

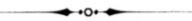
Om  
den elektrolytiske Dissociationsvarme  
af nogle Syrer.

Af

Emil Petersen.

---

Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VII. 7.



København.

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer)

1892.

# Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter,

## 6<sup>te</sup> Række.

### Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Øre
<b>I</b> , med 42 Tavler, 1880—85 . . . . .	29.	50.
1. <b>Prytz, K.</b> Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880 . . . . .	" 65.	
2. <b>Boas, J. E. V.</b> Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880 . . . . .	8.	50.
3. <b>Steenstrup, Jap.</b> Sepiadarium og Idiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881 . . . . .	1.	35.
4. <b>Colding, A.</b> Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 <sup>te</sup> —14 <sup>de</sup> Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881 . . . . .	10.	"
5. <b>Boas, J. E. V.</b> Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881 . . . . .	2.	"
6. <b>Steen, A.</b> Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882 . . . . .	" 50.	
7. <b>Krabbe, H.</b> Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882 . . . . .	1.	35.
8. <b>Hannover, A.</b> Den menneskelige Hjerneslags Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskillens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882 . . . . .	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneslags Bygning ved Cyclopa og Misdannelsens Forhold til Hjerneskillens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884 . . . . .	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneslags Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskillens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884 . . . . .	1.	30.
11. <b>Lehmann, A.</b> Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1885 . . . . .	1.	85.
<b>II</b> , med 20 Tavler, 1881—86. . . . .	20.	"
1. <b>Warming, Eug.</b> Familien Podostemaceae. 1 <sup>ste</sup> Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881 . . . . .	3.	15.
2. <b>Lorenz, L.</b> Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881 . . . . .	1.	30.
3. <b>Warming, Eug.</b> Familien Podostemaceae. 2 <sup>den</sup> Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882 . . . . .	5.	30.
4. <b>Christensen, Odin.</b> Bidrag til Kundskab om Manganets Ilter. 1883 . . . . .	1.	10.
5. <b>Lorenz, L.</b> Farvespredningens Theori. 1883 . . . . .	" 60.	
6. <b>Gram, J. P.</b> Undersøgelser ang. Mængden af Primitiv under en given Grænse. Résumé en français. 1884 . . . . .	4.	"
7. <b>Lorenz, L.</b> Bestemmelse af Kviksølvøjlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885 . . . . .	" 80.	
8. <b>Traustedt, M. P. A.</b> Spolia atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885 . . . . .	3.	"
9. <b>Bohr, Chr.</b> Om Iltens Afvigelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886 . . . . .	1.	70.
11. <b>Thiele, T. N.</b> Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886 . . . . .	2.	"
<b>III</b> , med 6 Tavler, 1885—86 . . . . .	16.	"
1. <b>Zeuthen, H. G.</b> Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885 . . . . .	10.	"
2. <b>Levinson, G. M. R.</b> Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annulata. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1.	10.
3. <b>Rung, G.</b> Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1.	10.
4. <b>Meinert, Fr.</b> De eucephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886 . . . . .	6.	75.

(Fortsættes paa Omslagets S. 3.)

Om  
den elektrolytiske Dissociationsvarme  
af nogle Syrer.

Af

**Emil Petersen.**

---

Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VII. 7

---

---

**København.**

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer)

1892.

## Indhold.

---

	Side
Indledning . . . . .	5. 303.
1. Fremstilling af de undersøgte Stoffer og deres normale Opløsninger . . . . .	10. 308.
2. Dissociationsgraden af Syrerne og deres Natriumsalte ved forskellige Fortyndingsgrader . . . . .	12. 310.
3. Fortyndingsvarmen . . . . .	14. 312.
4. Varmetoningen ved Indvirkning af Syrerne paa deres Natriumsalte . . . . .	19. 317.
5. Frysepunkt af de vandige Opløsninger af Syrerne og deres Natriumsalte . . . . .	24. 322.
6. Neutralisationsvarme af Syrerne i alkoholisk Opløsning . . . . .	28. 326.
7. Opløsningsvarme af Syrerne i Alkohol . . . . .	32. 330.

---

Theorien om en delvis Dissociation af de i vandig Opløsning elektrisk ledende Stoffer i deres Ioner, der er fremsat af Arrhenius<sup>1)</sup>, har i Løbet af kort Tid vist sig at være overordentlig frugtbringende. Ikke blot have tidligere opdagede Kendsgerninger og Love derigennem fundet en rationel og énsartet Forklaring; men ogsaa hidtil ubekendte, almindelige Resultater ere afledede som Konsekvenser af Theorien og ere ved Forsøg blevne bekræftede af Erfaringen. Jeg hidsætter en ganske kortfattet Redegørelse for de vigtigste herhen hørende Arbejder.

Ved Hjælp af den mekaniske Varmetheori har van't Hoff<sup>2)</sup> bevist, at de almindelige Love for Luftarterne særligt ogsaa Avogadros Lov, have Gyldighed ogsaa for Stofferne i fortyndet Opløsning, idet for disse det saakaldte osmotiske Tryk har samme Betydning som det almindelige Lufttryk for Luftarterne. Resultaterne bekræftedes af de Erfaringer, der vare gjorte dels ved direkte Maaling af det osmotiske Tryk, dels ad indirekte Vej, navnlig ved Bestemmelser af Frysepunktet og Dampspændingen for Opløsningerne.<sup>3)</sup> Dog syntes vandige Opløsninger af de fleste Salte, Syrer og Baser at danne en Undtagelse.

For disse var det af Arrhenius<sup>4)</sup> vist, at Ledningsevnen for den elektriske Strøm tiltager med Fortyndingen paa en saadan Muade, at ved den yderste Fortyndingsgrad, ved hvilken Ledningsevnen praktisk lod sig bestemme, for de gode Lederes Vedkommende samtlige Molekyler deltage i Ledningen, medens ved større Koncentration kun en Del ere «aktive», Resten «inaktive». Disse Forhold saavel som Undtagelserne fra Lovene om det osmotiske Tryk forklarede Arrhenius<sup>5)</sup> ved den Antagelse, at disse Stoffer i vandig Opløsning ved endelig Koncentration vare delvis dissocierede i de Molekyldele, der udtræde ved Elektrolysen, d. v. s. deres Ioner, at disse forhøje det osmotiske Tryk

---

<sup>1)</sup> Zeitschrift für physikalische Chemie I, p. 631.

