

Thermochemiske Undersøgelser.

XI. Undersøgelser over Affiniteten imellem
Brint og Metalloiderne.

Ved

Julius Thomsen.

Vidensk. Selsk. Skr. 5 Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. 10 B. II.

Kjøbenhavn.

Bianco Lunos Bogtrykkeri ved F. S. Muhle.

1873.

Undersøgelser

over

Affiniteten imellem Brint og Metalloiderne.

Ved

Julius Thomsen.

Kjøbenhavn.

Blanco Lunos Bogtrykkeri ved F. S. Muhle.

1873.

I den følgende Afhandling har jeg meddeelt mine Undersøgelser over Brintens Affinitet til de vigtigste Metalloider. Lignende Undersøgelser have vel allerede tidligere været udførte, men da flere af disse Størrelser have stor Betydning ved Behandlingen af mange thermochemiske Problemer, og da det derfor er af Vigtighed at have disse Størrelser bestemte med Nøiagtighed, forinden man skrider til en Anvendelse af dem, har jeg ikke skyet det besværlige Arbeide at foretage en selvstændig Bestemmelse af Affinitetens Størrelse i de vigtigste Brintforbindelser. Det har ved disse Undersøgelser blandt Andet viist sig, at en af disse Fundamentalstørrelser, nemlig Brintens Affinitet til Chlor, tidligere har været unøiagtigt bestemt, hvorved tillige et meget stort Antal af de ældre Angivelser af thermochemisk Art ere blevene unøiagtige, nemlig alle de, som paa en eller anden Maade ere afhængige af den unøiagtige Bestemmelse af Affiniteten imellem Chlor og Brint.

I *det 1ste Afsnit* gennemgaaer jeg Bestemmelserne af Affiniteten imellem Brint og Chlor, Brom og Jod. Af disse Bestemmelser har jeg udført den, som angaaer Affiniteten imellem Chlor og Brint, directe, hvorimod jeg har bestemt Brintens Affinitet til Brom og Jod ved at lade Chlor indvirke paa Brom- og Jodforbindelser i vandig Opløsning. Da det til Beregningen af disse Processer er nødvendigt tillige at kjende Absorptionsvarmen for Chlor-, Brom- og Jodbrinte, har jeg ogsaa bestemt disse Størrelser.

I *det 2det Afsnit* meddeler jeg mine Undersøgelser over Brintens Affinitet til *Ilt* i Vandet og til Svovl i Svovlbrinten, *SH²*. Den første af disse Størrelser har jeg bestemt directe ved Forbrændingen af *Ilt* i Brint, den anden indirecte ved Indvirkning af Jod paa Svovlbrinte. Svovlbrintens Absorptionsvarme har jeg allerede tidligere meddeelt i Afsnittet om denne Syres Neutralisationsforhold.

I *det 3die Afsnit* meddeler jeg mine Undersøgelser over Affiniteten imellem Brint og *Qvælstof*. Som bekjendt kan Forbindelsen ikke dannes directe, og jeg har derfor benyttet Chlorets Indvirkning paa Ammoniakvand som Udgangspunct for Undersøgelsen.

Derved bliver det imidlertid nødvendigt tillige at kjende Ammoniakluftens Absorptionsvarme. — Det havde været mit Ønske tillige at komme til at bestemme Affiniteten imellem Phosphor og Brint; men endskjøndt Kjendskab til denne Størrelse kunde være interessant, er dens Bestemmelse dog mindre paatrængende, fordi der kun haves en mindre udstrakt Brug for samme, og jeg har af den Grund udsat denne vanskelige Bestemmelse til en anden Gang.

I *det 4de Afsnit* har jeg undersøgt Brintens Affinitet til Kulstof i de tre vigtigste Kulbrintearter: *let Kulbrinte, Æthylen og Acetylen*. De ældre Forsøg over Varmeudviklingen ved Forbrænding af de tvende førstnævnte Luftarter stemme i det Hele ret godt indbyrdes, og jeg henvendte derfor særligt min Opmærksomhed paa Acetylen (C^2H^2), over hvilken Kulbrinte endnu ingen Forsøg vare anstillede. Men for dog at kunne kontrollere de ældre Bestemmelser af Forbrændingsvarmen for de tvende andre Kulbrinter, og for at have Sikkerhed for, at min Bestemmelse af Acetylenets Forbrændingsvarme kunde sammenstilles med hine, har jeg tillige undersøgt Forbrændingsvarmen for Æthylen. Af Kulbrintearternes Forbrændingsvarme afledes Affiniteten imellem Kul og Brint, idet man drager hiin Størrelse fra Summen af Brintens og Kulstoffets Forbrændingsvarme; den første af disse Størrelser har jeg selv bestemt, for den anden har jeg benyttet de ældre Bestemmelser.

Som det vil fremgaae af denne korte Oversigt, har Bestemmelsen af Affiniteten imellem Chlor og Brint en Indflydelse paa Beregningen af Affiniteten imellem Brint og Brom, Jod, Svovl og Qvælstof.

I *det 5te Afsnit* har jeg endeligt sammenstillet mine Resultater og dertil knyttet nogle almindelige Bemærkninger om Brintens Affinitet til Metalloiderne.

A. Dannelsen af Chlor-, Brom- og Jodbrintesyre.

1.

Chlorbrintesyre. Da Brintens Affinitet til Chlor er en af Thermochemiens Fundamentalstørrelser, har jeg anvendt særlig Omhu for at faae den bestemt med den størst mulige Nøiagtighed. Et stort Antal chemiske Processer kunne nemlig kun beregnes ved Hjælp af denne Størrelse, og en Feil i dens Bestemmelse vilde derfor influere paa en stor Mængde andre Bestemmelser.

Fra Theoriens Side er denne Bestemmelse meget simpel, idet Chlor og Brint med Lethed forene sig directe med hinanden til Chlorbrinte, og det er saaledes kun nødvendigt at maale den Varmeudvikling, som ledsager denne Proces; i praktisk Henseende er den derimod forbundet med betydelige Vanskeligheder.

I de Forsøg, som *Favre & Silbermann* have anstillet for at bestemme denne Størrelse, og sandsynligviis ogsaa i *Abrias* Forsøg, opsamledes Chloret over Vand; denne Fremgangsmaade forekom mig mindre nøiagtig, fordi Vandet som bekjendt decomponeres af Chlor, navnligt i Dagslyset, hvorved Chlorluften kommer til at indeholde Ilt eller vel snarere Chlorundersyring. Men Tilstedeværelsen af Ilt i Chlorluften maa absolut undgaaes, fordi selv en ringe Mængde Ilt vilde forhøje Resultatet meget betydeligt; thi den ved Iltens Forbrænding udviklede Varme adderer sig til Resultatet uden at forøge Vægten af Productet, der bestemmes som Chlorbrinte, saa at en Indblanding af 1 Procent Ilt i Chlorluften forøger Resultatet med 3—4 Procent, og endnu større bliver Feilen, naar Chloret indeholder Chlorundersyring.

I mine Forsøg blev Chloret opsamlet og opbevaret over concentreret Svovlsyre. Det hertil anvendte Apparat er temmelig sammensat, fordi det er nødvendigt med Lethed at kunne fylde Luftbeholderne med reent Chlor og senere at kunne iværksætte Chlorets

Udstrømning paa en fuldkomment regelmæssig Maade og med den Hastighed, som bestemmes for Forsøgets Begyndelse. Hvorledes denne Opgave er løst paa en fuldkomment tilfredsstillende Maade, vil sees af den vedføiede Tegning, der viser hele det til Bestemmelsen af Chlorets Forbrændingsvarme i Brint anvendte Apparat.

2.

Apparatet bestaaer af 3 Hoveddele: a) Chlorbeholderen med tilhørende Udviklings- og Reguleringsapparat; b) Brintudviklingsapparatet og c) Calorimetret med et Apparat, hvori den dannede Chlorbrinte absorberes.

a. Chlorbeholderen bestaaer af de to Glasbeholdere *I* og *K*, som rumme omtrent 8 Litre hver. Gjennem Kautschukpropperne, der have tre Gjennemboringer hver, gaaer et dobbeltbøiet Glasrør *ik* af 1 Centimeters indvendigt Tvermaal ned til Bunden i begge Beholdere. Gjennem dette Rør bevæger sig den Svovlsyre, der findes i de to Beholdere, fra den ene til den anden. Af Rørene 9 og 10, der staae i Forbindelse med den nederste Beholder, fører det første til Calorimetret, det sidste til Chlorudviklingsapparatet; begge kunne de lukkes med Glashaner. Den øverste Beholder *K* har ligeledes to Rør, af hvilke det ene, der kan lukkes med Hanen 12, staaer i Forbindelse med en Bunsensk Aspirator, medens det andet fører til Reguleringsapparatet.

Chlorudviklingsapparatet bestaaer af en Kolbe, *P*, og 5 Cylinderglas til Chlorets Rensning; det første af disse er fyldt med concentreret Saltsyre, de næste 3 med Vand og det 5te med concentreret Svovlsyre. Mellem dette sidste og Hanen 10 er der anbragt en Tregangshane 11, hvis ene Aabning staaer i Forbindelse med Glasrøret *g*, der gaaer ud gennem en Aabning i et af Arbeidsværelsets Vinduer.

Fyldningen af Beholderen I med Chlorluft skeer paa følgende Maade. Hanen 11 stilles saaledes, at der er Forbindelse mellem den ydre Luft og Udviklingsapparatet; Chlorets Udvikling fortsættes nu saalænge, indtil det *fuldstændigt* absorberes af Natronlud. Derefter tilveiebringes ved en Dreining af Hanen 11 Forbindelsen med Beholderen *I*. Denne Beholder er fyldt med Svovlsyre indtil 1 Centimeter fra Proppen, og ved Lukning af Hanerne 12, 13 og 14 forhindrer man, at der løber mere Svovlsyre til fra Beholderen *K*. Man aabner Hanerne 8, 9 og 10, og Chlorluften strømmer da fra Udviklingsapparatet gennem Hanerne 9 og 10, af hvilke den sidste er en Tregangshane, hvis ene Aabning fører ud gennem Vinduet. Naar Luften i Beholderen *I* er fuldstændigt fortrængt af Chloret, lukker man Hanen 9 og aabner Hanen 12, der staaer i Forbindelse med Aspiratoren. Ved dennes Hjælp suges Svovlsyren nu efterhaanden fra Beholderen *I* op i *K*, idet den giver Plads for Chlorluften, der stadigt udvikler sig. Hanerne 12 og 10 reguleres saaledes, at Beholderen *I*'s Tømning holder Skridt med Chlorudviklingen, saa at der i Kolben *P* stedse er et positivt Tryk. Hanen 15 gjør det muligt ved tilstødende Uheld at

kunne lukke for Kolben. Naar man til Udviklingen anvender den bekjendte Blanding af 8 Dele Kogsalt, 6 Dele Bruunsteen, 14 Dele Svovlsyre og 7 Dele Vand, idet man deler Udviklingen i to Afsnit og kun benytter Halvdelen af Syreblandingen hver Gang, er Udviklingen saa regelmæssig, at Apparatet, eengang indstillet, næsten ikke trænger til nogen yderligere Regulering. Jeg havde valgt Kolbens Størrelse saaledes, at Halvdelen af Syremængden var tilstrækkelig til en enkelt Fyldning af Beholderen. Naar Beholderen I er fyldt saavidt med Chlor, at Svovlsyren netop endnu lukker for det store Hævertrør, dreies Hanen 11 saaledes, at Resten af den udviklede Chlormængde ledes ud gennem Vinduet.

Chlorets Udstrømning fra Beholderen I til Calorimetret bevirkes selvfølgelig derved, at Svovlsyren løber tilbage fra Beholderen K gennem Hævertrøret ik til Beholderen I . Men da man kun kan opnaae et nøjagtigt Resultat, forsaavidt Chloret strømmer til Calorimetret med en constant fra Begyndelsen af reguleret Hastighed, maa der træffes særegne Forholdsregler.

Reguleringsapparatet for Chlorluftens Udstrømning er i Tavlen betegnet med L , M og N og virker paa følgende Maade. Røret l gaaer til Bunden af K ; da Hanen 12 er lukket, medens Svovlsyren løber ud af K , maa den Luft, der skal tage Syrens Plads, gaae gennem Røret l . Derved holdes den Forandring, som Hævertrøret ik 's Trykhøjde lider ved Forandringen af Syrens Niveau i K , i Ligevægt. Men nu forandres ved Syrens Bevægelse ogsaa dens Niveau i I , og Hævertrørets Trykhøjde vilde derved undergaae en Forandring, saafremt der ikke var truffet yderligere Forholdsregler. Da Beholderne I og K have samme Diameter, forandres Syrens Stand lige meget i dem begge; for at opnaae en fuldstændig Regulering er det derfor nødvendigt at formindske Modstanden, som den til Beholderen K strømmende Luft har at overvinde, i samme Forhold, som Syrens Overflade i I stiger, eller, hvad der er det Samme, som den synker i K . Dette opnaaes nu ved Hjælp af Beholderne L , M og N , som alle deelvis ere fyldte med concentreret Svovlsyre. Den Luft, der strømmer ind i K , passerer Røret m , overvinder Syrens Tryk i M , gaaer dernæst gennem Røret med den aabne Hane 13, overvinder saa Svovlsyrens Tryk i L , hvorfra den endeligt gennem Røret l træder ind i Beholderen K som Erstatning for den udløbende Svovlsyre. Beholderne L og N ere endvidere forbundne ved en Hævert, idet Røret n gaaer til Bunden af dem begge. En fuldkomment constant Udstrømning af Chlorluften vil nu opnaaes, naar Syrens Overflade i Beholderne K og L holdes i samme Niveau, thi da forandres det Tryk, som den indstrømmende Luft har at overvinde, med den dobbelte Størrelse af Niveauforandringen i K eller netop lige saa meget, som Trykhøiden i Hæverten i forandrer sig; dette opnaaes nu derved, at Røret 14, der fører til Beholderen N , er sat i Forbindelse med Aspiratoren; ved en passende Aabning af Hanen 14 føres nu Syren fra L til N i samme Forhold, som den løber fra K til I , saaat Syren kommer til at staae lige høit i K og L ; saalænge dette er Tilfældet, vil Chlorluften strømme med fuldkomment constant

Hastighed fra Beholderen *I* til Calorimetret. Men for at *man kan forandre selve denne Hastighed* er Røret *m* forskydeligt; jo dybere det gaaer ned i Syren i *M*, desto større er Luftens Modtryk og desto mindre bliver Chlorets Udstømningshastighed; men saa længe Røret *m* beholder samme Stilling, er Udstømningshastigheden fuldstændigt constant.

b. Brintudviklingsapparatet er i Tavlen betegnet med *A, B, C, D, E* og *F*. Jeg har allerede tidligere beskrevet dette Apparat (5te Række, Bd. 9 p. 239); det giver en Strøm af reen Brint med en *constant Hastighed, der kan reguleres*; denne afhænger nemlig af det Tryk, hvormed Brinten forlader Apparatet, og bestemmes ved Vandstanden i Beholderen *E*. Tilløbet af Syre fra *A* reguleres nemlig saaledes, at der altid strømmer en ringe Mængde Brint ud af Munden af det Rør, som er anbragt i *E*. For at Hastigheden kan maales, dreier man Tregangshanen *7* saaledes, at den udviklede Brint kan opfanges og maales over Vand, og man dreier dernæst Hanen *6* saaledes, at den ønskede Brintmængde i Minutet udvikler sig, naar der samtidigt undviger et lille Overskud gennem det Rør, der er anbragt i Beholderen *E*. Ved et System af Rør med Kalihydrat og Chlorcalcium, *F*, tørres Brinten, inden den ledes ind i Calorimetret.

c. Calorimetret. Calorimetrets Forbrændingsrum er en Platinkugle af omtrent $\frac{1}{2}$ Litres Indhold. Forneden i denne udmunde 3 Rør, af hvilke det ene staaer i Forbindelse med Chlorbeholderen, det andet med Brintapparatet og det tredje med Absorptionsapparatet for den dannede Chlorbrintesyre. Det første Rør udmunder omtrent i Kuglens Centrum i et Rør, der er dannet af meget tyndt Platinblik og indsmeltet i Glasrøret og tjener som Brænder for Chlorluften. De to Rør, som føre Chlor og Brint til Calorimetret, ere omgivne af et opad aabent, af $\frac{1}{20}$ Millimeter tykt Platinblik dannet, Rør af omtrent 2 Centimetres Tvermaal. Det til Chlorbrinten bestemte Afledningsrør er dannet af Platinblik af samme Tykkelse, og har en Lysning af omtrent 6 Millimetre.

