

Thermochemiske Undersøgelser

over

- II. Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor- og Cyanbrintesyre.
- III. Svovlets og Selenets Syrer.
- IV. Borsyre, Kiselsyre, Titansyre, Tinsyre, Platinsyre og deres tilsvarende Chlor- og Fluorforbindelser.

Ved

Julius Thomsen.

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

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Bogtrykkeri ved F. S. Muhle.

Hermed følger Titel og Indhold til 8 Bind samt Medlemsfortegnelse.

Thermochemiske Undersøgelser

over

- II. Chlor-, Brom-, Jod-, Fluor- og Cyanbrintesyre.
- III. Svovlets og Selenets Syrer.
- IV. Borsyre, Kiselsyre, Titansyre, Tinsyre, Platinsyre og deres tilsvarende Chlor- og Fluorforbindelser.

Ved

Julius Thomsen.

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

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Bogtrykkeri ved F. S. Muhle.

1869.

II. Chlorets, Bromets, Jodets, Fluorets og Cyanets Brintforbindelser.

Brintforbindelserne af Chlor, Brom og Jod danne en karakteristisk Gruppe af Syrer, hvis enkelte Led have en stor Lighed i chemiske Egenskaber. Til denne Gruppe henføres i Reglen Fluorbrinte, endskjøndt den i mange Forhold afviger stærkt fra de nævnte Syrer; ligeledes henføres ofte, endskjøndt med endnu mindre Ret, Cyanbrinten til den nævnte Syregruppe. Jeg skal nu vise, hvorledes disse fem Syrer forholde sig med Hensyn til Neutralisation og Aviditet.

I. Chlorbrintesyre.

I det foregaaende Afsnit af mine Undersøgelser har jeg allerede meddelt de Forsøg, som vedrøre denne Syre, og jeg skal her kun gjentage, at Syrens Neutralisationsvarme er

$$(NaAq, HClAq) = 13740^{\circ}$$

at Varmeudviklingen ved Neutralisation stiger proportionalt med Syrens Mængde, indtil denne naaer 1 Æquivalent for hvert Æquivalent Syre, hvilket fremgaaer af min Bestemmelse af Reactionen

$$(NaClAq, NaAq) = 10^{\circ},$$

og endeligt, at et Overskud af Syre udover 1 Æquivalent kun frembringer en meget ringe Varmeabsorption; thi Forsøget har givet

$$(NaClAq, HClAq) = -32^{\circ}.$$

De tvende sidste Størrelser ere næsten forsvindende i Sammenligning med Neutralisationsvarmen.

Som jeg ogsaa har meddeelt, sætter jeg Chlorbrintens Aviditet som Eenhed, fordi den er den største af de hidtil bestemte.

2. Brombrintesyre.

Denne Syres Neutralisationsforhold har jeg undersøgt paa lignende Maade som Chlorbrintesyrens. For Neutralisationsvarmen har jeg fundet:

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
			<i>(NaAg, HBrAg)</i>					
124 } 125 }	450	$\left\{ \begin{array}{l} 16,4^\circ \\ 16,4 \end{array} \right.$	16,670	16,625	18,528	1725 ^c	$\left. \right\}^{1/8}$	13748 ^c
			16,718	16,625	18,542	1714		
			<i>ad</i>					
				Nr. 124	125			
			t_1	18°520	18°528			
			t_2	513	525			
			t_3	505	515			
			t_4	500	505			
			t_5	495	500			
			t_6	485	490			

Beregningen skeer (see Bind 8, Side 114—118) efter den almindelige Formel

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450} q;$$

idet $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^c$. Værdien for r , som følger af denne Formel, er for Resultaterne Nr. 124—125 forøget med $\frac{9}{8}(t_c - t_b) = 2^c$, idet det ved den chemiske Proces dannede Vand er taget med i Beregning. Resultatet er altsaa

$$(NaAg, HBrAg) = 13748^c.$$

Brombrintesyrens Neutralisationsvarme er altsaa netop ligesaa stor som Chlorbrintesyrens.

Ved Indvirkning af Brombrintesyre paa Bromnatrium opstaaer en svag Varmeabsorption ligesom ved den tilsvarende Proces for Chlorbrintesyrens Vedkommende; jeg har fundet

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
			<i>(NaBrAg, HBrAg)</i>					
126	450	20,3°	19,858	20,232	20,025	-10 ^c	1/4	-40 ^c

For at bestemme Brombrintesyrens Aviditet har jeg anstillet de sædvanlige Forsøg, nemlig undersøgt Varmetoningen ved Indvirkning af Svovlsyre paa Bromnatrium og ved Indvirkning af Brombrintesyre paa svovlsuurt Natron. Forsøgene ere:

Nr.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.			
127	500	NaBr	$(NaBrAq, \ddot{S}Aq)$				50 ^c	37	48	49	} ^{1/6} + 276 ^c	
			21,4	22,007	21,645	21,812						
			21,4	21,895	21,500	21,664						
			21,5	21,648	21,428	21,545						
			21,5	21,700	21,350	21,512						
128	500	HBr	Na \ddot{S}	$(Na\ddot{S}Aq, HBrAq)$				- 270	- 266	- 275	- 270	} ^{1/6} - 1640 ^c
				21,2	21,250	21,330	20,995					
				21,3	21,200	21,200	20,900					
				21,5	21,100	21,565	21,110					
				21,5	21,045	21,472	21,026					

I Overensstemmelse med, hvad jeg har udviklet i min foregaaende Afhandling (Selsk. Skr., 5 Række, naturvidensk. og mathem. Afd., 8 Bd. III., Side 150) skulde Differensen imellem disse tvende Størrelser netop være liig Differensen imellem Svovlsyrens og Brombrintesyrens Neutralisationsvarme, eller

$$(NaBrAq, \ddot{S}Aq) - (Na\ddot{S}Aq, HBrAq) = (NaAq, \ddot{S}Aq) - (NaAq, HBrAq);$$

nu er den første Differens ifølge Forsøgene Nr. 127—128

$$276^c - (-1640^c) = 1916^c$$

og den anden Differens ifølge Forsøgene Nr. 59—61 og 124—125,

$$15689^c - 13748^c = 1941^c;$$

der er altsaa kun en Forskjel af 25^c eller omtrent 1½ Promille af Svovlsyrens Neutralisationsvarme, saa at Overensstemmelsen maa betragtes som særdeles tilfredsstillende.

Paa samme Maade, som jeg i nævnte Afhandling Side 154 har viist, lader sig Decompositionens Omfang bestemme i de tvende Tilfælde Nr. 127 og 128, og man finder da, at naar 1 Æqv. Brombrintesyre indvirker paa 1 Æqv. svovlsuurt Natron, decomponeres 0,645 Æqv. af dette Salt. Som Følge heraf forholder Brombrintesyrens Aviditet sig til Svovlsyrens som 0,645 : 0,354 eller som 1,82 : 1. Da nu Svovlsyrens Aviditet i Forhold til Chlorbrintesyrens, der benyttes som Eenhed, er som 0,49 : 1, bliver Brombrintesyrens Aviditet 0,89. Brombrintesyren er altsaa en noget svagere Syre end Chlorbrintesyren, men betydeligt stærkere end Svovlsyren.

3. Jodbrintesyre.

Denne Syre er undersøgt paa samme Maade som de foregaaende; for Neutralisationsvarmen har jeg fundet:

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.	
			$(NaAq, HJAq)$						
129	} 450 {	17,7 ^o	17,508	17,412	19,325	1710	} ^{1/8}	13676 ^c	
130		17,8	17,542	17,160	19,214	1709			

<i>ad</i>	Nr. 129	130
t_1	19° ₃₁₅	19° ₂₁₀
t_2	312	205
t_3	310	203
t_4	305	200
t_5	300	195
t_6	290	190

Jodbrintesyrens Neutralisationsvarme er altsaa meget nær lige saa stor som Chlor- og Brombrintesyrens, nemlig

$$(\dot{N}a Aq, HCl Aq) = 13740^c$$

$$(\dot{N}a Aq, HBr Aq) = 13748$$

$$(\dot{N}a Aq, HJ Aq) = 13676.$$

Den største Forskjel er omtrent $\frac{1}{2}$ Procent. Jeg har allerede tidligere gjort opmærksom paa, at disse tre Størrelser ere blevne bestemte af Favre og Silbermann til henholdsvis 15656, 15510 og 15698^c altsaa med en Feil af 10—12 Procent.

Ligesom Chlor- og Brombrintesyren giver ogsaa Jodbrintesyren ved Indvirkning paa det tilsvarende Natriumsalt en svag Varmeabsorption; jeg har fundet

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
			$(NaJ Aq, HJ Aq)$					
131	450	19,5 ^o	19,730 ^o	19,550 ^o	19,612 ^o	— 14 ^c	$\frac{1}{4}$	— 56 ^c

Til Bestemmelsen af Jodbrintesyrens Aviditet ere de sædvanlige Forsøg blevne anstillede, nemlig:

Nr.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
				$(NaJ Aq, \ddot{S} Aq)$					
132	360	540		18,8 ^o 18,8	18,850 ^o 18,880	18,875 ^o 18,810	18,932 ^o 18,908	68 ^c 72	$\frac{1}{5}$ + 350 ^c
				$(Na \ddot{S} Aq, HJ Aq)$					
133	450	450		17,5 ^o 17,5	18,070 ^o 18,000	17,270 ^o 17,212	17,442 ^o 17,370	— 192 — 200	$\frac{1}{8}$ — 1568

Forskjellen mellem disse tvende Værdier skulde, efter hvad jeg har udviklet, være liig Forskjellen imellem Svovlsyrens og Jodbrintesyrens Neutralisationsvarme. For de tvende Differenser have

$$350^{\circ} - (-1568^{\circ}) = 1918^{\circ}$$

$$15689^{\circ} - 13676^{\circ} = 2013^{\circ};$$

der er altsaa en Forskjel imellem disse Tal af 95° eller omtrent 6 Promille af Svovlsyrens Neutralisationsvarme. Denne Forskjel er noget større, end jeg sædvanlig møder, men muligviis er Jodbrintesyrens Neutralisationsvarme lidt for lav.

Af disse Størrelser finder man nu, at Decompositionens Omfang ved Indvirkning af Jodbrintesyre paa en æquivalent Mængde svovlsuurt Natron er 0,617 Æquivalent, hvoraf da følger, at Jodbrintesyrens Aviditet forholder sig til Svovlsyrens som 0,617 : 0,383, eller som 1,61 : 1; da nu Svovlsyrens Aviditet er 0,49, bliver *Jodbrintesyrens Aviditet* 0,79.

Chlor-, Brom- og Jodbrintesyrens Aviditet forholder sig altsaa som 1 : 0,89 : 0,79. Disse Størrelser kunne kun betragtes som Approximationer; thi Aviditeten lader sig ikke bestemme med stor Nøjagtighed.

4. Fluorbrintesyre.

Denne Syre viser et fra de nys gennemgaaede Syrer meget stærkt afvigende og tilfælle temmelig uventet Forhold. For det Første er Syrens Neutralisationsvarme den største af de hidtil undersøgte Syrers, saaledes som det fremgaaer af nedenstaaende Forsøg.

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
			<i>(Na Aq, HFl Aq)</i>					
134	} 450 {	17,9 ^o	18,115 ^o	18,312 ^o	20,440 ^o	2035 ^c	} 1/8	16272 ^c
135		17,9	18,075	18,055	20,289	2033		

ad	Nr. 134	135
t_1	20 ^o 430	20 ^o 280
t_2	425	275
t_3	417	270
t_4	412	260
t_5	402	255
t_6	395	248

Neutralisationsvarmen er altsaa 2532^c større end Chlorbrintesyrens og 583^c større end Svovlsyrens, eller

$$(Na Aq, HFl Aq) = 16272^{\circ}.$$

For det Andet viser Fluorbrinten et fra Chlorbrinten afvigende Forhold derved, at den ved Indvirkning paa det tilsvarende Natriumsalt giver en stærk Varmeabsorption, medens denne kun var meget ringe for Chlorbrintesyrens tilsvarende Indvirkning paa Chlornatrium.

