

Thermochemiske Undersøgelser.

X. Undersøgelser over Basernes Neutralisationsvarme.

Ved

Julius Thomsen.

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

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Bogtrykkeri ved F. S. Muhle.

1871

Undersøgelser

over

Basernes Neutralisationsvarme.

Ved

Julius Thomsen.

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Bogtrykkeri ved F. S. Muhle.

1871.

Den foreliggende Undersøgelse slutter sig ganske til dem, som jeg har meddeelt i Selskabets Skrifter 8 B. III og VII og 9 B. II. Ligesom jeg i de nævnte Meddelelser har paaviist nogle og tredive Syrers Forhold til Natron, skal jeg her meddele en lignende Undersøgelse over, hvorledes et næsten ligesaa stort Antal Baser, dels uorganiske, dels organiske, forholde sig ved *Neutralisation med Svovlsyre og Chlorbrintesyre* som Typer for Syrerne; til lige skal jeg for et mindre Antal Baser omtale, hvorledes de forholde sig ved *Neutralisation med andre Syrer*, og endvidere i nogle Hovedtræk behandle Saltenes *enkelte eller dobbelte Decomposition*.

Undersøgellesmaaden og det anvendte Apparat ere her ganske de samme, som jeg har anvendt ved tidligere Undersøgelser og beskrevet i 8 B. III p. 114; Betegnelserne med Hensyn til Forsøgenes Enkeltheder ere ligeledes de samme som tidligere; kun har jeg her, ligesom i Afsnit IX, anvendt *Moleculærformler* istedetfor *Æquivalentformler*.

Hvad *Forsøgenes Nøjagtighedsgrad* angaaer, kan jeg med fuldkommen Sikkerhed angive Følgende. Alle 5ziffrede Tal ere nøjagtige idetmindste paa en Procent; ved de 4ziffrede Tal naaer Unøjagtigheden ikke udover de 2 sidste Ziffre. Men i mange Tilfælde er Nøjagtigheden betydeligt større, saaledes som det vil fremgaae af Overeensstemmelserne mellem Størrelser, der ere bestemte efter ganske forskellige Methoder. Opløsningernes Concentration er i Reglen en saadan, at Vandmængden for et Molecul af de Salte, der indeholde et to-atomet Metal, beløber sig til 800 Moleculer eller 14400 Gram. En Feil af 0,01 Grad i Aflæsningen af Blandingens Varmegrad giver saaledes 144°, og større ville Afvigelserne vel aldrig blive. Kun i ganske særegne Tilfælde kan et 5ziffret Tal vise en ringere Grad af Nøjagtighed, t. Ex. ved Bestemmelsen af Strontian- og Kalkvandets Neutralisationsvarme, da Opløsningerne her ikke kunne naae den sædvanlige Concentration.

Skjøndt mine Talstørrelser meget hyppigt afvige stærkt fra de af andre Experimentatorer fundne, er jeg dog fuldstændigt overbevist om, at alle de fremmede Iagttagelser,

der afvige mere end den ovennævnte Grændsefil fra mine Bestemmelser, maae ansees som unøjagtige. Dette gjælder saaledes ikke alene de ældre Bestemmelser af *Favre* og *Silbermann*, men ogsaa de nyeste af *Th. Andrews* (Phil. mag. Januar 1871). Det vilde føre mig for vidt at gaae udførligt ind paa, hvad der kan være Aarsagen til disse Uoverensstemmelser; men jeg maa dog fremhæve, at *Andrews* anslaaer sine Vædskers Vandværdi for høit, og at han ikke bestemmer de enkelte Vædskers Varmegrad hver for sig, men antager, at de før Blandingen have antaget samme Varmegrad. Men hvem kan indestaae for, at to Vædsker, der findes hver i sin Beholder, saaledes at den ene Beholder svømmer paa Vædsken i den anden, ikke kunne afvige nogle Hundrededele af en Grad i deres Varmegrad, selv om de havde været i Berøring med hinanden længere end nogle Minuter?

Efter Basernes Natur falder Undersøgelsen i 5 Hovedafdelinger, af hvilke den første omfatter de i Vand opløselige Ifter af *Lithium*, *Natrium*, *Kalium*, *Thallium*, *Barium*, *Strontium* og *Calcium* samt *Ammoniak*; i anden Afdeling behandles Baserne af Magnesiærækken, d. e. *Magnesia*, *Manganforilte*, *Nikkelilte*, *Kobaltilte*, *Jernforilte*, *Cadmiumilte*, *Zinkilte* og *Kobberilte*; i tredje Ifterne af *Beryllium*, *Aluminium* og *Chrom* samt *Jerntveilte*; i fjerde de enkeltstaaende Ifter af de vægtfyldige Metaller *Bly*, *Qvægsølv*, *Sølv* og *Guld* og i femte nogle organiske Baser, nemlig *Æthylamin*, *Tetramethylammoniumhydrat* og *Triæthylstibinoxyd*. Endelig har jeg til Slutning givet en Oversigt over alle Resultaterne.

A. Lithion, Natron, Kali, Thalliumilte, Baryt, Strontian, Kalk og Ammoniak.

1. Da Baserne af denne Gruppe alle ere opløselige i Vand, kan Neutralisationsvarmen bestemmes directe ved Blanding af Syrernes og Basernes vandige Opløsninger. Concentrationen var for Lithion, Natron, Kali, Baryt og Ammoniak en saadan, at 7200 Gram eller 400 Moleculer Vand indeholdt 2 Æquivalenter af Basen ($H = 1$ Gram), og ligeledes kommer der paa 1 Molecul af de tobasiske Syrer eller 2 Moleculer af de eenbasiske Syrer 400 Moleculer Vand, saaat i alle disse Tilfælde en ligestor Vandmængde indeholder lige Æquivalenter. Kun Opløsningerne af Strontian og Kalk maatte paa Grund af Hydraternes Tungopløselighed anvendes stærkere fortyndede, og ligeledes ere Thalliumopløsningerne stærkere fortyndede, fordi jeg kun havde et mindre Quantum Thallium til min Raadighed. Endvidere maa bemærkes, at ved Neutralisationsforsøgene med Svovlsyre Bariumsulphatet og Strontiumsulphatet udskilles som uopløselige Forbindelser, hvorimod de øvrige Sulphater blive i Opløsningen. Jeg skal først anføre Enkelthederne ved *Neutralisationsforsøgene med Svovlsyre*.

(RAg. S θ^3 Aq).

Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
354	Li ² Θ	18,2	{ 17,950 17,910	{ 17,745 17,840	{ 19,985 20,010	{ 1957 ^c 1954	{ $\frac{1}{16}$	31288 ^c
355	K ² Θ	18,8	{ 18,045 18,025	{ 17,645 18,838	{ 19,981 20,572	{ 1956 1955	{ $\frac{1}{16}$	31288
356	Tl ² Θ	18,3	{ 17,790 17,910	{ 18,305 18,300	{ 19,175 19,230	{ 1058 1055	{ $\frac{1}{50}$	31095
357	BaΘ	17,5	{ 17,000 17,117	{ 17,135 17,170	{ 19,590 19,655	{ 2509 2298	{ $\frac{1}{16}$	36896
358	BaΘ	18,5	{ 18,030 17,940	{ 18,252 18,300	{ 20,672 20,640	{ 2514 2509	{ $\frac{1}{16}$	36896
359	SrΘ	18,0	{ 17,650 17,625	{ 17,812 17,640	{ 18,355 18,240	{ 565 565	{ 0.01840	30710
360	CaΘ	18,2	{ 18,080 17,975 18,047	{ 18,450 18,348 18,290	{ 18,610 18,500 18,512	{ 324 319 324	{ 0.01035	31140
361	Am ² Θ	17,4	{ 17,552 17,540	{ 17,108 17,095	{ 19,250 19,235	{ 1759 1757	{ $\frac{1}{16}$	28152
362	Am ² Θ	17,5	{ 16,790 16,845	{ 17,240 17,175	{ 18,940 18,935	{ 1761 1761	{ $\frac{1}{16}$	28152

Beregningen af Forsøgene skeer som sædvanligt efter den tidligere 8de Bind III angivne Formel; Vandmængden er $a = b = 450$ gr; endvidere er $p = 9,7$ gr og $g = 12^c$.

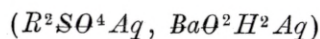
Til disse Bestemmelser slutter sig nu den i Forsøget Nr. 1 (8de Bind III) for Natron bestemte Neutralisationsvarme, nemlig 31377^c. Det umiddelbare Resultat af disse Bestemmelser er nu, at den Varmemængde, som udvikles ved Neutralisationen af et Molecul Svovlsyre, udgjør

for Lithion	31288 ^c
Natron	31378
Kali	31288
Thalliumilte	31095
Baryt	36896
Strontian	30710
Kalk	31140
Ammoniak	28152

For Natron, Kali, Baryt og Ammoniak findes der ældre Bestemmelser, hvorimod de øvrige Baser her ere undersøgte for første Gang.

Et Blik paa de foreliggende Størrelser viser strax, at med Undtagelse af Ammoniak og Baryt give disse Baser næsten samme Varmemængde ved Neutralisation med Svovlsyre. Ammoniakens Afvigelse er let forklarlig, da dette Stof er af en ganske anden Natur end de øvrige Baser, og for Baryten forklares Afvigelsen ved Dannelsen af Bundfaldet, idet Sulphatets latente Varme adderes til Neutralisationsvarmen. Men hvorledes forholder det sig med Strontian? Her dannes jo ligeledes et Bundfald, og dog er Neutralisationsvarmen noget lavere end for de andre Baser. Jeg skal nedenfor vise, at Strontiumsulphatets latente Varme er meget nær liig Nul, saaat der ikke fremtræder Varme, idet det udfældes af Op-løsningen. Tager man nu Hensyn hertil, bliver, som jeg nedenfor skal vise, *Neutralisationsvarmen uden Dannelse af Bundfald ogsaa for Baryt og Strontian tilnærmelsesviis lige stor med Neutralisationsvarmen for de andre Baser.*

2. For at kontrollere de her meddeelte Talstørrelser har jeg anstillet en anden Række af Forsøg, idet jeg har bestemt den Varmeutvikling, som opstaaer ved *de svovlsure Saltes Decomposition med Baryt* og som skulde være liig Forskjellen mellem Barytens og den paagjældende Bases Neutralisationsvarme, naar Talstørrelserne ere rigtigt bestemte. Jeg har her indskrænket mig til de 4 Baser: Natron, Kali, Thalliumilte og Ammoniak. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
363	Na	19,0	$\left\{ \begin{array}{l} 18,800 \\ 18,785 \\ 18,405 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,670 \\ 18,612 \\ 18,575 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,095 \\ 19,060 \\ 19,012 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 340^c \\ 342 \\ 348 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{16}$	5492 ^c
364	K	18,6	$\left\{ \begin{array}{l} 18,645 \\ 18,295 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,220 \\ 18,545 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,800 \\ 18,800 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 348 \\ 356 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \frac{1}{16}$	5632
365	Tl	18,2	17,980	18,000	18,370	358	$\frac{1}{16}$	5728
366	Am	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 17,340 \\ 17,345 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,555 \\ 17,495 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,040 \\ 18,010 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 551 \\ 548 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} \frac{1}{16}$	8792

Her er som sædvanligt $a = b = 450$ gr, $p = 9,7$ gr og $q = 12^c$.

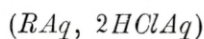
Sammenligner man nu Differensen mellem Barytens og de her nævnte Basers Neutralisationsvarme, saaledes som den kan udledes af Forsøgene Nr. 354—362, med Resultaterne af Forsøgene Nr. 363—366, viser der sig følgende Overensstemmelse:

R	$(Ba\theta^2 H^2 Aq, S\theta^3 Aq) - (R^2 \theta^2 H^2 Aq, S\theta^3 Aq)$			
		Neutralisation.	Decomposition.	Differens.
Na	36896 — 51370 =	5518	5492	+ 26
K	36896 — 51288 =	5608	5652	— 24
Tl	36896 — 51095 =	5801	5728	+ 73
Am	36896 — 28152 =	8744	8792	— 48

At der er en tilfredsstillende *Overensstemmelse i Bestemmelsen af Forskjellen i Neutralisationsvarmen efter de to forskellige Metoder, er tydeligt*; thi Tallene vise kun Afvigelser i de to sidste Ziffre, medens de selv ere Differenser mellem 5ziffrede Tal, og Afvigelserne udgjøre altsaa kun 2 Promille af de store Tal.

Af Forsøg Nr. 365 følger *Thalliumiltets Neutralisationsvarme* lig 31168^c, medens jeg ovenfor fandt 31095^c, Middeltallet er altsaa 31131^c.

3. *Disse Basers Neutralisation med Chlorbrintesyre* har jeg undersøgt paa samme Maade som ovenfor; Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
367	$Li^2\theta$	18,4	{ 17,810 17,728	{ 17,685 17,750	{ 19,635 19,630	{ 1750 ^c 1752	{ $\frac{1}{16}$	27696 ^c
368	$Na^2\theta$	17,8	{ 17,908 18,000	{ 17,802 17,800	{ 19,730 19,775	{ 1718 1718	{ $\frac{1}{16}$	27488
369	$K^2\theta$	18,6	{ 17,945 17,830	{ 18,195 18,190	{ 19,950 19,915	{ 1721 1717	{ $\frac{1}{16}$	27504
370	$Tl^2\theta$	18,3	17,790	18,235	19,625	1478	$\frac{1}{50}$	44340
371	$Ba\theta$	18,6	{ 17,800 17,725	{ 18,150 18,045	{ 19,875 19,780	{ 1759 1754	{ $\frac{1}{16}$	27784
372	$Sr\theta$	18,2	{ 17,915 17,910	{ 17,902 17,850	{ 18,455 18,425	{ 509 508	{ 0,0184	27650
373	$Ca\theta$	18,2	{ 18,005 17,920	{ 18,045 18,000	{ 18,340 18,272	{ 298 296	{ 0,01035	27900
374	$Am^2\theta$	17,5	{ 17,730 17,605	{ 17,015 16,975	{ 19,040 18,960	{ 1553 1555	{ $\frac{1}{16}$	24544

Vandmængden og Constanterne ere her de samme som i de forrige Forsøg. Da Chlorbrintesyren er en eenbasisk Syre, har jeg angivet Neutralisationsvarmen for 2 Mole-

culer af denne Syre, fordi de saaledes erholdte Resultater derved directe kunne sammenlignes saavel indbyrdes som med de for 1 Molecul Svovlsyre fundne Talstørrelser.

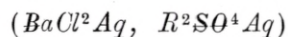
Neutralisationsvarmen for 2 Moleculer Chlorbrintesyre udgjør altsaa henholdsvis for

Lithion	27696 ^c
Natron	27488
Kali	27504
Thalliumilte	44340
Baryt	27784
Strontian	27630
Kalk	27900
Ammoniak	24544

Af disse Størrelser har jeg allerede tidligere bestemt Natronets Neutralisationsvarme i Forsøget Nr. 63 til 27480^c, altsaa ganske den samme Størrelse, som er fundet i Forsøget Nr. 368.

Disse Talstørrelser vise noget ganske Lignende som Svovlsyrens Tal, idet eet Tal er betydeligt lavere, et andet betydeligt høiere end de øvrige, medens disse næsten ere ganske eens indbyrdes. Ligesom ovenfor har ogsaa her Ammoniak en betydeligt lavere Neutralisationsvarme end de øvrige Baser; men medens ved Svovlsyren den store Varmeudvikling viste sig ved Baryt, er det ved Neutralisationsforsøgene med Chlorbrintesyre Thalliumilte, der gjør sig bemærket ved sin høie Neutralisationsvarme. Aarsagen hertil er deels, at *Thalliumchlorid* udskiller sig som et tungopløseligt Pulver, deels, at den kemiske Proces her antager en anden Charakter; thi den store Forskjel af 16—17000^c kan vanskeligt udelukkende tilskrives Thalliumchloridets latente Varme, saameget mindre, som Størrelsen ikke kommer til at indeholde hele den latente Varme, idet $\frac{1}{10}$ af Thalliumchloridet forbliver i Opløsningen. Jeg skal nedenfor komme tilbage til dette Forhold, naar jeg kommer til at omtale Sølviltet; thi der viser sig et ganske analogt Forhold.

4. For at kontrollere de nys anførte Værdier for Varmeudviklingen ved disse Basers Neutralisation med Chlorbrintesyre har jeg ligeledes calorimetrisk undersøgt *Chlorbariums Decomposition med Svovlsyre og svovlsure Salte af de paagjældende Baser*, og Forsøgene give paa denne Maade Differenserne mellem Neutralisationsvarmen for de svovlsure Salte og Chlorforbindelserne. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
375	H	18,8 ^o	{ 19,075 18,208	{ 18,825 18,550	{ 19,562 19,000	{ 569 ^c 575	{ 1 16	9152 ^c

Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
376	Na	18,5	$\left. \begin{array}{l} 17,910 \\ 17,825 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 18,760 \\ 18,450 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 18,683 \\ 18,490 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 525^c \\ 530 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	5240 ^c
377	K	18,2	$\left. \begin{array}{l} 18,085 \\ 17,500 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 17,710 \\ 18,382 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 18,240 \\ 18,300 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 526 \\ 534 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	5280
378	Am	19,2	$\left. \begin{array}{l} 18,970 \\ 19,000 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 18,838 \\ 18,635 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 19,263 \\ 19,172 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 539 \\ 537 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	5408

Vandmængderne og Constanterne ere de samme som tidligere.

Den første af de fundne Talstørrelser angiver Forskjellen mellem Varmeudviklingerne ved Barytens Neutralisation med Svovlsyre og med Chlorbrintesyre. Disse to Størrelser ere nu efter

Nr. 359—60	36896 ^c	for Svovlsyre
Nr. 371	27784	for Chlorbrintesyre
Differens	9112 ^c	Neutralisationsforsøg.
Nr. 375	9152	Decompositionsforsøg.

Tallene ere saaledes rigtigt bestemte.

Men de sidste 3 Størrelser Nr. 376—378 ere Differenser af to Differenser, nemlig Differenser mellem den nys omtalte Differens og Differensen mellem den paagjældende Bases Neutralisationsvarme med henholdsvis Svovlsyre og Chlorbrinte; thi man har

$$\begin{aligned} (BaCl^2 Aq, R^2SO^4 Aq) &= (\dot{B}a Aq, \ddot{S}Aq) - (\dot{B}a Aq, \ddot{S}Aq) - (\dot{B}a Aq, 2HClAq) \\ &- [(\dot{R}^2 Aq, \ddot{S}Aq) - (\dot{R}^2 Aq, 2HClAq)] \end{aligned}$$

Subtraherer man de nævnte 3 Tal fra 9112^c, som er Forskjellen mellem Barytens Neutralisationsvarme med Svovlsyre og med Chlorbrintesyre, faaer man som Differens mellem Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Neutralisationsvarme med henholdsvis Natron, Kali og Ammoniak 3872, 3832 og 3704^c. Disse Tal kunne nu sammenlignes med Differenserne mellem de ovenfor meddelte directe Bestemmelser af Neutralisationsvarmen, og man finder da de sidstnævnte Differenser at være

$$\begin{aligned} 31378 - 27488 &= 3890 \\ 31288 - 27504 &= 3784 \\ 28152 - 24544 &= 3608 \end{aligned}$$

Men jeg har allerede for nogle Aar siden bestemt denne Differens paa en tredie Maade, der afviger aldeles fra de ovenfor nævnte Metoder (sml. 8 B. III p. 127), nemlig ved den partielle Decompositions Methode. Jeg har ved Forsøg paaviist, at naar Svovlsyre og Chlormetal, begge i vandig Opløsning, sammenblandes, opstaaer der en Varmeud-

vikling; fremdeles, at der ved Blanding af Chlorbrintesyre og et svovlsuurt Salt indtræder en Varmebinding, og jeg har 5 Række B. 8 p. 150 ført Beviis for, at Forskjellen mellem disse to Varmetoningers netop er lig Forskjellen mellem Neutralisationsvarmen for de to Syrer og ganske uafhængig af det Omfang, hvori den partielle Decomposition finder Sted.