Chlorets Antændelse i Brinten skeer ved en Inductionsgnist; Ledningen tilveiebringes ved tynde Platintraade, der føre gennem to af de tre nævnte Rør til det Indre af Forbrændingsrummet og lade en Inductionsgnist springe over ved Chlorledningsrørets Platinmunding.

Absorptionsapparatet for den dannede Chlorbrinte er betegnet ved *H*; de to første Beholdere indeholde kun destilleret Vand, den tredje er fyldt med smaa klippet udvasket svensk Filtrerepapir, der er vædet med Vand og tjener til at optage den sidste Rest af Chlorbrinten.

Den øvrige Indretning er den af mig sædvanligt anvendte. Platinkuglen befinder sig i en Beholder, som rummer 3000 Gram Vand og er stillet midt i Calorimetrets dobbelte Hylster. En Røreindretning, som holdes i regelmæssig Bevægelse ved en elektromagnetisk Maskine, tilveiebringer en eensformig Temperatur i Vandet. Temperaturstigningen aflæses

som sædvanligt med Kikkert; for ikke at complicere Tegningen for meget har jeg ikke angivet Thermometrene i Vandbeholderen og Calorimetrets Hylster.

Forsøget anstilles nu paa følgende Maade. Beholderen *I* er paa den angivne Maade fyldt med Chlor; Hanerne 9, 10, 12 og 14 ere lukkede, Hanen 13 aaben; Røret *m* har den Stilling, som passer til den ønskede Hastighed af Chlorstrømmen. Calorimetrets Platinkugle og Absorptionsapparaterne fyldes med Brint, og tilsidst stilles Hanen 8 saaledes, at den Luft, der befinder sig i Røret *g*, ligeledes erstattes af Brint og ledes ud gennem Vinduet. Derefter dreies Hanen 8 saaledes, at Røret *h* har Forbindelse med det lange Afledningsrør, og Hanen 9 aabnes; Luften i Røret *h* uddrives da af Chloret. Naar Alt er forberedt og Thermometrene aflæste, lukker man Hanen 7; man lader Inductionsognisten slaae over gennem Calorimetret, aabner lidt efter lidt Hanen 8 for Forbindelsen mellem *g* og *h*, hvorved Chlorstrømmen kommer ind i Calorimetret og antændes der; slutteligt aabner man paany Hanen 7 for Brinten og lader nu Chlorets Forbrænding finde Sted saalænge, indtil Temperaturstigningen har naaet den ønskede Høide. Da afbryder man Chlorstrømmen, men Brinten lader man strømme igjennem saalænge, indtil al Chlorbrinte er uddrevet af Platin-kuglen.

Den dannede Chlorbrintesyre bringes ved Absorptionsapparatets Tømning og gjentagne Udskylling med Vand op til en vilkaarlig Vægt. Af denne vandige, godt blandede Opløsning afveies en vilkaarligt valgt Mængde, og dens Chlorbrintemængde bestemmes; jeg bestemmer nemlig, hvor stor en Vægt af min Normal-Barytopløsning der udfordres til at neutralisere den Vægt Chlorbrintesyre, som er taget ud til Analyse. Som Control blev Chlorbrintesyren ogsaa fældet med Sølvsalt og Chlorsølvet veiet. Men Neutralisationsmetoden maa i ethvert Tilfælde foretrækkes, om end Differensen mellem de to Metoder kun er henved 2 Promille; thi ved Neutralisationen er man ganske uafhængig af Chlorets Atomvægt. Min normale Barytopløsnings Æquivalent støtter sig nemlig kun paa Molecul-tallene for Sølvnitratet og for Kogsalt. Vælg vi nu til Iltens Atom Tallet 16, bliver efter Stas's Atomtal Sølvnitratets Molecul-tal 169,974, medens de almindelige runde Tal give 170,0, hvilket kun giver en Forskjel af $\frac{1}{7000}$; Chlornatriums Molecul er efter Stas 58,500, altsaa nøiagtigt samme Størrelse, som de afrundede Atomtal give. Til Bestemmelsen af mine Normalopløsninger benyttede jeg nu følgende Fremgangsmaade: 30,488 Gram smeltet reent Sølvnitrat opløstes i 1793,4 Gram destilleret Vand; denne Opløsnings Æquivalent er efter de afrundede Tal 10170 Gram, efter Stas's Tal 10168. Til Control blev denne Opløsning anvendt til Fældning af Chlornatrium; men da et lidet Overskud af Sølvopløsningen er nødvendigt, naar man vil benytte chromsuurt Kali som Indicator, bestemte jeg Sølvopløsningens Æquivalent for Anvendelsen af denne Indicator; i to Forsøg fordrede 0,1995 og 0,3961 Gram smeltet Chlornatrium til Fældning henholdsvis 34,74 og 68,94 Gram af Sølvopløsningen, for at der kunde indtræde en meget svag Farvning. Til en nøiagtig Udfældning

behøves nogen Tid, idet den først opstaaende Farvning efter nogle Minuters Forløb igjen forsvinder og Fældningen først er fuldstændig, naar Farven holder sig constant. Sølvopløsningens praktiske Æquivalent beregnes heraf til 10187 og 10182, i Gjennemsnit til 10184,5, efter Stas's Tal til 10183,5 eller næsten det samme Tal. En Chlorbrintesyre af vilkaarlig Styrke blev nu titreret med Sølvopløsning, efterat den først var nøiagtigt neutraliseret med en titreret Natronopløsning. Chlorbrintesyrens Æquivalent var constant = 3127 Gram. Ved Neutralisation af denne Chlorbrintesyre med en Barytopløsning blev denne sidstes Æquivalent bestemt; det beløb sig constant til 3906,5 Gram. Som Control blev en afveiet Mængde af Barytopløsningen neutraliseret med reen Svovlsyre, afdampet og glødet. Af den dannede Sulphatmængde beregnedes Opløsningens Æquivalent til 3907 Gram, og denne Størrelse har jeg antaget som Barytopløsningens Æquivalent.

Naar den i Calorimetret dannede Chlorbrintesyre titrerer paa Vægten med denne Barytopløsning, finder man Chlorbrintesyrens Mængde efter Æquivalenter, uafhængigt af Chlorets Atomtal, og ved Multiplication med 36,5 eller 36,459 faaer man Chlorbrintens Vægt henholdsviis efter Chlorets to Atomtal.

3.

I de nedenfor anførte Tabeller ere Forsøgenes Enkeltheder opførte. Jeg betegner ved Nr. Forsøgets fortløbende Numer;

- T Luftens Varmegrad;
- t_a Calorimetrets Varmegrad ved Forsøgets Begyndelse;
- t_β den iagttagne Varmegrad ved Forsøgets Slutning;
- t_b den af Afkjølingen beregnede Slutningsvarmegrad;
- δ Varmestigningen ($t_b - t_a$) under Forsøget;
- S Vægten af den dannede Chlorbrintesyre;
- s Vægten af den til Analysen anvendte Syremængde;
- b Vægten af den Mængde Barytopløsning, der udfordres til Neutralisation af s ;
- x Vægten af den dannede Chlorbrinteluft for $HCl = 36,459$;
- x^1 Vægten af Chlorbrinteluften for $HCl = 36,5$;
- R Resultatet for 1 Molecul Chlorbrinte.

Calorimetrets Vandværdi var 59,7 Gram, Vandmængden 2400 Gram; Calorimetrets samlede calorimetriske Æquivalent bliver altsaa 2460 Gram. Man har da

$$x = \frac{S}{s} \cdot \frac{b}{3907} \cdot 36,459$$

$$x^1 = \frac{S}{s} \cdot \frac{b}{3907} \cdot 36,5$$

$$R = \delta \cdot 2460 \cdot \frac{s}{S} \cdot \frac{3907}{b}$$

Da Varmegradens Stigning i Calorimetret nøjagtigt er proportional med Tiden, og Luftens Varmegrad ligger midt imellem Grændsetemperaturerne, behøves ingen Correction for Luftens Indflydelse. Slutningsvarmeegraden t_b er paa sædvanlig Maade beregnet af Afkjølingen; Correctionerne vare her kun $0^{\circ},005$ til $0^{\circ},009$:

(H, Cl).

Nr.	483	484	485	486
T	19 ^o ,0	19 ^o ,0	19 ^o ,4	19 ^o ,0
t_a	17,735	17,890	17,850	17,025
t_β	20,935	20,690	20,766	20,650
t_b	20,940	20,699	20,773	20,655
δ	5 ^o ,205	5 ^o ,309	2 ^o ,923	5 ^o ,630
S	600,6 Gr.	600,4 Gr.	600,05 Gr.	600,67 Gr.
s	29,92	50,50	29,72	50,27
b	69,83	75,375	65,24	79,89
x	15,080	15,479	11,914	14,792
x^1	15,095	15,494	11,923	14,810
R	21975 ^c	22018 ^c	22005 ^c	22008 ^c

Den dannede Chlorbrinte udgjør i disse Forsøg 12—15 Gram eller omtrent $\frac{1}{3}$ Æquivalent. Middeltallet af de 4 Forsøg bliver

$$(H, Cl) = 22001^c$$

eller i Ord: *Affiniteten imellem Chlor og Brint i luftformig Chlorbrinte svarer til 22001^c.*

Hvorledes dette Tal afviger betydeligt fra den hidtil antagne Størrelse, skal jeg nedenfor nærmere paavise.

4.

Varmeudviklingen ved Chlorbrintens Absorption i Vand bestemte jeg ved at lede tør Chlorbrinteluft i Vand. Absorptionsapparatet var en Glaskugle med en Vandmængde af 430 Gram; Calorimetrets Vandværdi var 13,9 Gram, saaat det fyldte Calorimeters hele Vandværdi var 443,9 Gram. Mængden af absorberet Chlorbrinte bestemtes ved Titration af en afvejet Mængde af Syren med en Natronopløsning, hvis Æquivalent var 990,7 Gram.

I de nedenfor opførte detaillerede Angivelser forstaaes ved T , t_a , t_b , δ , x og R de samme Størrelser som tidligere; endvidere er

s Vægten af den til Titration anvendte Syre;

n — — den til Mætning fornødne Natronmængde;

N Natronopløsningens Æquivalent (990,6 Gram);

a Vandets Vægt (430 Gram);

p Calorimetrets Vandværdi (13,9 Gram).

Mængden x af absorberet Chlorbrinteluft findes paa følgende Maade. Da Vædskens Vægt efter Absorptionen er $a + x$, faaer man

$$\frac{n(a+x)}{N \cdot s} HCl = x,$$

altsaa

$$x = \frac{n \cdot a \cdot HCl}{N \cdot s - HCl \cdot n}$$

og Varmedviklingen ved Absorption af 1 Æquivalent Chlorbrinte bliver da

$$R = \delta \frac{a+p}{a} \left(\frac{N \cdot s}{n} - HCl \right).$$

Om man i denne Formel sætter HCl liig 36,5 eller 36,459, er uden Indflydelse paa Resultatet, da Værdien af $\frac{Ns}{n}$ er omtrent 20000 Gange saa stor som Differensen mellem de to Tal. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

(HCl, Aq).

Nr.	487	488	489
T	19°,0	20°,0	19°,7
t_a	17,910	18,350	18,523
t_b	20,270	21,722	21,060
δ	2,360	5,372	2,537
s	72,82 Gr.	51,82 Gr.	69,80 Gr.
n	10,12 Gr.	10,22 Gr.	10,33 Gr.
x	2,210 Gr.	5,145 Gr.	2,372 Gr.
R	17279 ^c	17351 ^c	17511 ^c

Middeltallet af disse tre Forsøg er

$$(HCl, Aq) = 17314^c.$$

Lægges denne Størrelse til den ovenfor fundne, seer man, at den vandige Chlorbrintesyre dannes af Chlor, Brint og Vand under en Varmedvikling af

$$(H, Cl, Aq) = 39315^c,$$

en Størrelse, der gjælder for en Syre, som indeholder omtrent 400 Moleculer Vand for hvert Molecul Chlorbrinte.

Sammenligner man nu de ovenfor bestemte Størrelser med de forlængst bekendte Bestemmelser af Favre & Silbermann og Abria, viser der sig følgende Differenser:

	Thomsen.	Favre & Silbermann.		Abria.
		<i>a</i>	<i>b</i>	
(<i>H, Cl</i>)	22001 ^c	25785	25785 ^c	24010 ^c
(<i>HCl, Ag</i>)	17514	16411	17479	14510
(<i>H, Cl, Ag</i>)	59515	40194	41262	58560

Den med *a* betegnede Spalte indeholder Tallene, saaledes som de meddeltes af Favre & Silbermann i 1853; Spalten *b* indeholder derimod de Talstørrelser, som Favre i 1868 anseer som de rette, efterat han har bestemt Absorptionsvarmen til 17479^c, en Størrelse, som stemmer ret godt med det af mig fundne Tal 17314^c; *derimod falder min Bestemmelse af Chlorets Affinitet til Brint i tør, luftformig Tilstand betydeligt lavere end de ældre Bestemmelser*, nemlig 1782^c lavere end det af Favre & Silbermann bestemte Tal, som hidtil næsten udelukkende er benyttet. Det er utvivlsomt, at her foreligger en Vildfarelse, og sandsynligviis er Aarsagen den, at Favre & Silbermann have arbejdet med urent, d. e. iltholdigt, Chlor, idet disse Experimentatorer opbevarede Chloret over en Kogsaltopløsning. At Chloret selv i Mørke efterhaanden decomponerer Vandet, kan næppe betvivles, og paa denne Maade blandes det med Ilt eller sandsynligere med Chlorundersyring. Hvorledes Abrias Forsøg ere anstillede, er ikke bekjendt; sandsynligviis har han ligesom Favre & Silbermann opsamlet Chloret over Vand. I ethvert Tilfælde ere hans Forsøg unøjagtige; thi han har bestemt alle 3 Størrelser directe, og Summen af de to første Størrelser er liig med den sidste Størrelse, saaledes som det maa være, men ikke destomindre er der i den anden Størrelse en Feil af 3000^c.