<sup>2)</sup> Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar 21, Nr. 17. — Zeitschr. für phys. Chemie I, 497.

<sup>3)</sup> Særligt Raoult: Annales de chimie et de physique, 5<sup>ième</sup> Série, Tome 26, 6<sup>ième</sup> Série, Tome 21. — Comptes rendus 87, p. 167.

<sup>4)</sup> Bihang till Sv. Vet.-Akad. Handl. 8, Nr. 13 (p. 61).

<sup>5)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie I, p. 631.

som selvstændige Molekyler og at kun disse deltage i Ledningen. Dissociationsgraden eller Forholdet mellem Antallet af dissocierede Molekyler og det samlede Antal af Molekyler i Opløsningen bliver da lig den af Ledningsevnen beregnede Aktivitetskoefficient og kan beregnes ogsaa af Forholdet mellem den fundne og den beregnede Frysepunktsdepression. Begge Beregningsmaader gave for en talrig Række af Elektrolyter godt overensstemmende Tal. Ligeledes stemme de af de Vries<sup>1)</sup> fundne Værdier for det osmotiske Tryk, udtrykt ved Hjælp af de saakaldte isotoniske Koëfficienter, godt overens med de Værdier, der beregnes af Ledningsevnen. Ogsaa den saakaldte additive Natur af flere Egenskaber hos vandige Saltopløsninger — den konstante Differens i Varmetoning og Rumfangsændring ved Neutralisation mellem Syrer og Baser; Refraktionen, Ledningsevnen, Frysepunktsdepressionen og fl. a. — lade sig forklare ud fra Theorien<sup>2)</sup>. Det samme gælder de saakaldte abnorme analytiske Reaktionen, ligesom der ved Theorien vindes et bestemt Kriterium paa virkelige Dobbeltalte<sup>3)</sup>.

For Ligevægtsbetingelsen mellem en binær Elektrolyt og dens to Ioner opstillede Ostwald<sup>4)</sup> den for Luftarter i analoge Tilfælde gældende Dissociationsligning, hvoraf følger den saakaldte Fortyndingslov, efter hvilken Dissociationsgraden lader sig beregne for enhver Fortynding ved Hjælp af den almindeligt gældende Konstant. Gyldigheden af Loven er vist for en talrig Række af énbasiske, organiske Syrer af van't Hoff og Reicher<sup>5)</sup> og navnlig af Ostwald<sup>6)</sup>.

Den relative Affinitet eller Reaktionsevnen for Syrerne, der ved Forsøg efter forskellige Metoder — dels statiske, dels kinetiske — var bestemt overensstemmende for en større Række af Syrer i vandig Opløsning, viste sig at stemme overens med den relative Ledningsevne<sup>7)</sup>, hvilket lader sig forklare ved Hjælp af Theorien under den Forudsætning, at Syrernes Reaktionsevne er proportional med Antallet af Ioner i Opløsningen<sup>8)</sup>. Ogsaa for mange Basers Vedkommende har senere vist sig Tilnærmelse til en lignende Proportionalitet<sup>9)</sup>.

Ledningsevnen af en Blanding af flere Elektrolyter beregnedes af Arrhenius<sup>10)</sup> ved Hjælp af den paa Dissociationen grundede Theori for isohydriske Opløsninger

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie II, p. 415 og III, p. 103.

<sup>2)</sup> Arrhenius l. c.

<sup>3)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, III, p. 588.

<sup>4)</sup> Ibid. II, p. 36 og p. 270.

<sup>5)</sup> Ibid. II, p. 777.

<sup>6)</sup> Ibid. II, p. 278 og III, p. 170, p. 241 og p. 369.

<sup>7)</sup> Arrhenius, Bihang till Sv. Vet.-Akad. Handl. 8, Nr. 14, p. 60. — Ostwald, Journal für praktische Chemie, [2], 30, p. 95.

<sup>8)</sup> Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chemie IV, p. 226.

<sup>9)</sup> Walker, Zeitschr. für phys. Chemie IV, p. 319; Bugardszky, ibid. VIII, p. 398.

<sup>10)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie II, p. 284.

og viste sig overensstemmende med Forsøgene. Derved beregnedes ogsaa den gensidige Indvirkning paa Dissociationsgraden af to Elektrolyter med en fælles Ion, hvilket prøvedes experimentelt ved Indvirkning paa Reaktionshastigheden af svage Syrer og Baser af deres neutralt Salte<sup>1)</sup>.

For Diffusionshastigheden af forskellige Salte, Syrer og Baser i fortyndet vandig Opløsning er af Nernst<sup>2)</sup> ved Hjælp af den ved Ledningsevnen bestemte Dissociation beregnet Værdier, der i de fleste Tilfælde stemme godt overens med de ved tidligere Forsøg fundne Tal.

Varmetoningen ved den elektrolytiske Dissociation er beregnet af Arrhenius<sup>3)</sup> paa Grundlag af den mekaniske Varmelære for et større Antal Stoffer; herved er tillige vundet en Forklaring paa Værdierne af forskellige Syrers Neutralisationsvarme (se nærmere nedenfor).

Den gensidige Indflydelse af Salte paa hinandens Opløselighed er af Nernst<sup>4)</sup> beregnet paa Grundlag af Theorien og Beregningerne senere bekræftede ved Forsøg af Noyes<sup>5)</sup> og Le Blanc<sup>6)</sup>.

