

# Thermochemiske Undersøgelser.

---

- V. Qvælstoffets, Phosphorets og Arsenikens Syrer.
- VI. Myresyre, Eddikesyre, Oxalsyre, Ravsyre, Viinsyre og Citronsyre.
- VII. Chromsyre, Kulsyre og Svovlbrintesyre.
- VIII. Oversigt over Resultaterne af Undersøgelserne med Hensyn til Syrernes Neutralisation og Basicitet.

Ved

**Julius Thomsen.**

Vidensk. Selsk. Skr. 5 Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd., 9 B. II.

---

**Kjøbenhavn.**

Blanco Lunos Bogtrykkeri ved F. S. Muhle.

1870.

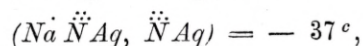
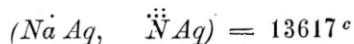


## V. Qvælstoffets, Phosphorets og Arsenikens Syrer.

Den Analogi mellem Qvælstof, Phosphor og Arsenik, som træder tydeligt frem i Brintforbindelserne og de hermed analoge Forbindelser, viser sig, som bekjendt, ikke i disse Stoffers Forbindelser med Ilt. Mellem Salpetersyre paa den ene og Phosphorsyre og Arseniksyre paa den anden Side er Forskjellen saa stor som muligt, og man kunde derfor vente, at disse Syrer vilde vise en betydelig Forskjel i thermochemisk Henseende, saaledes som det ogsaa er fremgaaet af Forsøgene. I nærværende Afsnit skal jeg nu meddele mine Undersøgelser over *Salpetersyre*, *Arseniksyre* og alle Phosphorets Syrer, nemlig *Phosphorundersyrting*, *Phosphorsyrting* og *Phosphorsyrens* tre Modificationer, med al fornøden Detail.

### I. Salpetersyre.

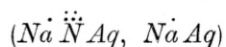
Undersøgelserne over Salpetersyren har jeg allerede i en tidligere Afhandling meddeelt næsten i deres hele Udstrækning. Af Forsøgene Nr. 68—71 fremgaaer det, at



eller med Ord, at Varmeudviklingen ved Salpetersyrens Neutralisation med Natron er 13617<sup>o</sup>, og at et Overskud af Salpetersyre ikke frembringer nogen yderligere Varmeudvikling, men at tvertimod Salpetersyrens Indvirkning paa salpetersuurt Natron er ledsaget af en ringe Varmeabsorption, der dog kun beløber sig til 3 Promille af Neutralisationsvarmen. Jeg har allerede tidligere gjort opmærksom paa, at *Favre og Silbermanns* Bestemmelse af Neutralisationsvarmen er feilagtig, idet den er 12 Procent for høi.

Varmeudviklingen ved Neutralisationen stiger, som det sees af nedenstaaende

Forsøg, næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer 1 Æquivalent for hvert Æquivalent Natron, et Resultat, som jeg ligeledes har fundet for Svovlsyre og Chlorbrintesyre, som angivet i en tidligere Afhandling. Af nedenstaaende Forsøg Nr. 202, hvor der blandedes vandige Opløsninger af Natron og salpetersuurt Natron, er Varmeudviklingen 0, hvilket er et fuldstændigt Beviis for den omtalte Proportionalitet.



| Nr. | $T$                         | $t_a$                           | $t_b$                           | $t_c$                           | $r$                     | $s$               | pro Æqv. |
|-----|-----------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------|-------------------|----------|
| 202 | { 18,5 <sup>o</sup><br>18,5 | { 18,525 <sup>o</sup><br>18,510 | { 18,540 <sup>o</sup><br>18,525 | { 18,530 <sup>o</sup><br>18,520 | { -2 <sup>c</sup><br>+2 | { } $\frac{1}{6}$ | 0        |

Alle Betegnelser have samme Betydning som tidligere (see Afsnit I), idet

$$a = b = 450 \text{ Gr.}, p = 13 \text{ Gr. og } q = 0.$$

Salpetersyrens Aviditet er, som allerede tidligere viist, lig Chlorbrintesyrens og større end de øvrige Syrer. Da jeg har sat Chlorbrintesyrens Aviditet som Eenhed, bliver ligeledes *Salpetersyrens Aviditet* 1,0.

## 2. Orthophosphorsyre.

Orthophosphorsyren er en trebasisk Syre, og det er derfor nødvendigt at bestemme Størrelsen af den thermiske Reaction ved Neutralisation med Natron i et større Omfang end ved de andre Syrer. I de alt meddeelte Forsøg Nr. 96—104 har jeg bestemt Varmeudviklingen ved Indvirkning af 1 Æquivalent Natron paa  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1 og 2 Moleculer Phosphorsyre, idet jeg foreløbigt ved 1 Molecul Phosphorsyre forstaaer en Vægt, svarende til Formlen  $PO^5$ . For i Formlerne at kunne skjælnæ Orthophosphorsyren fra de andre Modificationer, skriver jeg dens Formel  $\ddot{P}_c$ .

Resultaterne af Forsøgene ere følgende:

| $n$           | $(NaAq, n\ddot{P}_cAq)$ | $m$           | $(mNaAq, \ddot{P}_cAq)$ |
|---------------|-------------------------|---------------|-------------------------|
| $\frac{1}{6}$ | 5880 <sup>c</sup>       | $\frac{1}{2}$ | 7529 <sup>c</sup>       |
| $\frac{1}{3}$ | 11543                   | 1             | 14829                   |
| $\frac{1}{2}$ | 15559                   | 2             | 27078                   |
| 1             | 14829                   | 3             | 34029                   |
| 2             | 14658                   | 6             | 35280                   |



Da 1 Molecul Phosphorsyre svarer til 3 Æquivalenter, dannes det normale Salt, naar 1 Æquivalent Natron indvirker paa  $\frac{1}{3}$  Molecul Phosphorsyre; i dette Tilfælde har man

$$(\overset{\cdot}{N}a Aq, \frac{1}{3} \overset{\cdot\cdot}{P}_c Aq) = 11343^e$$

Indtil dette Punct stiger Varmeudviklingen næsten proportionalt med Syremængden; thi man har, som ovenfor angivet,

$$(\overset{\cdot}{N}a Aq, \frac{1}{6} \overset{\cdot\cdot}{P}_c Aq) = 5880^e.$$

Dette Forhold er ikke eiendommeligt for Orthophosphorsyren, thi jeg har for de fleste Syrers Vedkommende viist, at Varmeudviklingen voxer proportionalt med Syrens Mængde, indtil denne naaer 1 Æquivalent mod 1 Æquivalent Natron. Overskrider Syremængden 1 Æquivalent ( $\frac{1}{3}$  Molecul), stiger Varmeudviklingen, men ingenlunde proportionalt med Syrens Mængde; thi vi have

$$(\overset{\cdot}{N}a Aq, \frac{1}{2} \overset{\cdot\cdot}{P}_c Aq) = 13539^e$$

$$(\overset{\cdot}{N}a Aq, \overset{\cdot\cdot}{P}_c Aq) = 14829$$

Medens Moleculetts første og anden Sjettedeel give Varmeudviklinger af 5880<sup>e</sup> og 5463<sup>e</sup>, giver den tredie Sjettedeel kun 2196<sup>e</sup> og den anden Halvdeel af Moleculet kun 1290<sup>e</sup>. Først naar Syrens Mængde beløber sig til et heelt Molecul, indtræder Maximum af Varmeudvikling, og ved en yderligere Forøgelse af Syremængden indtræder en Formindskelse i Varmeudviklingen; vi have nemlig

$$(\overset{\cdot}{N}a Aq, 2 \overset{\cdot\cdot}{P}_c Aq) = 14658^e.$$

Dette Forhold er en Anomali, thi for de fleste Syrers Vedkommende, som til Exempel for Brintesyrene af Fluor, Chlor, Brom og Jod, for Svovlsyre, Selensyre, Salpetersyre og Fluskiselsyre samt for flere andre Syrer, som jeg senere skal omtale, indtræder Formindskelsen i Varmeudviklingen, saasnart Syrens Mængde overskrider et Æquivalent, medens den ved Phosphorsyren først fremtræder, naar Syremængden overskrider 1 Molecul eller 3 Æquivalenter. Man vil maaskee søge at forklare dette Forhold deraf, at Phosphorsyren er en trebasisk Syre; men man maa erindre, at Citronsyren, der er en fuldstændigt karakteristisk trebasisk Syre, afviger aldeles fra Phosphorsyren i denne Henseende; jeg kommer senere tilbage dertil.

Den anden Talrække viser, hvorledes Varmeudviklingen ved constant Syremængde voxer med Basens Mængde, i Begyndelsen næsten proportionalt med denne, indtil den naaer 1 Æquivalent mod 1 Molecul Phosphorsyre, derefter mindre stærkt, indtil Natronets Mængde er 3 Æquivalenter, hvorefter Tilvæksten i Varmeudvikling kun er meget ringe; fra 3 til 6 Æquivalenter Natron stiger Varmeudviklingen saaledes kun med 1251<sup>e</sup> eller omtrent  $3\frac{1}{2}$  Procent. Et Molecul Phosphorsyre udvikler saaledes med det

|                        |                    |
|------------------------|--------------------|
| 1ste Æquivalent Natron | 14829 <sup>c</sup> |
| 2det — —               | 12249              |
| 3die — —               | 6951.              |

Allerede for 16 Aar siden (Pogg. Ann. XCI p. 93) har jeg undersøgt Phosphorsyrens Neutralisationsforhold. De Resultater, som jeg dengang vandt med mindre fuldkomne Apparater, stemme bedre med mine nye Forsøg, end man skulde vente, hvilket følgende Sammenligning viser:

( $\overset{\cdot\cdot}{N}a Aq, n \overset{\cdot\cdot}{P}_c Aq$ )

| $n$           | ældre Forsøg.      | nye Forsøg.        |
|---------------|--------------------|--------------------|
| $\frac{1}{3}$ | 11021 <sup>c</sup> | 11545 <sup>c</sup> |
| $\frac{1}{2}$ | 13592              | 13539              |
| 1             | 14976              | 14829              |

Derimod stemme mine Forøg aldeles ikke med *Favre & Silbermanns* Resultater; atter her indeholder deres Forsøg en stor Feil, som jeg senere nærmere skal omtale.

*Orthophosphoryrens Aviditet* er, som tidligere omtalt, ved Sammenligning med Svovlsyrens fundet lig det Halve af denne Størrelse, og da Svovlsyrens Aviditet er bestemt til 0,49, maa Orthophosphorsyrens sættes lig 0,24, naar man vil betegne Aviditeten for 1 Molecul af Phosphorsyren. Det forekommer mig mest correct at udtrykke Phosphorsyrens Aviditet paa denne Maade; thi først, naar der er 1 Molecul Phosphorsyre tilstede mod 1 Æquivalent Natron, er Mætningen i thermochemisk Henseende tilende, idet nemlig en yderligere Tilsætning af Syre fremkalder en Varmeabsorption. Naar saaledes Syremængderne  $HCl$ ,  $SO^3$  og  $PO^5$  samtidigt udvirke paa 1 Æquivalent Natron, optræde de med Aviditeterne 1, 0,49 og 0,24.

### 3. Arseniksyre.

Arseniksyren har den største Lighed med Orthophosphorsyren saavel i almindelig chemisk som i krystallographisk Henseende; de fleste arseniksurre Salte have en Sammensætning, der fuldstændigt svarer til de phosphorsure Salte, og ere isomorphe med disse. Man kunde derfor vente, at Arseniksyren ogsaa i thermochemisk Henseende vilde vise stor Overensstemmelse med Phosphorsyren, en Formodning, som fuldstændigt er bleven stadfæstet ved Forsøgene.

Den calorimetrisk Undersøgelse af Arseniksyren anstilledes ganske paa samme Maade som Forsøgene med Phosphorsyren; i de forskjellige Forsøg bestemtes Indvirkningen af 1 Æqv. Natron paa  $\frac{1}{6}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{2}$ , 1 og 2 Moleculer Arseniksyre. Paa lignende Maade som

ved Phosphorsyren betegner jeg med Udtrykket Molecul den Vægt, der svarer til Formlen  $AsO^5$ . Ved Sammenstilling af Resultaterne af Forsøgene Nr. 203—211 med de tilsvarende for Phosphorsyrens Vedkommende har man

| $\beta$       | $(Na Aq, \beta \ddot{As} Aq)$ | $(Na Aq, \beta \ddot{P}_c Aq)$ |
|---------------|-------------------------------|--------------------------------|
| $\frac{1}{6}$ | 6253 <sup>c</sup>             | 5880 <sup>c</sup>              |
| $\frac{1}{3}$ | 11972                         | 11343                          |
| $\frac{1}{2}$ | 13790                         | 13539                          |
| 1             | 14994                         | 14829                          |
| 2             | 14724                         | 14658                          |

Denne Tabel indeholder Varmeudviklingen ved Indvirkningen af 1 Æquivalent Natron paa vexlende Mængder af Arseniksyre og Phosphorsyre; man seer heraf, at Varmeudviklingen i begge Tilfælde forholder sig paa en ganske analog Maade; i Begyndelsen stiger den næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer  $\frac{1}{3}$  Molecul, derefter bliver Tilvæksten mindre, indtil der indtræder et Maximum, naar 1 Molecul af Syren indvirker paa 1 Æquivalent Natron. Ved endnu større Syremængde bliver Neutralisationsvarmen i begge Tilfælde mindre. Ogsaa i numerisk Henseende er der stor Overeensstemmelse, dog at Tallene for Arseniksyre gennemgaaende ere noget høiere end for Phosphorsyre. Sammenligner man Varmeudviklingen for 1 Molecul af Syren med stigende Natronmængde, viser der sig en lignende Overeensstemmelse; man finder nemlig

| $\alpha$      | $(\alpha Na Aq, \ddot{As} Aq)$ | $(\alpha Na Aq, \ddot{P}_c Aq)$ |
|---------------|--------------------------------|---------------------------------|
| $\frac{1}{2}$ | 7362                           | 7329                            |
| 1             | 14994                          | 14829                           |
| 2             | 27580                          | 27078                           |
| 3             | 35916                          | 34029                           |
| 6             | 37400                          | 35280                           |

Arseniksyren og Phosphorsyren vise saaledes med Hensyn til Neutralisationens Gang et ganske analogt Forhold, saaledes som det var at vente.

Jeg skal nu meddele Enkelthederne ved de herhenhørende Undersøgelser. Arseniksyren var fremstillet ved Iltning af sublimeret Arseniksyrling med Salpetersyre og Saltsyre og indeholdt ikke Spor af disse tre Stoffer. Opløsningens Styrke bestemtes ved Tilsætningen af en Opløsning af en afveiet Mængde Jern i reen Salpetersyre, Inddampning og Glødning. Denne Methode er meget nøiagtig og maa foretrækkes fremfor de Methoder, man i Almindelighed anvender. Sammensætningen af de Opløsninger, der anvendtes, var  $\ddot{As} + 400 \dot{H}$



og  $\dot{N}a + 200 \dot{H}$ , kun i Forsøgene Nr. 211 var Natronopløsningen  $\dot{N}a + 400 \dot{H}$  og i Forsøgene Nr. 203—204 Syreopløsningen  $\ddot{A}s + 800 \dot{H}$ .

| Nr.            |   | $a$                | $b$                | $T$   | $t_a$   | $t_b$   | $t_c$   | $r$   | $s$                            | pro Æqv. |
|----------------|---|--------------------|--------------------|---|---|---|---|---|--------------------------------|----------|
| 203 }<br>204 } | $(\dot{N}a Aq, \frac{1}{3} \ddot{A}s Aq)$ | $\ddot{A}s$<br>360 | $\dot{N}a$<br>540  | $\left\{ \begin{array}{l} 18,7 \\ 18,7 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,585 \\ 18,730 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,410 \\ 18,530 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 20,525 \\ 20,659 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1868^c \\ 1872 \end{array} \right.$ | $\left. \right\} \frac{3}{10}$ | 6253     |
| 205 }<br>206 } | $(\dot{N}a Aq, \frac{1}{3} \ddot{A}s Aq)$ | 360                | 540                | $\left\{ \begin{array}{l} 18,8 \\ 18,8 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,730 \\ 18,745 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 19,290 \\ 19,312 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 23,013 \\ 23,022 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 3596 \\ 3587 \end{array} \right.$   | $\left. \right\} \frac{3}{10}$ | 11972    |
| 207 }<br>208 } | $(\dot{N}a Aq, \frac{1}{2} \ddot{A}s Aq)$ | 450                | 450                | $\left\{ \begin{array}{l} 18,9 \\ 18,7 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,713 \\ 18,845 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,285 \\ 18,335 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 22,275 \\ 22,367 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 3447 \\ 3448 \end{array} \right.$   | $\left. \right\} \frac{1}{4}$  | 15790    |
| 209 }<br>210 } | $(\dot{N}a Aq, \ddot{A}s Aq)$             | $\dot{N}a$<br>500  | $\ddot{A}s$<br>600 | $\left\{ \begin{array}{l} 19,1 \\ 19,0 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,845 \\ 18,900 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,250 \\ 18,590 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 21,189 \\ 21,429 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 2502 \\ 2496 \end{array} \right.$   | $\left. \right\} \frac{1}{6}$  | 14994    |
| 211            | $(\dot{N}a Aq, 2 \ddot{A}s Aq)$           | 300                | 600                | $\left\{ \begin{array}{l} 18,0 \\ 18,3 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,100 \\ 18,202 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 17,910 \\ 17,950 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 19,315 \\ 19,373 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1228 \\ 1226 \end{array} \right.$   | $\left. \right\} \frac{1}{12}$ | 14724    |

Varmegraderne  $t_c$  ere beregnede paa den tidligere angivne Maade efter nedenstaaende enkelte Iagttagelser:

| ad    | Nr. 203 | 204    | 205    | 206    | 207    | 208    | 209    | 210    |
|-------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $t_1$ | 20,510  | 20,645 | 23,000 | 23,020 | 22,255 | 22,350 | 21,180 | 21,415 |
| $t_2$ | 510     | 645    | 22,955 | 005    | 245    | 340    | 172    | 412    |
| $t_3$ | 505     | 640    | 965    | 22,990 | 235    | 325    | 160    | 405    |
| $t_4$ | 495     | 635    | 950    | 970    | 220    | 312    | 150    | 400    |
| $t_5$ | 485     | 630    | 940    | 955    | 205    | 300    | 142    | 390    |
| $t_6$ | 480     | 620    | 925    | 940    | 195    | 285    | 135    | 380    |

I alle Forsøgene er  $p = 9,7$  Gr. og  $q = 10^c$ . Beregningen skeer efter den tidligere angivne Formel.

#### 4. Paraphosphorsyre.

Paraphosphorsyre eller Pyrophosphorsyre er som bekendt en tobasisk Syre, der opstaaer ved Glødning af orthophosphorsuurt Natron. Den Syre, som anvendtes i Forsøgene, blev fremstillet af paraphosphorsuurt Natron ved Bundfældning med eddikesuurt Blyilte og det udfældte Blysalts Decomposition med Svovlbrinte. Opløsningens Styrke bestemtes med Jern paa den tidligere angivne Maade. De nedenfor under Nr. 212—215 meddeelte Forsøg have givet følgende Resultater:

| $\beta$       | $(\dot{N}a Aq, \beta \ddot{P}_b Aq)$ | $\alpha$      | $(\alpha \dot{N}a Aq, \ddot{P}_b Aq)$ |
|---------------|--------------------------------------|---------------|---------------------------------------|
| $\frac{1}{3}$ | 9080 <sup>c</sup>                    | $\frac{1}{2}$ | 7188 <sup>c</sup>                     |
| $\frac{1}{2}$ | 15184                                | 1             | 14322                                 |
| 1             | 14322                                | 2             | 26368                                 |
| 2             | 14376                                | 3             | 27240                                 |

Varmeudviklingen ved Natronets Indvirkning paa Paraphosphorsyren stiger næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne naaer  $\frac{1}{2}$  Molecul mod 1 Æquivalent Natron; derefter stiger den langt mindre stærkt, indtil den naaer Maximum ved Indvirkning af 1 Molecul Syre paa 1 Æquivalent Natron. Forsøget synes vel at give en lille Tilvæxt for 2 Moleculer Syre, nemlig 3—4 Promille, men dette ligger indenfor Iagttagelsesfeilenes Grændse. Den anden Talrække viser, at Varmeudviklingen stiger proportionalt med Natronmængden indtil 1 Æquivalent, derefter noget mindre stærkt indtil 2 Æquivalenter; ved yderligere Til sætning af Natron er Varmeudviklingen meget ubetydelig. Dette Forhold er et ganske lignende som det, vi have seet ved Orthophosphorsyre og Arseniksyre, kun at her den stærke Varmeudvikling ogsaa findes ved Tilsætningen af det tredje Æquivalent Natron. Basicitetsforskjellen mellem Ortho- og Paraphosphorsyre træder saaledes tydeligt frem; jeg skal i det Følgende nærmere sammenligne de fundne Tal.

Enkelthederne ved de herhenhørende Forsøg ere følgende:

| Nr. |  | $a$               | $b$               | $T$   | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | $r$               | $s$   | pro Æqv.          |
|-----|--|-------------------|-------------------|---|--------|--------|--------|-------------------|---|-------------------|
| 212 | $(\dot{N}a Aq, \frac{1}{3} \ddot{P}_b Aq)$ | $\ddot{P}$<br>360 | $\dot{N}a$<br>540 | 18,4  | 17,045 | 17,726 | 18,945 | 1562 <sup>c</sup> | $\frac{3}{20}$  | 9080 <sup>c</sup> |
| 215 | $(\dot{N}a Aq, \frac{1}{2} \ddot{P}_b Aq)$ | $\dot{N}a$<br>450 | $\ddot{P}$<br>450 | 17,8  | 17,975 | 17,855 | 19,715 | 1648              | $\frac{1}{8}$   | 15184             |
| 214 | $(\dot{N}a Aq, \ddot{P}_b Aq)$             | 300               | 600               | $\left\{ \begin{array}{l} 18,1 \\ 17,8 \end{array} \right.$ | 17,640 | 17,662 | 18,965 | 1199              | $\left. \vphantom{\left\{ \right.} \right\} \frac{1}{12}$ | 14322             |
|     |  |                   |                   |   | 17,140 | 16,934 | 18,300 | 1188              |   |                   |
| 215 | $(\dot{N}a Aq, 2 \ddot{P}_b Aq)$           | 300               | 600               | 18,4  | 17,982 | 17,470 | 18,290 | 599               | $\frac{1}{24}$  | 14376             |

I alle Forsøgene er  $p = 9,7$  Gr. og  $q = 10^c$ . Opløsningernes Sammensætning er  $\ddot{P}_b + 800 \dot{H}$  og  $\dot{N}a + 400 \dot{H}$ , kun i Forsøget Nr. 215 er Natronopløsningen sammensat  $\dot{N}a + 800 \dot{H}$ .

## 5. Metaphosphorsyre.

Blandt de forskjellige, tildeels hypothetiske Modificationer af Metaphosphorsyren har jeg til disse Undersøgelser kun anvendt den, som opstaaer, naar man i længere Tid ud-



sætter reent Orthophosphorsyrehydrat for Glødhede. Den saaledes fremstillede Syre har stedse, med en Nøiagtighed af en Brøkdeel af en Procent, Sættningen  $HO + PO^5$ . Opløsningernes Styrke bestemtes ligesom for de tidligere nævnte Syrer med Jern.