5.

Brombrinte. For at bestemme Affiniteten i Brombrinte decomponerede jeg Bromkalium i vandig Opløsning med Chlor. Opløsningens Concentration var $KBr + 200 H_2O$, saa at den hele Mængde af det ved Chloret uddrevne Brom holdt sig opløst i Vandet. Mængden af decomponeret Bromkalium bestemtes paa følgende Maade: en bestemt Vægt af den deelviis decomponerede Opløsning, som altsaa indeholdt Chlorkalium, Bromkalium og frit Brom, blev inddampet, hvorved det sidste forflygtigedes. Derefter fældedes Opløsningen med Sølvnitrat, og Sølvbundfaldets Vægt bestemtes.

Sættes $KBr + 200 H_2O = A = 3719 \text{ Gr.}$, da er Vægten af den decomponerede Vædske $A + x Cl$, idet der er tilkommet x Æquivalenter Chlor. Naar nu b Gram af

Vædsken giver β Gram Sølvbundfald, da svarer til hele Vædskemængden $(A + xCl) \frac{\beta}{b}$ Gram Sølvbundfald. Men da det frie Brom før Bundfældningen er fjernet af Vædsken, bestaaer Bundfaldet af

$$x AgCl + (1-x) AgBr = AgBr - x (Br - Cl);$$

altsaa er

$$AgBr - x (Br - Cl) = (A + xCl) \frac{\beta}{b}$$

og

$$x = \frac{AgBr - A \frac{\beta}{b}}{Cl \frac{\beta}{b} - (Br - Cl)}$$

Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

(KBr Ag, Cl).

Nr.	490	491	492
<i>T</i>	18°,6	16°,9	18°,7
<i>t_a</i>	16°,940	15°,585	17,840
<i>t_b</i>	20,022	18°,662	19,820
<i>δ</i>	3,082	3,077	1,975
<i>b</i>	105Gr.,96	127Gr.,80	199Gr.,28
<i>β</i>	4,087	4,915	8,538
<i>x</i>	0,9688	0,9782	0,6203

Ifølge mine Undersøgelser over Varmefylden (Videnskabernes Selskabs Skrifter 9de Bind pag. 232) er den caloriske Værdi af Opløsningen *A*, hvis Vægt er 3719, kun 3565 Gram; den caloriske Værdi af det udskilte Brom udgjør i Forsøgene 490—491 omtrent 8 Gram, i det sidste Forsøg 6 Gram. Vandværdien af Calorimetret er 48 Gram, og i alt bliver saaledes den Masse, som skal opvarmes, liig henholdsvis

$$A'' = 3621 \text{ Gr. og } 3619 \text{ Gr.,}$$

og den til den fuldstændige Reaction svarende Varmeudvikling bliver

$$R = \frac{A'' \delta}{x}$$

eller for de 3 Forsøg

$$(KBr Ag, Cl) = \left. \begin{array}{l} 11519^c \\ 11391 \\ 11523 \end{array} \right\} \text{ Middeltal } 11478^c.$$

Da Bromet ved Decompositionen af disse Bromkaliumopløsninger bliver i Vædsken og ikke udskiller sig, er Reactionen sammensat af følgende Led (idet jeg ved \bar{K} betegner KOH).

$$(KBr\ Aq, Cl) = \begin{cases} (Cl, H, Aq) - (Br\ Aq, H) \\ + (\bar{K}\ Aq, HCl\ Aq) - (\bar{K}\ Aq, HBr\ Aq). \end{cases}$$

Heraf følger nu Værdien af $(Br\ Aq, H)$, idet de øvrige Led af Ligningen ere bekendte fra mine tidligere Undersøgelser

$$(Br\ Aq, H) = 39315^c + 13740^c - 13750^c - 11478^c$$

$$(Br\ Aq, H) = 27837^c,$$

d. e. naar Bromvand forener sig med Brint og danner en vandig Opløsning af Brombrinte, er Varmeudviklingen pr. Molecul 27837^c .

Forat Brombrintesyrens Dannelselse kan føres tilbage til de frie Grundstoffer, er det nødvendigt at kjende Varmetoningen ved Opløsningen af Brom i Vand eller rigtigere i en vandig Opløsning af Chlorkalium.

Skjøndt Bromet opløser sig noget langsomt i Vand, kan man dog ved hensigtsmæssig Omrøring i Løbet af nogle Minuter skaffe sig en stærk Opløsning. Det hertil anvendte Calorimeter var en Platinkolbe af $1\frac{1}{2}$ Litres Indhold med den fornødne Indretning til at blande Bromet med Vandet, hvis Mængde udgjorde 1400 Gram. Mængden af opløst Brom bestemtes ved Titring af en Deel af det dannede Bromvand, hvortil var sat Jodkalium. Da den hele Temperaturstigning kun udgjør omtrent $0^{\circ},1$, kan man ikke opnaae stor procentisk Nøjagtighed; men da Tallet selv er meget lille, har den procentiske Usikkerhed her mindre at sige.

(Br, Aq) .

Nr.	493	494	495
T	20,4	19,3	19,0
t_a	20,375	19,230	18,823
t_b	20,435	19,325	18,938
δ	0,060	0,095	0,115
b	18,93	19,62	19,43 Gr.
β	72,25	90,10	127,91 Gr.
Aq	7860	6551	4569 Gr.
R	468 ^c	620 ^c	528 ^c

Ved b betegnes Vægten af det til Undersøgelsen anvendte Bromvand; β er Vægten af Opløsningen af svovlundersyrligt Natron, hvoraf 30000 Gram svarer til et Æquivalent

Jod (Brom); $\mathcal{A}eq$ betegner Vægten af det Bromvand, som indeholder 1 Æquivalent Brom, og R betegner Resultatet.

$$\begin{aligned} \text{Idet} & R = \delta \cdot \mathcal{A}eq, \\ \text{bliver i Gjennemsnit} & (Br, \mathcal{A}q) = 539^c. \end{aligned}$$

Man har saaledes

$$\begin{aligned} (Br, H, \mathcal{A}q) &= (Br, \mathcal{A}q) + (Br \mathcal{A}q, H) \\ (Br, H, \mathcal{A}q) &= 28376^c. \end{aligned}$$

6.

Jodbrinte. Bestemmelsen af Affiniteten i Jodbrinten har jeg gennemført paa samme Maade som for Brombrintens Vedkommende. Men da det ved Jodkaliums Decomposition med Chlor uddrevne Jod kun for en Deel bliver i Opløsning, udfordres her en særlig Bestemmelse.

Lad A betegne Vægten af den Opløsning af Jodkalium, indeholdende et Æquivalent, som skal decomponeres af Chlor, altsaa $A = KJ + 400 H_2O$. Lad endvidere x Moleculer Jodkalium være decomponeret af Chlor og af de tilsvarende x Atomer Jod y Atomer være forblevne i Opløsningen, medens Resten er udskilt. Opløsningens Vægt efter Decompositionen bliver da

$$A' = A + x(Cl-J) + yJ \dots \dots \dots (1)$$

Størrelsen y bestemmes ved Opløsningens Titring med svovlundersyrigt Natron, idet a Gram af Opløsningen affarver α Gram svovlundersyrigt Natron. Min Opløsnings Styrke var saadan, at 30000 Gram svarede til 127 Gram Jod. Saaledes bliver

$$y = \frac{\alpha A'}{a 30000} \dots \dots \dots (2)$$

En Vægt b af Opløsningen A' affarves med Svovlsyring og fældes dernæst med Sølvnitrat; lad Vægten af det fældede Chlor- og Jodsølv være β . For hele Opløsningen vilde Bundfaldets Vægt være $\frac{\beta}{b} A'$, og dette Bundfalds Sammensætning bliver saaledes

$$\frac{\beta}{b} A' = AgJ - x(J-Cl) + y AgJ \dots \dots \dots (3)$$

Indsættes i denne Ligning Udtrykket for A' efter (1), bliver x eller Decompositionens Omfang

$$x = \frac{(1+y) AgJ - \frac{\beta}{b} (A + yJ)}{\left(1 - \frac{\beta}{b}\right) (J-Cl)} \dots \dots \dots (4)$$

Da nu x er en lille Størrelse i Sammenligning med A , og da A og A^1 kun af-

vige lidt fra hinanden, er det hensigtsmæssigt for ikke at complicere Beregningen altfor meget, at benytte den approximative Værdi for

$$y = \frac{\alpha A}{30000 a - \alpha J},$$

hvilket bliver uden kjendelig Indflydelse paa Resultatet.

Forsøgenes Enkeltheder ere følgende. Opløsningens Sammensætning var $KJ + 400 H_2O$. Til hvert Forsøg anvendtes $\frac{1}{6}$ af den Vægt, som svarer til denne Formel. A er altsaa liig 7366 Gram.

($JKAQ, Cl$).

Nr.	496	497	498
T	19°,4	18°,8	18°,2
t_a	17°,817	17°,212	17°,295
t_b	21°,175	20°,190	20°,900
δ	3°,358	2°,978	3°,605
a	68,08 Gr.	75,56	73,82
α	18,33 Gr.	51,77	21,60
b	100,61 Gr.	98,95	96,74
β	2,283 Gr.	2,688	2, 1
y	0,066	0,169	0,72
x	0,9291	0,8292	1,0072

Decompositionens Omfang x er i de to første Forsøg henholdsvis 0,9291 og 0,8292 Æquivalent; i det sidste Forsøg er derimod Decompositionen fuldstændig og et lille Overskud af Chlor tilstede. Resultatet pr. Molecul Jodkalium beregnes nu paa følgende Maade.

Den calorimetriske Værdi for Saltopløsningen $KCl + 400 H_2O$ er efter de af mig bekendtgjorte Varmefyldebestemmelser liig 7170 Gr. Vand; for det udskilte Jod er Vandværdien 7 Gr., og Calorimetrets Værdi for 1 Mol. Jodkalium er 96 Gr. Summen bliver da

$$A'' = 7170 + 7 + 96 = 7273 \text{ Gram,}$$

og Resultatet bliver altsaa

$$R = \frac{\delta \cdot 7273}{x},$$

idet man ved Beregningen af Forsøget Nr. 498, hvor Decompositionen er fuldstændig, istedetfor den for x fundne Værdi benytter Tallet 1. Man faaer da

$$(JKAQ, Cl) = \left\{ \begin{array}{l} \text{Nr. 496} - 26287^e \\ \text{Nr. 497} - 26120 \\ \text{Nr. 498} - 26220 \end{array} \right\} \text{ Middeltal } 26209^e.$$

Som det vil erindres, bliver ved Jodkaliumopløsningens Decomposition med Chlor en Deel af Jodet i Opløsningen; ved det 2det Forsøg udgjorde denne Deel $\frac{1}{6}$ Æquivalent. Men denne Omstændighed har ingen kjendelig Indflydelse paa Varmeutviklingen, thi i flere Forsøg, hvor jeg opløste Jod i en Jodkaliumopløsning af Sættningen $KJ + 400 H_2O$, kunde jeg ingen Varmetoning iagttage. Resultatet vilde altsaa være blevet ganske det samme, om hele Jodmængden havde udskilt sig af Opløsningen. Nu er

$$(KJAq, Cl) = \begin{cases} (\bar{K}Aq, HClAq) - (\bar{K}Aq, HJAq) \\ + (Cl, H, Aq) - (J, H, Aq) \end{cases}$$

og ifølge de paa det nævnte Sted meddelte Talstørrelser er

$$(J, H, Aq) = 13740^c - 13675^c + 39315^c - 26209^c$$

$$(J, H, Aq) = 13171^c,$$

d. e. naar Jod, Brint og en større Vandmængde forene sig til vandig Jodbrintesyre, da er Varmeutviklingen for hvert Molecul af den dannede Syre 13171^c .

7.

Chlor-, Brom- og Jodbrintesyres Absorptionsvarme. Forsøgene over Chlorbrintesyrens Absorptionsvarme har jeg allerede tilendebragt for omtrent 3 Aar siden, medens jeg først for omtrent $\frac{1}{2}$ Aar siden har anstillet Forsøgene med de to andre Syrer; Apparaterne have derfor ved de sidstnævnte Undersøgelser faaet en noget forskjellig Construction.

Af de ovenfor meddelte Forsøg Nr. 487—489 over Chlorbrintesyrens Absorptionsvarme findes

$$(HCl, Aq) = 17314^c.$$

I denne Beregning er den calorimetrisk Værdi for den dannede vandige Opløsning af Syren sat liig med det i Syreopløsningen indeholdte Vand. Men dette er efter mine senere Undersøgelser over vandige Opløsningers Varmefylde ikke ganske correct; Opløsningens caloriske Æquivalent er noget mindre end det deri indeholdte Vand (Vidensk. Selsk. Skrifter 9de Bind p. 233). Men da Vædsken for hvert Molecul Syre, HCl , indeholder omtrent 300—380 Moleculer Vand, H_2O , vilde Correctionen kun beløbe sig til $\frac{1}{2}$ Procent, og jeg er derfor tilbøielig til her at lade denne Correction falde bort, tilmed da dette Tal allerede tidligere er anvendt til Beregningen af andre chemiske Processer, førend jeg havde anstillet mine Forsøg om Varmefylden. En Berigtigelse af dette Tal vilde nemlig let give smaa Differenser, uden at det derfor var afgjort, at Resultatet nærmede sig mere til det rette; thi, som jeg allerede oftere har omtalt, en Afvigelse af $\frac{1}{2}$ Procent er saa ringe, at den kun kan undgaaes, naar man anvender ganske særegne Forsigtighedsregler.

Ved Forsøgene med *Brombrintesyre* og *Jodbrintesyre* skete Absorptionen i en Platin-kolbe, der rummede omtrent $1\frac{1}{2}$ Litre. Vandets Vægt var $a = 1200$ Gram, og Kolbens

Vandværdi, Thermometret og Platinrøreapparatet medregnede, var $p = 16$ Gram. Calorimetrets samlede Vandværdi var altsaa $a + p = 1216$ Gram. Ligesom tidligere betegner x Vægten af den absorberede Brintesyre. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

(*HBr*, *Aq*).

Nr.	499	500	501
<i>T</i>	18°,5	18°,5	19°,5
<i>t_a</i>	17,065	17,000	18,113
<i>t_b</i>	19,190	19,675	21,010
<i>δ</i>	2°,125	2°,675	2°,897
<i>x</i>	10,407	13,206	14,451 Gr.
<i>R</i>	20115 ^c	19950 ^c	19745 ^c

Beregningen er her ligesom ovenfor gennemført efter Formlen

$$R = (a + p) \delta \frac{81}{x},$$

idet $a + p = 1216$ Gram og 81 er Brombrintesyrens Molecul. Middeltallet af de tre Forsøg er

$$(HBr, Aq) = 19936^c.$$

Den til Syrens Opløsning anvendte Vandmængde udgjør i Gjennemsnit 440 Moleculer pr. Molecul af Syren. —

(*HJ*, *Aq*).