Sammenligne vi nu de der fundne Tal, der selvfølgelig maae multipliceres med 2, da de gjælde for Æquivalentet, med de ovenfor meddeelte, finder man følgende Værdier for Differensen mellem Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Neutralisationsvarme:

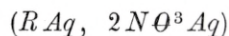
Methoden.	Natron.	Kali.	Ammoniak.
Ved Neutralisation	3890 ^c	3784 ^c	3608 ^c
- dobbelt Decomposition	3872	3852	3704
- partiel Decomposition	3852	3804	3608
Middeltal	3871 ^c	3807 ^c	3673 ^c

Den største Afvigelse naer ikke $\frac{1}{3}$ Procent af Basernes Neutralisationsvarme, og Tallene maae derfor ansees som fuldstændigt nøiagtige. Men afleder man disse Differenser af *Th. Andrews's* nye Forsøg (Phil. mag. Jan. 1871) og de bekjendte Forsøg af *Favre & Silbermann* (Ann. Chim. phys. (3) V. 37), finder man:

	Natron.	Kali.	Ammoniak.
Andrews	3672 ^c	3522 ^c	3492 ^c
Favre & Silbermann	1364	854	2308

At de sidstnævnte Bestemmelser ere aldeles urigtige, og at Andrews's Bestemmelser ere unøiagtige, er vistnok utvivlsomt, da mine Bestemmelser, der ere udførte efter 3 ganske forskellige Metoder, give Resultater, der ere indbyrdes overensstemmende, men afvigende fra de nævnte Experimentatorers Talstørrelser.

5. Disse Basers Neutralisation med Salpetersyre har jeg ligeledes undersøgt, men indskrænket Undersøgelsen til de 4 vigtigste Baser. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
379	$Na^2 O$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,3 \\ 18,3 \\ 17,6 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,455 \\ 18,043 \\ 17,725 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,145 \\ 17,933 \\ 17,483 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20,655 \\ 19,850 \\ 19,455 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1711^c \\ 1715 \\ 1705 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} \right.$	27364 ^c
380	$K^2 O$	18,6	$\left\{ \begin{array}{l} 17,980 \\ 17,985 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,320 \\ 18,080 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20,035 \\ 19,910 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1724 \\ 1719 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 1 \end{array} \right.$	27544

Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
581	$Ba^2\Theta$	17,4	$\left\{ \begin{array}{l} 17,300 \\ 17,320 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,900 \\ 16,830 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,025 \\ 19,005 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1764^c \\ 1769 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	28264 ^c
582	$Am^2\Theta$	17,6	$\left\{ \begin{array}{l} 17,965 \\ 17,688 \\ 17,228 \\ 17,218 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,162 \\ 16,205 \\ 17,000 \\ 17,024 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,735 \\ 18,615 \\ 18,790 \\ 18,805 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1541 \\ 1538 \\ 1537 \\ 1545 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	24644

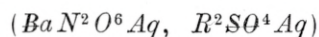
I Forsøget Nr. 3 er $a = 456$ gr, i de øvrige 450 gr; iøvrigt ere Constanterne de sædvanlige. Da jeg havde en Formodning om, at Neutralisationsvarmen for Natron i mine tidligere Forsøg (Nr. 68—70) kunde være faldet lidt for lavt ud, bestemte jeg den paany; Forsøgene Nr. 379 gave istedetfor det ældre Tal 27234^c nu 27364^c eller et omtrent $\frac{1}{2}$ Procent høiere Resultat, hvilket vel maa betragtes som en temmelig stor Tilnærmelse.

To Moleculer Salpetersyre give saaledes ved Neutralisation med disse Baser følgende Varmemængder:

Natron	27364 ^c
Kali	27544
Baryt	28264
Ammoniak	24644

Varmemængden er tilnærmelsesviis den samme som for Chlorbrintesyren; for de 3 af Baserne er Afvigelsen næppe $\frac{1}{2}$ Procent, hvorimod den for Baryt er omtrent $\frac{1}{2}$ Procent.

5. Ogsaa disse Talstørrelser har jeg søgt at kontrollere ved *den dobbelte Decompositions* Mothode, idet jeg som sædvanligt har decomponeret $\frac{1}{16}$ Molecul salpetersuur Baryt med den tilsvarende Mængde af Sulphatet. Opløsningerne indeholdt ligesom tidligere 400 Moleculer Vand for 1 Molecul af de opløste Salte. Forsøgene gave følgende Resultater:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
583	Na	18,5	$\left\{ \begin{array}{l} 18,490 \\ 18,438 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,155 \\ 18,185 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,625 \\ 18,622 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 289^c \\ 296 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	4680 ^c
584	K	18,7	$\left\{ \begin{array}{l} 18,300 \\ 18,000 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,585 \\ 18,338 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,820 \\ 18,545 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 354 \\ 352 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	5648
585	Am	18,5	$\left\{ \begin{array}{l} 18,480 \\ 18,422 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,655 \\ 18,590 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,900 \\ 18,843 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 314 \\ 317 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	5048
586	H	19,0	$\left\{ \begin{array}{l} 18,585 \\ 18,550 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,600 \\ 18,545 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,170 \\ 19,120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 557 \\ 553 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	8560

Det sidste af disse Forsøg, hvor Barytsaltet blev decomponeret med Svovlsyre, giver Forskjellen mellem Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Neutralisationsvarme med Hensyn til Baryt; nu er denne Differens efter Neutralisationsforsøgene

$$\begin{aligned} \text{Nr. 357 og 381 } & 36896^c - 28264^c = 8632^c \\ \text{efter Nr. 386 (dobbel Decomposition)} & = 8560 \end{aligned}$$

Forskjellen mellem disse to Tal naaer saaledes kun 2—3 Promille af Neutralisationsvarmen, og Tallene ere altsaa bestemte med tilstrækkeligt stor Nøjagtighed.

Resultaterne af de 3 andre Forsøg udtrykke, som jeg nærmere har omtalt det ved Forsøgene med Chlorbarium, Differenserne af de to Differenser. Subtraherer man disse Talstørrelser fra Differensen mellem den svovlsure og salpetersure Baryts Neutralisationsvarme, der som nys angivet er 8632^c, faaer man som Resultat Differensen mellem Neutralisationsvarmen for de paagjældende Basers svovlsure og salpetersure Salte. En Sammenligning med de af Neutralisationsforsøgene afledte Differenser giver følgende Talstørrelser:

Methode.	Natron.	Kali.	Ammoniak.
Neutralisation	4014 ^c	5744	5508
Dobbel Decomposition	5952	2984	5584
Differens . . .	— 62	— 760	+ 76

For Natron og Ammoniak stemme de to Bestemmelser saaledes overeens, idet Forskjellen kun beløber sig til 2—3 Promille af Neutralisationsvarmen; men ved Kali var Forskjellen 10 Gange saa stor, saaat her ikke findes nogen Overeensstemmelse. Jeg gjentog derfor Forsøget Nr. 384, men Resultatet var ganske det samme som før, skjøndt jeg havde fremstillet de paagjældende Vædsker paany, saaat ingen tilfældig Forvexling kunde være Grunden til den indtraadte Afvigelse. Jeg forsøgte da at bestemme denne Differens efter *den partielle Decompositions Methode*, idet jeg paa den ene Side decomponerede salpetersuurt Kali med Svovlsyre, paa den anden Side svovlsuurt Kali med Salpetersyre i vandige Opløsninger. Forsøgene gavede følgende Resultater:

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
387	450	18,5	$(K^2SO^4 Aq, 2NO^3 HAq)$			— 187 ^c	} $\frac{1}{16}$	— 2968 ^c
			{ 18,901	18,302	18,380			
			{ 18,525	18,080	18,235	— 184		
388	450	18,4	$(2KN^3 Aq, H^2SO^4 Aq)$			+ 42	} $\frac{1}{16}$	+ 709
			{ 18,290	18,700	18,530			
			{ 18,215	18,600	18,445	+ 46		
			{ 18,140	18,475	18,345	+ 45		

Ifølge det tidligere Udviklede skal nu Differensen mellem disse to Størrelser være lig Differensen mellem Neutralisationsvarmen for det svovlsure og salpetersure Kali; nu er

$$709 - (-2968) = 3677,$$

et Tal, der stemmer godt med det efter Neutralisationsmethoden bestemte Tal 3744^c, idet Differensen kun er 67^c eller omtrent 2 Promille af Neutralisationsvarmen. For Natron er den tilsvarende Værdi efter den partielle Decompositions Methode 4080^c (8 B. 156); Differensen mellem Neutralisationsvarmen for de svovlsure og salpetersure Salte er altsaa, bestemt efter de tre forskjellige Methoder.

Methode.	Natron.	Kali.	Ammoniak.
Neutralisation	4014 ^c	3744 ^c	3508 ^c
Dobbelt Decomposition	3952	2984	3584
Partiel Decomposition	4080	3677	

Der er saaledes ingen Tvivl om, at det salpetersure Kalis Neutralisationsvarme er bestemt rigtigt i Nr. 380, og at Tallet 2984^c ikke udtrykker Forskjellen mellem Neutralisationsvarmen for det svovlsure og salpetersure Salt. For at forklare den tilstedeværende Afvigelse maae vi lægge Mærke til, at Tallet bliver for lavt derved, at Varmeudviklingen ved Indvirkning af svovlsuurt Kali paa salpetersuurt Baryt falder for høit ud. Foruden den dobbelte Decomposition og Fældningen af den svovlsure Baryt maa der altsaa være endnu en Proces, der frembringer Varme. Det ligger nær at antage, at der i dette Tilfælde tilligemed den svovlsure Baryt fældes en Deel af det dannede Kalisalt, saaat den normale Varmeudvikling forøges med Kalisaltets latente Varme*). Et ganske lignende Forhold er allerede tidligere iagttaget ved Lithion; saaledes skriver *Diehl* (*Annalen der Chemie und Pharmacie* Bd. 121), at den ved Decomposition af det svovlsure Lithion dannede svovlsure Baryt saa haardnakket tilbageholder noget Lithion, at det ikke er muligt selv ved Anvendelsen af Saltsyre at befrie Bundfaldet for Lithion, og at Atomtallet for Lithion beregnet af den svovlsure Baryt bliver 6,57 istedetfor 7,03, som det er bestemt overeensstemmende af *Diehl* og *Troost*.

7. Som jeg allerede har meddeelt, har *Th. Andrews* nyligt bekendtgjort nogle Bestemmelser af Neutralisationsvarmen for Natron, Kali og Ammoniak (*Phil. mag.* V. 41. p. 38); at disse ikke stemme overeens med mine Bestemmelser, er efter det Udviklede indlysende; jeg skal nu angive Forskjellen mellem disse Talstørrelser og mine, ligesom ogsaa mellem *Favre & Silbermanns* og mine Bestemmelser.

*) En senere Undersøgelse har viist mig, at Kalimængden i Bundfaldet er saa betydelig, at man let kan eftervise det ved Flammereactionen, selv uden Anvendelse af Spectroskopet.

Syrer.	Baser.	Thomsen.	Andrews.	Favre & Silbermann.
1 Mol. Svovlsyre	Natron	31578 ^c	+ 1782 ^c	+ 242 ^c
	Kali	31288	+ 2114	+ 878
	Ammoniak	28152	+ 1268	+ 1228
2 Mol. Chlorbrintesyre	Natron	27488	+ 2000	+ 2768
	Kali	27504	+ 2376	+ 3808
	Ammoniak	24544	+ 1584	+ 2528
2 Mol. Salpetersyre . .	Natron	27364	+ 1596	+ 3202
	Kali	27544	+ 2056	+ 3476
	Ammoniak	24644	+ 722	+ 2708

Læseren kan nu selv dømme om, hvilke Talstørrelser der fortjene størst Tiltro, mine, der ere bestemte efter en exact Methode, der controllerer sig selv og ikke alene bestemmer selve Tallene, men ogsaa deres Differenser, eller Andrews's, der ikke nøiagtigt kjender Varmegraden for de Vædsker, han blander sammen, men stoler paa, at Vædskerne i forskjellige Beholdere have nøiagtigt samme Varmegrad, naar disse Beholdere have berørt hinanden i nogle Minuter. Iøvrigt maa jeg gjøre opmærksom paa, at Andrews's nye Forsøg og hans ældre, der væsenligt ere anstillede efter samme Methode, kun med en noget større Vandmængde, give Differenser, der variere fra -550° til $+1150^{\circ}$, hvilket allerede viser, at hans Methode ikke egner sig til at opnaae constante Resultater. Endvidere er det paafaldende, at Differenserne mellem hans og mine Forsøg ved alle tre Syrer ere størst for Kali, mindre for Natron og betydeligt mindre for Ammoniak; Aarsagen hertil kan ikke ligge i Methoden, men maa væsenligst søges i Vædskerne's Sammensætning. At Favre & Silbermanns Tal paa Grund af det anvendte Apparats Usikkerhed ikke ere til at lide paa, har jeg allerede tidligere viist; det er eiendommeligt for disse Experimentatorers Resultater, at de bestandigt faae en for høi absolut Værdi, d. e. vise for store Tal for de positive Størrelser og for smaa for de negative, et Forhold, der selvfølgelig maa have sin Aarsag i selve Methoden.

8. I mine tidligere Undersøgelser har jeg bestemt Neutralisationsvarmen for et meget stort Antal (omtrent 30) Natronsalte; at gennemføre en lignende Undersøgelse for de øvrige Basers Vedkommende vilde optage Tiden i en heel Menneskealder, og jeg har derfor maattet anstille *Undersøgelser over de andre Syrer* mere i enkelte Exempler. Af Natronsalte giver jeg nedenfor endnu nogle, hvis Neutralisationsvarme jeg ikke tidligere har bestemt, nemlig *Chlorsyrens*, *Æthersvovlsyrens* og *Chlorundersyrlingens* Salte; af de øvige opløselige Baser har jeg kun undersøgt *Baryt* med Hensyn til de nævnte Syrer og endvidere med Hensyn til *Phosphorundersyrling*, *Svovlundersyre* og *Eddikesyre*, og hertil

slutter sig endnu min Undersøgelse af Barytens og Ammoniakens Neutralisation med *Svovlbrinte*.

Barytsaltenes Neutralisationsvarme er bestemt ved Saltenes Decomposition med Svovlsyre; for Natronsaltene af Chlorsyre og Æthersvovlsyre er Neutralisationsvarmen bestemt ved Barytsaltenes Decomposition med svovlsuurt Natron og for det chlorundersyrlige Natron ved directe Neutralisation. Forøgenes Enkeltheder ere følgende:



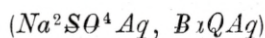
Nr.	Q	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
389	$P^2H^4O^4$ Phosphorundersyrting	} 18,0	{ 18,985 17,670	17,840 17,645	18,930 18,310	589 ^c	} $\frac{1}{10}$	5965 ^c
390	Cl^2O^6 Chlorsyre					604		
391	$2(C^2H^5 \cdot SO^4)$ Æthersvovlsyre	} 17,8	{ 18,012 17,885	17,520 17,563	18,100 18,090	388	} $\frac{1}{24}$	9356
392	S^2O^6 Svovlundersyre					590		
393	$2(C^2H^3O^2)$ Eddikesyre	} 18,6	{ 18,690 18,585	18,370 18,190	19,200 19,060	623	} $\frac{1}{16}$	9992
						626		

I Forsøgene Nr. 389—90 er $a = 360$, $b = 540$; i Nr. 391 er $a = 300$, $b = 600$; i Nr. 392—93 er $a = b = 450$ Gram; de øvrige Constanter ere de sædvanlige.

Ved Subtraction af de i disse Forsøg fundne Størrelser fra den svovlsure Baryts Neutralisationsvarme, der er 36896^c, finder man følgende Værdier for disse Syrers *Neutralisationsvarme med Hensyn til Baryt*:

Q	($BaAq, QAq$)
Phosphorundersyrting	30951 ^c
Chlorsyre	28056
Svovlundersyre	27760
Æthersvovlsyre	27560
Eddikesyre	26904

For chloosuurt og æthersvovlsuurt Natron er Neutralisationsvarmen bestemt ved dobbelt Decomposition af Barytsaltene med svovlsuurt Natron, med følgende Resultater:



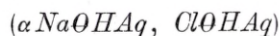
Nr.	Q	T	t _a	t _b	t _c	r	s	$\frac{r}{s}$
394	Cl ² O ⁶ Chloorsyre	} 18,9	19,090	18,712	19,125	249 ^c	$\frac{1}{20}$	4980 ^c
395	2 (C ² H ⁵ · SO ⁴) Æthersvovlsyre	} 17,9	{ 18,438 17,660	17,612 17,675	18,100 17,885	204 203	} $\frac{1}{24}$	4884

For Nr. 394 er $a = 360$ og $b = 540$; for Nr. 395 er $a = 300$ og $b = 600$; de øvrige Constanter ere de sædvanlige.

Ved Subtraction af de her fundne Størrelser fra Differensen mellem Neutralisationsvarmen for svovlsuor Baryt og for svovlsuurt Natron, der er $36896^c - 31378^c = 5518^c$, faaer man Differensen mellem disse Syrers Neutralisationsvarme for Baryt og for Natron, henholdsvis 538 og 634^c. Ved at subtrahere disse Størrelser fra Barytsaltenes Neutralisationsvarme finder man, at *Neutralisationsvarmen med Natron* er:

$$\begin{aligned} &\text{for Chloorsyre} \dots\dots\dots 27518^c \\ &- \text{Æthersvovlsyre} \dots\dots\dots 26926. \end{aligned}$$

Chlorundersyrtingens Neutralisation og Basicitet er bestemt ved følgende Forsøg:



Nr.	α	T	t _a	t _b	t _c	r	s	$\frac{r}{s}$
396	$\frac{1}{2}$	17,5	17,575	17,358	17,632	137 ^c	} $\frac{1}{36}$	4932 ^c
397	1	17,5	17,540	17,315	17,780	269		9684
398	2	17,5	17,420	17,300	17,720	269		9684

I disse Forsøg er $a = 300$ og $b = 400$ Gram; de øvrige Constanter ere de sædvanlige. Resultatet er altsaa, at *Chlorundersyrtingen er en eenbasisk Syre*, hvis Molecul er ClOH og hvis Neutralisationsvarme er

$$(NaOHAq, ClOHAq) = 9684^c$$

eller *betydeligt lavere end for de fleste andre Syrer*; kun Svovlbrintesyre, Cyanbrintesyre og Kiselsyre have en lavere Neutralisationsvarme.

9. Ved en *Sammenligning af Barytsaltene og Natronsaltene Neutralisationsvarme* kommer man til ret interessante Resultater. Da flere af de her nævnte Bestemmelser skrive sig fra mine tidligere meddeelte Undersøgelser, skal jeg til Orientering anføre Forsøgenes Numre, da disse ere fortløbende. I den følgende Tabel er Neutralisationsvarmen, ligesom før, beregnet for 2 Moleculer Natronhydrat og 1 Molecul (2 Æquivalenter) Barythydrat, der som bekjendt neutralisere samme Syremængde.