Syren opløser sig i Vand under svag Varmeudvikling, men kun langsomt og under ganske eiendommelige Phænomener, som tildeels tidligere have været iagttagne. Fra den Platindigel, hvori Syren var smeltet, blev den endnu flydende Syre udgydt i flade Platinskaale for efter Størkningen lettere at kunne opløses. Efter Afkjølingen lagdes Platinskaalen i et Kar med en rigelig Mængde Vand; der viste sig da strax et ganske eiendommeligt Phænomen, idet Syren med en stærkt Knittren lidt efter lidt splintredes i lutter smaa Fliser, der svømmede flere Timer om i Vædsken, førend de opløstes. Tog man Skaalen med Syren ud af Vandet, viste Syrens Overflade sig blød og ujevn, og af Massen kastedes smaa Stumper langt ud til alle Sider. Med den Vandmængde, der anvendtes til Opløsningen, steg Vædskens Temperatur aldrig mere end et Par Grader. Den fuldstændige Opløsning selv af ganske tynde Blade af Syren tager altid flere Timer.

Syrens Neutralisationsforhold undersøgtes paa sædvanlig Maade, idet 1 Molecul af Syren bragtes sammen med  $\frac{1}{2}$ , 1 og 2 Æquivalenter Natron og Varmeudviklingen bestemtes. Den første Forsøgsrække gav et ganske uventet Resultat, idet Varmeudviklingen for  $\frac{1}{2}$ , 1 og 2 Æquivalenter Natron havde følgende Størrelser:

$$7056^c - 14400^c - 21310^c.$$

Dersom Syren havde været eenbasisk, da skulde efter Alt, hvad jeg hidtil har fundet, Varmeudviklingen stige proportionalt med Natronmængden, indtil denne var 1 Æquivalent mod 1 Molecul af Syren, men derefter ikke forandre sig væsentligt ved stigende Natronmængde. I de nævnte Forsøg er Neutralisationsvarmen  $14400^c$ , men det andet Æquivalent Natron frembringer endnu  $6910^c$ . Syren nærmer sig saaledes meget til Paraphosphorsyren.

Dette Forhold var altfor usandsynligt, og jeg har derfor gjentaget Forsøgene med flere paany fremstillede Syreprøver; men det har ikke været mig muligt at opnaae nogen Overensstemmelse udenfor de to første Tal. Jeg skal her meddele den hele Række af Iagttagelser, hvorpaa jeg har anvendt meget lang Tid; til hver Forsøgsrække er der anvendt ny Syre.

| $\alpha =$                                | $\frac{1}{2}$     | 1                  | 2                  | 3                  |       |
|---|-------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------|
| $(\alpha Na \dot{A}q, \ddot{P} \dot{A}q)$ | 7104 <sup>c</sup> | 14376 <sup>c</sup> | 16384 <sup>e</sup> | 16500 <sup>c</sup> |       |
|   | }                 |                    | 14552              |                    | 17600 |
|   |                   |                    | 14508              |                    | 18288 |
|   |                   | 6996               | 14508              |                    | 18584 |
|   |                   | 7056               | 14400              |                    | 21310 |
|   |                   |                    | 14560              |                    | 21492 |
|   | 7128              | 14628              | 24816              |                    |       |
|   |                   | 14580              | 26736              |                    |       |
| Middeltal                                 | 7071 <sup>c</sup> | 14511 <sup>c</sup> |                    | 33660              |       |

Medens Størrelserne i første og anden Række stemme godt indbyrdes, er der aldeles ingen Overensstemmelse i tredje Række, endskjøndt der til Undersøgelsen i alle Tilfælde benyttedes en Syre af S sammensætning ( $HO + PO^5$ ).

Det har i Løbet af denne Undersøgelse viist sig, at Grunden til disse store Afvigelser ligger i, at Metaphosphorsyren endogsaa i meget fortyndede Opløsninger stadigt er i Begreb med at omdanne sig til den tobasiske og den trebasiske Modification. Af denne Grund ere Tallene i tredje Række høist forskjellige indbyrdes; i den første Forsøgsrække, hvor Forsøgene anstilledes kort efter Syrens Opløsning i Vand, er Tallet for 2 Æqv. Natron faldet lavest ud, nemlig  $2000^e$  større end Neutralisationsvarmen. De følgende Forsøgsrækker vise alle Gradationer indtil Pyrophosphorsyren, og i det sidste Forsøg er Syren næsten fuldstændigt forvandlet til Hydro- eller trebasiske Phosphorsyre. Den Syre, der anvendes i den sidste Forsøgsrække, var ganske den samme som den, der benyttedes i den tredje Række Forsøg, og der var kun Forskjel paa Maaden, paa hvilken Syren blev opløst. Den smeltede Metaphosphorsyre blev heldt ud i to flade Former; den ene Deel af Syren opløstes i Vand, saaledes som ovenfor omtalt, og gav Tallene 14508 og 18288, den anden Deel af Syren lod jeg henflyde i fugtig Luft, hvilket medtog to Dage, derefter opløstes den i Vand og undersøgte i Calorimetret; paa denne Maade fandtes Tallene i sidste Række 14580—26736—33660, der vise, at Syren var næsten fuldstændigt omdannet til trebasiske Syre.

Det fremgaaer tydeligt af disse Undersøgelser, at *Metaphosphorsyren i opløst Tilstand yderst let decomponeres*; paa denne Maade vil man kunne forklare sig en Mængde Anomalier ved de af glasagtig Phosphorsyre fremstillede Opløsninger; thi en saadan Opløsning kan indeholde alle Modificationer af Phosphorsyre, selv om den ikke har været udsat for en høiere Varmegrad end  $25^{\circ}$ . Først naar denne Omdannelse har naaet et betydeligt Omfang, kan man paavise den ved de ufuldkomne analytiske Kjendetegn, men i Calorimetret kan man let iagttage den gradvise Overgang.

Det sees imidlertid af Undersøgelserne, at 1 Molecul Metaphosphorsyre mætter 1 Æquivalent Natron, og at Varmeudviklingen ved Neutralisationen er følgende:

$$\left(\frac{1}{2} N\dot{a} Aq, \ddot{P}_a Aq\right) = 7104^e$$

$$\left(N\dot{a} Aq, \ddot{P}_a Aq\right) = 14376.$$

Varmeudviklingen ved Indvirkning af 1 Molecul Phosphorsyre paa 2 Æquivalenter Natron lader sig ikke angive med Nøiagtighed; men man kan sætte

$$\left(2 N\dot{a} Aq, \ddot{P}_a Aq\right) < 16384^e.$$

Blandt de mange med Metaphosphorsyre anstillede Forsøg skal jeg nu udførligt angive dem, der ere anstillede med en Syre, der havde forandret sig saa lidt som muligt.



| Nr. |   | $a$                              | $b$                              | $T$  | $t_a$  | $t_b$  | $t_c$  | $r$              | $s$                      | pro Æqv.          |
|-----|---|----------------------------------|----------------------------------|------|--------|--------|--------|------------------|--------------------------|-------------------|
| 216 | $(\frac{1}{2} \overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{A}q, \overset{\cdot\cdot}{P} \overset{\cdot\cdot}{A}q)$ | $\overset{\cdot}{N}a$<br>300     | $\overset{\cdot\cdot}{P}$<br>600 | 18,4 | 18,130 | 17,280 | 18,202 | 592 <sup>c</sup> | $\frac{1}{1\frac{1}{2}}$ | 7104 <sup>c</sup> |
| 217 | $(\overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{A}q, \overset{\cdot\cdot}{P} \overset{\cdot\cdot}{A}q)$             | 300                              | 600                              | 18,3 | 18,000 | 17,470 | 18,955 | 1198             | $\frac{1}{1\frac{1}{2}}$ | 14376             |
| 218 | $(2 \overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{A}q, \overset{\cdot\cdot}{P} \overset{\cdot\cdot}{A}q)$           | 450                              | 450                              | 18,0 | 18,305 | 17,525 | 19,025 | 1024             | $\frac{1}{1\frac{1}{5}}$ | 16384             |
| 219 | $(3 \overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{A}q, \overset{\cdot\cdot}{P} \overset{\cdot\cdot}{A}q)$           | $\overset{\cdot\cdot}{P}$<br>360 | $\overset{\cdot}{N}a$<br>540     | 17,8 | 17,282 | 17,910 | 18,560 | 825              | $\frac{1}{2\frac{1}{5}}$ | 16500             |

I alle Forsøgene er  $p = 9,7$  Gr. og  $q = 10^c$ . Opløsningens Concentration kan beregnes af de anførte Tal, den var  $\overset{\cdot}{N}a + 400 \overset{\cdot}{H}$  og  $\overset{\cdot\cdot}{P} + 800 \overset{\cdot}{H}$ ; kun i Forsøget Nr. 216 var Natronopløsningen  $\overset{\cdot}{N}a + 800 \overset{\cdot}{H}$ .

*Phosphorsyrens tre Modificationer og Arseniksyren vise en mærkelig Overensstemmelse*, som fortjener at fremhæves. I nedenstaaende Tabel har jeg i runde Tal angivet Varmudviklingen for 1 Molecul af Syrerne med stigende Natronmængde; Tallene betyde Hundreder af Varmeenheder, og de to Prikker efter Tallene træde altsaa istedetfor de to sidste Chiffre, der altid maae betragtes som usikre. Tallet 71<sup>..</sup> betegner saaledes 7100 Calorier, og Forsøgenes Nøjagtighed giver, at Tallet ikke afviger en Eenhed fra Sandheden, der altsaa i ethvert Tilfælde maa ligge imellem 70<sup>..</sup> og 72<sup>..</sup>; ved de større Tal kunne Afvigelserne beløbe sig til 1 Procent.

$(\alpha \overset{\cdot}{N}a \overset{\cdot}{A}q, \overset{\cdot}{Q} \overset{\cdot}{A}q)$

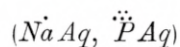
| $\alpha =$                | $\frac{1}{2}$    | 1                 | 2                 | 3                 | 6                 |
|---------------------------|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\overset{\cdot}{Q}$      |                  |                   |                   |                   |                   |
| 1 Mol. Metaphosphorsyre . | 71 <sup>..</sup> | 144 <sup>..</sup> | 164 <sup>..</sup> |                   |                   |
| — Paraphosphorsyre .      | 72               | 143               | 264               | 272 <sup>..</sup> |                   |
| — Orthophosphorsyre       | 73               | 148               | 271               | 340               | 355 <sup>..</sup> |
| — Arseniksyre . . . .     | 74               | 150               | 276               | 359               | 374               |

De fire Syrers Neutralisationsvarme stiger næsten proportionalt med Natronmængden, indtil denne naaer 1 Æquivalent for 1 Molecul af Syren, og Tallene for de forskjellige Syrer afvige kun lidet indbyrdes. Naar Natronmængden overskrider 1 Æquivalent, skiller Metaphosphorsyren sig fuldstændigt fra de øvrige Syrer, idet det andet Æquivalent Natron kun viser en ringe Varmudvikling\*), som man kunde vente det af en eenbasisk Syre.

\*) Som jeg allerede ovenfor har angivet, er den Værdi, jeg har fundet ved Forsøget for Indvirkningen af Metaphosphorsyre paa 2 Æquivalenter Natron, paa Grund af Syrens partielle Decomposition noget for høi.

De øvrige tre Syrer vise derimod tilnærmelsesviis samme Varmeudvikling. Stiger Natronmængden over 2 Æquivalenter mod 1 Molecul Syre, skiller Paraphosphorsyren sig fra de to sidste; for denne Syre er nemlig Varmeudviklingen for det tredje Æquivalent Natron kun ringe, medens Orthophosphorsyren og Arseniksyren endnu give en betydelig Varmeudvikling med det tredje Æquivalent. De to sidstnævnte Syrer følges ad saa langt, som Forsøget strækker sig, kun at Tallene for Arseniksyre gjennemgaaende ere noget høiere end for Orthophosphorsyre.

*Favre & Silbermanns Resultater med Hensyn til Phosphorsyrens Neutralisationsvarme stemme aldeles ikke med mine Tal.* Der synes ikke at være gjort nogen Bestemmelse af Varmeudviklingen ved Orthophosphorsyrens Neutralisation med Natron; for de to andre Modificationer finder man derimod nedenstaaende Talstørrelser<sup>1)</sup>.



| $\overset{\cdot\cdot}{P}$ | <i>Favre &amp; Silbermann</i> | <i>Thomsen</i> | Differens.                         |
|---------------------------|-------------------------------|----------------|------------------------------------|
| Metaphosphorsyre . . . .  | 15407                         | 14376          | 1031 <sup>e</sup> eller 7 Procent. |
| Paraphosphorsyre . . . .  | 15655                         | 14322          | 1333 — 9 —                         |

Lignende store Feil i Favre & Silbermanns Bestemmelser af Neutralisationsvarmen for Salpetersyre, Chlor-, Brom- og Jordbrintesyre har jeg allerede omtalt i de tidligere Afhandlinger.

## 6. Phosphorsyrning.

Mine Undersøgelser over Phosphorsyrningen have en ganske særegen Interesse der- ved, at de give fuldstændig Oplysning om denne Syres Natur og Basicitet. Som bekjendt danner Phosphorsyrningen et krystallinsk Hydrat med 3 Æquivalenter Vand, men Saltene indeholde kun to Æquivalenter Base foruden idetmindste 1 Æquivalent Vand. Efter den nyere Chemis Sprogbrug er Phosphorsyrning en treatomet og tobasisk Syre; dens tobasiske Natur er nu fuldstændigt godtgjort ved mine Forsøg. Neutralisationsforholdene undersøgtes paa sædvanlig Maade ved Blanding af Opløsninger af Syre og Natron, idet nemlig 1 Molecul Phosphorsyrning ( $PO^3$ ) bragtes til at indvirke paa  $\frac{1}{2}$ , 1, 2 og 3 Æquivalenter Natron. Resultaterne af de nedenfor under Nr. 220—223 meddelte Forsøg kunne sammenstilles paa følgende Maade:

<sup>1)</sup> Annales de Chimie et de Physique III Vol 37 pag. 494.

| $\alpha$      | $(N\dot{a} Aq, \alpha \ddot{P} Aq)$ | $\beta$       | $(\beta N\dot{a} Aq, \ddot{P} Aq)$ |
|---------------|-------------------------------------|---------------|------------------------------------|
| 2             | 14856 <sup>c</sup>                  | $\frac{1}{2}$ | 7428 <sup>c</sup>                  |
| 1             | 14852                               | 1             | 14852                              |
| $\frac{1}{2}$ | 14184                               | 2             | 28568                              |
| $\frac{1}{3}$ | 9647                                | 3             | 28940                              |

Varmeudviklingen ved Phosphorsyrlingens Neutralisation stiger saaledes proportionalt med Natronets Mængde, indtil denne naaer 2 Æquivalenter for hvert Molecul af Syren; en Forøgelse af Natronmængden udover 2 Æquivalenter giver kun en ubetydelig Forøgelse i Varmeudviklingen, omtrent 2 Procent. Og omvendt stiger Varmeudviklingen næsten proportionalt med Syrens Mængde indtil  $\frac{1}{2}$  Molecul Syre mod 1 Æquivalent Natron; en yderligere Syretilsætning giver kun en ubetydelig Forøgelse af Varmeudviklingen, 4 Procent. Heraf fremgaaer altsaa tydeligt, at Phosphorsyrlingens Molecul *kun* er istand til at mætte 2 Æquivalenter Natron.

Den Phosphorsyrning, som anvendtes i disse Forsøg, var fremstillet af Phosphorchlorure ved Decomposition med Vand og Fordampning af den derved dannede Chlorbrintesyre. Resten stivnede aldeles til en haard straalet krystallinsk Masse, der ikke indeholdt Spor af Chlorbrinte. Analysen gav med en Nøjagtighed af en Brøkdeel af en Procent S sammensætningen  $3 HO + PO^3$ .

Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

| Nr. |  | $a$ | $b$        | $T$   | $t_a$   | $t_b$   | $t_c$   | $r$   | $s$                            | pro Æqv.          |
|-----|--|-----|------------|---|---|---|---|---|--------------------------------|-------------------|
| 220 | $(\frac{1}{2} N\dot{a} Aq, \ddot{P} Aq)$ | 300 | $\ddot{P}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 17,0 \\ 17,6 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,278 \\ 18,355 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 17,455 \\ 17,490 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,400 \\ 18,445 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 621^c \\ 617 \end{array} \right.$ | $\left. \right\} \frac{1}{12}$ | 7428 <sup>c</sup> |
|     |  |     |            |   |   |   |   |   |                                |                   |
| 221 | $(N\dot{a} Aq, \ddot{P} Aq)$             | 300 | 600        | $\left\{ \begin{array}{l} 17,9 \\ 17,9 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,305 \\ 18,225 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 17,348 \\ 17,305 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 19,015 \\ 18,960 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1236 \\ 1236 \end{array} \right.$ | $\left. \right\} \frac{1}{12}$ | 14852             |
|     |  |     |            |   |   |   |   |   |                                |                   |
| 222 | $(2 N\dot{a} Aq, \ddot{P} Aq)$           | 450 | 450        | $\left\{ \begin{array}{l} 17,9 \\ 17,9 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,212 \\ 17,900 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 17,243 \\ 16,880 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 19,665 \\ 19,328 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1778 \\ 1778 \end{array} \right.$ | $\left. \right\} \frac{1}{15}$ | 28448             |
|     |  |     |            |   |   |   |   |   |                                |                   |
| 223 | $(3 N\dot{a} Aq, \ddot{P} Aq)$           | 360 | $\ddot{P}$ | $\left\{ \begin{array}{l} 17,6 \\ 17,5 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 17,610 \\ 17,570 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,075 \\ 18,075 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 19,480 \\ 19,460 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1454 \\ 1440 \end{array} \right.$ | $\left. \right\} \frac{1}{20}$ | 28940             |
|     |  |     |            |   |   |   |   |   |                                |                   |

I alle Forsøgene er  $p = 9,7$  Gr. og  $q = 10^c$ . Beregningen skeer efter den tidligere anførte Formel.

## 7. Phosphorundersyrning.

De phosphorundersyrlige Salte indeholde som bekjendt Bestanddelene af to Moleculer Vand, som ikke lade sig erstatte af Base; Syrens empiriske Formel er  $3 HO + PO$ , men da Phosphorundersyrlingen er eenbasisk, bliver den rationelle Formel  $HO + PH^2 O^3$ .



Den eenbasiske Character træder ogsaa ganske tydeligt frem i de thermochemiske Forsøg, men der viser sig tillige en væsentlig Forskjel i Affiniteten til Natron mellem Phosphorundersyringen paa den ene og Phosphorets øvrige Syrer paa den anden Side; for Phosphorundersyringen er nemlig Neutralisationsvarmen betydeligt større.

Ved Indvirkningen af 1 Molecul Phosphorundersyring paa  $\frac{1}{2}$ , 1 og 2 Æquivalenter Natron udvikles følgende Varmemængder:

| $\alpha$      | $(\alpha \dot{N}a Aq, \dot{P} Aq)$ |
|---------------|------------------------------------|
| $\frac{1}{2}$ | 7695 <sup>c</sup>                  |
| 1             | 15160                              |
| 2             | 15275                              |

Heraf fremgaaer det, at Varmeutviklingen er proportional med Natronmængden, indtil denne naaer 1 Æquivalent mod 1 Molecul Phosphorundersyring, og at en yderligere Tilsætning af Natron ikke har nogen kjendelig Virkning. Det sees saaledes tydeligt, at Phosphorundersyringen er en eenbasisk Syre. Enkelthederne i de herhenhørende Forsøg ere følgende:

| Nr. |   | $a$                | $b$                 | $T$               | $t_a$               | $t_b$               | $t_c$               | $r$              | $s$              | pro Æqv.          |
|-----|---|--------------------|---------------------|-------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------------|-------------------|
| 224 | $(\frac{1}{2} \dot{N}a Aq, \dot{P} Aq)$ | $\dot{N}a$<br>400  | $\dot{P}$<br>500    | 17,5 <sup>o</sup> | 17,435 <sup>o</sup> | 16,926 <sup>o</sup> | 18,050 <sup>o</sup> | 855 <sup>c</sup> | $\frac{1}{9}$    | 7695 <sup>c</sup> |
| 225 | $(\dot{N}a Aq, \dot{P} Aq)$             | 400                | 500                 | { 18,1<br>18,0    | { 18,575<br>18,285  | { 17,467<br>16,930  | { 19,805<br>19,360  | { 1692<br>1677   | { $\frac{1}{9}$  | 15160             |
| 226 | $(2 \dot{N}a Aq, \dot{P} Aq)$           | $\dot{P}$<br>346,2 | $\dot{N}a$<br>553,8 | { 17,1<br>17,3    | { 17,175<br>17,363  | { 17,295<br>17,327  | { 18,530<br>18,628  | { 1172<br>1178   | { $\frac{1}{13}$ | 15275             |

$p = 9,7$  Gr;  $q = 10^c$ . Opløsningernes Sammensætning var  $\dot{N}a + 400 \dot{H}$  og  $\dot{P} + 500 \dot{H}$ , kun i Forsøget Nr. 224 var Natronopløsningens Sammensætning  $\dot{N}a + 800 \dot{H}$ .

**Hovedresultaterne af det foreliggende Afsnit** af mine thermochemiske Undersøgelser over de omtalte 7 Syrer af Qvælstof, Phosphor og Arsenik lade sig udtrykke paa følgende Maade:

1) Varmeudviklingen ved Indvirkningen af Natron paa Salpetersyre, Arseniksyre og Phosphorets 5 Syrer er med runde Tal følgende:

$$(\alpha Na Aq, Q Aq)$$

| $\alpha =$                  | $\frac{1}{2}$ | 1    | 2    | 3    | 6    |
|-----------------------------|---------------|------|------|------|------|
| $Q = 1 \text{ Mol.}$        |               |      |      |      |      |
| Phosphorundersyrning . . .  | 77·           | 152· | 153· |      |      |
| Phosphorsyrning . . . . .   | 74            | 148  | 284  | 289· |      |
| Arseniksyre . . . . .       | 74            | 150  | 276  | 559  | 374· |
| Orthophosphorsyre . . . . . | 73            | 148  | 271  | 340  | 355  |
| Paraphosphorsyre . . . . .  | 72            | 143  | 264  | 272  |      |
| Metaphosphorsyre . . . . .  | 71            | 144  | 164  |      |      |
| Salpetersyre . . . . .      | 68            | 136  | 136  |      |      |

Tallene betyde Hundreder af Varmeenheder, hvilket udtrykkes ved de to Prikker efter Tallet, og deres Nøjagtighed er 1 Procent.

2) Naar et Molecul af de forskjellige Syrer mættes med Natron, er Varmeudviklingen proportional med Natronmængden, indtil denne naaer 1 Æquivalent. Den er mindst for Salpetersyren (136·), størst for Phosphorundersyrning (152·).

3) Overstiger Natronmængden 1 Æquivalent, da fremtræder Syrernes forskjellige Basicitet. Ved de eenbaseriske Syrer, Salpetersyre, Phosphorundersyrning og Metaphosphorsyre, fremtræder med det andet Æquivalent Natron en høist ubetydelig Varmetoning. Med de andre Syrer derimod frembringer det andet Æquivalent Natron en betydelig Varmeudvikling, der dog ikke naaer Størrelsen af Varmeudviklingen med det første Æquivalent Natron; mindst er Forskjellen i denne Henseende ved Phosphorsyrning, hvor 1ste og 2det Æqv. Natron frembringer henholdsvis 148· og 136·; Forskjellen er altsaa 12·, men for de øvrige Syrer Vedkommende beløber den sig til 22· à 25·. Stiger Natronmængden til 3 Æquivalenter, da træder Forskjellen med de tobaseriske Syrer, Phosphorsyrning og Paraphosphorsyre, og de trebaseriske, Orthophosphorsyre og Arseniksyre, tydeligt frem, idet de to førstnævnte Syrer med det tredje Æquivalent kun udvikle henholdsvis 5· og 8·, medens de sidste udvikle 69· og 83·. En Forøgelse af Natronmængden udover 3 Æquivalenter giver med de to sidstnævnte Syrer endnu stedse en Forøgelse af Varmeudviklingen, henholdsvis 13· og 15·.