Nr.	502	503	504
<i>T</i>	18°,3	18°,8	18°,2
<i>t_a</i>	17°,452	17,212	17,140
<i>t_b</i>	19,345	19,202	19,210
<i>δ</i>	1°,893	1°,990	2°,070
<i>x</i>	15,330	16,102	16,753 Gr.
<i>R</i>	19197 ^c	19215 ^c	19210 ^c

Beregningen skeer ogsaa her efter Formlen

$$R = 1216 \cdot \delta \cdot \frac{127,85}{x},$$

og Middeltallet af de tre Forsøg er

$$(HJ, Aq) = 19207^c.$$

Den til Syrens Opløsning anvendte Vandmængde udgjør her omtrent 500 Moleculer pr. Molecul af Syren.

I disse Forsøg er Syreopløsningens calorimetriske Værdi sat liig med det deri indeholdte Vand. Efter mine ovennævnte Undersøgelser over Opløsningers Varmefylde er dette sandsynligviis ikke ganske correct. En Opløsning, som svarer til Formlen $HCl + 400 H_2O$, fordrer noget mindre Varme for at opvarmes 1 Grad end 7200 Gr. Vand, nemlig omtrent $\frac{1}{2}$ Procent mindre. For Brom- og Jodbrintesyre har jeg ikke gennemført denne Undersøgelse, men disse Syrer forholde sig sandsynligviis som Chlorbrintesyren; da imidlertid den hele Correction vilde udgjøre $\frac{1}{2}$ Procent, vil jeg foretrække ikke at benytte den.

8.

Brintens Tiltrækning til Brom og Jod i de vandfrie Syrer lader sig som bekendt beregne af de ovenfor angivne Størrelser; man har nemlig

$$(Br, H) + (Br H, Aq) = (Br, H, Aq).$$

$$(J, H) + (JH, Aq) = (J, H, Aq).$$

Af de fundne Talstørrelser faaer man da

$$(Br, H) = +8440^c.$$

$$(J, H) = \div 6036.$$

Affinitetens Størrelse i de tre Brintesyreer kan altsaa sammenstilles paa følgende Maade.

Thomsen.	$R = Cl.$	$R = Br.$	$R = J.$
(R, H)	22001 ^c	8440 ^c	- 6036 ^c
(RH, Aq)	17314	19936	+ 19207
(R, H, Aq)	39315	28376	13171

Som det allerede er bekendt af Favre & Silbermanns Undersøgelser, har Brinten størst Tiltrækning til Chlor, mindre til Brom og mindst til Jod, hvor Affiniteten bliver negativ. Som jeg nedenfor skal vise, ere mine Tal for de 3 Reactioner (R, H) mindre end de nævnte Experimentatorers; Aarsagen hertil ligger hovedsageligt i Bestemmelsen af Reactionen (Cl, H) , hvorpaa Bestemmelsen af de øvrige Tal støtter sig; den sandsynlige Aarsag til denne Differens har jeg allerede omtalt.

Bromets Affinitet ligger omtrent midt imellem Chlorets og Jodets; man har nemlig

$$(Cl, H) + (J, H) = 22001^c - 6036^c = 15965^c = 2.7982^c;$$

Bromets Affinitet er altsaa noget større end Middeltallet af de to andre Tal.

Paafaldende er det, at de tre Syrers Absorptionsvarme eller (RH, Aq) ikke er lige stor, skjøndt disse tre luftformige Syrer have stor indbyrdes Liighed; men Favre & Silbermanns ældre Undersøgelser ligesom ogsaa Berthelots vise samme Resultat og endvidere, at Virkningen er størst for Brombrintesyre, endskjøndt Differensen mellem dennes og Jodbrintesyrens Absorptionsvarme ikke er stor.

Reactionen (RH, Aq) viser noget Lignende som (R, H) , idet den nemlig for (Br, H, Aq) er noget større end Gjennemsnittet af de to andre Tal; men har nemlig

$$(Cl, H, Aq) + (J, H, Aq) = 39315^c + 13171^c = 2 \cdot 26243^c,$$

medens Reactionen for Brom udgjør 28376^c . Det er paafaldende, at Reactionen (J, H, Aq) netop udgjør en Trediedeel af (Cl, H, Aq) ; $\frac{1}{3} 39315 = 13105$, medens $(J, H, Aq) = 13171^c$.

Differenserne mellem de tre Syrer findes at være:

$$(Cl, H) - (Br, H) = 13561^c$$

$$(Br, H) - (J, H) = 14476$$

$$(Cl, H, Aq) - (Br, H, Aq) = 10939$$

$$(Br, H, Aq) - (J, H, Aq) = 15205.$$

En tabellarisk Sammenstilling af mine Undersøgelser med de ovennævnte Experimentatorers Resultater viser Følgende:

	Thomsen.	Favre & Silbermann ¹⁾ .	Favre ²⁾ .	Berthelot ³⁾ .	Abria.
(Cl, H)	22001 ^c	23785 ^c	23785 ^c		24010 ^c
(ClH, Aq)	17514	16411	17479	17450	14510
(Cl, H, Aq)	39515	40194	41262		38560
(Br, H)	8440	9320	10593		
(BrH, Aq)	19956	19084	19084	21150	
(Br, H, Aq)	28576	28404	29677		
(J, H)	-6036	-3879	-4590		
(JH, Aq)	+19207	+18906	+18906	19570	
(J, H, Aq)	15171	15004	14512		

Som bekjendt ere alle Favre & Silbermanns Forsøg, med Undtagelse af Bestemmelsen af Reactionen (Cl, H) , udførte med Qviksølcalorimetret.

¹⁾ Annales de chimie et de phys. (3) XXXIV, 357 og XXXVII, 406.

²⁾ Comptes rendus LXXIII, 974.

³⁾ Comptes rendus LXIX, 626.

B. Dannelsen af Vand og Svovlbrinte.

1.

Bestemmelsen af Brintens Affinitet til Ilt har jeg udført med ganske det samme Apparat, som anvendtes til Bestemmelsen af Brintens Affinitet til Chlor (see ovenfor.) Calorimetrets Platinkugle fyldes med Brint ved Hjælp af det samme Apparat, som jeg ovenfor har beskrevet; den tørre Ilt træder fra en Beholder, som jeg har beskrevet i Videnskabernes Selskabs Skrifter 9de Bind p. 233, gennem en Brænder ind i Calorimetret, antændes der ved en Inductionsgnist og vedbliver at brænde i Brintatmosphæren. Tilstrømningen af Brint og Ilt er før Forsøgets Begyndelse reguleret saa nøiagtigt som muligt og forbliver derefter constant, saalænge Forsøget varer.

Mængden af det dannede Vand bestemtes ved Veining af Platinbeholderen med Ledningsrør og udgjorde for hvert Forsøg omtrent 8 Gram. En ringe Mængde Vanddamp førtes med Brintstrømmen ud af Calorimetret og absorberedes i et Chlorcalciumrør som var anbragt ved dettes Udstømningsaabning.

Forsøgets Gang var følgende. Calorimetrets Platinbeholder veiedes; Vægten gav ved 2 Kilograms Belastning endnu tydeligt Udslag for 1 Milligram. Platinbeholderen blev paa Vægten i omtrent $\frac{1}{2}$ Time førend dens Vægt noteredes, forat Temperaturforskjellen fuldkomment kunde udjævnes. Derpaa anbragtes Beholderen i Calorimetret, dettes Vandmængde, som udgjorde 2400 Gram, afveiedes, og dernæst samledes hele Apparatet.

Medens Maskinen ved Hjælp af Røreapparatet frembragte en eensformig Temperatur i Calorimetret, blev den atmosfæriske Luft i Platinbeholderen uddrevet med tør Brint fra det ovenfor beskrevne Apparat. Den fra Calorimetret udstømmende Luft passerede det veiede Chlorcalciumrør. Efterat den atmosfæriske Luft var uddrevet af Apparatet, afbrødes Brintstrømmen, og Brinten i Chlorcalciumrøret blev nu fortrængt af tør atmosfærisk Luft, hvorefter Røret paany blev veiet; Tilvæksten i Vægt betegner jeg i de nedenstaaende Tabeller med α .

Efterat Chlorcalciumrøret paany var anbragt paa sit Sted, blev Calorimetrets Varmegrad aflæst og noteret som t_a ; dernæst aabnedes for Iltstrømmen, denne antændtes ved Inductionsgnisten, og endeligt aabnedes paany for Brintstrømmen.

Forbrændingsforsøget fortsattes kun saalænge, indtil Calorimetrets Varmegrad var steget ligesaa høit over Luftens Varmegrad, som den før Forsøgets Begyndelse havde været lavere end denne; derefter blev først Iltstrømmen og senere Brintstrømmen afbrudt, og Calorimetrets Varmegrad iagttaget i 8 Minuter. Chlorcalciumrøret blev nu veiet, efterat den deri indeholdte Brint var fortrængt af tør atmosfærisk Luft, og Tilvæksten i Vægt, der noteredes som b , angav saaledes Mængden af den i Løbet af Forsøget medrevne Vanddamp.

Efterat Thermometeraflæsningen var tilendebragt og Chlorcalciumrøret atter indskudt, fjernedes Brinten af Calorimetret ved tør atmosfærisk Luft, og Chlorcalciumrøret veiedes igjen; Tilvæksten noteredes som c . Platinkuglen toges nu ud af Calorimetret og veiedes, og Vægttilvæksten noteredes som d .

Enkelthederne i et saadant Forsøg ere følgende:

(H^2 , O).

Nr.	505
T	17°,8
t_a	16°,075
t_2	19°,350
t_5	340
t_8	330
t_b	19°,357
$t_b - t_a = \delta$	3°,282
a	0,020 Gr.
b	0,020 -
c	0,062 -
d	2,027

t_2, t_5, t_8 betegner Calorimetrets Varmegrad 2, 5 og 8 Minuter efter Forsøgets Slutning, og t_b den deraf beregnede Varmegrad ved Forsøgets Slutning. Da hele Calorimetrets caloriske Værdi $A = 2460$ Gram og Varmestigningen $\delta = 3^\circ,282$, er den udviklede Varme $2460 \cdot 3,282 = 8074^c$. Hertil kommer nu den Varme, som er medgaaet til at opvarme det fortættede Vand halvt saa meget, som Varmestigningen udgjorde, eller $\frac{\delta}{2} \cdot 2 \cdot 0 = 3^c$, og endvidere den i den bortrevne Vanddamp indeholdte Varme, som ved Forsøgets Temperatur udgjør 592^c for hvert Gram Damp, eller $b \cdot 592 = 12^c$. Den hele udviklede Varmemængde er altsaa

$$8074^c + 3^c + 12^c = 8089^c.$$

Da nu Vægten af det dannede Vand er $a + b + c + d$ eller 2,129 Gram, bliver Varmen pr. Molecul Vand

$$(H^2, O) = \frac{8089 \cdot 18}{2,129} = 68388^{\circ}.$$

De følgende Forsøg ere kun deri forskjellige fra det ovenfor omtalte, at Calorimetret ikke blev veiet efter hvert enkelt Forsøg, men efter 3 Forsøg ad Gangen, hvorved den veiede Vandmængde udgjorde omtrent 8 Gram, og der kunde paa denne Maade opnaaes en høiere Grad af Nøjagtighed. Ligeledes veiedes Chlorcalciumrøret for hver 3 Forsøg kun 4 Gange, nemlig ved Forsøgets Begyndelse, efter Calorimetrets Fyldning med Brint, efter Forsøgets Slutning, og efterat Brinten var fortrængt af atmosfærisk Luft; Vægttilvæksten er noteret ligesom ovenfor som a , b og c .

Det tredobbelte Forsøg udføres altsaa paa følgende Maade. Det første Forsøg fortsættes saa længe, indtil Calorimetrets Varmegrad er naaet saa høit over Luftens, at $\frac{1}{2}(t_a + t_b)$ omtrent er liig T . Derefter afbrydes Iltens Forbrænding, og Brintstrømmen standses. Thermometret iagttages nu i 8 Minuter for at give en Correction for Slutningstemperaturen. Nu tømmes Vandet ud af Calorimetret og nyt Vand bringes ind. Efterat den nye Begyndelsestemperatur er aflæst, iværksættes Forbrændingen paany, og Forsøget fortsættes ligesom før, indtil Varmegraden er steget tilstrækkeligt; det tredie Forsøg udføres paa samme Maade. Dernæst veies Chlorcalciumrøret efterat Brinten er uddrevet deraf, forbindes paany med Calorimetret, hvorpaa Brinten uddrives af dette, og tilsidst veies Chlorcalciumrøret og Calorimetrets Platinkugle.

Jeg skal her anføre Enkelthederne ved de paa denne Maade anstillede Forsøg.

Nr. 506	(H^2, O)		
T	17°,9	18°,0	18°,0
t_a	15°,480	16°,000	16°,600
t_2	20°,640	20°,200	19°,540
t_5	625	190	535
t_8	610	180	528
t_b	20°,650	20°,207	19°,544
δ	5°,170	4°,207	2°,944

$$\Sigma \delta = 12^{\circ},321$$

$$a = 0,059 \text{ Gr.}$$

$$b = 0,066 \text{ -}$$

$$c = 0,047 \text{ -}$$

$$d = 7,817 \text{ -}$$

$$a + b + c + d = 7,989 \text{ -}$$

Da den calorimetriske Værdi af det med 2400 Gr. Vand fyldte Calorimeter ved Begyndelsen af det første Forsøg udgjør 2460 Gr. og da Summen af Temperaturstigningerne udgjør $12^{\circ},321$, er Varmeudviklingen $2460 \cdot 12,321 = 30309^{\circ}$. Hertil kommer endnu den af Vanddampen bortførte Varme $b \cdot 593^{\circ} = 39^{\circ}$; endvidere den til Opvarmningen af det dannede Vand medgaaede Varme; da Luftarterne indbringes i Calorimetret med den omgivende Lufts Varmegrad, er for det første Forsøg Varmeforbruget $\frac{1}{2} \delta \cdot x$, naar x betegner Vægten af det dannede Vand. I det andet Forsøg bliver at addere $\delta \cdot x$ og endvidere $\frac{1}{2} \delta \cdot y$, naar y betegner Vægten af det i andet Forsøg dannede Vand, o. s. v.

Af Varmestigningen i de enkelte Forsøg kan den i disse dannede Vandmængde tilnærmelsesviis bestemmes; den bliver for de tre Forbrændinger 3,36, 2,73 og 1,90 Gram.

