

# Thermochemiske Undersøgelser.

---

XII. Undersøgelser over Iltnings- og Reductionsmidler.

---

Ved

**Julius Thomsen.**

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

---

**Kjøbenhavn.**

Bianco Lunos Bogtrykkeri.

1873.



Undersøgelser

over

Iltnings- og Reductionsmidler.

Ved

**Julius Thomsen.**

---

**Kjøbenhavn.**

Bianco Lunos Bogtrykkeri.

1873.





1. Naar det gjælder ad thermochemisk Vei at bestemme Størrelsen af Iltens Affinitet i Stoffernes forskellige Iltningsgrader, kræves der et nøiagtigt Kjendskab til forskellige Iltnings- og Reductionsmidler; thi kun et ringe Antal Iltforbindelser kunne saaledes fremstilles directe, at man kan anvende en directe Iltning til en nøiagtig calorimetrisk Bestemmelse. I Almindelighed nødes man til at bestemme Iltningsvarmen ad en Omvei, idet man enten tilveiebringer Iltningen ved passende Iltningsmidler eller paa en hensigtsmæssig Maade fremkalder en Reduction af den paagjældende Forbindelse; men derved bliver det en uundgaaelig Nødvendighed at skaffe sig nøiagtig Kundskab om de anvendte Midlers Affinitetsforhold, for at man af de iagttagne Varmetoningeringer kan beregne selve Iltningsvarmen.

Da jeg saavidt muligt ønsker at offentliggjøre mine Undersøgelser i samlede Grupper, saa at hver enkelt Afhandling kommer til at indbefatte beslægtede Phænomener, har jeg bestemt mig til først at bekjendtgjøre mine Undersøgelser over de vigtigste Iltnings- og Reductionsmidler, saaledes at jeg i en følgende Meddelelse om Iltens Affinitet til Metalloiderne kan henholde mig til de her foreliggende Bestemmelser. Afhandlingen over Iltens Affinitet kan da forelægges i en systematisk Form, idet de heterogene Undersøgelser ere udsøndrede.

Den foreliggende Undersøgelse indbefatter 4 Reductionsmidler og 7 Iltningsmidler, valgte saaledes, at de næsten overalt ville være tilstrækkelige til de følgende Undersøgelser. Reductionsmidlerne ere følgende:

*Svovlsyrling,*  
*svovlsuurt Jernforilte,*  
*Jernforchlor og*  
*Tinforchlor;*

Iltningsmidlerne ere følgende:

*Chlor og Brom,*  
*Chlorundersyrling,*  
*manganoversuurt Kali,*  
*Manganoverilte,*  
*Chromsyre og*  
*Brintoverilte.*

I Slutningen af nærværende Meddelelse ere Resultaterne saaledes sammenstillede og beregnede, at de directe kunne anvendes ved fremtidige Arbeider; de der opførte Tabeller angive de paagjældende Stoffers Reductions- og Iltningsvarme for nogle hyppigt forekommende Tilfælde.

Kun faa af de her meddelte Reactioner have tidligere været undersøgte, og paa en enkelt Undtagelse nær stemme Resultaterne ikke overeens med de af mig fundne; den foreliggende Afhandling har derfor en vis Betydning, idet den afgiver Grundlag for mangfoldige videregaaende Undersøgelser. De meddeelte Talstørrelser støtte sig udelukkende paa mine egne Undersøgelser, idet de enten ere Resultater af mine directe Bestemmelser eller ere fremgaaede ved deeltvis Benyttelse af mine tidligere bekendtgjorte Arbeider.

---

## A. Svovlsyrling.

2. Svovlsyrlingens Iltningsvarme har jeg bestemt ved at maale den Varmeudvikling, som indtræder, naar Svovlsyrlingvand iltes af luftformigt Chlor. *Det Indre af Calorimetret* bestaaer af en kolbelignende Platinbeholder, som rummer  $1\frac{1}{2}$  Litre, med en Prop, forsynet med 5 Gjennemboringer. Den midterste Gjennemboring er til Røreapparatets Stang; denne bevæger sig op og ned og er ligesom den Plade, den bærer, af Platin. I selve Aabningen er indkittet et Glasrør, som rager omtrent 3 Centimetre frem over og under Proppen og hvis Øiemed er at forhindre, at Røreapparatet kommer til at berøre denne. De 4 andre Huller ere anbragte symmetrisk om det midterste. I det ene af disse er indkittet et ganske tyndt, i begge Ender tilsmeltet Glasrør, som næsten naaer til Platinbeholderens Bund og tjener til at holde Blandingsapparatet i en bestemt Stilling; dettes Plade har nemlig en Gjennemboring, hvorigjennem Glasrøret gaaer, saa at Stangen ikke kan dreie sig om sin Axe. Den tredie Aabning i Proppen er bestemt til Thermometret; den fjerde indeholder Tilledningsrøret for Luftarterne, og dette udmunder næsten heelt nede ved Beholderens Bund. Gjennem den femte Aabning endeligt gaaer et kort Glasrør, hvorfra man kan aflede de bortgaaende Luftarter. Til Beskyttelse mod Luftarterne i Beholderen er Proppens nederste Flade dækket med en tynd Platinplade. Det hele Apparat befinder sig paa mit oftere omtalte Arbeidsbord midt i en dobbeltvægget stor Cylinder, saaledes som jeg tidligere har beskrevet det. Blandingsapparatet bevæges som sædvanligt ved Hjælp af den elektromagnetiske Maskine.

3. Den til Forsøgene anvendte Svovlsyrlingopløsning indeholdt omtrent 2 Promille Anhydrid; ved en saadan Opløsnings Iltning stiger Varmegraden over 2 Grader, og det er

altsaa unødvendigt at anvende en stærkere Opløsning. I ethvert Forsøg anvendtes 1200 Gram af Vædsken, som deelviis eller fuldstændigt blev iltet med Chlor. Jeg har allerede i Selskabets Skrifter Bind X, p. 182 beskrevet et Apparat, som jeg har construeret til Arbejder med tør Chlorluft; det samme Apparat blev anvendt ved nærværende Forsøg.

Mængden af den til Svovlsyre iltede Svovlsyring bestemtes af den herved dannede Chlorbrinte, idet denne veiedes som Chlorsølv. I nedenstaaende Tabel betegner

$T$  Luftens Varmegrad;

$t_a$  Calorimetrets Varmegrad ved Forsøgets Begyndelse;

$t_b$  " " " " Slutning;

$q$  den til Chlorbrintemængden svarende Mængde Chlorsølv;

$a$  Svovlsyringopløsningens calorimetriske Værdi; i disse Forsøg 1198 Gram;

$p$  den calorimetriske Værdi af Calorimetret med Tilbehør, her 16 Gram;

$R$  Resultatet, beregnet pr. Molecul Svovlsyring, naar et Molecul Chlorsølv, efter Stas, sættes til 143,39 Gram.

Beregningen skeer da efter Formlen

$$R = \frac{(t_b - t_a) (A + p) \cdot 143,39}{q}$$

Forsøgene have givet følgende Resultater:

(SO <sup>2</sup> Aq, Cl <sup>2</sup> )			
Nr.	526	527	528
$T$	17°,8	18°,2	18°,0
$t_a$	17,350	17,095	16,855
$t_b$	18,575	19,110	18,970
$q$	5,738	9,507	10,050 Gr.
$R$	74520 <i>c</i>	75780 <i>c</i>	75620 <i>c</i>

Middeltallet af disse Forsøg er

$$(SO^2 Aq, Cl^2) = 73907^c$$

Svovlsyringens Iltningsvarme beregnes nu paa følgende Maade:

$$(SO^2 Aq, Cl^2) = (SO^2 Aq, O) + (Cl, H, Aq) - (H^2, O).$$

Nu er ifølge mine tidligere Undersøgelser over Brintens Affinitet til Metalloiderne

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

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

og deraf findes

$$(SO^2 Aq, O) = 63634^c$$



d. e. et Molecul i Vand opløst Svovlsyrling giver ved at iltes til Svovlsyre en Varmemængde af 63634°. Det er altsaa med denne Størrelse, at Svovlsyrlingen reagerer ved de Reductioner, den frembringer.

4. Naar Svovlsyrlingen ikke anvendes som vandig Opløsning, men som Luftart til Reductioner paa vaad Vei, adderer sig *Svovlsyrlinganhydridets Opløsningsvarme* til den ovenfor nævnte Størrelse. Til Bestemmelsen af Opløsningsvarmen blev tør Svovlsyrlingluft ledet til Vandet i Calorimetret, og Varmegraden maalt. Forsøgene anstilledes ganske paa samme Maade som Forsøgene Nr. 487—489 til Bestemmelsen af Chlorbrentens Opløsningsvarme. Absorptionskarret var en Glaskugle af  $\frac{1}{2}$  Litres Indhold. Mængden af absorberet Syre bestemtes paa den Maade, at først Svovlsyrlingen med Bromvand iltedes til Svovlsyre og Vædsken derefter titreredes med Natronopløsning; til hver 2 Æquivalenter Natron svarer da 1 Æquivalent Svovlsyrling. Titreringen udføres som alle mine Titreringer ikke efter Vædskenes Rumfang, men efter deres Vægt.

Ved  $T$ ,  $t_a$ ,  $t_b$  og  $R$  betegnes de samme Størrelser som ovenfor; endvidere ved

$s$  Vægten af den til Titreringen anvendte Syremængde.

$n$  " " " " Natronopløsning, som udfordredes til Mætning af den med Bromvand iltede Svovlsyrlingopløsning.

$N$  Natronopløsningens Æquivalent (990 Gram).

$a$  Vægten af Vandet i Calorimetret.

$p$  Calorimetrets caloriske Æquivalent.

$x$  Vægten af den absorberede Svovlsyrling.

Denne sidste bestemmes ganske paa samme Maade som angivet paa det citerede Sted ved Formlen

$$x = \frac{n \cdot a \cdot SO^2}{2N \cdot s - nSO^2},$$

og  $R$  eller Varmeudviklingen pr. Molecul bestemmes da ved Formlen

$$R = \frac{(t_b - t_a)(a + p)}{2} \left( 2 \frac{N \cdot s}{n} - SO^2 \right).$$

Forsøgene have givet følgende Resultater:

( $SO^2$ ,  $Aq$ ).