4) Beregner man Varmeudviklingen ved Indvirkning af 1 Æqv. Natron paa forskjellige Mængder af Syrerne, erholder man, med runde Tal, følgende Resultat:

( $\alpha$  *Nā* *Aq*, *Q* *Aq*)

| $\alpha =$                    | $\frac{1}{6}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{2}$    | 1     | 2     |
|-------------------------------|---------------|---------------|------------------|-------|-------|
| $Q = 1$ Mol.                  |               |               |                  |       |       |
| Phosphorundersyring . . . . . | . . . . .     | . . . . .     | 76··             | 152·· | 154·· |
| Phosphorsyring . . . . .      | . . . . .     | 96··          | 142              | 148   | 149   |
| Arseniksyre . . . . .         | 62··          | 120           | 138              | 150   | 147   |
| Orthophosphorsyre . . . . .   | 59            | 113           | 135              | 148   | 147   |
| Paraphosphorsyre . . . . .    | . . . . .     | 91            | 132              | 143   | 144   |
| Metaphosphorsyre . . . . .    | . . . . .     | . . . . .     | 82 <sup>1)</sup> | 144   | 142   |
| Salpetersyre . . . . .        | . . . . .     | . . . . .     | 68               | 136   | 136   |

I Ord lade disse Tal sig udtrykke paa følgende Maade: 1) Naar Natron neutraliseres med disse Syrer, stiger Varmemængden med Syrens Mængde, indtil denne naaer 1 Molecul mod 1 Æqv. Natron. En Forøgelse af Syremængden udover 1 Molecul frembringer ingen kjendelig Forandring i Varmeudviklingen. 2) Den ved Neutralisationen udviklede Varmemængde stiger proportionalt med Syrens Mængde, indtil denne har naaet: for de eenbaseriske Syrer Vedkommende 1 Molecul, for de tobasiske  $\frac{1}{2}$  Molecul og for de trebaseriske  $\frac{1}{3}$  Molecul; fra dette Punct stiger Varmeudviklingen mindre stærkt, og ved dette sidste Forhold adskille Phosphorets og Arsenikens fleerbaseriske Syrer sig fuldstændigt fra de fleste andre fleerbaseriske Syrer, som jeg senere vil komme til at omtale.

5) Orthophosphorsyrens *Aviditet* er 0,24 eller omtrent det Halve af Svovlsyrens og en Fjerdedeel af Chlorbrintesyrens. Phosphorsyren er saaledes i vandig Opløsning en svag Syre.

<sup>1)</sup> Som allerede ovenfor angivet, er dette Tal noget for høit.

## VI. Myresyre, Eddikesyre, Oxalsyre, Ravsyre, Viinsyre og Citronsyre.

Af de organiske Syrer har jeg, foruden Cyanbrinten, hvis Undersøgelse er behandlet i Afsnit II, og Kulsyren, der vil blive omtalt i næste Afsnit, undersøgt sex, nemlig de eenbaiske Syrer Myresyre og Eddikesyre, de tre tobaiske Syrer Oxalsyre, Ravsyre og Viinsyre, og den trebaiske Citronsyre.

Som man kunde vente det efter det Resultat, som Undersøgelsen af de tidligere omtalte Syrer har givet, stiger Varmeudviklingen ved Natronopløsningens Neutralisation med disse Syrer proportionalt eller næsten proportionalt med Syrens Mængde, indtil denne for hvert Molecul Natronhydrat (eller Æquivalent Natron) udgjør henholdsvis 1,  $\frac{1}{2}$  eller  $\frac{1}{3}$  Molecul, alt eftersom Syren er een-, to- eller trebaisk.

Den Varmeudvikling, som indtræder ved dette Mængdeforhold af Syre og Base, maa ansees som den egenlige Neutralisationsvarme. Betegner man Syrens Molecul ved  $Q$ , kan Neutralisationsvarmen udtrykkes ved  $(Na\ Aq, \alpha Q\ Aq)$ , og man finder da ifølge de længere nede meddelte Enkeltheder i mine Forsøg følgende Størrelser:

| $Q$              | $\alpha$      | $(Na\ Aq, \alpha Q\ Aq)$ |
|------------------|---------------|--------------------------|
| Eddikesyre . . . | 1             | 13200 <sup>c</sup>       |
| Myresyre . . .   |               | 13155                    |
| Oxalsyre . . .   | $\frac{1}{2}$ | 14159                    |
| Ravsyre . . .    |               | 12078                    |
| Viinsyre . . .   |               | 12657                    |
| Citronsyre . . . | $\frac{1}{3}$ | 12735                    |

Myresyrens og Eddikesyrens Neutralisationsvarme er altsaa lige stor, ligeledes Viinsyrens og Citronsyrens. Derimod afvige Oxalsyrens og Ravsyrens Neutralisationsvarme stærkt fra hinanden, idet Oxalsyren har den største, Ravsyren den mindste Værdi af de sex under-



søgte Syrer. — I Sammenligning med de fleste af de tidligere omtalte Syrer have disse Syrer, med Undtagelse af Oxalsyre, en temmelig lav Neutralisationsvarme.

Naar den til Neutralisationen anvendte Syremængde overskrider for de tre Grupper henholdsvis 1,  $\frac{1}{2}$  eller  $\frac{1}{3}$  Molecul, indtræder en ringe Forandring i Varmeudviklingen, der ved Eddikesyre og Ravsyre viser sig som en Forøgelse, ved Oxalsyre, Viinsyre og Citronsyre som en Formindskelse af Varmeudviklingen. Med Myresyre er dette Forhold ikke undersøgt. Vi ville betragte disse Tal noget nærmere.

Efter de tidligere meddelte Forsøg (Afsnit I), er, idet  $Q$  betegner et Molecul *Eddikesyre*, Varmeudviklingen ved forskellige Mængdeforhold af Syre og Natron følgende:

| $Q$        | $\alpha$      | $(NaAq, \alpha Q Aq)$ | $(\alpha NaAq, Q Aq)$ |
|------------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| Eddikesyre | $\frac{1}{2}$ | 6585 <sup>c</sup>     | 6616                  |
|            | 1             | 13155                 | 13155                 |
|            | 2             | 13233                 | 13170                 |

Ved Eddikesyren frembringer det andet Æquivalent (eller Molecul) Syre kun en Varmeudvikling af 78<sup>c</sup>, medens Neutralisationsvarmen udgjør 13155<sup>c</sup>. Tilsætningen af et andet Æquivalent Natron til det neutrale Salt frembringer ingen Varmetoning.

For *Oxalsyren* har jeg, efter ligeledes meddelte Forsøg, fundet følgende Værdier, idet  $Q$  betegner et Molecul eller to Æquivalenter Oxalsyre.

| $Q$      | $\alpha$      | $(NaAq, \alpha Q Aq)$ | $(\alpha NaAq, Q Aq)$ |
|----------|---------------|-----------------------|-----------------------|
| Oxalsyre | $\frac{1}{4}$ | 7125 <sup>c</sup>     | "                     |
|          | $\frac{1}{2}$ | 14139                 | 6904 <sup>c</sup>     |
|          | 1             | 13844                 | 13844                 |
|          | 2             | 13808                 | 28278                 |
|          | 4             | "                     | 28500                 |

Medens det første halve Molecul Oxalsyre giver en Varmeudvikling af 14139<sup>c</sup>, frembringer derimod det andet halve Molecul en Varmeabsorption af 295<sup>c</sup>. Et lignende Forhold have vi allerede iagttaget ved Svovlsyre, Selsyre og Fluorbrintesyre. Omvendt stiger Varmeudviklingen proportionalt med Natronmængden, indtil denne udgjør 2 Æquivalenter; en yderligere Forøgelse af Natronmængden frembringer kun en ganske ringe Forøgelse af Varmeudviklingen.



Et lignende Forhold viser *Viinsyren*, som det fremgaaer af følgende Talstørrelser.

| $Q$      | $\alpha$      | $(N\dot{a} Aq, \alpha Q Aq)$ | $(\alpha N\dot{a} Aq, Q Aq)$ |
|----------|---------------|------------------------------|------------------------------|
| Viinsyre | $\frac{1}{3}$ | 8615 <sup>c</sup>            | —                            |
|          | $\frac{1}{2}$ | 12657                        | —                            |
|          | 1             | 12442                        | 12442 <sup>c</sup>           |
|          | 2             | —                            | 25314                        |
|          | 3             | —                            | 25845                        |

Ogsaa her naaer den Varmeudvikling, som et Æquivalent Natronhydrat giver ved Neutralisation med Syren, et Maximum, naar dennes Mængde er  $\frac{1}{2}$  Molecul; thi det andet halve Molecul frembringer en Varmeabsorption af 215<sup>c</sup>. Og omvendt, naar et Molecul Syre neutraliseres med Natronhydrat, stiger Varmeudviklingen næsten lige stærkt for det første og det andet Æquivalent Natron, og dermed er Neutralisationen tilende; thi det tredje Æquivalent Natron giver kun 531<sup>c</sup> eller omtrent 2 Procent af den hele Varmeudvikling.

Et noget afvigende Forhold synes at findes ved *Ravsyren*; af Forsøgene Nr. 228—230 finder man følgende Størrelser:

| $Q$     | $\alpha$      | $(N\dot{a} Aq, \alpha Q Aq)$ | $(\alpha N\dot{a} Aq, Q Aq)$ |
|---------|---------------|------------------------------|------------------------------|
| Ravsyre | $\frac{1}{4}$ | 6096 <sup>c</sup>            | —                            |
|         | $\frac{1}{2}$ | 12078                        | —                            |
|         | 1             | 12400                        | 12400                        |
|         | 2             | —                            | 24156                        |
|         | 4             | —                            | 24584                        |

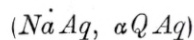
Medens Varmeudviklingen ved Oxalsyre og Viinsyre naaer sit Maximum, naar der findes  $\frac{1}{2}$  Molecul Syre til 1 Æquivalent Natronhydrat, giver det andet halve Molecul Ravsyre en Forøgelse i Varmeudviklingen af omtrent 3 Procent.

*Citronsyren* er en trebasisk Syre, og den afviger derfor fra de sidstnævnte Syrer. Forsøgene ere meddeelte tidligere og have givet følgende Resultater:

| $Q$        | $\alpha$      | ( $\dot{N}a Aq, \alpha Q Aq$ ) | ( $\alpha \dot{N}a Aq, Q Aq$ ) |
|------------|---------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Citronsyre | $\frac{1}{6}$ | 6939 <sup>c</sup>              | —                              |
|            | $\frac{1}{3}$ | 12735                          | —                              |
|            | $\frac{1}{2}$ | 12489                          | —                              |
|            | 1             | 12420                          | 12420                          |
|            | 2             | —                              | 24978                          |
|            | 3             | —                              | 38205                          |
|            | 6             | —                              | 41634                          |

Naar et Æquivalent Natronhydrat neutraliseres med Citronsyre, voxer Varmeudviklingen næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne udgjør  $\frac{1}{3}$  Molecul, og naaar da sit Maximum, 12735<sup>c</sup>. Derimod frembringer den anden og tredie Trediedeel af Moleculet en Varmeabsorption, omtrent lig 2 Procent af Neutralisationsvarmen. Dette Forhold stemmer altsaa nøiagtigt med det for Oxalsyre, Viinsyre, Svovlsyre, Selsyre og andre Syrer fundne, idet Maximum af Varmeudvikling ved disse Syrer indtræder ved Dannelsen af det normale Salt. Omvendt, naar 1 Molecul Citronsyre mættes med Natron, stiger Varmeudviklingen næsten proportionalt med Natronmængden, indtil denne udgjør 3 Æquivalenter; men ogsaa udover 3 Æquivalenter indtræder der en Varmeudvikling, idet de tre næste Æquivalenter Natron give en Forøgelse i Varmeudviklingen af 3429<sup>c</sup> eller omtrent 28 Procent af den Varmemængde, som 1 Æquivalent Natron udvikler.

*Citronsyren afviger i thermisk Henseende fuldstændigt fra Orthophosphorsyren og Arseniksyren*, der ligesom Citronsyren danne trebasiske Salte. Sammenligner man først den Varmemængde, som 1 Æquivalent Natron giver med forskjellig Syremængde, faaer man, ifølge de tidligere i Afsnit V meddelte Undersøgelser over Phosphorsyren og Arseniksyren, følgende Resultat, hvor  $Q$  betegner et Molecul af Syren:

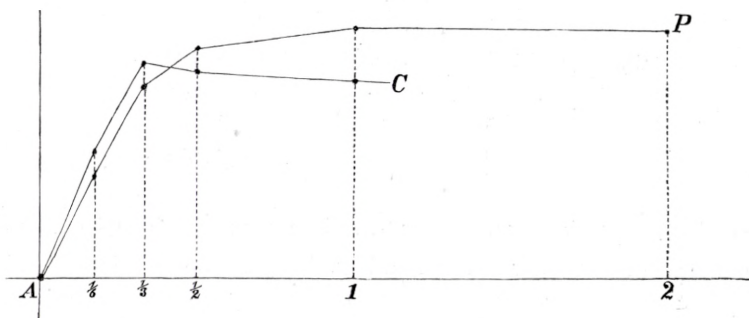


| $\alpha$      | Citronsyre.       | Phosphorsyre.     | Arseniksyre.      |
|---------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{1}{6}$ | 6939 <sup>c</sup> | 5880 <sup>c</sup> | 6233 <sup>c</sup> |
| $\frac{1}{3}$ | 12735             | 11345             | 11972             |
| $\frac{1}{2}$ | 12489             | 13539             | 13790             |
| 1             | 12420             | 14829             | 14994             |
| 2             | —                 | 14658             | 14724             |

Medens det Maximum af Varmeudvikling, som et Æquivalent Natron kan frembringe med Syren, ved Citronsyre allerede er naaet ved  $\frac{1}{3}$  Molecul af Syren, indtræder det for

Phosphorsyre og Arseniksyre først med et heelt Molecul af Syren; overskrides denne Syremængde, indtræder i alle tre Tilfælde en Formindskelse i Varmeudviklingen.

Den forskjellige Maade, hvorpaa disse Syrer forholde sig, oversees bedst ved en



graphisk Fremstilling. I hosstaaende Figur ere Syremoleculerne afsatte som Abscisser og Varmeudviklingen som Ordinater.  $AC$  er Citronsyrens og  $AP$  Phosphorsyrens Curve, med hvilken sidste Arseniksyrens næsten er fuldstændigt overensstemmende. Et Blik paa Figuren viser strax, at de to Functioner adlyde hver sin Lov.

Sammenligner man den Varmemængde, som udvikles ved Indvirkning af 1 Molecul af Syren paa forskjellige Mængder af Natron, faaer man følgende Resultat:

$$(\alpha Na Aq, Q Aq)$$

| $\alpha$      | Citronsyre.        | Phosphorsyre.     | Arseniksyre.      |
|---------------|--------------------|-------------------|-------------------|
| $\frac{1}{2}$ | —                  | 7529 <sup>c</sup> | 7362 <sup>c</sup> |
| 1             | 12420 <sup>c</sup> | 14829             | 14994             |
| 2             | 24978              | 27078             | 27580             |
| 3             | 58205              | 54029             | 55916             |
| 6             | 41654              | 55280             | 57400             |

I Begyndelsen er den af Citronsyren udvikede Varmemængde betydeligt ringere end den, de to andre Syrer frembringe, men fra det 3die Æquivalent vendes Forholdet om, idet Citronsyren nu viser en betydeligt større Varmeudvikling end de andre.

Differenserne mellem de ovenstaaende Tal give nu den Varmeudvikling, som det 1ste, 2det og tredie Æquivalent Natron frembringer med et Molecul af Syren; man finder paa denne Maade:

|                         | Citronsyre.        | Phosphorsyre.      | Arseniksyre.       |
|-------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| Natron. 1ste Æqv. . . . | 12420              | 14829 <sup>c</sup> | 14994 <sup>c</sup> |
| — 2det — . . .          | 12558              | 12249              | 12586              |
| — 3die — . . .          | 15227              | 6951               | 8536               |
| — 4, 5 og 6 — . .       | 5429               | 1251               | 1484               |
| Sum                     | 41634 <sup>c</sup> | 35280 <sup>c</sup> | 37400 <sup>c</sup> |

Med et Molecul Citronsyre udvikler hvert af de tre første Natronæquivalenter en Varmemængde, der tilnærmelsesviis er lige stor, men dog noget stigende fra det 1ste til det 3die Æquivalent. Derimod udvikler et Molecul Phosphorsyre eller Arseniksyre med 1ste Æquivalent Natron en større Varmemængde end med 2det og med dette en langt større Mængde end med det 3die Æquivalent.

*Man seer heraf, at Citronsyren paa den ene Side og Phosphorsyren og Arseniksyren paa den anden Side have en forskjellig Constitution, et Resultat som stemmer med de nyere kemiske Anskuelse.*

Citronsyre er en vel karakteriseret trebasisk Syre; de tre Atomer basisk Brint, som Hydratet indeholder, have alle samme Værdi og lade sig lige let substituere af Metal; derfor er den Varmeudvikling, som indtræder ved den successive Indvirkning af de 3 Moleculer Natronhydrat, tilnærmelsesviis den samme. Anderledes er Forholdet derimod ved Orthophosphorsyren og Arseniksyren; i disse have de tre Atomer basisk Brint ikke samme Værdi; de to Atomer lade sig langt lettere end det tredie substituere af Metal. Disse Syrer ere derfor snarere at betragte som tobasisk- treatomede Syrer; den Varmeudvikling, som indtræder ved Indvirkningen af hvert af de to første Natronmoleculer, er derfor ikke meget forskjellig; derimod er den Varmeudvikling, som skyldes det tredie Molecul Natronhydrat, betydeligt lavere. Som bekendt viser Opløsningen af det sædvanlige phosphorsure Natron en svag alkalisk Reaction, skjøndt det kun indeholder 2 Æquivalenter Natron; om en egenlig Neutralisation ved det tredie Æquivalent Natron kan der altsaa ikke være Tale.



De ovenfor omtalte Forsøg med Myresyre og Ravsyre ere følgende, idet  $\bar{F}$  betegner den første,  $\bar{S}u$  den sidste Syres Molecul.

| Nr. |  | $a$                    | $b$                    | $T$   | $t_a$   | $t_b$   | $t_c$   | $r$  | $s$  | pro Æqv.           |  |      |
|-----|--|------------------------|------------------------|---|---|---|---|------|--|--------------------|--|------|
| 227 | $(N\dot{a} Aq, \bar{F} Aq)$              | 450                    | $\frac{N\dot{a}}{450}$ | $\left. \begin{array}{l} 17,1^\circ \\ 17,1 \end{array} \right\}$           | $\left. \begin{array}{l} 17,520 \\ 17,613 \end{array} \right\}$                     | $\left. \begin{array}{l} 16,440 \\ 16,545 \end{array} \right\}$                     | $\left. \begin{array}{l} 18,775 \\ 18,880 \end{array} \right\}$                     | 1647 | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{8}$       | 13200 <sup>c</sup> |  |      |
|     |  |                        |                        |   |   |   |   |      |  |                    |  | 1653 |
| 228 | $(N\dot{a} Aq, \frac{1}{4} \bar{S}u Aq)$ | 300                    | 600                    | $\left. \begin{array}{l} 19,0 \\ 19,0 \\ 18,2 \end{array} \right\}$         | $\left. \begin{array}{l} 18,930 \\ 18,765 \\ 18,770 \end{array} \right\}$           | $\left. \begin{array}{l} 19,415 \\ 19,375 \\ 18,510 \end{array} \right\}$           | $\left. \begin{array}{l} 20,385 \\ 20,285 \\ 19,700 \end{array} \right\}$           | 1016 | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{6}$    | 6096               |  |      |
|     |  |                        |                        |   |   |   |   |      |  |                    |  | 1018 |
|     |  |                        |                        |   |   |   |   |      |  |                    |  |      |
| 229 | $(N\dot{a} Aq, \frac{1}{2} \bar{S}u Aq)$ | 450                    | 450                    | $\left. \begin{array}{l} 19,0 \\ 19,0 \\ 19,6 \\ 19,6 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,828 \\ 18,645 \\ 19,940 \\ 18,945 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 19,225 \\ 18,685 \\ 20,080 \\ 19,200 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 20,665 \\ 20,312 \\ 21,655 \\ 20,740 \end{array} \right\}$ | 1499 | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{8}$ | 12078              |  |      |
|     |  |                        |                        |   |   |   |   |      |  |                    |  | 1508 |
|     |  |                        |                        |   |   |   |   |      |  |                    |  | 1506 |
|     |  |                        |                        |   |   |   |   |      |  |                    |  | 1526 |
| 250 | $(N\dot{a} Aq, \bar{S}u Aq)$             | $\frac{N\dot{a}}{300}$ | 600                    | $\left. \begin{array}{l} 19,0 \\ 19,0 \\ 19,5 \end{array} \right\}$         | $\left. \begin{array}{l} 18,712 \\ 18,700 \\ 19,312 \end{array} \right\}$           | $\left. \begin{array}{l} 18,755 \\ 18,785 \\ 18,655 \end{array} \right\}$           | $\left. \begin{array}{l} 19,873 \\ 19,880 \\ 20,000 \end{array} \right\}$           | 1057 | $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{12}$   | 12400              |  |      |
|     |  |                        |                        |   |   |   |   |      |  |                    |  | 1029 |
|     |  |                        |                        |   |   |   |   |      |  |                    |  | 1034 |

Alle Betegnelser ere de samme som tidligere, og Beregning skeer efter den bekjendte Formel

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

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



## VII. Chromsyre, Kulsyre og Svovlbrintesyre.

Disse tre Syrer ere kun af den Grund stillede sammen i een Gruppe, fordi de ere de sidste af 31 Syrer, hvis Neutralisationsforhold jeg har undersøgt, og fordi de i deres chemiske Forhold ikke slutte sig nøie til nogen af de almindelige Syregrupper. De to sidstnævnte ere tilmed luftformige Syrer, der kun i ringe Grad opløses af Vand og derfor kræve en særegen Fremgangsmaade for Undersøgelsen. Som det strax vil vise sig, have mine Undersøgelser over Chromsyre og Kulsyre ikke udviist noget Forhold, der afviger fra de øvrige Syrer; derimod have Undersøgelserne over Svovlbrintesyren med fuldstændig Sikkerhed godtgjort, at *Svovlbrintesyren er en eenbasisk Syre*, et Resultat, der, som jeg senere skal vise, er af stor Betydning for den chemiske Theori. Jeg skal nedenfor meddele Undersøgelserne over de enkelte Syrer.