Hele Correctionen bliver altsaa

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot 3,36 \cdot 5,167 &= 8^{\circ},7 \\ (3,36 + \frac{1}{2} \cdot 2,73) \cdot 4,207 &= 17 \text{ ,}8 \\ (6,09 + \frac{1}{2} \cdot 1,90) \cdot 2,944 &= 20 \text{ ,}7 \\ \text{Sum} &= 47^{\circ},2. \end{aligned}$$

Hele den udviklede Varmemængde bliver altsaa

$$\begin{aligned} \Sigma \delta \cdot 2460 &= 30309^{\circ} \\ b \cdot 593 &= 39 \\ \text{Correction} &= 47 \\ \text{Sum} &= 30395^{\circ}. \end{aligned}$$

Da endvidere Vægten af det dannede Vand udgjør 7,989 Gram, bliver Varmeudviklingen pr. Molecul

$$\frac{30395^{\circ} \cdot 18 \text{ Gr.}}{7,989} = 68467^{\circ} = (H^2, O).$$

Paa lignende Maade er nu det andet Forsøg anstillet, og Beregningen er udført som ovenfor.

Nr. 507	(H^2, O)		
T	$18^{\circ},7$	$18^{\circ},5$	$18^{\circ},4$
t_a	$16^{\circ},130$	$16^{\circ},490$	$16^{\circ},280$
t_2	$21,030$	$20,730$	$20,620$
t_5	$21,012$	715	605
t_8	$20,995$	700	595
t_b	$21^{\circ},041$	$20^{\circ},740$	$20^{\circ},627$
δ	$4^{\circ},911$	$4^{\circ},250$	$4^{\circ},347$

$$\begin{aligned}
 \Sigma \delta &= 13^{\circ},508 \\
 a &= 0,018 \text{ Gr.} \\
 b &= 0,089 \\
 c &= 0,059 \\
 d &= 8,644 \\
 a + b + c + d &= 8,810
 \end{aligned}$$

Den i de 3 Forsøg dannede Vandmængde x , y og z er tilnærmelsesviis

$$\begin{aligned}
 x &= 3,17 \text{ Gr.} \\
 y &= 2,75 - \\
 z &= 2,81 -
 \end{aligned}$$

Den tilsvarende Correction bliver altsaa

$$\begin{aligned}
 \frac{1}{2} \cdot 3,17 \cdot 4,911 &= 7,7^{\circ} \\
 (3,17 + \frac{1}{2} \cdot 2,75) \cdot 4,250 &= 19,3 \\
 (5,92 + \frac{1}{2} \cdot 2,81) \cdot 4,347 &= 31,8
 \end{aligned}$$

Sum $58,8^{\circ}$.

Calorimetrets Vandmængde udgjorde 2400, i Platinkuglen var fra Begyndelsen 4 Gr. Vand, og Calorimetrets caloriske Værdi var som før 60 Gr. I alt svarer altsaa Calorimetret til 2464 Gr. Vand. Den udviklede Varme er altsaa

$$\begin{aligned}
 \Sigma \delta \cdot 2464 &= 33284^{\circ} \\
 b \cdot 593 &= 53 \\
 \text{Correction} &= 59
 \end{aligned}$$

Sum 33396° .

Mængden af det dannede Vand udgjør (see ovenfor) 8,810 Gr., og Varmen pr. Molecul Vand bliver altsaa

$$\frac{33396^{\circ} \cdot 18}{8,810} = 68231^{\circ} = (H^2, O).$$

Der er saaledes gjort 3 Bestemmelser af samme Størrelse med følgende Resultater

$$\begin{aligned}
 68388^{\circ} \\
 68467 \\
 68231,
 \end{aligned}$$

og den største Afvigelse er kun 236° eller omtrent $\frac{1}{3}$ Procent. Størrelsernes ligefremme Middeltal er 68362° ; men det er rigtigere ved Beregningen af Middeltørrelsen at tage Hensyn til de dannede Vandmængder. Naar man saaledes sammenlægger den i de 3 Forsøg dannede Vandmængde og ligeledes den udviklede Varmemængde, finder man

Nr. 505 . . .	2,129 Gr. Vand svarende til	8089°
- 506 . . .	7,989 — —	- 30395
- 507 . . .	8,810 — —	- 33396

ialt 18,928 Gr. Vand svarende til 71880°.

Ved at dividere den første Sum ind i den anden og multiplicere med 18 eller Vandets Molecul finder man

$$(H^2O) = 68357°.$$

Dette Middeltal falder nu tilfældigviis sammen med det første. Resultatet kan nu i Ord udtrykkes paa følgende Maade:

Naar Brint og Ilt, begge i tør luftformig Tilstand ved en Varmegrad af omtrent 18°, forene sig til Vand af samme Varmegrad, svarer der til hver 18 Gram eller 1 Molecul Vand en Varmeudvikling af 68357°.

Sætter man Iltens Atomtal liig 16, men Brintens efter Stass til 1,0025, bliver Størrelsen pr. Molecul eller 18,005 Gr. liig 68376° eller næsten identisk med den ovenfor angivne. Men for Brint liig 1 og Ilt efter Stass liig 15,96 bliver Tallet 68207 for 17,96 Gr. Vand. Jeg anseer det for hensigtsmæssigst stedse at benytte Tallene for $O = 16$, idet derved Resultaterne beregnede efter Stass's Tal og efter de afrundede Atomtal omtrent blive identiske (see ogsaa ovenfor).

Brintens Affinitet til Ilt har allerede været Gjenstand for mange Undersøgelser. Selv har jeg for et Par Aar siden, da jeg udførte mine Forsøg over vandige Opløsningers Varmefylde, anvendt det hertil construerede Apparat til Bestemmelsen af Brintens Forbrændingsvarme. Resultatet var 68068° eller omtrent 4 Tusindedele lavere end det ovenanførte; men paa Grund af Apparatets Indretning kunde der i hvert Forsøg kun dannes 0,7 Gram, og der kunde saaledes ikke opnaaes nogen høi Grad af Nøjagtighed; i mine nye Forsøg var Vandmængden omtrent 8 Gram.

En Sammenstilling af de ældre Forsøgs Resultater med den af mig fundne Størrelse viser Følgende, idet $H^2O = 18$ Gram.

$$(H^2, O) = \left\{ \begin{array}{l} 69486^\circ \text{ Dulong.} \\ 69584 \text{ Hess.} \\ 69332 \text{ Grassi.} \\ 67616 \text{ Andrews.} \\ 68924 \text{ Favre \& Silbermann.} \\ 68357 \text{ Thomsen.} \end{array} \right.$$

Alle de 3 første Tal ligge ikke lidet høiere end mit Tal, der omtrent falder midt imellem Andrews's og Favre & Silbermanns Bestemmelse.

2.

Til Bestemmelsen af *Affiniteten mellem Svovl og Brint* har jeg undersøgt Indvirkningen af Svovlbrinte paa en Opløsning af Jod i stærkt fortyndet Jodbrintesyre. Svovlbrinten sønderdeles let i Svovl og vandig Jodbrintesyre, uden at der dannes Biproducter. Svovlet udskilles i den gule elastiske Tilstand, saa at Bestemmelsen af Varmetoningen gjælder for denne Modification af Svovlet.

Man maatte i disse Forsøg undgaae et Overskud af Svovlbrinte, fordi der ellers ved Absorptionen af dette Overskud i Vand vilde udvikles en vis Varmemængde, som da maatte tages med i Betragtning. Dette lader sig ogsaa let undgaae, naar man i et Par foreløbige Forsøg tilnærmelsesviis bestemmer Varmestigningen i Calorimetret, der svarer til den hele opløste Jodmængdes Omdannelse til Jodbrinte. Man behøver da kun at afbryde Svovlbrintestrømmen, naar Varmestigningen næsten har naaet denne Størrelse, og der bliver da en ringe Mængde Jod tilbage, der bestemmes paa samme Maade som Jodmængden i den oprindelige Opløsning.

Undersøgelsens Gang var nu følgende. Jod opløstes i vandig Jodbrinte; Mængden af opløst Jod bestemtes med en Opløsning af svovlundersyrligt Natron, hvoraf 30000 Gram svarer til et Æquivalent Jod; i Tabellerne er ved a betegnet den Vægt af Jodopløsningen, som er anvendt til Analysen, ved b den Vægt af den svovlundersyrlige Natronopløsning, som udfordredes til Affarvningen. De til den calorimetriske Undersøgelse bestemte 1200 Gram Jodopløsning afveiedes i den oftomtalt som Calorimeter anvendte Platinkolbe, derefter tilleddedes Svovlbrinteluft, mættet med Vanddamp ved den omgivende Lufts Varmegrad, Varmestigningen bestemtes, den dannede Vædske filtreredes fra det udskilte Svovl, og Jodmængden bestemtes ved svovlundersyrligt Natron. Vægten af de til Analysen anvendte Mængder af de to Opløsninger er i Tabellerne betegnet med a' og b' . Det Antal Æquivalenter opløst Jod, som fandtes i de 1200 Gram, bestemtes nu ved følgende Beregning.

Ved Forsøgets Begyndelse fandtes

$$x_1 = \frac{1200}{30000} \cdot \frac{b}{a},$$

efter Forsøget

$$x_2 = \frac{1200}{30000} \cdot \frac{b_1}{a_1},$$

og i Forsøget var altsaa $x = x_1 - x_2$ Æquivalenter Jod ved Svovlbrinte omdannet til Jodbrinte.

Æquivalentet af den ved Processen dannede Opløsning af Jodbrinte betegnes i Tabellerne ved Q . Den til Calorimetrets 1200 Gram svarende Vandmængde er altsaa

$$A' = \frac{Q-128}{Q} \cdot 1200,$$

idet kun Vandet i Opløsningen betragtes som calorimetrisk virksomt. Da endvidere Apparats calorimetriske Værdi er 16 Gr., gjælder Varmestigningen for en Masse af $A' + 16$ Gram Vand.

Decompositionen af et Molecul Svovlbrinte svarer til Dannelsen af 2 Moleculer Jodbrinte; Resultatet bliver altsaa, beregnet for et Molecul Svovlbrinte

$$2(J, H, Aq) - (S, H^2) = \frac{2\delta(A' + 16)}{x} = R,$$

idet δ betegner Varmestigningen.

Forsøgenes Enkeltheder ere nu følgende:

$$(nJHAqJ^m, H^2S)$$

Nr.	508	509	510	511	512	513
T	20°,3	20°,3	19°,4	19°,4	22°,0	22°,0
t_a	19°,795	19°,613	18°,817	18°,850	21,550	21,575
t_b	20°,853	20,583	20,250	20,212	22,350	22,347
δ	1°,058	0,970	1,433	1,392	0,800	0,772
a	20,02	20,02	20,85	20,85	19,61	19,61 Gr.
b	56,30	56,30	82,00	82,00	42,99	42,99
a'	1)	52,55	50,11	49,95	50,00	50,00
b'	1)	12,65	4,85	11,88	1,50	3,75
x_1	0,1125	0,1125	0,1573	0,1573	0,0877	0,0877
x_2	0,0000	0,0096	0,0039	0,0095	0,0012	0,0030
x	0,1125	0,1029	0,1534	0,1478	0,0865	0,0847
Q	5245	5245	2264	2264	6644	6644 Gr.
A'	1155	1155	1155	1155	1177	1177 -
R	21988 ^c	22059 ^c	21492 ^c	21644 ^c	22067 ^c	21748 ^c

Middeltallet af de anførte 6 Forsøg, eller den ved Decompositionen af et Molecul Svovlbrinte ved Jod opløst i Jodbrinte udviklede Varme er 21830^c.

Ved et særligt Forsøg har jeg overbeviist mig om, at der saavel ved Jodets Opløsning i Jodbrintesyre som i Jodkalium næppe kan iagttages nogen Varmetoning, saa at Reactionen mellem fri Jod, Vand og luftformig Svovlbrinte vilde give den samme Varmemængde, eller

$$(J^2, Aq, SH^2) = 21830^c.$$

1) I Forsøget Nr. 508 var Opløsningen fuldstændigt decomponeret, saa at der intet Jod fandtes i Opløsningen; derfor er ogsaa $x_1 = x$.

Men nu er

$$(J^2, Ag, SH^2) = 2(J, H, Ag) - (S, H^2) = 21830^c$$

og da ifølge mine nys omtalte Forsøg

$$2(J, H, Ag) = 26342^c,$$

finder man for Svovlbrinten

$$*(S, H^2) = 4512^c,$$

d. e. naar Svovl og Brint forene sig til luftformig Svovlbrinte, indtræder en Varmeudvikling af 4512^c . Dette Tal gjælder egentlig for den Modification af Svovlet, hvori det udskilles af Opløsningen, nemlig den gule, bløde Modification; jeg har betegnet dette med en Stjerne foran Parenthesen.

Efter de Forbrændingsforsøg, som Favre & Silbermann have anstillet med krystalliseret og med blødt Svovl, skulde der til Overgangen fra den bløde til den krystallinske Modification svare en Varmeudvikling af omtrent 1250^c pr. 32 Gram eller 1 Atom Svovl. Saafremt dette Tal er rigtigt, bliver Foreningsvarmen for det krystallinske Svovl og Brint ligesaa meget lavere, altsaa liig 3262^c .

Efter Favre & Silbermanns Forsøg skulde Affiniteten mellem Svovl og Brint svare til 5488^c ; men da dette Tal er afledet af Svovlsyrlingens Decomposition med Svovlbrinte, hvorved der altid dannes Pentathionsyre, kan det ikke være nøiagtigt.

En nyere Bestemmelse af Hautefeuille (Comptes rendus LXVIII p. 1554) beroer paa en Reaction modsat den, jeg har undersøgt. H. decomponerer nemlig luftformig Jodbrinte med Svovl, hvorved der dannes Jod og Svovlbrinte, og udleder af sine Forsøg Tallet 4820^c for et Molecul Svovlbrinte. Men det er ganske tilfældigt, at dette Tal stemmer nogenlunde med den af mig fundne Størrelse 4512^c ; thi for det Første gjælder hint Tal for oktaedrisk Svovl, og for det Andet er til Beregningen anvendt det ældre af Favre & Silbermann bestemte Tal for Affiniteten mellem Jod og Brint. Hautefeuille finder

$$(H^2, S) - 2(H, J) = 13680^c \dots (\text{Hautefeuille}).$$

Efter mine Forsøg skulde denne Reaction svare til følgende Varmeudvikling:

$$4512^c + 12072^c = 16584^c,$$

men da H.s Forsøg er udført med Qviksølvalorimetret, kan denne Differens ikke overraske. Beregnet efter mit Tal for Jodbrinte giver H.s Bestemmelse for Svovlbrinte kun 1608^c istedetfor det angivne Tal 4820^c .

Varmeudviklingen ved Svovlbrintens Absorption i Vand har jeg allerede tidligere undersøgt (Vidensk. Selskabs Skrifter 9de Bind p. 49). Forsøgene herover have Nr. 238, og Resultatet er

$$(SH^2, Ag) = 4754^c.$$

De tre Affinitetstal for Svovlbrinte ere altsaa følgende:

$$\left. \begin{array}{l} *(S, H^2) = 4512^c \\ (SH^2, Aq) = 4754 \\ *(S, H^2, Aq) = 9276 \end{array} \right\} \text{Thomsen.}$$

an vil erindre, at Stjernen foran første og sidste Formel betegner, at Svovlet befinder sig i abnorm Tilstand, nemlig i den bløde, gule Modification. Jeg haaber senere at kunne udstrække Undersøgelsen til den krystallinske Form.