Nr.	529	530	531
$T$	19°,4	19°,4	19°,5
$t_a$	18,580	18,602	18,648
$t_b$	20,130	20,600	20,370
$s$	50,79	50,82	51,12 Gr.
$n$	25,09	52,48	27,69
$x$	5,787	7,448	6,274
$R$	7676 <sup>c</sup>	7624 <sup>c</sup>	7796 <sup>c</sup>

Forsøget varede omtrent 6 Minuter. Middeltallet af Forsøgene er

$$(SO^2, Aq) = 7699^c,$$

hvorved angives *Absorptionsvarmen for et Molecul Svovlsyrling.*

Ved Reductionsforsøgene med Svovlsyrling blive altsaa følgende Talstørrelser at benytte:

$$\left. \begin{array}{l} (SO^2, Aq) = 7699^c \\ (SO^2, Aq, O) = 63634 \\ (SO^2, O, Aq) = 71333 \end{array} \right\} \text{Thomsen.}$$

Disse Processer ere allerede tidligere undersøgte af Favre (Journal de pharm. et de chimie XXIV). Af de af ham fundne Resultater, som ere frembragte med Qviksølv-calorimetret, stemmer kun Tallet for Reactionen  $(SO^2, Aq)$  med mine Tal, som det vil sees af følgende Schema:

	Favre.	Thomsen.
$(SO^2 Aq, Cl^2)$	67138 c	73907 c
$(SO^2, Aq)$	7706	7699
$(SO^2 Aq, O)$	55678	63634
$(SO^2, O, Aq)$	63384	71333

## B. Jernforchlor.

5. Undersøgelsen over Jernforchlorets Iltning er udført ganske paa samme Maade som for Svovlsyrlingens Vedkommende. Tør Chlorluft blev ledet til en fortyndet Opløsning af Jernforchlor, og den derved frembragte Varmeudvikling maalt. Jernforchloropløsningens Styrke bestemtes før Forsøget med manganoversuurt Kali, og paa samme Maade blev Vædskens Indhold af Jernforchlor bestemt efter Chlorets Indvirkning. Opløsningen af det manganoversure Kali havde en saadan Styrke, at 7406 Gram svarede til et Atom eller 16 Gram Ilt, hvilket er den Iltmængde, der udfordres til Iltning af 2 Moleculer  $Fe Cl^2$ . Der anstilledes 2 Forsøgsrækker.

100,21 Gram af den i første Forsøgsrække anvendte Jernopløsning fordrøede til fuldstændig Iltning 42,29 Gram Manganopløsning; Jernopløsningens Styrke var altsaa en saadan, at  $2 Fe Cl^2 Ag = 17550$  Gram, og indeholdt mod 2 Mol. eller 254 Gram Jernforchlor 17296 Gram Vand.

I de følgende Tabeller betegne  $T$ ,  $t_a$ ,  $t_b$  og  $R$  de samme Størrelser som ovenfor; endvidere  $i$  den til Titrationen anvendte Vægt af den med Chlor behandlede Jernopløsning;  $m$  Vægten af den Manganopløsning, som var fornøden til den fuldstændige Iltning af  $i$ , og  $y$  hvor stor en Brøkdeel af Jernopløsningen der er bleven iltet; denne sidste Størrelse beregnedes efter Formlen

$$y = \frac{1 - \frac{m}{i} \cdot \frac{17750}{7406}}{1 + \frac{m}{i} \cdot \frac{71}{7406}}$$

Tallet 71 er Vægten af 1 Molecul Chlor; Betydningen af de øvrige Tal fremgaaer af det ovenfor Meddelte.

Til hvert Forsøg anvendtes 1200 Gram Jernopløsning; den calorimetriske Værdi heraf er efter ovenstaaende Data

$$\frac{17296 \cdot 1200}{17550},$$

hvertil endnu maa adderes Calorimetrets caloriske Værdi  $p = 16$  Gram. Multipliceres Summen af disse to Størrelser med  $\frac{17550}{1200}$ , fremkommer det fyldte Calorimeters caloriske Værdi, beregnet for et Dobbeltmolecul Jernforchlor, eller

$$17296 + \frac{17550}{1200} \cdot 16 = 17529 \text{ Gram,}$$

og Resultatet bliver da

$$R = \frac{(t_b - t_a) \cdot 17529}{y}$$

Den første Forsøgsrække har givet følgende Resultater:

(2 Fe Cl<sup>2</sup> Aq, Cl<sup>2</sup>).

Nr.	532	533	534
<i>T</i>	18°,0	17°,5	17°,4
<i>t<sub>a</sub></i>	16,972	16,530	16,545
<i>t<sub>b</sub></i>	18,960	19,180	19,275
<i>i</i>	100,16	100,24	105,38 Gr.
<i>m</i>	15,48	6,42	5,41
<i>y</i>	0,6329	0,8476	0,8756
<i>R</i>	55052 c	54801 c	54646 c

Hvert Forsøg varede 7—8 Minuter; Middeltallet af Resultaterne er

$$(2 Fe Cl^2 Aq, Cl^2) = 54833 c.$$

I den anden Forsøgsrække var Jernopløsningens Concentration 2 Fe Cl<sup>2</sup> Aq = 18524 Gr.

Beregningen af *y* eller Iltningens Omfang skeer da efter Formlen

$$y = \frac{1 - \frac{m}{i} \cdot \frac{18524}{7406}}{1 + \frac{m}{i} \cdot \frac{71}{7406}}$$

Endvidere bliver det fyldte Calorimeters caloriske Værdi, beregnet for et Dobbelmolecul, idet 18524 — 254 = 18270,

$$18270 + \frac{18524}{1200} \cdot 16 = 18517 \text{ Gr.}$$

og Resultatet bliver altsaa

$$R = \frac{(t_b - t_a) 18517}{y}$$

Den anden Forsøgsrække har givet følgende Tal:

(2 Fe Cl<sup>2</sup> Aq, Cl<sup>2</sup>).

Nr.	535.	536.
<i>T</i>	18°,6	18°,6
<i>t<sub>a</sub></i>	17,275	17,270
<i>t<sub>b</sub></i>	19,995	20,235
<i>i</i>	101,88	105,88 Gr.,
<i>m</i>	3,20	0,00
<i>y</i>	0,9207	1,000
<i>R</i>	54676 c	54900 c



Hvert Forsøg varede 6—7 Minuter. I det sidste Forsøg var Iltningen fuldstændig, og Vædsken lugtede svagt af Chlor. Middeltallet af disse Forsøg er

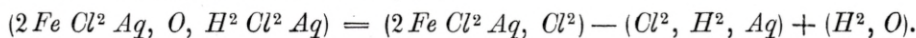
$$(2 Fe Cl^2 Aq, Cl^2) = 54788^c.$$

Resultaterne af de to Forsøgsrækker stemme indbyrdes med 1 Promilles Nøjagtighed; antages Middeltallet mellem begge som det endelige Resultat, har man

$$(2 Fe Cl^2 Aq, Cl^2) = 54810^c,$$

d. e. *den Varmeudvikling som ledsager Dannelsen af Jernvechlor ved Indvirkning af Chlor paa en vandig Opløsning af Jernforchlor, udgjør for hvert Molecul Jernvechlor 54810<sup>c</sup>.*

Naar en Jernforchloropløsning med fri Chlorbrinte anvendes som Reductionsmiddel for Iltforbindelser, indtræder samtidigt en Sønderdeling af Chlorbrinten og en Dannelse af Vand. Reactionsformlen er følgende:



Ledene paa Ligningens høire Side ere nu bekendte, og man finder da

$$(2 Fe Cl^2 Aq, O, H^2 Cl^2 Aq) = 44537^c.$$

*Til hvert Atom Ilt, som optages af Jernforchlor, svarer saaledes en Varmeudvikling af 44537<sup>c</sup>.*

Af denne Størrelse kan man nu ogsaa beregne Reactionen  $(2 \overline{Fe}, O)$  d. e. Varmetoning ved Jernforiltehydratets Iltning til Jernveiltehydrat. Man har

$$(2 Fe Cl^2 Aq, O, H^2 Cl^2 Aq) = (2 \overline{Fe}, O) - 2 (\overline{Fe}, H^2 Cl^2 Aq) + (2 \overline{\overline{Fe}}, H^6 Cl^6 Aq).$$

De to sidste Led ere bekendte fra mine tidligere Meddelelser; man har nemlig (see Selskabets Skrifter 9de Bind p. 326):

$$(\overline{Fe}, 2 H Cl Aq) = 21390^c$$

$$(2 \overline{\overline{Fe}}, 6 H Cl Aq) = 33450,$$

og altsaa bliver

$$(2 \overline{\overline{Fe}}, O) = 53867^c.$$

*Jernforiltehydratets Iltningsvarme er saaledes meget betydelig, nemlig 53867 for hvert absorberet Iltatom.*

## C. Svovlsuurt Jernforilte.

6. Det svovlsure Jernforiltes Iltningsvarme kunde vel beregnes af den sidst opførte Størrelse; men da en saadan Beregning maatte støtte sig paa Neutralisationsvarmen for Jerntveilte og Svovlsyre, og da dette Tal paa Grund af Dannelsen af basisk Salt ikke let kan bestemmes med Nøjagtighed, har jeg gjort en directe Bestemmelse. Iltningen udførtes med Chlor, ganske paa samme Maade og med det samme Apparat som ovenfor omtalt. Den anvendte Opløsning havde Concentrationen  $2FeSO^4 Aq = 14719$  Gram; man har da

$$y = \frac{1 - \frac{m}{i} \cdot \frac{14719}{7406}}{1 + \frac{m}{i} \cdot \frac{71}{7406}}$$

og Resultatet

$$R = \frac{(t_b - t_a) \cdot 14607}{y}$$

Forsøgenes Enkeltheder findes i nedenstaaende Tabel, hvor alle Betegnelser have samme Betydning som tidligere.

( $2FeSO^4 Aq, Cl^2$ ).