Forsøgenes Numre.	Syre.		2 Mol. Natronhydrat.	1 Mol. Barythydrat.	Differens.
1 og 357	Svovlsyre	H^2SO^4	31578 ^c	36896 ^c	5512 ^c
194 og 589	Phosphorundersyring	$2(H^3PO^2)$	30520	30951	611
394 og 590	Chlorsyre	$2(HClO^3)$	27518	28056	558
14 og 371	Chlorbrintesyre	$2(HCl)$	27488	27784	296
379 og 581	Salpetersyre	$2(HNO^3)$	27564	28264	900
95 og 592	Svovlundersyre	$H^2S^2O^6$	27072	27760	688
395 og 591	Æthersvovlsyre	$2(C^2H^6.SO^4)$	26926	27560	634
197 og 595	Eddikesyre	$2(C^2H^4O^2)$	26310	26904	594
258 og 245	Svovlbrintesyre	$2(H.SH)$	15476	15748	272

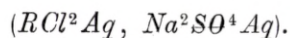
Ved de 8 af disse Syrer er *Forskjellen mellem Baryt- og Natronsaltene Neutralisationsvarme kun ringe, i Gjennemsnit 567^c eller omtrent 2 Procent af Neutralisationsvarmen større for de første end for de sidste.* Men ved Svovlsyren er Forskjellen 5512 eller omtrent 10 Gange saa stor; Aarsagen til denne Afvigelse er Bariumsulphatets Præcipitationsvarme, der adderes til Neutralisationsvarmen.

Præcipitationsvarmen, d. e. den Varmemængde, som udvikles, naar Forbindelsen udskilles af en vandig Opløsning, er altsaa *ved Bariumsulphat positiv.* Dersom dette Salt kunde opløses i Vand, vilde Opløsningen være ledsaget af en Varmeabsorption, saaledes som det ofte er Tilfældet ved Opløsning af Salte i Vand, t. Ex. af Kaliumsulphat, Kaliumnitrat o. s. v. Det ligger nu nær at antage, at Bariumsulphatets Præcipitationsvarme er liig Differensen mellem de 2 nævnte Tal eller omtrent 5000^c; men førend jeg udtaler mig for et bestemt Tal skal jeg endnu en Gang betragte dette Forhold i det følgende Afsnit (see Paragraph 16).

At *Strontianvandets Neutralisation* med Svovlsyre kun giver 30710^c, medens Barytvandets giver 36896^c, var mig strax paafaldende; thi i begge Tilfælde danner sig et uopløseligt Sulphat, idet Strontiumsulphatet paa en ringe Mængde nær, der er afhængig af den tilstedeværende Vandmængde, udfældes af Opløsningen. Aarsagen hertil kan aabenbart kun være den, at *Strontiumsulphatets Præcipitationsvarme maa være negativ* eller idetmindste

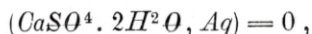
Nul. Et saadant Forhold er ikke saa ualmindeligt, skjøndt man er tilbøielig til at antage, at Saltenes Opløsning i Vand er ledsaget af en Varmeabsorption; men der gives mange Salte, som, selv naar de indeholde Maximum af Vand (Krystallisationsvand), alligevel opløse sig i Vand under Varmedvikling, hvilket jeg skal vise senere i Afsnittet om Præcipitationsvarmen; for alle disse Salte er altsaa Præcipitationsvarmen negativ.

For nærmere at undersøge dette Forhold *decomponerede jeg Chlorstrontium og salpetersuurt Strontian med svovlsuurt Natron*. I begge Tilfælde dannes Strontiumsulphatet som Bundfald ved dobbelt Decomposition; men medens der i de tilsvarende Forsøg med Barytsalte (Nr. 376 og 383) indtræder en betydelig Varmedvikling, henholdsvis 5240 og 4680°, *er den ganske analoge Decomposition af Strontiansaltene ledsaget af en Varmeabsorption*. Et ganske lignende Resultat viste Chlorcalcium ved Decomposition med svovlsuurt Natron, som det fremgaaer af nedenstaaende Forsøg, hvor Vædskernes Concentration var en saadan, at hvert Molecul af Saltene var opløst i 300 Moleculer Vand; i begge Forsøg er $a = b = 450$ Gram.



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
599	Sr	18,8	$\left\{ \begin{array}{l} 18,830 \\ 18,930 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,950 \\ 18,882 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,850 \\ 18,865 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} -25^c \\ -25 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 12 \end{array} \right\}$	-300°
400	Ca	18,6	$\left\{ \begin{array}{l} 18,923 \\ 18,920 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,530 \\ 18,380 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,675 \\ 18,590 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} -35 \\ -40 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 12 \end{array} \right\}$	-458

Medens der saaledes ved Chlorbariums Decomposition indtræder en Varmetoning af +5240°, er den ved den ganske analoge Decomposition for Chlorstrontium -300°. Forskjellen maa tilnærmelsesviis være liig med Forskjellen i begge Sulphaters Præcipitationsvarme og beløber sig til 5540°. *Fuldkomment afgjørende* er Forsøget med Chlorcalcium; thi her indtræder den svovlsure Kalks Bundfældning ikke strax. Ved Sammenblandingen af Opløsningerne af Chlorcalcium og svovlsuurt Natron indtræder den i Forsøget Nr. 400 bestemte Varmeabsorption; men Vædskan holder sig klar, og først efter 2 Minuters Forløb begynder *Udskilningen af svovlsuur Kalk, uden at det er muligt at iagttage nogen Forandring i Varmegraden*, skjøndt omtrent $\frac{3}{4}$ af hele Sulphatmængden udkrystalliserer. Da Kalken paa denne Maade fældes som vandholdende Salt, med 2 Moleculer Vand, er det dobbelt betegnende for Præcipitationsvarmens Natur, at der ikke indtræder nogen Temperaturstigning; thi det er da aabenbart, at ikke engang det vandholdende Calciumsulphats Præcipitationsvarme er positiv, eller udtrykt i Formel, at



idetmindste med saa stor Nøiagtighed, som Forsøget kan give.

Naar man saaledes tager Hensyn til Bariumsulphatets høie positive Præcipitationsvarme og Strontiumsulphatets sandsynligviis negative, har Undersøgelsen af disse i Vand opløselige Baser givet følgende Resultater.

1. *Med Undtagelse af Ammoniak have alle herhen hørende Baser, Lithion, Natron, Kali, (Rubidium- og Cæsiumilte), Thalliumilte, Baryt, Strontian og Kalk, tilnærmelsesviis samme Neutralisationsvarme med samme Syre, naar ikke særegne Tilfælde indtræde, saaledes som ved $BaSO^4$ og $TlCl$.*
2. *Neutralisationsvarmen kan derimod, naar Syren ikke er den samme, have meget forskjellig Størrelse.*
3. *Ammoniak viser gjennemgaaende en betydeligt lavere Neutralisationsvarme end de andre opløselige Baser og hører til en anden Gruppe af Baser. (See Afsnittet: Organiske Baser).*

Som jeg skal vise i næste Afsnit, slutter ogsaa Magnesia sig til den første Gruppe af Baser, saa at denne kommer til at omfatte samtlige Alkalier og alkaliske Jordarter.

B. Magnesia, Manganforilte, Nikkelilte, Kobaltilte, Jernforilte, Cadmiumilte, Zinkilte og Kobberilte.

10. Denne anden Række Baser omfatter samtlige Ifter af Magnesiærækken. De have som bekjendt fælles Egenskaber, ere alle uopløselige i Vand og danne med Svovlsyre flere Rækker isomorfe Salte og Dobbeltsalte. Alle Ifter fældes i deres Opløsninger af Kali og Natron, men denne Virkning kan forhindres ved Tilstedeværelsen af Ammoniaksalte.

Disse Basers Neutralisation er allerede tidligere undersøgt af Favre & Silbermann, ligesom ogsaa tildeels af Th. Andrews, og jeg har ligeledes for mange Aar siden meddelt en foreløbig Undersøgelse over disse Forhold. Men at min her foreliggende nye Undersøgelse over disse Baser ikke har været overflødig, vil forhaabenligt fremgaae af de betydelige Uoverensstemmelser mellem mine nærværende Bestemmelser og de af de ovennævnte Experimentatorer fundne Resultater.

Man kunde undersøge disse Basers Neutralisation paa forskjellige Maader. Man kunde forsøge at opløse de vandfrie Ifter i de paagjældende Syrer; men denne Methode er meget besværlig og giver Resultater, der kun kunne have ringe praktisk Betydning, da de ikke slutte sig til de sædvanlige chemiske Processer, hvor Indvirkningen i Reglen finder Sted paa Hydraterne. Man kunde endvidere opløse Hydraterne i Syren; men ogsaa denne

Fremgangsmaade forekom mig mindre nøiagtig, fordi Hydraterne ikke altid have samme chemiske Sammensætning og derfor vanskeligt vilde kunne afveies med tilstrækkelig Nøiagtighed. Derimod har jeg foretrukket at decomponere de forskjellige Salte af disse Baser med en opløselig Base.

Men det er endvidere af Vigtighed at træffe et rigtigt Valg af de paagjældende Salte og den Base, som man vil anvende til at decomponere dem; thi Saltene maae saavidt muligt have en constant Sammensætning, hverken indeholde Overskud af Syre eller af Base; endvidere maa Saltets Decomposition med den Base, man vælger, foregaae fuldstændigt, saa at der t. Ex. ikke fældes et basisk Salt. Af alle de Salte, som disse Baser danne, ere nu de svovlsure de, som lettest lade sig fremstille i reen Tilstand, og jeg bestemte mig derfor til i den foreliggende Undersøgelse at anvende svovlsure Salte. Til Decompositionen kunde man nu vælge et Alkali (Kali eller Natron) eller Baryt; men ved Decompositionen af disse Basers svovlsure Salte i fortyndet Opløsning med Kali danner sig undertiden et basisk Salt, Noget, som viser sig meget tydeligt ved Kobber- og Kobaltsaltet; og paa den anden Side kunde jeg befrygte, at der kunde fældes noget Kalisalt, som kunde forvanske Resultatet.

Meest passende til Decomposition af disse Basers svovlsure Salte synes Barythydratet at være; thi Baryten danner selv med Saltets Svovlsyre en uopløselig Forbindelse og fældes saaledes samtidigt med Saltets Base, saa at Vædsken efter Decompositionen kun bestaaer af Vand. Bariumsulphatet, der fældes samtidigt med Basen, forhindrer en Sammenhobning af dennes Moleculer, saa at Bundfaldet bliver en meget fin Blanding af begge Stoffer og ikke faaer det klumpede Udseende, som det med Kali eller Natron Bundfældte ofte har. Ogsaa syntes mig den Omstændighed, at Decompositionen gaaer hurtigt for sig, og at Alt udfældes af Opløsningen, at være af Betydning for Nøiagtigheden.

Men for at prøve den af tidligere Experimentatorer fulgte Vei har jeg samtidigt for alle Baserne i denne Række gennemført Decompositionen med Kali, saa at jeg har to Rækker af parallelle Resultater, af hvilke den ene er vundet ved Decomposition med Baryt, den anden med Kali. En Sammenligning af de vundne Resultater vil dømme imellem disse to Metoder.

11. Opløsningernes Concentration var i alle Forsøgene den af mig almindeligt anvendte, idet saavel det svovlsure Salt som Barythydratet for hvert Molecul indeholdt 400 Moleculer Vand, og Kaliopløsningen havde samme Concentration, d.e. 200 Moleculer Vand for 1 Molecul Kalihydrat, fordi dette kun er Æquivalent for et halvt Molecul Baryt. — Vandmængden var i alle Forsøg for hver af de to Vædsker 450 Gram, saa at den fundne Decompositionsvarme svarer til $\frac{1}{8}$ Molecul. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

(RSO⁴Ag, BaOAg).

Nr.	R	T	t _a	t _b	t _c	r	s	$\frac{r}{s}$
401	Mg	16,8	$\left\{ \begin{array}{l} 17,515 \\ 16,450 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,740 \\ 16,530 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,505 \\ 16,885 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 359^c \\ 371 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	5840 ^c
402	Mn	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 17,675 \\ 17,650 \\ 17,928 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,085 \\ 17,910 \\ 17,875 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,570 \\ 18,470 \\ 18,355 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 658 \\ 658 \\ 656 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	10504
403	Ni	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 17,715 \\ 17,725 \\ 17,645 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,945 \\ 17,725 \\ 18,300 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,547 \\ 18,450 \\ 18,685 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 665 \\ 672 \\ 658 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	10628
404	Co	18,2	$\left\{ \begin{array}{l} 17,520 \\ 18,780 \\ 17,717 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,740 \\ 17,925 \\ 18,035 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,460 \\ 19,180 \\ 18,700 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 766 \\ 767 \\ 760 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	12224
405	Fe	18,5	$\left\{ \begin{array}{l} 18,028 \\ 18,475 \\ 18,200 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,000 \\ 18,255 \\ 18,110 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,840 \\ 19,165 \\ 18,963 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 765 \\ 741 \\ 747 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	12005
406	Cd	18,2	$\left\{ \begin{array}{l} 18,050 \\ 17,855 \\ 18,040 \\ 18,010 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,655 \\ 17,530 \\ 17,680 \\ 18,027 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,240 \\ 18,555 \\ 18,756 \\ 18,913 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 817 \\ 799 \\ 828 \\ 825 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	13076
407	Zn	17,3	$\left\{ \begin{array}{l} 16,335 \\ 16,500 \\ 17,120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 16,935 \\ 16,780 \\ 17,045 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,545 \\ 17,555 \\ 17,990 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 837 \\ 843 \\ 838 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	13429
408	Cu	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 17,680 \\ 17,840 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,885 \\ 17,725 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,040 \\ 19,035 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1155 \\ 1152 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	18456

I disse Forsøg er $a = b = 450$ Gram og de øvrige Constante de sædvanlige.

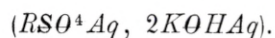
Subtraherer man nu de fundne Størrelser fra den svovlsure Baryts Neutralisationsvarme, der er 36896^c, finder man følgende Værdier for de svovlsure Saltes Neutralisationsvarme:

Magnesia	31056 ^c
Manganforilte	26592
Nikkelforilte	26268
Kobaltforilte	24672
Jernforilte	24892

Cadmiumilte	23824 ^c
Zinkilte	23468
Kobberilte	18440

Disse Talstørrelser vise strax det interessante Phænomen, at Magnesiaens Neutralisationsvarme nøie slutter sig til Neutralisationsvarmen for Alkalierne og de alkaliske Jordarter, og at de øvrige Baser ordne sig i Grupper, 2 og 2: Mangan- og Nikkelilte, Kobalt- og Jernilte, Cadmium- og Zinkilte, en Gruppering, der falder sammen med den chemiske Charakter.

12. Bestemmelsen af disse Basers Neutralisationsvarme ved Kalihydrat har givet følgende Resultater:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
409	Mg	17,8	$\left\{ \begin{array}{l} 18,165 \\ 18,045 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,505 \\ 18,040 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,820 \\ 18,015 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} +1^c \\ -12 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	-88 ^c
410	Mn	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 18,238 \\ 18,090 \\ 17,620 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,035 \\ 18,090 \\ 17,835 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,460 \\ 18,415 \\ 18,050 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 308 \\ 308 \\ 305 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	+4912
411	Ni	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 18,228 \\ 18,100 \\ 17,678 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,560 \\ 17,745 \\ 17,850 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,238 \\ 18,282 \\ 18,112 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 327 \\ 341 \\ 332 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	5332
412	Co	18,2	$\left\{ \begin{array}{l} 17,960 \\ 17,550 \\ 18,155 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,968 \\ 17,800 \\ 17,840 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,355 \\ 18,070 \\ 18,385 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 368 \\ 370 \\ 366 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	5888
415	Fe	17,8	$\left\{ \begin{array}{l} 17,575 \\ 17,448 \\ 17,383 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,738 \\ 17,685 \\ 16,835 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,080 \\ 17,995 \\ 17,523 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 396 \\ 401 \\ 392 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	6340
414	Ca	18,2	$\left\{ \begin{array}{l} 17,522 \\ 17,882 \\ 17,460 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,430 \\ 18,312 \\ 17,600 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,455 \\ 18,572 \\ 18,000 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 444 \\ 442 \\ 439 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	7066
415	Zn	18,2	$\left\{ \begin{array}{l} 17,913 \\ 18,403 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,765 \\ 18,038 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,372 \\ 18,748 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 498 \\ 494 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	7956
416	Cu	18,2	$\left\{ \begin{array}{l} 18,345 \\ 17,732 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,882 \\ 17,570 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,945 \\ 18,490 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 771 \\ 776 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	12376

Vandmængden og Constanterne ere de samme som ovenfor. Subtraherer man nu disse Tal fra Neutralisationsvarmen for det svovlsure Kali, 31288^c, findes for *de svovlsure Saltes Neutralisationsvarme* følgende Talstørrelser:

Magnesia	31376 ^c
Manganforilte	26376
Nikkelforilte	25956
Kobaltforilte	25400
Jernforilte	24948
Cadmiumilte	24222
Zinkilte	23352
Kobberilte	18912

13. Som jeg allerede ovenfor har gjort opmærksom paa, kan man ikke uden videre Kritik anvende de Resultater, som findes ved Fældning med Kali; thi i to Tilfælde, nemlig ved Kobalt- og Kobbersaltet fældes et basisk Salt, saa at Decompositionen ikke er fuldstændig, og Vædsken holder sig temmelig stærkt alkalisk. Da nu den væsentligste Kilde til Varme i nærværende Tilfælde er Kaliets Forbindelse med Svovlsyren, maa der ved Dannelsen af basisk Salt opstaae en lavere Varmeudvikling, saa at Subtractionen fra det svovlsure Kalis constante Neutralisationsvarme maa give de paagjældende Basers Neutralisationsvarme for høi. Noget Lignende synes at være Tilfældet med Cadmiumsaltet, som det fremgaaer af følgende Sammenstilling.

Basen.	Fældningsmidlet.		Differens.
	Baryt.	Kali.	
Magnesia	31056 ^c	31376 ^c	+ 320
Manganforilte	26592	26376	- 216
Nikkelforilte	26268	25956	- 312
Kobaltforilte	24672	25400	+ 728
Jernforilte	24892	24948	+ 56
Cadmiumilte	25824	24222	+ 396
Zinkilte	23468	23352	- 116
Kobberilte	18440	18912	+ 472

Differensen er saaledes for Kobaltilte 3 Procent, for Cadmiumilte 1,7 og for Kobberilte 2,6 Procent af Neutralisationsvarmen, og alle tre Differenser ere positive. De øvrige Differenser variere fra 0,2 til 1,2 Procent og ere dels positive, dels negative.

Som det endelige Resultat vil jeg ifølge det ovenfor Udviklede vælge Middeltallet mellem de to Forsøgsrækker med Undtagelse af Størrelserne for Kobalt, Cadmium og Kobber, hvis Neutralisationsvarme jeg alene afleder af Forsøgene med Baryt.

Som bekjendt har der allerede for mange Aar siden i Favre & Silbermanns Arbejder været givet en Bestemmelse af disse Basers Neutralisationsvarme. Den anvendte Fremgangsmaade var Fældningen med Kali, og Tallene skulde saaledes directe kunne sammenlignes med den ene af mine Forsøgsrækker; da mine to Rækker af Bestemmelser kun afvige forholdsviis lidt indbyrdes, skal jeg sammenstille de af mig som det endelige Resultat opstillede Tal med de af Favre & Silbermann fundne, idet jeg angiver Differensen mellem mine Tal og de sidstnævnte.

($\bar{R} \bar{H}^2$, $H^2 S O^4 A q$).

