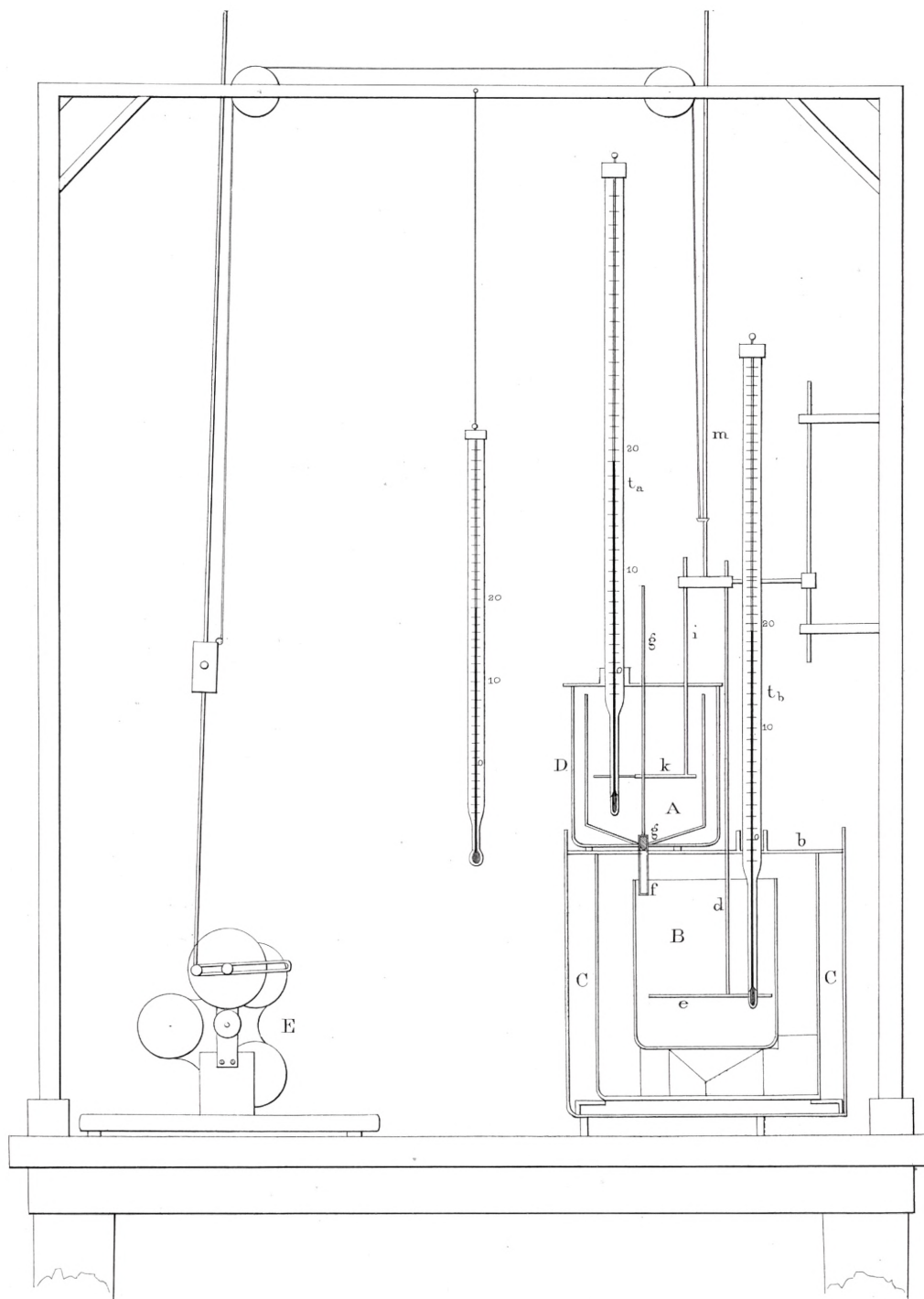
17°. Lorsque, dans une solution aqueuse, deux acides agissent en même temps sur une base, et que la solution renferme un équiv. de chacun d'eux, la base se partage

entre les acides proportionnellement à leur avidité. Ainsi lorsque les $\frac{2}{3}$ d'un équiv. de soude se combinent avec de l'acide azotique et l'autre $\frac{1}{3}$ avec de l'acide sulfurique, bien qu'il y ait dans la liqueur un équiv. de chaque acide, l'avidité de l'acide azotique doit être à celle de l'acide sulfurique comme $\frac{2}{3} : \frac{1}{3}$ ou comme 2 : 1.

18°. L'avidité des acides est très variable. Par rapport à la soude, les acides chlorhydrique et azotique sont, de tous les acides examinés, ceux qui ont la plus grande et, en même temps, la même avidité; celle de l'acide sulfurique n'en est guère que la moitié, et celle des acides citrique et tartrique, le vingtième; l'acide acétique en a une encore moindre, et celle de l'acide borique est presque nulle.

19°. L'avidité semble être constante vis-à-vis de la soude, de la potasse et de l'ammoniaque, mais elle prend une autre valeur lorsqu'on fait agir les acides sur des bases de la série de la magnésie.

20°. Lorsque les acides agissent sur une base dans d'autres proportions que celles indiquées au N° 17, c'est-à-dire lorsqu'il n'y en a plus de chaque le même nombre d'équivalents, la base se partage entre eux suivant un rapport qui dépend de leur avidité et du nombre de leurs équivalents, et, en pareil cas, les formules théoriques de Mr. Guldberg expliquent la décomposition avec une exactitude suffisante.



1869.