Forsøget giver:

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro $\text{\AA}qv.$	
			<i>(NaFlAq, HFlAq)</i>						
156	450	}	$16,2^{\circ}$	$16,305^{\circ}$	$16,362^{\circ}$	$16,285^{\circ}$	-54^c	} $^{1/8}$	-288^c
			$16,2$	$16,314$	$16,312$	$16,260$	-58		

Medens Chlorbrinte ved Indvirkning paa Chlornatrium kun giver en Absorption af 32^c eller omtrent 2 Promille af Neutralisationsvarmen, have

$$(NaFlAq, HFlAq) = -288^c$$

eller for Fluorbrintesyren omtrent 18 Promille af Neutralisationsvarmen.

Til Bestemmelsen af Fluorbrintens Aviditet kan man ikke med Fordeel anvende Reactionen paa svovlsuurt Natron, fordi Svovlsyre og Fluorbrintesyre ikke afvige stærkt nok med Hensyn til Neutralisationsvarme, derimod kan Aviditeten med Lethed maales directe i Forhold til Chlorbrinten. Forsøgene ere følgende.

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro $\text{\AA}qv.$	
			<i>(NaClAq, HFlAq)</i>						
137	450	}	$18,1^{\circ}$	$18,223^{\circ}$	$18,121^{\circ}$	$18,190^{\circ}$	26^c	} $^{1/4}$	$+100^c$
			$18,1$	$18,105$	$18,055$	$18,095$	24		
			<i>(NaFlAq, HClAq)</i>						
138	450	}	$15,7$	$16,202$	$15,825$	$15,350$	-591	} $^{1/4}$	-2362
			$15,7$	$16,245$	$15,770$	$15,345$	-590		

Differensen imellem disse tvende Størrelser skulde være lig Differensen imellem Fluorbrintens og Chlorbrintens Neutralisationsvarme; man har da

$$100^c - (-2362^c) = 2462^c$$

$$16272^c - 13740^c = 2532^c,$$

der er altsaa en Forskjel af 70^c eller omtrent 4—5 Promille af Neutralisationsvarmen.

Af Resultaterne af Forsøgene Nr. 136—138 beregnes nu Omfanget af Decompositionen, og man finder da, at 1 $\text{\AA}qv.$ Chlorbrintesyre ved at indvirke paa 1 $\text{\AA}qv.$ Fluornatrium decomponerer 0,95 $\text{\AA}qv.$ af dette Salt, hvoraf da følger, at *Fluorbrintesyrens Aviditet er 0,05.*

Fluorbrintesyren afviger altsaa stærkt fra de foregaaende tre Brintesyreer ved den høiere Neutralisationsvarme, ved en meget ringe Aviditet, og ved den stærke Varmeabsorption, som den frembringer ved Indvirkning paa det tilsvarende Natriumsalt.

5. Cyanbrintesyren.

Denne Syre er i saa mange Henseender forskjellig fra de foregaaende Syrer, at man kunde vente at træffe særegne Forhold ved Undersøgelsen over denne Syre. Paa Grund af den Ubehagelighed, som var forbundet med dette Arbeide, ved hvilket Cyanbrintesyren maatte benyttes i store Qvantiteter, har jeg indskrænket Forsøgene til det Nødvendigste. Jeg undersøgte Reactionen af 1 Æquivalent Natron paa $\frac{1}{2}$, 1 og 2 Æquivalenter Syre. Resultatet har været:

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
		$(Na\dot{A}q, \frac{1}{2}HCy\dot{A}q)$						
139	450	$\left\{ \begin{array}{l} 18,2 \\ 18,2 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,853 \\ 17,945 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,115 \\ 17,925 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,355 \\ 18,295 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 346e \\ 338 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{4}$	1568e
		$(Na\dot{A}q, HCy\dot{A}q)$						
140	450	$\left\{ \begin{array}{l} 16,9 \\ 17,5 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,690 \\ 17,740 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,025 \\ 17,120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,110 \\ 18,170 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 697 \\ 686 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{4}$	2766
		$(Na\dot{A}q, 2HCy\dot{A}q)$						
141	450	$\left\{ \begin{array}{l} 18,0 \\ 18,0 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,350 \\ 18,412 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,160 \\ 17,335 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,120 \\ 18,240 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 349 \\ 349 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{8}$	2792

Cyanbrintesyrens Neutralisationsforhold udtrykkes altsaa med følgende Tal:

α	$(Na\dot{A}q, \alpha HCy\dot{A}q)$
$\frac{1}{2}$	1568e
1	2766
2	2792

hvoraf fremgaaer, at Varmeudviklingen stiger proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer 1 Æqv. for hvert Æqv. Natron; at Neutralisationsvarmen kun er meget ringe, omtrent $\frac{1}{5}$ af Chlorbrintesyrens, og at et Overskud af Cyanbrintesyre frembringer en meget svag Forøgelse af Neutralisationsvarmen.

Cyanbrintens Aviditet er saa ringe, at vi foreløbigt kunne sætte den til 0,00; thi ved Reaction af Cyanbrintesyre paa svovlsuurt Natron indtræder ingen Varmetoning.

Resultaterne af Undersøgelserne over disse fem Syrer har altsaa været:

- 1) De have alle et fast Neutralisationspunkt, som indtræder, naar 1 Æqv. Syre virker paa 1 Æqv. Natron.
- 2) Varmeudviklingen, som finder Sted ved Neutralisationen, er proportional med Mængden af den anvendte Syre, indtil denne naaer 1 Æquivalent for hvert Æquivalent Natron.
- 3) *Chlor-, Brom- og Jodbrintesyre* danne en bestemt afsluttet Gruppe, hvis Led ogsaa i thermisk Henseende vise den største Lighed, idet deels Neutralisationsvarmen for disse 3 Syrer er meget nær den samme, som Middel 13720° ; deels er Aviditeten meget stor, henholdsvis 1,00, 0,89 og 0,79, og endeligt giver en Indvirkning af de frie Syrer paa det tilsvarende Natriumsalt kun en yderst ringe Varmeabsorption, 1—4 Promille af Neutralisationsvarmen.
- 4) *Fluorbrintesyren* adskiller sig fra disse Syrer derved, at deels dens Neutralisationsvarme, 16270° , er næsten 20 Procent større end de nævnte 3 Syrer; deels er dens Aviditet meget ringe, nemlig 0,05, og endeligt fremtræder ved Indvirkning af Syren paa Fluornatrium en meget kjendelig Varmeabsorption, nemlig 18 Promille af Neutralisationsvarmen.
- 5) *Cyanbrintesyren* er forskjellig fra de nævnte 4 Syrer ved dens meget ringe Neutralisationsvarme, 2766° eller $\frac{1}{5}$ af Chlorbrintesyrens; endvidere derved, at dens Aviditet er næsten Nul, og endeligt derved, at den ved Indvirkning paa Cyanatrium giver en svag Varmeudvikling.

Den betydelige Forskjel imellem de to sidstnævnte Syrer og de tre førstnævnte i thermisk Henseende i Forbindelse med deres øvrige chemiske Forhold viser, at hine ikke bør stilles i Classe med Chlor-, Brom- og Jodbrintesyre.

III. Svovlets og Selenets Syrer.

I dette Afsnit skal jeg meddele mine Undersøgelser over Svovlsyren, Selensyren, Svovlsyrtingens, Selensyrtingen og Svovlundersyrens Neutralisationsforhold og over de tvende førstnævnte Syrer's Aviditet, idet disse Undersøgelser foreløbigt ere indskrænkede til Syrer-nes Forhold til Natron.

I. Svovlsyren.

I en tidligere Afhandling har jeg allerede meddeelt Forsøgene over Svovlsyrens Neutralisation mod Natron, hvoraf det fremgaaer, at Syrens Neutralisationsvarme er

$$(N\ddot{a}Aq, \ddot{S}Aq) = 15689^e;$$

jeg har endvidere viist, at der ved Indvirkning af Svovlsyre paa svovlsuurt Natron fremtræder en stærk Varmeabsorption, der stiger med Syrens Mængde og synes at nærme sig et bestemt Maximum; Forsøgene have givet

a	$(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, a\ddot{S}Aq)$
$\frac{1}{4}$	— 596 ^e
$\frac{1}{2}$	— 651
1	— 955
2	— 1176
4	— 1541

og jeg har viist, at disse Størrelser approximativt lade sig udtrykke ved Formlen

$$(N\ddot{a}\ddot{S}Aq, a\ddot{S}Aq) = -\frac{a}{a + 0,8} 1650^e,$$

saa at de mellemliggende Værdier med tilstrækkelig Nøjagtighed kunne beregnes.

Endvidere har jeg viist, at der ved Indvirkning af Natron paa svovlsuurt Natron ikke fremtræder nogen mærkelig Varmetoning, saa at altsaa Svovlsyrens Neutralisationsforhold kunne udtrykkes saaledes:

Varmeudviklingen ved Indvirkningen af Svovlsyre paa Natron i vandig Opløsning stiger proportionalt med Syrens Mængde, indtil denne naaer et Æquivalent for hvert Æquivalent Natron, men en Forøgelse af Syrens Mængde udover 1 Æquivalent frembringer en Formindskelse i Varmeudviklingen.

Med Hensyn til *Svovlsyrens Aviditet*, som jeg ligeledes har behandlet i et foregaaende Afsnit, har jeg fundet, at den udgjør 0,49 af Chlorbrintesyrens, naar disse tvende Syrer sammenlignes med Hensyn til deres Forhold til Natron; men at dens Aviditet udgjør 0,72, naar den maales ved Baserne af Magnesiærækken.

2. Selensyren.

Selensyren er i chemisk Henseende fuldkomment analog med Svovlsyren, og man kan altsaa vente, at den vil vise ganske lignende thermiske Forhold som Svovlsyren. Dette er ogsaa bekræftet ved Forsøget. *Selensyren viser en Neutralisationsvarme og en Aviditet, der er meget nær ligesaa stor som Svovlsyrens, og ved Indvirkning af Selensyre paa selen-suurt Natron indtræder ligesom ved Svovlsyrens tilsvarende Indvirkning en Varmeabsorption, endskjøndt af ringere Størrelse.* Forsøgene ere følgende:

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
		$(\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}Aq, \overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{e}Aq)$					
142	18,6	18,628	19,220	21,005	1900 ^c	} ¹ / ₈	15196 ^c
143	18,6	18,878	19,205	21,102	1899		

Nr.	142	143
t_1	21,000	21,112
t_2	20,995	105
t_3	990	100
t_4	985	090
t_5	980	082
t_6	975	075

Beregningen skeer som ovenfor efter Formlen pag. 4, idet $a = b = 450$ Gr., $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^c$.

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
		$(\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{e}Aq, \overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{e})$					
144	17,3	17,510	16,938	17,150	— 48 ^c	¹ / ₉	— 452 ^c
		$(\overset{\cdot}{N}\overset{\cdot}{a}\overset{\cdot}{S}\overset{\cdot}{e}Aq, \overset{\cdot}{N}Aq)$					
145	17,5	17,252	18,170	17,550	— 126	¹ / ₉	— 1154

Man har her $a = b = 400$, $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^c$.

Resultatet af Nr. 142—143 er, at Selensyrens Neutralisationsvarme er

$$(N\dot{a}Aq, \ddot{S}eAq) = 15196^c;$$

den er altsaa omtrent 3 Procent lavere end Svovlsyrens, men betydeligt høiere end Chlorbrintesyrens, hvilken jeg tidligere har bestemt til 13740^c.

Nr. 144 viser Varmeabsorptionen ved Indvirkning af Selensyre paa Natronsaltet, der er

$$(N\dot{a}\ddot{S}eAq, \ddot{S}eAq) = -432^c,$$

medens den tilsvarende Proces ved Svovlsyren viser en Absorption af 935^c; man har altsaa

$$(N\dot{a}Aq, 2\ddot{S}eAq) = 14764^c.$$

Af disse Forsøg kan *Selensyrens Aviditet* udledes, rigtignok kun under den Forudsætning, at Varmeabsorptionen ved Indvirkning af Selensyre paa selensuurt Natron varierer med Syrens Mængde efter samme Lov som det tilsvarende Phænomen ved Svovlsyren. For en Decomposition af $\frac{2}{3}$ Æquivalent selensuurt Natron ved 1 Æqv. Salpetersyre i Forsøget Nr. 145 skulde der fremtræde en Absorption, bestemt ved

$$-\frac{2}{3}(15196^c - 13617^c) - \frac{1}{3}432^c \frac{1176}{935} = -1234^c,$$

medens Forsøget kun har givet -1134^c ; jeg har ikke anseet det fornødent at bestemme Størrelsen med større Tilnærmelse; det fremgaaer allerede af den enkelte Observation, at *Aviditeten falder meget nær ved Svovlsyrens*.