R	Thomsen.	Favre & Silbermann (Differens).
Mg	31216	— 2536
Mn	26484	— 2534
Ni	26112	— 2248
Co	24672	— 1112
Fe	24920	— 5176
Cd	23824	— 5544
Zn	23410	— 2500
Cu	18440	— 3000

Favre & Silbermanns Størrelser afvige altsaa fra mine mellem $4\frac{1}{2}$ og 16 Procent af Neutralisationsvarmen, lignende Differenser, som jeg allerede tidligere har paaviist for Alkaliernes Neutralisationsvarme. Men nu indtræffer det meget betegnende Forhold, at medens den af disse Experimentatorer for de i Vand opløselige Baser Natron, Kali og Ammoniak fundne Neutralisationsvarme med Hensyn til Svovlsyre er faldet *altfor høit* ud (indtil 14 Procent, see ovenfor i Paragraph 7) saa er tvertimod Neutralisationsvarmen for de i Vand uopløselige Baser af Magnesiærækken af de samme Experimentatorer bestemt omtrent ligesaa meget *for lavt*. Men disse Phænomenen, der tilsyneladende stride imod hinanden, staae i nøie indbyrdes Forbindelse og stadfæste den af mig ovenfor, som ogsaa tidligere (Berl. chem. Ges., II, 701) udtalte Mening, at *Qviksølvcalorimetret har angivet alle directe bestemte Størrelser med en for høi absolut Værdi (de negative Størrelser altsaa numerisk for lave)*. For de opløselige Baser er Neutralisationsvarmen nemlig bestemt directe, og den er derfor blevet *for høi*; men for de uopløselige Baser er den bestemt indirecte, og Varmeudviklingen ved de svovlsure Saltes Decomposition med Kali, der er det directe Resultat af Under søgelsen, er ligeledes faldet for høit ud; da nu disse Basers Neutralisationsvarme findes

ved Subtraction af de sidstnævnte, for høit bestemte, Størrelser fra Kaliets Neutralisationsvarme, saa maa disse Tal blive for smaa, fordi netop det svovlsure Kalis (og Natrons) Neutralisationsvarme ikke differerer saa meget som de øvrige af de nævnte Experimentatorer bestemte Størrelser (see ovenfor Paragraph 7). Afgjørende for Unøjagtigheden af Qviksølv-calorimetrets Bestemmelser er min Undersøgelse af det svovlsure Magnesias Decomposition med Kali; dersom nemlig Neutralisationsvarmen for de svovlsure Salte af Kali og Magnesia var nøiagtigt bestemt af Favre & Silbermann, maatte der ved den svovlsure Magnesias Decomposition med Kalihydrat indtræde en Varmeudvikling af 3286° , medens jeg har fundet -88° ; medens jeg har fundet en Temperaturforandring af kun $0,006$ Grad, skulde der efter deres Talstørrelser indtræde en Forandring af $0,228$ Grad. Jeg er overbeviist om, at Qviksølv-calorimetret har besværet Videnskaben med mange høist unøjagtige Talstørrelser.

Med de ældre Forsøg af Th. Andrews kunne mine mine Talstørrelser ikke sammenlignes, da han har anstillet sine Forsøg med vandfrie Baser.

14. *Neutralisationsvarmen for Magnesia er saaledes ligesaa stor som for Alkalierne og de alkaliske Jordarter*, medens den betydeligt overgaaer Neutralisationsvarmen for de øvrige Baser, endogsaa Ammoniak. Dette er et nyt Beviis for, at *Magnesia henhører til de alkaliske Jordarter*. Rigtignok er dette Ilte uopløseligt i Vand; men man vil erindre, at de alkaliske Jordarters Opløselighed stiger med Atomtallet; den er mindst for Kalk, størst for Baryt; men nu er $Mg = 24$, $Ca = 40$, $Sv = 88$ og $Ba = 136$, og Magnesiahydratets Uopløselighed bliver saaledes en Regelmæssighed istedetfor en Anomali. Endvidere danner Magnesiaen et i Vand opløseligt Sulphhydrat, $Mg \cdot S^2H^2$, der, som jeg har omtalt (Berl. chem. Ges., II, 192), let kan fremstilles reent ved dobbelt Decomposition af Bariumsulphhydrat med svovlsuurt Kali; ogsaa heri slutter Magnium sig til Calcium. Jeg skal i Slutningen af denne Afhandling komme tilbage til Neutralisationsvarmen for de andre Baser af denne Gruppe.

15. For at bestemme *Varmeudviklingen ved disse Basers Neutralisation med Chlorbrintesyre* har jeg decomponeret de svovlsure Salte med Chlorbarium. Concentrationen og den anvendte Mængde af Vædskerne var den samme som i de øvrige Forsøg. Enkelthederne vare følgende:

(Ba Cl² Aq, RS O⁴ Aq).

Nr.	R	T	t _a	t _b	t _c	r	s	$\frac{r}{s}$
417	Mg	18,1	{ 18,178 18,255	{ 17,920 17,878	{ 18,420 18,450	351 ^c 349	} $\frac{1}{16}$	5600 ^c
418	Mn	19,2	{ 18,938 18,945	{ 18,800 18,655	{ 19,240 19,170	350 350	} $\frac{1}{16}$	5600
419	Co	18,2	{ 17,820 17,945	{ 18,455 18,200	{ 18,520 18,450	357 354	} $\frac{1}{16}$	5688
420	Cd	19,2	{ 18,835 18,838	{ 19,028 18,887	{ 19,310 19,240	356 355	} $\frac{1}{16}$	5685
421	Zn	18,0	{ 18,218 18,227	{ 18,175 17,985	{ 18,565 18,465	348 340	} $\frac{1}{16}$	5504
422	Cu	18,0	{ 18,200 18,135	{ 18,314 18,200	{ 18,630 18,540	351 351	} $\frac{1}{16}$	5616

I disse Forsøg er $a = b = 450$ Gram og Constanterne de sædvanlige.

Ved Subtraction af de her fundne Tal fra 9112^c, der er Differensen mellem Neutralisationsvarmen for den svovlsure Baryt og for Chlorbarium, faaer man Differensen mellem Neutralisationsvarmen for disse Basers svovlsure og chlorbrintesure Salte. Allerede for længere Tid siden har jeg *bestemt denne Differens efter den partielle Decompositions Methode* (see Bd. 8, p. 127), og jeg skal nu sammenligne begge Rækker af Resultater med hinanden.

(R H², H²SO⁴ Aq) — (R H², 2HCl Aq).

R	Partiel Decomposition.	Dobbelt Decomposition.	Differens.
Mg	3522 ^c	3512 ^c	— 10
Mn	3584	3512	— 72
Ni	3514	"	"
Co	3588	3424	— 164
Fe	3588	"	"
Cd	"	3429	"
Zn	3588	3608	+ 20
Cu	3544	3496	— 48

Overensstemmelsen mellem disse to efter ganske forskellige Metoder bestemte Rækker af Størrelser er meget tilfredsstillende, idet den største Afvigelse, ved Kobalt, kun beløber sig til 6—7 Promille af det svovlsure Kobaltites Neutralisationsvarme, der er 24672°.

Da nu Middeltallet af den første Række er 3561°, af den anden 3497°, kan man med Rette betragte *Middeltallet af disse to Størrelser, eller 3529, som den constante Differens mellem Neutralisationsvarmen for de svovlsure og chlorbrintesure Salte af Baserne af Magnesarækken; thi den største Afvigelse herfra, der findes i de to Rækker af Størrelser, udgjør kun 4 Promille*; for flere Metaller af denne Gruppe ere selve Atomtallene næppe bestemte med en saa stor Nøjagtighed.

Jeg skal nu sammenstille de af mig paa ovenstaaende Maade fundne Værdier for disse Basers Neutralisationsvarme med Chlorbrintesyre og samtidigt angive, hvormegret Favre & Silbermanns Bestemmelser afvige fra mine:

($\dot{R} \dot{H}^2, 2HClAg$).

<i>R</i>	Thomsen.	Favre & Silbermann (Differens).
<i>Mg</i>	27687°	— 1247°
<i>Mn</i>	22955	— 485
<i>Ni</i>	22583	— 1758
<i>Co</i>	21143	— 395
<i>Fe</i>	21591	— 1735
<i>Cd</i>	20295	— 4077
<i>Zn</i>	19881	— 3267
<i>Cu</i>	14911	— 2079

Afvielserne ere saaledes meget betydelige, for Cadmium endogsaa 20 Procent. Ligesom ved de svovlsure Salte ere ogsaa her Favre & Silbermanns Bestemmelser for lave.

16. Som jeg ovenfor har udviklet, slutter Magnesia sig til de alkaliske Jordarter, og det var derfor rimeligt at antage, at der ogsaa ved disse findes samme Differens mellem de svovlsure og saltsure Saltes Neutralisationsvarme som ved Magnesia. At udlede denne Differens directe af Neutralisationsforsøgene med Strontian- og Kalkvand er ikke hensigtsmæssigt; thi paa Grund af disse Vædskers ringe Concentration, der kun tilsteder at anvende henholdsvis $\frac{1}{80}$ og $\frac{1}{100}$ Molecul til hvert Forsøg, kan der let komme en Feil af 1—2 Procent i disse Bestemmelser; de nævnte Differenser udgjøre 3080 og 3240°, medens det ovenfor fundne Middeltal er 3529; men nu er 1 Procent af Neutralisationsvarmen i disse Tilfælde allerede 300°. Det synes mig derfor langt naturligere at antage, at den Differens, der er fundet

for Magnesiærækken og meget godt stemmer for Magnesia selv, ogsaa gjælder for de alkaliske Jordarter. Under denne Forudsætning kunne vi beregne Neutralisationsvarmen for den svovlsure Baryt uden Bundfældning af Tallet for Chlorbarium, hvis Bestemmelse er udført med den normale Nøiagtighed; man finder da

$$27784^{\circ} + 3529^{\circ} = 31313^{\circ}.$$

Denne Størrelse stemmer nu fuldkomment overeens med Neutralisationsvarmen for Alkalier og alkaliske Jordarter. Den svovlsure Baryts Præcipitationsvarme bliver saaledes Neutralisationsvarmen med Bundfældning minus Neutralisationsvarmen uden Bundfældning, eller

$$36896^{\circ} - 31313^{\circ} = 5583^{\circ}.$$

I Paragraph 9 har jeg viist, at Forskjellen mellem Præcipitationsvarmen for Barium- og Strontiumsulphatet maa være omtrent 5540° , hvoraf da følger, at den for Strontiumsulphat er liig Nul, ligesom for det vandholdende Kalksulphat. Derimod maatte Kalksulphatets Udskilning som vandfrit Salt være ledsaget af en Varmeabsorption, da der ved dette Salts Forening med Vand udvikles Varme, og ligeledes opløser det vandfrie Magniumsulphat sig med en betydelig Varmeudvikling. Over de to sidste Processer foreligger der nogle ældre Forsøg af Hess og Graham, og vi kunne saaledes nu angive Varmetoningerne for alle 4 vandfrie Sulphater af de alkaliske Jordarter:

$$\left. \begin{aligned} (BaSO_4, Aq) &= - 5583^{\circ} \\ (SrSO_4, Aq) &= 0 \end{aligned} \right\} \text{(Thomsen).}$$

$$(CaSO_4, Aq) = + 2960 \quad \text{(Hess).}$$

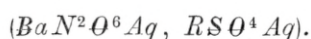
$$(MgSO_4, Aq) = + 17320 \quad \text{(Graham).}$$

Disse Tal ere i flere Henseender interessante; for det Første vise de, at Affiniteten til Vand stiger med aftagende Moleculetal, den er negativ for Bariumsulphat, Nul for Strontiumsulphat, positiv for de to øvrige, saa at Bariumsulphatet vilde opløses i Vand under Varmeabsorption, hvis det var opløseligt, Calcium- og Magniumsulphatet (vandfrie) derimod under Varmeudvikling. Endvidere stiger disse Saltes Opløselighed med Affiniteten til Vand, der ved Calcium- og Magniumsulphat bliver saa stor, at Saltene udkrystallisere med Krystalvand. Endeligt er Differensen mellem Tallene for Barium- og Calciumsulphat, 8543° , meget nær ved Halvdelen af den for Magniumsulphat fundne Størrelse $2 \times 8610^{\circ}$, Noget, der dog maaskee kun maa betragtes som et Tilfælde.

Præcipitationsvarmen for Alkaliernes Sulphater viser et Phænomen, der er ganske analogt med det ovenfor omtalte; men Undersøgelserne herover høre hjemme i et senere Afsnit af mine Arbejder, og jeg har kun betragtet de paagjældende Salte for at bringe deres Forhold i Overeensstemmelse med det Øvrige.

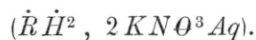
17. De salpetersure Saltes Neutralisationsvarme har jeg kun bestemt for Magnium, Cadmium og Kobber; da disse tre Salte have viist en saa stor Overeensstemmelse

med de tilsvarende Chlorforbindelser, er der al Grund til at antage, at de for disse fundne Forhold ogsaa gjælde for de salpetersure Salte. Bestemmelsen udførtes med de paagjældende svovlsure Salte paa samme Maade, som jeg flere Gange ovenfor har omtalt. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:



Nr.	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>t_a</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	$\frac{r}{s}$
423	<i>Mg</i>	18,5	{ 18,520 18,080	{ 18,628 18,465	{ 18,900 18,602	{ 507 ^c 510	{ 1 16	4936 ^c
424	<i>Cd</i>	18,5	{ 18,340 18,620	{ 18,448 18,367	{ 18,735 18,830	{ 522 519	{ 1 16	5128
425	<i>Cu</i>	18,4	{ 18,638 18,622	{ 18,305 18,218	{ 18,805 18,755	{ 518 517	{ 1 16	5080

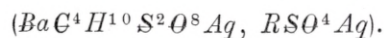
Constanterne ere de sædvanlige. Subtraheres de her fundne Størrelser fra Differensen mellem den svovlsure og salpetersure Baryts Neutralisationsvarme (Nr. 357—381) 36896^c — 28264^c = 8632^c, fremkommer Differensen mellem Neutralisationsvarmen for disse Basers svovlsure og salpetersure Salte, henholdsvis 3696, 3504 og 3552^c. Middeltallet af disse 3 Bestemmelser er 3581^c; den største Afvigelse fra Middeltallet viser sig ved Magnesia, hvor den udgjør 4 Promille af Neutralisationsvarmen. Vi kunne derfor uden kjendelig Feil sætte Neutralisationsvarmen for de salpetersure Salte 3581^c lavere end for de svovlsure Salte, og vi faae da for de salpetersure Saltes Neutralisationsvarme følgende Størrelser, hvorved jeg endnu har angivet den Afvigelse fra mine Resultater, som Favre & Silbermanns Forsøg vise.



<i>R</i>	Thomsen.	Favre & Silbermann (Differens).
<i>Mg</i>	27635 ^c	— 1955 ^c
<i>Mn</i>	22905	— 1203
<i>Ni</i>	22531	— 1631
<i>Co</i>	21091	— 1179
<i>Fe</i>	21339	— 2033
<i>Cd</i>	20243	— 4017
<i>Zn</i>	19829	— 3185
<i>Cu</i>	14859	— 2059

Favre & Silbermanns Resultater vise ligeledes her de store negative Differenser. Jeg har rigtignok kun bestemt Neutralisationsvarmen for 3 af disse 8 Salte, men da Undersøgelsen over Neutralisationen med Chlorbrintesyre har viist en constant Differens mellem Neutralisationsvarmen for Chlorforbindelserne og de svovlsure Salte, en Differens der næsten er lige stor med den ovenfor fundne, og da det samme Resultat ogsaa har viist sig ved andre Syrer, saasom Æthersvovlsyre og Eddikesyre, kan man med fuld Ret drage den Slutning, at *Saltene af Magnesiabaserne danne isodynamer Rækker*, for hvilke denne constante Differens er en nødvendig Conseqvens (see Selskabets Skrift., Bd. 3, p. 125).

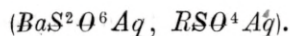
18. Ogsaa for Æthersvovlsyre har jeg gjort et Par Bestemmelser med disse Baser og dertil valgt Kobalt- og Kobbersaltene, som jeg har decomponeret med æthersvovlsuur Baryt. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
426	Co	17,9	17,565	17,875	18,030	241 ^c	$\frac{1}{24}$	5784 ^c
427	Cu	17,9	17,920	17,600	17,960	259	$\frac{1}{24}$	5756

I disse Forsøg er $a = 300$ og $b = 600$ Gram, de øvrige Constanter ere alle de sædvanlige. Men nu er efter Forsøget Nr. 391 Differensen mellem Neutralisationsvarmen for svovlsuur og æthersvovlsuur Baryt liig 9336^c; subtraherer man herfra de ved Forsøgene fundne Størrelser, faaer man Differensen mellem Neutralisationsvarmen for det svovlsure og æthersvovlsure Salt af den paagjældende Base, nemlig for Kobalt 3552^c og for Kobber 3600^c; Middeltallet af disse to Bestemmelser er 3576 og fuldkomment overensstemmende med de analoge Differenser for Salpetersyre og Chlorbrintesyre, 3581 og 3529^c. Heraf følger altsaa, at *Chlorbrintesyre, Salpetersyre og Æthersvovlsyre med samme Base af Magnesiærækken give samme Varmemængde*, ialfald med den Nøiagtighed, som Forsøgene tilstede.

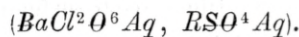
19. Med Svovlundersyre har jeg ligeledes anstillet 2 Forsøg og hertil anvendt Magnium- og Cadmiumsaltet. Forsøgene, hvis Constanter ere de sædvanlige, gavede følgende Resultater.



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
428	Mg	19,2	19,312	18,700	19,365	341 ^c	$\frac{1}{16}$	5456 ^c
429	Cd	19,0	18,612	18,785	19,070	350	$\frac{1}{16}$	5600

Da nu efter Forsøget Nr. 392 Differensen mellem Neutralisationsvarmen for svovlsuur og svovlundersuur Baryt udgjør 9136^c, faaer man, ved fra denne Størrelse at subtrahere de i ovenstaaende Forsøg fundne Tal, Differensen mellem Neutralisationsvarmen for de svovlsure og svovlundersure Salte af de to Baser, nemlig henholdsvis 3680 og 3456^c; Middeltallet heraf er 3568^c, medens den tilsvarende Differens for de chlorbrintesure, salpetersure og svovlundersure Salte udgjorde 3529, 3581 og 3576^c, og det er saaledes indlysende, at alle fire Syrer, Chlorbrintesyre, Salpetersyre, Svovlundersyre og Æthersvovlsyre, ved Neutralisation med samme Base af Magnesiærækken give samme Varmemængde.

20. Med Chlorsyre har jeg kun gjort een Bestemmelse, nemlig for Kobbersaltet; Forsøgets Enkeltheder ere følgende:



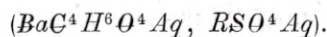
Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
450	Cu	18,9	$\left\{ \begin{array}{l} 18,955 \\ 18,752 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,650 \\ 18,500 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,090 \\ 19,095 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 300^c \\ 295 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 \\ 20 \end{array} \right.$	5950 ^c

I disse Forsøg er $a = 360$, $b = 540$ Gram, de øvrige Constanter de sædvanlige. Efter Forsøget Nr. 390 er Differensen mellem Neutralisationsvarmen for svovlsuur og chlorsuur Baryt 8840^c, og Differensen mellem Neutralisationsvarmen for de tilsvarende Kobbersalte er saaledes $8840 - 5950^c = 2890^c$; Differensen er mindre, end jeg har fundet den for de nys omtalte Syrer, eller med andre Ord, Neutralisationsvarmen er større for det chlorsure Kobberilte end for Kobberiltets Salte med de ovenfor omtalte Syrer; man har nemlig

$$(Cu\dot{H}^2, H^2 Cl^2\theta^6 Aq) = 18440 - 2890 = 15550^c.$$

21. De eddikesure Saltes Neutralisationsvarme har jeg undersøgt noget mere omstændeligt, men af Magnesiærækken kun behandlet to Salte, Zink- og Kobbersaltet; til samme Tid har jeg ogsaa bestemt Kobbersaltets Neutralisationsvarme ved Decomposition

med Barytvand for at have en Control for Bestemmelserne; endvidere har jeg ogsaa af samme Grund fældet svovlsuurt Natron og Kali med eddikesuur Baryt, hvorved jeg har opnaaet en Control for den af mig for flere Aar siden bestemte Neutralisationsvarme for Natronsaltet og tillige en Continuitet med de ovenfor omtalte Forsøg. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:



Nr.	<i>R</i>	<i>T</i>	<i>t_a</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	$\frac{r}{s}$
431	<i>Na</i> ²	18,2	18,002	18,145	18,320	210 ^e	$\frac{1}{24}$	5040 ^e
432	<i>K</i> ²	18,2	18,240	18,028	18,325	214	$\frac{1}{24}$	5156
433	<i>Zn</i>	18,2	18,037	17,955	18,185	192	$\frac{1}{24}$	4608
434	<i>Cu</i>	18,2	18,175	17,800	18,115	182	$\frac{1}{24}$	4368

I disse Forsøg er *a* = 300 og *b* = 600 Gram; de øvrige Constanter ere de sædvanlige. Da nu efter Forsøget Nr. 393 Differensen mellem Neutralisationsvarmen for svovlsuur og eddikesuur Baryt er 9992^e, bliver den tilsvarende Differens for de paagjældende Baser 4952, 4856, 5384 og 5624^e; og subtraherer man disse Tal fra de svovlsure Saltes Neutralisationsvarme, som jeg har angivet ovenfor, finder man følgende *Neutralisationsvarme for de eddikesure Salte*:

Natron	26426 ^e
Kali	26432
Zinkilte	18026
Kobberilte	12816

Af disse Tal kan jeg nu kontrollere de to; for det Første har jeg nemlig allerede tidligere directe bestemt det eddikesure Natrons Neutralisationsvarme i Forsøg Nr. 73—75 og her fundet Tallet 26310 eller paa 4 Promille nær samme Tal, som jeg her har fundet ved dobbelt Decomposition. For det Andet har jeg i nedenstaaende Forsøg bestemt Kobbersaltets Neutralisationsvarme ved Decomposition med Baryt.