Det anførte viser, hvor stor Betydning Theorien alt har faaet, og det tør vel antages, at vi endnu kun staa ved Begyndelsen. Foruden at finde nye Anvendelser og Konsekvenser af Theorien har det forekommet mig ogsaa at være af Interesse nærmere at undersøge og uddybe de allerede vundne Erfaringer. Ikke blot ere nemlig de Resultater, disse have givet, i adskillige Tilfælde af saa ny og overraskende Natur, at en nærmere, alsidig Drøftelse kan synes ønskelig; men gennemgaar man Rækken af de Experimentalundersøgelser, der ere udførte, tildels for at bekræfte de theoretiske Forudsætninger, findes de i flere Tilfælde vel talrige i Antal, men dog ret begrænsede i Henseende til deres Art. Saaledes gælde f. Ex. de fundne Forhold for Reaktionsevnen væsentlig kun Syrerne. Fortyndingsloven gælder kun for svage, énbasiske, organiske Syrer, medens uorganiske Syrer samt Baser og Salte enten ikke ere undersøgte eller synes at følge andre Love. Ogsaa Overensstemmelsen mellem den af Frysepunktsdepressionen og den af Ledningsevnen beregnede Dissociationsgrad er kun paavist i et forholdsvis begrænset Antal af Tilfælde og savner ikke Undtagelser (Exempler paa Afvigelser i andre Tilfælde ville findes i det følgende). En nærmere Prøvelse af Forholdene i specielle Tilfælde — selvfølgelig gennemført uden Hensyn til, om Resultaterne tale for eller imod Theorien — vil da

---

<sup>1)</sup> Öfversigt af Sv. Vet.-Akad. Handl. Nr. 10, p. 619. — Zeitschr. für phys. Chemie IV, p. 237.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie II, p. 613.

<sup>3)</sup> Ibid. IV, p. 96.

<sup>4)</sup> Ibid. IV, p. 372.

<sup>5)</sup> Ibid. VI, p. 246.

<sup>6)</sup> Ibid. VI, p. 385.

muligvis kunne føre til at skitsere de Grænser, der i alt Fald foreløbigt maa sættes for Theoriens Gyldighed.

I den ovenfor nævnte Afhandling af Arrhenius<sup>1)</sup> har denne Forfatter beregnet «den elektrolytiske Dissociationsvarme» — hvorved han forstaar Varmetoningen ved Dannelsen af Stofferne af deres Ioner i vandig Opløsning, altsaa i almindelig thermokemisk Betydning Associations- eller Dannelsesvarmen — for en Række af Syrer og Salte, samt for Natronhydrat ved Hjælp af følgende Formel:

$$\frac{d lk}{dt} + \frac{1}{T} = \frac{AW}{RT^2},$$

hvor  $k$  er Dissociationskonstanten, der findes ved Hjælp af Dissociationsgraden, idet  $k = \frac{C_1 \cdot C_2}{C}$ , hvor  $C_1$  og  $C_2$  er Koncentrationen af de to Ioner,  $C$  af den ikke-dissocierede Rest;  $A$  er det mekaniske Varmeækvivalent for 1°,  $R$  Konstanten i den almindelige Ligning for Luftarter (og fortyndede Opløsninger), altsaa  $\frac{A}{R} = \frac{1}{2}^\circ$ , og endelig  $W$  Omsætningsvarmen (med Fortegn som i de thermodynamiske Formler). For at finde  $\frac{d lk}{dt}$  sættes tilnærmelsesvis

$$\frac{d lk}{dt} = \frac{lk_2 - lk_1}{t_2 - t_1},$$

idet Værdierne  $k_1$  og  $k_2$  af Dissociationskonstanten ved forskellige Temperaturer  $t_2$  og  $t_1$  bestemmes ved Hjælp af Ledningsevnen. Senere<sup>1)</sup> har Forf. ændret denne Ligning, der gælder for konstant Tryk, til

$$\frac{d lk}{dt} = \frac{AW}{RT^2},$$

der gælder for konstant Volumen, og derved beregnet ny Værdier for Dissociationsvarmen, der afvige ret betydeligt fra de først beregnede.

Idet jeg bortser fra den theoretiske Begrundelse af den nævnte Ligning — der paa Grundlag af den mekaniske Varmetheoris Principer først er opstillet for Dissociationen af Luftarter<sup>3)</sup>, og hvis Anvendelse i det foreliggende Tilfælde søger sin Berettigelse deri, at de almindelige Love for Luftarterne ogsaa have Gyldighed for Stofferne i fortyndet Opløsning — skal jeg blot nævne, at van't Hoff<sup>4)</sup> ved Hjælp af denne Formel har beregnet Varmetoningen for reciproke Processer mellem Stoffer i vandig Opløsning,

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, IV, p. 96.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, IX, p. 339.

<sup>3)</sup> Van't Hoff: Études de dynamique chimique, p. 127.

<sup>4)</sup> Sv. Vet.-Akad. Handl. 21, Nr. 17.



nemlig for saadanne, hvor denne lader sig bestemme ved direkte Forsøg, saasom Opløsningsvarmen for en Række af Stoffer (ved Hjælp af Opløseligheden ved forskellige Temperaturer), Varmetoningen ved den partielle Sønderdeling af Natriumsulfat med Salpetersyre og Varmetoningen ved Sønderdelingen af  $PbJ_2.KJ.2H_2O$  med Vand, og i disse Tilfælde fundet god Overensstemmelse mellem Theori og Erfaring.

De af Arrhenius beregnede Værdier for Dissociationsvarmen lade sig ikke bestemme ved direkte Forsøg. Forf. har søgt at kontrollere dem, idet han ved deres Hjælp beregner Neutralisationsvarmen for en Række af Syrer og sammenligner de saaledes beregnede Værdier med dem, der ere fundne ved thermokemiske Undersøgelser. Ifølge Dissociationstheorien bestaar Neutralisationen i vandig Opløsning væsentlig af en Vanddannelse,  $(HO,H)$ , hvortil kommer den fuldstændige Dissociation af Syren og Basen (der iforvejen ere partielt dissocierede), samt endelig en partiel Saltdannelse. Varmetoningen ved de tre sidstnævnte Processer har da Forf. bestemt som ovenfor nævnt. Subtraheres Summen af disse Varmetoningers fra de ved Forsøgene fundne Tal for Neutralisationsvarmen, skulde for alle Syrerne faas samme Værdi, nemlig Dissociationsvarmen for Vandet, hvilket virkelig med stor Tilnærmelse viser sig at være Tilfældet; i Gennemsnit bliver den (ved  $21^{\circ},5$ )  $132,1 K$ , den største Afvigelse fra denne Middelværdi beløber sig til  $2,9 K$  (for Saltsyren).