Nr.	537	538	539
<i>T</i>	18°,0	17°,1	18°,0
<i>t<sub>a</sub></i>	17,060	15,730	16,490
<i>t<sub>b</sub></i>	20,156	18,775	19,510
<i>i</i>	100 Gr.	100 Gr.	100 Gr.
<i>m</i>	1,77	2,86	3,12
<i>y</i>	0,9646	0,9423	0,9376
<i>R</i>	46892 <sup>c</sup>	47177 <sup>c</sup>	47049 <sup>c</sup>

Forsøget varede 10—12 Minuter. Middeltallet af Resultaterne er

$$(2FeSO^4 Aq, Cl^2) = 47039^c.$$

Subtraheres herfra Differensen

$$(2Cl, H, Aq) - (H^2, O) = 10273^c$$

faaer man

$$(2FeSO^4 Aq, O, H^2 Cl^2 Aq) = 36766^c.$$

Da nu ifølge mine ovenfor citerede Forsøg Jerntveilte med Chlorbrintesyre og Svovlsyre giver meget nær den samme Neutralisationsvarme, kan man uden kjendelig Feil sætte

$$(2 Fe SO^4 Aq, O, SO^3 Aq) = 36800^c.$$

Vilde man beregne denne Størrelse af den ovenfor anførte Størrelse ( $2 \overline{Fe}, O$ ) og Svovlsyrens Neutralisationsvarme for Jernforilte og Jerntveilte, som jeg tidligere har angivet, vilde Resultatet blive  $37777^c$ . Denne Forskjel tyder paa, at Jerntveiltets Neutralisationsvarme med Svovlsyre i Meddelelsen i Videnskabernes Selskabs Skrifter 5te Række naturv.-math. Afd. Bd. 9 p. 326 er angivet omtrent  $1000^c$  for høit, og at det der opførte Tal  $3.11250$  bør rettes til  $3.10920^c$ . Aarsagen hertil er, som ovenfor berørt, Dannelsen af basisk Salt ved det svovlsure Jerntveiltets Fældning med Kalihydrat til Bestemmelsen af Neutralisationsvarmen. Tabellen indeholder den ved Forsøget fundne Størrelse  $11250^c$ , men sandsynligviis er den efter de ovennævnte Resultater beregnede  $10920$  nøiagtigere.

For Reductionsphænomenerne med Jernforiltensaltene gjælde saaledes følgende Talstørrelser:

$$\left. \begin{array}{ll} (2 Fe Cl^2 Aq, Cl^2) & = 54810^c \\ (2 Fe Cl^2 Aq, O, Cl^2 H^2 Aq) & = 44537 \\ (2 Fe SO^4 Aq, Cl^2) & = 47039 \\ (2 Fe SO^4 Aq, O, Cl^2 H^2 Aq) & = 36766 \\ (2 \overline{Fe}, O) & = 53867 \end{array} \right\} \text{Thomsen.}$$

### D. Chlorundersyrning.

7. Chlorundersyrningen reduceredes med Jernforchlor; Jernopløsningen indeholdt for hvert Molecul et Molecul Chlorbrintesyre, for at der ved Vexelvirkningen med Chlorundersyrningen kunde dannes normalt Jernvechlor. Ved Saltsyrens Indvirkning paa Jernforchlor kan man iagttage en svag Varmetoning, men da den kun udgjør c. 100° pr. Molecul, kan man see bort fra denne Størrelse. Jernopløsningens Concentration var  $2 (Fe Cl^2 . H Cl Aq) = 14366$  Gr., Chlorundersyrningopløsningens  $Cl O H Aq = 14348$  Gr. Til hvert Forsøg anvendtes  $\frac{1}{30}$  Molecul Chlorundersyrning og lidt mere end  $\frac{1}{15}$  Molecul Jernforchlor, for at Chlorundersyrningen fuldstændigt kunde reduceres. Forsøget anstilledes i et Blandingscalorimeter, som jeg allerede tidligere har beskrevet.

<i>A</i> og <i>B</i>	betegne	Vægten af de to Vædsker,
<i>a</i> og <i>b</i>	"	de to Vædskers caloriske Æquivalent,
<i>T</i>	"	Luftens Varmegrad,
<i>t<sub>a</sub></i> og <i>t<sub>b</sub></i>	"	Vædskernes Varmegrad før Sammenblandingen,
<i>t<sub>c</sub></i>	"	Varmegraden efter Blandingen,
<i>r</i>	"	den ved Processen udviklede Varmemængde,
<i>R</i>	"	Resultatet pr. Molecul Chlorundersyrning.

Beregningen af Resultatet skeer efter Formlen

$$R = [(t_c - t_b) (b + 8) + (t_c - t_a) a - 10^c] 30.$$

Platinbeholderens calorimetrisk Værdi er 8 Gram, og 10° en Correction paa Grund af en constant Differens mellem Thermometrene.

Undersøgelsen gav følgende Resultater:

(2 *Fl Cl<sup>2</sup> . H Cl Aq*, *Cl O H Aq*).

Nr.	540	541
<i>A</i>	482 Gr. Jernforchlor.	
<i>B</i>	478,3 " Chlorundersyrning.	
<i>a</i>	475 "	475 Gr.
<i>b</i>	477 "	477 "
<i>T</i>	18°,2	18°,2
<i>t<sub>a</sub></i>	18,500	18,285
<i>t<sub>b</sub></i>	17,945	17,875
<i>t<sub>c</sub></i>	20,160	20,015
<i>r</i>	1853 c	1849 c
<i>R</i>	55590 c	55470 c



Middeltallet af disse to Forsøg er

$$(2 Fe Cl^2 . H Cl Aq, Cl O Aq) = 55530^c.$$

Da den caloriske Reactionsformel for Processen er følgende:

$$R = (2 Fe Cl^2 . H Cl Aq, Cl^2) - (Cl, O, H, Aq) - (Cl, H, Aq) + (H^2, O)$$

og alle Led i denne Formel med Undtagelse af  $(Cl, O, H, Aq)$  ere bekjendte, kan denne Størrelse beregnes; man har nemlig

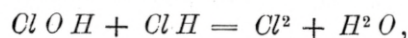
$$55530^c = 54810^c - (Cl, O, H, Aq) - 39315^c + 68357^c$$

$$(Cl, O, H, Aq) = 28322^c.$$

Da endvidere  $2 (Cl, O, H, Aq) = (Cl^2, O, Aq) + (H^2, O)$ ,  
finder man

$$(Cl^2, O, Aq) = -11713^c.$$

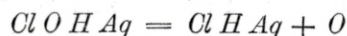
Chlorundersyringen kan ved Ilttingsprocesserne indgaae i Beregningen enten som Chlor eller som Ilt. I første Tilfælde er Processen



og Chlorundersyringen giver saaledes for hvert Molecul disponibelt Chlor ved den paa-gjældende Proces en Varmeudvikling, som er

$$-(Cl, O, H, Aq) - (Cl, H, Aq) + (H^2, O) = 720^c$$

større end den, som luftformigt Chlor frembringer. — I det andet Tilfælde, hvor Chlorundersyringen indgaaer i Beregningen som Ilt, er Reactionen



og Varmeudviklingen bliver her

$$(Cl, H, Aq) - (Cl, O, H, Aq) = 10993^c = -(Cl H Aq, O)$$

eller  $10993^c$  større end den, som vilde frembringes af et Atom Iltluft i fri Tilstand.

Ved Beregningen af Forsøg, hvor der anvendes en vandig Opløsning af Chlorundersyring, blive altsaa følgende Talstørrelser at benytte:

$$\left. \begin{array}{l} (Cl, O, H, Aq) = 28322^c \\ (Cl^2, O, Aq) = -11713 \\ (Cl O H Aq, Cl H Aq) = + 720 \\ (Cl H Aq, O) = -10933 \end{array} \right\} \text{Thomsen.}$$

## E. Tinforchlor.

8. Tinforchloret blev undersøgt paa samme Maade som Jernforchlor med Chlorundersyrning. Tinforchloret indeholdt fri Saltsyre og havde Concentrationen  $Sn Cl^2 H Cl Aq = 13560$  Gram. Chlorundersyrningens Concentration var  $Cl O H Aq = 14305$  Gram. I hvert Forsøg blev  $\frac{1}{30}$  Molecul Chlorundersyrning fuldstændigt reduceret med et lille Overskud af Tinforchlor. Alle Betegnelserne i nedenstaaende Tabel, ligesom ogsaa Beregningsformlen, ere ganske de samme som ved det tilsvarende Forsøg med Jernforchlor.

( $Sn Cl^2 . H Cl Aq, Cl O H Aq$ )

Nr.	542	543
<i>A</i>	460 Gr. Tinforchlor.	
<i>B</i>	476,8 Gr. Chlorundersyrning.	
<i>a</i>	452 Gr.	452 Gr.
<i>b</i>	477	477
<i>T</i>	18°,1	18°,1
<i>t<sub>a</sub></i>	18,065	18,190
<i>t<sub>b</sub></i>	17,740	17,350
<i>t<sub>c</sub></i>	20,560	20,420
<i>r</i>	2486 <i>c</i>	2487 <i>c</i>
<i>R</i>	74580 <i>c</i>	74610 <i>c</i>

Middeltallet af disse to Forsøg er

$$(Sn Cl^2 . H Cl Aq, Cl O H Aq) = 74595^c.$$

I forrige Afsnit fandtes

$$(2 Fe Cl^2 . H Cl Aq, Cl O H Aq) = 55530^c.$$

Differensen mellem disse to Talstørrelser er saaledes

$$(Sn Cl^2 Aq, Cl^2) - (2 Fe Cl^2 Aq, Cl^2) = 19065^c$$

og efter den ovenfor fundne Værdi for den sidste Reaction finder man

$$(Sn Cl^2 Aq, Cl^2) = 73875^c.$$

Naar Tinforchlor anvendes som Reductionsmiddel for Iltforbindelser, er det bekvemmere for Beregningen at anvende Udtrykket  $(Sn Cl^2 Aq, O, H^2 Cl^2 Aq)$ . Den hertil svarende Talstørrelse fremkommer af den foregaaende paa følgende Maade. Da

$$2 (H, Cl, Aq) - (H^2, O) = 10273^c,$$

bliver

$$(Sn Cl^2 Aq, O, 2 H Cl Aq) = 63602^c,$$

hvilken Størrelse man altsaa ligesom den tilsvarende for Jernforchlor directe kan anvende i Beregningerne. — Ved Reductionsprocesser med Tinforchlor komme altsaa følgende Talstørrelser i Betragtning:

$$\left. \begin{array}{l} (Sn Cl^2 Aq, Cl^2) = 73875^c \\ (Sn Cl^2 Aq, O, 2 H Cl Aq) = 63602 \end{array} \right\} \text{Thomsen.}$$

## F. Manganoversuurt Kali.

9. Ved det manganoversure Kalis Reduction dannes enten et Manganforiltesalt eller Manganoverilte eller et mangansuurt Salt. Naar det manganoversure Kali ikke er tilstede i Overskud, danner sig ogsaa i flere Processer en Forbindelse, der staaer mellem Tveilte og Overilte, men saadanne Processer egne sig paa Grund af deres Ubestemthed ikke for thermochemiske Undersøgelser. Jeg skal derfor her kun omtale Hovedreactionerne, Reductionen til Manganforilte eller til Manganoverilte.