($CuCl^4 H^6 O^4 Aq$, $Ba Aq$).

Nr.	$a = b$	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
435	450 ^{gr.}	19,5	$\left\{ \begin{array}{l} 18,700 \\ 18,685 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,060 \\ 19,037 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,833 \\ 19,820 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 877^c \\ 882 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \frac{1}{16}$	14072 ^c

Men da den eddikesure Baryts Neutralisationsvarme efter Nr. 197 og 393 er 26904^c, bliver det eddikesure Kobberiltes Neutralisationsvarme altsaa 26904^c — 14072^c = 12832^c eller nøiagtigt samme Tal som ovenfor.

Jeg skal nu sammenligne de fundne Talstørrelser med Favre & Silbermanns Resultater.

($R Aq$, $2Cl^2 H^4 O^2 Aq$).

R	Thomsen.	Favre & Silbermann.	Differens.
$Na^2 O$	$\left\{ \begin{array}{l} 26426^c \\ 26510 \end{array} \right.$	27200 ^c	+ 832 ^c
$K^2 O$	26452	27946	+ 1514
$Zn O$	18026	15440	— 2586
$Cu O$	$\left\{ \begin{array}{l} 12816 \\ 12852 \end{array} \right.$	10528	— 2296

Her have vi altsaa ganske det samme Phænomen, som jeg allerede flere Gange i Anledning af de svovlsure, chlorbrintesure og salpetersure Salte har gjort opmærksom paa, nemlig at de af Favre & Silbermann fundne Værdier for Neutralisationsvarmen ere bestemte for høit for de opløselige Baser og for lavt for de uopløselige, og at Feilen kan beløbe sig til 20 Procent.

For Magnesiærækken kunne vi ifølge det ovenfor Udviklede antage de eddikesure Saltes Neutralisationsvarme at være 5504^c lavere end for de tilsvarende svovlsure Salte.

22. Af den foreliggende Undersøgelse over Baserne af Magnesiærækken fremgaaer nu, at disse Basers Neutralisationsphænomener ere af en meget simpel Natur; de forskjellige Baser give rigtignok ved Neutralisation med samme Syre en forskjellig Varmeudvikling, men de Differenser, som Varmeudviklingen ved Neutralisation med forskjellige Syrer viser, ere, forsaavidt Saltene ere opløselige i Vand, de samme for alle Led i Rækken. For at

finde disse Basers Neutralisationsvarme er det saaledes tilstrækkeligt at kjende Neutralisationsvarmen for een Række Salte, t. Ex. de svovlsure, for hvilke den udgjør for hvert Molecul

Magnesia	31216 ^a
Manganforilte	26484
Nikkelforilte	26112
Jernforilte	24920
Kobaltforilte	24672
Cadmiumilte	23824
Zinkilte	23410
Kobberilte	18440;

man vil da af den for hver Syre constante Differens kunne beregne Basernes Neutralisationsvarme med andre Syrer. Nu viser det sig endvidere, at denne Differens for visse Syrer er den samme, saaledes for Chlorbrintesyre, Salpetersyre, Svovlundersyre og Æther-svovlsyre, for hvilke Neutralisationsvarmen i Gjennemsnit er 3563^c lavere end Svovlsyrens, med en Afvigelse af 1—2 Promille af Neutralisationsvarmen; for Chlorsyre har jeg fundet Differensen 2890^c og for Eddikesyre 5504^c. Subtraherer man altsaa disse Tal fra Neutralisationsvarmen for de svovlsure Salte, finder man Neutralisationsvarmen for de paagjældende Syrer. Dette simple Forhold viser, at de Salte af Magnesiærækken, som indeholde samme Syre, ere isodyname Forbindelser; thi de constante Differenser ere en simpel Følge af Isodynamien (Selsk. Skrift. 5te Række 3die Bind, p. 123). Naar jeg senere kommer til at discutere samtlige Neutralisationsphænomener fra et almindeligt Standpunct, skal jeg komme tilbage til de her omtalte Forhold.

C. Beryljord, Leerjord, Chromilte og Jerntveilte.

23. Halvandetilterne af Aluminium, Chrom og Jern danne som bekjendt en særlig, ved fælles Egenskaber vel karakteriseret Gruppe af Ilter, hvis meest betegnende Forbindelser ere Dobbeltsaltene med Svovlsyre (Alunerne) og Chlorforbindelserne. Om Beryljorden hører til denne Række af Ilter og bør have Formlen Be^2O^3 , eller om den slutter sig til Magnesia-Kalkrækken og har Formlen BeO , er endnu bestandigt et aabent Spørgsmaal. Jeg har undersøgt denne Bases Neutralisationsforhold noget nøiere.

Beryljorden anvendtes som svovlsuur Salt, fuldkomment reent og smukt krystalliseret i Kvadratoktaedre; det havde Sammensætningen $BeSO^4 + 4H^2O$. Saltet opløstes i saa meget Vand, at der kom 400 Moleculer Vand til hvert Molecul efter den angivne Formel; Concentrationen var saaledes den af mig sædvanligt anvendte. Opløsningen decom-

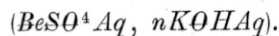
poneredes med Kalihydrat, idet der for hvert Molecul Beryljord anvendtes $\frac{2}{3}$, 1, $\frac{4}{3}$ og 2 Moleculer Kalihydrat; i det sidste Tilfælde er Decompositionen fuldstændig, idet Kalimængden er tilstrækkelig til Neutralisation af hele Syremængden. Disse Opløsningers almindelige Forhold var nu følgende.

Opløsningen af det normale Berylliumsulphat reagerer stærkt suurt; ved Tilsætning af $\frac{2}{3}$ Molecul Kalihydrat til denne Opløsning dannes *intet Bundfald*, og Vædsken reagerer endnu stærkt suurt, skjøndt $\frac{1}{3}$ af Syremængden nu er mættet. Sættes 1 Molecul Kalihydrat til Opløsningen af Sulphatet, dannes *heller intet Bundfald*, og Vædsken reagerer endnu stærkt suurt, skjøndt nu Halvdelen af Syremængden er neutraliseret. Først ved Tilsætningen af $\frac{3}{2}$ Moleculer Kalihydrat opstaaer et rigeligt Bundfald, og Opløsningen reagerer nu kun svagt suurt; nu er $\frac{3}{4}$ af Syremængden neutraliseret. Endelig, naar man tilsætter 2 Moleculer Kalihydrat, er Fældningen fuldstændig, og Opløsningen reager neutralt eller svagt alkalisk.

Et lignende Forhold viser *Leerjord*. Ved Tilsætning af Natron til en varm og fortyndet Opløsning af Alun dannes i Begyndelsen intet blivende Bundfald, og først naar der til 1 Molecul af Alunopløsningen er sat $\frac{3}{2}$ Moleculer Natron, begynder den constante Fældning, men Vædsken er endnu bestandigt suur. Forøger man Natronmængden, forøges ogsaa Bundfældningen, men først ved Tilsætning af 5 Moleculer Natronhydrat indtræder en neutral Reaction; nu er $\frac{5}{6}$ af Syremængden bundet til Natron. Forøges Natronmængden til $5\frac{1}{2}$ Moleculer, begynder Vædsken at reagere alkalisk, og Fældningen er fuldstændig; $\frac{1}{6}$ af Svovlsyren er altsaa fældet i et basisk Salt.

Skjøndt Fældningen ved Beryljord indtræder tidligere end ved Leerjord, er dog Analogien mellem begge Iiter her meget fremtrædende, medens Beryljorden i denne Henseende ganske afviger fra Baserne i Magnesarækken.

Enkelthederne i Forsøgene, hvor den svovlsure Beryljord decomponeredes dels med Kalihydrat, dels med Chlorbarium, ere følgende:



Nr.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
436	$\frac{2}{3}$	18,0	18,000	18,062	18,452	350 ^e	$\frac{1}{18}$	6300 ^e
437	1	17,8	17,800	18,083	18,540	496	$\frac{1}{18}$	8928
438	$\frac{4}{3}$	17,8	17,805	18,425	18,870	619	$\frac{1}{18}$	11142
439	2	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 17,845 \\ 17,735 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,102 \\ 18,140 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,000 \\ 18,970 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 842 \\ 846 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{18}$	15192

($BeSO^4 Aq$, $BaCl^2 Aq$).

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
440	$17,8^\circ$	$17,773^\circ$	$17,860^\circ$	$18,260^\circ$	359^c	$\frac{1}{18}$	6660^c

I alle disse Forsøg er $a = b = 400$ Gram og $p = 11$ Gram. Af de første Forsøg finder man det svovlsure Salts, af det sidste Chlorbrinteforbindelsens Neutralisationsvarme.

Naar vi for Kortheds Skyld betegne Beryljordens Molecul ved R , Svovlsyrens ved Q og Kalihydratets ved K , kan den Reaction, som indtræder i de fire førstnævnte Forsøg, opløses paa følgende Maade:

$$(RQ, nK) = \frac{n}{2}(K^2, Q) + \left(R, \left(1 - \frac{n}{2}\right)Q\right) - (R, Q) = \frac{r}{s}.$$

Sættes nu $n = 2$, da er efter Forsøget Nr. 439

$$(K^2, Q) - (R, Q) = 15192^c.$$

Da nu (K^2, Q) betegner det svovlsure Kalis Neutralisationsvarme, der er 31288^c , finder man den svovlsure Beryljords Neutralisationsvarme at være

$$(R, Q) = (Be\dot{H}^2, H^2SO^4 Aq) = 16096^c.$$

Sættes nu successive $n = \frac{4}{3}$, 1 og $\frac{2}{3}$ under Benyttelse af de tilsvarende Værdier for $\frac{r}{s}$, finder man den *Varmeudvikling, som opstaaer ved Indvirkning af 1 Molecul Beryljord paa forskellige Quantiteter Svovlsyre*; idet $1 - \frac{n}{2}$ betegnes ved m , har man da:

m	$(Be\dot{H}^2, mH^2SO^4 Aq)$
$\frac{1}{3}$	6380^c
$\frac{1}{2}$	9378
$\frac{2}{3}$	11967
1	16096

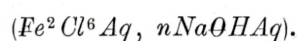
Ved Svovlsyrens Indvirkning paa Beryljord stiger altsaa Varmeudviklingen regelmæssigt, men dog ikke ganske proportionalt med Syrens Mængde, idet de første Mængder af Svovlsyre vise en noget stærkere Varmeudvikling end de følgende. En Beregning for Intervaller af $\frac{1}{3}$ Molecul Svovlsyre giver følgende Varmeudviklinger:

for 1ste og 2den Sjettedeel	2.3190°
— 3die	2998
— 4de	2589
— 5te og 6te	2.2065

Dette synes at tyde paa, at Berylliums Svovlsyreforbindelse ikke har den simple Formel $BeSO^4$, men at den sandsynligviis er sammensat analogt med svovlsuur Leerjord. Jeg skal senere omtale dette Forhold nærmere.

24. Om Halvandertilernes svovlsure Salte vise analoge Forhold, er ikke let at afgjøre, da Udfældningen af basiske Salte lægger Hindringer iveien for en fortsat Indvirkning af Fældningsmidlet. Derimod kan man anvende Jernchloridets Forhold til Alkalierne. Sætter man en fortyndet Opløsning af Natronhydrat til en ligeledes fortyndet Opløsning af Jernchlorid, fremkommer der intet blivende Bundfald af Jernilte, førend næsten hele Chloridets Chlormængde er overført paa Natriumet. Man kan til hvert Molecul Jernchlorid (Fe^2Cl^6) sætte lidt efter lidt indtil 5 Moleculer Natronhydrat, og det Bundfald, som dannes, vil næsten øieblikkeligt opløses igjen; ved endnu stærkere Fortynding kan man endogsaa tilsætte $5\frac{1}{2}$ Moleculer Natronhydrat, uden at der opstaaer noget blivende Bundfald. Vædsken antager en stærk rødbruun Farve, endog med 1 Promille Jernilte, og er at betragte som en Opløsning af Jernilte i Vand, blandet med Chlornatrium; den viser det eiendommelige Forhold, at der med Svovlsyre udfældes et basisk Salt.

Jeg har undersøgt *Varmeudviklingen ved Jernchloridets Decomposition med Natronhydrat* paa den Maade, at der for 1 Molecul Chlorid er anvendt henholdsvis 2, 3, 4 og 6 Moleculer Natronhydrat. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:



Nr.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
441	2	15,2	15,050	15,000	15,795	710	$\frac{1}{24}$	17040°
442	3	15,2	14,890	15,700	16,062	703	$\frac{1}{36}$	25308
443	4	18,6	18,490	17,955	19,740	1392	$\frac{1}{24}$	33408
444	6	18,6	18,550	18,275	20,644	2042	$\frac{1}{24}$	49008

I disse Forsøg er $a = b = 450$ Gram og $g = 10^\circ$.

Af disse Størrelser beregnes nu Varmeudviklingen ved Indvirkning af Jerntveiltehydrat paa Chlorbrintesyre i forskellige Mængder, ganske som jeg ovenfor har viist det for Beryljorden. Betegner R Jerntveilte, Q Chlorbrintesyre og K Natronhydrat, da er RQ Jernchlorid, og man faaer

$$(RQ^6, nK) = n(Q, K) + (R, (6 - n)Q) - (R, Q) = \frac{r}{s}.$$

Da nu (Q, K) er Neutralisationsvarmen for Chlornatrium, 13744^c , bliver for $n = 6$ efter Forsøget Nr. 444 *Jernchloridets Neutralisationsvarme*

$$(R, Q) = (Fe^2O^3H^2, 6HClAq) = 33456^c.$$

Størrelserne for de partielle Decompositioner findes af de andre 3 Forsøg. Sætter man nemlig $m = n - 6$, har man

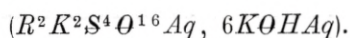
m	$(Fe^2O^3H^2, mHClAq)$
2	11888 ^c
3	17532
4	23008
6	33456

Et Molecul Jerntveiltehydrat giver saaledes ved Indvirkning paa

1ste og 2det Molecul Chlorbrinte	2.5944 ^c
3die — —	5644
4de — —	5476
5te og 6te — —	2.5224

En Sammenligning af disse Tal med de nys meddeelte for Beryljord og Svovlsyre viser en stor Analogi, idet paa begge Steder de først tilsatte Syremængder give større Varmeudvikling end de senere tilsatte, skjøndt Forskjellen ved Jernchlorid ikke er saa stor som ved Beryljord.

25. For de svovlsure Salte af Leerjord, Chromilte og Jerntveilte er Neutralisationsvarmen bestemt ved Decomposition af Alunerne med Kali og Baryt; der anvendtes til Fældningen 6 Moleculer Kalihydrat eller 3 Moleculer Barythydrat, hvorved der indtræder en fuldstændig Bundfældning. Da Blandingen af de svovlsure Salte med svovlsuurt Kali i fortyndede Opløsninger ikke ledsages af nogen kjendelig Varmetoning, kan man istedetfor de svovlsure Salte anvende Alunerne, hvilket frembyder den Fordeel, at man her arbejder med Forbindelser, der let kunne fremstilles i reen Tilstand. Til Control har jeg ogsaa decomponeret normalt svovlsuurt Jerntveilte med 6 Moleculer Kalihydrat. Forsøgene ere følgende:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
445	Al	19,0	$\left\{ \begin{array}{l} 18,928 \\ 18,905 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,495 \\ 18,500 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,390 \\ 19,390 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 632^c \\ 640 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{48}$	50528 ^c
446	Cr	19,5	$\left\{ \begin{array}{l} 19,040 \\ 18,782 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,200 \\ 18,850 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20,130 \\ 19,820 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 950 \\ 926 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{48}$	44544
447	Fe	17,6	$\left\{ \begin{array}{l} 17,275 \\ 17,240 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,627 \\ 17,655 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,815 \\ 18,815 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1251 \\ 1254 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{48}$	60120

I disse Forsøg er $a = b = 450$ Gram og de øvrige Constante de sædvanlige. Ved at subtrahere disse Størrelser fra det Tredobbelte af det svovlsure Kalis Neutralisationsvarme eller $3 \cdot 31288^c$ finder man Neutralisationsvarmen for de svovlsure Salte af disse Baser:

R	$(R\dot{H}^2, 3SO^3 Aq)$
$Al^2 O^3$	63256 ^c
$Cr^2 O^3$	49320
$Fe^2 O^3$	33744

For at sammenligne disse Størrelser med Neutralisationsvarmen for andre svovlsure Salte maa man erindre, at der her indvirker 3 Moleculer Svovlsyre, saa at Tallene maae divideres med 3 for at kunne sammenlignes med andre Talstørrelser. *Neutralisationsvarmen for 1 Molecul Svovlsyre er saaledes for*

Leerjord	21079 ^c
Chromtveilt	16440
Jerntveilt	11248

For at kontrollere disse Størrelser har jeg, som ovenfor angivet, decomponeret Leerjord-Kalialun med Barytvand og normalt svovlsuurt Jerntveilt med Kålihydrat. Reactionsformlen for det første Forsøg er $(Al^2 K^2 S^4 O^{16} Aq, 3BaO Aq)$, for det andet $(Fe^2 S^3 O^{12} Aq, 6KOH Aq)$; Enkelthederne ere følgende:

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
448	18,0	17,728	17,945	18,780	800 ^c	$\frac{1}{60}$	48000 ^c
449	18,8	18,828	18,655	20,100	1249	$\frac{1}{48}$	59952

I første Forsøg er $a = 360$, $b = 480$ Gram; i andet Forsøg er $a = b = 450$ Gram. Subtraherer man nu den første af de fundne Størrelser fra det Tredobbelte af Bariumsulphatets, den anden derimod fra det 6-dobbelte af Kaliumsulphatets Neutralisationsvarme, finder man Neutralisationsvarmen for Leerjordens og Jerntveiltets svovlsure Salte at være, for

Leerjord	3 . 20895 ^c
Jerntveilt	3 . 11304,

hvilke Tal afvige henholdsvis 9 og 5 Promille fra de ovenfor fundne.