Hertil maa nu bemærkes følgende. De fundne Værdier for Dissociationsvarmen ere i intet Tilfælde betydelige<sup>1)</sup>. Da nu Dissociationen for de stærke Syrer, saavel som for Saltene og for Natronhydrat, ved de Fortyndingsgrader, ved hvilke Forsøgene ere udførte (1 Grammolekyle i 3,6—7,2 Liter), nærmer sig til at være fuldstændig, blive de Varmetoningers, der svare til de ovennævnte tre Led af Neutralisationen, kun smaa Brøkdeler af Dissociationsvarmen, altsaa forholdsvis smaa Størrelser ( $1-2 K$ ), der sikkert ville forsvinde i de ved Forsøgene — saavel de elektrokemiske som de thermokemiske — uundgaelige Fejl. Noget lignende er Tilfældet med saadanne svage Syrer som Eddikesyre, Propionsyre og Smørsyre. Af disse Syrer dissocieres vel den største Del ved Neutralisationen; men selve Dissociationsvarmen har kun ringe Værdi ( $4-9 K$ ). For alle disse Syrer kan Sammenligningen mellem den beregnede og den fundne Neutralisationsvarme ikke siges at være noget Bevis for Rigtigheden af de fundne Værdier for Dissociationsvarmen, (med mindre man for de tre fede Syrers Vedkommende i Overensstemmelsen mellem den ringe Værdi af den fundne Dissociationsvarme og den ringe Afvigelse fra den konstante Neutralisationsvarme vil se et Bevis paa Rigtigheden af den førstnævnte). Dette ses tydeligt ogsaa deraf, at uagtet Værdierne for Dissociationsvarmen ved Beregning efter de to forskellige Formler variere for hvert Stof c.  $6 K$  — en Værdi, der hyppigt overskrider selve

<sup>1)</sup> Maximum indtræffer for  $H_3PO_2$  med  $37,5 K$  (ved  $21^{\circ},5$ ).

de fundne Tal — har dette dog, som Forf. bemærker<sup>1)</sup>, ingen Indflydelse paa Overensstemmelsen mellem de beregnede og de fundne Tal.

Noget anderledes stiller Forholdet sig for følgende svage Syrer: Fosforundersyring, Fluorbrinte, Dikloreddikesyre, Fosforsyre og Ravsyre. For de fire første er den fundne Dissociationsvarme ret betydelig positiv<sup>2)</sup>, og da de tillige kun ere dissocierede i ringere Grad, bliver den beregnede Neutralisationsvarme ikke ubetydeligt større, end den normale, hvilket som bekendt virkelig ogsaa er Tilfældet. Det syntes mig derfor af Interesse at forsøge, om man ad andre Veje kunde ved direkte Maalinger særligt for de nævnte Syrer erholde Værdier, der kunde tjene som Kontrol for Rigtigheden af de opstillede Forudsætninger. Jeg har forsøgt dette ved at bestemme: 1) Fortyndingsvarmen af Syrerne (i fortyndede Opløsninger); 2) (i enkelte Tilfælde) Varmetøningen ved Indvirkning af Syrerne paa deres Natriumsalte; 3) Frysepunktsdepressionen for Syrerne og deres Natriumsalte i vandig Opløsning; 4) Neutralisationsvarmen i absolut Alkohol; 5) Forskellen mellem Opløsningsvarmen i Vand og i absolut Alkohol. — Forinden jeg gaar over til at omtale disse Forsøg nærmere, skal jeg meddele de Fremgangsmaader, der ere anvendte ved Fremstillingen af de undersøgte Stoffer og deres normale Opløsninger, samt en Oversigt over den af Ledningsvejen beregnede Dissociationsgrad for Syrerne og deres Natriumsalte i forskellige Fortyndingsgrader.

### 1. Fremstilling af de undersøgte Stoffer og deres normale Opløsninger.

Fosforundersyring fremstilledes i vandfri Tilstand efter den af J. Thomsen<sup>3)</sup> angivne Fremgangsmaade. Syren krystalliserede fuldstændigt ved Afkøling. Den indeholder en ringe Mængde Fosforsyre, der dog ikke faar nogen væsentlig Indflydelse paa Forsøgene (se p. 30). — De normale Opløsninger fremstilledes ved Vejningstitrering af de (ikke helt inddampede) Opløsninger med Natronopløsning og Afvejning med Nøjagtighed af 1 Ctgr. Opløsningerne af Natriumsaltet fremstilledes ved Tilsætning af et Spor af Fenolfthaleïn og derpaa Natronlud indtil svagt begyndende Farvning til de forud bestemte Opløsninger af Syren.

Fosforsyrens normale Opløsninger beholdtes ved at bestemme Syren i mere

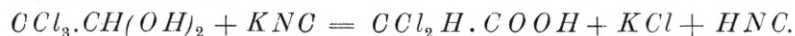
<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, IX, p. 342.

<sup>2)</sup> Jeg bemærker, at jeg her og fremdeles — som almindeligt i Thermokemien — regner den ved Processen udtrædende Varmemængde positiv, saa at Dissociationsvarmen faar Fortegn modsat det, der benyttes af Arrhenius, der omvendt regner den indtrædende Varmemængde positiv, som almindeligt i thermodynamiske Formler.