*Den fuldstændige Reduction af det manganoversure Kali* udførtes ligesom for Chlorundersyrlingens Vedkommende saavel med Jernforchlor som med Tinforchlor. I Forsøgene med Jernforchlor havde Opløsningerne følgende Concentration:

$$Mn^2 O^8 K^2 Aq = 37030 \text{ Gr.}$$

$$Fe Cl^2 \cdot H^2 Cl^2 Aq = 3670 \text{ „}$$

I nedenstaaende Schema have alle Betegnelser samme Betydning som ovenfor, og Beregningen er ligeledes den samme, nemlig

$$R = [(t_c - t_b)(b + 8) + (t_c - t_a)a - 10] 80,$$

idet der i hvert Forsøg anvendtes  $\frac{1}{80}$  af Vægten af et Dobbeltmolecul manganoversuurt Kali. Jernforchlor var tilstede i ringe Overskud, saaledes at Reductionen blev fuldstændig. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

$$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, 10 Fe Cl^2 \cdot H^2 Cl^2 Aq)$$

Nr.	544	545
<i>A</i>	465 Gr. Jernforchlor.	
<i>B</i>	465 Gr. manganoversuurt Kali.	
<i>a</i>	452 Gr.	452 Gr.
<i>b</i>	459	459
<i>T</i>	19°,2	19°,2
<i>t<sub>a</sub></i>	19,600	19,450
<i>t<sub>b</sub></i>	18,572	18,445
<i>t<sub>c</sub></i>	23,020	22,890
<i>r</i>	3612 <sup>c</sup>	3620
<i>R</i>	288960 <sup>c</sup>	289600

Middeltallet af disse Bestemmelser er

$$R = 289280^c.$$



Subtraheres fra denne Størrelse det Femdobbelte af den ovenfor for Iltningen af 2 Moleculer Jernforchlor fundne Varmemængde, eller  $5 \cdot 44537^c$ , finder man den Varmeudvikling, som vilde fremtræde, naar et dobbelt Molecul manganoversuurt Kali kunde reduceres af Chlorbrintesyre under Udvikling af 5 Atomer Ilt. Subtraheres derimod fra Størrelsen  $R$  det Femdobbelte af den ligeledes angivne Størrelse af Varmetoning ved Dannelsen af et Molecul Jerntvechlor af Jernforchlor og Chlor, eller  $5 \cdot 54810^c$ , findes den Varmetoning, som svarer til Sønderdelingen af det manganoversure Kali med Chlorbrintesyre, naar der herved udvikles 5 Moleculer Chlor. Man har saaledes

$$(Mn^2 O^3 K^2 Aq, n H Cl Aq) = \begin{cases} 66595^c \text{ for } O^5, \text{ idet } n = 6. \\ 15230^c \text{ for } Cl^{10}, \text{ idet } n = 16. \end{cases}$$

10. Forsøgene med Tinforchlor og manganoversuurt Kali udførtes paa ganske lignende Maade. Opløsningernes Concentration var

$$Mn^2 O^3 K^2 Aq = 54316 \text{ Gr.}$$

$$5n Cl^2 \cdot H^4 Cl^4 Aq = 11132 \text{ Gr.}$$

I hvert Forsøg anvendtes  $\frac{1}{135}$  af et Dobbeltmolecul Mangansalt. Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

$$(Mn^2 O^3 K^2 Aq, 5 Sn Cl^2 \cdot H^4 Cl^4 Aq)$$

Nr.	546	547
<i>A</i>	445,3 Gr. Tinforchlor.	
<i>B</i>	402,3 Gr. manganovers. Kali.	
<i>a</i>	452 Gr.	452 Gr.
<i>b</i>	400 Gr.	400 Gr.
<i>T</i>	17°,9	17°,9
<i>t<sub>a</sub></i>	18,220	18,190
<i>t<sub>b</sub></i>	18,005	17,895
<i>t<sub>c</sub></i>	21,505	21,430
<i>R</i>	2837 <i>c</i>	2831 <i>c</i>
<i>r</i>	382990 <i>c</i>	382190 <i>c</i>

Middeltallet af disse Forsøg er

$$R = 382590^c.$$

Subtraheres herfra det Femdobbelte af Tinforchlorets Iltningsvarme, finder man den hypothetiske Decompositionsvarme for manganoversuurt Kali ved Indvirkning af Chlorbrintesyre under den Forudsætning, at der udvikles 5 Atomer Ilt. Subtraheres derimod fra den samme Størrelse det Femdobbelte af Varmeudviklingen ved Tinforchlorets Mætning med Chlor, finder

man Varmetoningen ved Decompositionen, ved hvilken der udvikles 5 Moleculer Chlor. Man har saaledes

$$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, n H Cl Aq) = \begin{cases} 64580^c \text{ for } O^5 \\ 13215^c \text{ for } Cl^{10}. \end{cases}$$

Disse Tal afvige rigtignok  $2015^c$  fra de ovenfor fundne; men da de ere fremkomne som Differenser mellem 6-ziffrede Tal, svarer en saadan Afvigelse til en Forskjel i selve de store Tals Bestemmelse af kun omtrent  $\frac{1}{2}$  Procent. For 1 Atom Ilt eller 1 Molecul Chlor er Afvigelsen kun  $403^c$ , et Resultat, der vel kan ansees som en tilstrækkelig Tilnærmelse ved den specielle Anvendelse af det manganoversure Kali. Som Middeltal af de to Bestemmelser finder man altsaa for Varmetoningen ved den gjensidige Decomposition af manganoversuurt Kali og Chlorbrintesyre

$$\begin{aligned} (Mn^2 O^8 K^2 Aq, n H Cl Aq) \\ \text{for Iltudvikling} \dots\dots 65587^c \text{ for } O^5 \\ \text{for Chlorudvikling} \dots\dots 14222^c \text{ for } Cl^{10}. \end{aligned}$$

11. Naar der til Decompositionen istedetfor Chlorbrintesyre anvendes Svovlsyre, blive Tallene større, fordi Svovlsyrens Neutralisationsvarme er betydeligt større end Chlorbrintesyrens. Efter de af mig bekendtgjorte Resultater er det svovlsure Manganforiltes Neutralisationsvarme pr. Molecul  $3530^c$  større end Manganforchlorets og ligeledes det svovlsure Kalis Neutralisationsvarme pr. Molecul  $3790^c$  større end Chlorkaliums. For Svovlsyrens Reaction maa der altsaa til de ovenfor anførte Talstørrelser lægges

$$2 \cdot 3530^c + 3790^c = 10850^c,$$

og man finder heraf

$$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, 3 SO^3 Aq) = 76437^c,$$

naar Sønderdelingen finder Sted under Udvikling af 5 Atomer Ilt.

Naar Svovlsyren er tilstede i større Mængde end fornødent til Dannelsen af de normale Salte, blive Talstørrelserne derimod lavere, idet der danner sig sure Salte; den heraf forarsagede Forringelse i Varmeudviklingen lader sig beregne af mine tidligere bekendtgjorte Undersøgelser over Neutralisationen. Men det er altid raadeligst, naar man i thermochemiske Øiemed vil anvende manganoversuurt Kali til Ilttingsprocesser i sure Opløsninger, da stedse at anvende Chlorbrinte som Syre og at sætte denne Syre til de Vædsker, som skulle iltes; thi et Overskud af Chlorbrintesyre forandrer ikke Resultaterne kjendeligt, idet denne Syre ikke udøver nogen calorisk Virkning paa de opløste til Baserne svarende normale Chlorider.

12. Af de ovenfor fundne Talstørrelser kan man nu beregne Varmeudviklingen ved Dannelsen af manganoversuurt Kali af Manganforiltehydrat, Ilt og Kalihydrat. Man har nemlig

$$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, 6 H Cl Aq) = 2(\overline{Mn}, 2 H Cl Aq) + 2(\overline{K} Aq, H Cl Aq) - (2 \overline{Mn}, O^5, 2 \overline{K} Aq).$$

Da nu ifølge mine tidligere bekendtgjorte Forsøg

$$(\overline{Mn}, 2 H Cl Aq) = 22950^c$$

$$2 (\overline{K} Aq, H Cl Aq) = 27500$$

$$(Mn^2 O^8 K^2 Aq, 6 H Cl) = 65587 \text{ for Iltudvikling,}$$

finder man ved at indføre disse Tal i ovenstaaende Formel

$$65587^c = 45900^c + 27500^c - (2 \overline{Mn}, O^5, 2 \overline{K} Aq)$$

$$(2 \overline{Mn}, O^5, 2 \overline{K} Aq) = 7813^c.$$

Det manganoversure Kali dannes altsaa af Manganforiltehydrat, Ilt og Kalihydrat under en svag Varmeudvikling, nemlig 7813.

Selve Syrens Neutralisationsvarme har jeg ikke undersøgt; men der er ingen Tvivl om, at den maa være liig Neutralisationsvarmen for det store Fleertal af Syrer, hvis Neutralisation med Kalihydratopløsning ledsages af en Varmeudvikling af 27500<sup>c</sup>. Under denne Forudsætning kan man beregne Varmeudviklingen ved selve Manganoversyrens Dannelse af Manganforilte, Ilt og Vand; den bliver nemlig 27500<sup>c</sup> mindre end 7813<sup>c</sup>, eller

$$(2 \overline{Mn}, O^5, Aq) = -19687^c,$$

d. e. en Sønderdeling af Manganoversyrens vandige Opløsning i Manganforiltehydrat og Ilt vilde være ledsaget af en Varmeudvikling af omtrent 19600<sup>c</sup>.

Denne Sønderdeling finder nu ganske vist ikke Sted; men ved Tilstedeværelsen af Svovlsyre kan Manganoversyren afgive 5 Atomer Ilt og danne svovlsuurt Manganforilte. Den til denne Proces svarende Varmetoning vil være følgende:

$$(Mn^2 O^7 Aq, 2 SO^3 Aq) = 2 (\overline{Mn}, SO^3 Aq) - (2 \overline{Mn}, O^5, Aq).$$

Med Anvendelse af de fundne Tal, har man nu, idet

$$(\overline{Mn}, SO^3 Aq) = 26480^c$$

$$(Mn^2 O^7 Aq, 2 SO^3 Aq) = 72647^c$$

for Udviklingen af 5 Atomer Ilt.