Neutralisationsvarmen for de svovlsure Salte af de her omtalte 4 Baser kan saaledes antages at være, for

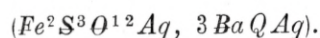
Beryljord (BeO)	16096 ^c
Leerjord	3 . 20987
Chromtveilt	3 . 16440
Jerntveilt	3 . 11248

Af de tre Halvandtilter har altsaa Leerjord den største, Jerntveilt den mindste Neutralisationsvarme, Noget, der ogsaa stemmer godt overeens med de paagjældende svovlsure Saltes kemiske Charakter. For Leerjord have Favre & Silbermann fundet Tallet 21896, der nogenlunde stemmer overeens med mit Tal; for Jerntveilt derimod 13472^c, der er 20 Procent for høit.

26. *Disse Basers Neutralisationsvarme med Chlorbrinte* har jeg bestemt paa sædvanlig Maade ved Decomposition af de svovlsure Salte med Chlorbarium, idet jeg for Leerjord og Chromilt anvendte Alunerne. *For Jerntveilt har jeg ligeledes bestemt Neutralisationsvarmen med Salpetersyre, Chlorsyre og Eddikesyre* ved Decomposition af svovlsuurt Jerntveilt med de paagjældende Syrers Barytsalte. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
450	Al	18,5	$\begin{cases} 17,900 \\ 17,948 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,348 \\ 18,320 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,555 \\ 18,565 \end{cases}$	402 ^c 402	$\left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} \frac{1}{64}$	25628 ^c
451	Cr	18,5	$\begin{cases} 17,905 \\ 17,900 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,355 \\ 18,120 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,540 \\ 18,420 \end{cases}$	383 384	$\left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} \frac{1}{64}$	24544



Nr.	Q	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
452	Cl ²	19,2	$\begin{cases} 18,945 \\ 18,843 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,765 \\ 18,575 \end{cases}$	$\begin{cases} 19,470 \\ 19,322 \end{cases}$	572 571	$\left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} \frac{1}{48}$	27452 ^c
453	N ² Θ ⁶	18,5	18,418	18,150	18,860	537	$\frac{1}{48}$	25776
454	Cl ² Θ ⁶	18,9	19,085	18,560	19,270	467	$\frac{1}{60}$	28020
455	C ⁴ H ⁶ Θ ⁴	19,0	$\begin{cases} 18,770 \\ 18,960 \end{cases}$	$\begin{cases} 18,760 \\ 19,226 \end{cases}$	$\begin{cases} 19,220 \\ 19,545 \end{cases}$	425 422	$\left. \begin{matrix} \\ \end{matrix} \right\} \frac{1}{48}$	20208

I Nr. 454 er $a = 360$ og $b = 540$ Gram, i de øvrige Forsøg er $a = b = 450$ Gram.

Resultatet af de første Forsøg Nr. 450—451 kan betragtes som sammensat af følgende 6 Størrelser:

$$(R^2 K^2 S^4 \Theta^{16} Aq, 4BaCl^2 Aq) = \begin{cases} 4(\ddot{B}a Aq, \ddot{S}Aq) - 4(\dot{B}a Aq, 2HCl Aq) \\ + (\ddot{K}_2 Aq, 2HCl Aq) - (\dot{K}_2 Aq, \ddot{S}Aq) \\ + (\ddot{R}_2, 6HCl Aq) - (\dot{R}_2, 3\ddot{S}Aq). \end{cases}$$

Den første Differens er den allerede ofte anvendte Størrelse 4.9112^c, den anden udgjør efter det tidligere Udviklede — 3784^c, og vi finde saaledes *Differensen mellem Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Neutralisationsvarme for de to Ifter*:

$$\text{Leerjord} \dots \dots \dots 36488 - 3784 - 25628 = 7036^c = 3.2345^c$$

$$\text{Chromtveilte} \dots \dots \dots 36488 - 3784 - 24544 = 8120 = 3.2707,$$

hvorved altsaa betegnes Differensen mellem den Varmeudvikling, som opstaaer med 3 Moleculer Svovlsyre og med 6 Moleculer Chlorbrintesyre for 1 Molecul af Iftet.

I de øvrige Forsøg, som ogsaa i Forsøget Nr. 440, er Resultatet kun sammensat af de sædvanlige to Differenser, og man finder der *Differensen mellem de svovlsure og de chlorbrintesyres Saltes Neutralisationsvarme* at være

$$\text{for Beryljord} \dots \dots \dots 9112^c - 6660^c = 2452^c$$

$$- \text{Jerntveilte} \dots \dots \dots 3.9112 - 27432 = -96^c = -3.32^c.$$

Sammenligner man de her fundne Differenser med dem, som tidligere ere fundne for Magnesiærækken, viser det sig, naar *alle Differenser berègnes for 1 Molecul Svovlsyre, at Differensen er*

for Magnesia	3529 ^c	} Middeltal 2501 ^c
— Beryljord	2452	
— Leerjord	2345	
— Chromtveilde	2707	
— Jerntveilde	—35	

Af disse Talstørrelser sees det nu tydeligt, at *Beryljorden i denne Henseende skiller sig fra Magnesiærækken og ganske slutter sig til Leerjord og Chromtveilde*, idet der for disse tre Iiter findes en mindre Differens mellem Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Neutralisationsvarme end ved alle de tidligere omtalte Iiter.

Jerntveiltet adskiller sig i denne Henseende ganske fra de andre Baser, idet det ingen Differens viser mellem Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Neutralisationsvarme. En *Control* for dette eiendommelige Forhold have vi i den allerede ovenfor directe bestemte Neutralisationsvarme for Jerntveilde med Svovlsyre og Chlorbrintesyre (Nr. 444—447); beregnet for 1 Molecul Svovlsyre og 2 Moleculer Chlorbrintesyre bliver Differensen

$$11248 - 11152 = + 96^{\circ},$$

eller med andre Ord: *for Jerntveilde er Neutralisationsvarmen med Svovlsyre og Chlorbrintesyre den samme.*

Af Forsøgene Nr. 413—414 kan man nu udlede Jerntveiltets Forhold til andre Syrer; man finder nemlig paa den ovenfor beskrevne Maade Differensen mellem Svovlsyrens og de paagjældende Syrers Neutralisationsvarme, beregnet for 1 Molecul Svovlsyre, naar man fra Differensen mellem Neutralisationsvarmen for Svovlsyrens og de paagjældende Syrers Barytsalte, der efter de foran meddelte Forsøg allerede ere bekjendte, subtraherer $\frac{1}{3} \cdot \frac{r}{s}$; man finder da for

Chlorbrintesyre	9112 ^c — $\frac{1}{3} \cdot 27432 = - 32^{\circ}$
Salpetersyre	8632 — $\frac{1}{3} \cdot 25776 = + 40$
Chlorsyre	8840 — $\frac{1}{3} \cdot 28020 = - 500$
Eddikesyre	9992 — $\frac{1}{3} \cdot 20208 = - 3256$

Neutralisationsvarmen for Jerntveilde med de nævnte Syrer er saaledes for 1 Mol. Svovlsyre eller dets Æquivalent af andre Syrer:

Svovlsyre	11248 ^c
Chlorbrintesyre	11280
Salpetersyre	11204
Chlorsyre	10704
Eddikesyre	7992

Jernteiltets Affinitet til de fire førstnævnte Syrer er altsaa i vandig Opløsning omtrent den samme; derimod har Eddikesyren en langt ringere Affinitet til Jernteilte end de øvrige Syrer. Dette stemmer godt med Erfaringen. Jerniltensaltene af de førstnævnte Syrer decomponeres ved Tilsætning af eddikesuurt Natron og danne en stærkt rødbrun Opløsning af omtrent samme Farve og med samme Egenskaber som den Vædske, man fremstiller ved at blande en Opløsning af Jernchlorid med næsten saameget Natronopløsning, som vilde udfordres til en fuldstændig Decomposition (24). Den sidstnævnte Vædske er naturligviis en Blanding af Chlornatrium og Jernteiltehydrat, der kunne adskilles ved Diffusion eller Opvarmning. Paa ganske lignende Maade forholder sig den førstnævnte Opløsning af svovlsuurt Natron og eddikesuurt Jernteilte; thi ogsaa i denne kan Jernteilte ved Diffusion eller Opvarmning fuldstændigt skilles fra de øvrige Bestanddele af Opløsningen. Men naar Diffusionen er istand til at decomponere Opløsningen af eddikesuurt Jernteilte, maa Forbindelsen være meget svag, Noget som ogsaa stemmer med den lave Neutralisationsvarme.

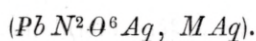
D. Blyilte, Qviksølvilte, Sølvilte og Guldilte.

27. Blyillet har jeg undersøgt med Hensyn til de fire vigtigste Syrer, *Svovlsyre, Chlorbrintesyre, Salpetersyre* og *Eddikesyre*. Jeg havde ønsket at gennemføre Undersøgelsen paa ganske lignende Maade som for de øvrige Iltter, hvor det bestandigt var Hydraterne, der optraadte, og anvendte følgende Fremgangsmaade. Grundlaget for Undersøgelsen danner det salpetersure Blyiltes Decomposition med Kali, hvoraf dette Salts Neutralisationsvarme findes; ved det samme Salts Decomposition med Svovlsyre findes det svovlsure Salts Neutralisationsvarme, en Størrelse, jeg controllerer ved at decomponere det salpetersure Salt med svovlsuurt Natron. Det eddikesure Salts Decomposition med svovlsuurt Natron giver Saltets Neutralisationsvarme, som jeg controllerer dels ved at decomponere det eddikesure Salt med Svovlsyre, dels ved at decomponere det med Kali. Det eddikesure Salts Decomposition med Chlornatrium giver da Chlorblyets Neutralisationsvarme, hvorved maa erindres, at Chlorblyet tildeels udskiller sig af Vædsken.

Men for med Sikkerhed at kunne anvende de saaledes vundne Resultater maatte jeg endnu anstille to Rækker Forsøg; thi Blyilte danner meget let basiske Salte, og man kunde befrygte, at Dannelsen af saadanne kunde give et vildledende Resultat. Af denne Grund fulgte jeg det salpetersure Blyiltes Decomposition med Natron fra $\frac{1}{2}$ til 4 Moleculer Natronhydrat for hvert Molecul af Blysaltet (PbN^2O^6), og en lignende Undersøgelse anstillede jeg med eddikesuurt Blyilte. Endeligt, for at forebygge enhver Feiltagelse, opløste jeg vandfrit

Blyilte i Salpetersyre og i Eddikesyre og bestemte saaledes det vandfrie Iltes Neutralisationsvarme.

Jeg skal først anføre de Forsøg, hvori salpetersuurt Blyilte decomponeredes med Natron, Kali, Svovlsyre og svovlsuurt Natron. Enkelthederne ere følgende:



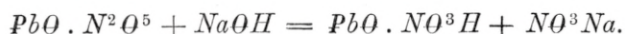
Nr.	M	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
456	$\frac{1}{4}Na^2O$	19,0	18,805	18,585	19,235	555 ^c	$\frac{1}{12}$	6596 ^c
457	$\frac{1}{2}Na^2O$	19,3	{ 18,860 19,075	19,300 18,440	20,310 19,800	1059 1054	} $\frac{1}{12}$	12678
458	Na^2O	19,5	{ 19,355 19,405	19,300 19,250	20,135 20,135	747 747	} $\frac{1}{16}$	11952
459	$2Na^2O$	18,0	{ 17,225 17,205	18,365 17,785	18,480 18,100	454 468	} $\frac{1}{24}$	11064
460	K^2O	18,3	{ 18,282 17,935	17,813 17,800	18,872 18,700	764 771	} $\frac{1}{16}$	12280
461	SO^3	18,0	{ 17,523 17,360	18,185 18,045	18,220 18,065	342 339	} $\frac{1}{16}$	5448
462	Na^2SO^4	18,0	{ 17,865 17,850	17,970 17,958	18,020 18,020	106 108	} $\frac{1}{16}$	1712

I Forsøgene Nr. 456, 457 og 459 er $a = 300$ Gr. og $b = 600$ Gr., i de øvrige $a = b = 450$ Gr., endvidere er overalt $p = 9,7$ Gr. og $q = 12^c$.

Vi ville foreløbigt betragte Resultaterne af de fire første Forsøg, hvor salpetersuurt Blyilte decomponeres med Natronhydrat. I det tredje Forsøg (Nr. 458) er Natronmængden netop tilstrækkelig til at bevirke en fuldstændig Decomposition, under Forudsætning af, at Indvirkningen gaaer regelmæssigt for sig; i de to første Forsøg er Natronmængden kun $\frac{1}{4}$ og $\frac{1}{2}$ Gang saa stor, i det fjerde Forsøg derimod dobbelt saa stor. I de to første Forsøg løber Natronopløsningen i Opløsningen af Blysaltet, i de to sidste Forsøg er det Omvendte Tilfældet. Varmeudviklingen i disse Forsøg naaer sit Maximum i det andet Forsøg, hvor Natronmængden udgjør kun Halvdelen af den til en fuldstændig Decomposition fornødne Mængde. I dette Tilfælde danner sig et krystallinsk, tungt Bundefald, hvis Krystalform er vanskelig at bestemme, men hvis kemiske Sammensætning efter min Undersøgelse er $PbO \cdot NO^3H$. Bundefaldet indeholder aldeles ingen amorphe Indblandinger og synker næsten

øjeblikkeligt tilbunds i den fuldkomment klare Opløsning. Bundfaldet er opløseligt i varmt Vand og udkrystalliserer igjen med uforandret Sammensætning ved Afkjøling af Opløsningen.

I det første Forsøg dannes ganske det samme Bundfald; men da Natronmængden kun er halvt saa stor som i andet Forsøg, er Decompositionens Omfang ogsaa kun halvt saa stort, og ligeledes Varmeudviklingen meget nøiagtigt halvt saa stor som i det andet Forsøg. Indvirkningen foregaaer saaledes ganske regelmæssigt, indtil Natronmængden udgjør 1 Molecul Natronhydrat mod 1 Molecul salpetersuurt Blyilte, paa følgende Maade:



I tredje Forsøg, hvor Natronmængden æquivalerer Blysaltets Syre, er ogsaa Decompositionen tilnærmelsesviis fuldstændig, der bliver kun en meget ringe Mængde Blyilte i Opløsningen, og Bundfaldet har meget nær Sammensætningen $4Pb \cdot O + NO^3H + xH^2O$, eller med andre Ord, de 7 Ottendedele af Salpetersyren er overført paa Natronet, medens der er dannet et 8-basisk Salt (maaskee en Blanding af 2-basisk Salt med Blyiltehydrat).

Skjøndt Decompositionen er fuldstændigere end i det andet Forsøg, bliver Varmeudviklingen mindre, dog kun 732^c eller omtrent 6 Procent.

I fjerde Forsøg er Natronmængden dobbelt saa stor som fornødent til Decompositionen, og der bliver en stor Mængde Blyilte tilbage i Opløsningen, da Natronhydratet indvirker opløsende paa Blyiltet. Skjøndt Blyiltets Indvirkning paa Natronhydrat sandsynligviis er ledsaget af en Varmeudvikling, bliver dog den totale Varmeudvikling mindre end i begge de foregaaende Forsøg, nemlig 888^c mindre end i tredje Forsøg. At det salpetersure Blyiltets Decomposition i dette Tilfælde er fuldstændig, kan vel ikke betvivles; men Varmeudviklingen svarer ikke til Differensen mellem det salpetersure Natrons og det salpetersure Blyiltets Neutralisationsvarme, for det Første fordi kun en Deel af Blyiltet udfældes og dettes latente Varme saaledes ikke fremtræder fuldstændigt, for det Andet fordi den thermiske Virkning ved Blyiltets Opløsning i Natronhydrat indgaaer i Resultatet. Men da Varmeudviklingen i de tre sidste Forsøg kun viser smaa Afvigelser, er det meget sandsynligt, at Resultatet af det midterste Forsøg svarer til Differensen mellem Neutralisationsvarmen for salpetersuurt Natron og salpetersuurt Blyilte, og *det salpetersure Blyiltets Neutralisationsvarme* bliver da

$$(PbH^2, 2NO^3HAq) = 27364^c - 11952^c = 15412^c.$$

Under samme Forudsætning giver da Forsøget Nr. 460 for den samme Indvirkning

$$27544^c - 12280^c = 15264^c,$$

hvad der stemmer meget nøie med det ovenfor staaende Tal 15412^c , og vi ville derfor foreløbigt sætte

$$(PbH^2, 2NO^3HAq) = 15338^c.$$

Det svovlsure Blyiltes Neutralisationsvarme findes baade af Nr. 461 og af Nr. 462. Efter det første af disse Forsøg bliver den

$$15343^c + 5448^c = 20791^c;$$

af det andet findes den, idet Neutralisationsvarmen for svovlsuurt og salpetersuurt Natron er henholdsvis 31378^c og 27364^a, at være

$$31378 + 15338 + 1712 - 27364^c = 21064^c;$$

disse to Resultater afvige 278^c eller noget over 1 Procent fra hinanden; men det er sandsynligt, at den ved dobbelt Decomposition af salpetersuurt Blyilte med svovlsuurt Natron fundne Størrelse er nøiagtigere end den, som findes af det nævnte Blysalts Decomposition med Svovlsyre; thi Blysulphatets Bundfældning er i dette Tilfælde ikke saa fuldstændig som i det foregaaende. Jeg har derfor bestemt mig for det sidste Tal og sætter

$$(\dot{P}b\dot{H}^2, SO^3 Aq) = 21064^c.$$

Lignende Forsøg har jeg anstillet med eddikesuurt Blyilte; Enkelthederne ere følgende:

$$(\dot{P}b\dot{C}^4 H^6 \dot{O}^4 Aq, MAq).$$

Nr.	M	T	t _a	t _b	t _c	r	s	$\frac{r}{s}$
463	SO ³	18,8	{ 18,712 18,620	{ 18,712 18,685	{ 19,225 19,165	{ 479 ^c 478	{ 1 16	7656 ^c
464	Na ² SO ⁴	18,3	{ 18,160 17,715	{ 18,150 18,115	{ 18,545 18,820	{ 567 578	{ 1 8	2980
465	2NaCl	18,7	{ 18,520 18,550	{ 18,955 18,330	{ 18,750 18,440	{ 22 12	{ 1 8	136

$a = b = 450$ Gram; Constanterne ere de sædvanlige.

Af Forsøg Nr. 463, sammenholdt med Nr. 461, findes *Differensen mellem det salpetersure og eddikesure Blyiltes Neutralisationsvarme* at være

$$7656^c - 5448^c = 2208^c.$$

Den samme Differens findes af Forsøget Nr. 464, sammenholdt med Nr. 462, paa følgende Maade, idet Neutralisationsvarmen for det salpetersure Natron udgjør 27364^c og for det eddikesure Natron 26368^c:

$$2980 - 1712 + 27364 - 26368^c = 2264^c.$$

Middeltallet af de to Bestemmelser er 2236^c, og *det eddikesure Blyiltes Neutralisationsvarme* bliver saaledes

$$(\dot{P}b\dot{H}^2, 2\dot{C}^2 H^4 \dot{O}^2 Aq) = 15338 - 2236 = 13102^c.$$

Af Forsøget Nr. 465 findes Chlorblyets Neutralisationsvarme; Resultatet 136° er nemlig sammensat af følgende Størrelser:

$$136 = (\dot{P}b\dot{H}^2, 2HClAq) + 26368 - 13102 - 27488^{\circ},$$

idet 26368 er Neutralisationsvarmen for det eddikesure Natron og 27488 Neutralisationsvarmen for Chlornatrium. *Chlorblyets Neutralisationsvarme* bliver saaledes

$$(\dot{P}b\dot{H}^2, 2HClAq) = 14358^{\circ}.$$

Til Control for de ovenanførte Talstørrelser har jeg endnu bestemt *det vandfrie Blyltes Neutralisationsvarme*. Iltet var fremstillet ved Blanding af en kogende hed Opløsning af Blylte i Natron med en ligeledes varm Opløsning af eddikesuurt Blylte; Iltet fædtes som et guulrødt krystallinsk Pulver, der efter Udvaskning og Tørring ved høiere Temperatur danner et udmærket smukt vandfrit guult Ilt. Det opløses med Lethed i de stærkt fortyndede Syrer, som jeg anvender ved alle mine calorimetriske Forsøg.