3. Svovlsyrning.

Med Hensyn til Svovlsyrning har jeg kun undersøgt Neutralisationsforholdene, og 1 Æquivalent Natron er bleven blandet med $\frac{1}{2}$, 1, 2 Æquivalenter Svovlsyrning opløst Vand. Forsøgene ere følgende:

Nr.	α	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.	
		$N\dot{a}$	\ddot{S}		$(N\dot{a}Aq, \alpha\ddot{S}Aq)$						
146	$\frac{1}{2}$	450	450	$\left\{ \begin{array}{l} 16,3 \\ 16,3 \end{array} \right.$	$16,3^{\circ}$	$16,712^{\circ}$	$16,080^{\circ}$	$18,395^{\circ}$	1831 ^c	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \frac{1}{4}$	7332 ^c
					$16,3$	$16,735$	$16,120$	$18,430$	1835		
147	1	450	450	$\left\{ \begin{array}{l} 16,0 \\ 16,0 \end{array} \right.$	$16,0$	$16,220$	$15,930$	$18,070$	1799	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \frac{1}{8}$	14484
					$16,0$	$16,860$	$16,065$	$18,450$	1822		
148	2	300	600	$\left\{ \begin{array}{l} 16,2 \\ 16,2 \end{array} \right.$	$16,2$	$16,627$	$16,175$	$17,775$	1526	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \frac{1}{12}$	15870
					$16,2$	$16,500$	$16,265$	$17,785$	1519		

Ligesom ovenfor er $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^c$.

Resultatet af disse Forsøg er altsaa

α	$N\dot{a}Aq, \alpha\ddot{S}Aq$
$\frac{1}{2}$	7332 ^c
1	14484
2	15870

eller i Ord

- 1) *Varmeudviklingen ved Neutralisation af Natron med Svovlsyrling stiger proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer 1 Æquivalent for hvert Æquivalent Natron.* I denne Henseende forholder Svovlsyrlingen sig altsaa ganske som det store Antal Syrer, jeg tidligere har omtalt. Varmeudviklingen er for 1 Æqv. Syre 14484^c, altsaa større end for Salpetersyre og Brintforbindelserne af Chlor, Brom og Jod, men mindre end for Svovlsyre, Selsyre og Fluorbrinte.
- 2) *Naar Svovlsyrlingens Mængde stiger ud over 1 Æquivalent mod hvert Æquivalent Natron, finder en Forøgelse af Neutralisationsvarmen Sted, og naar Syrens Mængde er 2 Æquivalenter, er den steget med omtrent 10 Procent; den er da 15870^c.* I saa Henseende viser Svovlsyrlingen en stor Forskjellighed fra den største Deel af de tidligere omtalte Syrer, ved hvilken en Forøgelse af Syrens Mængde udover 1 Æquivalent frembringer en Formindskelse af Neutralisationsvarmen. En Sammenstilling af Talstørrelserne for Svovlsyrens og Svovlsyrlingens Neutralisationsvarme har Interesse,

α	$(N\dot{a}Aq; \alpha\ddot{S}Aq)$	$(N\dot{a}Aq, \alpha\ddot{S}Aq)$
$\frac{1}{2}$	7841 ^c	7332 ^c
1	15689	14484
2	14754	15870

idet det da viser sig, at ved lige Æquivalenter Syrer og Base giver Svovlsyren en Varmeudvikling, der er 1205^c større end Svovlsyrlingens, medens der ved den dobbelte Mængde Syre indtræder for Svovlsyrens Vedkommende en Varmeudvikling, som er 1116^c mindre end Svovlsyrlingens.

Det er altsaa klart, at de til disse tvende Syrer svarende saakaldte sure Salte maae have en forskjellig Constitution.

4. Selensyrning.

Selensyrning ligner Svovlsyrning overmaade meget i chemiske Egenskaber og viser ogsaa i thermisk Henseende et ganske lignende Forhold som denne. Selensyrningopløsningen var tilberedt ved Opløsning af sublimeret Selensyrning i Vand, idet Selenets Æquivalent var antaget til 39,7. Forsøgene ere følgende:

Nr.	α	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
		$N\ddot{a}$	$\ddot{S}e$		$(N\ddot{a}Aq, \alpha\ddot{S}eAq)$					
149	$1/2$	450	450	$19,3^{\circ}$	$19,110^{\circ}$	$18,748^{\circ}$	$19,860^{\circ}$	859 ^c	$1/8$	6872 ^c
150	1	450	450	$19,3$	$19,283$	$19,235$	$21,135$	1689	$1/8$	13512
151	2	300	600	$19,0$	$18,135$	$18,640$	$19,820$	1251	$1/12$	14772

Man har $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^{\circ}$.

Resultaterne stemme altsaa ganske med dem, som jeg har fundet for Svovlsyrningen; *Varmeudviklingen stiger proportionalt med Syremængden indtil denne naaer 1 Æquivalent, og et Overskud af Syren frembringer en Forøgelse af Varmeudviklingen*, som for det andet Æquivalent Syre udgjør 1260^c.

Ligesom Svovlsyre og Selensyre vise samme thermiske Forhold, kun at den sidste giver en noget mindre Varmeudvikling end den første, saaledes forholder sig ogsaa Svovlsyrning og Selensyrning fuldkomment eens, idet ogsaa Størrelserne for denne sidste falde noget lavere end for den første, hvilket fremgaaer tydeligt af nedenstaaende Sammenstilling:

α	$(N\ddot{a}Aq, \alpha\ddot{S}Aq)$	$(N\ddot{a}Aq, \alpha\ddot{S}eAq)$
$1/2$	7352 ^c	6872 ^c
1	14484	13512
2	15870	14772

5. Svovlundersyre.

For Svovlundersyren har jeg kun bestemt Neutralisationsvarmen for lige Æquivalenter; der er fundet:

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
		$(N\ddot{a}Aq, S^2O^5Aq)$					
152	}	$19,0^{\circ}$	$18,960$	$19,500$	$20,465$	1151 ^c	$1/12$ 15536 ^c
		$19,5$	$18,915$	$19,485$	$20,428$	1125	

Man har $a = b = 450$; $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^{\circ}$.

Svovlundersyrens Neutralisationsvarme er altsaa

$$(Na\dot{A}q, S^2 O^5 Aq) = 13536^c;$$

den er meget nær ligestor med Salpetersyrens og Chlorbrintesyrens, men betydeligt mindre end Svovlsyrens og Svovlsyrtingens Neutralisationsvarme.

Resultaterne af de i dette Afsnit meddelte Undersøgelser ere da i det Væsenlige følgende:

- 1) Varmeudviklingen ved Neutralisation af Natron med Svovlsyre, Selensyre, Svovlsyrting, Selensyrting og Svovlundersyre stiger proportionalt med Syrens Mængde, indtil denne naaer et Æquivalent for hver Æquivalent Natron, og udgjør da for

Svovlsyre	15689 ^c
Selensyre	15196
Svovlsyrting	14484
Selensyrting	13512
Svovlundersyre	13536.

- 2) Naar der til Natronsaltet af en af disse Syrer sættes et Æquivalent af den tilsvarende Syre, indtræder der for *Svovlsyrens* og *Selensyrens Vedkommende en Varmeabsorption*, der udgjør henholdsvis 935 og 432^c, medens der for *Svovlsyrting* og *Selensyrting iagttages en Varmeudvikling*, der henholdsvis udgjør 1386 og 1260^c. To Æquivalenter Svovlsyre og Selensyre giver derfor med 1 Æquivalent Natron en mindre, to Æquivalenter Svovlsyrting og Selensyrting derimod en større Varmeudvikling end 1 Æquivalent af de nævnte Syrer. For 2 Æquivalenter Syrer finder følgende Varmeudvikling Sted:

Q	$(Na\dot{A}q, 2Q Aq)$
Svovlsyre.	14754 ^c
Selensyre	14767
Svovlsyrting	15870
Selensyrting	14772

- 3) Svovlsyrens og Selensyrens Aviditet er meget nær lige stor; for Svovlsyren er den i Natronsaltet bestemt til 0,49.

IV. Borsyre, Kiselsyre, Titansyre, Tinsyre, Platinsyre og deres tilsvarende Chlor- og Fluorforbindelser.

Borsyre, Kiselsyre, Titansyre og Tinsyre danne en Gruppe af Syrer, hvis Basicitet er meget usikker, og hvis Æquivalent derfor kun er fastsat ved visse Analogier. Disse Syrer have ikke tidligere været undersøgte af andre end mig, og mit første foreløbige Arbejde over denne Gjenstand findes i Pogg. Ann. B. 91 Side 88. Jeg skal nu meddele de Resultater, hvortil mine nyere Undersøgelser have ført.

I. Borsyre.

Jeg har i et foregaaende Afsnit meddeelt Neutralisationsforsøgene med Borsyre og Natron; de indeholde Bestemmelse af Varmeudviklingen ved Indvirkning af 1 Æquivalent Natron paa $\frac{1}{3}$ til 6 Æquivalenter Borsyre. Opløsningernes Concentration har været $N\ddot{a} + 300\dot{H}$ og $\ddot{B} + 300\dot{H}$. Resultaterne have været følgende:

m	$(N\ddot{a}Aq, m\ddot{B}Aq)$
$\frac{1}{3}$	5440 ^c
$\frac{2}{3}$	6820
1	10005
$\frac{4}{3}$	10507
$\frac{5}{3}$	10696
2	11101
4	12869
6	15573

Af disse Resultater fremgaaer det tydeligt, at *Borsyrens Æquivalent maa være BO^3* ; thi Varmeudviklingen stiger proportionalt med Syremængden, indtil den dannede Forbindelses Sammensætning er $N\ddot{a}\ddot{B}$; men saasnart Borsyrens Mængde bliver større, forandrer Varme-

udviklingen sin Character, hvilket ganske stemmer med, hvad vi have iagttaget ved de Syrer, hvis Æquivalent er let at bestemme. Men medens jeg for de fleste andre Syrers Vedkommende har viist, at Overskudet af Syre frembringer en Varmeabsorption, *indtræder der ved Borsyren en forøget Varmeudvikling*, der for det andet Æquivalent udgjør omtrent 11 Procent af Neutralisationsvarmen og for 6 Æquivalenter er steget til 35 Procent.

Jeg har endvidere efterviist, at Borsyre's Aviditet er meget ringe og neppe naaer til 1 Procent af Chlorbrintesyrens.

Borsyre danner paa en vis Maade Overgangen til de følgende Syrer; thi ved disse ville vi vel gjenfinde en med Syrens Mængde stigende Varmeudvikling ved Neutralisation, men uden at vi tydeligt kunne opdage noget egentligt Neutralisationspunkt, saaledes som Tilfældet er med Borsyre.

2. Kiselsyre.

Undersøgelserne over Kiselsyre's Neutralisation ere forbundne med nogle Vanskeligheder paa Grund af den Lethed, med hvilken den udskiller sig af sine Opløsninger, saasnart den er frigjort. Neutralisationsforsøgene ere derfor anstillede dels med opløst dels med coaguleret Kiselsyre, men der har mærkeligt nok ikke viist sig nogen Forskjel i Resultaterne, og ei heller har jeg kunnet iagttage nogen Varmetoning, naar jeg har ladet Kiselsyreopløsningen coagulere i selve Calorimetret. Dette synes at tyde paa, at Kiselsyre's latente Opløsningsvarme i ethvert Tilfælde er meget ringe, hvilket rimeligviis er Tilfældet med alle Stoffer, som udskilles i gelatineret Tilstand.

Den til Forsøgene anvendte Opløsning af Kiselsyre blev dannet af en Opløsning af kiselstuert Natron, hvis Sammensætning var bleven undersøgt paa det Omhyggeligste, og som dernæst forinden Forsøgene blev blandet med den til Natronets Neutralisation fornødne Mængde Chlorbrintevand. Kiselsyreopløsningen indeholdt da for hvert Æquivalent Kiselsyre i de forskjellige Forsøg 133, 200 og 400 Æquivalenter Vand. Kiselsyreopløsningen coagulerede i Reglen imellem det første og andet Forsøg, saa at det første i Reglen er anstillet med opløst, det andet med coaguleret Kiselsyre, men nogen kjendelig Forskjel i Varmeudviklingen er ikke iagttaget.