C. Dannelsen af Ammoniak.

Bestemmelsen af *Qvælstoffets Affinitet til Brint i Ammoniak* har jeg udført ved at undersøge Indvirkningen af Chlor paa Ammoniakvand. Decompositionen udførtes i den oftomtaltte Platinbeholder. Til hvert Forsøg anvendtes 1200 Gram Ammoniak, hvis Æquivalent var 3626 Gram; til den anvendte Vægt svarer saaledes 1194 Gram Vand og 6 Gram Ammoniak. Den calorimetriske Værdi af den ved Decompositionen dannede Opløsning af Chlorammonium i Ammoniakvand kan sættes lig Vandet i Opløsningen (see min Afhandling om vandige Opløsningers Varmefylde), og da Calorimetret = 16 Gram Vand, bliver den Størrelse, som skal opvarmes, 1210 Gr. = *A*. I Tabellerne betegnes ved *x* Vægten af absorberet Chlor, der i hvert Forsøg udgjorde omtrent 4 Gram. Varmeudviklingen pr. Æquivalent Chlor beregnes af følgende Formel:

$$R = \frac{\delta \cdot 1210 \cdot 35,457}{x},$$

idet jeg for Chlor anvender det af Stas bestemte Tal 35,457. Forsøgene gavede følgende Enkeltheder:

(*nNH³Aq, Cl*).

Nr.	514	515
<i>T</i>	18°,5	18°,7
<i>t_a</i>	16°,615	17°,110
<i>t_b</i>	20°,325	20°,360
<i>δ</i>	3°,710	3°,250
<i>x</i>	3,999	3,491 Gr.
<i>R</i>	39803 ^c	39940 ^c

Middelværdien af disse Forsøg er

$$(nNH^3Aq, Cl) = 39871^c.$$

Da nu Indvirkningen foregaaer paa følgende Maade:



maa Resultatet beregnes for 3 Æquivalenter Chlor, og man har da

$$(4 NH^3 Aq, 3 Cl) = 3 [(H, Cl, Aq) + (NH^3 Aq, HClAq)] - (N, H^3, Aq)$$

$$3 \cdot 39871^c = 3 (39315^c + 12270^c) - (N, H^3, Aq)$$

(sammenlign mine Forsøg Nr. 483—486 og Nr. 374), hvoraf man finder

$$(N, H^3, Aq) = 35142^c,$$

d. e. naar Qvælstof og Brint under Medvirkning af en stor Mængde Vand forenes til en stærkt fortyndet Ammoniakopløsning, er Varmeudviklingen pr. Molecul Ammoniak 35142^c.

For heraf at bestemme Affiniteten mellem Qvælstof og Brint i luftformig Tilstand maatte jeg undersøge den Varmeudvikling, som ledsager Ammoniakens Absorption i Vand. Undersøgelsen heraf har jeg udført paa samme Maade som for Chlorbrintens Vedkommende. Calorimetret indeholdt 900 Gram Vand og svarede selv til 9,7 Gram. Mængden af absorberet Ammoniak i de enkelte Forsøg udgjorde fra 3,7 til 6,6 Gram; dens Vægt bestemtes ved Titring med Salpetersyre, hvis Æquivalent N var = 1871,8 Gram. Naar a Gram af det dannede Ammoniakvand mætte b Gram af Syren, da er i Calorimetrets 900 Gram opløst en Vægt Ammoniak liig

$$v = \frac{b \cdot 900 \cdot NH^3}{N \cdot a - b \cdot NH^3},$$

og den Varmeudvikling, som svarer til et Molecul Ammoniak, bliver da, naar δ betegner Varmestigningen,

$$R = \delta \cdot \frac{900 + 9,7}{900} \left(\frac{N \cdot a}{b} - NH^3 \right)$$

ganske analogt med den for Chlorbrinte anførte Formel. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

(NH^3, Aq).

Nr.	516	517	518
T	18 ^o ,9	19 ^o ,3	19 ^o ,4
t_a	17 ^o ,912	18 ^o ,025	17 ^o ,690
t_b	19,950	20,660	21,300
δ	2,038	2,635	3,610
a	67,03 Gr.	51,62 Gr.	25,11 Gr.
b	30,48 -	30,34	20,21 -
x	3,733	4,831	6,627
R	8444 ^c	8436 ^c	8425 ^c

Middelværdien for disse tre Forsøg er saaledes

$$(NH^3, Aq) = 8435^c,$$

d. e. naar Ammoniakluft opløses af en stor Vandmængde, er Varmeudviklingen pr. Molecul Ammoniak 8435^c .

Da nu

$$(N, H^3, Aq) = (N, H^3) + (NH^3, Aq),$$

faaes for Ammoniak følgende Affinitetstal:

$$\left. \begin{aligned} (N, H^3) &= 26707^c \\ (NH^3, Aq) &= 8435^c \\ (N, H^3, Aq) &= 35142^c \end{aligned} \right\} \text{Thomsen.}$$

De her omtalte Reactioner ere allerede tidligere undersøgte af Favre & Silbermann med Qviksølvalorimetret; men deres Bestemmelser afvige stærkt fra mine her meddelte. For Chlorets Indvirkning paa Ammoniak have de istedetfor 39871^c fundet Tallet 43240^c , der er omtrent 10 Procent for høit; da man nu, som ovenfor udviklet, til Beregningen af Ammoniakens Affinitet skal anvende det Tredobbelte af denne Størrelse, vilde der alene fra dette Tal komme en Differens af 10107^c , hvilket vilde give en betydelig Afvigelse i Størrelsen af (N, H^3) , saafremt der ikke tilfældigviis var begaaet nogle andre Feil, der tildeels compenserede den første.

Jeg skal nu give en tabellarisk Oversigt over Beregningen af Affiniteten i Ammoniak, dels efter mine Tal, dels efter Favre & Silbermanns Tal, og dels efter disse Sidstes Tal med Benyttelse af den af Favre corrigerede Bestemmelse af Chlorbrintens Absorptionsvarme.

	Thomsen.	Favre & Silbermann.	Favre.
(H, Cl)	22001 ^c	23783 ^c	23783 ^c
(HCl, Aq)	17314	16411	17479
(NH^3, Aq, HCl, Aq)	12270	13536	13536
(H, Cl, NH^3, Aq)	51585	53730	54798
3 (H, Cl, NH^3, Aq)	154755	161190	164394
4 $(NH^3, Aq, 3 Cl)$	119613	129720	129720
(N, H^3, Aq)	55142	51470	54674
(NH^3, Aq)	8435	8743	8743
(N, H^3)	26707	22727	25931

Medens Tallene i 5te og 6te Linie afvige omtrent 10000^c fra hinanden, udjævne Feilene hinanden dog saa meget, at Tallene for (N, H^3) kun afvige henholdsviis 3980 og 776^c .

De to sidste Spalter vise tydeligt, hvorledes Forandringen af et enkelt Tal, som den af Favre corrigerede Størrelse af Chlorbrentens Absorptionsvarme, kan udøve Indflydelse paa andre Talstørrelser. Antager man det af Favre bestemte Tal 17479 for det rette, kan man t. Ex. ikke sætte $(N, H^3, Aq) = 31470$, men maa antage Tallet 34674^c , der er 3204^c større, fordi netop Størrelsen (ClH, Aq) indgaaer i Beregningen af (N, H^3, Aq) . Paa Feil af denne Art have de Experimentatorer, som beskjæftige sig med thermochemiske Undersøgelser, ikke tilstrækkeligt henvendt deres Opmærksomhed.

I *H. Sainte-Claire Deville* og *Hautefeuilles* Afhandling (Compt. rend. LXIX, 150) «Mesures des propriétés explosives du chlorure d'azote» findes foruden de af mig i «Berichte der chemischen Gesellschaft zu Berlin» IV, 922 paaviste Feil ogsaa den, at de paa samme Tid skrive $(HCl, Aq) = 17479^c$ og $(N, H^3, Aq) = 31470^c$, medens der ifølge Ovenstaaende her maatte anvendes Tallet 34674.

En lignende Feil begaaer *Berthelot*, idet han i Comptes rendus for 1869 S. 626 for (CH, Aq) benytter Tallet 17430^c , medens han i Ann. de chim. et de phys. (IV) XXII, 89 for (N, H^3, Aq) benytter Tallet 31500^c .

Ved saadanne Unøjagtigheder fremkomme overmaade mange urigtige Resultater, som gjøre mere Skade end Gavn, idet de saaledes beregnede feilagtige Talstørrelser let senere kunne antages for at være Resultater af virkelige Forsøg.

D. Dannelsen af Kulbrintearter.

1.

Kulstoffets Affinitet til Brint har allerede oftere været undersøgt, og Resultaterne stemme ret godt overeens. For Forbrændingsvarmen pr. Gram have de forskellige Experimentatorer fundet følgende Tal.

For <i>Sumpgas</i> (CH^4) . .	13185 ^c	Dulong
	11092	Grassi
	13108	Andrews
	13063	Favre & Silbermann.

Med Undtagelse af Grassis Bestemmelse stemme Tallene ret godt overeens, og man vil vistnok ikke begaae nogen stor Feil ved at tage Middeltallet af de tre andre Bestemmelser. Forbrændingsvarmen pr. Molecul CH^4 bliver saaledes

$$(CH^4, O^4) = 16 \cdot 13119^c = 209900^c.$$

En lignende Overeensstemmelse finder man i de samme Experimentatorers Forsøg med Æthylen, nemlig pr. Gram

<i>Æthylen</i> (C^2H^4) . .	12030 ^c	Dulong
	8585	Grassi
	11942	Andrews
	11858	Favre & Silbermann.

Ved at udelade Grassis Bestemmelse og tage Middeltallet af de øvrige finder man

$$(C^2H^4, O^6) = 28 \cdot 11943^c = 344400^c.$$

Over Kulbrinternes første Led, Acetylen, er der ingen Forsøg bekendtgjorte, og jeg har derfor selv udført de hertil hørende Bestemmelser; endvidere har jeg for at kontrollere mine Apparater og Forsøg samtidigt gjort Bestemmelsen for Æthylen, der med Hensyn til sit Forhold ved Forbrændingen staaer Acetylenet nærmest.

Æthylen. Forsøgene anstilledes med det samme Apparat, som jeg har anvendt til Undersøgelsen af Chlorbrinten og Vandet, og som ovenfor er beskrevet. Den Luftart, som skal undersøges, antændes i Platinapparatet med en Inductionsognist og brænder derefter regelmæssigt videre. Forbrændingsproducterne veies, saavel Kulsyren som Vandet, der deels fortættes i Calorimetret, deels i Dampform rives med af Luftstrømmen og absorberes i Chlorcalciumrøret.

Æthylenet blev fremstillet af Alkohol og Svovlsyre og rensed paa sædvanlig Maade. Analysen viste, at Luften indeholdt et Overskud af Brint, der sandsynligviis skyldtes en Indblanding af CH^4 . I de 3 nedenfor beskrevne Forsøg var Vægten af den dannede Kulsyre 5,299 Gram, af Vand 2,298 Gram, hvoraf Luftens empiriske Sammensætning beregnes til $C^2H^{4.240}$. Antager man, at Overskudet af Brint skyldes Tilstedeværelsen af CH^4 , finder man Forholdet mellem de to Luftarter paa følgende Maade:

$$C^2H^4 + x CH^4 = \left(1 + \frac{x}{2}\right) C^2H^{4.240}.$$

Af Ligningen

$$4 + 4x = 4,240 + 2,120x$$

finder man da

$$x = 0,1277.$$

Betegnes med v det som Damp medrevne Vand, med k Vægten af den dannede Kulsyre, endvidere som sædvanligt Calorimetrets samlede Værdi 2460 Gr. ved A og Varmestigningen ved δ , bliver den i Forsøget udviklede Varme $\delta \cdot A$ og den i Dampen bortførte Varme $v \cdot 593^c$. For hvert Molecul Æthylen med indblandet Sumpgas dannes efter ovenstaaende Formel $88\left(1 + \frac{x}{2}\right)$ Gram Kulsyre, og den tilsvarende Varme beregnes til

$$\frac{88\left(1 + \frac{x}{2}\right)(A \cdot \delta + 593v)}{k}$$

Subtraheres herfra den Varmemængde, som svarer til de x Moleculer Sumpgas, finder man for et Molecul Æthylen Forbrændingsvarmen

$$R = (C^2H^4, O^6) = \frac{88\left(1 + \frac{x}{2}\right)(A \cdot \delta + 593v)}{k} - x(CH^4, O^4)$$

Forsøgenes Enkeltheder ere nu følgende:

(C^2H^4, O^6) .

Nr.	519	520	521
T	17°,8	19°,2	19°,2
t_a	16°,845	17°,615	18°,017
t_b	19°,100	20°,440	21°,240
δ	2°,255	2°,825	3°,223
k	1,449	1,789	2,061 Gr.
v	0,029	0,025	0,030 -
$A \cdot \delta$	5547 ^c	6950 ^c	7929 ^c
593 · v	17	15	17
s	5564 ^c	6965 ^c	7946 ^c
$88 \left(1 - \frac{x}{2}\right) s$			
$\frac{k}{h}$	359470 ^c	364460 ^c	360920 ^c
$x(CH^4, O^4)$	26800	26800	26800
(C^2H^4, O^6)	332670 ^c	337660 ^c	354120 ^c

Middeltallet af disse 3 Forsøg er

$$(C^2H^4, O^6) = 334800^c$$

eller for 1 Gram Æthylen 11958^c, hvilket falder sammen med den ovenfor nævnte, efter de ældre Bestemmelser beregnede, Talstørrelse 11943^c, hvoraf man vel kan drage den Slutning, at ogsaa den følgende Bestemmelse af *Acetylenets* Forbrændingsvarme vil kunne sammenlignes med Bestemmelserne for de to førstnævnte Kulbrinter.

2.

Acetylen. Forsøgene med Acetylen frembød særlige Vanskeligheder, som det dog er lykkedes mig at overvinde. Acetylenet brænder i Luften med meget stærkt sodende Flamme, i Ilten derimod med en meget stærkt lysende, ikke sodende Flamme. Men denne Flammes Varmegrad er meget høj, og Acetylenet decomponeres saa let, at det tynde og snævre Platinrør i Brænderen ved Forbrændingen i Ilt efter faa Secunders Forløb fuldstændigt tilstoppes med Graphit, og Flammen gaar da ud. Efterat jeg paa forskellige Maader havde søgt at ændre Brænderen, opnaaede jeg en regelmæssig Forbrænding af Acetylenet ved at lade Acetylenet blande sig med atmosfærisk Luft i et fælles Tilstrømningsrør, førend det traadte ind i Brænderen. Ved Regulering af Luftstrømmen faaer man en Flamme, der brænder i Atmosfæren med meget stærkt Lys, men uden at ose, og som

ved Forbrændingen i Ilt ikke foraarsager nogen Udskilning af Graphit. Efterat denne Ændring var skeet, gik Forbrændingen i Calorimetret fuldkomment regelmæssigt for sig.