13. Ved forskellige Iltningsforsøg med manganoversuurt Kali udskilles Manganet som *Manganoverilte*. Til Beregningen af Varmetoningen med saadanne Processer er det nødvendigt, at man kjender Størrelsen ( $\overline{Mn}, O$ ), og da lader Beregningen sig udføre med de allerede fundne Resultater. Denne Størrelse har jeg bestemt paa to Maader. I een Forsøgsrække har jeg bundfældt svovlsuurt Manganforilte med et Overskud af manganoversuurt Kali, hvorved der dannes treföld-svovlsuurt Kali og Manganoverilte. I en anden Forsøgsrække har jeg med svovlsuurt Jernforilte reduceret til Manganforiltesalt et Manganoverilte, som var bundfældt af bekendte Mængder svovlsuurt Manganforilte og manganoversuurt Kali og derefter udvasket. Denne anden Forsøgsrække danner paa en vis Maade Fortsættelsen af den første; thi de to Processer give tilsammen det samme Resultat, som om Manganoversyren var fuldstændigt reduceret til svovlsuurt Manganforilte.



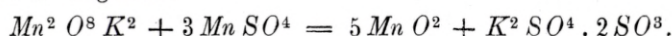
I den første Forsøgsrække, hvor svovlsuurt Manganforilte fældedes med manganoversuurt Kali, var Opløsningernes Concentration

$$Mn^2 O^8 K^2 Aq = 45316 \text{ Gr.}$$

$$Mn SO^4 Aq = 7351 \text{ Gr.}$$

I hvert Forsøg anvendtes  $\frac{1}{24}$  Molecul af Sulphatet; af det manganoversure Kali anvendtes  $\frac{1}{70}$  Molecul, altsaa noget mere end  $\frac{1}{3}$  Molecul for hvert Molecul Sulphat.

Reactionen er følgende:



Betegnelserne ere de samme som tidligere; men da Forsøgene ere anstillede med en anden Beholder, blive Constanterne i Formlen til Beregningen af  $r$  noget anderledes, nemlig

$$r = (t_c - t_b)(b + 14) + t_c - t_a a,$$

og da der anvendtes 3 Moleculer Mangansulphat mod 1 Molecul manganoversuurt Kali, bliver

$$R = 3 \cdot 24 \cdot r.$$

Forsøgene have givet følgende Resultater:

( $Mn^2 O^8 K^2 Aq$ ,  $3 Mn SO^4 Aq$ )

Nr.	548	549
$a$	300 Gr.	300 Gr.
$b$	643 Gr.	643 Gr.
$T$	18°,3	18°,3
$t_a$	18,650	18,670
$t_b$	18,375	18,250
$t_c$	19,050	18,985
$r$	563°	577°*
$R$	40536°	41544°

Middeltallet af disse Resultater er

$$R = 41040°.$$

Den thermiske Reaction i denne Proces kan deles paa følgende Maade:

$$R = 5 (\overline{Mn}, O) - 3 (\overline{Mn}, SO^3 Aq) + (2 \overline{K} Aq, 3 SO^3 Aq) - (2 \overline{Mn}, O^5, 2 \overline{K} Aq).$$

Da der ved Indvirkningen af 2 Moleculer Svovlsyre paa 1 Molecul Kaliumsulphat indtræder en Varmeabsorption af 2290°, bliver

$$(2 \overline{K} Aq, 3 SO^3 Aq) = 29000°;$$

ved at indføre de ovenfor angivne Værdier for de andre Led finder man

$$41040° = 5 (\overline{Mn}, O) - 79440° + 29000° - 7813°$$

$$(\overline{Mn}, O) = 19859°,$$

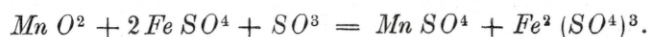
d. e. *Varmeudviklingen ved Manganforiltehydratets Iltning til Manganoveriltehydrat udgjør 19859°.*

Da der i disse Forsøg dannes 5 Mol. Manganoverilte, reduceres den Afvigelse fra Middeltallet af 500°, som de enkelte Forsøg vise, til 100° eller 1/2 Procent for hvert Molecul  $Mn O^2$ .

I den anden Forsøgsrække blev til hvert Forsøg bundfældt 1/40 Molecul Mangan-sulphat med manganoversuurt Kali. Her dannes, som ovenfor udviklet,

$$\frac{5}{3} \cdot \frac{1}{40} = \frac{1}{24} \text{ Mol. Manganoverilte.}$$

Efterat Bundfaldet var udvasket, blev det reduceret med en Opløsning af Jernsulphat, der indeholdt et Molecul fri Svovlsyre for hvert Molecul Sulphat; Jernopløsningens Styrke var  $Fe SO^4 \cdot SO^3 Aq = 4282$  Gram; i hvert Forsøg anvendtes 385,4 Gr. eller 0,09 Molecul, saa at der var et lidet Overskud af Jernsalt. Processen er



Forsøgene gav følgende Resultater:

( $\overline{Mn} O, 2 Fe SO^4 \cdot SO^3 Aq$ )		
Nr.	550	551
<i>a</i>	364,5	364,5 Gr.
<i>b</i>	491	491 -
<i>T</i>	17°,5	17°,5
<i>t<sub>a</sub></i>	17,650	17,150
<i>t<sub>b</sub></i>	17,325	17,800
<i>t<sub>c</sub></i>	19,625	19,705
<i>r</i>	1868°	1881°
<i>R</i>	44852°	45144°

Beregningen skeer efter Formlen

$$R = [(t_c - t_b)(b + 8) + (t_c - t_a)a] \cdot 24.$$

Middeltallet af disse Resultater er

$$R = 44988°.$$

Den caloriske Reactionsformel er følgende:

$$R = (2 Fe SO^4, O, SO^3 Aq) - 2(Fe SO^4 Aq, SO^3 Aq) - (\overline{Mn}, O) + (\overline{Mn}, SO^3 Aq).$$

Efter mine tidligere bekendtgjorte Undersøgelser have

$$(Fe SO^4 Aq, SO^3 Aq) = -896°;$$

de øvrige Reactioner ere ovenfor omtalte. Man finder da

$$44988^{\circ} = 36766^{\circ} + 1792^{\circ} - (\overline{Mn}, O) + 26480^{\circ}$$

$$(\overline{Mn}, O) = 20050^{\circ},$$

medens vi tidligere for den samme Størrelse have fundet  $19859^{\circ}$ . Vi vælge derfor Middeltallet mellem disse to Størrelser og sætte *Varmeudviklingen ved Manganforiltehydratets Itning til Manganoveriltehydrat*

$$(\overline{Mn}, O) = 19954^{\circ}.$$

14. Størrelsen af den Varmetoning, som indtræder, naar manganoversuurt Kali sønderdeles under Udskilning af Manganoverilte og Dannelse af Kalihydratopløsning, lader sig nu beregne paa følgende Maade:

$$2(\overline{Mn}, O) + (2\overline{Mn} O, O^3, 2\overline{K} Aq) = (2\overline{Mn}, O^5, 2\overline{K} Aq)$$

$$39908^{\circ} + (2\overline{Mn} O, O^3, 2\overline{K} Aq) = 7813^{\circ}$$

$$(2\overline{Mn} O, O^3, 2\overline{K} Aq) = -32095^{\circ}$$

Det manganoversure Kalis Sønderdeling under Dannelse af Overilte og Kaliopløsning vilde altsaa være ledsaget af en Varmeudvikling af  $32095^{\circ}$ . Endnu større vilde Varmeudviklingen være ved den analoge Sønderdeling af den frie Manganoversyre; man har nemlig

$$2(\overline{Mn}, O) + (2\overline{Mn} O, O^3, Aq) = (2\overline{Mn}, O^5, Aq)$$

og ifølge det ovenfor Udviklede

$$(2\overline{Mn} O, O^3, Aq) = -59595^{\circ}.$$

For *Manganoverilte* og *manganoversuurt Kali* har man altsaa følgende Constanten.

- |  |   |   |
|--|---|---|
| 1. $(\overline{Mn}, O)$                        | = | $+ 19954^{\circ}$   |
| 2. $(2\overline{Mn}, O^5, Aq)$                 | = | $- 19687$   |
| 3. $(2\overline{Mn}, O^5, 2\overline{K} Aq)$   | = | $+ 7813$  |
| 4. $(2\overline{Mn} O, O^3, Aq)$               | = | $- 59595$   |
| 5. $(2\overline{Mn} O; O^3, 2\overline{K} Aq)$ | = | $- 32095$   |
| 6. $(Mn^2 O^3 K^2 Aq, n H Cl Aq)$              | = | $\left\{ \begin{array}{l} + 65587 \text{ for } O^5 \\ + 14222 \text{ " } Cl^{10} \end{array} \right.$ |
| 7. $(Mn^2 O^3 K^2 Aq, SO^3 Aq)$                | = | $+ 76437 \text{ " } O^5$  |
| 8. $(Mn^2 O^3 K^2 Aq, SO^3 Aq)$                | = | $+ 63385 \text{ " } O^3$  |
| 9. $(Mn^2 O^7 Aq, 2SO^3 Aq)$                   | = | $+ 72647 \text{ " } O^5.$   |

Reactionerne 2, 4 og 9 gjælde under Forudsætning af, at det manganoversure Kalis Neutralisationsvarme er  $27500^{\circ}$ . I Reactionen 8 dannes ved Decompositionen Manganoverilte, svovlsuurt Kali og 3 Atomer Itt.