<sup>3)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Band 7, p. 994.

koncentrerede Opløsninger som Magniumpyrofosfat og fortynde ved Afvejning (paa 1 Ctgr.), Opløsningerne af énbasisk Natriumfosfat ved Blanding af lige Molekyler af det almindelige tobasiske Natriumfosfat og fri Forforsyre i Opløsninger, hvis Styrke forud var bestemt paa lignende Maade.

Dikloreddikesyren fremstilledes ved den af O. Wallach<sup>1)</sup> angivne Reaktion mellem Kloralhydrat og Cyankalium:



Wallach angiver, at Reaktionen helst maa udføres med spirituøse Opløsninger (hvorved erholdes Æthylætheren), da den i vandig Opløsning foregaar med for stor Heflighed. Den forløber dog i Vinaand meget langsomt og lader sig ogsaa meget vel udføre i vandig Opløsning, naar Cyankaliumopløsningen tilsættes lidt efter lidt og der sørges for fuldstændig Bortledning af den udviklede Cyanbrinte. Følgende Fremgangsmaade er fremgaaet som Resultat af ofte gentagne Forsøg: 100 Gr. Kloralhydrat opløses i sin dobbelte Vægt Vand, og Opløsningen bringes i Kog i en Kolbe, forsynet med tætsluttende Prop, hvori en Tilgydningstragt og et Allihns Svaleapparat, hvorigennem Cyanbrinten affedes. Ved Hjælp af en Skilletragt med udtrukken Spids tilsættes derpaa langsomt og draabevis 50 Gr. Cyankalium (i c. 150 Gr. Vand). Reaktionen fuldbyrdes under stærk Opbrusning. Naar alt Cyankalium er tilsat, indeholder den gulbrunt farvede Opløsning væsentlig Klorkalium og Dikloreddikesyre. Ved ligefrem Destillation af Opløsningen vilde den største Mængde af Dikloreddikesyren faas i stærkt fortyndet, klorbrinteholdig Tilstand. Opløsningen neutraliseres derfor med Kaliumkarbonat og inddampes til Tørhed, til Slutning paa Vandbad. Remanensen udkoges med 3–4 Gange sin Vægt 95 pCt.'s Alkohol og Opløsningen filtreres varm. Efter Afkøling udkrystalliserer Kaliumdikloracetatet, der er tungtopløseligt i kold Alkohol, i saa rigelig Mængde, at det hele stivner til en tyk Grød. Moderluden frasuges og giver ved Afdestillation af Alkoholen hele den deri indeholdte Mængde af Kaliumsalt, af hvilket ialt kan faas c. 90 pCt. af den beregnede Mængde. — Ved Omkrystallisation af Vinaand kan det faas fuldkommen rent. Af det tørrede Kaliumsalt, der er vandfrit, faas Syren med Destillation med (næsten vandfri) Fosforsyre. (Svovlsyre lader sig ikke anvende, da denne reduceres i betydelig Grad af Dikloreddikesyren; Destillatet hermed indeholder Svovlsyring og Klorbrinte i rigelige Mængder.) — Destillatet rektificeres for at befri for lidt Vand og en ringe Mængde Klorbrinte. Ved c. 120° overgaar en lidt fortyndet, klorbrinteholdig Syre, der opsamles for sig og kan oparbejdes ved Neutralisation med Kaliumkarbonat. Naar Destillatet ikke længere giver Klorreaktion, stiger Temperaturen hurtigt til 190°—191°, hvorved overgaar under Kogning ren Dikloreddike-

<sup>1)</sup> Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, Band 10, p. 2120.

syre. — Ved nøjagtig Vejningstitrering af en afvejet Mængde med c. halvnormal Natronlud fandtes Molekularvægten 129,3 (beregnet 129,0).

De normale, fortyndede Opløsninger af Syren og Natriumsaltet fremstilledes ved Titrering og nøjagtig Afvejning af mere koncentrererede Opløsninger.

Smørsyre fremstilledes af smørsurt Natron<sup>1)</sup> paa sædvanlig Maade. Den vundne Syre blev efter Afvanding rektificeret gentagne Gange, idet der tilsidst opsamledes, hvad der overgik ved 161°—164°. Dette Destillat viste ved Titrering Molekularvægten 88,15 (Beregnet 88,0). Ved Fældning af den neutraliserede Opløsning med Sølvnitrat beholdtes et Sølvsalt, af hvilket 1,1218 Gr. ved forsigtig Opvarmning til Glødning efterlod 0,6250 Gr. Sølv (beregnet 0,6210 Gr.). — Normale Opløsninger af Syren og Saltet fremstilledes paa lignende Maade som af Dikloreddikesyren.

Ravsyren fremstilledes ved flere Gange gentagen Omkrystallisation af Handelsvaren af fortyndet Salpetersyre, indtil Syren viste sig fuldkommen ren hvid.

## 2. Dissociationsgraden af Syrerne og deres Natriumsalte ved forskellige Fortyndingsgrader.

Graden af den elektrolytiske Dissociation eller Forholdet mellem Antallet af dissocierede Molekyler og det samlede Antal af Molekyler i Opløsningen kan beregnes ved Hjælp af den elektriske Ledningsevne. Kaldes Dissociationsgraden  $x$ , Ledningsevnen ved den paagældende Fortynding  $\mu$ , ved «uendelig» Fortynding  $\mu_\infty$ , er<sup>2)</sup>  $x = \frac{\mu}{\mu_\infty}$ . Med stigende Fortynding voxer  $\mu$  og følgelig ogsaa  $x$ . For Forholdet mellem Dissociation og Fortynding har Ostwald<sup>3)</sup>, som ovenfor berørt, for binære Elektrolyter opstillet følgende Relation:

$$\frac{x^2}{V(1-x)} = k,$$

hvor  $V$  er det Antal af Liter, der indeholder et Grammolekyle af det opløste Stof,  $k$  en Konstant, der afhænger af Stoffets Natur. Formlen tillader at beregne Dissociationsgraden for en hvilken som helst Fortynding, naar Ligningen løses med Hensyn til  $x$ :

$$x = -\frac{kV}{2} + \sqrt{\left(\frac{kV}{2}\right)^2 + kV}.$$

Nedenfor meddeles til nærmere Anvendelse ved de følgende Maalinger en Oversigt over Dissociationsgraden af nogle Syrer og Natriumsalte ved forskellige Fortyndingsgrader

<sup>1)</sup> Fra Schuchardt i Görlitz.