Acetylenets Sammensætning bestemtes paa sædvanlig Maade ved Iltning med Kobberilte; der dannedes 1,994 Gram Kulsyre og 0,425 Gram Vand, hvilket giver en Sammensætning, svarende til Formlen $C^2H^{2,084}$. Overskudet af Brint skyldes Tilstedeværelsen af en ringe Mængde Æthylen, og Blandingsforholdet beregnes paa følgende Maade:

$$C^2H^2 + x C^2H^4 = (1 + x) C^2H^{2,084}$$

hvoraf

$$2 + 4x = (1 + x) \cdot 2,084$$

$$x = 0,0438$$

Luften var altsaa sammensat $C^2H^2 + 0,0438 C^2H^4$.

Acetylenets Forbrændingsproducter indeholde noget Kulilte og Kulbrinte; det var saaledes nødvendigt at lede dem over glødende Kobberilte for at bestemme Vægten af de ufuldstændige Forbrændingsproducter og tage Hensyn dertil i Beregningen. Forbrændingsproducterne lededes derfor fra Calorimetret gennem følgende Apparater: Chlorcalciumrør, Kaliapparat, Forbrændingsrør med Kobberilte og dernæst endnu et Chlorcalciumrør og Kaliapparat.

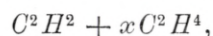
Den i det første Chlorcalciumrør under det calorimetrisk Forsøg absorberede Vægt Vand svarer til den under Forsøget som Damp medrevne Vandmængde; dennes Vægt er i Tabellerne betegnet med m , og den med Dampen bortgaaede Varmemængde er altsaa $592^{\circ} \cdot m$. Forøgelsen af det første Kaliapparats Vægt svarer til den under Forsøget dannede Kulsyre; den betegnes ved k . Forøgelsen af det andet Chlorcalciumrørs Vægt svarer til de som Brint eller Kulbrinte bortgaaede Forbrændingsproducter; Vægten af det ved disse Luftarters Iltning dannede Vand er betegnet ved m_1 . Det andet Kaliapparats Vægtforøgelse svarer til det ved Forbrændingen dannede Kulilte og Kulbrinte; Vægten af den ved disse Forbindelsers Iltning dannede Kulsyre er betegnet ved k_1 .

Til Beregningen af den Correction, der nødvendigjøres ved den ufuldstændige Forbrænding, er det tilstrækkeligt at betragte de ufuldstændige Forbrændingsproducter som bestaaende af Kulilte og Brint, skjøndt endeel Brint og Kulstof kan være tilstede som Kulbrinte; thi Summen af Forbrændingsvarmen for 1 Molecul Kulilte og 2 Moleculer Brint er paa 3 Procent nær liig Forbrændingsvarmen for et Molecul af den lette Kulbrinte; da nu Correctionen selv kun udgjør 1—2 Procent, vilde Differensen mellem de to Beregninger være omtrent $\frac{1}{2}$ Promille, altsaa forsvindende lille. Da nu Dannelsen af 1 Gram Vand giver 3800° , udgjør Correctionen for den ikke forbrændte Brint $3800^{\circ} \cdot m_1$; da der endvidere ved Dannelsen af 1 Gram Kulsyre ved Kuliltets Forbrænding udvikles 1520° , udgjør Correctionen for det ufuldstændigt forbrændte Kulstof $1520^{\circ} \cdot k_1$.

Det calorimetriske Æquivalent for det med 2400 Gram Vand fyldte Calorimeter var 2460 Gram. Betegnes Temperaturstigningen under Forbrændingen ved δ , bliver hele den Varmemængde, der vilde svare til den fuldstændige Forbrænding af det anvendte Acetylen

$$v = 2460 \cdot \delta + 593 \cdot m + 1520k_1 + 3800m_1.$$

Da den Kulbrinte, der anvendtes i Forsøgene, var en Blanding efter Formlen



giver Forbrændingen af den Luftmængde, der indeholder et Molecul Acetylen, en Kulsyre-mængde af $88(1+x)$. Da endvidere hele den i Forsøget dannede Kulsyremængde udgjør $k+k_1$, finder man Udtrykket

$$(C^2H^2, O^5) + x(C^2H^4, O^6) = \frac{88(1+x)}{k+k_1} v$$

og deraf

$$R = (C^2H^2, O^5) = \frac{88(1+x)}{k+k_1} v - x(C^2H^4, O^6)$$

idet x , som ovenfor angivet, er 0,0438.

Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

(C^2H^2, O^5) .

Nr.	522	523	524	525
k	1,800	2,075	3,052	2,278 Gr.
k_1	0,041	0,036	0,053	0,047 -
m	0,070	0,076	0,093	0,083 -
m_1	0,010	0,026	0,008	0,014 -
T	17°,0	17°,6	20°,0	19°,8
t_1	15,580	16,335	17,805	18,215
t_2	18,155	19,335	22,200	21,470
δ	2,575	3,000	4,395	5,255
2460 $\cdot \delta$	6355 ^c	7380 ^c	10812 ^c	8007 ^c
593 $\cdot m$	42	45	55	50
1520 $\cdot k_1$	62	55	81	71
3800 $\cdot m_1$	38	99	30	55
v	6477 ^c	7579 ^c	10978 ^c	8181 ^c
$\frac{88(1+x)}{k+k_1} \cdot v$	523160 ^c	529780 ^c	524770 ^c	523220 ^c
$x(C^2H^4, O^6)$	14660	14660	14660	14660
R	508500 ^c	515120 ^c	510110 ^c	508560 ^c

Gjennemsnittallet for disse fire Forsøg er

$$(C^2H^2, O^5) = 310570^c.$$

Da Vægten af et Molecul Acetylen er 26, bliver Forbrændingsvarmen for 1 Gram Acetylen 11945^c.

3.

De tre Kulbrinter Sumpgas, Æthylen og Acetylen have altsaa følgende Forbrændingsvarme

	pr. 1 Gram	pr. Molecul
Sumpgas CH^4	13119 ^c	209900 ^c
Æthylen C^2H^4	11958	334800
Acetylen C^2H^2	11945	310570

For lige mange Vægtdele har altsaa Sumpgassen den største Forbrændingsvarme; for de to andre Kulbrinter er den omtrent 10 Procent lavere og eens for begge. Men for lige store Rumfang har Sumpgas den mindste og Æthylen den største Forbrændingsvarme.

Beregningen af de tre Kulbrinters Dannelsesvarme udføres paa følgende Maade:

$$\begin{aligned} (CH^4, O^4) &= 209900^c = (C, O^2) + 2(H^2, O) - (C, H^4) \\ (C^2H^4, O^6) &= 334800 = 2(C, O^2) + 2(H^2, O) - (C^2, H^4) \\ (C^2H^2, O^5) &= 310570 = 2(C, O^2) + (H^2, O) - (C^2, H^2) \end{aligned}$$

For Reactionen (H^2, O) have vi efter mine ovenfor meddelte Undersøgelser Tallet 68357^c. Reactionen (C, O^2) har jeg ikke selv undersøgt; efter Favre & Silbermanns Forsøg forandres dens Størrelse med Kulstoffets Tilstandsform, idet der for Kulsyre's Dannelselse af Trækul fandtes 8080^c, af Graphit 7800^c pr. Gram Kulstof. For disse to Former af Kulstoffet har man altsaa

$$\begin{aligned} (C, O^2) &= 96960^c \dots \text{Trækul} \\ (C, O^2) &= 93600 \dots \text{Graphit} \end{aligned}$$

Eftersom man bruger den ene eller den anden af disse Størrelser, faaer man selvfølgelig forskellige Tal for Kulbrinternes Dannelsesvarme, som det vil sees af følgende Sammenstilling:

	Trækul.	Graphit.
(C, H^4)	+23780 ^c	+20420 ^c
(C^2, H^4)	- 4160	-10880
(C^2, H^2)	-48290	-55010

Medens altsaa Sumpgas, CH_4 , sammensættes af sine Bestanddele under Udvikling af Varme, skeer der ved Æthylenets og Acetylenets Dannelse af Kulstof og Brint en Varmeabsorption, der navnlig er betydelig for Acetylenets Vedkommende.

Af de tre Ligninger

$$(C^2, H^2) + (C^2H^2, H^2) = (C^2, H^4)$$

$$(C^2, H^4) + (C^2H^4, H^4) = 2(C, H^4)$$

$$(C, H^4) + (CH^4, C) = (C^2, H^4)$$

finder man følgende Talstørrelser, svarende til disse Kulbrinters Decomposition og Dannelse:

$$(C^2, H^2) = \begin{cases} -48290^c & \text{Trækul} \\ -55010 & \text{Graphit} \end{cases}$$

$$(C^2H^2, H^2) = +44130$$

$$(C^2H^4, H^4) = +51720$$

$$(CH^4, C) = \begin{cases} -27940 & \text{Trækul} \\ -31310 & \text{Graphit} \end{cases}$$

eller udtrykt med Ord:

1. Acetylenets Dannelse af Kulstof og Brint er ledsaget af en betydelig Varmeabsorption.
2. Æthylenets Dannelse af Acetylen ved Optagelse af endnu to Atomer Brint ledsages af en Varmedvikling af omtrent 44000^c.
3. Sumpgassens Dannelse af Æthylen ved Optagelse af endnu 4 Atomer Brint ledsages ligeledes af en Varmedvikling, hvis Størrelse er 51720^c.
4. Æthylenets Decomposition til Sumpgas under Udskilning af Kulstof er ledsaget af en Varmedvikling; naar Kulstoffet udskilles som Graphit, er Varmedviklingens Størrelse 31310^c.

Det maa her bemærkes, at de Tal, der udtrykke Kulbrinternes Dannelsesvarme, ikke kunne naae en saa stor procentisk Nøjagtighed som mine øvrige Bestemmelser. Aarsagen er nemlig den, at disse Tal maae afledes af de paagjældende Luftarters Forbrændingsvarme; de ere Differenserne mellem Bestanddelenes og Forbindelsernes egen Forbrændingsvarme. Men disse Differenser ere i Sammenligning med Forbrændingsvarmen smaa Tal, og mulige Feil i de store Tals Bestemmelse faae derfor en stor Indflydelse paa de mindre Differensers procentiske Nøjagtighed. I den nedenstaaende Tabel har jeg sammenstillet disse Talstørrelser, idet jeg har antaget Kulstoffet som *Graphit*.

	Bestanddelenes Forbrændingsvarme.	Forbindelsens Forbrændingsvarme.	Dannelsesvarme.
Sumpgas	250320 ^c	209900 ^c	20420 ^c
Æthylen	323920	334800	-10880
Acetylen	255560	310570	-55010

En Feil af en Procent i de første Tal vilde altsaa kunne frembringe en Feil af 2—3000^c i den sidste Talrække. Men Dannelsesvarmen lader sig ikke directe bestemme, og man kan saaledes ikke undgaae en Usikkerhed i disse Bestemmelser.

E. Sammenstilling af Resultaterne og almindelige Betragtninger.

1.

En Sammenstilling af de directe Resultater af de i denne Afhandling undersøgte chemiske Processer viser Følgende. Man finder ifølge Forsøgene

Tabel I.	Nr. 483—486	(H, Cl)	=	22001 ^c	}	Thomsen.
	- 490—492	$(KBrAg, Cl)$	=	11478		
	- 496—498	$(KJAg, Cl)$	=	26209		
	- 493—495	(Br, Ag)	=	539		
	- 481—489	(HCl, Ag)	=	17314		
	- 499—501	(HBr, Ag)	=	19936		
	- 502—504	(HJ, Ag)	=	19207		
	- 505—507	(H^2, O)	=	68357		
	- 508—513	(J^2, Ag, SH^2)	=	21830		
	- 238	(SH^2, Ag)	=	4754		
	- 514—515	$(4NH^3Ag, 3Cl)$	=	3.39871		
	- 516—518	(NH^3, Ag)	=	8435		
	- 519—521	(C^2H^4, O^6)	=	334800		
	- 522—525	(C^2H^2, O^5)	=	310570		
	(CH^4, O^4)	=	209900	Ældre Bestemmelse.		

Af disse Tal finder man nu, saaledes som jeg ovenfor nærmere har viist, Affiniteten mellem Brint og de forskjellige Metalloider. De nedenfor anførte Talstørrelser gjælde for en Varmegrad af omtrent 18°, og saavel Bestanddelene som Producterne maae altsaa antages at være i den Tilstand, hvori de under normale Omstændigheder findes ved denne Varmegrad. Man har saaledes:

$$(H, Cl) = 22001^c$$

$$(H, Br) = 8440$$

$$(H, J) = -6036$$

$$(H^2, O) = 68357$$

Tabel II.	$(H^2, S) = 4512^c$	} Naar C betyder Graphit.	
	$(H^3, N) = 26707$		
	$(H^4, C) = 20420$		
	$(H^4, C^2) = -10880$		
	$(H^2, C^2) = -55010$		
	$(H^4, C_1) = 23780$		} Naar C_1 betyder Trækul.
	$(H^4, C_1^2) = -4160$		
	$(H^2, C_1^2) = -48290$		

Til Beregningen af de sidste Tal er efter Favre & Silbermanns Forsøg Graphitens Affinitet til Ilt (C, O^2) sat liig 93600^c og Trækullets (C_1, O^2) = 96960^c ; de øvrige Tal støtte sig derimod alle paa egne lagtagelser.

Da jeg for Varmeudviklingen ved Luftarternes Absorption i Vand har fundet følgende Resultater:

Tabel III.	$(HCl, Aq) = 17314^c$
	$(HBr, Aq) = 19936$
	$(HJ, Aq) = 19207$
	$(H^2S, Aq) = 4754$
	$(H^3N, Aq) = 8435,$

finder man for Varmeudviklingen ved Dannelsen af Brintforbindelsernes vandige Opløsninger

Tabel IV.	$(H, Cl, Aq) = 39315^c$
	$(H, Br, Aq) = 28376$
	$(H, J, Aq) = 13171$
	$(H^2, O, Aq) = 68357$
	$(H^2, S, Aq) = 9266$
	$(H^3, N, Aq) = 35142$

Da endvidere Ammoniak forbinder sig med Brintesyrene, og da ifølge mine Forsøg

$$\begin{aligned} \text{Nr. 374 } (NH^3 Aq, HClAq) &= 12272^c \\ - 241 \text{ ff. } (NH^3 Aq, H^2SAq) &= 6195 \end{aligned}$$

og da Brom- og Jodbrintesyrens Neutralisationsvarme er liig Chlorbrintesyrens (see Nr. 14—16 og 39—45), faaer man for Dannelsen af Ammoniaksaltenes vandige Opløsninger af deres Grundbestanddele følgende Varmeudvikling:

Tabel V.	$(N, H^4, Cl, Aq) = 86730^c$
	$(N, H^4, Br, Aq) = 75790$
	$(N, H^4, J, Aq) = 60580$
	$(N, H^5, S, Aq) = 50600,$

idet som bekjendt t. Ex.

$$(N, H^4, Cl, Aq) = (N, H^3, Aq) + (H, Cl, Aq) + (NH^3 Aq, HClAq).$$

Da endeligt Varmebindingen ved Opløsningen af de tre Salte Chlor-, Brom- og Jodammonium ifølge Forsøg over den latente Opløsningsvarme, som senere ville blive bekendtgjorte, har følgende Værdi:

	$(NH^4 Cl, Aq) = -3880^c$
Tabel VI.	$(NH^4 Br, Aq) = -4380$
	$(NH^4 J, Aq) = -3550,$

finder man, at Dannelsen af Chlor-, Brom- og Jodammonium i fast, krystalliseret Form af deres Grundbestandde ledsages af følgende Varmeudvikling:

	$(N, H^4, Cl) = 90610^c$
Tabel VII.	$(N, H^4, Br) = 80170$
	$(N, H^4, J) = 64130.$

2.