## G. Chromsyre.

15. Ved Chromsyrens Reduction afgives Halvdelen af Ilten og dannes Chromtveilte. Til Bestemmelsen af den ved Reactionen indtrædende Varmetoning blev Chromsyre i vandig Opløsning reduceret med Tinforchlor, hvortil var sat en saa stor Mængde Chlorbrintesyre som fornødent til Dannelsen af normale Forbindelser. Til hvert Forsøg anvendtes  $\frac{1}{10}$  Molecul af en Chromsyreopløsning, som indeholdt 1000 Mol. Vand pr. Molecul, og  $\frac{1}{25}$  Molecul af en Tinforchloropløsning, som indeholdt 600 Moleculer Vand. Da 2 Moleculer Chromsyre til fuldstændig Reduction behøve 3 Moleculer Tinforchlor, er der altsaa et lille Overskud af det sidste Stof tilstede. Alle Betegnelser ere de samme som tidligere. Beregningen skeer efter Formlen

$$R = [(t_c - t_b) (b + 8) + (t_c - t_a) a \cdot 10] \cdot 80.$$

Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

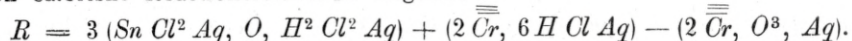


Nr.	552	553
<i>a</i>	432 Gr.	432 Gr.
<i>b</i>	450 Gr.	450 Gr.
<i>T</i>	18°,1	18°,0
<i>t<sub>a</sub></i>	18,165	18,080
<i>t<sub>b</sub></i>	18,235	18,180
<i>t<sub>c</sub></i>	21,300	21,225
<i>r</i>	2747°	2742°
<i>R</i>	219760°	219360°

Middeltallet af disse to Resultater er

$$R = 219560°.$$

Den caloriske Reactionsformel er følgende:



Da nu ifølge mine tidligere Undersøgelser

$$(2 \overline{Cr}, 6 H Cl Aq) = 41190°,$$

finder man ved at anvende den ovenfor angivne Iltningsvarme for Tinforchlor

$$219560° = 190806° + 41190° - (2 \overline{Cr}, O^3, Aq)$$

$$(2 \overline{Cr}, O^3, Aq) = 12436°$$

d. e. naar 1 Molecul Chromtveiltehydrat ved at optage 3 Atomer Ilt bliver iltet til Chromsyre, indtræder en Varmeudvikling af 12436°.

Naar Chromsyrens Reduction skeer under Medvirkning af Svovlsyre, hvilket vel er det almindeligste Tilfælde, bliver Varmetoningen

$$(2 Cr O^3 Aq, 3 SO^3 Aq) = (2 \overline{Cr}, 3 SO^3 Aq) - (2 \overline{\overline{Cr}}, O^3, Aq)$$

Da nu ifølge mine tidligere Undersøgelser

$$(2 \overline{\overline{Cr}}, 3 SO^3 Aq) = 49320^c,$$

findes efter ovenstaaende Bestemmelse

$$(2 Cr O^3 Aq, 3 SO^3 Aq) = 36884^c.$$

Naar Svovlsyren er mindre fortyndet, saaledes at den svarer til Formlen  $SO^4 H^2 + n H^2 O$ , bliver Varmeudviklingen  $(SO^4 H^2 \cdot n H^2 O, Aq)$  større end ovenfor angivet. De til en saadan Beregning fornødne Talstørrelser har jeg meddelt i Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft III 496.

Anvendes istedetfor Chromsyre en Opløsning af tvechromsuurt Kali, bliver Varmetoningen

$$(K^2 Cr^2 O^7 Aq, 4 SO^3 Aq) = (2 \overline{\overline{Cr}}, 3 SO^3 Aq) + (2 \overline{K} Aq, SO^3 Aq) - 2(\overline{K} Aq, Cr O^3 Aq) - (2 \overline{\overline{Cr}}, O^3, Aq),$$

og da det tvechromsure Kalis Neutralisationsvarme efter mine Bestemmelser (Vidensk. Selskabs Skrifter 9de Bind p. 39)

$$(\overline{K} Aq, Cr O^3 Aq) = 13134^c,$$

findes ved Anvendelse af de ovenfor angivne Talstørrelser

$$(K^2 Cr^2 O^7 Aq, 4 SO^3 Aq) = 49320^c + 31290^c - 26268^c - 12436^c \\ = 41906^c$$

Med Syrens Concentration varierer her som i alle lignende Tilfælde Varmeudviklingen. Som Exempel skal jeg her beregne, hvilken Varmeudvikling der indtræder, naar tørt tvechromsuurt Kali sønderdeles med Svovlsyre af Sammensætningen  $SO^4 H^2 + 5 H^2 O$ , hvori der netop indeholdes den til Dannelsen af Chromalun med 24 Moleculer Vand fornødne Vandmængde. Man har da

$$(K^2 Cr^2 O^7, 4 \ddot{S} \dot{H}_2^6) = \left\{ \begin{array}{l} (K^2 Cr^2 O^7, Aq) + 4(\ddot{S} \dot{H}_2^6, Aq) + (K^2 Cr^2 O^7 Aq, 4 SO^3 Aq) \\ - (K_2 \ddot{O} r_2 \ddot{S}^4 \dot{H}_2^4, Aq). \end{array} \right.$$

Indføres her de tidligere fundne Tal for de 4 Reactioner paa Ligningens høire Side, findes

$$(K^2 Cr^2 O^7, 4 \ddot{S} \dot{H}_2^6) = -17032^c + 4 \cdot 4766^c + 41906^c + 22300^c \\ = 66238^c.$$

Paa lignende Maade udføres alle Beregninger af denne Art.



## H. Brintoverilte.

16. En vandig Opløsning af Brintoverilte fremstilles lettest i reen Tilstand paa følgende Maade. Man renses først Baryumoveriltet paa bekjendt Maade ved Opløsning i Chlorbrintesyre og Bundfældning med Barytvand. Det paa denne Maade dannede krystal-linske Baryumoverilte sættes, efterat det paa et Filter er fuldstændigt udvasket, lidt efter lidt til fortyndet Svovlsyre, indtil den sure Reaction er forsvundet. Det gjælder her om, at der ikke tilsættes noget Overskud af Baryumoverilte, da i saa Tilfælde Brintoveriltet let sønderdeles; den sidste Del Baryumoverilte maa derfor tilsættes i smaa Portioner under stærk Omrøring, saaledes at det bliver fuldstændigt blandet med Vædsken. Den udskilte svovlsure Baryt synker temmelig hurtigt, og Vædsken lader sig let filtrere. Naar der bliver et ganske lidet Overskud af Svovlsyre tilbage, hvilket i de fleste Reactioner er uden Betydning, kan Brintoveriltet i meget lang Tid opbevares i vandig Opløsning.

Opløsningens Styrke kan bestemmes med Tinforchlor eller manganoversuurt Kali. Med Tinforchlor skeer Bestemmelsen paa den Maade, at Brintoveriltet blandes med et lille Overskud af Tinforchlor, og Mængden af dette Overskud bestemmes med manganoversuurt Kali. Den directe Analyse med manganoversuurt Kali, som er den Fremgangsmaade, der gaaer hurtigst fra Haanden, udføres saaledes, at man til en suur Opløsning af Brintoverilte sætter en titreret Opløsning af manganoversuurt Kali, saalænge dette affarves; for hvert Molecul Brintoverilte afgives 1 Molecul  $H_2$ , saa at 5 Moleculer Brintoverilte svare til et Dobbeltmolecul manganoversuurt Kali eller  $Mn^{2+} O^8 K^2$ .

Brintoveriltets calorimetrisk Reduction udførtes med Tinforchlor, saaledes at dette fuldstændigt iltedes og der blev et lidet Overskud af Brintoverilte udecomponeret tilbage. I hvert Forsøg anvendtes 450 Gram af Tinforchloropløsningen, hvis Molecul  $Sn Cl^2 \cdot H^2 Cl^2 Aq = 15231$  Gram. Betegnelserne ere de samme som ovenfor, og Beregningsformlen er

$$R = [(t_c - t_b)(b + 8) + (t_c - t_a)a - 10] \cdot \frac{15231}{450}.$$

Forsøgenes Enkeltheder ere følgende:

$(H^2 O^2 Aq, Sn Cl^2 . H^2 Cl^2 Aq)$

Nr.	554	555
<i>a</i>	451 Gr.	451 Gr.
<i>b</i>	442 "	442 "
<i>T</i>	18°,5	18°,5
<i>t<sub>a</sub></i>	17,845	17,980
<i>t<sub>b</sub></i>	18,200	17,990
<i>t<sub>c</sub></i>	20,890	20,840
<i>r</i>	2573 <i>c</i>	2563 <i>c</i>
<i>R</i>	87090 <i>c</i>	86750 <i>c</i>

Middeltallet af disse to Bestemmelser er

$$R = 86920 \text{ c.}$$

Den caloriske Reactionsformel er

$$R = (Sn Cl^2 Aq, O, H^2 Cl^2 Aq) - (H^2 O, O, Aq),$$

og man finder saaledes

$$86920 \text{ c} = 63602 \text{ c} - (H^2 O, O, Aq)$$

$$(H^2 O, O, Aq) = \div 23318 \text{ c.}$$

Dette Tal stemmer med det tidligere af Favre og Silbermann fundne Tal  $\div 23454 \text{ c.}$

Af denne Størrelse kan nu paa bekjendt Maade Brintoveriltets Dannelsesvarme beregnes; man har nemlig

$$\begin{aligned} (H^2, O^2, Aq) &= (H^2, O) + (H^2 O, O, Aq) \\ &= 68357 - 23318 \\ &= 45039 \text{ c.} \end{aligned}$$

Talstørrelserne for *Brintoveriltets (Hydroxylets) Dannelsesvarme* og Sønderdeling ere altsaa følgende:

$$\left. \begin{aligned} (H^2, O^2, Aq) &= 45039 \text{ c} \\ (H^2 O^2 Aq, H^2) &= 91675 \\ (H^2 O, O, Aq) &= -23318 \end{aligned} \right\} \text{Thomsen.}$$

## J. Chlor og Brom.

17. Chlor kan ved calorimetrisk Undersøgelse anvendes enten i Luftform eller opløst i Vand. Naar Chlorluft virker iltende ved at sonderdele Vandet, er Varmetoningen efter tidligere meddelte Resultater

$$2(Cl, H, Aq) - (H^2, O) = 78630^c - 68357^c = 10273^c.$$

Man kunde fremstille denne Reaction ved en enkelt Formel, nemlig

$$(H^2 O Aq, Cl^2) = 10273^c,$$

idet Indførelsen af Vandmoleculer ved Siden af Tøget for en vilkaarlig Vangmængde skulde tyde paa, at her indtræder en Reaction og ikke simpelt hen en Opløsning i Vand, hvilket skulde betegnes ved  $(Cl^2, Aq)$ .