### I. Chromsyre.

Paa Grund af Chromsyrens Tilbøielighed til paa den ene Side at danne vandfrie sure Salte med Alkalierne, paa den anden Side med mange Iltter at danne basiske Salte, kunde man vente, at denne Syre vilde forholde sig paa en ganske særegen Maade, men Forsøget har givet et Resultat analogt med de øvrige Syrer. Chromsyren var fremstillet af reent tvechromsuurt Kali ved Fældning med salpetersuurt Sølvilte og Decomposition af det chromsure Sølvilte med Chlorbrintesyre; Opløsningen indeholdt ikke Spor af Sølvilte eller Chlorbrinte. Syrens Concentration var  $CrO^3 + 400 HO$ , Æquivalentets Vægt altsaa 3650 Gram. Varmeudviklingen bestemtes ved Indvirkning af  $\frac{1}{2}$ , 1 og 2 Æquivalenter Chromsyre paa 1 Æquivalent Natronhydrat, hvis Opløsning var sammensat  $NaO + 400 HO$ . Resultaterne ere følgende:

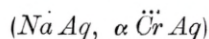
| $\alpha$      | $(\alpha Na Aq, \ddot{C}r Aq)$ | $(Na Aq, \ddot{\alpha} Cr Aq)$ |
|---------------|--------------------------------|--------------------------------|
| $\frac{1}{2}$ | 6557 <sup>c</sup>              | 6291 <sup>c</sup>              |
| 1             | 12560                          | 12560                          |
| 2             | 12582                          | 13154                          |

Ved Mætning af et Æquivalent Chromsyre med Natron stiger Varmeudviklingen næsten proportionalt med Natronmængden, indtil denne udgjør 1 Æquivalent, og er da  $12360^c$ ; det 2det Æquivalent Natron frembringer kun  $222^c$  eller næppe 2 Procent af Neutralisationsvarmen. Naar omvendt 1 Æquivalent Natron mættes med Chromsyre, stiger Varmeudviklingen ligeledes næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne udgjør 1 Æquivalent; det 2det Æquivalent Syre frembringer kun  $774^c$  eller omtrent 6 Procent af Neutralisationsvarmen.

Fra Svovlsyre og Selensyre, med hvilke Chromsyren til en vis Grad er beslægtet, afviger den for det Første ved sin langt ringere Neutralisationsvarme (Svovlsyrens er  $15689^c$ ), for det Andet ved, at det 2det Syreæquivalent frembringer en Varmeudvikling, der er 6 Procent af Neutralisationsvarmen, medens det ved de nævnte Syrer giver en Varmeabsorption, der for Svovlsyre er 6 Procent og for Selensyre 3 Procent af Neutralisationsvarmen.

At Chromsyren har sit Neutralisationspunct for lige Æquivalenter af Syre og Natron og efter den nyere Chemis Betegnelsesmaade er en tobasisk Syre, fremgaaer altsaa med Sikkerhed af Forsøgene.

Enkelthederne i de herhenhørende Forsøg ere følgende:



| Nr. | $\alpha$      | $a$                               | $b$                               | $T$   | $t_a$   | $t_b$   | $t_c$   | $r$   | $s$            | pro Æqv.          |
|-----|---------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---|---|---|---|---|----------------|-------------------|
| 231 | $\frac{1}{2}$ | $\overset{\cdot\cdot}{C}r$<br>500 | $\overset{\cdot\cdot}{N}a$<br>600 | $\left. \begin{array}{l} 18,6 \\ 18,6 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,850 \\ 18,860 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,877 \\ 18,885 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 19,813 \\ 19,687 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 1049^c \\ 1048 \end{array} \right\}$ | $\frac{1}{6}$  | 6291 <sup>c</sup> |
|     |               |                                   |                                   |   |   |   |   |   |                |                   |
| 232 | 1             | 450                               | 450                               | $\left. \begin{array}{l} 18,8 \\ 18,8 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,900 \\ 18,905 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,878 \\ 18,800 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 20,578 \\ 20,537 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 1547 \\ 1543 \end{array} \right\}$   | $\frac{1}{8}$  | 12360             |
|     |               |                                   |                                   |   |   |   |   |   |                |                   |
| 233 | 2             | $\overset{\cdot\cdot}{N}a$<br>500 | $\overset{\cdot\cdot}{C}r$<br>600 | $\left. \begin{array}{l} 18,8 \\ 18,8 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,950 \\ 18,975 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 18,912 \\ 18,915 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 20,123 \\ 20,127 \end{array} \right\}$ | $\left. \begin{array}{l} 1097 \\ 1092 \end{array} \right\}$   | $\frac{1}{12}$ | 15134             |
|     |               |                                   |                                   |   |   |   |   |   |                |                   |

I disse Forsøg er  $p = 9,7$  Gram,  $q = 10^c$ . Beregningen skeer efter Formlen

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

Ved Analysen af Chromsyreopløsningen er Chromets Æquivalent antaget at være 26,2.

## 2. Kulsyre.

Da Kulsyren ved almindeligt Lufttryk kun er lidet opløselig i Vand, og da alle hidtil meddeelte Forsøg angaae Syrer, opløste i Vand, var det nødvendigt at bestemme *Absorp-*

*tionsvarmen ved Kulsyrens Opløsning i Vand.* Denne Opløsning fandt Sted ved almindeligt Lufttryk i en lukket Glaskugle af 500 Cubikcentimetres Indhold, der anbragtes indeni Calorimetret. Varmegradens Stigning iagttoges, og Mængden af optaget Kulsyre bestemtes strax ved Forsøgets Slutning ved Hjælp af et Apparat, som var specielt construeret i dette Øie-med, og som jeg har anvendt ved en stor Mængde Bestemmelser. Dette Apparat, hvoraf jeg ved Leilighed skal give en Beskrivelse, er construeret efter samme Grundprincip som de sædvanlige, nemlig Syrens Udvikling i luftformig Tilstand og derpaa følgende Absorption af Natron; kun har det været nødvendigt for at opnaae tilstrækkelig Nøiagtighed at give Apparatet en mere compliceret Indretning.

Da Varmegraden ved Kulsyrens Absorption i Vand kun stiger omtrent  $0^{\circ},2$ , var det nødvendigt at fjerne enhver fremmed Varmekilde. Kulsyren blev først ledet gennem Vand af den omgivende Lufts Varmegrad for at være mættet med Vanddamp; thi i denne Tilstand forlader den ikke absorberede Deel af Syren Calorimetret. Ved foreløbige Forsøg havde jeg gjort den Erfaring, at naar Vandet i den Glaskugle, der anvendtes som Calorimeter, havde samme Varmegrad som Luften, kunde en med Vanddamp mættet Luftstrøm i 15 Minuter passere gennem Vandet i Kuglen, uden at Varmegraden forandrede sig  $0^{\circ},002$ . Ligeledes havde jeg gjort den iagttagelse, at naar Vandet i Calorimetret havde mættet sig med Kulsyre, kunde der passere Kulsyre gennem Calorimetret i 15 Minuter, uden at Varmegraden forandrede. Men for at undgaae mulige Uregelmæssigheder, som kunde indtræde, naar Forsøget varede i længere Tid, mættede jeg ikke Vandet fuldstændigt med Kulsyre, idet foreløbige Forsøg havde viist, at Kulsyren i Begyndelsen optages temmelig hurtigt af Vandet, saaat dette efter 6 Minuters Forløb var omtrent  $\frac{2}{3}$  mættet, og at det derfor vilde give et nøiagtigere Resultat ikke at oppebie en fuldstændig Mætning. Forsøget begynder nu med, at der ledes kulsyrefri, fugtig atmosfærisk Luft gennem Vandet for at tilveiebringe den fornødne Bevægelse; saasart Varmegraden er bleven constant, træder Kulsyrestrømmen istedetfor Luftstrømmen, og Forsøget fortsættes i 5—6 Minuter; man noterer dernæst Vandets Varmegrad, og Vandet underkastes en Analyse. I de tre nedenfor under Nr. 234 meddeelte Forsøg var Varmeforøgelsen i Gjennemsnit  $0^{\circ},186$ , Mængden af optaget Kulsyre i Gjennemsnit 0,640 Gram. (1,422 Gram. pr. Litre Vand) og Resultatet

$$(\bar{C}, Aq) = 2941^{\circ}$$

med Afvigelser af  $+ 16$  og  $- 24^{\circ}$  fra Middeltallet.

Naar jeg i et senere Arbeide kommer til at omtale Hydraterne og disses Forhold til Vandet, vil jeg komme tilbage til denne Størrelses Betydning. Her har jeg kun meddeelt den for at kunne benytte den ved den foreliggende Undersøgelse.

Til Bestemmelsen af Kulsyrens Neutralisationsphænomener anstilledes 3 Rækker Forsøg. Den første Række gik ud paa at bestemme den egenlige Neutralisationsvarme;



Forsøget udførtes ganske paa samme Maade som Bestemmelsen af Varmeudviklingen ved Kulsyrens Absorption i Vand, kun at der istedetfor Vand anvendtes en Natronopløsning i Calorimetret. Denne Opløsnings Concentration var  $\text{Na O} + 400 \text{ HO}$ . Af de nedenfor under Nr. 235 meddeelte 4 Forsøg, i hvilke Mængden af absorberet Kulsyre varierede fra 0,914 til 1,714 Gram., findes *Varmeudviklingen ved den luftformige Kulsyres Neutralisation med Natronopløsningen*

$$(\text{Na Aq}, \ddot{\text{C}}) = 13033^{\circ}$$

med Afvigelser af  $+ 138^{\circ}$  og  $- 140^{\circ}$  fra Middeltallet. Trækkes herfra Varmeudviklingen ved Kulsyrens Absorption i Vand

$$(\ddot{\text{C}}, \text{Aq}) = 2941^{\circ},$$

faaer man *Varmeudviklingen ved Neutralisation af Kulsyre vand* med Natronopløsning

$$(\text{Na Aq}, \ddot{\text{C}} \text{Aq}) = 10092^{\circ}.$$

I den anden Forsøgsrække blev tvekulsuurt Natron blandet med en æquivalent Mængde Natron, forat Varmeudviklingen ved Optagelsen af det 2det Æquivalent Kulsyre kunde bestemmes. I dette Øiemed blev Natronopløsningen  $\text{Na O} + 400 \text{ HO}$  overmættet med Kulsyre, Overskudet af Kulsyre uddrevet med atmosfærisk Luft og Opløsningen efter stedfunden Analyse nøiagtigt bragt til Sammensætningen  $\text{Na } \ddot{\text{C}}^2 + 400 \text{ H}$ . Den saaledes frembragte Opløsning blandedes i det sædvanlige Calorimeter med en æquivalent Mængde Natronopløsning, og Varmeudviklingen bestemtes. Resultatet af de nedenfor meddeelte Forsøg Nr. 236 var nu, at

$$(\text{Na } \ddot{\text{C}}^2 \text{ Aq}, \text{Na Aq}) = 9168^{\circ}$$

med en Afvigelse af  $\pm 8^{\circ}$  fra Middeltallet. Da nu efter de af mig udviklede Grundprinciper

$$(\text{Na Aq}, 2 \ddot{\text{C}} \text{Aq}) + (\text{Na } \ddot{\text{C}}^2 \text{ Aq}, \text{Na Aq}) = 2 (\text{Na Aq}, \ddot{\text{C}} \text{Aq}),$$

finder man

$$(\text{Na Aq}, 2 \ddot{\text{C}} \text{Aq}) = 11016^{\circ} \text{ og}$$

$$(\text{Na } \ddot{\text{C}} \text{Aq}, \ddot{\text{C}} \text{Aq}) = 924^{\circ}.$$

Den tredie Forsøgsrække indbefatter Forsøgene over Indvirkningen af Natron paa en æquivalent Mængde enkelt kulsuurt Natron. Forsøgene Nr. 237 give

$$(\text{Na } \ddot{\text{C}} \text{Aq}, \text{Na Aq}) = 204^{\circ}.$$

Da nu

$$(\text{Na Aq}, \ddot{\text{C}} \text{Aq}) + (\text{Na } \ddot{\text{C}} \text{Aq}, \text{Na Aq}) = 2 (\text{Na Aq}, \frac{1}{2} \ddot{\text{C}} \text{Aq}),$$

har man

$$(\text{Na Aq}, \frac{1}{2} \ddot{\text{C}} \text{Aq}) = 5148^{\circ}.$$



*Kulsyre's Neutralisationsphænomen* lade sig altsaa schematisk angive paa følgende Maade

| $\alpha$      | $(N\dot{a}Aq, \alpha\ddot{O}Aq)$ | $(\alpha N\dot{a}Aq, \ddot{O}Aq)$ |
|---------------|----------------------------------|-----------------------------------|
| $\frac{1}{2}$ | 5148 <sup>c</sup>                | 5508 <sup>c</sup>                 |
| 1             | 10092                            | 10092                             |
| 2             | 11016                            | 10296                             |

eller med Ord:

- 1) Naar et Æquivalent Natron i vandig Opløsning mættes med en vandig Opløsning af Kulsyre, stiger Varmeudviklingen næsten proportionalt med Syremængden, indtil denne beløber sig til 1 Æquivalent, og er da 10092<sup>c</sup>. Det andet Æquivalent Kulsyre frembringer en Varmeudvikling, der er omtrent 9 Procent af Neutralisationsvarmen.
- 2) Naar et Æquivalent Kulsyrevand neutraliseres med Natronopløsning, stiger Varmeudviklingen næsten proportionalt med Natronmængden, indtil denne udgjør 1 Æquivalent; det andet Æquivalent Natron forøger kun Varmeudviklingen med 2 Procent.
- 3) Anvendes istedetfor Kulsyrevand Syren i luftformig Tilstand, er Varmeudviklingen 2941<sup>c</sup> større for hvert Æquivalent af Syren, fordi et Æquivalent Kulsyre ved Absorption i Vand udvikler 2941<sup>c</sup>.

Kulsyre's hele Forhold minder meget om Svovlsyre's og Selensyre's; jeg skal senere komme tilbage til den sandsynlige Aarsag til denne Analogi.

En ganske særegen Interesse have de fundne Tal derved, at de næsten fuldstændigt stemme med de Tal, jeg har fundet for Borsyre (see Afsnit IV). I nedenstaaende Tabel ere Resultaterne af Neutralisationsforsøgene med *Kulsyre* og *Borsyre* sammenstillede med runde Tal; de to sidste Chiffre, der altid maae betragtes som usikre, ere udeladte og Resultaterne saaledes udtrykte i Hundreder af Varmeenheder, hvilket antydes ved to Prikker efter Tallet.

|        |      | $(\alpha N\dot{a}Aq, Q Aq)$ |               |       |               |       |   |
|--------|------|-----------------------------|---------------|-------|---------------|-------|---|
|        |      | $\alpha$                    |               |       |               |       |   |
| $Q$    |      | $\frac{1}{4}$               | $\frac{1}{2}$ | 1     | $\frac{3}{2}$ | 2     | 3 |
| $CO^2$ | "    | "                           | 55··          | 101·· | "             | 103·· | " |
| $BO^3$ | 32·· | 55,5                        | 100           | 102·· | "             | 103·· |   |

(Na Aq,  $\alpha$  Q Aq)

| Q               | $\alpha$      |               |               |       |       |       |
|-----------------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|-------|
|                 | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{2}{3}$ | 1     | 2     | 4     |
| CO <sup>2</sup> | "             | 51··          | "             | 101·· | 110·· | "     |
| BO <sup>3</sup> | 34··          | "             | 68··          | 100   | 111   | 129·· |

Overensstemmelsen mellem disse Tal er næsten fuldstændig. Ved dette uventede Resultat har en Anskuelse, som jeg allerede har havt i flere Aar med Hensyn til Borsyrens Constitution, at Borets Æquivalent er 10 (Atomet 20) og Borsyrens Formel BO<sup>2</sup>, vundet meget i Sandsynlighed. Jeg er for Øieblikket beskæftiget med en nøiere Undersøgelse af dette Spørgsmaal.

Enkelthederne ved de ovennævnte Forsøg ere følgende:

(CO<sup>2</sup>, Aq)

| Nr. | T                 | t <sub>1</sub>      | t <sub>2</sub>      | c                    | pro Æqv. |
|-----|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------|
| 234 | 18,8 <sup>o</sup> | 18,695 <sup>o</sup> | 18,870 <sup>o</sup> | 0,601 <sup>Gr.</sup> | 2948c    |
|     | 18,4              | 18,295              | 18,485              | 0,659                | 2917     |
|     | 19,0              | 18,912              | 19,105              | 0,660                | 2957     |
|     |                   |                     |                     |                      | 2941c    |

Vandmængden i Calorimetret er  $a = 450$  Gr. Calorimetrets Æquivalent er  $p = 14,6$ . Varmegraderne før og efter Kulsyrens Absorption ere  $t_1$  og  $t_2$ ;  $c$  er Vægten af absorberet Kulsyre i Gram. Resultatet er beregnet efter Formlen

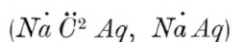
$$R = (a + p) (t_2 - t_1) \frac{22}{c}.$$

Forsøgene over Kulsyrens Absorption i Natronopløsning ere følgende:

(Na Aq,  $\ddot{U}$ )

| Nr. | T                 | t <sub>1</sub>      | t <sub>2</sub>      | c                    | pro Æqv. |
|-----|-------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------|
| 235 | 18,3 <sup>o</sup> | 17,502 <sup>o</sup> | 18,690 <sup>o</sup> | 0,914 <sup>Gr.</sup> | 13171c   |
|     | 18,2              | 17,600              | 18,890              | 1,008                | 12968    |
|     | 18,8              | 17,672              | 19,888              | 1,714                | 13101    |
|     | 18,5              | 17,858              | 19,255              | 1,098                | 12893    |
|     |                   |                     |                     |                      | 13033c   |

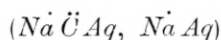
Calorimetret indeholdt 450 Gram. Natronopløsningens Concentration var  $Na + 400 H$ ;  $a$  bliver altsaa = 446. De øvrige Størrelser og Formlen til Beregningen ere de samme som i Forsøgene Nr. 234.



| Nr. | $T$   | $t_a$   | $t_b$   | $t_c$   | $r$   | $s$   | pro Æqv.          |
|-----|---|---|---|---|---|---|-------------------|
| 236 | $\left\{ \begin{array}{l} 18,7 \\ 18,7 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,195 \\ 18,185 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,205 \\ 18,300 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 19,450 \\ 19,490 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 1147^c \\ 1145 \end{array} \right.$ | $\left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} 18,7 \\ 18,7 \end{array} \right.}} \right\} \frac{1}{8}$ | 9168 <sup>c</sup> |

Forsøgene ere udførte efter Blandingsmetoden i det i Afsnit I beskrevne Calorimeter.  $a = b = 450$  Gr.,  $p = 9,7$  Gr. og  $q = 10^c$ . Formlen, hvorefter Beregningen skeer, er

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



| Nr. | $T$   | $t_a$   | $t_b$   | $t_c$   | $r$   | $s$   | pro Æqv.         |
|-----|---|---|---|---|---|---|------------------|
| 237 | $\left\{ \begin{array}{l} 18,8 \\ 18,8 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,515 \\ 18,552 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,405 \\ 18,487 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 18,475 \\ 18,540 \end{array} \right.$ | $\left\{ \begin{array}{l} 23^c \\ 28 \end{array} \right.$ | $\left. \vphantom{\left\{ \begin{array}{l} 18,8 \\ 18,8 \end{array} \right.}} \right\} \frac{1}{8}$ | 204 <sup>c</sup> |

$a$ ,  $b$ ,  $p$  og  $q$  have samme Værdier som i Forsøgene Nr. 236.

### 3. Svovlbrintesyre.

Som allerede anført have mine Undersøgelser over Svovlbrintesyren givet et for den chemiske Theori høist vigtigt Resultat, idet det af disse ganske bestemt fremgaaer, at *Svovlbrintesyren er en eenbasisk Syre*, eller at Syrens Molecul (2 Æquivalenter eller  $H_2S$ ) kun er istand til at neutralisere eet Æquivalent Natron.

Forsøgene med Svovlbrintesyren anstilledes ganske paa samme Maade som de ovenfor omtalte med Kulsyre. Først bestemtes *Varmeudviklingen ved Syrens Absorption i Vand*; dervæst Varmeudviklingen ved Natronopløsningens Neutralisation med Svovlbrinteluft; endvidere Indvirkningen af Natron paa Svovlbrinte-Svovlnatrium og endeligt Indvirkningen af Svovlbrinte paa Svovlbrinte-Svovlnatrium.

Svovlbrintesyrens quantitative Bestemmelse udførtes ganske paa samme Maade som Kulsyrens; Syren udvikles i Luftform og veiedes i Absorptionsapparater. Denne Methode er fuldkomment nøiagtig og maa foretrækkes for alle andre.

Varmeudviklingen ved Svovlbrinteluftens Absorption i Vand er ifølge de under Nr. 238 anførte 5 Forsøg

$$(SH, Aq) = 2377^c$$

med Afvigelser af  $+ 28^c$  og  $- 42^c$  fra Middeltallet. Svovlbrintens Absorptionsvarme er altsaa noget lavere end Kulsyrens.



Varmeudviklingen ved *Svovlbrinteluftens Absorption i Natronopløsning* er ifølge Forsøgene Nr. 239

$$(\dot{N}a Aq, SH) = 6278^c.$$

Drager man herfra den Størrelse, der svarer til Svovlbrinteluftens Absorption i Vand, har man

$$(\dot{N}a Aq, SH Aq) = 3901^c.$$

Men hermed er langtfra naaet det Maximum af Varmeudvikling, som et Æquivalent Natron kan give med Svovlbrinte; Varmeudviklingen vedbliver nemlig at være proportional med Syremængden, indtil denne udgjør 2 Æquivalenter mod 1 Æquivalent Natron. Af de nedenfor under Nr. 242 meddelte Forsøg, hvor Indvirkningen af Natronopløsning paa Svovlbrinte-Svovlnatrium er undersøgt, fremgaaer det, at

$$(\dot{N}a S. H S Aq, \dot{N}a Aq) = 64^c.$$

Da nu endvidere

$$(\dot{N}a Aq, 2 SH Aq) + (\dot{N}a S. H S Aq, \dot{N}a Aq) = 2 (\dot{N}a Aq, SH Aq),$$

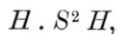
har man

$$(\dot{N}a Aq, 2 SH Aq) = 7738^c$$

eller meget nær det Dobbelte af Varmeudviklingen ved Indvirkningen af et Æquivalent af Syren paa et Æquivalent Natron.

Hermed er nu Neutralisationen fuldbyrdet; thi en yderligere Tilsætning af Syren frembringer ingen kjendelig Varmetoning.

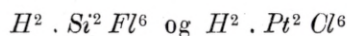
Dette Forhold ved Svovlbrintesyren har stor theoretisk Interesse; det viser nemlig, at Syrens Molecul ( $S^2H^2$ ) kun udgjør 1 Æquivalent, og at denne Forbindelses rationelle Sammensætning maa være



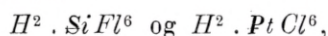
idet kun det ene Atom Brint i vandig Opløsning lader sig erstatte af Natrium, i fuldstændig Analogi med Brintesyrene af Chlor, Brom og Jod, hvis Formel



svarer til den for Svovlbrinten opstillede, idet Radicalet  $S^2H$  træder i Stedet for t. Ex. Chlor; men ganske afvigende fra de tobasiske Brintesyrene som Fluskiselsyre og Chlorplatin-syre, hvis moleculære Formel er



eller med den atomistiske Skrivemaade



og i hvilke begge Atomer Brint i vandig Opløsning lade sig ombytte med Natrium under lige stor Varmeudvikling. (See Afsnit IV.)