I de nedenstaaende Forsøg ere Salpetersyre og Eddikesyre anvendte som Opløsningsmidler. Syrerne indeholde 200 Mol. Vand pr. Molecul; den til hvert Forsøg afveiede Mængde af Iltet udgjorde 7,44 Gram eller $\frac{1}{30}$ Molecul.

(*PbO*, *MAq*).

Nr.	<i>M</i>	<i>T</i>	<i>t_b</i>	<i>t_c</i>	<i>r</i>	<i>s</i>	$\frac{r}{s}$
466	Salpetersyre	19,5	$\left\{ \begin{array}{l} 18,155 \\ 18,080 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,612 \\ 19,520 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 596^{\circ} \\ 589 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 30 \end{array} \right\}$	17775 ^c
467	Eddikesyre	19,5	$\left\{ \begin{array}{l} 18,400 \\ 18,090 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,665 \\ 19,350 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 517 \\ 514 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 30 \end{array} \right\}$	15465

Vandmængden er i disse Forsøg 400 Gram. Beregningen kan skee efter den sædvanlige Formel, idet $a = 0$, $b = 400$ og $p = 9$ Gram.

Af disse Forsøg fremgaaer nu først, at *Differensen mellem det salpetersure og eddikesure Blyltes Neutralisationsvarme* er

$$17775^{\circ} - 15468^{\circ} = 2307^{\circ}.$$

Ovenfor har jeg bestemt denne Differens efter to andre Metoder, og de tre Størrelser 2204, 2264 og 2307^c differere kun 99^c eller omtrent 6 Promille af Neutralisationsvarmen.

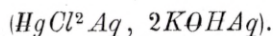
Da Neutralisationsvarmen for det svovlsure Blylte er 5731^c større og for Chlorblyet 980^c mindre end for det salpetersure Salt, finder man følgende Tal for de 4 Blysaltes Neutralisationsvarme, beregnet for vandfrit Blylte, idet her til Sammenligning anføres de for Blyltehydrat fundne Talstørrelser.

M	(PbO, MAq)	(PbH^2, MAq)
Svovlsyre	23506 ^c	21064 ^c
Salpetersyre	17775	15358
Chlorbrintesyre . . .	16795	14558
Eddikesyre	15465	13102

Den Differens af omtrent 2400^c, hvormed de første Tal overgaae de sidste, skulde altsaa svare til *Blyiltets Hydratationsvarme*, d. e. den Varmemængde, som Blyiltet udvikler ved at omdannes til Blyiltehydrat.

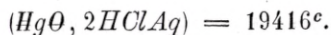
At mine Talstørrelser skulde stemme med Favre & Silbermanns, var efter de med de andre Iiter gjorte Erfaringer næppe at vente. Dog stemmer det vandfrie Iltes Neutralisationsvarme med Hensyn til Svovlsyre og Salpetersyre ret godt; F. og S. have fundet henholdsvis 22724 og 18480^c, hvilket stemmer med mine Tal paa 3—4 Procent nær. Derimod afviger deres Tal for Chlorbrintesyre, 22546, stærkt fra mit, 16795^c, og for Hydratets Neutralisation med Eddikesyre fandt F. og S. 14336, medens jeg har fundet 13102^c.

28. Af *Qviksølv saltene* har jeg kun undersøgt Chloridet, skjøndt Qviksølviltens hele Forhold nok kunde fortjene en nøiere Undersøgelse. Qviksølvchloridets Decomposition iværksættes som sædvanligt med Kali af normal Concentration. Forsøgene ere:



Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
468	18,5 ^o	$\left\{ \begin{array}{l} 18,480 \\ 18,465 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,655 \\ 18,655 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,620 \\ 19,120 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 505^c \\ 506 \end{array} \right.$	$\left. \right\} \frac{1}{16}$	8088 ^c

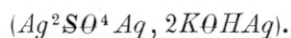
Constanterne ere de sædvanlige. Da nu 2 Moleculer Kalihydrat ved Neutralisation med Chlorbrintesyre udvikle 27504^c, finder man, ved fra denne Størrelse at subtrahere det ovenfor fundne Tal 9088^c, den ved *Qviksølviltets Indvirkning paa Chlorbrintesyre* udviklede Varme:



Qviksølviltet hører saaledes til de Iiter, der kun give en ringe Varmeutvikling ved Neutralisationen.

29. *Sølviltets* Forhold har jeg undersøgt med Hensyn til Svovlsyre, Salpetersyre og Chlorbrintesyre. Det svovlsure Salts Neutralisationsvarme bestemtes ved Decomposition

af en vandig Opløsning med Kali, det salpetersure Salts ved Decomposition med Barytvand og Chlorsølvets ved det salpetersure Sølviltes Fædning med Chlorbrintesyre. Enkelthederne ere følgende:

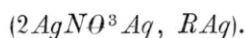


Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
469	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 17,955 \\ 17,720 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,915 \\ 17,982 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,225 \\ 18,228 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 279^c \\ 281 \end{array} \right\}$	$\frac{1}{60}$	16800

Paa Grund af Sølvulphatets Tungopløselighed er her $a = 200$ Gr. og $b = 700$ Gr.; Beholderen B indeholdt Sølvopløsningen; endvidere er $p = 9,7$ og $q = 11^c$ som sævanligt. Da Neutralisationsvarmen for et Molecul svovlsuurt Kali er 31288^c , finder man ved Subtraction *det svovlsure Sølviltes Neutralisationsvarme*

$$(Ag^2\theta, SO^3 Aq) = 14488^c.$$

Forsøgene med salpetersuurt Sølvilte ere følgende:



Nr.	R	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
470	$Ba\theta$	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 17,812 \\ 17,805 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,070 \\ 18,115 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,125 \\ 19,143 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 966^c \\ 965 \end{array} \right\}$	$\frac{1}{18}$	17380 ^c
471	$2HCl$	18,0	$\left\{ \begin{array}{l} 17,720 \\ 17,872 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 18,085 \\ 17,985 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 20,050 \\ 18,880 \end{array} \right.$	1746	$\frac{1}{18}$	31428
472						877	$\frac{1}{36}$	31572

I Forsøget Nr. 472 er $a = b = 450$, i de øvrige derimod = 400 Gr., p og q ere de sædvanlige. Da nu den salpetersure Baryts Neutralisationsvarme efter Forsøg Nr. 381 er 28264^c , bliver *det salpetersure Sølviltes Neutralisationsvarme*

$$(Ag^2\theta, 2NO^3 HAq) = 28264 - 17380^c = 10884^c,$$

og endvidere *Chlorsølvets Neutralisationsvarme* eller den Varmemængde, som opstaaer ved Indvirkning af Sølvilte paa Chlorbrinte i vandig Opløsning,

$$(Ag^2\theta, 2HClAq) = 10884 + 31500^c = 42384^c.$$

Neutralisationsvarmen for det svovlsure og salpetersure Sølvilte er saaledes den mindste af de hidtil iagttagne. Differensen mellem disse to Størrelser udgjør

$$14488 - 10884 = 3600^c$$

eller meget nær den samme Differens, som jeg har fundet for Ilterne af Magnesiærækken (§ 17), nemlig 3581, medens den for Alkaliernes Gruppe er noget større.

Derimod er Sølchloridets Neutralisationsvarme meget betydelig. Her indtræder samme Forhold som ved Thallium, hvis Chlorid ligeledes er uopløseligt; den her stedfindende Virkning er forskjellig fra Neutralisationen; ved denne sidste danner der sig i vandig Op-løsning meget sandsynligt en Forbindelse af Iltet eller dets Hydrat med Syrehydratet, hvorimod der her indtræder en Decomposition, hvis Resultat er Dannelsen af det vandfrie Chlorid. Mærkværdigt nok ere Tallene for Thallium- og Sølchlorid meget nær lige store; thi medens jeg for det første har fundet 44340° (§ 3), giver Sølchlorid 42384°, og Over-ensstemmelsen er saa meget større, som man maa erindre, at i første Tilfælde virker Thallium opløst i Vand, i sidste Tilfælde uopløst Sølvilte, saa at det sidstes latente Varme maa modificere Resultatet noget.

Jeg kan ikke undlade at gøre opmærksom paa, at de her for Sølvilte fundne 3 Tal staae i et simpelt Forhold til hinanden; det tredie Tal er nemlig det Tredobbelte af det første, medens det andet forholder sig til det første som 3 til 4; hertil kommer endnu, at jeg har bestemt det salpetersure Sølviltes latente Varme til -5436° pr. Molecul eller nøiagtigt samme Tal som for Neutralisationsvarmen for 1 Molecul salpetersuurt Sølvilte; saaledes er

$$\begin{aligned} (AgNO^3, Ag) &= - 5436^{\circ} = 3.1813^{\circ} \\ (Ag^2O, 2NO^3HAq) &= + 10884 = 6.1814 \\ (Ag^2O, SO^4H^2Ag) &= 14488 = 8.1811 \\ (Ag^2O, 2HClAg) &= 42384 = 24.1791 \end{aligned}$$

Om dette er mere end et Tilfælde, skal en senere Undersøgelse af samtlige Iagt-tagelser vise; *lignende simple Forhold* optræde meget ofte; jeg skal senere komme tilbage hertil, men maa dog endnu gøre opmærksom paa, at der ofte findes et lignende simpelt Forhold mellem de salpetersure Saltes latente Varme og deres Neutralisationsvarme, t. Ex.

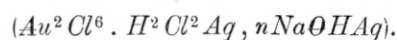
$$\begin{aligned} (Ag^2N^2O^6, Ag) &= - 10872^{\circ} & (Ag^2O, 2HNO^3Ag) &= 10884^{\circ} = 1.10884^{\circ} \\ (PbN^2O^6, Ag) &= - 7596 & (PbH^2, 2HNO^3OAg) &= 15338 = 2.7668 \\ (BaN^2O^6, Ag) &= - 9400 & (BaO^2H^2, 2HNO^3Ag) &= 28264 = 3.9421 \\ (SrN^2O^6, Ag) &= - 4620 & (Sr^2H^2, 2HNO^3Ag) &= 27630 = 6.4605 \end{aligned}$$

Bestemmelsen af disse Forbindelsers latente Varme hører til et Afsnit af mine Undersøgelser, som senere skal bekjendtgjøres.

Favre & Silbermanns Bestemmelser af Salpetersyrens og Chlorbrintesyrens Neutra-lisationsvarme med Hensyn til Sølvilte ere henholdsvis 14 og 8 Procent for høie.

30. *Guldilte*, Au^2O^3 , har jeg kun undersøgt med Hensyn til Chlorbrintesyre, idet jeg har decomponeret Guldchlorid med Natronhydrat. Guldchlorid indeholder som be-

kjendt Chlorbrintesyre, saa at det i normal Tilstand svarer til Formlen $Au^2Cl^6 + 2HCl$. Guldchloridet blev udkrystalliseret af vandig Opløsning over Svovlsyre og Kalk og Opløsningen analyseret; paa ganske lidt nær viste Opløsningen den nævnte Sammensætning, men blev ved Tilsætning af den fornødne ringe Mængde Chlorbrintesyre bragt til nøiagtigt at have den ovennævnte Sammensætning. Opløsningens Concentration var $Au^2Cl^6 + 2HCl + 1800H^2O$. Af denne Opløsning anvendtes til hvert Forsøg $\frac{1}{72}$ Molecul eller 459,4 Gram, og der tilbandedes Natronhydrat i et saadant Forhold, at der paa hvert Molecul Guldchlorid indvirkede henholdsvis 2, 4, 6, 8 og 10 Moleculer Natronhydrat. Forsøgene viste følgende Enkeltheder:



Nr.	n	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
473	2	18,0	17,902	18,105	18,500	370 ^c	} $\frac{1}{72}$	26640 ^c
474	4	18,0	17,750	18,010	18,712	620		44640
475	6	17,8	17,525	17,420	18,500	794		57168
476	8	17,8	17,475	17,850	18,935	945		68040
477	10	17,7	17,350	17,630	18,762	951		68472

a er = 300 og b = 450 Gram; p = 9,7 Gr. og q = 12^c. Af disse Forsøg beregnes nu i Analogi med, hvad jeg ovenfor har viist for Jernchlorid og svovlsuur Beryljord (§ 23—24), Guldiltets Neutralisationsvarme for stigende Mængder af Chlorbrinte paa følgende Maade, idet R_n betegner den specielle Værdi af $\frac{r}{s}$:

$$(Au^2\Theta^3, (8 - n)HClAq) = (Au^2\Theta^3, 8HClAq) - n(Na\Theta HAq, HClAq) + R_n.$$

Man faaer da, idet $8 - n$ sættes liig m

m	$(Au^2\Theta^3, mHClAq)$
2	16600 ^c
4	31560
6	41040
8	41880

Disse Tal have nu Interesse i flere Henseender. Det fremgaaer af dem, at Guldiltet forholder sig mod Chlorbrintesyre som de øvrige Sesquioxyder; Varmeudviklingen stiger tilnærmelsesviis propotionalt med Syrens Mængde, dog i Begyndelsen noget stærkere end

senere, indtil 6 Moleculer Chlorbrintesyre; men de to følgende Moleculer Chlorbrinte forbinde sig med Guldchloridet uden kjendelig Varmeudvikling. I Henseende til Varmeudviklingens Størrelse staaer Guldilte mellem Leerjord og Jernilte og nærmer sig til Chromilte og Beryljord (naar Beryljord er Be^2O^3); man har nemlig efter de ovenfor meddeelte Forsøg, idet Baserne tænkes som Hydrater,

$$(Fe^2O^3, 6HClAq) = 33450^c$$

$$(Cr^2O^3, 6HClAq) = 41200$$

$$(Be^2O^3, 6HClAq) = 40930$$

$$(Au^2O^3, 6HClAq) = 41040$$

$$(Al^2O^3, 6HClAq) = 55930$$

Guldchlorid forholder sig saaledes mod Natron ganske anderledes end *Platinchlorid*, som jeg tidligere har undersøgt. Undersøgelsen, der er meddeelt i Afsnit IV, har viist, at Platinchlorid, $PtCl_4 + H_2Cl_2$, kun er istand til at neutralisere 2 Moleculer Natronhydrat og forholder sig som en Syre af Formlen $PtCl^6 \cdot H^2$, hvis Radical ikke decomponeres af Natron i Kulden; derfor kunne kun de 2 Atomer Brint erstattes af Natrium eller andre Metaller, hvorved der da dannes Platinets saakaldte Dobbeltchlorider. Ved Guldchlorid, $Au^2Cl^6 \cdot H^2Cl^2$, derimod skrider Decompositionen frem saa længe, indtil hele Chlormængden er traadt i Forbindelse med Natrium.

E. Nogle organiske Baser.

31. Nærværende Undersøgelse over de organiske Basers Neutralisationsforhold maa kun betragtes som en Orientering paa dette Omraade. Den omfatter kun 3 Baser, der dog henhøre til 3 forskellige Grupper, nemlig *Æthylamin*, *Tetramethylammoniumilte* og *Triæthylstibinilte*.

Æthylaminet var ikke udelukkende primært Amin, men indeholdt noget secundært og tertiært. Tetramethylammoniumhydratet var fremstillet fuldstændigt reent af Jodidet ved Hjælp af Sølvilte. Ligeledes var Triæthylstibiniltet fremstillet med Sølvilte af smukt krystalliseret Jodid.

Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

Nr.	T	t_a	t_b	t_c	r	s	$\frac{r}{s}$
		($2NAe^3Aq, SO^3Aq$)					
478	19,0	$\left\{ \begin{array}{l} 17,800 \\ 18,540 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 17,727 \\ 18,685 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,720 \\ 20,580 \end{array} \right.$	$\left. \begin{array}{l} 1767^c \\ 1776 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 1 \\ 16 \end{array} \right\}$	28344 ^c
		($2NAe^3Aq, 2HCLAq$)					
479	18,0	17,570	17,418	19,225	1565	$\frac{1}{16}$	25040
		($2NAe^4OHAq, SO^3Aq$)					
480	19,0	18,415	18,320	19,775	1292	$\frac{1}{24}$	51008
		($SbAe^3OAq, SO^3Aq$)					
481	18,4	18,530	18,370	18,560	76	$\frac{1}{48}$	3652
		($SbAe^3OAq, 2HJAq$)					
482	18,7	18,570	18,770	18,700	26	$\frac{1}{32}$	832

I Forsøgene Nr. 478—479 er $a = 437$ og $b = 450$; i Nr. 480 er $a = b = 450$; i Nr. 481—482 er $a = b = 300$ Gram.

De her fundne Resultater frembyde stor Interesse, naar man sammenligner dem med de ovenfor meddelte Tal for Varmeudviklingen ved Neutralisationen af de i Vand opløselige uorganiske Baser. Det viser sig da, at Æthylaminets Neutralisationsvarme er tilnærmelsesviis den samme som Ammoniakens, medens Tetramethylammoniumiltets Neutralisationsvarme er liig med Alkaliernes (Kali, Natron o. s. v.). Neutralisationsvarmen er nemlig for

svovlsuurt Æthylamin	28344 ^c	}
— Ammoniak	28152	
chlorbrintesuurt Æthylamin	25040	}
— Ammoniak	24544	
svovlsuurt Tetramethylammon	31008	}
— Kali	31288	

Det sees altsaa, at den qvaternære Base, som viser en stor chemisk Analogi med Kali, ogsaa i thermisk Henseende forholder sig paa ganske analog Maade og ganske slutter sig til Alkaliernes og de alkaliske Jordarters Gruppe; at endvidere Æthylaminet, som Repræsentant for de flygtige organiske Baser, ogsaa i thermisk Henseende slutter sig til Ammoniak, med hvilken den i chemisk Henseende er fuldkomment analog.

Men alt dette tyder paa, at de vandige Opløsninger af Ammoniak og Ammoniakbaserne maae have en ganske anden Constitution end Opløsningerne af Ammoniumbaserne og Alkalierne. Jeg skulde være tilbøielig til at troe, at Forskjellen ligger deri, at baade de kvaternære Baser og Alkalierne svare til Formlen $R\bar{O}H$, medens Opløsningerne af Ammoniak og Ammoniakbaserne ikke indeholde Forbindelser, svarende til denne Formel, eller med andre Ord, at *Ammoniumhydratet ikke findes i Opløsningen*, der saaledes maa opfattes som $NH_3 + Aq$.

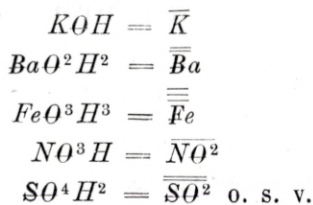
Triæthylstibiniltet viser et fra de andre Baser fuldkomment afvigende Forhold; thi ved Blanding af denne Bases Opløsninger med Svovlsyre er Varmeudviklingen næppe 10 Procent af de øvrige Basers Neutralisationsvarme. Varmeudviklingen svarer omtrent til den, man ofte iagttager ved Blandingen af to Saltopløsninger, der danne et Dobbeltsalt. Jeg antog, at denne Base kunde vise et andet Forhold ligeoverfor Brintesyrene og anstillede derfor Neutralisationsforsøget med Jodbrintesyre; men ogsaa i dette Tilfælde var Varmeudviklingen meget ringe (832°), endnu langt ringere end i Forsøget med Svovlsyre; dette er saa meget mærkværdigere, som der ved Tilsætning af Jodbrintesyren udkrystalliserede Jodtriæthylstibin i rigelig Mængde. Triæthylstibiniltet er saaledes et Stof af ganske anden Art end de nævnte organiske Baser og kan strængt taget ikke regnes til de organiske Baser, da det mangler Neutralisationsevne, og dette Stofs Forbindelser med Syrehydraterne maae maaskee stilles i Række med Dobbeltsaltene, hvor ligesom her de enkelte Led kun udøve en yderst svag Indvirkning paa hinanden.