Værdien for den sidstnævnte Reaction har jeg bestemt directe ved at lade Chlor induges af Vand. Calorimetret var det ovenfor beskrevne, dets indre Beholder en Platin-kolbe, som rummede 1500 Cubikcentimetre. Mængden af opløst Chlor bestemtes som Chlorsølv; i Tabellen betegner  $x$  Chlormængden, udtrykt i Moleculer. Beregningen bliver, da der var 1000 Gram Vand tilstede, og da Calorimetrets Æquivalent er 16 Gr.,

$$\frac{(t_b - t_a) \cdot 1016}{x} = R.$$

$(Cl^2, Aq)$

Nr.	556	557
<i>T</i>	18°,2	18°,4
<i>t<sub>a</sub></i>	17,975	18,350
<i>t<sub>b</sub></i>	18,275	18,505
<i>x</i>	0,06248	0,06240
<i>R</i>	4878 <sup>c</sup>	4861 <sup>c</sup>

Middeltallet af disse Resultater er

$$(Cl^2, Aq) = 4870^c.$$

Varmetoningen ved Chlorets Absorption i Vand er altsaa 4870<sup>c</sup>; den har næsten samme Størrelse som den af mig tidligere bestemte Absorptionsvarme for Svovlbrinte

$$(SH^2, Aq) = 4750^c$$

og er noget mindre end Kulsyrens

$$(CO^2, Aq) = 5880^c.$$

Da nu

$$(Cl^2, Aq) + (Cl^2 Aq, H^2) = (Cl^2, H^2, Aq),$$

har man efter de ovenfor meddelte Talstørrelser

$$(Cl^2 Aq, H^2) = 73760^c,$$

hvilken Størrelse benyttes, naar Iltningen skeer med Chlorvand; man finder da

$$(H^2 O Aq, Cl^2 Aq) = (Cl^2 Aq, H^2) - (H^2, O) = 5403^c.$$

Med Hensyn til Anvendelsen af Brom som Iltningsmiddel har jeg i min Afhandling om Brintens Affinitet til Metalloiderne givet de fornødne Talstørrelser, og man har t. Ex.

$$(Br^2, H^2, Aq) - (H^2, O) = -11605^c$$

$$(Br^2 Aq, H^2) - (H^2, O) = -12683^c.$$

For Chlor og Brom som Iltningsmidler gjælde saaledes følgende Talstørrelser:

$(Cl^2, H^2, Aq)$	=	78630 <sup>c</sup>	} Thomsen.
$(Cl^2, Aq)$	=	4870	
$(Cl^2 Aq, H^2)$	=	73760	
$(Cl^2, H^2, Aq) - (H^2 O)$	=	10273	
$(Cl^2 Aq, H^2) - (H^2 O)$	=	5403	
$(Br^2, H^2, Aq)$	=	56752	
$(Br^2, Aq)$	=	1078	
$(Br^2 Aq, H^2)$	=	55674	
$(Br^2, H^2, Aq) - (H^2, O)$	=	-11605	
$(Br^2 Aq, H^2) - (H^2, O)$	=	-12683.	

I disse Formler betyde  $Cl^2$  og  $Br^2$  Chlorluft og flydende Brom, idet Stofferne altid tænkes i den Tilstandsform, hvori de findes under normale Forhold (Varmegrad og Tryk), saafremt ikke Andet er bemærket. Derimod betegnes naturligviis ved  $Cl^2 Aq$  og  $Br^2 Aq$  de to Stoffers vandige Opløsninger.



## K. Sammenstilling og Anvendelse af Resultaterne.

18. Undersøgelsen omfatter 4 Reductionsmidler og 7 Iltningsmidler, hvormed man vil være istand til at udføre de fleste Reductions- og Iltningsprocesser paa den vaade Vei. Reductionsmidlerne ere

Svovlsyrning,  
Svovlsuurt Jernforilte,  
Jernforchlor,  
Tinforchlor,

og Iltningsmidlerne

Chlor og Brom,  
Chlorundersyrning,  
Manganoversuurt Kali,  
Manganoverilte,  
Chromsyre og  
Brintoverilte.

Til Bestemmelsen af disse Stoffers Reactionsconstanter tjene de i Tabel I anførte af mig udførte directe Bestemmelser. Den første Spalte indeholder de tilsvarende Forsøgs Numre, den anden Processens Betegnelse og den tredje den hertil svarende Varmeudvikling eller *R*.

**Tabel I.**  
*Forsøgsrækkernes directe Resultater.*

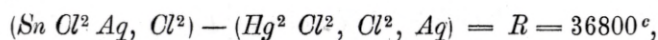
No.	Processen.	<i>R</i>
526—528	( $SO^2 Aq, Cl^2$ )	73907 <sup>c</sup>
532—536	( $2 Fe Cl^2 Aq, Cl^2$ )	54810
537—539	( $2 Fe SO^4 Aq, Cl^2$ )	47039
540—541	( $2 Fe Cl^2 . H Cl Aq, Cl O H Aq$ )	55530
542—543	( $Sn Cl^2 . H Cl Aq, Cl O H Aq$ )	74595
544—545	( $10 Fe Cl^2 . H^2 Cl^2 Aq, Mn^2 O^8 K^2 Aq$ )	289280
546—547	( $5 Sn Cl^2 . H^3 Cl^4 Aq, Mn^2 O^8 K^2 Aq$ )	328590
548—549	( $3 Mn SO^4 Aq, Mn^2 O^8 K^2 Aq$ )	41040
550—551	( $Mn O, 2 Fe SO^4 . SO^3 Aq$ )	44988
552—553	( $3 Sn Cl^2 . H^2 Cl^2 Aq, 2 Cr O^3 Aq$ )	219560
554—555	( $Sn Cl^2 . H^2 Cl^2 Aq, H^2 O^2 Aq$ )	86920
529—531	( $SO^2, Aq$ )	7699
556—557	( $Cl^2, Aq$ )	4870

Af disse Talstørrelser kan man nu med Anvendelse af nogle tidligere af mig bekendtgjorte Resultater beregne de paagjældende Reactionsconstanter; jeg har ovenfor gennemført en saadan Beregning og giver her kun en Sammenstilling af Resultaterne. Det er bekvemt for Reductionsmidlernes Vedkommende at have Reactionsconstanterne beregnede baade for Ilt og Chlor, for at man directe kan anvende dem i Beregningerne, og jeg har derfor optaget begge Rækker i nedenstaaende Tabel II.

**Tabel II.**  
*Reductionsmidlernes Reactionsconstanter.*

Processen.	Q
$(SO^2 Aq, Cl^2)$	73907 <sup>c</sup>
$(2 Fe Cl^2 Aq, Cl^2)$	54810
$(2 Fe SO^4 Aq, Cl^2)$	47039
$(Sn Cl^2 Aq, Cl^2)$	73875
	} for 1 Mol. Chlor.
$(SO^2 Aq, O)$	63634
$(2 Fe Cl^2 Aq, O, H^2 Cl^2 Aq)$	44537
$(2 Fe SO^4 Aq, O, SO^3 Aq)$	36800
$(Sn Cl^2 Aq, O, H^2 Cl^2 Aq)$	63602
	} for 1 Atom Ilt.

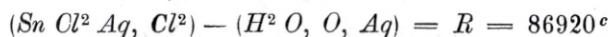
Disse Tal finde Anvendelse paa følgende Maade. Naar et af disse Reductionsmidler anvendes for at optage Chlor eller Ilt fra et Stof, som indeholder Chlor eller Ilt, og Varmetoningen for hvert udskilt Molecul Chlor eller Atom Ilt er  $R$ , angives ved  $Q-R$  den Varmemængde, som er anvendt til Chlor- eller Iltforbindelsens Sønderdeling. Naar t. Ex. Tinforchlor virker paa et Overskud af Qviksølvvechlor, bundfældes Qviksølvforchlor; Varmeudviklingen er pr. Molecul Tinforchlor med et rundt Tal  $R = 36800^c$ . Da nu Processen er følgende:



har man efter ovenstaaende Tal

$$Q - R = 73875^c - 36800^c = (Hg^2 Cl^2, Cl^2, Aq).$$

Eller lad Tinforchlor virke reducerende paa Brintoverilte; Varmeudviklingen er pr. Molecul Tinforchlor  $R = 86920^c$ ; man har da



$$Q - R = 63602^c - 86920^c = (H^2 O, O, Aq).$$

Vi have ovenfor allerede seet flere Exempler af samme Art.

19. *Iltningsemidlerne* virke paa meget forskjellig Maade, alt efter deres Natur. Chlor og Brom virke iltende ved at sønderdele Vandet, hvorved tillige dannes Brintesyre; Chlorundersyring,  $Cl O H$ , virker iltende, idet den gaaer over til Chlorbrintesyre; manganoversuurt Kali, Manganoverilte og Chromsyre anvendes sædvanligt i sure Vædsker, og Syren danner derved Salte; Brintoverilte derimod spalter sig ligefrem i Vand og Ilt. I den følgende Tabel er nu angivet den Varmetoning, som indtræder, naar disse Stoffer paa den omtalte Maade sønderdeles, idet de afgive Ilt. Den første Spalte indeholder Reactionsformlen, den anden den hertil svarende Varmedvikling, den tredje det Antal Iltatomer, som blive disponible ved Reactionen, og den fjerde Spalte indeholder Varmetoningen beregnet for et Atom Ilt.