<sup>2)</sup> Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chemie, I, p. 631.

<sup>3)</sup> Ibid. II, p. 36 og p. 270.

tilligemed den paa angivne Maade beregnede Værdi af  $k$ . Overensstemmelsen mellem den af Ledningsevnen og den af Frysepunktsdepressionen beregnede Dissociationsgrad (se nedenfor p. 26) viser, at ogsaa de svage flerbasiske Syrer ved de foreliggende Fortyndingsgrader kunne behandles som binære Elektrolyter. Til Beregningen af  $x$  er navnlig benyttet de af Arrhenius<sup>1)</sup> anførte Maalinger; for de Fortyndinger, for hvilke ingen direkte Maalinger foreligge (i Oversigten mærkede med \*), er  $x$  beregnet ved Hjælp af  $k$  efter ovenstaaende Ligning, idet  $k$ , hvor denne ikke er konstant, beregnes ved Inter- eller Extrapolation af de nærmeste Værdier. Tillige er vedføjet den Temperatur, for hvilken Tallene have Gyldighed.

Tab. A. Dissociationsgraden af nogle Syrer og Salte.

V	$x$	$k$	V	$x$	$k$
<i>CCl<sub>2</sub>H.COOH</i> (21°,5).			<i>H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub></i> (21°,5).		
*2	0,310	0,071	*1	0,299	0,127
4	0,408	0,070	2	0,370	0,109
5	0,441	0,070	*3	0,418	0,100
*8	0,514	0,068	4	0,448	0,091
20	0,656	0,063	*8	0,547	0,083
			10	0,562	0,067
<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub></i> (21°,5).			<i>NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub></i> (21°,5).		
*2,8	0,0116	0,48 × 10 <sup>-4</sup>			
4	0,014	0,50 × 10 <sup>-4</sup>	2	0,567	0,371
5	0,017	0,59 × 10 <sup>-4</sup>	*2,5	0,601	0,363
20	0,034	0,60 × 10 <sup>-4</sup>	*5	0,702	0,331
			10	0,741	0,212
<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i> (21°,5).			<i>NaF</i> (18°).		
*2	0,154	0,0140			
*2,5	0,173	0,0144	2	0,665	0,660
4	0,201	0,0126	*3,6	0,746	0,610
*5	0,216	0,0119	*7,2	0,798	0,438
6	0,228	0,0112	10	0,812	0,351
*8	0,257	0,0111			
20	0,364	0,0104	<i>NaC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO</i> (21°,5).		
			*1	0,486	0,460
<i>HF</i> (26°).			2	0,592	0,429
*3,6	0,071	0,0015	*4	0,695	0,397
5	0,080	0,0014	*8	0,760	0,301
*10	0,113	0,00115	10	0,776	0,269
20	0,128	0,0009			

Det ses, at medens  $k$  tilnærmelsesvis er konstant for de to organiske Syrers Vedkommende — overensstemmende med Ostwalds Maalinger af énbasiske, organiske Syrer —

<sup>1)</sup> Arrhenius, Zeitschr. für phys. Chemie, IV, p. 96.

forandrer dens Værdi for de øvrige Syrer og navnlig for Saltenes Vedkommende sig i betydelig Grad; dog gælder, som Ostwald har fremhævet, Loven kun for stærkt fortyndede Opløsninger, medens ved større Koncentration  $k$  ogsaa for de organiske Syrer voxer med Koncentrationen.

Som Kontrol for Rigtigheden af de beregnede Værdier har jeg bestemt Dissociationsgraden ad anden Vei, nemlig ved Hjælp af Frysepunktsdepressionen (se nedenfor p. 26). De saaledes fundne Tal stemme for Syrernes Vedkommende godt overens med de af Ledningsevnen beregnede.

### 3. Fortyndingsvarmen.

Ved Fortynding af vandige Opløsninger af Syrer, Baser og Salte tiltager den molekulære Ledningsevne og dermed Dissociationen af disse, for de i ringe Grad ledende meget betydeligt. Det ligger da nær at søge Aarsagen til Fortyndingsvarmen i Ændringen af Dissociationsgraden og den dermed forbundne Varmetoning. Bortset nemlig fra den saakaldte indre Gnidning, der for fortyndede Opløsninger kan anses for at være forsvindende, kan man, da Lovene for Luftarterne ogsaa gælde for Stofferne i fortyndet Opløsning, sammenligne Fortyndingen af Opløsningerne med Udvidelsen af en Luftart uden at denne udretter noget ydre Arbejde, hvorved, som bekendt, Udvidelsen ikke er ledsaget af nogen Varmetoning. En saadan maa da ved Opløsningerne udelukkende tilskrives den stedfindende Forøgelse af Dissociationsgraden.

Nu gælder imidlertid Lovene for Opløsningerne kun for fortyndede Opløsninger. For disse er den Varmetoning, der finder Sted ved yderligere Fortynding, i Almindelighed meget ringe, og desuden kan ved Forsøgene, hvor Stofmængden er begrændset, kun en Brøkdel af den molekulære Fortyndingsvarme maales. Endvidere er for de stærkt dissocierede Stoffer (Salte, stærke Syrer) Ændringen af Dissociationsgraden ved Fortynding ligeledes kun ringe, saa at kun en lille Del af den — som Helhed ikke betydelige — Dissociationsvarme vil ytre sig. I de fleste Tilfælde vil derfor saavel den Varmetoning, der kan maales ved thermokemiske Forsøg, som den af Dissociationsvarmen beregnede begge være saa smaa, at en Sammenligning mellem dem er betydningsløs.