For fuldstændigere at constatere Svovlbrintesyrens eenbaseriske Charakter undersøgte jeg Forholdet til andre i Vand opløselige Baser og valgte dertil de fra Natronhydrat meget forskellige Baser *Barythydrat* og *Ammoniakvand*. Resultatet af denne Undersøgelse stemmer ganske med det ovenfor Meddeelte. Af Forsøgene Nr. 238 og 240 findes

$$(\dot{B}a Aq, S H Aq) = 3985^c$$

$$(\dot{B}a Aq, 2 S H Aq) = 7874,$$

og af Forsøgene Nr. 238 og 241

$$(N H^3 Aq, S H Aq) = 3172^c$$

$$(N H^3 Aq, 2 S H Aq) = 6196.$$

Varmeudviklingen ved Neutralisation af et Æquivalent Baryt eller Ammoniakvand stiger altsaa proportionalt med Svovlbrintesyrens Mængde, indtil denne udgjør 2 Æquivalenter, ganske ligesom det viste sig at være Tilfældet med Natron. Der er altsaa ingen Tvivl om, at et Æquivalent Base i vandig Opløsning neutraliserer 2 Æquivalenter Svovlbrinte, at Svovlbrintens Molecul  $H^2 S^2$  eller  $H^2 S$  er eenbaserisk, og at den rationelle Formel maa skrives  $H. S H$ , som ovenfor angivet.

Analogien med de eenbaseriske Brintesyre viser sig endvidere ved en Sammenligning af den Varmeudvikling, som ledsager Neutralisationen af disse Baser paa den ene Side med Svovlbrinte og paa den anden Side t. Ex. med Chlorbrinte.

Jeg har bestemt *Varmeudviklingen ved Neutralisation af Baryt og Ammoniak med Chlorbrintesyre*; Enkelthederne af disse Forsøg, der høre til en anden Forsøgsrække, ville senere blive meddeelte. Jeg har fundet

$$(\dot{B}a Aq, H C l Aq) = 13914^c$$

$$(N H^3 Aq, H C l Aq) = 12294^*)$$

Neutralisationsvarmen for Natron og Chlorbrintesyre er ifølge mine tidligere meddelte Forsøg

$$(N \dot{a} Aq, H C l Aq) = 13740^c.$$

Sammenlignes nu disse Tal med dem, jeg har fundet for Svovlbrinte, har man

| $R =$               | $\dot{B}a$         | $N \dot{a}$        | $N H^3$            |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| $(R Aq, H C l Aq)$  | 13914 <sup>c</sup> | 13740 <sup>c</sup> | 12294 <sup>c</sup> |
| $(R Aq, H. S H Aq)$ | 7874               | 7738               | 6196               |
| Differens           | 6040 <sup>c</sup>  | 6002 <sup>c</sup>  | 6098 <sup>c</sup>  |

\*) I Favre og Silbermanns Bestemmelse af dette Tal (Ann. Chim. Phys. III V. 87 p. 494) er en Feil af omtrent 10 Procent, idet Tallet angives til 13536<sup>c</sup>.

*Differensen imellem Neutralisationsvarmen for et Molecul Chlorbrintesyre og et Molecul (2 Æquivalenter) Svovlbrintesyre er altsaa en constant Størrelse.* Denne constante Differens i 2 Syrers Neutralisationsvarme med forskjellige Baser er allerede paa de thermochemiske Undersøgelers første Stadium efterviist som sandsynlig, t. Ex. af *Hess*. Jeg har allerede i et tidligere Arbeide «Bidrag til et thermochemisk System» (Vidensk. Selsk. Skrifter 5te Række 3die Bind, 1852) udledet dette Forhold ad theoretisk Vei.

Det fremgaaer altsaa tydeligt af mine Undersøgelser, at *de saakaldte neutrale Svovlforbindelser ikke kunne existere i vandige Opløsninger.* Enkelt-Svovlnatrium opløses i Vand under Decomposition, og Opløsningen indeholder en Blanding af Natriumsulphhydrat ( $Na.SH$ ) og Natronhydrat ( $Na.OH$ ), og paa ganske lignende Maade forholde sig de øvrige i Vand opløselige Svovlforbindelser. Ved dobbelt Decomposition af svovlsuur Magnesia og Bariumsulphhydrat kan man ogsaa med Lethed fremstille Magniumsulphhydrat ( $Mg.S^2H$  eller  $Mg.2SH$ ) i reen Tilstand. Dette Stofs Opløsning forholder sig som Opløsningen af Bariumsulphhydrat, kun at det temmelig let decomponeres ved Kogning under Udvikling af Svovlbrinte og Udskilning af Magnesiahydrat.

*Hovedresultaterne af Undersøgelsen over Svovlbrintesyren* kunne sammenstilles paa følgende Maade.

1. Naar et Æquivalent Natron, Baryt eller Ammoniak i vandig Opløsning mættes med Svovlbrintevand, stiger Varmeudviklingen proportionalt med Syremængden, indtil denne udgjør to Æquivalenter. Varmeudviklingen er da

$$(BaAq, 2SHAq) = 7874^{\circ}$$

$$(NaAq, 2SHAq) = 7736$$

$$(NH^3Aq, 2SHAq) = 6196.$$

- En Forøgelse af Syremængden udover 2 Æquivalenter frembringer ingen Forandring i Neutralisationsvarmen.
2. Der finder en constant Differens Sted imellem Varmeudviklingen ved Neutralisation af Chlorbrinte og Svovlbrinte med den samme Base; Forsøgene ere anstillede med Baryt, Natron og Ammoniak.
  3. Svovlbrintesyren maa betragtes som en eenbasisk Brintesyre af Formlen  $H.SH$ , idet kun det ene Æquivalent Brint paa den vaade Vei lader sig ombytte med Barium, Natrium eller Ammonium.
  4. Opløsningerne af de normale Svovlmetaller i Vand, t. Ex. af Svovlnatrium, maae betragtes som Blandinger af Hydratet og Sulphhydratet; i vandig Opløsning existere Svovlmetallerne kun som Sulphhydrater af Formlen  $R.S^2H$ . Radicalet  $S^2H$  svarer til Chlor i Chlorbrintesyre.

5. Ved Svovlbrintens Absorption i Vand udvikles Varme; Størrelsen af denne Varmeudvikling er

$$(SH, Aq) = 2377^c.$$

6. Af Svovlbrintens Analogi med Vandet følger, at Vandet ligeledes maa betragtes som en eenbasisk Syre, og at dets rationelle Formel maa være  $H \cdot O^2H$  eller  $H \cdot \Theta H$ , i fuldständig Overensstemmelse med den nyere Chemis Anskuelser.

Enkelthederne i de herhenhørende Forsøg ere følgende. Bestemmelsen af Svovlbrintens Absorptionsvarme udførtes som for Kulsyren. Resultaterne ere

(Aq, SH)

| Nr. | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | c            | pro Æqv. |
|-----|------|----------------|----------------|--------------|----------|
| 258 | 16,1 | 15,955         | 16,340         | Gr.<br>1,291 | 2355 c   |
|     | 17,4 | 17,295         | 17,578         | 0,940        | 2357     |
|     | 18,4 | 18,248         | 18,648         | 1,312        | 2587     |
|     | 20,1 | 20,012         | 20,340         | 1,068        | 2405     |
|     | 17,0 | 16,957         | 17,255         | 0,972        | 2401     |
|     |      |                |                |              | 2377 c   |

Vandmængden er 450 Gr.,  $p = 10,6$ ,  $c$  Mængden af absorberet Svovlbrinte. Beregningen skeer efter Formlen

$$R = (a + p) (t_2 - t_1) \frac{17}{c}$$

Luftrykket var 770<sup>mm</sup>. En Reduction til normalt Luftryk giver en Forskjel af nogle Eenheder.

(Na Aq, SH)

| Nr. | T    | t <sub>1</sub> | t <sub>2</sub> | c            | pro Æqv. |
|-----|------|----------------|----------------|--------------|----------|
| 259 | 18,2 | 17,160         | 19,155         | Gr.<br>5,036 | 6299 c   |
|     | 18,1 | 17,100         | 19,115         | 5,036        | 6265     |
|     |      |                |                |              | 6278 c   |

Calorimetret indeholdt  $\frac{1}{4}$  Æqv. Natronopløsning (Æqv. = 3631); Vandmængden er altsaa  $a = 900$  gr. Endvidere haves  $p = 18,2$  Gr. og Luftrykket 773<sup>mm</sup>. Beregningen skeer som ovenfor.



$(Ba\ Aq, SH)$ 

| Nr. | $T$            | $t_1$    | $t_2$    | $c$          | pro Æqv.                              |
|-----|----------------|----------|----------|--------------|---------------------------------------|
| 240 | $20,3^{\circ}$ | $18,800$ | $21,595$ | Gr.<br>2,998 | 6371 <sup>c</sup> } 6362 <sup>c</sup> |
|     | $20,0$         | $19,055$ | $21,340$ | 2,458        |                                       |

$a = 392$  Gr.;  $p = 10$  Gr.; Lufttrykket var  $780^{mm}$ . Beregningen skeer som ovenfor.

 $(NH^3\ Aq, SH)$ 

| Nr. | $T$            | $t_1$    | $t_2$    | $c$          | pro Æqv.                              |
|-----|----------------|----------|----------|--------------|---------------------------------------|
| 241 | $16,5^{\circ}$ | $15,328$ | $17,400$ | Gr.<br>2,601 | 5551 <sup>c</sup> } 5549 <sup>c</sup> |
|     | $16,9$         | $15,935$ | $17,900$ | 2,470        |                                       |
|     | $17,3$         | $16,110$ | $18,490$ | 2,989        |                                       |

$a = 400$  Gr.;  $p = 10$  Gr.; Lufttrykket var  $780^{mm}$ .

Ved Subtraction af Talstørrelsen fra Nr. 238 fra de følgende Nr. 239—241 finder man nedenstaaende Værdier

$$(Na\ Aq, SH\ Aq) = 6278 - 2377 = 3901^c$$

$$(Ba\ Aq, SH\ Aq) = 6362 - 2377 = 3985$$

$$(NH^3\ Aq, SH\ Aq) = 5549 - 2377 = 3172$$

| Nr.                          | $T$            | $t_a$    | $t_b$    | $t_c$    | $r$             | $s$             | pro Æqv.        |
|------------------------------|----------------|----------|----------|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $(NaHS^2\ Aq, Na\ Aq)$       |                |          |          |          |                 |                 |                 |
| 242                          | $18,9^{\circ}$ | $18,745$ | $18,950$ | $18,850$ | 11 <sup>c</sup> | } $\frac{1}{8}$ | 64 <sup>c</sup> |
|                              | $18,9$         | $18,755$ | $18,905$ | $18,825$ | 5               |                 |                 |
| $(BaHS^2\ Aq, Ba\ Aq)$       |                |          |          |          |                 |                 |                 |
| 243                          | $18,0$         | $18,120$ | $17,900$ | $18,015$ | 14              | } $\frac{1}{8}$ | 96              |
|                              | $18,1$         | $18,140$ | $18,100$ | $18,120$ | 10              |                 |                 |
| $(NH^4\ HS^2\ Aq, NH^3\ Aq)$ |                |          |          |          |                 |                 |                 |
| 244                          | $17,8$         | $17,680$ | $17,890$ | $17,800$ | 23              | } $\frac{1}{8}$ | 148             |
|                              | $17,9$         | $17,800$ | $17,890$ | $17,850$ | 14              |                 |                 |

Disse Forsøg ere alle udførte i Blandingscalorimetret.  $a = b = 450$  Gr.;  $p = 18$  Gr. og  $q = 10^c$ .



Formlen er

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

Af disse Størrelser combinerede med Størrelserne Nr. 239—241 finder man ifølge den almindelige Ligning

$$(\dot{R} Aq, 2 SH Aq) + (RHS^2 Aq, \dot{R} Aq) = 2 (\dot{R} Aq, SH Aq)$$

$$(\dot{N}a Aq, 2 SH Aq) = 7802^c - 64^c = 7738^c$$

$$(\dot{B}a Aq, 2 SH Aq) = 7970 - 96 = 7874$$

$$(\dot{N}H^3 Aq, 2 SH Aq) = 6344 - 148 = 6196$$

som Svovlbrintesyrens virkelige Neutralisationsvarme med de tre nævnte Baser.



## VIII. Oversigt over Resultaterne af Undersøgelserne med Hensyn til Syrernes Neutralisation og Basicitet.

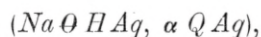
I det Foregaaende har jeg meddeelt mine Undersøgelser over Neutralisationsphænomenerne for et stort Antal Syrer. Jeg har i det Hele undersøgt 31 Syrer af de forskjelligste Grupper, og skal nu give en tabellarisk Sammenstilling af Hovedresultaterne, inden jeg underkaster disse en Discussion og viser, hvilken Betydning mine Forsøg kunne have med Hensyn til Bestemmelsen af Syrernes Basicitet og Constitution.

Det vil erindres, at Forsøgene gennemgaaende ere udførte paa den Maade, at Syrerne i vandige, stærkt fortyndede Opløsninger ere blandede med ligeledes stærkt fortyndede Natronopløsninger i forskjellige Forhold, forat den indtrædende Varmeudviklings Afhængighed af Æquivalentforhold mellem Syre og Base nærmere kunde bestemmes. For de fleste Syrers Vedkommende er Varmeudviklingen bestemt i tre forskjellige Tilfælde, nemlig for selve Æquivalentforholdet og for et Overskud af Syren og et Overskud af Basen; men flere Syrers fuldstændige Undersøgelse har dog krævet Varmeudviklingen bestemt ved 5—6 forskjellige Blandingsforhold. Herved adskille mine Undersøgelser sig fra de ældre af denne Art, idet man tidligere i Reglen kun bestemte Neutralisationsvarmen, hvorved man ikke faaer Oplysning om Syrens Constitution.

Mine Opløsningers normale Concentrations-Tilstand er den, at hvert Æquivalent af Syren eller af Natronet er opløst i 400 Æquivalenter Vand, saaat følgelig det dannede Salt er opløst i 800 Æquivalenter Vand.

I de foregaaende Afsnit, hvori de specielle Undersøgelser ere meddeelte, ere alle Størrelser beregnede efter Æquivalenttallene; men for den yderligere Discussions Skyld er det hensigtsmæssigt at henføre alle Resultater til de moleculære Formler, da disse bedre svare til Stoffernes physiske Egenskaber end de ældre Æquivalentformler.

Resultaterne ere nedenfor givne i to Tabeller. Den første indeholder den Varmeudvikling, som opstaaer, naar et Molecul Natronhydrat indvirker paa forskjellige Mængder Syrehydrat; denne Reaction udtrykkes ved Formlen



idet  $Q$  betegner Syrens Molecul og  $\alpha$  Antallet af Syremoleculer. Den anden Tabel indeholder den Varmeudvikling, som opstaaer, naar et Molecul Syrehydrat indvirker paa forskjellige Mængder Natronhydrat, en Reaction, som udtrykkes ved Formlen



idet  $\alpha$  betegner Antallet af Natronhydratets Moleculer.

Moleculernes Størrelse er den sædvanligt antagne t. Ex.  $HCl$ ,  $H^2S$ ,  $B^2\theta^3$ ,  $PH^3\theta^4$ ,  $P^2H^4\theta^7$  o. s. v.

I de nedenstaaende Tabeller ere alle Størrelser udtrykte i Hundreder af Varmeenheder, hvilke antydes ved to Prikker efter Tallene; det er nemlig ikke til nogen Nytte at medtage de to sidste Chiffre, da de kun sjældent ere bestemte med Nøiagtighed. I ethvert Tilfælde er dog de i Tabellerne meddeelte Størrelser fundne med en Nøiagtighed af 1 Procent, saa at en Afvigelse af en Eenhed i sidste Ziffer for de fleste Størrelser maa betragtes som Grændsen for Feilen. En Afvigelse af en Eenhed i Tallene for Svovlsyre og Salpetersyre fra de i Afsnit I meddeelte Størrelser hidrører fra den forskjellige Fortyndingsgrad.



**Tabel I.**  
( $NaOHAq$ ,  $\alpha QAg$ )

| $Q = 1$ Molecul.                        |                 | $\alpha$ |     |               |               |               |               |
|---|-----------------|----------|-----|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Navn.                                   | Formel.         | 2        | 1   | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{6}$ |
| <b>a. Eenbaiske Syrer.</b>              |                 |          |     |               |               |               |               |
| Chlorbrintesyre . . . . .               | $HCl$           | 137      | 137 | 68,5          | "             | "             | "             |
| Brombrintesyre . . . . .                | $HBr$           | 137      | 137 | 68,5          | "             | "             | "             |
| Jodbrintesyre . . . . .                 | $HJ$            | 136      | 137 | 68,5          | "             | "             | "             |
| Fluorbrintesyre . . . . .               | $HFl$           | 160      | 163 | 82            | "             | "             | "             |
| Svovlbrintesyre <sup>1)</sup> . . . . . | $H.SH$          | 77       | 77  | 39            | "             | "             | "             |
| Cyanbrintesyre . . . . .                | $H.NC$          | 28       | 28  | 14            | "             | "             | "             |
| Salpetersyre . . . . .                  | $H.NO^3$        | 136      | 137 | 68            | "             | "             | "             |
| Phosphorundersyring . . . . .           | $H.PH^2O^2$     | 154      | 152 | 76            | "             | "             | "             |
| Metaphosphorsyre . . . . .              | $H.PO^3$        | 142      | 144 | 2)            | "             | "             | "             |
| Myresyre . . . . .                      | $H.CHO^2$       | "        | 132 | "             | "             | "             | "             |
| Eddikesyre . . . . .                    | $H.C^2H^3O^2$   | 132      | 132 | 66            | "             | "             | "             |
| <b>b. Tobaiske Syrer.</b>               |                 |          |     |               |               |               |               |
| Fluorsiliciumbrintesyre . . . . .       | $H^2.SiFl^6$    | "        | 133 | 133           | "             | 3)            | "             |
| Chlorplatinbrintesyre . . . . .         | $H^2.PtCl^6$    | "        | 136 | 136           | "             | 68            | 46            |
| Svovlsyre . . . . .                     | $H^2.SO^4$      | 142      | 146 | 155           | "             | 78            | "             |
| Selensyre . . . . .                     | $H^2.SeO^4$     | "        | 148 | 152           | "             | 76            | "             |
| Chromsyre . . . . .                     | $H^2.CrO^4$     | "        | 151 | 124           | "             | 63            | "             |
| Svovlsyring . . . . .                   | $H^2.SO^3$      | "        | 159 | 145           | "             | 73            | "             |
| Selensyring . . . . .                   | $H^2.SeO^3$     | "        | 148 | 135           | "             | 69            | "             |
| Svovlundersyre . . . . .                | $H^2.S^2O^6$    | "        | "   | 135           | "             | "             | "             |
| Phosphorsyring . . . . .                | $H^2.PHO^3$     | 149      | 148 | 142           | 96            | "             | "             |
| Kulsyre <sup>4)</sup> . . . . .         | $H^2.CO^3$      | "        | 110 | 101           | "             | 51            | "             |
| Borsyre . . . . .                       | $H^2.B^2O^4$    | 129      | 111 | 100           | 68            | "             | 34            |
| Kiselsyre . . . . .                     | $H^2.SiO^3$     | 65       | 43  | 26            | "             | 13,5          | "             |
| Tinsyre . . . . .                       | $H^2.SnO^3$     | "        | "   | "             | "             | 24            | "             |
| Oxalsyre . . . . .                      | $H^2.C^2O^4$    | 138      | 138 | 141           | "             | 71            | "             |
| Ravsyre . . . . .                       | $H^2.C^4H^4O^4$ | "        | 124 | 121           | "             | 61            | "             |
| Viinsyre . . . . .                      | $H^2.C^4H^4O^6$ | "        | 124 | 127           | 86            | "             | "             |
| <b>c. Trebaiske Syrer.</b>              |                 |          |     |               |               |               |               |
| Citronsyre . . . . .                    | $H^3.C^6H^5O^7$ | "        | 124 | 125           | 127           | "             | 69            |
| Orthophosphorsyre . . . . .             | $H^3.PO^4$      | 147      | 148 | 135           | 113           | "             | 59            |
| Arseniksyre . . . . .                   | $H^3.AsO^4$     | 147      | 150 | 138           | 120           | "             | 62            |
| <b>d. Firebaisk Syre.</b>               |                 |          |     |               |               |               |               |
| Paraphosphorsyre . . . . .              | $H^4.P^2O^7$    | "        | 144 | 143           | "             | 132           | 91            |

<sup>1)</sup> Tallene gjælde for Svovlbrinte i vandig Opløsning.

<sup>2)</sup> Er omtrent 74; men lader sig ikke med Nøjagtighed bestemme, see Afsnit VI.

<sup>3)</sup> Lader sig ikke bestemme paa Grund af Syrens Decomposition, see Afsnit IV.

<sup>4)</sup> Gyldig for Kulsyre i vandig Opløsning.

**Tabel II.**  
( $\alpha$   $NaOH$   $Aq$ ,  $Q$   $Aq$ )

| $Q = 1$ Molecul.                       |                    | $\alpha$      |     |     |     |     |     |
|--|--------------------|---------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Navn.                                  | Formel.            | $\frac{1}{2}$ | 1   | 2   | 3   | 4   | 6   |
| <b>a. Eenbaiske Syrer.</b>             |                    |               |     |     |     |     |     |
| Chlorbrintesyre . . . . .              | $H. Cl$            | 68,5          | 137 | 137 | "   | "   | "   |
| Brombrintesyre . . . . .               | $H. Br$            | 68,5          | 137 | 137 | "   | "   | "   |
| Jodbrintesyre . . . . .                | $H. J$             | 68            | 137 | 137 | "   | "   | "   |
| Fluorbrintesyre . . . . .              | $H. Fl$            | 80            | 163 | 163 | "   | "   | "   |
| Svovlbrintesyre <sup>1</sup> . . . . . | $H. SH$            | 59            | 77  | 78  | "   | "   | "   |
| Cyanbrintesyre . . . . .               | $H. NC$            | 14            | 28  | 27  | "   | "   | "   |
| Salpetersyre . . . . .                 | $H. NO^3$          | 68            | 137 | 137 | "   | "   | "   |
| Phosphorundersyring . . . . .          | $H. PH^2 O^2$      | 77            | 152 | 153 | "   | "   | "   |
| Metaphosphorsyre . . . . .             | $H. PO^3$          | 71            | 144 | 2)  | "   | "   | "   |
| Myresyre . . . . .                     | $H. CHO^2$         | "             | 152 | "   | "   | "   | "   |
| Eddikesyre . . . . .                   | $H. C^2 H^3 O^2$   | 66            | 132 | 132 | "   | "   | "   |
| <b>b. Tobaiske Syrer.</b>              |                    |               |     |     |     |     |     |
| Fluorsiliciumbrintesyre . . . . .      | $H^2. Si Fl^6$     | "             | 153 | 266 | "   | 3)  | "   |
| Chlorplatinbrintesyre . . . . .        | $H^2. Pt Cl^6$     | "             | 156 | 272 | "   | 272 | 273 |
| Svovlsyre . . . . .                    | $H^2. SO^4$        | 71            | 146 | 310 | "   | 310 | "   |
| Selensyre . . . . .                    | $H^2. Se O^4$      | "             | 148 | 304 | "   | 304 | "   |
| Chromsyre . . . . .                    | $H^2. Cr O^4$      | "             | 151 | 247 | "   | 252 | "   |
| Svovlsyring . . . . .                  | $H^2. SO^3$        | "             | 159 | 290 | "   | 293 | "   |
| Selensyring . . . . .                  | $H^2. Se O^3$      | "             | 148 | 270 | "   | 275 | "   |
| Svovlundesyre . . . . .                | $H^2. S^2 O^6$     | "             | "   | 271 | "   | "   | "   |
| Phosphorsyring . . . . .               | $H^2. PH O^3$      | 74            | 148 | 284 | 289 | "   | "   |
| Kulsyre . . . . .                      | $H^2. CO^3$        | "             | 110 | 202 | "   | 206 | "   |
| Borsyre . . . . .                      | $H^2. B^2 O^4$     | 64            | 111 | 200 | 205 | "   | 206 |
| Kiselsyre . . . . .                    | $H^2. Si O^3$      | 52            | 45  | 52  | "   | 54  | "   |
| Tinsyre . . . . .                      | $H^2. Sn O^3$      | "             | "   | "   | "   | 96  | "   |
| Oxalsyre . . . . .                     | $H^2. C^2 O^4$     | 69            | 138 | 283 | "   | 285 | "   |
| Ravsyre . . . . .                      | $H^2. C^4 H^4 O^4$ | "             | 124 | 242 | "   | 244 | "   |
| Viinsyre . . . . .                     | $H^2. O^4 H^4 O^6$ | "             | 124 | 253 | 258 | "   | "   |
| <b>c. Trebaiske Syrer.</b>             |                    |               |     |     |     |     |     |
| Citronsyre . . . . .                   | $H^3. C^6 H^5 O^7$ | "             | 124 | 250 | 352 | "   | 416 |
| Orthophosphorsyre . . . . .            | $H^3. PO^4$        | 75            | 148 | 271 | 340 | "   | 353 |
| Arseniksyre . . . . .                  | $H^3. As O^4$      | 74            | 150 | 276 | 359 | "   | 374 |
| <b>d. Firebaiske Syre.</b>             |                    |               |     |     |     |     |     |
| Paraphosphorsyre . . . . .             | $H^4. P^2 O^7$     | "             | 144 | 286 | "   | 527 | 545 |

1) Gyldig for Syren i vandig Opløsning.