Forsøgenes Detail er nu følgende:

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.	
	<i>Nā</i>	<i>Ši</i>	$(Nā Aq, \frac{1}{2} Ši Aq)$							
153	450	450	{	20,0	19,525	19,670	19,970	549 ^c	} ^{1/4}	1364 ^c
				20,0	19,550	19,618	19,940	555		
			$(Nā Aq, Ši Aq)$							
154	450	450	{	20,2	19,450	20,082	20,505	679	} ^{1/4}	2692
				20,2	19,465	20,065	20,490	667		
			$(Nā Aq, \frac{3}{2} Ši Aq)$							
155	450	450	{	20,1	19,578	20,620	21,125	958	} ^{1/4}	3772
				20,0	19,745	20,645	21,230	948		
			$(Nā Aq, 2 Ši Aq)$							
156	450	450	{	21,0	21,060	21,322	21,765	531	} ^{1/8}	4252
				21,0	20,950	21,150	21,620	527		
			$(Nā Aq, 3 Ši Aq)$							
157	500	600	{	20,9	20,665	20,962	21,510	594	} ^{1/9}	5332
				18,5	18,200	18,540	19,070	591		
			$(Nā Aq, 4 Ši Aq)$							
158	} 500	600	{	20,0	20,075	19,440	20,250	553	} ^{1/12}	6534
159				20,1	20,020	19,435	20,210	556		
			$(Nā Aq, 6 Ši Aq)$							
160	} 500	600	{	20,0	20,125	19,968	20,480	426	} ^{1/18}	7956
161				20,0	19,935	19,783	20,330	458		

Beregningen af Forsøgene skeer efter Formel

$$r = a(t_c - t_a) + (b + p)(t_c - t_b) + \frac{a}{450} q^c,$$

idet $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^c$.

Ved Forsøgene Nr. 158—161 viste sig et mærkeligt Phænomen; Temperaturen t_c blev som sædvanligt aflæst omtrent 1 Minut efterat Blandingen var foregaaet; men kort Tid efter Aflæsningen indtraadte i alle 4 Forsøg en temmelig hurtig Synkning af Varmegraden, som dernæst alter blev constant nogle Hundreddeels Grader under Varmegraden t_c . Jeg kan kun forklare mig dette Phænomen som Tegn til en Molecularforandring i Kisel-syreopløsningen ved Indvirkning af den større Mængde Natron; Phænomenet blev ikke iagttaget i de øvrige Forsøg.

De iagttagne midlertidige Varmegrader t_a har jeg nedenfor angivet tilligemed de deraf afledede Værdier.

Nr.	t_a	r	pro Æqv.
158	20,210	517 ^c	} 6126 ^c
159	20,175	504	
160	20,440	389	
161	20,300	451	} 7390

Der finder altsaa i Forsøgene 158—159 en Absorption af 408^c og i Forsøgene Nr. 160—161 af 566^c Sted.

Usikkerheden, som stedse maa ledsage Neutralisationsforsøg med Kiselsyre, har bestemt mig til at anstille en lignende Række Forsøg nogle Maaneder senere med en paany fremstillet og analyseret Vædske. Detaljen af disse Forsøg er følgende:

Nr.	a	b	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
162 } 163 }	450	450	$(N\dot{a} Aq, \frac{1}{2}\ddot{S}i Aq)$	18,4 18,655 18,535	18,955	18,955	358 ^c	} $\frac{1}{4}$	1542 ^c
				18,4 18,620 18,452					
164	450	450	$(N\dot{a} Aq, \ddot{S}i Aq)$	18,4 18,730 19,332	19,725	19,725	639	} $\frac{1}{4}$	2538
				18,4 18,490 19,220					
165	450	450	$(N\dot{a} Aq, \frac{3}{2}\ddot{S}i Aq)$	18,4 18,385 18,970	19,130	19,130	418	} $\frac{1}{8}$	3524
				18,4 18,362 18,985					
166	450	450	$(N\dot{a} Aq, 2\ddot{S}i Aq)$	18,5 18,138 18,938	19,135	19,135	549	} $\frac{1}{8}$	4400
				18,5 18,190 18,825					
167 } 168 }	300	600	$(N\dot{a} Aq, 4\ddot{S}i Aq)$	18,6 18,775 19,420	19,785	19,785	532	} $\frac{1}{12}$	6432
				18, 18,455 19,335					

I alle Forsøg er ligesom forhen $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^c$.

Ogsaa i disse Forsøg viser sig *samme Forandringer i Kiselsyreopløsningen*. For det Første iagttog jeg i Forsøgene Nr. 167—168 en ganske lignende Tilbagegang i Varmegraden som i de tidligere omtalte Forsøg; Absorptionen udgjorde pr. Æquivalent 270^c; men

dernæst iagttog jeg tillige i Forsøgene Nr. 162—163 et ganske modsat Phænomen, idet Varmegraden først blev staaende nogle Øieblikke ved et vist Punkt og dernæst temmelig pludseligt steg til sit Maximum; denne anden Varmeudvikling beløb sig til 368° for 1 Æquivalent Natron. Ved de tilsvarende Forsøg Nr. 153 i den første Række maa jeg have overseet dette Forhold.

Det hele Phænomen faaer en forhøiet Interesse ved denne modsatte Virkning; naar Kiselsyrens Mængde er *ringe* ($\frac{1}{2}$ Æquivalent), indtræder der tvende paa hinanden følgende Varmeudviklinger; er Kiselsyrens Mængde derimod *stor* (4—6 Æquivalenter), da indtræder først en Varmeudvikling og dernæst en ringere Varmeabsorption.

I de ovenfor meddelte Detailler ere Maximumsvarmeegraderne angivne; Minimumsvarmeegraderne og de deraf afledede Værdier ere derimod følgende:

Nr.	t_c	r	pro Æqv.
162	18,860	255 ^c	} 974 ^c
163	18,750	234	
167	18,765	514	} 6162
168	19,600	513	

Resultaterne i de tvende Forsøgsrækker afvige noget fra hinanden; men det er neppe til at undgaae, naar man tager Hensyn til Vanskelighederne, som disse Forsøg frembyde, og de samtidigt indtrædende isomere Forandringer af Kiselsyren. Resultaterne og deres Middeltal ere følgende:

α	(Na ⁱ Aq, α Si ⁱ Aq)		Middel
$\frac{1}{2}$	1364 ^c	1342 ^c	1353 ^c
1	2692	2538	2615
$\frac{3}{2}$	3772	3324	3548
2	4252	4400	4316
3	5352	"	5352
4	6534	6432	6483
6	7956	"	7956

Af disse Tal sees let, at *Kiselsyren frembyder et fra de andre Syrer aldeles forskjelligt Forhold*; thi medens Varmeudviklingen for de andre Syrers Vedkommende stiger proportionalt med Syrens Mængde, indtil denne naaer 1 Æquivalent mod et Æquivalent Natron, og dernæst pludseligt ophører eller endog forandres til en Varmeabsorption, er Forholdet, som Kiselsyren frembyder, et heelt andet. Vel stiger Varmeudviklingen ved Kisel-

syrens Neutralisation næsten proportionalt med Syrens Mængde, indtil denne naaer 1 Æquivalent (SiO_2); men den vedbliver dernæst at stige stærkt, saa at den, naar Syrens Mængde udgjør 6 Æquivalenter, er steget til over det 3-dobbelte, af hvad den var ved 1 Æquivalent Syre, og Maximum synes endnu langt fra naaet ved denne Størrelse. Phænomenets graphiske Fremstilling viser os nemlig en hyperbolsk Curve, hvis Asymptote afviger betydeligt fra den ved Forsøget fundne høieste Værdie, 7956^c .

Varmeudviklingen ved 6 Æquivalenter Kisselsyre er omtrent Halvdelen af den Neutralisationsvarme, som Syrerne i Reglen vise, og ved 1 Æquivalent Kiselsyre er den kun $\frac{1}{5}$ — $\frac{1}{6}$ af denne Størrelse. Af alle omtalte Syrer har kun Cyanbrinte saa lav Neutralisationsvarme som Kiselsyren; men den har sit Maximum af Varmeudvikling ved 1 Æquivalent Syre, medens Varmeudviklingen vedbliver at stige for Kiselsyrens Vedkommende.

En Overgang imellem de egenlige Syrer og Kiselsyren danner paa en Maade Borsyren; ved denne iagttager man endnu tydeligt den indtrædende Neutralisation, naar lige Æquivalenter Syre og Base ere tilstede; thi [fra dette Punkt af, da Varmeudviklingen er 1000^c eller 4 Gange saa stor som Kiselsyrens, stiger Varmeudviklingen omtrent $\frac{1}{10}$ saa stærkt som tidligere, og Tilvæksten udgjør ved 6 Æquivalenter Borsyre omtrent $\frac{1}{3}$ af Neutralisationsvarmen, medens den ved 6 Æquivalenter Kiselsyre er 3 Gange saa stor som denne Syres Neutralisationsvarme.

Af de vundne Talstørrelser fremgaaer tydeligt, at *Kiselsyren ikke har noget bestemt Neutralisationspunkt*, hvilket ogsaa stemmer overeens med den daglige chemiske Erfaring. Det synes, som om man i disse Forsøg kun har at gjøre med Massevirkninger, der ere analoge med dem, som man gjenfinder f. Ex i Svovlsyrens Forhold til Vand, eller med andre Ord, at Kiselsyrens Forhold til Natron (og andre Baser) henhøre til den store Gruppe af *chemiske Virkninger efter ubestemte Proportioner*, som spille en saare vigtig Rolle i Berthollets Theori.

Varmeudviklingen, som ledsager saadanne Processer, er en hyperbolsk Function, som naaer et bestemt Maximum for $x = \infty$, og denne Art Functioner kunne med en vis Approximation udtrykkes ved en retvinklet Hyperbel, hvis ene Green gaaer igjennem Coordinaternes Begyndelsespunkt, og hvis Formel bliver

$$y = \frac{xC}{x+n}$$

idet n og C ere constante Størrelser. Jeg har allerede tidligere viist, at Varmeabsorptionen ved Svovlsyrens Indvirkning paa svovlsuurt Natron og Varmeudviklingen ved dens Indvirkning paa Vand paa en tilfredsstillende Maade udtrykkes ved denne Formel; Varmeudviklingen ved Kiselsyrens Indvirkning paa Natron følger ogsaa en saadan Lov, endskjøndt man her ikke faaer saa stor Approximation paa Grund af de ved disse Forsøg uundgaaelige Feil.

Ved Hjælp af de mindste Quadraters Methode finder man for Functionen

$$y = (N\dot{a} Aq, x\dot{S}i Aq)$$

idet x betegner Antallet af Kiselsyrens Æquivalenter, følgende Constanter for C og n i ovenstaaende Formel:

$$C = 13410^c$$

$$n = 4,27$$

og man finder da følgende Værdier:

x	$(N\dot{a} Aq, x\dot{S}i Aq)$		
	Forsøg	Formel	Forskjel
$\frac{1}{2}$	1555 ^c	1406 ^c	+ 53
1	2615	2545	- 70
$\frac{3}{2}$	3548	3487	- 61
2	4516	4279	- 37
3	5552	5555	+ 203
4	6483	6488	+ 5
6	7956	7858	- 118

For $x = 3$ og $x = 6$ er den numeriske Forskjel imellem Forsøg og Beregning størst, altsaa netop for de Værdier, som kun findes i den ene Forsøgsrække og derfor nødvendigviis maa være mindre nøiagtige end de andre, der ere Middeltal af tvende Forsøgsrækker; den største Afvigning udgjør dog ikke mere end 4 Procent.

Værdien $C = 13460^c$ viser, at Varmeudviklingen maa kunne stige langt ud over den iagttagne, naar x eller Kiselsyrens Mængde tiltager; thi 13410^c er Varmeudviklingen for $x = \infty$. Det er ikke uinteressant at lægge Mærke til, at denne Størrelse, 13410^c , nærmer sig meget til de fleste Syrers Neutralisationsvarme.

Kiselsyrens Aviditet er næsten Nul; thi der skeer ved Reaction af 1 Æqv. Kiselsyre paa 1 Æqv. Chlornatrium (Forsøg Nr. 169) en Varmeudvikling af kun 40^c , medens den fuldstændige Decomposition svarer til en Varmeudvikling af omtrent 11000^c . Kiselsyrens Aviditet er derfor ligesom Borsyrens i det Høieste et Par Promille af Chlorbrintesyrens.