De her vundne Resultater forekomme mig at være af saa stor Interesse, at det vel kunde lønne sig at udstrække Undersøgelsen til et større Antal af de organiske Baser; det er ogsaa min Hensigt at gjøre dette, saasnt jeg har fremstillet de paagjældende Præparater i tilstrækkelig Mængde.

F. Sammenstilling af Resultaterne.

Det foreliggende 10de Afsnit af mine thermochemiske Undersøgelser indeholder den calorimetrisk Værdi for mere end 100 chemiske Processer, og det er derfor hensigtsmæssigt at sammenstille disse mange Resultater saaledes, at de lettere kunne benyttes. Jeg skal her først opføre alle directe af Forsøgene fundne Talstørrelser, d. e. den fundne Varmeudvikling for de directe undersøgte chemiske Processer; de opstilles tabellarisk med Angivelse af det tilsvarende Forsøg-Numer.

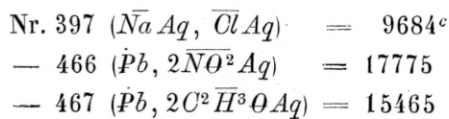
For at forkorte Formlerne noget og derved gjøre dem mere overskuelige indfører jeg en egen Betegnelse for Hydraterne, idet jeg angiver hver Partikel (Halvmolecul) Hydroxyl i Hydratet ved en vandret Streg over Radicalets Formel. Saaledes bliver



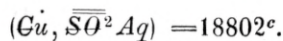
Istedetfor ($KOHAq, NO^3HAq$) skrives altsaa ($\overline{KAq}, \overline{NO}^2Aq$) og saaledes videre.

1. Neutralisation.

R	(RAq, \overline{SO}^2Aq)		$(RAq, 2HClAq)$		$(RAq, 2\overline{NO}^2Aq)$	
	Nr.		Nr.			
$2\overline{Li}$	Nr. 354	31288 ^c	Nr. 367	27696 ^c		
$2\overline{Na}$	1	31578	368	27488	Nr. 379	27564 ^c
$2\overline{K}$	355	31288	369	27504	380	27544
$2\overline{Tl}$	356	31095	370	44540		
\overline{Ba}	357	36896	371	27784	381	28264
\overline{Sr}	359	30710	372	27650		
\overline{Ca}	360	31140	373	27900		
$2NH^3$	361	28152	374	24544	382	24644
$2NAe^3$	478	28544	479	25040		
$2N\overline{Me}^4$	480	31008				
$SbAe^3\Theta$	481	3652				



De to sidste Forsøg ere anstillede med vandfrie Baser; et lignende Forsøg, anstillet med vandfrit Kobberilte, gav følgende Resultat:



2. Enkelt Decomposition.

a. Barytsalte og Svovlsyre.

R	$(RAq, \overline{S\theta^2}Aq)$	
$BaCl^2$	Nr. 575	9152 ^c
$BaN^2\theta^6$	586	8560
$BaS^2\theta^6$	592	9136
$BaCl^2\theta^6$	590	8840
$Ba(PH^2\theta^2)^2$	589	5965
$Ba(C^2H^5.S\theta^4)^2$	591	9536
$Ba(C^2H^3\theta^2)^2$	595	9992

b. Svovlsure Salte og Baryt eller Kali.

R	$(RS\theta^4Aq, \overline{Ba}Aq)$		$(RS\theta^4Aq, 2\overline{K}Aq)$	
$2Na$	Nr. 565	5492 ^c	"	"
$2K$	564	5652	"	"
$2Tl$	565	5728	"	"
$2NH^4$	566	8792	"	"
Mg	401	5840	Nr. 409	— 88 ^c
Mn	402	10504	410	+ 4912
Ni	403	10628	411	5552
Co	404	12224	412	5888
Fe	405	12005	413	6540
Cd	406	15076	414	7066
Zn	407	15429	415	7956
Cu	408	18456	416	12576
$2Ag$	"	"	469	16800
$\frac{2}{3}Be$	"	"	459	15192
$\frac{2}{3}Fe$	"	"	449	19984
$\frac{2}{3}KFe$	"	"	447	20040
$\frac{2}{3}KCr$	"	"	446	14846
$\frac{2}{3}KAl$	448	16000	445	10176

Beryljordens Formel er antaget at være $Be^2\theta^3$; Betegnelsen $\frac{2}{3}KFe$ o. s. v. angiver Kali-Jernalun o. s. v.

n	$(Be^{\frac{2}{3}}SO^4 Aq, n\bar{K}Aq)$	
$\frac{2}{3}$	Nr. 456	6500 ^c
1	457	8928
$\frac{4}{3}$	458	11142
2	459	15192

c. Chlorforbindelser og Kali eller Natron.

n	$(Fe^2 Cl^6 Aq, n\bar{Na}Aq)$		$(AuCl^6 \cdot H^2 Cl^2 Aq, n\bar{Na}Aq)$		$(HgCl^2 Aq, n\bar{K}Aq)$	
2	Nr. 441	17040 ^c	Nr. 473	26640 ^c	Nr. 468	8088 ^c
3	442	25308	"	"	"	"
4	443	33408	474	44640	"	"
6	444	49008	475	57168	"	"
8	"	"	476	68040	"	"
10	"	"	477	68472	"	"

d. Nogle Bly-, Sølv- og Kobbersalte.

n	$PbN^2O^6 Aq, n\bar{Na}Aq$	
$\frac{1}{2}$	Nr. 456	6596 ^c
1	457	12678
2	458	11952
4	459	11064

Nr. 460	$(PbN^2O^6 Aq, 2\bar{K}Aq)$	=	12280 ^c
— 461	$(PbN^2O^6 Aq, \bar{SO}^2 Aq)$	=	5448
— 463	$(PbC^4 H^6 O^4 Aq, \bar{SO}^2 Aq)$	=	7656
— 470	$(2AgNO^3, \bar{Ba}Aq)$	=	17380
— 471	$(AgNO^3, HClAq)$	=	15750
— 435	$(CuC^4 H^6 O^4 Aq, \bar{Ba}Aq)$	=	14072

e. Partielle Decompositioner.

Nr. 387	$(K^2SO^4 Aq, 2\bar{N}O^2 Aq)$	=	— 2968 ^c
— 388	$(2KNO^3 Aq, \bar{SO}^2 Aq)$	=	+ 709

3. Dobbelte Decompositioner.

a. Svovlsure Salte og Barytsalte.

<i>R</i>	$(RSO^4 Aq, BaCl^2 Aq)$		$(RSO^4 Aq, BaN^2 O^6 Aq)$	
$2Na$	Nr. 376	5240 ^c	Nr. 383	4680 ^c
$2K$	377	5280	384	(5648)*
$2NH^4$	378	5408	385	5048
Mg	417	5600	423	4936
Mn	418	5600	"	"
Co	419	5688	"	"
Cd	420	5685	424	5128
Zn	421	5504	"	"
Cu	422	5616	425	5080
$\frac{2}{3}Be$	440	6660	"	"
$\frac{1}{2}KAl$	450	6407	"	"
$\frac{1}{2}KCr$	451	6136	"	"
$\frac{2}{3}Fe$	452	9144	453	8592

<i>R</i>	$(RSO^4 Aq, BaC^4 H^6 O^4 Aq)$		$(RSO^4 Aq, BaC^4 H^{10} . S^2 O^8 Aq)$	
$2Na$	Nr. 431	5040 ^c	Nr. 395	4884 ^c
$2K$	432	5136	"	"
Co	"	"	426	5784
Zn	433	4609	"	"
Cu	434	4368	427	5736
$\frac{2}{3}Fe$	455	6736	"	"

*) Med Hensyn til denne Størrelse, der er abnorm, henvises til Texten paa det angivne Sted.

<i>R</i>	$(RSO^4 Aq, BaCl^2 \theta^6 Aq)$		$(RSO^4 Aq, BaS^2 \theta^6 Aq)$	
$2Na$	Nr. 394	4980 ^c	"	"
Mg	"	"	Nr. 428	5456 ^c
Ca	"	"	429	5600
Cu	450	5950	"	"
$\frac{2}{3}Fe$	454	9540	"	"

b. Nogle andre Dobbeltdecompositioner.

<i>R</i>	$(Na^2SO^4 Aq, RAq)$	
$PbN^2 \theta^6$	Nr. 462	1712 ^c
$PbC^4 H^6 \theta^4$	464	2980
$SrCl^2$	399	-500
$CaCl^2$	400	-438

$$\text{Nr. 465 } (PbC^4 H^6 \theta^4 Aq, 2NaClAq) = 136.$$

Af disse 126 calorimetriske Bestemmelser, i Forbindelse med nogle af de i mine tidligere Arbejder meddelte Størrelser, kan man nu paa den ovenfor beskrevne Maade finde Basernes Neutralisationsvarme i de forskjellige Salte. I nedenstaaende Tabeller sammenstiller jeg disse Størrelser, idet jeg afleder enkelte ikke bestemte Led i de forskjellige Rækker i Analogi med de Led, som ere bestemte. Saadanne calculerede Størrelser ere betegnede med en Stjerne ved Siden af Tallet. Jeg skal endvidere ved Siden af mine Talstørrelser angive, hvormeget de afvige fra Favre og Silbermanns Tal, og til Slutning skal jeg efter mine tidligere Afhandlinger opstille Neutralisationsvarmen for Natronsaltene af de forskjellige Syrer, som ikke ere nærmere undersøgte her. Neutralisationsvarmen skal gjenemgaaende angives for 1 Molecul Svovlsyre eller dets Æquivalent af andre Syrer, saa at der i Formlerne optræder 1 Molecul af de tobasiske, men 2 Moleculer af de eenbasiske Syrer, hvorved det bliver betydeligt lettere at sammenligne Resultaterne.

1. Svovlsyrens og Chlorbrintesyrens Neutralisationsvarme.

<i>R</i>	<i>(R, H²SO⁴ Aq)</i>		<i>(R, 2HClAq)</i>	
	Thomsen.	Favre & Silbermann (Differens).	Thomsen.	Favre & Silbermann (Differens).
$2\overline{Li}Aq$	31290 ^c	"	27700 ^c	"
$2\overline{Na}Aq$	31380	+ 240 ^c	27490	+2766 ^c
$2\overline{K}Aq$	31290	+ 876	27500	+3812
$2\overline{Tl}Aq$	31130	"	44340 ¹⁾	"
$2\overline{NMe}^4Aq$	31010	"	"	"
$\overline{Ba}Aq$	36900 ¹⁾	+4486	27780	+2824
$\overline{Sr}Aq$	30710	"	27630	"
$\overline{Ca}Aq$	31140 ^c	"	27900	"
\overline{Mg}	31220	-2340	27690	-1250
$2\overline{NH}^3Aq$	28150	+1250	24540	+2552
$2\overline{N}e^3Aq$	28340	"	25040	"
\overline{Mn}	26480	-2350	22950	- 485
\overline{Ni}	26110	-2246	22580	-1756
\overline{Co}	24670	-1110	21140	- 392
\overline{Fe}	24920	-3176	21390	-1734
\overline{Cd}	23820	-3340	20290	-4072
\overline{Zn}	25410	-2500	19880	-3266
\overline{Cu}	18440	-3000	14910	-2078
\overline{Pb}	21060 ¹⁾	"	14360 ¹⁾	"
\overline{CuO}	18800	"	15270	"
\overline{HgO}	"	"	19420	"
\overline{PbO}	23500 ¹⁾	- 776	16790 ¹⁾	+5756
\overline{Ag}^2O	14490	"	42380 ¹⁾	+3556
$\frac{2}{3}\overline{Al}$	20990	+ 906	18640	"
$\frac{2}{3}\overline{Be}$	16100	"	15640	"
$\frac{2}{3}\overline{Cr}$	16440	"	15730	"
$\frac{2}{3}\overline{Au}$	"	"	13680	"
$\frac{2}{3}\overline{Fe}$	11250	+2222	11150	"

I de med 1) betegnede Tilfælde dannes en uopløselig Forbindelse, og Varmetoniugen indbefatter derfor saavel Præcipitationsvarmen som Neutralisationsvarmen.

2. Salpetersyrens og Eddikesyrens Neutralisationsvarme.

R	$(R, 2N^2O^3HAq)$		$(R, 2C^2H^4O^2Aq)$	
	Thomsen.	Favre & Silbermann (Differens)	Thomsen.	Favre & Silbermann (Differens).
$2\overline{Na}Aq$	27360 ^c	+2306 ^c	26370 ^c	+ 850 ^c
$2\overline{K}Aq$	27540	+5480	26430	+1516
$\overline{Ba}Aq$	28260	+2460	26900	- 396
\overline{Mg}	27520	-1840	*26400	"
$2NH^3Aq$	24640	+2712	*23500	+1798
\overline{Cd}	20320	-4088	"	"
\overline{Zn}	*19850	-5184	18050	-2590
\overline{Cu}	14890	-2060	12820	-2292
$\frac{2}{3}\overline{Fe}$	11200	"	7990	"
\overline{Pb}	15540	"	13120	+1216
PbO	17770	+ 710	15460	"
CuO	15250	"	13180	"
Ag^2O	10880	+1532	"	"

Neutralisationsvarmen for de salpetersure Salte af de manglende Led af Magnesia-rækken kan med tilstrækkelig Nøjagtighed findes af Tallet for de svovlsure Salte ved Subtraction af 3580^c, og paa lignende Maade kan Neutralisationsvarmen for de eddikesure Salte findes ved Subtraction af 5200^c.

3. Neutralisationsvarmen for Svovlundersyre, Æthersvovlsyre, Chlorsyre og Phosphorundersyrling.

(R, QAq) .

R	Q			
	$S^2O^6 \cdot H^2$	$2(C^4H^5 \cdot SO^4 \cdot H)$	$2(ClO^3 \cdot H)$	$2(PH^2O^2 \cdot H)$
$2\overline{Na}Aq$	27070 ^c	26930 ^c	27520 ^c	30320 ^c
$\overline{Ba}Aq$	27760	27560	28050	30930
\overline{Mg}	27540	*27650	"	"
\overline{Co}	*21200	21120	"	"
\overline{Cd}	20360	*20250	"	"
\overline{Cu}	*14970	14840	15550	"
$\frac{2}{3}\overline{Fe}$	"	"	10700	"

Svovlundersyrens og Æthersvovlsyrens Neutralisationsvarme er meget nær den samme som Chlorbrintesyrens og Salpetersyrens.

4. Svovlbrintesyrens Neutralisationsvarme.

R	$(R, 2SH^2 Aq)$	$(R, 2SH^2)$
$2\overline{Na}Aq$	15480 ^c	10720 ^c
$\overline{Ba}Aq$	15750	10990
$2NH^3 Aq$	12390	7640

5. Neutralisationsvarmen for Natronsaltene af de forskjellige Syrer.

I de første 8 Afsnit af mine nyere thermochemiske Arbejder har jeg underkastet Syrernes Neutralisationsforhold en omfattende Undersøgelse. Af de deri meddeelte Talstørrelser skal jeg her sammenstille dem, der angaae Dannelsen af normale Natronsalte. Ogsaa i denne Tabel skal jeg anføre alle Talstørrelser beregnede for 1 Molecul Svovlsyre eller dets Æquivalent af andre Syrer, saa at alle disse Tal kunne sammenlignes indbyrdes og tillige med de ovenfor meddeelte. Endvidere skal jeg ordne Syrerne i Grupper efter Størrelsen af Neutralisationsvarmen, idet jeg indskyder de nytilkomne Syrer mellem de tidligere undersøgte. Resultaterne gjælde selvfølgelig alle for *Indvirkningen af de i Vand opløste Syrer* paa ligeledes opløst Natronhydrat.

Normale Natronsalte.

Q	$(2NaOHAq, QAq)$
Fluorbrintesyre	$2HFl$ 32540 ^c
Svovlsyre	$H^2 \cdot SO^4$ 31380
Selensyre	$H^2 \cdot SeO^4$ 30390
Phosphorundersyrning	$2(H \cdot PO^2 H^2)$ 30320
Svovlsyrning	$H^2 \cdot SO^3$ 28970
Metaphosphorsyre . .	$2(H \cdot PO^3)$ 28750
Phosphorsyrning . . .	$H^2 \cdot PO^3 H$ 28370
Oxalsyre	$H^2 \cdot C^2 O^4$ 28280

Q	$(2Na\theta HAq, QAq)$
Chlorbrintesyre	$2HCl$ 27480 ^c
Brombrintesyre	$2HBr$ 27500
Jodbrintesyre	$2HJ$ 27350
Chlorsyre	$2(H \cdot ClO^3)$ 27520
Salpetersyre	$2(H \cdot NO^3)$ 27360
Svovlundersyre	$H^2 \cdot S^2 O^6$ 27070
Selensyrning	$H^2 \cdot SeO^3$ 27020
Chlorplatinisyre	$H^2 \cdot PtCl^6$ 27220
Fluorsiliciumsyre	$H^2 \cdot SiFl^6$ 26620
Æthersvovlsyre	$2(H \cdot AeSO^4)$ 26950
Myresyre	$2(H \cdot CHO^2)$ 26400
Eddikesyre	$2(H \cdot C^2 H^3 O^2)$ 26510
Paraphosphorsyre	$(\frac{1}{2}H^4 \cdot P^2 O^7)$ 26370
Orthophosphorsyre	$H^2 \cdot PO^4 H$ 27080
Orthoarseniksyre	$H^2 \cdot AsO^4 H$ 27580
Citronsyre	$\frac{2}{3}(H^3 \cdot C^6 H^5 O^7)$ 25470
Viinsyre	$H^2 \cdot C^4 H^4 O^6$ 25510
Ravsyre	$H^2 \cdot C^4 H^4 O^4$ 24160
Chromsyre	$H^2 \cdot CrO^4$ 24720
Kulsyre	$H^2 \cdot CO^3$ 20180
Borsyre	$H^2 \cdot B^2 O^4$ 20010
Chlorundersyrning	$2(H \cdot ClO)$ 19570
Svovlbrintesyre	$2(H \cdot SH)$ 15480
Cyanbrintesyre	$2(H \cdot Cy)$ 5530
Tinsyre	$\frac{1}{2}(H^4 \cdot SnO^4)$ 4780
Kiselsyre	$\frac{1}{2}(H^4 \cdot SiO^4)$ 2710

Hvad Neutralisationsvarmen for de basiske og sure Salte angaaer, henvises til de specielle Undersøgelser.

De her meddeelte Resultater indeholde et betydeligt Materiale til theoretiske Betragtninger, og jeg skal i en følgende Afhandling, hvor jeg vil komme til at discutere Neutralisationsphænomenet fra et almindeligt Standpunct, gaae nærmere ind paa disse Tals Betydning. Det vil da vise sig, at de frembyde mange simple Relationer og ere istand til at give interessante Oplysninger om Saltenes og deres Componenters Natur.

Indhold.

	Pag.
A. Lithion, Natron, Kali, Thalliumilte, Baryt, Strontian, Kalk og Ammoniak	270 . . 6.
B. Magnesia, Manganforilte, Nikkelilte, Kobaltilte, Jernforilte, Cadmiumilte, Zinkilte og Kobberilte	285 . . 21.
C. Beryljord, Leerjord, Chromilte og Jerntveilde	300 . . 36.
D. Blyilte, Qviksølvilte, Sølvilte og Guldilte	309 . . 44.
E. Æthylamin, Tetramethylammoniumilte og Triæthylstibinilte	318 . . 54.
F. Sammenstilling af Resultaterne	320 . . 56.