2) Kan ikke bestemmes med Nøjagtighed paa Grund af Syrens Foranderlighed.

3) Kan ikke bestemmes, fordi Syren decomponeres.

4) Gyldig for Syren i vandig Opløsning.

Jeg skal nu i Korthed angive det Vigtigste af de Resultalter, som indeholdes i ovenstaaende Tavler, idet jeg med Hensyn til alle Enkeltheder henviser til de tilsvarende Afsnit af mine Undersøgelser, som gaae forud for denne Oversigt; jeg troer at maatte fremhæve, at alle af mig benyttede thermochemiske Talstørrelser ogsaa ere bestemte af mig selv, da jeg aldeles ikke har kunnet stole paa de ældre Undersøgelser. Hovedresultaterne ere nu følgende:

- 1) Af Tabel I fremgaaer som en **almindelig Lov** for alle Syrer, at
  - a) Naar et Molecul Natronhydrat i vandig Opløsning indvirker paa en Syre, er Varmeudviklingen meget nær proportional med Syremængden, indtil denne udgjør 1,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$  eller  $\frac{1}{4}$  Molecul, eftersom Syren er een-, to-, tre-, eller firebasisk.
  - b) Overstiger derimod Syremængden den Mængde, der udfordres til Dannelsen af det normale Salt, vise Syrerne et forskjelligt Forhold efter deres Constitution, idet den Varmetoning, der frembringes ved Overskudet af Syre, enten er Nul, positiv eller negativ.
- 2) Af Tabel II fremgaaer i Overeensstemmelse hermed, at
  - a) Naar et Molecul af en Syre i vandig Opløsning indvirker paa en Opløsning af Natronhydrat, stiger Varmeudviklingen i de fleste Tilfælde proportionalt med Natronmængden, indtil denne udgjør 1, 2, 3 eller 4 Moleculer Natronhydrat, alt eftersom Syren er een-, to-, tre- eller firebasisk. Afgivelser fra denne Lov finde deres Forklaring i det under I b. Udviklede;
  - b) men foroges Natronmængden udover denne Størrelse, indtræder kun en hoist ubetydelig Forandring i Varmetoningen.
- 3) Naar Moleculets Størrelse er bestemt ad anden Vei, kan man ved denne Art Undersøgelser ganske sikkert afgjøre Syrens Basicitet, saafremt den overhovedet har nogen saadan.
- 4) Det fremgaaer saaledes ganske afgjort, at **Svovlbrintesyren** er en eenbasisk Syre, hvis Formel maa skrives  $H.SH$ , da det andet Æquivalent Brint ikke i vandig Opløsning lader sig ombytte med Natrium. Dette Resultat, som i første Øieblik synes noget overraskende, viser sig ved nærmere Betragtning fuldstændig overeensstemmende med de nyere chemiske Anskuelser; det opklarer paa den ene Side fuldstændigt Syrens Forhold og afgiver paa den anden Side en væsenlig Støtte for Hydroxyl-Theorien; thi den store Analogi mellem Ilt og Svovl gjør det høist sandsynligt, at Vandets Formel maa være  $H.OH$ , og at Vandet maa betragtes som en eenbasisk Syre. Heraf følger endvidere, at de saakaldte neutrale Svovlmetaller t. Ex.  $Na^2S$  ikke existere i vandig Opløsning ligesaa lidt som de tilsvarende Iltter ( $Na^2O$ ), og at de saakaldte Sulphhydrater, som  $Na.SH$ ,  $Ba.2SH$  og  $Mg.2SH$ , maae betragtes som denne Syres normale i Vand opløselige Salte.



5) *Da de eenbaiske Syrer* kun indeholde eet Brintatom, som kan fortrænges af Natrium, maa det andet Molecul Natronhydrat være uden Virkning paa Natriumsaltet, saaledes som Forsøget (Tab. II) ogsaa har viist. Da endvidere de eenbaiske Syrer ikke danne sure Salte, maa et Overskud af Syre ligeledes være uden Virkning paa Natriumsaltet, saaledes som ogsaa Forsøget (Tab. I) har viist. Strengt taget viser der sig næsten altid ved det andet Molecul Syre en svag Varmetoning, der i Reglen fremtræder som en Varmeabsorption, men den udgjør kun et Par Promille af Neutralisationsvarmen. Fluorbrintesyren gjør derimod en Undtagelse, idet det andet Syremolecul frembringer en Varmeabsorption lig 2 Procent af Neutralisationsvarmen. Dette i Forbindelse med Existensen af det sure Fluornatrium gjør det *tvivlsomt, om Fluorbrintesyren hører til de eenbaiske Syrer*. Tallene for Metaphosphorsyre og Phosphorundersyring vise rigtignok en ringe Varmetoning (omtrent 1 Procent) for det andet Molecul Syre; men da Talstørrelserne for den første Syre ikke lade sig bestemme med Skarphed paa Grund af Syrens store Foranderlighed, og da Tallet for 2 Moleculer af den sidste Syre tilfældigviis kun er bestemt ved et enkelt Forsøg, lægger jeg ingen Vægt paa denne Afvigelse; for Fluorbrintesyrens Vedkommende er Afvigelsen derimod fuldstændigt constateret.

6) *De tobaiske Syrer*, der altsaa indeholde to Brintatomer, kunne indeles i flere Grupper efter den Varmemængde, som de udvikle med det første og andet Molecul Natronhydrat.

*Den første Gruppe* indbefatter de tobaiske Brintesyre, nemlig *Fluorbrintesyre* og *Chlorplatinbrintesyre* ( $Pt Cl^6 . H^2$ ); ved disse er der ingen kjendelig Forskjel mellem Varmeudviklingen for det første og det andet Molecul Natronhydrat; de forholde sig altsaa som de eenbaiske Brintesyre, kun at Varmeudviklingen for et Molecul Syre voxer proportionalt med Natronmængden indtil to Moleculer Natronhydrat.

*Den anden Gruppe* indbefatter *Svovlsyre*, *Selensyre*, *Oxalsyre* og *Viinsyre*; ved Neutralisation af disse Syrer frembringer det første Molecul Natronhydrat en ringere Varmeudvikling end det andet. Forskjellen er mellem 5<sup>..</sup> og 18<sup>..</sup>.

| Natronhydrat.    | Svovlsyre.        | Selensyre.        | Oxalsyre.         | Viinsyre.         |
|------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| 1ste Molecul . . | 146 <sup>..</sup> | 145 <sup>..</sup> | 158 <sup>..</sup> | 124 <sup>..</sup> |
| 2det — . .       | 164               | 156               | 145               | 129               |

Den tredie Gruppe indbefatter *Svovlsyrling*, *Selensyrling*, *Kulsyre* og *Borsyre*; ved disse Syrers Neutralisation frembringer det første Molecul Natronhydrat en større Varmeudvikling end det andet. Forskjellen er mellem 18<sup>·</sup> og 28<sup>·</sup>.

| Natronhydrat.    | Svovlsyrling.    | Selensyrling.    | Kulsyre.         | Borsyre.         |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1ste Molecul . . | 159 <sup>·</sup> | 148 <sup>·</sup> | 110 <sup>·</sup> | 111 <sup>·</sup> |
| 2det — . .       | 131              | 122              | 92               | 89               |

Til denne Gruppe slutter sig *Chromsyre*, *Phosphorsyre* og, som det synes, ogsaa *Ravsyre*.

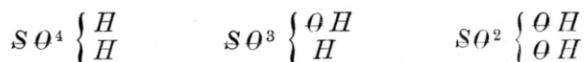
Ved Indvirkning af de normale Salte af Syrerne af anden Gruppe paa de tilsvarende Syrer opstaaer, som det let vil indsees, en Varmeabsorption, medens de normale Salte af Syrerne af tredie Gruppe ved en tilsvarende Indvirkning give en Varmeudvikling.

7) **De trebassiske Syrer** vise lignende Forskjelligheder som de tobassiske, idet *Citronsyren* slutter sig til den anden Gruppe, *Arseniksyre* og *Orthophosphorsyre* til den tredie Gruppe. Man har nemlig

| Natronhydrat.    | Citronsyre.      | Arseniksyre.     | Orthophosphorsyre. |
|------------------|------------------|------------------|--------------------|
| 1ste Molecul . . | 124 <sup>·</sup> | 150 <sup>·</sup> | 148 <sup>·</sup>   |
| 2det — . .       | 126              | 126              | 125                |
| 3die — . .       | 132              | 83               | 69                 |

Det andet og det tredie Molecul Natronhydrat udvikler nemlig med Citronsyre *mere* Varme, med Arseniksyre og Orthophosphorsyre *mindre* Varme end det første Molecul. Forskjellen mellem Varmeudviklingen af 2det og 3die Molecul Natronhydrat er endvidere meget stor for Arseniksyrens og Orthophosphorsyrens Vedkommende, hvilket har sin Aarsag i, at de tre Brintatomer i disse tvende Syrer ikke have samme Stilling i Moleculet.

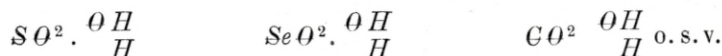
8) Grunden til, at de tobassiske Syrer falde i 3 Grupper, af hvilke 2 gjenfindes i de trebassiske Syrers Classe, maa sandsynligviis tilskrives **Syrernes forskellige Constitution**. Stillingen af de to Brintatomer, der i de tobassiske Syrers Molecul kunne ombyttes med Natrium, kan nemlig opfattes paa tre Maader; saaledes kan t. Ex. Svovlsyrehydrat fremstilles ved følgende 3 Formler:



Den *første Formel* vilde være den rimeligste, naar Syren var en Brintesyre; den anden Formel er den sandsynligste for en Syre, hvis Anhydrid har ringe Affinitet til Vand; den tredie Formel gjælder for en tobasiske Hydroxylsyre. Den Constitution, der udtrykkes ved den første Formel, gjælder sandsynligviis for de tobasiske Brintesyre, t. Ex. Fluorsiliciumbrintesyre og Chlorplatinbrintesyre.

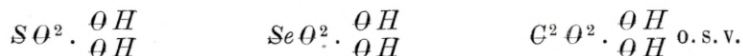


Den *anden Formel* svarer rimeligviis til Svovlsyrling, Selensyrling, Kulsyre, Chromsyre og Borsyre, af hvilke idetmindste de 4 første let og af sig selv spaltes i Anhydrid og Vand, saa at Hydraterne (den egenlige Syre) for flere af disse Syrers Vedkommende næppe ere fremstillede. Den rationelle Formel for disse Syrer vilde saaledes være

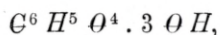


Dette stemmer ogsaa ganske med den Maade, hvorpaa Kulsyrens Homologer, som Glycolsyre og de øvrige Led af Mælkesyrerækken, optræde, idet disse vel ere toatomede Syrer, men sædvanligt optræde som eenbasiske, idet det andet Brintatom ikke let lader sig ombytte med Natrium, men derimod let med Syre- og Alkoholradicaler.

Til *tredie Formel* svarer da Svovlsyre, Selensyre, Oxalsyre og Viinsyre, hvis Formler saaledes i Overeensstemmelse med det almindeligt Antagne blive



Analogien mellem de tobasiske og trebasiske Syrer fører da til følgende Formel for Citronsyre



medens Formlerne for Phosphorsyrens 3 Modificationer blive



hvored den thermiske Forskjel mellem Citronsyren og Phosphor- og Arseniksyren lader sig forklare i Overeensstemmelse med de herskende chemiske Anskuelser.

9) **Kiselsyren** er i Tabellerne opført som en tobasiske Syre, men den adskiller sig dog betydeligt fra de øvrige Syrer af denne Gruppe derved, at den *ganske mangler et bestemt Neutralisationspunct*. Talstørrelserne i Tabel II vise rigtignok, at den Varmedvikling, som ét Molecul af Syren giver med voxende Natronmængde, kun stiger meget ubetydeligt, naar Natronhydratets Mængde overskrider to Moleculer, og Tabel I viser, at Varmedviklingen voxer tilnærmelsesviis proportionalt med Syrens Mængde indtil  $\frac{1}{2}$  Molecul Kiselsyre



mod 1 Molecul Natronhydrat. Men Tabel II viser endvidere, at Talstørrelserne langtfra voxer proportionalt med Natronets Mængde, og Tabel I, at Varmeudviklingen ved yderligere Tilsætning af Kiselsyre endnu voxer meget betydeligt. Af det i 4de Afsnit Udviklede fremgaaer det, at Maximum af Varmeudvikling, som et Molecul Natronhydrat kan udvikle med Kiselsyre, og som først indtræder, naar Syremængden bliver uendeligt stor, udgjør 134 $\cdot\cdot$ , medens Varmeudviklingen for  $\frac{1}{2}$  Molecul Kiselsyre kun udgjør 26 $\cdot\cdot$ ; endvidere, at Maximum af Varmeudvikling, som frembringes ved Indvirkning af 1 Molecul Kiselsyre paa Natronhydrat og ligeledes først indtræder, naar Natronmængden er uendeligt stor, kun udgjør 63 $\cdot\cdot$ , medens allerede to Moleculer Natronhydrat udvikle 52 $\cdot\cdot$ .

10) *Anomalien i Kiselsyrens Neutralisationsforhold har meget sandsynligt sin Grund i den samtidige Indvirkning af Vandet og Kiselsyren paa Natronhydratet.* Efter det ovenfor under (4) Udviklede maa Vandet ansees som en eenbasisk Syre og Natronhydratet som et Natriumsalt. Naar nu Natriumsaltet (Natronhydratet) samtidigt angribes af begge Syrer (Vand og Kiselsyre), deler Basen sig mellem Syrerne efter et Forhold, der afhænger af deres Aviditet og Mængde (see Afsnit I).

Er nu Vandets Aviditet mod Basen meget ringe i Sammenligning med Syrens, decompunerer denne en (tilnærmelsesviis) æquivalent Mængde Natronhydrat, og Varmeudviklingen bliver saaledes (tilnærmelsesviis) proportional med Syremængden, saaledes som det ogsaa er Tilfældet med alle andre Syrer. Er derimod Vandets Aviditet mod Basen en kjendelig Størrelse i Sammenligning med Syrens, ophører Proportionaliteten i Varmeudviklingen, og denne følger da den Lov, der gjælder for den deelvisse Adskillelse (see nævnte Afsnit). Den Varmeabsorption, som fremtræder, naar en Opløsning af kiselsuurt Natron (og ligeledes flere andre Saltopløsninger) fortyndes med Vand, har rimeligviis for en Deel sin Grund i en af Vandet frembragt deelviis Adskillelse af Saltet.

11) *Størrelsen af Varmeudviklingen ved Indvirkning af et Molecul Natronhydrat paa et Molecul Syrehydrat i vandige Opløsninger er meget forskjellig.* Den største Varmeudvikling giver Fluorbrintesyre (163 $\cdot\cdot$ ), derefter kommer Svovsyrling (159 $\cdot\cdot$ ), Phosphorundersyrling (152 $\cdot\cdot$ ) og Arseniksyre (150 $\cdot\cdot$ ); de forskjellige Phosphorsyrer, Phosphorsyrling, Selenisyrling, Selenisyre og Svovlsyre give imellem 148 og 144 $\cdot\cdot$ ; derefter kommer Chlor-, Brom- og Jodbrintesyre og Sapetersyre (137 $\cdot\cdot$ ); betydeligt lavere staae Borsyre og Kulsyre (110—111 $\cdot\cdot$ ), og den mindste Varmeudvikling give Svovlbrinte, (Kiselsyre) og Cyanbrinte. Men sammenlignes den Varmeudvikling, som et Molecul Natronhydrat giver med den til Dannelsen af det normale Salt fornødne Syremængde, er Rækkefølgen tildeels en anden, dog fremtræder ogsaa her Fluorbrintesyren med den største Varmeudvikling (163 $\cdot\cdot$ ), derefter kommer Svovlsyre, Selenisyre, Metaphosphorsyre (155—152 $\cdot\cdot$ ), Svovlsyre, Phosphorsyrling

og Oxalsyre (135—141<sup>..</sup>); derefter aftage Størrelserne efterhaanden, indtil man kommer til Svovlbrinte, Cyanbrinte og Kiselsyre.

12) For nogle af de af mig undersøgte Syrer er Neutralisationsvarmen tidligere bleven bestemt. De ældre Bestemmelser vise ofte betydelige Afvigelser fra de af mig fundne Talstørrelser, og navnlig er dette Tilfældet med *Favre & Silbermanns* Bestemmelser (Ann. Chim. Phys. III. V. 37 p. 494); for Chlor-, Brom- og Jodbrintesyre, Salpetersyre og Phosphorsyre ere disse Experimentatorers Bestemmelser 10—12 Procent for høie, t. Ex. for de første 4 Syrer 151—152<sup>..</sup> istedetfor 137<sup>..</sup>. Aarsagen hertil ligger sandsynligviis i de unøjagtige Angivelser af det af dem benyttede Qviksølvcalorimeter, og jeg tvivler meget om, at de Forsøg, man i den nyeste Tid har anstillet med dette Apparat, have givet et nøiagtigere Resultat. I de bekendtgjorte Resultater har jeg allerede fundet flere betydelige Feil, som jeg senere skal komme tilbage til. Forøvrigt henviser jeg med Hensyn til Unøjagtigheden af de med Qviksølvcalorimetret fundne Resultater til min Meddelelse i «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin», 1869, p. 701.

---

# I n d h o l d.

---

|                                | Side. |
|--------------------------------|-------|
| Salpetersyre . . . . .         | 3.    |
| Orthophosphorsyre . . . . .    | 4.    |
| Arseniksyre . . . . .          | 6.    |
| Paraphosphorsyre . . . . .     | 8.    |
| Metaphosphorsyre . . . . .     | 9.    |
| Phosphorsyrling . . . . .      | 13.   |
| Phosphorundersyrling . . . . . | 14.   |
| Myresyre . . . . .             | 18.   |
| Eddikesyre . . . . .           | 19.   |
| Oxalsyre . . . . .             | 19.   |
| Ravsyre . . . . .              | 20.   |
| Viinsyre . . . . .             | 20.   |
| Citronsyre . . . . .           | 21.   |
| Chromsyre . . . . .            | 25.   |
| Kulsyre . . . . .              | 26.   |
| Svovlbrintesyre . . . . .      | 31.   |

---

|   |     |
|---|-----|
| Oversigt over Resultaterne af Undersøgelserne med Hensyn til Syrernes Neutralisation og Basicitet . . . . . | 38. |
|---|-----|

---

---



## Conclusions

du mémoire intitulé:

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

V, VI et VII 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 de l'azote, du phosphore et de l'arsenic;
- b) acides formique, acétique, oxalique, succinique, tartrique et citrique;
- c) acides chromique, carbonique et sulfhydrique.

Ces recherches ont donné les résultats qui suivent:

**V Partie:** *acides de l'azote, du phosphore et de l'arsenic.*

1) Les chaleurs dégagées par l'action de la soude sur les acides azotique et arsénique, et les 5 acides du phosphore, sont en nombres ronds:

( $\alpha Na Aq, Q Aq$ )

| $\alpha =$                | $\frac{1}{2}$ | 1     | 2     | 3     | 6     |
|---------------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|
| $Q = 1 \text{ Mol.}$      |               |       |       |       |       |
| Acide hypophosphoreux . . | 77..          | 152.. | 153.. |       |       |
| Acide phosphoreux . . . . | 74            | 148   | 284   | 289.. |       |
| Acide arsénique . . . . . | 74            | 150   | 276   | 359   | 374.. |
| Acide orthophosphorique . | 75            | 148   | 271   | 340   | 353   |
| Acide pyrophosphorique .  | 72            | 143   | 264   | 272   |       |
| Acide métaphosphorique .  | 71            | 144   | 164   |       |       |
| Acide azotique . . . . .  | 68            | 136   | 136   |       |       |

Ces nombres expriment des centaines de calories, ce qu'on a indiqué par deux points placés à côté, et sont exacts à 1 p. c. près.

2) Lorsqu'une molécule des acides précédents est saturée par la soude, la chaleur dégagée est proportionnelle à la quantité de soude, jusqu'à ce que celle-ci atteigne un équivalent. Elle est minimum pour l'acide azotique (136 ..), et maximum pour l'acide hypophosphoreux (152 ..).

3) Au-delà de 1 équivalent de soude, on voit se manifester la basicité différente des acides. Avec les acides monobasiques — les acides azotique, hypophosphoreux et métaphosphorique — le second équivalent de soude ne donne lieu qu'à un effet thermique insignifiant. Mais, avec les autres acides, il produit un dégagement de chaleur considérable, moins grand cependant que le premier équivalent; la différence est minimum pour l'acide phosphoreux, avec lequel le 1<sup>er</sup> et le 2<sup>d</sup> équivalent de soude donnent respectivement 148 .. et 136 ..; elle n'est donc que de 12 .., mais s'élève à 22 ..—25 .. pour les autres acides. Lorsque la quantité de soude dépasse 3 équivalents, on voit apparaître clairement la différence entre les acides bibasiques — acides phosphoreux et paraphosphorique — et les acides tribasiques — acides orthophosphorique et arsénique — car les deux premiers ne donnent avec le troisième équivalent de soude que 5 .. et 8 .., tandis que les deux derniers en dégagent 69 .. et 83 .. La quantité de soude continuant à croître jusqu'au delà de 3 équivalents, la chaleur dégagée avec les deux derniers acides va toujours en augmentant, et cette augmentation est respectivement de 13 .. et 15 ..