Som bekendt holdes Kiselsyre langt lettere opløst af Vædsker, som indeholde fri Chlorbrintesyre end af neutrale Vædsker. Neutraliserer man en Opløsning af kisel-suurt Natron nøiagtigt med Chlorbrintesyre, coagulerer Opløsningen selv ved stærk Fortynding ofte allerede efter nogle Minuters Forløb; naar Vædsken derimod er suur, kan den ofte holde sig et heelt Døgn uden at coagulere. Det var derfor nødvendigt at undersøge, om

der finder nogen thermisk Reaction Sted ved Indvirkning af Kiselsyre paa Chlorbrintesyre; Resultatet var

$$(\ddot{S}iAq, HClAq) = 162^c,$$

eller der finder en svag Varmeudvikling Sted.

Jeg tilføier endnu de omtalte Forsøg:

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
($\ddot{S}iAq, NaClAq$)							
169	21,6 ^o	21,965	20,625	21,265	- 11 ^c	} ^{1/4}	- 40 ^e
	21,6	21,890	22,100	21,975	- 9		
($\ddot{S}iAq, HClAq$)							
170	21,8	21,650	22,058	21,890	+ 40	} ^{1/4}	+ 162
	21,8	21,712	21,850	21,815	+ 41		

Man har $a = b = 450$ Gr., $p = 9,7$ og $q = 10^c$.

Siliciumchlorid decomponeres som bekendt af Vand under stærk Varmeudvikling; jeg har ved Forsøg fundet

$$(SiO^2, Aq) = 34630^c.$$

Til Bestemmelse af Varmeudviklingen blev en bestemt Vægt, A , af Chlorsilicium decomponeret med 900 Gr. Vand og Varmeudviklingen bestemt. Beregningen af Forsøget skeer efter Formel

$$909,7 (t_c - t_b) \frac{85,1}{A}$$

idet 85,1 er Chlorsiliciums Æquivalenttal. Detaillen er følgende:

Nr.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	pro Æqv.
($SiCl^2, Aq$)							
171	^{Gr.} 2,820	16,6 ^o	16,8	16,645	17,907	1148 ^c	34645 ^c
	3,685	16,8	16,8	16,580	18,228	1499	34617

3. Tinsyren.

Som Udgangspunkt for denne Undersøgelse har jeg benyttet destilleret Tinchlorid, som ved Decomposition med Vand danner en klar Opløsning af Tinsyre i Chlorbrintesyre.

Naar en saadan Opløsning blandes med 1, 2 og 4 Æquivalenter Natron, da vil man af den opstaaede Varmeudvikling kunne slutte sig til Tinsyrens Forhold deels til Chlorbrintesyre deels til Natron. Af de nedenfor meddeelte Forsøg Nr. 172—174 fremgaaer, at

α	$(Sn Cl^2 Aq, \alpha Na Aq)$
1	12976 ^c
2	25936
4	50720

I det første af disse Forsøg, da 1 Æqv. Natron virker paa Tinchloridet, skeer intet Bundfald af Tinsyre, men Vædsken bliver stærkt opaliserende og afsætter efter et Døgns Forløb et geleagtigt Bundfald, ikke uligt Kiselsyre i Udseende; Vædsken reagerer stærkt suur. I dette Tilfælde er Varmeudviklingen 12976^c eller 764^c ringere, end den vilde være, dersom Natronet var bleven mættet med fri Chlorbrintesyre; thi denne Syres Neutralisationsvarme er 13740^c.

I det andet Forsøg er anvendt 2 Æqv. Natron; her fældes Tinsyren fuldstændigt, og Vædsken bliver neutral. Varmeudviklingen er i dette Tilfælde 25936^c eller det dobbelte af, hvad den var i første Tilfælde; fri Chlorbrintesyre vilde have givet en Varmeudvikling af 2.13740^c, og Forskjellen imellem denne og den iagttagne Størrelse maa derfor udtrykke Størrelsen af Chlorbrintesyrens Reaction paa Tinsyren, eller



I det tredie Forsøg virke 4 Æqv. Natron, og der dannes en stærkt alkalisk Opløsning, som indeholder Chlornatrium og tinsuurt Natron. Varmeudviklingen er i dette Tilfælde 30720^c eller 4784^c større end i det foregaaende Forsøg. Denne Forøgelse maa hidrøre fra Tinsyrens Reaction paa de 2 Æqv. Natron, som ikke ere blevene mættede af Chlorbrintesyre, og man har derfor



Af dette Tal fremgaaer, at Tinsyre kun har svag Affinitet til Natron; men den er dog større end Kiselsyrens, for hvilken jeg ovenfor har fundet



At Tinsyren viser et lignende Forhold til Natron som Kiselsyre, er neppe tvivlsomt, men det er ikke let thermisk at undersøge det, og jeg har derfor ikke forsøgt det.

Af de tvende første Forsøg fremgaaer tydeligt, at en Opløsning af Tinchlorid i Vand maa betragtes som en Opløsning af Tinsyre i Chlorbrintesyre; thi Vædsken forholder sig omtrent som fri Chlorbrintesyre mod Natron, kun at Varmeudviklingen paa Grund af

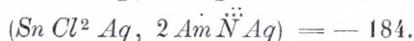
Affiniteten imellem Tinsyre og Chlorbrintesyre er omtrent 6 Procent lavere end den frie Chlorbrintesyres Neutralisationsvarme.

Tinsyreopløsningens Fældning af svovlsuurt Natron finder sin naturlige Forklaring i dette Forhold; thi den frie Chlorbrintesyre virker decomponerende paa det svovlsure Natron, saaledes som jeg har viist det i en tidligere Afhandling, og Tinsyren berøves derved sit Opløsningsmiddel. Fældningen af Tinsyren med svovlsuurt Natron er derfor ledsaget af en Varmeabsorption, som dels hidrører fra det svovlsure Natrons Adskillelse af Chlorbrintesyren, dels fra Ophævelsen af Affiniteten imellem Tinsyren og Chlorbrintesyren. Af nedenstaaende Forsøg Nr. 175—176 sees, at



Den hele Vandmængde udgjorde i det første Forsøg 800 og i det andet 1200 Æquivalenter; i det første Forsøg, da kun eet Æqv. svovlsuurt Natron virkede paa Tinsyreopløsningen, foregik Bundfældningen kun meget langsomt, i det andet Tilfælde, hvor der virkede 2 Æqv. svovlsuurt Natron, skete Bundfældningen derimod meget hurtigt.

Ogsaa *Svovlsyre og salpetersuur Ammoniak* anvendes som *Fældningsmidler for Tinsyre*, men i fortyndede Vædsker virke de ofte først efter et Døgns eller længere Tids Forløb, naar Tinsyren ved Henstand er modificeret. I den begrændsede Tid, i hvilken de calorimetriske Forsøg maae afsluttes, er der derfor neppe nogen thermisk Virkning at iagttage. De nedenstaaende Forsøg (Nr. 177—178) have givet



Reactionen er altsaa næsten forsvindende.

Chlorbrintesyre frembringer ingen kjendelig Reaction paa i Vand opløst Tinchlorid; ogsaa en *Opløsning af Chlorkalium frembringer kun en meget svag thermisk Virkning paa Tinchloridopløsningen*; thi nedenstaaende Forsøg Nr. 179 har givet



Dette Forhold har nogen Interesse; thi som bekjendt danner Tinchlorid med Chlorkalium et bestemt Dobbelsalt. Jeg undersøgte derfor nærmere *Dannelsen af Dobbelsaltet Sn Cl}^2 + K Cl*. Det var nødvendigt at bestemme Varmetoningen ved følgende Processer:

- 1) Decompositionen af Tinchlorid med Vand,
- 2) Opløsning af Chlorkalium i Vand,
- 3) Opløsning af Dobbelsaltet i Vand og
- 4) Indvirkning af de tvende Chlorider paa hinanden.

At Decompositionen af Tinchlorid med Vand er ledsaget af en stærk Varmeudvikling, viser den umiddelbare Iagttagelse, og Forsøgene Nr. 182—183 have givet

$$(Sn Cl^2, Aq) = 14960^c.$$

Derimod opløser saavel Chlorkalium som Dobbeltsaltet Chlorkalium-Tinchlorid sig i Vand under en Varmeabsorption; Forsøgene Nr. 180—181 give:

$$(K Cl, Aq) = -4440^c$$

$$(Sn Cl^2, K Cl, Aq) = -1688.$$

Chlorkalium forener sig ikke directe med Tinchlorid ved almindelig Varmegrad, og jeg har derfor maattet indskrænke mig til at bestemme Reactionen af disse tvende Stoffer i vandig Opløsning, for hvilken jeg ovenfor har fundet

$$(Sn Cl^2 Aq, K Cl Aq) = -126^c.$$

Uagtet disse tvende Opløsninger ved Blanding ikke give nogen kjendelig Varmeudvikling, maa Reactionen mellem Tinchlorid og Chlorkalium, naar den foregaaer uden Vandets Medvirkning, være ledsaget af en stærk Varmeudvikling, hvilket fremgaaer af følgende Ligning:

$$(Sn Cl^2, K Cl) + (Sn Cl^2 \cdot K Cl, Aq) = (Sn Cl^2, Aq) + (K Cl, Aq) + (Sn Cl^2 Aq, K Cl Aq).$$

Den venstre Side af Ligningen indeholder Varmetoningen ved Reactionen af Tinchlorid paa Chlorkalium og den derpaa følgende Opløsning i Vand; den høire Side af Ligningen indeholder Summen af Varmetoningerne ved Opløsning af Tinchlorid i Vand, Opløsning af Chlorkalium i Vand og disse tvende Opløsningers gjensidige Indvirkning. I begge Tilfælde ere Forbindelserne de samme, saavel før som efter Decompositionen, og Varmetoningen maa derfor være ligestor. Ved Benyttelse af de ovenstaaende Værdier haves da:

$$(Sn Cl^2, K Cl) - 1688^c = 14960^c - 4440^c - 126^c$$

$$(Sn Cl^2, K Cl) = 12082^c.$$

Medens de vandige Opløsninger af Tinchlorid og Chlorkalium blandes under en svag Varmeabsorption, forene derimod selve Stofferne sig under en stærk Varmeudvikling, hvilket viser, at der ved Opløsning af Saltet i Vand maa indtræde en Adskillelse af Forbindelsens ene Bestanddeel, Tinchloridet, hvorved der dannes Tinsyrehydrat og Chlorbrinte-syre. Erfaringen viser ogsaa, at Opløsningen af Tinchlorid i Chlorkalium ligesaa let decomponeres som Opløsningen af Tinchlorid i Vand og ligesom denne reagerer som fri Syre. Affiniteten imellem Tinchlorid og Chlorkalium viser sig derved, at Chlorkalium forener sig ved høiere Varmegrad med dampformigt Tinchlorid.

Detailen af de ovenomtalte Forsøg er følgende:

Nr.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.	
($Sn Cl^2 Aq, \alpha Na Aq$)									
172	1	16,7	16,155	17,625	18,670	1622 ^c	1/8	12976 ^c	
173	2	16,7	16,215	16,650	18,205	1621	1/16	25936	
174	4	16,7	16,270	16,302	17,330	960	1/32	50720	
($Sn Cl^2 Aq, \alpha Na \ddot{S} Aq$)									
175	1	}	16,7	17,040	17,125	16,800	— 247	} 1/8	— 1976
			16,8	17,140	17,052	16,813	— 247		
176	2	16,7	17,245	16,540	16,665	— 195	1/16	— 3088	
($Sn Cl^2 Aq, \alpha \ddot{S} Aq$)									
177	2	16,7	17,323	16,945	17,118	1	1/8	8	
($Sn Cl^2 Aq, \alpha Am \ddot{N} Aq$)									
178	2	14,8	14,512	14,920	14,682	— 25	1/8	— 184	
($Sn Cl Aq, \alpha K Cl Aq$)									
179	1	16,7	16,790	17,600	17,165	— 21	1/6	— 126	

I alle disse Forsøg er $a = b = 450$ Gr., $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^c$. Tinnets Æquivalent er 59,0, altsaa $Sn Cl^2 = 129,92$ Gr.

De følgende Forsøg angive Vandets Reaction paa Chlorkalium, Tinchlorid og Tinchlorid-Chlorkalium; Mængden af anvendt Stof er angivet ved A , dets Varmegrad ved t_a og Vandmængden er 900 Gr.