**Tabel III.**  
*Iltningsemidlernes Reactionsconstanter.*

Reaction.	$Q^1$	Disponibel Ilt.	$Q$ pr. 1 Atom Ilt.
$(Cl^2, H^2, Aq) - (H^2, O)$	10273°	1	10273°
$(Cl^2 Aq, H^2) - (H^2, O)$	5403	1	5403
$(Br^2, H^2, Aq) - (H^2, O)$	-11605	1	-11605
$(Br^2 Aq, H^2) - (H^2, O)$	-12683	1	-12683
$(Cl, H, Aq) - (Cl, O, H, Aq)$	10993	1	10993
$(Mn^2 O^3 K^2 Aq, 6 H Cl Aq)$	65587	5	13117
$(Mn^2 O^3 K^2 Aq, 3 SO^3 Aq)$	76437	5	15287
$(Mn^2 O^3 K^2 Aq, SO^3 Aq)$	63385	3	21128
$(\overline{Mn} O, SO^3 Aq)$	6526	1	6526
$(2 Cr O^3 Aq, 3 SO^3 Aq)$	36884	3	12295
$-(2 \overline{Mn} O, O^3, 2 \overline{K} Aq)$	32095	3	10698
$-(2 \overline{Mn}, O^3, 2 \overline{K} Aq)$	-7813	5	-1563
$-(\overline{Mn}, O)$	-19954	1	-19954
$-(2 Cr, O^3, Aq)$	-12436	3	-4145
$-(H^2 O, O, Aq)$	+23318	1	+23318

Disse Tals Betydning og Anvendelse er følgende. Naar et Stof iltes med et af de her nævnte Iltningsemidler, bliver den Varmedvikling, som ledsager Processen, for hvert virkende Iltatom saameget større end den Varmedvikling, som vilde indtræde ved directe Optagning af Ilt, som den ved  $Q$  betegnede Størrelse angiver for hvert enkelt Iltningsemiddel. Naar den paa denne Maade udførte Iltningproces giver  $R$  Varmeenheder pr. Atom Ilt, da er  $R - Q$  den Varmedvikling, som vilde svare til en Iltning med fri Ilt. T. Ex. Chlor ilter en Opløsning af Svovlsyring, og Forsøget viser

$$(SO^2 Aq, Cl^2) = 73907^\circ = R,$$



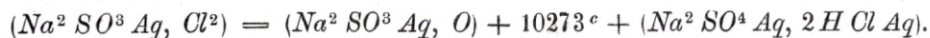
da er

$$(SO^2 Aq, O) = R - Q = 73907^{\circ} - 10273^{\circ}$$

Her bliver altsaa Varmeudviklingen ved Anvendelsen af Chlor som Iltningsmiddel  $10273^{\circ}$  større end ved Iltning med fri Ilt. Havde man derimod anvendt Brom som Iltningsmiddel, vilde Varmen blive  $11605^{\circ}$  mindre end den ved directe Iltning udviklede.

20. Reactionskonstanterne ere for samme Iltmængde af meget forskjellig Størrelse; det samme Stof giver altsaa ved Iltning med forskjellige Midler forskjellig Varmeudvikling. Størst bliver Varmetoningen, naar Brintoverilte anvendes som Iltningsmiddel, nemlig  $23318^{\circ}$  større end ved directe Iltning; derefter kommer manganoversuurt Kali, naar det virker i suur Opløsning under Dannelsen af Manganoverilte eller Manganforiltesalt, o. s. v. Men heraf kan ikke slutes, at det Iltningsmiddel, som giver den største Varmeudvikling, er bedst egnet til at frembringe Iltningen. I denne Henseende gjælder ingen saadan Regel, ialfald ikke ved den Varmegrad og Fortyndingsgrad, som maa vælges ved thermochemiske Forsøg. Man maa altsaa efter de forskjellige Stoffers Natur, som skulle iltes, anvende snart det ene, snart det andet Iltningsmiddel, helst et saadant, som virker hurtigt.

Det er en Selvfølge, at man altid ved saadanne Processer nøie maa undersøge, om de ved gjensidig Iltning og Reduction fremkomne Producter ikke indvirke paa hinanden; naar dette er Tilfældet, maa dette Forhold nøiagtigt bringes med i Beregning. Naar t. Ex. Chlor virker iltende paa svovlsyrligt Natron, danner sig svovlsuurt Natron og Chlorbrintesyre. Men Varmeudviklingen svarer ikke til denne Reaction, idet den frembragte Chlorbrintesyre reagerer paa det samtidigt dannede svovlsure Natron, og ved denne sidste Reaction indtræder efter mine Undersøgelser en stærk Varmeabsorption. Den fuldstændige Reactionsformel bliver altsaa



Saafernt man udelod det sidste Led, som udgjør  $-2494^{\circ}$ , vilde der begaaes en betydelig Feil i Bestemmelsen af Reactionen  $(Na_2 SO^3 Aq, O)$ .

Blandt den store Mængde Bestemmelser, jeg tidligere har bekendtgjort, vil man for de fleste Tilfælde finde de til denne Correction hørende Talstørrelser. Men saafremt Beregningen af en Reaction fordrer Kjendskab til andre Reactioner end de af mig bekendtgjorte eller dem, som heraf kunde udledes, maa saadanne Talstørrelser selvfølgelig bestemmes ved særlige Forsøg.



## Tillæg.

### Affinitetens Størrelse som Multiplum af en fælles Constant.

21. Allerede for 20 Aar siden har jeg — i Poggendorffs Annalen Bd. 92 S. 44 — gjort opmærksom paa, at Varmeudviklingen ved de kemiske Processer i mange Tilfælde fremtræder som simple Multipla af fælles Constanten. I en nyere Meddelelse i Videnskabernes Selskabs Oversigter, 1872 p. 22, har jeg atter omtalt dette Phænomen og anført et større Antal kemiske Processer, hvor Varmetoningerne ere Multipla af en fælles Størrelse, omtrent 18000°.

De i nærværende Afhandling indeholdte Resultater give nu mange Støttepunkter for den først af mig med Sikkerhed paaviste Kjendsgjerning, at *Varmetoningen ved de kemiske Reactioner, naar disse have en analog Character, fremtræde som Multipla af en fælles Constant.* Af den nævnte Afhandling skal jeg eksempelvis anføre nogle Reactioner og sammenligne dem med de Resultater, som lade sig udlede af nærværende Arbeide. Man har t. Ex.

$$\left\{ \begin{array}{l} (N^2 O^2, O, Aq) = 2.18170^c \\ (N^2 O^2, O^2, Aq) = 3.18214 \\ (N^2 O^2, O^3, Aq) = 4.18235 \\ \\ (Cu, O, SO^3 Aq) = 3.18705 \\ *(Pb, O, SO^3 Aq) = 4.18888 \\ (Fe, O, SO^3 Aq) = 5.18772 \\ (Cd, O, SO^3 Aq) = 3.18094 \\ (Zn, O, SO^3 Aq) = 6.18077 \\ (Mg, O, SO^3 Aq) = 10.18092 \end{array} \right.$$

Som man let vil see af Formlerne, danner sig i disse Reactioner vandige Opløsninger af de forskjellige Producter, og for Ledene i hver Række er Dannelsesmaaden den samme. Som jeg allerede har udviklet i min første Afhandling i Poggendorffs Annaler (Bd. 92), betragter jeg nemlig den stærkt fortyndede vandige Opløsning som en Tilstandsform for Stofferne, i hvilken de i fysisk-kemisk Henseende kunne sammenlignes ligesom i den luftformige Tilstand. — Af nærværende Afhandling kan man nu finde lignende Forhold.

Ovenfor er beregnet den Varmeudvikling, som indtræder, naar et Molecul Brint optages af Chlorvand, Bromvand eller Hydroxylvand, hvorved der dannes de tilsvarende Brintforbindelser; man har

$$(Br^2 Aq, H^2) = 55654^c = 3.18551^c$$

$$(Cl^2 Aq, H^2) = 73764 = 4.18441$$

$$(H^2 O^2 Aq, H^2) = 91675 = 5.18335$$

Reactionen er her analog i alle tre Tilfælde, idet de tre Radicaler Brom, Chlor og Hydroxyl forbinde sig med Brint; Varmeudviklingen forholder sig som 3:4:5, og den fælles Constant er netop den samme, som jeg tidligere har fundet.

I en anden Gruppe af Reactioner optages et Molecul Chlor af en vandig Opløsning af Jernforchlor, Tinforchlor eller Svovlsyrning; efter det ovenfor Udviklede er

$$(2 Fe Cl^2 Aq, Cl^2) = 54810^c = 3.18270^c$$

$$(Sn Cl^2 Aq, Cl^2) = 73875 = 4.18469$$

$$(SO^2 Aq, Cl^2) = 73907 = 4.18477$$

Til denne Gruppe kunde jeg endnu føie flere Led efter mit endnu ikke bekendtgjorte Materiale, men jeg foretrækker senere at komme tilbage hertil, naar jeg har bekendtgjort de paagældende Afsnit.

Et lignende Forhold vise følgende 3 Reactioner:

$$(2 Fe SO^4 Aq, O, SO^3 Aq) = 36800^c = 2.18400^c$$

$$(2 Cr O^3 Aq, 3 SO^3 Aq) = 36884 = 2.18442$$

$$(Mn^2 O^7 Aq, 2 SO^3 Aq) = 72647 = 4.18162$$

I den første Reaction omdannes svovlsuurt Jernforilte med Ilt og Svovlsyre til svovlsuurt Jerntveilte; denne Reaction er analog med Jernforchlorets Omdannelse med Chlor; Varmetoningerne forholde sig i disse 2 Processer som 2:3. I de to andre Reactioner omdannes paa den ene Side Chromsyre, paa den anden Side Manganoversyre med Svovlsyre til normale Sulphater under Udvikling af Ilt. Varmeudviklingen ved disse to Reactioner forholder sig som 2:4, og den fælles Constant er den samme som før.

Endnu skal jeg kun omtale det bekendte og meget interessante Phænomen, at Brintoverilte og Manganoversyre gjensidigt reducere hinanden under Udvikling af fri Ilt. Naar disse Stoffer virke paa hinanden i vandig Opløsning under Medvirkning af en Syre t. Ex. Svovlsyre eller Chlorbrintesyre, udvikles der for hvert Molecul Manganoversyre 5 Moleculer eller 10 Atomer Ilt, idet der samtidigt dannes svovlsuurt Manganforilte eller Manganforchlor. Varmetoningen ved denne Reaction er selvfølgelig noget afhængig af den benyttede Syre og maa altsaa være forskjellig eftersom det er Svovlsyre eller Chlorbrintesyre, som er tilstede; den udgjør i disse to Tilfælde

$$(Mn^2 O^7 Aq, 5 H^2 O^2 Aq, 2 SO^3 Aq) = 189237^c = 10.18924^c$$

$$(Mn^2 O^7 Aq, 5 H^2 O^2 Aq, 2 Cl^2 H^2 Aq) = 182177 = 10.18218.$$

Der udvikles 10 Atomer eller 5 Moleculer Ilt, og Varmeudviklingen udgjør 10 Gange Størrelsen af den ofte omtalte Constant.

Da Middeltallet af den fælles Factor for Varmeudviklingens Størrelse i de her omtalte 12 Reactioner bliver  $18427^c$ , medens det for de af mine tidligere Afhandlinger citerede 9 Reactioner udgjør  $18361^c$ , kan man næppe tvivle om, at jo Constanten i alle disse Tilfælde maa betragtes som den samme Størrelse, tilmed da der næppe kan ventes nogen fuldstændig Ligestorhed for disse Tal ligesaa lidt som for de øvrige physisk-chemiske Constanter.