4) En calculant les chaleurs dégagées par l'action de 1 équivalent de soude sur des quantités variables de ces acides, on trouve en nombres ronds:

$$(\alpha N \dot{a} Aq, Q Aq)$$

| $\alpha =$                | $\frac{1}{6}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{2}$    | 1      | 2      |
|---------------------------|---------------|---------------|------------------|--------|--------|
| $Q = 1 \text{ Mol.}$      |               |               |                  |        |        |
| Acide hypophosphoreux ..  | .....         | .....         | 76 ..            | 152 .. | 154 .. |
| Acide phosphoreux .....   | .....         | 96 ..         | 142              | 148    | 149    |
| Acide arsénique .....     | 62 ..         | 120           | 138              | 150    | 147    |
| Acide orthophosphorique . | 59            | 115           | 135              | 148    | 147    |
| Acide pyrophosphorique .  | .....         | 91            | 132              | 143    | 144    |
| Acide métaphosphorique .  | .....         | .....         | 82 <sup>1)</sup> | 144    | 142    |
| Acide azotique .....      | .....         | .....         | 68               | 136    | 136    |

Ces chiffres traduits en langage ordinaire, donnent les résultats suivants: a) Dans la neutralisation de la soude par ces acides, la chaleur croît avec la quantité d'acide jusqu'à ce que celle-ci atteigne 1 molécule pour un équivalent de soude. Une augmentation de la quantité d'acide au delà de 1 molécule, ne modifie pas d'une manière sensible

<sup>1)</sup> Comme il a été dit plus haut, ce chiffre est un peu trop fort.

le dégagement de chaleur. b) La chaleur de neutralisation croît proportionnellement à la quantité d'acide, jusqu'à ce que celle-ci atteigne: pour les acides monobasiques 1 molécule, pour les bibasiques  $\frac{1}{2}$  molécule, et pour les tribasiques  $\frac{1}{3}$  de molécule; à partir de ce point, la chaleur dégagée croît moins rapidement, et les acides polybasiques du phosphore et de l'arsenic se séparent complètement par ce dernier caractère de la plupart des autres acides polybasiques dont je parlerai plus tard.

5) L'avidité de l'acide orthophosphorique est 0,24, ou environ la moitié de celle de l'acide sulfurique, et le quart de celle de l'acide chlorhydrique. L'acide phosphorique en solution aqueuse est ainsi un acide faible.

### VI Partie. Acides formique, acétique, oxalique, succinique, tartrique et citrique.

Outre l'acide cyanhydrique que j'ai examiné dans la II partie, et l'acide carbonique, dont il sera traité plus loin, j'ai soumis à mes recherches six acides organiques, savoir: deux monobasiques: les acides formique, et acétique; trois bibasiques: les acides oxalique, succinique et tartrique, et un tribasique: l'acide citrique.

Comme on pouvait s'y attendre d'après le résultat des recherches contenues dans les parties précédentes, la chaleur dégagée dans la neutralisation de la soude par les acides qui nous occupent, croît proportionnellement ou presque proportionnellement à la quantité d'acide, jusqu'à ce que celle-ci, pour chaque molécule de soude hydratée (ou chaque équivalent de soude) atteigne respectivement 1,  $\frac{1}{2}$  ou  $\frac{1}{3}$  de molécule, suivant que l'acide est mono, bi ou tribasique.

Le dégagement de chaleur qui se manifeste avec ces proportions d'acides et de bases, doit être regardé comme constituant la chaleur de neutralisation proprement dite. Si l'on désigne la molécule de l'acide par  $Q$ , la chaleur de neutralisation peut s'exprimer par  $(NaAq, \alpha Q Aq)$ , et on trouve alors les valeurs suivantes:

| $Q$                | $\alpha$        | $(NaAq, \alpha Q Aq)$ |
|--------------------|-----------------|-----------------------|
| Acide acétique .   | } 1             | 13200 <sup>c</sup>    |
| Acide formique .   |                 | 13155                 |
| Acide oxalique .   | } $\frac{1}{2}$ | 14139                 |
| Acide succinique   |                 | 12078                 |
| Acide tartrique .  |                 | 12657                 |
| Acide citrique . . | $\frac{1}{3}$   | 12735                 |

La chaleur de neutralisation des acides acétique et formique est donc la même, comme celle des acides tartrique et citrique. Par contre, les acides oxalique et succinique diffèrent beaucoup l'un de l'autre sous ce rapport, la chaleur de neutralisation de l'acide oxalique étant la plus forte, et celle de l'acide succinique, la plus faible des six acides ci-dessus. — En comparaison de la plupart des acides que nous avons déjà examinés, ces six acides, l'acide oxalique excepté, ont une assez faible chaleur de neutralisation.

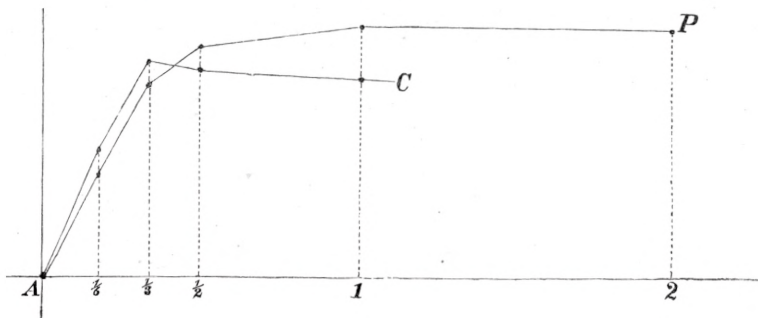


Lorsque la quantité d'acide employée pour la neutralisation dépasse, pour les trois groupes, respectivement 1 molécule,  $\frac{1}{2}$  ou  $\frac{1}{3}$  de molécule, la chaleur dégagée subit un léger changement, savoir une augmentation avec les acides acétique et succinique, et une diminution avec les acides oxalique, tartrique et citrique. Je n'ai pas examiné comment l'acide formique se comporte à cet égard.

Voici, exprimés en centaines de calories, les résultats que j'ai obtenus :

| $Q$                              | $\alpha$      | $(NaAq, \alpha Q Aq)$ | $\beta$       | $(\beta NaAq, Q Aq)$ |
|----------------------------------|---------------|-----------------------|---------------|----------------------|
| Acide acétique $C^4H^4O^4$       | $\frac{1}{2}$ | 66..                  | $\frac{1}{2}$ | 66..                 |
|                                  | 1             | 132                   | 1             | 132                  |
|                                  | 2             | 132                   | 2             | 132                  |
| Acide oxalique $C^4H^2O^8$       | $\frac{1}{4}$ | 71                    | $\frac{1}{2}$ | 69                   |
|                                  | $\frac{1}{2}$ | 141                   | 1             | 138                  |
|                                  | 1             | 138                   | 2             | 283                  |
|                                  | 2             | 138                   | 4             | 285                  |
| Acide tartrique $C^8H^8O^{12}$   | $\frac{1}{3}$ | 86                    | 1             | 124                  |
|                                  | $\frac{1}{2}$ | 127                   | 2             | 253                  |
|                                  | 1             | 124                   | 3             | 258                  |
| Acide succinique $C^8H^6O^8$     | $\frac{1}{4}$ | 61                    | 1             | 124                  |
|                                  | $\frac{1}{2}$ | 121                   | 2             | 242                  |
|                                  | 1             | 124                   | 4             | 244                  |
| Acide citrique $C^{12}H^8O^{14}$ | $\frac{1}{6}$ | 69                    | 1             | 124                  |
|                                  | $\frac{1}{3}$ | 127                   | 2             | 250                  |
|                                  | $\frac{1}{2}$ | 125                   | 3             | 382                  |
|                                  | 1             | 124                   | 6             | 416                  |

Tandis que les 4 premiers acides se comportent comme les acides mono et bi-basiques du chapitre précédent, l'acide citrique, au point de vue thermique, diffère au contraire complètement des acides orthophosphorique et arsénique. Cette différence, pour les acides orthophosphorique et citrique, a été représentée graphiquement dans la figure ci-dessous, où les abscisses expriment le nombre des molécules de l'acide, et les ordonnées,



le dégagement de chaleur correspondant. *AC* est la courbe de l'acide citrique et *AP* celle de l'acide phosphorique. Il suffit d'y jeter un coup d'œil pour voir que ces deux acides obéissent à une loi différente, le maximum de chaleur dégagée correspondant, pour l'acide citrique, à  $\frac{1}{3}$  de molécule, et, pour l'acide phosphorique, à 1 molécule.

En comparant la chaleur que le 1<sup>er</sup>, le 2<sup>d</sup> et le 3<sup>e</sup> équivalent de soude donnent avec une molécule d'acide, on trouve:

|                                     | Ac. citrique. | Ac. phosphorique. | Ac. arsénique. |
|-------------------------------------|---------------|-------------------|----------------|
| Soude 1 <sup>r</sup> équiv. . . . . | 124··         | 148··             | 150··          |
| — 2. — . . . .                      | 126           | 122               | 126            |
| — 3. — . . . .                      | 132           | 70                | 83             |
| — 4.5.6 — . . . .                   | 54            | 13                | 15             |
| Somme                               | 416··         | 353··             | 374··          |

Chacun des trois premiers équivalents de soude dégage avec une molécule d'acide citrique une quantité de chaleur à peu près égale, mais qui croît cependant un peu du 1<sup>r</sup> au 3<sup>e</sup> équivalent. Par contre, une molécule d'acide phosphorique ou d'acide arsénique dégage avec le 1<sup>r</sup> équivalent de soude plus de chaleur qu'avec le 2<sup>d</sup>, et avec celui-ci une quantité bien plus grande qu'avec le 3<sup>e</sup>.

*On voit par là que l'acide citrique, d'une part, et les acides phosphorique et arsénique, d'autre part, ont une constitution différente, résultat qui est conforme aux nouvelles théories chimiques.*

L'acide citrique est un acide tribasique bien caractérisé; les trois atomes d'hydrogène basique que contient l'hydrate ont toutes la même valeur, et se laissent avec la même facilité remplacer par un métal; c'est pour cela que le dégagement de chaleur produit par l'action successive des 3 molécules d'hydrate de soude est approximativement le même. Il en est autrement des acides orthophosphorique et arsénique; leurs trois atomes d'hydrogène basique n'ont pas la même valeur; les deux premiers se laissent plus facilement remplacer par un métal que le troisième. Ces acides, par suite, sont plutôt à considérer comme des acides bibasiques triatomiques; c'est pourquoi le dégagement de chaleur dû à l'action de chacune des deux premières molécules de soude ne présente pas une grande différence, tandis que la chaleur dégagée par la troisième est beaucoup moins considérable. Comme on sait, la solution de phosphate de soude ordinaire a une faible réaction alcaline, quoiqu'elle ne renferme que 2 équivalents de soude; il ne peut donc être question d'une neutralisation proprement dite par le troisième équivalent de soude.

**VII Partie.** *Acides chromique, carbonique et sulfhydrique.*

1) **Acide chromique.** Par suite de la tendance de l'acide chromique à former, d'un côté, des sels acides anhydres avec les alcalis, et, de l'autre, des sels basiques avec un grand nombre d'oxydes, on pouvait s'attendre que cet acide se comportât d'une manière particulière, mais l'expérience a donné un résultat analogue à celui des autres acides. J'ai trouvé les nombres suivants:

| $\alpha$      | $(\alpha \dot{N}\ddot{a}Aq, \ddot{C}rAq)$ | $(\dot{N}\ddot{a}Aq, \alpha \ddot{C}rAq)$ |
|---------------|---|---|
| $\frac{1}{2}$ | 66..                                      | 63..                                      |
| 1             | 124                                       | 124                                       |
| 2             | 126                                       | 131                                       |

Le point de neutralisation de l'acide chromique correspond donc à 1 équivalent d'acide pour 1 équivalent de soude, et un excès d'acide ne produit qu'une faible augmentation dans la chaleur dégagée.

2) **Acide carbonique.** *Les phénomènes de neutralisation de l'acide carbonique* peuvent se traduire schématiquement ainsi qu'il suit:

| $\alpha$      | $(\dot{N}\ddot{a}Aq, \alpha \ddot{C}Aq)$ | $(\alpha \dot{N}\ddot{a}Aq, \ddot{C}Aq)$ |
|---------------|--|--|
| $\frac{1}{2}$ | 5148 <sup>c</sup>                        | 5508 <sup>c</sup>                        |
| 1             | 10092                                    | 10092                                    |
| 2             | 11016                                    | 10296                                    |

ou, en langage ordinaire:

a) Lorsqu'un équivalent de soude, dans une solution aqueuse, est saturé par de l'acide carbonique dissous dans l'eau, la chaleur dégagée croît presque proportionnellement à la quantité d'acide, jusqu'à ce que celle-ci atteigne 1 équivalent, et elle est alors de 10092<sup>c</sup>. Le second équivalent d'acide carbonique donne lieu à un dégagement de chaleur égal à 9 p. c. environ de la chaleur de neutralisation.

b) Lorsqu'un équivalent d'acide carbonique dissous dans l'eau est neutralisé avec une solution de soude, la chaleur dégagée croît presque proportionnellement à la quantité de soude, jusqu'à ce que celle-ci atteigne 1 équivalent; le second équivalent de soude n'augmente le dégagement de chaleur que de 2 p. c.

c) Si au lieu d'une solution aqueuse d'acide carbonique, on emploie cet acide sous forme de gaz, la chaleur dégagée est de 2941<sup>c</sup> plus grande pour chaque équivalent d'acide, parce qu'un équivalent d'acide carbonique, par son *absorption dans l'eau* dégage 2941<sup>c</sup>.

La manière dont se comporte l'acide carbonique rappelle beaucoup celle des acides sulfureux et sélénieux; je reviendrai plus tard sur la cause probable de cette analogie.



Les valeurs qui précèdent présentent un intérêt tout particulier, en ce qu'elles s'accordent presque entièrement avec celles que j'ai trouvées pour l'acide borique (voir IV. Partie). Dans les tableaux ci-après, on trouvera en nombres ronds, et en regard les uns des autres, les résultats des expériences de neutralisation faites sur ces deux acides; les deux derniers chiffres, qui doivent toujours être regardés comme incertains, ont été supprimés, et les résultats sont exprimés en centaines de calories.

( $\alpha NaAq, QAq$ )

| Q      | $\alpha$      |               |       |               |       |       |
|--------|---------------|---------------|-------|---------------|-------|-------|
|        | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{2}$ | 1     | $\frac{3}{2}$ | 2     | 3     |
| $CO^2$ | "             | 55..          | 101.. | "             | 105.. | "     |
| $BO^3$ |               | 55,5          | 100   | 102..         | "     | 103.. |

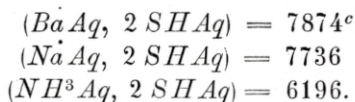
( $NaAq, \alpha QAq$ )

| Q      | $\alpha$      |               |               |       |       |       |
|--------|---------------|---------------|---------------|-------|-------|-------|
|        | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{2}$ | $\frac{2}{3}$ | 1     | 2     | 4     |
| $CO^2$ | "             | 51..          | "             | 101.. | 110.. | "     |
| $BO^3$ | 54..          | "             | 68..          | 100   | 111   | 129.. |

L'accord entre ces valeurs est presque complet. Ce résultat inattendu a donné beaucoup de vraisemblance à une opinion que j'avais déjà émise depuis plusieurs années sur la constitution de l'acide borique, à savoir que l'équivalent du bore est 10 (l'atome 20) et la formule de l'acide borique,  $BO^2$ . Je m'occupe en ce moment d'examiner de plus près cette question.

3) **Acide sulfhydrique** Les résultats principaux de mes recherches sur l'acide sulfhydrique peuvent être résumés comme il suit:

a) Lorsqu'un équivalent de soude, de baryte ou d'ammoniaque en solution aqueuse est saturé par de l'acide sulfhydrique dissous dans l'eau, la chaleur dégagée croît proportionnellement à la quantité d'acide, jusqu'à ce que celle-ci atteigne deux équivalents. Le dégagement de chaleur est alors:



Une augmentation de la quantité d'acide, au-delà de 2 équivalents, n'amène aucun changement dans la chaleur de neutralisation.

b) Il existe une différence constante dans le dégagement de chaleur dû à la neutralisation des acides chlorhydrique et sulfhydrique avec la même base. Les expériences ont été faites avec la baryte, la soude et l'ammoniaque.

c) *L'acide sulfhydrique doit être considéré comme un hydracide monobasique* de la formule  $H.SH$ , un seul équivalent d'hydrogène se laissant, par voie humide, remplacer par le barium, le sodium ou l'ammonium.

d) Les solutions aqueuses des sulfures métalliques normaux, de sulfure de sodium par exemple, doivent être considérées comme un mélange d'hydrate et de sulfhydrate; dissous dans l'eau, les sulfures métalliques n'existent qu'à l'état de sulfhydrates de la formule  $R.S^2H$ . Le radical  $S^2H$  répond au chlore dans l'acide chlorhydrique.

e) L'absorption de l'acide sulfhydrique donne lieu à un dégagement de chaleur qui a pour valeur:

$$(SH, Aq) = 2377^c.$$

f) De l'analogie de l'acide sulfhydrique avec l'eau, il résulte que *l'eau doit également être considérée comme un acide monobasique*, et que sa formule rationnelle doit être  $H.O^2H$  ou  $H.OH$ , ce qui est complètement en harmonie avec les théories de la Chimie moderne.

---

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

### VIII Partie.

*Résumé des résultats principaux de mes recherches au point de vue de la neutralisation et de la basicité des acides.*

Dans les sept parties qui précèdent, j'ai exposé mes recherches sur les phénomènes de neutralisation pour un grand nombre d'acides. J'ai examiné en tout 31 acides appartenant aux groupes les plus différents, et je donnerai maintenant un tableau des principaux résultats, avant de les soumettre à une discussion, et de montrer quelle importance ces recherches peuvent avoir relativement à la détermination de la basicité et de la constitution des acides.

On se souvient que, dans tout le cours de ces recherches, les acides fortement étendus d'eau ont été mélangés, en diverses proportions, avec des solutions aqueuses de soude également très étendues, afin de pouvoir déterminer plus exactement la relation existant entre le dégagement de chaleur produit et le rapport des équivalents de l'acide et de la base. Pour la plupart des acides, le dégagement de chaleur a été mesuré dans trois cas différents, savoir pour le rapport d'équivalents répondant au sel neutre, pour un excès de l'acide et pour un excès de la base; mais il y a plusieurs acides dont l'examen complet a exigé la détermination de la chaleur dégagée avec 5—6 mélanges différents. C'est par là que mes recherches se distinguent de celles de mes prédécesseurs, car auparavant on se bornait généralement à déterminer la chaleur de neutralisation, ce qui ne donne aucun éclaircissement sur la constitution de l'acide.

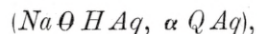
Le degré normal de concentration de mes liqueurs est réglé de façon que chaque équivalent d'acide ou de soude est dissous dans 400 équivalents d'eau, d'où il suit que le sel formé est dissous dans 800 équivalents d'eau.

Dans les parties précédentes, où il est traité des recherches spéciales à chaque groupe, toutes les valeurs sont calculées d'après les équivalents; mais, pour la discussion, il convient plutôt de rapporter tous les résultats aux formules moléculaires, qui répondent mieux que les anciennes formules en équivalents aux propriétés physiques des corps.

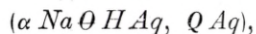
Les résultats sont renfermés dans les deux tableaux qu'on trouvera plus loin. Le premier indique le dégagement de chaleur qui se produit lorsqu'une molécule d'hydrate de



soude agit sur un nombre variable de molécules d'acides hydratés; cette réaction s'exprime par la formule :



où  $Q$  désigne la molécule de l'acide, et  $\alpha$ , le nombre des molécules de l'acide. Le second tableau donne le dégagement de chaleur dû à l'action d'une molécule d'acide hydraté sur des quantités variables d'hydrate de soude, réaction qui s'exprime par la formule :



où  $\alpha$  désigne le nombre des molécules de soude.

La grandeur des molécules est celle qui est généralement adoptée, par exemple  $HCl$ ,  $H^2S$ ,  $B^2\theta^3$ ,  $PH^3\theta^4$ ,  $P^2H^4\theta^7$ , etc.

Dans ces tableaux, toutes les valeurs sont exprimées en centaines de calories, ce qui est indiqué par deux points placés après les nombres; il est en effet inutile de mettre les deux derniers chiffres, qui sont rarement déterminés avec exactitude. En tout cas, les valeurs données par les tableaux sont exactes à 1 p. c. près, de sorte qu'une différence d'une unité dans le dernier chiffre doit, pour la plupart des grandeurs, être considérée comme la limite de l'erreur. L'écart d'une unité que les nombres relatifs aux acides sulfurique et azotique présentent avec les valeurs trouvées dans la 1<sup>e</sup> Partie, provient d'une concentration différente des solutions employées.

**Tableau I.**  
(*NaOHAq, αQAg*)

| <i>Q</i> = 1 Molécule.                 |  | <i>α</i> |      |               |               |               |               |
|--|--|----------|------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Noms des acides.                       | Formules.  | 2        | 1    | $\frac{1}{2}$ | $\frac{1}{3}$ | $\frac{1}{4}$ | $\frac{1}{6}$ |
| <b>a. Acides monobasiques.</b>         |  |          |      |               |               |               |               |
| Ac. chlorhydrique . . . .              | <i>HCl</i>   | 137·     | 137· | 68,5·         | "             | "             | "             |
| Ac. bromhydrique . . . .               | <i>HBr</i>   | 137      | 137  | 68,5          | "             | "             | "             |
| Ac. iodhydrique . . . . .              | <i>HJ</i>  | 136      | 137  | 68,5          | "             | "             | "             |
| Ac. fluorhydrique . . . . .            | <i>HFl</i>   | 160      | 163  | 82            | "             | "             | "             |
| Ac. sulfhydrique <sup>1)</sup> . . . . | <i>H.SH</i>  | 77       | 77   | 39            | "             | "             | "             |
| Ac. cyanhydrique . . . . .             | <i>H.NC</i>  | 28       | 28   | 14            | "             | "             | "             |
| Ac. azotique . . . . .                 | <i>H.NO<sup>3</sup></i>                                      | 136      | 137  | 68            | "             | "             | "             |
| Ac. hypophosphoreux . . .              | <i>H.PH<sup>2</sup>O<sup>2</sup></i>                         | 154      | 152  | 76            | "             | "             | "             |
| Ac. métaphosphorique . .               | <i>H.PO<sup>3</sup></i>                                      | 142      | 144  | 2)            | "             | "             | "             |
| Ac. formique . . . . .                 | <i>H.CHO<sup>2</sup></i>                                     | "        | 132  | "             | "             | "             | "             |
| Ac. acétique . . . . .                 | <i>H.C<sup>2</sup>H<sup>3</sup>O<sup>2</sup></i>             | 132      | 132  | 66            | "             | "             | "             |
| <b>b. Acides bibasiques.</b>           |  |          |      |               |               |               |               |
| Ac. hydrofluosilicique . .             | <i>H<sup>2</sup>.SiFl<sup>6</sup></i>                        | "        | 133  | 133           | "             | 3)            | "             |
| Ac. hydrochloroplatinique              | <i>H<sup>2</sup>.PtCl<sup>6</sup></i>                        | "        | 136  | 136           | "             | 68·           | 46·           |
| Ac. sulfurique . . . . .               | <i>H<sup>2</sup>.SO<sup>4</sup></i>                          | 142      | 146  | 155           | "             | 78            | "             |
| Ac. sélénique . . . . .                | <i>H<sup>2</sup>.SeO<sup>4</sup></i>                         | "        | 148  | 152           | "             | 76            | "             |
| Ac. chromique . . . . .                | <i>H<sup>2</sup>.CrO<sup>4</sup></i>                         | "        | 131  | 124           | "             | 63            | "             |
| Ac. sulfureux . . . . .                | <i>H<sup>2</sup>.SO<sup>3</sup></i>                          | "        | 159  | 145           | "             | 75            | "             |
| Ac. sélénieux . . . . .                | <i>H<sup>2</sup>.SeO<sup>3</sup></i>                         | "        | 148  | 135           | "             | 69            | "             |
| Ac. hyposulfurique . . . .             | <i>H<sup>2</sup>.S<sup>2</sup>O<sup>6</sup></i>              | "        | "    | 135           | "             | "             | "             |
| Ac. phosphoreux . . . . .              | <i>H<sup>2</sup>.PHO<sup>3</sup></i>                         | 149      | 148  | 142           | 96·           | "             | "             |
| Ac. carbonique <sup>4)</sup> . . . . . | <i>H<sup>2</sup>.CO<sup>3</sup></i>                          | "        | 110  | 101           | "             | 51            | "             |
| Ac. borique . . . . .                  | <i>H<sup>2</sup>.B<sup>2</sup>O<sup>4</sup></i>              | 129      | 111  | 100           | 68            | "             | 34            |
| Ac. silicique . . . . .                | <i>H<sup>2</sup>.SiO<sup>3</sup></i>                         | 65       | 43   | 26            | "             | 13,5          | "             |
| Ac. stannique . . . . .                | <i>H<sup>2</sup>.SnO<sup>3</sup></i>                         | "        | "    | "             | "             | 24            | "             |
| Ac. oxalique . . . . .                 | <i>H<sup>2</sup>.C<sup>2</sup>C<sup>4</sup></i>              | 138      | 138  | 141           | "             | 71            | "             |
| Ac. succinique . . . . .               | <i>H<sup>2</sup>.C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>4</sup></i> | "        | 124  | 121           | "             | 61            | "             |
| Ac. tartrique . . . . .                | <i>H<sup>2</sup>.C<sup>4</sup>H<sup>4</sup>O<sup>6</sup></i> | "        | 124  | 127           | 86            | "             | "             |
| <b>c. Acides tribasiques.</b>          |  |          |      |               |               |               |               |
| Ac. citrique . . . . .                 | <i>H<sup>3</sup>.C<sup>6</sup>H<sup>5</sup>O<sup>7</sup></i> | "        | 124  | 125           | 127           | "             | 69            |
| Ac. orthophosphorique . .              | <i>H<sup>3</sup>.PO<sup>4</sup></i>                          | 147      | 148  | 135           | 113           | "             | 59            |
| Ac. arsénique . . . . .                | <i>H<sup>3</sup>.AsO<sup>4</sup></i>                         | 147      | 150  | 138           | 120           | "             | 62            |
| <b>d. Acides tétrabasiques.</b>        |  |          |      |               |               |               |               |
| Ac. pyrophosphorique . .               | <i>H<sup>4</sup>.P<sup>2</sup>O<sup>7</sup></i>              | "        | 144  | 143           | "             | 132           | 91            |

<sup>1)</sup> Ces valeurs s'appliquent à l'acide sulfhydrique en solution aqueuse.