Vil man derfor til Prøve paa Rigtigheden af Forudsætningerne for de af Ledningsevnen beregnede Værdier for Dissociationsvarmen anstille en saadan Sammenligning, er man i Valget af Stoffer indskrænket til saadanne, der have en relativt betydelig Dissociationsvarme og ikke ere stærkt dissocierede. Dette gælder for følgende fem Syrer: Fluorbrinte, Fosforundersyring, Dikloreddikesyre, Fosforsyre og Ravsyre, for hvilke jeg derfor har maalt Varmetoningen ved Fortynding i forskellig Grad. Tillige har jeg maalt Fortyndingsvarmen for Natriumbutytrat (for hvilket Stof Dissociationsvarmen

ved den første af Arrhenius foretagne Beregning var funden forholdsvis betydelig, — 1140°, medens den ved den senere foretagne Beregning er reduceret til — 547°, her ved forskellige Temperaturer, da Beregningen af Dissociationsvarmen for dette Stof gælder for 35°.

Dog er selv for disse Stoffer den Varmetoning, der maales ved Forsøgene, ikke meget betydelig. For at opnaa større Nøjagtighed har jeg derfor for hver Fortynding foretaget flere, indtil 6 Forsøg med størst mulig Omhyggelighed. I Forsøgene, der ere anstillede med Blandingskalorimeteret, er Temperaturen af Vædskerne reguleret saaledes, at den ydre Lufts Temperatur saa godt som ingen Indflydelse har. Til Maaling af Temperaturen er benyttet det af Beckmann<sup>1)</sup> til kryoskopiske Forsøg konstruerede Thermometer, der er inddelt i Hundrededels Grader og tillader (med Loupe) at aflæse med Nøjagtighed af 0°,001. Samme Thermometer er benyttet til Aflæsning af begge Vædskers Temperatur. Det anbragtes først 5—6 Minutter i den øverste Beholder; naar Temperaturen i Løbet af denne Tid holdt sig konstant (eller kun forandrede sig nogle faa Tusindedele af en Grad) flyttedes det hurtigt ned i den nederste Beholder (der indeholdt Opløsningen af Stoffet), hvor det forblev 2 à 3 Minutter under Omrøring forinden Blandingen foretoges. — Ved Fortyndingen af Syrerne blev forinden til det destillerede Vand tilsat nogle faa Draaber af Syreopløsningen for at neutralisere Virkningen af det i Vandet indeholdte Spor af Ammoniak.

I de følgende Forsøg have Tegnene den i J. Thomsens «Thermochemische Untersuchungen» almindeligt anvendte Betydning. Vandværdien af Kalorimeterbeholderen med Røreapparat og Thermometer er 9,7, ved Forsøgene med Fluorbrinte dog 12,0, idet Thermometeret her var nedsænket i et med Kviksølv til passende Højde fyldt Prøveglass, der udvendig var overtrukket med et Fedtstof. — Forsøgene ere anstillede ved en Temperatur af c. 21°,5, ved hvilken Temperatur Dissociationsvarmen er bestemt. (For Fluorbrinte gælder denne dog for 33°.) — Angivelsen af Fortyndingen betegner det Antal Kilogram af Opløsningerne, der indeholde 1 Grammolekyle af Stoffet.

#### Fortyndingsvarme af Syrerne.

Substans.	Fortynding.	<i>s</i>	<i>T</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>t<sub>c</sub> - t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>c</sub> - t<sub>b</sub></i>	<i>r</i>	<i>R</i>
<i>HF</i>	5—10	0,0964	21,4	480	480	$\left\{ \begin{array}{l} 0,019 \\ -0,286 \\ -0,316 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,003 \\ 0,306 \\ 0,325 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 10^{\circ},6 \\ 18^{\circ},3 \\ 8^{\circ},2 \end{array} \right.$	111°

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, II, p. 638.

Substans.	For-tynding.	<i>s</i>	<i>T</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>t<sub>c</sub> - t<sub>a</sub></i>	<i>t<sub>c</sub> - t<sub>b</sub></i>	<i>r</i>	<i>R</i>
<i>H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub></i>	1-2	0,4818	21,7	481,8	450	0,053	0,315	170 c,3	353 c
						0,010	0,360	170 c,3	
						- 0,291	0,469	80 c,2	
	2-4	0,2327	21,5	465,4	450	- 0,022	0,219	90 c,4	373 c
						0,006	0,188	89 c,2	
						- 0,188	0,372	83 c,5	
						0,014	0,175	86 c,9	
						0,036	0,160	90 c,3	
	4-8	0,1144	21,5	457,6	450	- 0,037	0,122	40 c,1	340 c
						- 0,182	0,262	36 c,9	
						- 0,022	0,110	40 c,5	
						- 0,011	0,098	40 c,0	
						- 0,035	0,120	39 c,1	
						- 0,088	0,167	36 c,5	
<i>CCl<sub>2</sub>H.COOH</i>	2-4	0,2405	21,6	481,0	450	0,008	0,133	65 c,0	262 c
						0,018	0,111	59 c,7	
						0,013	0,124	63 c,3	
						0,013	0,126	64 c,2	
	4-8	0,11625	21,5	465,0	450	- 0,053	0,100	21 c,8	197 c
						- 0,015	0,064	22 c,4	
						- 0,029	0,086	26 c,0	
						- 0,003	0,052	22 c,5	
						- 0,028	0,078	21 c,8	
						- 0,024	0,071	22 c,8	
<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	2-4	0,24	21,6	480	465,5	- 0,076	0,116	18 c,6	72 c
						- 0,049	0,089	17 c,9	
						- 0,039	0,076	16 c,7	
						- 0,067	0,105	16 c,8	
						- 0,081	0,118	16 c,2	
	4-8	0,12	21,7	480	468,2	- 0,101	0,110	4 c,1	43 c
						- 0,086	0,095	4 c,1	
						- 0,081	0,096	7 c,9	
						- 0,070	0,082	5 c,6	
						- 0,026	0,034	3 c,9	
<i>C<sub>2</sub>H<sub>1</sub>(COOH)<sub>2</sub></i>	2,8-5	0,192	21,6	422,4	537,6	- 0,122	0,075	- 12 c,2	- 59 c
						- 0,153	0,100	- 12 c,2	
						- 0,189	0,029	- 9 c,8	