Nr.	A	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.	
($K Cl, Aq$)*)									
$Aq = 400 \dot{H}$									
180	18,65	}	17,2	17,1	17,160	15,940	— 1110 ^c	} 1/4	— 4440 ^c
			17,1	17,1	17,160	15,940	— 1110		
($Sn Cl^2 \cdot K Cl, Aq$)									
$Aq = 800 \dot{H}$									
181	25,58	}	15,2	16,0	15,855	15,625	— 209	} 1/8	— 1688
			15,2	16,0	15,763	15,528	— 215		
($Sn Cl^2, Aq$)									
182	46,48	16,0	16,2	15,885	21,273	5555		14977	
183	47,87	16,0	16,3	15,520	21,569	5502		14942	

*) Af Favre & Silbermann er denne Størrelse bestemt til 3872^c, altsaa 12—13 Procent for lavt (Ann. de chimie et de phys. III. V. 37. p. 414).

I de tvende sidste Forsøg skeer Beregningen af t_c paa sædvanlig Maade af følgende lagttagelser:

Nr.	t_1	t_2	t_3	t_4	t_5	t_6
183	21,255	21,230	21,210	21,190	21,165	21,145
184	21,555	21,535	21,515	21,495	21,475	21,460

Beregningen af Forsøgene skeer efter Formel

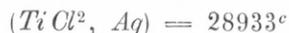
$$r = 909,7 (t_c - t_6).$$

Betegner C Æquivalentets Størrelse, da er $s = \frac{A}{C}$, og Resultatet bliver da for Æquivalentet lig $\frac{r}{s}$.

4. Titansyren.

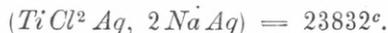
Titansyren egner sig kun daarligt til calorimetriske Undersøgelser, fordi den ikke opløses af fortyndet Natronlud. Jeg har derfor indskrænket mig til at undersøge Titanchloridets Decomposition med Vand og denne Opløsnings Forhold til Natron.

Reactionen af Titanchlorid paa Vand er overmaade voldsom, og Forsøgene fordrer særegne Forsigtighedsforanstaltninger, naar Resultaterne skulle være nøiagtige. Paa Grund af den næsten explosionsagtige Virkning kan man kun arbeide med smaa Mængder. Efter nedenstaaende Forsøg Nr. 184 er Varmeudviklingen



altsaa næsten dobbelt saa stor som ved Tinchloridets Decomposition. Opløsningen bliver ikke ganske klar, fordi der udskiller sig lidt Titansyre.

Til den saaledes erholdte Opløsning af Titansyre i Chlorbrintesyre sattes saa meget Natron, som var fornødent til Neutralisation af Chlorbrintesyren, altsaa 2 Æquivalenter, og der opstod da en Varmeudvikling, som efter Forsøget Nr. 185 beløb sig til



Herved dannedes der Chlornatrium, medens Titansyre udskiltes. Til Dannelsen af 2 Æquivalenter Chlornatrium svarer nu en Varmeudvikling af 27480^c, og altsaa maatte de manglende 3648^c svare til Indvirkningen af Titansyren paa Chlorbrintesyren,



Anvender man istedetfor 2 Æquivalenter Natron den dobbelte Mængde, er Varmeudviklingen vel noget større end i det ovenfor angivne Tilfælde; men Titansyren opløses ikke fuldstændigt, selv efter længere Tids Forløb, og Titansyrens Neutralisationsvarme kan derfor ikke bestemmes paa denne Maade.

Forsøgenes Detail er følgende:

Nr.	<i>A</i>	<i>T</i>	<i>t_a</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	pro Æqv.
			(<i>TiCl₂, Ag</i>)					
184	Gr. 4,795 6,020	15,7°	15,5°	15,430	17,020	1446 ^c		28950 ^c
		15,7	15,5	15,465	17,460	1814		28916
			(<i>TiCl₂ Ag, 2Na Ag</i>)					
185	17,7	17,7	16,580	18,040	19,185	1486	} ^{1/16}	23852
		17,7	17,050	17,820	19,200	1491		

I Forsøgene Nr. 184 er *A* Vægten af anvendt Titanchlorid, Vandmængden var 900 Gr. Beregningen skeer efter Formlen

$$r = 909,7 (t_c - t_b).$$

I Forsøgene Nr. 185 er *a* = 300 Gr., *b* = 600 Gr., *p* = 9,7 Gr. og *q* = 10°; Beregningen skeer efter den sædvanlige Formel. Titanets Æquivalent er *Ti* = 25.

5. Platinsyre.

Af den store Analogi, som finder Sted mellem Platinchlorid og Tinchlorid, navnlig i deres forskellige Dobbeltsalte, kunde man vente at finde en lignende Analogi mellem de tilsvarende Ifter; men her viste sig mod Forventning stærkt afvigende Phænomenener.

Som bekjendt existerer der ikke noget neutralt Platinchlorid; den krystallinske Forbindelse er enten *PtCl₂ + NO₂Cl* eller *PtCl₂ + HCl*, eftersom Salpetersyren eller Chlorbrintesyre er tilstede i Overskud ved Opløsningens Inddampning. Prøver man paa at decomponere en af disse Forbindelser ved Ophedning, reduceres samtidig Platinchloridet til Chlorure; allerede ved dette Forhold afviger Platin fra Tin.

Til Forsøgene anvendtes en Platinopløsning, der var fremstillet ved Opløsning af Platin i Salpetersyre og gjentagne Inddampninger med concentreret Chlorbrintesyre. Det krystallinske Salt opløstes i Vand og underkastedes en Analyse. Det indeholdt Platin og Chlor i Forhold som 1 : 2,985 Æquivalenter og en meget ringe Mængde Platinchlorure. Derefter tilsattes Chlorbrintesyre og Vand, indtil Opløsningen nøiagtig havde Sammensætningen *PtCl₂.HCl + 600HO*, og heraf anvendtes til hvert Forsøg ^{1/12} Æquivalent; Platinets Æquivalent antages at være 98,7, og der anvendtes altsaa i hvert Forsøg 8,225 Gr. Platin.

Opløsningen af det chlorbrintesure Platinchlorid blev nu i Calorimetret blandet med Natronopløsning, saaledes at der i 3 Forsøg anvendtes henholdsvis 1, 2 og 3 Æquivalenter Natron til 1 Æquivalent af Platinsaltet. Forsøgene Nr. 186—188 gave følgende ganske uventede Resultater:

α	$(Pt Cl^2 \cdot HCl Aq, \alpha Na Aq)$
1	15608 ^c
2	15620
3	15668

eller med Ord: *Varmeudviklingen ved Indvirkning af Natron paa chlorbrintesuurt Platinchlorid er den samme, hvad enten der anvendes 1, 2 eller 3 Æquivalenter Natron.*

Den Varmeudvikling, som svarer til Chlorbrintesyre's Neutralisation med Natron, er 13740^c og afviger altsaa kun 1 Procent fra ovenstaaende Tal. *Chlorbrintesyren i Platinsaltet forholder sig altsaa ganske som fri Syre. Platinsaltets sure Reaction ophæves fuldstændig ved Tilsætningen af det første Æquivalent Natron*, og den derved dannede Forbindelse $Pt Cl^2 + Na Cl$ reagerer neutralt. Ogsaa heri afviger Platin fra Tin, hvis analoge Salt reagerer stærkt suurt.

Ved Tilsætningen af det andet og tredie Æquivalent finder ingen yderligere Decomposition Sted. Dette sees ganske tydeligt deraf, at Varmeudviklingen ikke stiger yderligere; hvad der tilsættes af Natron udover 1 Æquivalent, er uden Virkning paa Platinchloridet.

Hermed stemmer det ogsaa, at Platinopløsningen bliver alkalisk, saasnt der tilsættes mere end 1 Æquivalent Natron, thi kun det første Æquivalent bindes af Chlorbrintesyren, medens Resten findes i Opløsningen i fri Tilstand sammen med Platinchloridet. Ogsaa heri er Platinchloridet bestemt forskjelligt fra Tinchlorid, hvis Opløsning reagerer suurt, indtil det sidste Spor af Chlor er omdannet til Chlornatrium.

Platinchloridet decomponeres altsaa ikke i vandig Opløsning af Natronhydrat, i ethvert Tilfælde ikke i fortyndede Opløsninger og ved almindelig Varmegrad, og heraf forklares, at Platinsyren kun vanskelig lader sig fremstille paa den vaade Vei. Den Haardnakkethed, hvormed Platinchloridet modstaaer Indvirkningen af Natronhydrat, minder om den, hvormed Kulstofchloridet modstaaer Natronhydratet, selv i en alkoholisk Opløsning, og ligesom Chloret i Kulstofchlorid ikke lader sig eftervise ved de sædvanlige Reagentier, (f. Ex. Sølvsalte), saaledes er det Samme Tilfældet med Chloret i Platinchlorid. Vi skulle nedenfor see, at der ogsaa i Forholdet til Fluorbrintesyre findes en væsenlig Forskjel mellem Platin paa den ene Side og Tin, Silicium og Titan paa den anden, idet Platinet ogsaa her nærmer sig til Kulstoffet.

Detailen af de ovennævnte Forsøg er følgende:

Nr.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
($Pt Cl^2 \cdot HCl Aq, \alpha Na Aq$)								
186	1	18,6	18,100	18,350	19,462	1134 ^c	$\frac{1}{12}$	13608 ^c
187	2	18,6	18,228	18,415	19,560	1155	$\frac{1}{12}$	13620
188	3	18,6	18,290	18,465	19,620	1159	$\frac{1}{12}$	13668

$a = b = 450$, $p = 9,7$ og $q = 10^c$. Platinets Æquivalent er antaget til 98,7Gr.

6. Fluorforbindelserne af Bor, Silicium, Titan, Tin og Platin.

Medens Chlorbrintesyren ikke har nogen fremtrædende Indvirkning paa disse Stoffers Syrer, er derimod *Fluorbrintesyrens Indvirkning meget stærk og ledsaget af en betydelig Varmeudvikling*, som i Henseende til Størrelse minder om Varmetoningen ved Natronets Neutralisation med Syrer.

Naar 1 Æquivalent Borsyre i vandig Opløsning blandes med henholdsvis 3, 4 og 6 Æquivalenter Fluorbrintesyre, er Varmeudviklingen ifølge nedenstaaende Forsøg Nr. 189—191 følgende:

α	($\ddot{B} Aq, \alpha HFl Aq$)
3	12816 ^c
4	14700
6	14568

Maximum indtræder altsaa, naar Vædsken faaer Sammensætningen $BFl^3 \cdot HFl$, altsaa naar den hele Mængde Borsyre er omdannet til Fluorborbrintesyre af den sædvanlige Sammensætning. Et Overskud af Fluorbrintesyre frembringer ingen yderligere Varmeudvikling.

For Indvirkningen af Fluorbrintesyre paa de andre Syrer har jeg fundet følgende Størrelser (Forsøgene 192—196)

R	($R Aq, 3 HFl Aq$)
$\ddot{S}i$	16564 ^c
$\ddot{S}n$	10490
$\ddot{T}i$	15450

Tallene kunne for Borsyre og Kiselsyre ansees som paalidelige, for de andre Syrer derimod kun som approximative; thi medens de første ere bestemte ved Indvirkning af Fluorbrintesyre paa de frie Syrer, har jeg bestemt de to sidste Tal ved Indvirkningen af Fluorbrintesyre paa chlorbrintesyre Opløsninger af de paagjældende Syrer.

Forudsætte vi, at Tilstedeværelsen af Chlorbrintesyren ikke er nogen Hindring for Dannelsen af Fluortinbrintesyren, hvilket er sandsynligt, da Forsøget har viist, at Chlorbrintesyren er uden Virkning paa Fluskiselsyren, kan Fluorbrintesyrens Indvirkning paa Tinsyren udtrykkes ved Summen af Fluorbrintesyrens Indvirkning paa Tinchlorid og Chlorbrintesyrens Indvirkning paa Tinsyre. Nu har man

$$\text{Nr. 195 } (Sn Cl^2 Aq, 3 HFl Aq) = 8934^c$$

$$\text{Pag. 25 } (Sn Aq, 2 HCl Aq) = 1556^c$$

$$(Sn Aq, 3 HFl Aq) = 10490^c$$

Dette Tal har jeg controlleret ved at lade Fluorbrintesyren indvirke directe paa Tinsyre og derved fundet 9664^c ; men dette Resultat kan kun betragtes som et Minimum; thi den eengang udskilte Tinsyre gaaer let over i en anden Modification. Varmeudviklingen viser sig nemlig endnu ringere, naar Flussyrens Indvirkning først foregaaer nogen Tid efter Tinsyrens Fældning, idet denne da er endnu stærkere modificeret.