<sup>2)</sup> Est 74 environ; mais ne se laisse pas déterminer exactement, voir V<sup>e</sup> partie.

<sup>3)</sup> Ne peut se déterminer à cause de la décomposition de l'acide, voir IV<sup>e</sup> partie.

<sup>4)</sup> Valable pour l'acide carbonique en solution aqueuse.

**Tableau II.**  
( $\alpha NaOH Aq, Q Aq$ )

| $Q = 1$ Molécule.                      |                    | $\alpha$      |       |       |       |       |       |
|--|--------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Noms des acides.                       | Formules.          | $\frac{1}{2}$ | 1     | 2     | 3     | 4     | 6     |
| <b>a. Acides monobasiques.</b>         |                    |               |       |       |       |       |       |
| Ac. chlorhydrique . . . .              | $H. Cl$            | 68,5..        | 137.. | 137.. | "     | "     | "     |
| Ac. bromhydrique . . . .               | $H. Br$            | 68,5          | 137   | 137   | "     | "     | "     |
| Ac. iodhydrique . . . . .              | $H. J$             | 68            | 137   | 137   | "     | "     | "     |
| Ac. fluorhydrique . . . .              | $H. Fl$            | 80            | 163   | 163   | "     | "     | "     |
| Ac. sulfhydrique <sup>1)</sup> . . . . | $H. SH$            | 39            | 77    | 78    | "     | "     | "     |
| Ac. cyanhydrique . . . .               | $H. NC$            | 14            | 28    | 27    | "     | "     | "     |
| Ac. azotique . . . . .                 | $H. NO^3$          | 68            | 137   | 137   | "     | "     | "     |
| Ac. hypophosphoreux . .                | $H. PH^2 O^2$      | 77            | 152   | 155   | "     | "     | "     |
| Ac. métaphosphorique .                 | $H. PO^3$          | 71            | 144   | 2)    | "     | "     | "     |
| Ac. formique . . . . .                 | $H. CHO^2$         | "             | 132   | "     | "     | "     | "     |
| Ac. acétique . . . . .                 | $H. C^2 H^3 O^2$   | 66            | 132   | 132   | "     | "     | "     |
| <b>b. Acides bibasiques.</b>           |                    |               |       |       |       |       |       |
| Ac. hydrofluosilicique . .             | $H^2. SiFl^6$      | "             | 153   | 266   | "     | 3)    | "     |
| Ac. hydrochloroplatinique              | $H^2. PtCl^6$      | "             | 136   | 272   | "     | 272.. | 273.. |
| Ac. sulfurique . . . . .               | $H^2. SO^4$        | 71            | 146   | 310   | "     | 310   | "     |
| Ac. sélénique . . . . .                | $H^2. SeO^4$       | "             | 148   | 504   | "     | 304   | "     |
| Ac. chromique . . . . .                | $H^2. CrO^4$       | "             | 151   | 247   | "     | 252   | "     |
| Ac. sulfureux . . . . .                | $H^2. SO^3$        | "             | 159   | 290   | "     | 293   | "     |
| Ac. sélénieux . . . . .                | $H^2. SeO^3$       | "             | 148   | 270   | "     | 275   | "     |
| Ac. hyposulfurique . . .               | $H^2. S^2 O^6$     | "             | "     | 271   | "     | "     | "     |
| Ac. phosphoreux . . . .                | $H^2. PHO^3$       | 74            | 148   | 284   | 289.. | "     | "     |
| Ac. carbonique . . . . .               | $H^2. CO^3$        | "             | 110   | 202   | "     | 206   | "     |
| Ac. borique . . . . .                  | $H^2. B^2 O^4$     | 64            | 111   | 200   | 205   | "     | 206   |
| Ac. silicique . . . . .                | $H^2. SiO^3$       | 32            | 45    | 52    | "     | 54    | "     |
| Ac. stannique . . . . .                | $H^2. SnO^3$       | "             | "     | "     | "     | 96    | "     |
| Ac. oxalique . . . . .                 | $H^2. C^2 O^4$     | 69            | 138   | 283   | "     | 285   | "     |
| Ac. succinique . . . . .               | $H^2. C^4 H^4 O^4$ | "             | 124   | 242   | "     | 244   | "     |
| Ac. tartrique . . . . .                | $H^2. O^4 H^4 O^6$ | "             | 124   | 253   | 258   | "     | "     |
| <b>c. Acides tribasiques.</b>          |                    |               |       |       |       |       |       |
| Ac. citrique . . . . .                 | $H^3. C^6 H^5 O^7$ | "             | 124   | 250   | 382   | "     | 416   |
| Ac. orthophosphorique .                | $H^3. PO^4$        | 75            | 148   | 271   | 340   | "     | 353   |
| Ac. arsénique . . . . .                | $H^3. AsO^4$       | 74            | 150   | 276   | 359   | "     | 374   |
| <b>d. Acides tétrabasiques.</b>        |                    |               |       |       |       |       |       |
| Ac. pyrophosphorique .                 | $H^4. P^2 O^7$     | "             | 144   | 286   | "     | 527   | 545   |

<sup>1)</sup> Valable pour l'acide en solution aqueuse.

<sup>2)</sup> Ne peut être déterminé avec exactitude à cause du changement de basicité de l'acide.

<sup>3)</sup> Ne peut être déterminé parce que l'acide se décompose.

<sup>4)</sup> Valable pour l'acide en solution aqueuse.



J'indiquerai maintenant en peu de mots les principaux résultats contenus dans les tableaux qui précèdent, en renvoyant, pour les détails, aux différentes parties de mes mémoires, et crois à ce sujet devoir relever que toutes les valeurs thermo-chimiques que j'ai employées ont été déterminées par moi, comme il m'a été impossible de m'en rapporter aux recherches antérieures. Voici quels sont ces résultats :

1) Du tableau I découle, comme une **loi générale** pour tous les acides, que

a) *Lorsqu'une molécule d'hydrate de soude agit sur un acide dans une solution aqueuse, le dégagement de chaleur est à très peu de chose près proportionnel à la quantité d'acide, jusqu'à ce que celle-ci atteigne 1 molécule ou  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{3}$ ,  $\frac{1}{4}$  de molécule, suivant que l'acide est mono, bi, tri ou tétrabasique.*

b) *Par contre, si la quantité d'acide dépasse celle qu'exige la formation du sel normal, les acides se comportent différemment suivant leur constitution, l'effet thermique produit par l'excès d'acide étant soit nul, soit positif ou négatif.*

2) Du tableau II découle, conformément à ce qui précède, que

a) *Lorsqu'une molécule d'un acide, dans une solution aqueuse, agit sur une solution d'hydrate de soude, le dégagement de chaleur croît en général proportionnellement à la quantité de soude, jusqu'à ce que celle-ci atteigne 1, 2, 3 ou 4 molécules, suivant que l'acide est mono, bi, tri ou tétrabasique. Les exceptions à cette loi trouvent leur explication dans 1, b.*

b) *mais si la quantité de soude dépasse ces limites, il ne se manifeste qu'un changement insignifiant dans l'effet thermique.*

3) *Lorsque la grandeur de la molécule est déterminée par une autre voie, on peut par ce genre de recherches établir en toute certitude la basicité de l'acide, en tant qu'il en ait une.*

4) On constate de cette manière que **l'acide sulfhydrique** est un acide monobasique dont la formule doit s'écrire  $H.SH$ , le second équivalent d'hydrogène ne se laissant pas remplacer par le sodium dans une solution aqueuse. Ce résultat, qui, au premier abord, paraît un peu surprenant, se montre, après plus mûr examen, être en parfaite harmonie avec les nouvelles théories chimiques; d'un côté, il éclaire complètement le rôle de l'acide, et de l'autre, il fournit un appui important à la théorie de l'hydroxyle; car la grande analogie qui existe entre l'oxygène et le soufre rend fort vraisemblable que la formule de l'eau doit être  $H.OH$ , et que l'eau doit être considérée comme un acide monobasique. Il suit en outre de là que les soi-disant sulfures métalliques neutres, tels que  $Na^2S$  n'existent pas plus en solution aqueuse que les oxydes correspondants ( $Na^2O$ ), et que les soi-disant sulfhydrates de sulfures, comme  $Na.SH$ ,  $Ba.2SH$  et  $Mg.2SH$  doivent être regardés comme les sels normaux de cet acide solubles dans l'eau.

5) **Les acides monobasiques** ne renfermant qu'un atome d'hydrogène qui puisse être remplacé par le sodium, la seconde molécule d'hydrate de soude doit être sans action sur le sel de sodium, ainsi que le prouve l'expérience (Tab. II). De plus, comme les acides monobasiques ne forment pas des sels acides, un excès d'acide doit également

être sans influence sur le sel de sodium, et c'est ce que montre aussi l'expérience (Tab. I). A vrai dire, la seconde molécule d'acide présente presque toujours un faible effet thermique qui se traduit ordinairement par une absorption de chaleur, mais cette absorption ne s'élève qu'à quelques millièmes de la chaleur de neutralisation. L'acide fluorhydrique fait toutefois une exception, car la seconde molécule d'acide produit une absorption de chaleur qui est égale à 2 p. c. de la chaleur de neutralisation. En rapprochant ce fait de l'existence du fluorure de sodium acide, il devient *douteux que l'acide fluorhydrique appartienne aux acides monobasiques*. Les chiffres relatifs à l'acide métaphosphorique et à l'acide hypophosphoreux indiquent à la vérité un faible effet thermique (environ 1 p. c.), pour la seconde molécule d'acide; mais comme, par suite de sa grande instabilité, ils ne peuvent être établis avec exactitude pour le premier de ces acides, et que le chiffre qui se rapporte à 2 molécules du second n'a été déterminé que par une seule expérience, je n'attache aucune importance à cet écart. Par contre, en ce qui concerne l'acide fluorhydrique, l'écart a été parfaitement constaté.

6) **Les acides bibasiques**, qui renferment par conséquent deux atomes d'hydrogène, peuvent se diviser en plusieurs groupes suivant la quantité de chaleur qu'ils dégagent avec la première et la seconde molécule d'hydrate de soude.

*Le premier groupe* comprend les hydracides bibasiques, savoir les *acides hydrofluosilicique* et *hydrochloroplatinique* ( $Pt. Cl^6. H^2$ ); ils ne présentent aucune différence appréciable dans le dégagement de chaleur pour la première et la seconde molécule d'hydrate de soude, et se comportent donc comme les hydracides monobasiques, sauf que le dégagement de chaleur pour une molécule d'acide croît proportionnellement à la quantité de soude jusqu'à 2 molécules d'hydrate de soude.

*Le second groupe* comprend les *acides sulfurique, sélénique, oxalique* et *tartrique*; dans la neutralisation de ces acides, la première molécule d'hydrate de soude donne lieu à un dégagement de chaleur *moins grand* que la seconde. La différence est de 5° à 18°.

| Hydrate de soude.             | Ac. sulfurique. | Ac. sélénique. | Ac. oxalique. | Ac. tartrique. |
|-------------------------------|-----------------|----------------|---------------|----------------|
| 1 <sup>e</sup> Molécule . . . | 146°            | 148°           | 138°          | 124°           |
| 2 <sup>d</sup> — . . .        | 164             | 156            | 145           | 129            |

*Le troisième groupe* comprend les *acides sulfureux, sélénieux, carbonique* et *borique*; dans la neutralisation de ces acides, la première molécule d'hydrate de soude produit un dégagement de chaleur *plus grand* que la seconde. La différence est de 18° à 28°.

| Hydrate de soude.            | Ac. sulfureux. | Ac. sélénieux. | Ac. carbonique. | Ac. borique. |
|------------------------------|----------------|----------------|-----------------|--------------|
| 1 <sup>e</sup> Molécule. . . | 159°           | 148°           | 110°            | 111°         |
| 2 <sup>d</sup> — . . .       | 151            | 122            | 92              | 89           |



A ce groupe se rattachent *l'acide chromique, l'acide phosphorique*, et, comme il semble aussi, *l'acide succinique*.

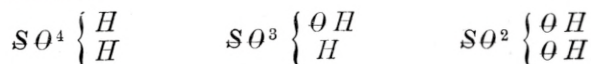
Comme il est facile de le voir, l'action des sels normaux des acides du second groupe sur les acides correspondants, est accompagnée d'une absorption de chaleur, tandis que, dans les mêmes circonstances, les sels normaux des acides du troisième groupe donnent lieu à un dégagement de chaleur.

7) **Les acides tribasiques** présentent des différences analogues à celles des acides bibasiques, car *l'acide citrique* répond au second groupe, et les *acides arsénique* et *orthophosphorique* au troisième groupe. On a en effet:

| Hydrate de soude.             | Ac. citrique. | Ac. arsénique. | Ac. ortho-phosphorique. |
|-------------------------------|---------------|----------------|-------------------------|
| 1 <sup>e</sup> Molécule . . . | 124..         | 150..          | 148..                   |
| 2 <sup>d</sup> — . . .        | 126           | 126            | 123                     |
| 3 <sup>e</sup> — . . .        | 132           | 83             | 69                      |

La seconde et la troisième molécule d'hydrate de soude donnent avec l'acide citrique *plus* de chaleur, avec les acides arsénique et orthophosphorique *moins* de chaleur que la première molécule. La différence entre le dégagement de chaleur dû à la 2<sup>d</sup> et à la 3<sup>e</sup> molécule d'hydrate de soude est en outre très grande pour les acides arsénique et orthophosphorique, ce qui provient de ce que, dans ces deux acides, les trois molécules d'hydrogène n'occupent pas la même position dans la molécule.

8) La cause pour laquelle les acides bibasiques se divisent en 3 groupes, dont 2 se retrouvent dans la classe des acides tribasiques, doit sans doute être rapportée à la **constitution différente des acides**. La position des deux atomes d'hydrogène, lesquels se laissent remplacer par le sodium dans la molécule des acides bibasiques, peut en effet se concevoir de trois manières; l'acide sulfurique hydraté, par exemple, peut être représenté par les 3 formules:



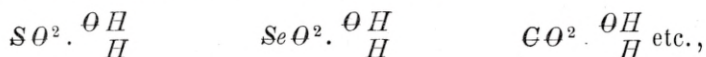
La *première formule* serait la plus vraisemblable, si l'acide était un hydracide; la seconde convient surtout à un acide dont l'anhydride a peu d'affinité pour l'eau; la troisième s'applique à un acide hydroxyle bibasique. La constitution exprimée par la première formule est probablement celle des hydracides bibasiques, p. ex. les acides hydrofluosilicique et hydrochloroplatinique.



La *seconde formule* répond sans doute aux acides sulfureux, sélénieux, carbonique, chromique et borique, dont les 4 premiers du moins se séparent facilement en anhydride

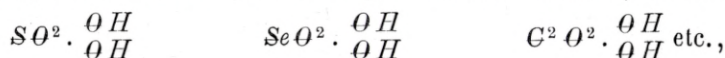


et en eau, de sorte qu'on connaît à peine les hydrates (l'acide proprement dit) de plusieurs de ces acides. Leur formule rationnelle serait ainsi:

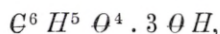


ce qui s'accorde tout-à-fait avec la manière d'être des homologues de l'acide carbonique, comme l'acide glycolique et les autres termes de la série lactique, lesquels, quoique biatomiques, se comportent ordinairement comme des acides monobasiques, le second atome d'hydrogène ne se laissant guère remplacer par le sodium, mais facilement au contraire par des radicaux acides et alcooliques.

La *troisième formule* répond aux acides sulfurique, sélénique, oxalique et tartrique, dont les formules, conformément aux idées généralement admises, deviennent ainsi:



L'analogie entre les acides bibasiques et tribasiques conduit donc pour l'acide citrique à la formule suivante:



tandis que les formules des 3 modifications de l'acide phosphorique deviennent:



ce qui permet d'expliquer conformément aux nouvelles théories chimiques la différence thermique qui existe entre l'acide citrique et les acides phosphorique et arsénique.

9) **L'acide silicique** figure dans les tableaux comme un acide bibasique, mais il se sépare par un point important des autres acides de ce groupe, en ce qu'il *ne présente pas de point de neutralisation fixe*. Le tableau II montre, il est vrai, que le dégagement de chaleur qu'une molécule d'acide donne avec une quantité croissante de soude n'augmente que fort peu lorsque cette quantité dépasse 2 molécules, et le tableau I, que le dégagement de chaleur croît à peu près proportionnellement à la quantité d'acide jusqu'à  $\frac{1}{2}$  molécule d'acide silicique pour 1 molécule d'hydrate de soude. Mais le tableau II montre aussi que la chaleur dégagée est loin de croître proportionnellement à la quantité de soude, et le tableau I, que le dégagement de chaleur augmente encore considérablement lorsqu'on continue à ajouter de l'acide silicique. Il résulte des développements donnés dans la 4<sup>e</sup> partie 1<sup>o</sup> que le maximum de chaleur qu'une molécule d'hydrate de soude peut dégager avec l'acide silicique, et qui survient seulement lorsque la quantité d'acide devient infiniment grande, s'élève à 134<sup>o</sup>, tandis que le dégagement de chaleur pour  $\frac{1}{2}$  molécule d'acide silicique n'est que de 26<sup>o</sup>; 2<sup>o</sup> que le maximum de chaleur dégagé par l'action d'une molécule d'acide silicique sur l'hydrate de soude, lequel ne survient également que lorsque la quantité de soude est infiniment grande, ne s'élève qu'à 63<sup>o</sup>, tandis que deux molécules d'hydrate de soude dégagent déjà 52<sup>o</sup>.

10) *L'anomalie que présente la neutralisation de l'acide silicique a très probablement sa cause dans l'action simultanée de l'eau et de l'acide silicique sur l'hydrate de*

*soude.* D'après ce qui a été dit plus haut (4), l'eau doit être considérée comme un acide monobasique, et l'hydrate de soude, comme un sel de sodium. Or, si le sel de sodium (hydrate de soude) est attaqué en même temps par deux acides (eau et acide silicique), la base se partage entre les acides suivant un rapport qui dépend de leur avidité et de leur quantité (voir 1<sup>e</sup> partie).

Si l'avidité de l'eau pour la base est très faible en comparaison de celle de l'acide, celui-ci décompose une quantité (approximativement) équivalente d'hydrate de soude, et le dégagement de chaleur est (approximativement) proportionnel à la quantité d'acide, comme c'est aussi le cas pour tous les autres acides. Mais si l'avidité de l'eau pour la base a une valeur sensible relativement à celle de l'acide, le dégagement de chaleur cesse d'être proportionnel, et suit alors la loi qui régit la séparation partielle (voir la 1<sup>e</sup> partie). L'absorption de chaleur qui se fait lorsqu'une solution de silicate de soude (de même que plusieurs autres solutions salines) est étendue d'eau, a sans doute en partie pour cause une décomposition partielle du sel par l'eau.

11) *L'intensité du dégagement de chaleur* causé par l'action d'une molécule d'hydrate de soude sur une molécule d'acide hydraté dans des solutions aqueuses est très variable. L'acide fluorhydrique donne le dégagement de chaleur le plus considérable (163<sup>..</sup>), puis viennent les acides sulfureux (159<sup>..</sup>), hypophosphoreux (152<sup>..</sup>) et arsénique (150<sup>..</sup>); les divers acides phosphorique, et les acides phosphoreux, sélénieux, sélénique et sulfurique donnent entre 148 et 144<sup>..</sup>; nous arrivons ensuite aux acides chlorhydrique, bromhydrique, et azotique (137<sup>..</sup>); les acides borique et carbonique donnent un chiffre notablement plus bas, et le dégagement de chaleur le plus faible est dû aux acides sulfhydrique (silicique) et cyanhydrique. Mais si l'on compare la chaleur qu'une molécule d'hydrate de soude donne avec la quantité d'acide nécessaire à la formation du sel normal, la série n'est plus la même; cependant l'acide fluorhydrique reste toujours en tête, puis viennent les acides sulfurique, métaphosphorique (155—152<sup>..</sup>), sulfureux, phosphoreux et oxalique (135—141<sup>..</sup>), et ces valeurs vont ensuite en diminuant jusqu'aux acides sulfhydrique, cyanhydrique et silicique.

12) La chaleur de neutralisation de quelques uns des acides que j'ai examinés, a déjà été déterminée auparavant; mais ces anciennes déterminations présentent souvent avec mes résultats des écarts considérables. C'est ainsi que les valeurs trouvées par M. M. *Favre* et *Silbermann* (Ann. Chim. Phys. III. V. 37 p. 494) pour les acides chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique, azotique et phosphorique, sont de 10—12 p. c. trop élevées, par exemple, pour les 4 premiers de ces acides 151—152<sup>..</sup> au lieu de 137<sup>..</sup>. Il faut vraisemblablement en attribuer la cause aux indications inexactes du calorimètre à mercure qu'ils ont employé, et je doute fort que les recherches qu'on a entreprises récemment avec le même appareil aient donné de meilleurs résultats. Dans ceux qui ont été publiés, j'ai déjà trouvé plusieurs erreurs assez notables sur lesquelles je reviendrai plus tard. Du reste, pour ce qui regarde l'inexactitude des résultats fournis par le calorimètre à mercure, je renvoie le lecteur à ma communication dans les «Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin» 1869, p. 701.