De her meddelte Talstørrelser indeholde flere Resultater af almindelig Interesse. Det fremgaaer af Tabel II, at Brintens Affinitet til Chlor, Brom og Jod aftager betydeligt, medens Atomtallet stiger, idet Affiniteten for de luftformige Brintesyre svarer til

$$22001^c \quad 8440^c \quad \div \quad 6036^c;$$

altsaa for Chlor er stærkt positiv, ringere for Brom og negativ for Jod. Dette synes at have almindelig Gyldighed; thi ogsaa i den næste naturlige Gruppe af Metalloider: Ilt, Svovl, Selen og Tellur, have vi for de to første Led

$$68357^c \text{ og } 4512^c,$$

d. e. medens et Atom Ilt med et Molecul Brint giver en Varmeudvikling af 68357^c , svarer til Dannelsen af Svovlets Brintforbindelse kun 4512^c . Da nu endvidere Affiniteten i Selenbrinten efter *Hautefeuilles* Undersøgelser (Compt. rend. LXVIII, 1554) er negativ, have vi for de tre Stoffer, Ilt, Svovl og Selen en stor Overeensstemmelse med Gruppen Chlor, Brom, Jod.

I den tredie naturlige Familie af Grundstoffer, Qvælstof, Phosphor, Arsenik, Antimon og Vismut, er Qvælstoffets Affinitet til Brint positiv, nemlig i Ammoniak 26707^c ; men at den for de andre Stoffer aftager, som Atomtallet voxer, fremgaaer af de tilsvarende Forbindelsers Egenskaber; de decomponeres nemlig alle let i Varmen, Arsenbrinten lettere end Phosphorbrinten, og endnu lettere decomponeres Antimonbrinten, idet Decompositionen allerede foregaaer ved almindelig Varmegrad; endelig kjender man ingen Forbindelse mellem Vismut og Brint, sandsynligviis fordi en saadan Forbindelse med stor Lethed decomponeres. Det kan vel derfor næppe betvivles, at ogsaa i denne Gruppe Affiniteten til Brint aftager stærkt med de voxende Atomtal.

I Kulstofgruppen er Affiniteten for det første Led i Forbindelsen CH^4 liig 20420^c

eller stærkt positiv; men at den for det næste Led, Silicium, er betydeligt lavere, fremgaaer vel af Siliciumbrintens hele Forhold, og af de høiere Led i denne Gruppe, Tin og Platin, har man ingen Forbindelser af denne Art fremstillet.

For Brintens Affinitet til Metalloiderne kan man vel saaledes opstille følgende almindelige Lov:

I de fire Grupper af Metalloider, som repræsenteres af Chlor, Ilt, Qvælstof og Kulstof, er Affiniteten til Brint for det første Led i hver Række i den mættede Forbindelse positiv; med stigende Atomtal aftager Affiniteten til Brint for de øvrige Led i Rækken, saaledes at den for de høiere Led i Rækken bliver negativ.

3.

Vi ville nu betragte Halogenernes Gruppe noget nøiere. *I de luftformige Brintesyre* udtrykkes Affiniteten ved følgende Tal

$$(H, Cl) = 22001^{\circ}$$

$$(H, Br) = 8440$$

$$(H, J) = -6036$$

Mellem disse Tal viser der sig intet simpelt Forhold; rigtignok er Differensen mellem de to første Led 13561° , medens den for de to sidste udgjør 14476° , hvad der ikke afviger særdeles meget fra det førstnævnte Tal; men de tre Tal kunne næppe directe sammenlignes, da Chlor, Brom og Jod ikke have samme Tilstandsform. Vilde man beregne Affiniteten for alle tre Stoffer i luftformig Tilstand, maatte man til de to sidste Tal lægge Varmebindingen ved de paagjældende Stoffers Fordampning. Bromets *latente Varme* er efter *Andrews* (Pogg. Ann. LXXV, 501) for 1 Atom 3650° , Jodets efter *Favre & Silbermann* (Ann. chim. phys. III 37 p. 469) for 1 Atom 3050° . Lægges disse Tal til de ovenfor anførte, finder man Størrelserne

$$22001^{\circ} \qquad 12090^{\circ} \qquad -2986^{\circ}$$

hvis Differenser ere

$$9911^{\circ} \text{ og } 15076^{\circ}.$$

Disse Tal afvige betydeligt mere fra hinanden end de ovenanførte, saa at Brom ikke længere staaer midt imellem Chlor og Jod. Man har

$$9911 = 2.4956$$

$$15076 = 3.5025$$

hvilke sidste Factorer man vel kunde antage for identiske, da Bestemmelsen af Jodets latente Varme lider af nogen Usikkerhed; men om dette Forhold er mere end en Tilfældighed, er vel vanskeligt at afgjøre.

Tabel III indeholder *Varmeudviklingen ved disse Syrers Absorption i Vand*; denne udgjør for Chlor-, Brom- og Jodbrintesyre henholdsvis

$$17314^{\circ}, 19936^{\circ} \text{ og } 19207^{\circ}.$$

Ogsaa her viser der sig ingen videre Overeensstemmelse, end at de to sidste Tal ere tilnærmelsesviis lige store og begge betydeligt høiere end Chlorbrintesyrens. Man skulde have ventet, saafremt disse Tal ikke vare lige store, at de da varierede med Molecultallene; men dette er langtfra Tilfældet, idet vi finde det største Tal for Brombrinte.

Beregnes disse tre Syrer's Absorptionsvarme for ligestore Vægtmængder, finde vi for 1 Gram af Syren følgende Værdier:

$$474^{\circ}, 246^{\circ} \text{ og } 150^{\circ},$$

der ikke staae i noget simpelt Forhold til hinanden.

Tabel IV indeholder *Varmeudviklingen ved de vandige Brintesyrens Dannelse*; denne udgjør for de tre nævnte Syrer

$$39315^{\circ}, 28376^{\circ} \text{ og } 13171^{\circ}.$$

Her forholde Tallene sig nogenlunde som 3 : 2 : 1, men dette Forhold forsvinder, saasnaert man corrigerer dem for Broms og Jods latente Varme. Man faaer da

$$39315^{\circ}, 32026^{\circ} \text{ og } 16221^{\circ}$$

og Differenserne

$$7289^{\circ} \text{ og } 15805^{\circ}.$$

Medens ovenfor det første og tredie Tal forholdt sig som 3 : 1, er her Forholdet mellem det andet og tredie Tal som 2 : 1, men anden Overeensstemmelse finder ikke Sted.

Ikke engang den i Tabel VI anførte *latente Opløsningsvarme for Chlor-, Brom- og Jodammonium* viser et Forhold, der svarer til de voxende Atomtal; Tallene ere

$$-3880^{\circ}, -4380^{\circ}, -3550^{\circ},$$

de have nogenlunde samme Størrelse, men Afgangen fra Middeltallet synes heelt vilkaarlig.

Betragte vi til Slutning den i Tabel VII opførte *Varmeudvikling ved Dannelsen af de krystalliserede Forbindelser Chlor-, Brom- og Jodammonium*, ere Tallene

$$90610^{\circ}, 83820^{\circ} \text{ og } 67180^{\circ}$$

og deres Differenser

$$6790^{\circ} \text{ og } 16640^{\circ},$$

men heller ikke her træffer man noget simpelt Forhold.

Differensen mellem Chlorets Affinitet paa den ene Side og Brom og Jods paa den anden Side bliver saaledes for de luftformige Syrer, for de vandige Opløsninger og for Ammoniaksaltene følgende:

	$R = Br$	$R = J$
$(H, Cl) - *(R, H)$	9911 ^c	24987 ^c
$(H, Cl, Aq) - *(R, H, Aq)$	7289	25094
$(N, H^4, Cl) - *(N, H^4, R)$	6790	22450

naar Brom og Jod bringes i Beregningen i Dampform; derimod

	$R = Br$	$R = J$
$(H, Cl) - (R, H)$	13561 ^c	28057 ^c
$(H, Cl, Ag) - (R, H, Ag)$	10939	26144
$(N, H^4, Cl) - (N, H^4, R)$	10440	26480

naar Jod og Brom indvirke i deres normale Tilstand, Jod som fast Stof og Brom som Vædske.

Det fremgaaer af disse Tal, at Brom med Hensyn til sin Affinitet til Brint staaer langt nærmere ved Chlor, end man skulde slutte af dets Atomtal, der omtrent ligger midt imellem Tallene for Chlor og Jod.

Dette Resultat stemmer ogsaa med Bromforbindelsernes Charakter; thi disse Forbindelser staae i Virkeligheden langt nærmere ved Chlorets end ved Jodets Forbindelser.

4.

De i Tabel II anførte Tal for Affiniteten mellem Kulstof og Brint fortjene en nærmere Undersøgelse. Betragt vi den første Gruppe, d. e. de Tal, som gjælde for Kulstoffets Graphitform, have vi

$$(C^2, H^2) = -55010^c$$

$$(C^2, H^4) = -10880$$

$$(C, H^4) = +20420.$$

Det fremgaaer nu af disse Talstørrelser, at Dannelsen af den første af disse Kulbrinter ledsages af en meget betydelig Varmeabsorption. Man kunde heraf ledes til at troe, at Affiniteten mellem Kulstof og Brint var *negativ*; men nu er Sagen den, at Brinten forener sig med de allerede dannede Kulbrinter under en betydelig Varmeudvikling; thi

$$(C^2, H^2) = -55010^c$$

$$(C^2, H^4) - (C^2, H^2) = (C^2 H^2, H^2) = +44130$$

$$2(C, H^4) - (C^2, H^4) = (C^2 H^4, H^4) = +51720$$

og der er saaledes vel ingen Tvivl om, at Affiniteten mellem Kulstof og Brint er *positiv*, som det ogsaa fremgaaer af Bestemmelsen

$$(C, H^4) = +20420^c.$$

Hvorledes skal man nu forklare dette eiendommelige Forhold mellem Kulstof og Brint; hvad kan Aarsagen være til, at Kulstoffet endogsaa ved høie Varmegrader er uvirksomt ligeoverfor Brinten, saa at det først ved den høieste bekjendte Varmegrad under Indvirkningen af den elektriske Lysbue forbinder sig med Brint og det under Absorption af en

betydelig Varmemængde; men at, naar Kulstoffet engang er forbundet med Brint til Acetylen, at da Affiniteten til Brint ikke er tilfredsstillende, saaat nye Qvantiteter af Brint let og under Varmeudvikling forbinde sig med Acetylenet?

Ved en nærmere Betragtning af Kulstoffets almindelige Forhold bliver det tydeligt, at det omtalte Phænomen kan betragtes som Typus for Kulstoffets Forhold ligeoverfor alle andre Stoffer.

Ved almindelig Varmegrad forbinder Kulstoffet sig ikke med noget Grundstof, der udfordres altid en høi Varmegrad for at danne saadanne Forbindelser, om de overhovedet ere mulige. Ilt og Svovl t. Ex. forene sig directe med Kulstof, men først ved en høi Varmegrad; men med ingen af de øvrige Metalloider kan Kulstoffet selv ved høiere Varmegrader directe danne nogen Forbindelse, naar undtages den ovenfor omtalte Brintforbindelse. Men naar Kulstoffet engang er traadt i Forbindelse med et andet Stof, gaaer det let over i andre Forbindelser. Kulilte t. Ex. forbinder sig let med Ilt til Oxalsyre og Kulsyre, med Chlor til Chlorkulilte o. s. v.

I fuldkommen Overeensstemmelse med dette Kulstoffets Forhold viser det sig gennemgaaende, paa en enkelt Undtagelse nær, at Kulstofforbindelsernes Dannelse er ledsaget af en Varmeabsorption, eller vilde være det, saafremt de lode sig fremstille directe. Der foreligge Undersøgelser over Dannelsen af Svovlkulstof, Cyan eller Kulqvælstof, Acetylen eller Kulbrinte. Alle disse Forbindelser dannes under en betydelig Varmeabsorption. Kun een Undtagelse er bekjendt; kun med Ilt forbinder Kulstoffet sig under Varmeudvikling, selv naar det kun er det laveste Ilt, Kulilte, der dannes. Men sammenligner man disse Varmephænomener noget nærmere, viser det sig, at Forholdet til Ilt kun tilsyneladende er en Undtagelse. Man har nemlig

$$(C, O) = 26800^{\circ}$$

$$(CO, O) = 66800.$$

Medens altsaa det første Atom Ilt, som forener sig med Kulstoffet, kun udvikler 26800^c, er Varmeudviklingen ved det andet Atom Ilt, der omdanner Kulilte til Kulsyre, 66800 eller 2½ Gange saa stor. Efter Alt, hvad man veed fra Undersøgelsen af andre Stoffer, maa man antage, at det første Iltatom giver den største Varmeudvikling og de følgende kun en lavere Varme, medens her det Omvendte finder Sted; og man kan vel heraf slutte, at dersom Iltens Affinitet til Kulstof i det Hele ikke var saa stor, vilde ogsaa her det første Iltningsproduct optræde med en tilsyneladende negativ Affinitet.

Kulstoffets hele Forhold lader sig simpelt forklare derved, at Kulstoffet i den Tilstand, hvori vi kjende det som Kul, Graphit og Diamant, befinder sig i en inactiv eller passiv Tilstand, hvoraf det først maa bringes ud, førend det kan danne chemiske Forbindelser med andre Stoffer, og at der udfordres en Kraftanvendelse for at overføre Kulstoffet fra den passive Modification til en Tilstand, der er analog med de andre Grundstoffers.

Størrelsen af dette Kraftforbrug kan endnu ikke af det hidtil Bekjendte nøiagtigt beregnes, men den synes at udgjøre 70000^e for hvert Atom Kulstof. En saadan Varmemængde maa altsaa hvert Atom Kulstof ved den høiere Varmegrad, hvor den forbinder sig med andre Stoffer, optage fra Omgivelserne, førend Forbindelsen kan dannes; derved træder det modificerede Kulstof med sin særlige Affinitet i Virksomhed. At Kulstoffets Varmefylde voxer stærkt med Varmegraden (Weber, Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, V, 303) taler ogsaa til Fordeel for den Antagelse, at Kulstoffet, førend det kan danne chemiske Forbindelser, maa forandre sin moleculære Tilstand betydeligt. Jeg skal i en særskilt Afhandling nærmere behandle dette og andre beslægtede Phænomener.