For Titan fandtes paa lignende Maade:

$$\text{Nr. 196 } (Ti Cl^2 Aq, 3 HFl Aq) = 11802^c$$

$$\text{Pag. 29 } (Ti O^2 Aq, 2 HCl Aq) = 3648^c$$

$$(Ti O^2 Aq, 3 HFl Aq) = 15450^c$$

Platinchlorid viser derimod et ganske afvigende Forhold, idet det slet ikke paavirkes i vandig Opløsning af Fluorbrintesyre; Platinet afviger altsaa ogsaa heri fra Bor, Silicium, Titan og Tin og nærmer sig til Kulstoffet.

Af de herhen hørende Syrer har jeg nærmere undersøgt *Fluskiselsyren*. I dette Øjemed blev en vandig Opløsning af Syren blandet med Natron i forskellige Æquivalentforhold; der anvendtes mod 1 Æquivalent Natron henholdsvis 2, 1, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$ og $\frac{1}{6}$ Æquivalent Fluskiselsyre. Resultaterne ere

α	$(Na Aq, \alpha Si Fl^3 H Aq)$
2	15256 ^c
1	13512
$\frac{2}{3}$	11688
$\frac{1}{3}$	10240
$\frac{1}{6}$	5968

Opløsningerne anvendtes saa fortyndede, at Blandingen indeholdt 800 Æquivalenter Vand for hvert Æquivalent Natron; men alligevel dannede sig i de tre første Tilfælde et Bundfald af fluskiselsuurt Natron; dog er det udskilte Salts latente Varme uden Indfyldelse paa de anførte Resultater, idet Udkrystallisationen først begynder et Par Minuter efterat Blandingen er tilendebragt, saaat Vædskens Varmegrad efter stedfunden Indvirkning kan aflæses, inden der udskilles noget Salt. Efterat Temperaturen i omtrent $1\frac{1}{2}$ Minuter har holdt sig constant, begynder den at stige, idet der frigjøres Varme ved Udskilningen af Saltet.

De oven angivne Tal svare nu ganske til Fluskiselsyrens eiendommelige Forhold ligeoverfor Natron. Som bekjendt neutraliserer Fluskiselsyren et Æquivalent Natron, og Neutralisationsvarmen, der er

$$(Na\dot{A}q, SiFl^3 HAq) = 13312^c,$$

falder saaledes meget nær ved Neutralisationsvarmen for de andre Brintesyre (for Chlorbrintesyre 13740^c).

Et Overskud af Syren frembringer ingen Forøgelse af Varmeudviklingen, tvertimod viser der sig en ringe Absorption, ganske analog med den, som jeg har iagttaget ved de fleste andre Syrer. Man finder nemlig

$$(Na\dot{A}q, 2SiFl^3 HAq) = 13256^c.$$

Er derimod Syrens Mængde ringere end 1 Æquivalent, bliver Virkningen meget compliceret. Først danner sig et til Syrens Mængde svarende Quantum fluskiselsuurt Natron; derefter begynder Overskudet af Natron at indvirke paa dette Salt, der dannes Fluornatrium og enten Kiselsyre eller kiselsuurt Natron, alt efter Natronets Mængde. Følger man Processen i Calorimetret, seer man, at Thermometret først angiver den Varmegrad, som svarer til Neutralisationsvarmen; nogle Øieblikke efter begynder Temperaturen igjen at stige, indtil den naaer et ny Maximum ved den Varmeudvikling, som hidrører fra Saltets Decomposition med Overskudet af Natron.

Denne dobbelte Indvirkning kan ogsaa let directe iagttages. Sætter man lidt Lakmos til Fluskiselsyren, farves Vædsken snart blaa ved Tilsætning af Natron; men efter nogle Øieblikkes Henstand bliver den atter rød, man kan da paany farve den blaa med Natron, men den røde Farve vender stedse tilbage, indtil der er tilsat saameget Natron, at alt Salt er decomponeret.

Vædskens Sammensætning er i de tre sidste Forsøg følgende:

$$\text{for } \alpha = \frac{2}{3} \quad \frac{1}{2} Na Si Fl^3 + \frac{1}{2} Na Fl + \frac{1}{6} Si O^2$$

$$- \alpha = \frac{1}{3} \quad Na Fl + \frac{1}{3} Si O^2$$

$$- \alpha = \frac{1}{6} \quad \frac{1}{2} Na Fl + \frac{1}{6} Na^3 Si.$$

I det første Tilfælde er $\frac{1}{6}$ Æquivalent Fluskiselsyre decomponeret, Resten tilstede som Natronsalt. I andet Tilfælde er hele Syremængden decomponeret, og i sidste Tilfælde er

ligeledes al Syre ($\frac{1}{6}$ Æqv.) decomponeret, men desuden er der dannet kiselsuurt Natron. Sætter man efter Forsøg

$$\begin{aligned} \text{Nr. 198} & \quad (\overset{\cdot}{Na}Aq, SiFl^3 HAq) = 13312^c = a \\ - 134 & \quad (\overset{\cdot}{Na}Aq, HFlAq) = 16272 = b \\ - 192 & \quad (\overset{\cdot\cdot}{Si}Aq, 3 HFlAq) = 16364 = c \\ & \quad (3 \overset{\cdot}{Na}Aq, SiO^2 Aq) = 2913 = d \end{aligned}$$

hvor den sidste Værdi er beregnet af den ovenfor angivne Formel, da finder man

$$\begin{aligned} \text{for } \alpha = \frac{2}{3} \dots \frac{a}{2} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} &= 12065^c \dots 11688^c \dots + 377^c \\ - \alpha = \frac{1}{3} \dots b - \frac{c}{3} &= 10717 \dots 10240 \dots + 477 \\ - \alpha = \frac{1}{6} \dots \frac{d}{6} + \frac{b}{2} - \frac{c}{6} &= 5895 \dots 5968 \dots - 73 \end{aligned}$$

Afgivelserne beløbe sig til 1—4 Procent, hvilket rigtignok er temmelig betydeligt; men det er meget sandsynligt, dels at Fluskiselsyrens Decomposition ikke tilendebringes fuldstændigt i den korte Tid, Vædsken forbliver i Calorimetret, og dels, at der kunne finde smaa Sidevirkninger Sted. Men Processens hele Forløb træder meget tydeligt frem af disse Tal.

Jeg skal her meddele Detaillen af de herhen hørende Forsøg:

Nr.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
($\overset{\cdot\cdot}{B}Aq, \alpha HFlAq$)								
189	3	17,6	17,922	16,550	17,582	534 ^c	$\frac{1}{24}$	12816 ^c
190	4	18,0	18,420	18,322	19,020	613	$\frac{1}{24}$	14700
		18,0	18,380	18,130	18,878	612		
191	6	17,6	17,945	16,700	17,770	607	$\frac{1}{24}$	14568
($\overset{\cdot\cdot}{Si}Aq, 3 HFlAq$)								
192	3	17,6	17,545	16,807	18,533	1356	$\frac{1}{12}$	16290
		17,6	17,575	16,820	18,555	1359		
193	3	19,2	19,220	18,500	20,735	1823	$\frac{1}{9}$	16438
		19,2	19,325	18,370	20,690	1850		

I disse Forsøg indeholdt Beholderen B Fluorbrintesyren. $a = 300$ Gr., $b = 600$ Gr. $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^\circ$. Forsøgene med Kiselsyre ere anstillede til forskjellige Tider og med forskjellige Opløsninger.

Nr.	α	T	t_a	t_b	t_c	r	s	pro Æqv.
(<i>Sn Cl² Aq, α HFl Aq</i>)								
194	2	18,0	19,040	18,690	19,870	925 ^c	1/8	7400 ^c
195	3	18,0	17,300	17,185	18,060	755	1/12	8934
		18,5	17,945	17,212	18,370	734		
(<i>Ti Cl² Aq, α HFl Aq</i>)								
196	3	18,5	18,248	18,545	19,195	735	1/16	11760
		16,2	16,828	15,925	17,290	846	1/14	11844
(<i>Na Aq, α SiFl³ HAq</i>)								
197	2	15,5	15,950	14,810	17,185	1657	1/8	13256
198	1	15,7	15,612	15,550	17,400	1664	1/8	13312
199	2/3	15,9	15,635	15,773	17,300	1461	1/8	11688
200	1/3	15,9	15,610	15,985	17,210	1280	1/8	10240
201	1/6	15,8	15,637	16,070	16,665	746	1/8	5968

I alle disse Forsøg er $a = b = 450$ Gr. $p = 9,7$ Gr. og $q = 10^c$.

Hovedresultaterne af den fjere Række Undersøgelser har været følgende:

- 1) *Kiselsyren har ikke noget bestemt Mætningspunkt; Varmeudviklingen, som ledsager Syrens Neutralisation med Natron, stiger med Syrens Mængde; medens den for 1 Æquivalent Syre med 1 Æquivalent Natron kun udgjør 2615^c, er den 7956, naar 6 Æquivalenter Syre virke paa 1 Æquivalent Natron, og den synes med stigende Syremængde at nærme sig et Maximum af 13410^c. Varmeudviklingen lader sig approximativt udtrykke ved Formlen*

$$y = \frac{x}{x + 4,27} 13410^c$$

idet x angiver det Antal Syreæquivalenter, som virke paa 1 Æquivalent Natron.

- 2) Ved Indvirkning af Natron paa Kiselsyre i vandig Opløsning synes denne under visse Forhold at undergaae *isomere Forandringer*.
- 3) *Kiselsyrehydratets latente Varme* synes at være meget ringe.
- 4) *Titansyre* og *Tinsyre* slutte sig ved deres thermiske Forhold paa det Nøieste til Kiselsyren.
- 5) *Borsyren danner Overgangen mellem de egenlige Syrer* (saasom Svovlsyre, Salpetersyre, Chlorbrintesyre) og *Kiselsyren*; thi Varmeudviklingen ved Borsyrens

Neutralisation stiger proportionalt med Syrens Mængde, indtil denne udgjør 1 Æquivalent (BO^3) mod et Æquivalent Natron, men forandrer dernæst sin Character. I denne Henseende ligner Borsyren fuldkomment de nævnte Syrer; men imedens jeg ved disse har efterviist en Formindskelse i Neutralisationsvarmen, naar Syrens Mængde overstiger Æquivalentet, iagttager man for *Borsyrens Vedkommende en stærk Forøgelse i Varmeudviklingen*; medens Borsyrens Neutralisationsvarme udgjør 10005^c , er Varmeudviklingen 13573^c , naar 6 Æqv. Borsyre virke paa 1 Æqv. Natron.

- 6) De nævnte fire Syrer besidde alle en meget ringe *Aviditet*; de ere altsaa meget svage Syrer.
- 7) De til Kiseltsyre, Titansyre og Tinsyre svarende *Chlorforbindelser decomponeres alle af Vand under stærk Varmeudvikling*; jeg har fundet

$$(Si Cl^2, Aq) = 34630^c$$

$$(Ti Cl^2, Aq) = 28933$$

$$(Sn Cl^2, Aq) = 14960.$$

Affiniteten imellem Chlorbrintesyre og de dannede Syrer er meget ringe, og de med Chlorforbindelserne dannede Opløsninger forholdt sig ved Neutralisation med Natron næsten som fri Chlorbrintesyre.

- 8) *Tinsyrens Fældning af en chlorbrintesuur Opløsning ved Tilsætning af svovlsuurt Natron* beroer paa en Decomposition af dette Salt af den tilstedeværende Chlorbrintesyre, og Fældningen er ledsaget af en stærk Varmeabsorption.
- 9) *Tinchlorid og Chlorkalium* forbinde sig paa den tørre Vei under en stærk Varmeudvikling; jeg har fundet

$$(Sn Cl^2, KCl) = 12082^c;$$

det dannede Dobbelt salt opløses i Vand under en Varmeabsorption, for hvilken jeg har fundet

$$(Sn Cl^2 . KCl, Aq) = -1688^c;$$

ved Opløsning i Vand decomponeres Saltet, og Opløsningen forholder sig som en Blanding af Chlorkalium, Tinsyre og Chlorbrintesyre.

- 10) *Det krystalliserede Platinchlorid, $PtCl^2 . HCl$, opløses udecomponeret af Vand*. Af Natron neutraliseres Chlorbrintesyren under en ligesaa stor Varmeudvikling, som om den havde været i fri Tilstand; men *Platinchloridet selv bliver ikke decomponeret af Natron i fortyndede Opløsninger*, selv naar dette er tilstede i stort Overskud. Varmeudviklingen ophører, og den alkaliske Reaction indtræder, saasnart Natronmængden har naaet et Æquivalent mod et Æquivalent Platinchlorid,

$PtCl_2 + HCl$, medens dette, saasart det decomponeredes af Natron, maatte kunne mætte 3 Æquivalenter Natron.

- 11) *Fluorbrintesyrens Reaction paa Bor-, Kisel-, Titan- og Tinsyre foregaaer under stærk Varmeudvikling*; jeg har fundet

$$(\dot{B}Aq, 4HFLAq) = 14700^c$$

$$(\dot{S}iAq, 3HFLAq) = 16364$$

$$(\dot{T}iAq, 3HFLAq) = 15450$$

$$(\dot{S}nAq, 3HFLAq) = 10490.$$

Reactionen gaaer for sig, selv om der er fri Chlorbrintesyre tilstede. *Derimod virker Fluorbrintesyren aldeles ikke paa Platinchlorid.*

- 12) *Fluskiselsyren*, der kan betragtes som Typus paa de Syrer, som dannes ved Fluorbrintens Indvirkning paa de nævnte Syrer, *besidder et fast Neutralisationspunkt*, svarende til Æquivalentet $SiFl^2 + HFl$, og Neutralisationsvarmen udgjør 13312^c ; denne er altsaa meget nær ved Chlorbrintesyrens Neutralisationsvarme 13740^c , men langt fra Fluorbrintens 16172^c . Et Overskud af Syre udover 1 Æquivalent mod 1 Æquivalent Natron frembringer ligesom ved de fleste Syrer en Formindskelse af Neutralisationsvarmen. Naar derimod Natronets Mængde er større end 1 Æquivalent, indtræder en Decomposition af Syren; ved Hjælp af Varmeudviklingen, som ledsager denne Reaction, kan man nøie følge Syrens fremadskridende Adskillelse.

I n d h o l d.

	Side.
Chlorbrinte	3.
Brombrinte	4.
Jodbrinte	5.
Fluorbrinte	7.
Cyanbrinte	9.
Svovlsyre	11.
Selensyre	12.
Svovlsyrning	13.
Selensyrning	15.
Svovlundersyre	15.
Borsyre	17.
Kiselsyre	18.
Tinsyre	24.
Titansyre	29.
Platinsyre	30.
Fluorforbindelser af Bor, Titan, Tin	32.
Fluorsiliciumbrinte	33.

Conclusions

du mémoire intitulé:

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

II, III et IV Parties

par M. Julius Thomsen.

Le mémoire qui précède est consacré à des recherches relatives aux rapports de neutralisation dans les trois groupes suivants d'acides:

- a) acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique et cyanhydrique;
 - b) acides du soufre et du sélénium;
 - c) acides du bore, du silicium, du titane, de l'étain et du platine;
- Ces recherches ont donné les résultats qui suivent:

II Partie: *acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, fluorhydrique et cyanhydrique.*

1) Ils ont tous un point de neutralisation fixe qui apparaît lorsque 1 équivalent d'acide agit sur 1 équiv. de soude.

2) Le dégagement de chaleur produit par la neutralisation est proportionnel à la quantité d'acide employée, jusqu'à ce que celle-ci atteigne un équiv. par équiv. de soude.

3) Les *acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique* forment un groupe bien tranché, dont les éléments présentent la plus grande ressemblance aussi au point de vue thermique, car ces 3 acides ont, à très peu de chose près, la même chaleur de neutralisation, savoir:

$$(NaO Ag, HCl Ag) = 13740 \text{ calories}$$

$$(NaO Ag, HBr Ag) = 13748 \quad -$$

$$(NaO Ag, HIAg) = 13676 \quad -$$

leur avidité est très grande — elle égale respectivement 1,00, 0,89 et 0,79 — et enfin l'action des acides libres sur le sel de soude correspondant ne détermine qu'une absorption de chaleur insignifiante, 1—4 pour mille de la chaleur de neutralisation.

4) *L'acide fluorhydrique* se sépare du groupe qui précède par sa chaleur de neutralisation, 16270°, qui surpasse presque de 20 p. C. celle des 3 acides ci-dessus; son avidité est en outre très faible, 0,05 seulement, et enfin son action sur le fluorure de sodium est accompagnée d'une absorption de chaleur très sensible, savoir 18 pour mille de la chaleur de neutralisation.

5) *L'acide cyanhydrique* diffère des 4 acides précédents par sa très faible chaleur de neutralisation 2766°, qui est le $\frac{1}{5}$ de celle de l'acide chlorhydrique, par son avidité presque nulle, et par le faible dégagement de chaleur auquel donne lieu son action sur le cyanure de sodium.

La grande différence qui, sous le rapport thermique, existe entre ces deux acides et les 3 premiers, jointe à leurs autres caractères chimiques, prouve qu'ils ne peuvent être rangés dans la même classe que les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique.

III Partie: acides du soufre et du sélénium.

1) Le dégagement de chaleur dû à la neutralisation de la soude par les acides sulfurique, sélénique, sulfureux, sélénieux et hyposulfurique, croît proportionnellement à la quantité d'acide, jusqu'à ce que celle-ci soit d'un équivalent par équivalent de soude, et il acquiert alors les valeurs suivantes:

Acide sulfurique	15689 cal.
Acide sélénique	15196 —
Acide sulfureux	14484 —
Acide sélénieux	13512 —
Acide hyposulfurique	13536 —

2) Lorsqu'au sel de soude d'un de ces acides, on ajoute un équivalent de l'acide correspondant, il se produit, pour les *acides sulfurique et sélénique*, une *absorption de chaleur* qui s'élève respectivement à 935 et 432°, tandis qu'on observe pour les *acides sulfureux et sélénieux* un *dégagement de chaleur* représenté respectivement par 1386 et 1260°. C'est pourquoi deux équivalents d'acide sulfurique et d'acide sélénique donnent avec 1 équivalent de soude un dégagement de chaleur plus faible, et deux équivalents d'acide sulfureux et d'acide sélénieux, un dégagement de chaleur plus grand que 1 équivalent de ces acides. Pour 2 équivalents d'acide, la chaleur dégagée est de

Q	$(Na O A q, 2 Q A q)$
Acide sulfurique . . .	14754°
Acide sélénique . . .	14767
Acide sulfureux . . .	15870
Acide sélénieux . . .	14772

3) L'avidité des acides sulfurique et sélénique est à peu près la même; celle de l'acide sulfurique dans le sel de soude est de 0,49.

IV Partie: *acides du bore, du silicium, du titane, de l'étain et du platine.*

1) *L'acide silicique n'a pas de point de saturation déterminé; le dégagement de chaleur qui accompagne la neutralisation de l'acide avec la soude croît avec la quantité d'acide; tandis qu'il n'est que de 2615° pour 1 équivalent d'acide et 1 de soude, il s'élève à 7956°, lorsqu'on fait agir 6 équivalents d'acide sur 1 équivalent de soude, et l'acide continuant à augmenter, il semble s'approcher d'un maximum de 13440°. La chaleur dégagée peut s'exprimer approximativement par la formule*

$$y = \frac{x}{x + 4,27} 13440^\circ$$

où x indique le nombre d'équivalents d'acide qui agissent sur 1 équivalent de soude.

2) Sous l'action de la soude dans une solution aqueuse, l'acide silicique semble, dans certaines conditions, subir des *changements isomères*.

3) *La chaleur latente de l'acide silicique hydraté* paraît être très faible.

4) *Les acides titanique et stannique*, en ce qui concerne leurs propriétés thermiques, se comportent absolument comme l'acide silicique.

5) *L'acide borique forme la transition entre les acides proprement dits* (comme les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique) *et l'acide silicique*; car le dégagement de chaleur dû à la neutralisation de l'acide borique croît proportionnellement à la quantité d'acide jusqu'à ce que celle-ci atteigne 1 équivalent (BO_3) par équivalent de soude, mais suit ensuite une autre loi. Sous ce rapport, l'acide borique ressemble complètement aux acides nommés plus haut, mais tandis que chez ces derniers j'ai constaté une diminution de la chaleur de neutralisation lorsque la quantité d'acide dépasse un équivalent, on observe pour *l'acide borique une forte augmentation dans la chaleur dégagée*; ainsi la chaleur de neutralisation de l'acide borique étant de 10005°, le dégagement de chaleur, lorsque 6 équivalents de cet acide agissent sur 1 équivalent de soude, est de 13573°.

6) Les quatre acides ci-dessus ont une *avidité* très petite, et sont par conséquent des acides très faibles.

7) *Les chlorures* correspondant aux acides silicique, titanique et stannique *sont tous décomposés par l'eau avec un grand dégagement de chaleur*; j'ai trouvé:

$$(Si Cl_2, Aq) = 34630 \text{ cal.}$$

$$(Ti Cl_2, Aq) = 28933 \text{ —}$$

$$(Sn Cl_2, Aq) = 14960 \text{ —}$$

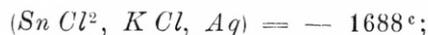
L'affinité entre l'acide chlorhydrique et les acides provenant de cette réaction est très faible, et les solutions des chlorures, dans la neutralisation avec la soude, se comportent presque comme l'acide chlorhydrique libre.

8) *La précipitation de l'acide stannique par le sulfate de soude, au sein d'une solution chlorhydrique*, est due à une décomposition de ce sel par l'acide chlorhydrique, et elle est accompagnée d'une grande absorption de chaleur.

9) *Le bichlorure d'étain et le chlorure de potassium* se combinent par la voie sèche avec un dégagement de chaleur considérable; en effet:

$$(Sn Cl_2, K Cl) = 12082^\circ;$$

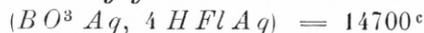
le sel double formé se dissout dans l'eau avec une absorption de chaleur pour laquelle j'ai trouvé:



en se dissolvant dans l'eau, le sel se décompose, et la solution se comporte comme un mélange de chlorure de potassium, d'acide stannique et d'acide chlorhydrique.

10) *Le bichlorure de platine cristallisé* $\text{Pt Cl}^2, \text{H Cl}$, se dissout dans l'eau sans décomposition. La neutralisation de l'acide chlorhydrique par la soude est accompagnée d'un dégagement de chaleur aussi grand que si cet acide était libre; mais *le bichlorure de platine n'est lui-même pas décomposé par la soude dans des solutions étendues*, même lorsque celle-ci est en grand excès. En effet le dégagement de chaleur cesse, et la réaction alcaline survient, aussitôt que la quantité de soude est d'un équivalent par équivalent du bichlorure $\text{Pt Cl}^2 + \text{H Cl}$, tandis que si ce dernier était décomposé par la soude, il devrait en saturer 3 équivalents.

11) *La réaction de l'acide fluorhydrique sur les acides borique, silicique, titanique et stannique est accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable*; j'ai trouvé:



La réaction se fait même en présence de l'acide chlorhydrique libre. *Par contre, l'acide fluorhydrique est sans action sur le bichlorure de platine.*

12) *L'acide fluosilicique*, qui peut être considéré comme le type des acides dus à l'action de l'acide fluorhydrique sur les acides qui précèdent, *possède un point de neutralisation fixe* répondant à l'équivalent $\text{Si Fl}^2 + \text{H Fl}$, et sa chaleur de neutralisation est de 13312° ; elle se rapproche donc beaucoup de la chaleur de neutralisation de l'acide chlorhydrique 13740° , mais diffère notablement de celle de l'acide fluorhydrique 16172° . Un excès d'acide dépassant 1 équivalent par équivalent de soude détermine, comme pour la plupart des acides, une diminution de la chaleur de neutralisation. Mais lorsque la quantité de soude est plus grande que 1 équivalent, l'acide se décompose, et le dégagement de chaleur qui accompagne cette réaction permet de suivre exactement la marche de la décomposition.

1870.