Substans.	Fortynding.	$s$	$T$	$a$	$b$	$t_c - t_a$	$t_c - t_b$	$r$	$R$
$C_3H_7.COO\text{Na}$	1—2	0,48	21,5	480	427,2	0,035	0,164	88 <sup>c</sup> ,5	183 <sup>c</sup>
						— 0,004	0,206	88 <sup>c</sup> ,1	
						— 0,014	0,215	86 <sup>c</sup> ,7	
	2—4	0,24	21,5	480	453,6	— 0,021	0,065	20 <sup>c</sup> ,0	82 <sup>c</sup>
						— 0,038	0,082	19 <sup>c</sup> ,8	
						— 0,054	0,097	19 <sup>c</sup> ,0	
	4—8	0,24	7,9	480	453,6	— 0,117	0,154	15 <sup>c</sup> ,2	68 <sup>c</sup>
						— 0,007	0,033	11 <sup>c</sup> ,9	
						— 0,036	0,007	21 <sup>c</sup> ,4	
	4—8	0,12	21,7	480	466,8	— 0,020	0,000	9 <sup>c</sup> ,6	66 <sup>c</sup>
						— 0,031	0,047	7 <sup>c</sup> ,5	
						— 0,055	0,070	7 <sup>c</sup> ,0	
						— 0,033	0,049	7 <sup>c</sup> ,0	
						— 0,029	0,047	8 <sup>c</sup> ,5	
						— 0,026	0,033	1 <sup>c</sup> ,2	
4—8	0,12	8,2	480	466,8	— 0,007	0,011	1 <sup>c</sup> ,9	22 <sup>c</sup>	
					— 0,039	0,043	1 <sup>c</sup> ,8		
					— 0,048	0,066	5 <sup>c</sup> ,5		

Det vil ses, at der mellem de enkelte Forsøg for hver Fortynding finder god Overensstemmelse Sted, saa at den Nøjagtighed, hvormed Varmetoningen er bestemt, er forholdsvis ret stor. Vil man nu sammenligne de fundne Værdier med de af Dissociationsvarmen beregnede, findes ved Hjælp af Tab. A Ændringen i Dissociationsgraden ved Fortynding; ved Multiplikation af denne med Dissociationsvarmen skulde erholdes Tal svarende til de ved Forsøgene fundne. I den følgende Oversigt er tillige medtaget nogle Stoffer, hvis Fortyndingsvarme er bestemt af J. Thomsen<sup>1)</sup>. Endvidere er angivet Differensen mellem de beregnede og de fundne Værdier og i sidste Spalte den sandsynlige Maximalfejl ved Bestemmelsen af Fortyndingsvarmen. Denne er beregnet ved at multiplicere den største Afvigelse fra Middelværdien for  $r$  i de enkelte Forøg med  $\frac{1}{s}$ .

<sup>1)</sup> Thermochemische Untersuchungen, III, p. 34 ff.

Tab. B. Dissociations- og Fortyndingsvarme af nogle Syrer.

Substans.	Fortynding.	Dissocia- tionsændring.	Varmetoning beregnet.	Fortyndings- varme fundet.	Differens.	Største Fejl i Fortyndings- varmen.
<i>HF</i>	5-10	0,033	116 <sup>c</sup>	111 <sup>c</sup>	5 <sup>c</sup>	± 27 <sup>c</sup>
<i>H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub></i>	1-2	0,071	266 <sup>c</sup>	353 <sup>c</sup>	- 87 <sup>c</sup>	
	2-4	0,078	292 <sup>c</sup>	373 <sup>c</sup>	- 81 <sup>c</sup>	± 24 <sup>c</sup>
	4-8	0,099	371 <sup>c</sup>	340 <sup>c</sup>	31 <sup>c</sup>	± 20 <sup>c</sup>
<i>CCl<sub>2</sub>H.COOH</i>	2-4	0,098	286 <sup>c</sup>	262 <sup>c</sup>	24 <sup>c</sup>	± 14 <sup>c</sup>
	4-8	0,106	310 <sup>c</sup>	197 <sup>c</sup>	113 <sup>c</sup>	± 27 <sup>c</sup>
<i>H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></i>	2-4	0,047	100 <sup>c</sup>	72 <sup>c</sup>	28 <sup>c</sup>	± 6 <sup>c</sup>
	4-8	0,056	119 <sup>c</sup>	43 <sup>c</sup>	76 <sup>c</sup>	± 23 <sup>c</sup>
<i>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>(COOH)<sub>2</sub></i>	2,8-5	0,0054	- 6 <sup>c</sup>	- 59 <sup>c</sup>	53 <sup>c</sup>	± 8 <sup>c</sup>
<i>HNO<sub>3</sub></i>	1,5-3	0,013	19 <sup>c</sup>	29 <sup>c</sup>	- 10 <sup>c</sup>	
	3-6	0,013	19 <sup>c</sup>	45 <sup>c</sup>	- 26 <sup>c</sup>	
<i>HCl</i>	1,8-3,6	0,013	14 <sup>c</sup>	80 <sup>c</sup>	- 66 <sup>c</sup>	
<i>HBr</i>	1,8-3,6	0,015	24 <sup>c</sup>	35 <sup>c</sup>	- 11 <sup>c</sup>	

Tab. C. Dissociations- og Fortyndingsvarme af nogle Salte.

Substans.	Fortynding.	Dissocia- tionsændring.	Varmetoning beregnet.	Fortyndings- varme fundet.	Differens.	Største Fejl i Fortyndings- varmen.
<i>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.COONa</i>	1-2	0,106	- 58 <sup>c</sup>	183 <sup>c</sup>	- 241 <sup>c</sup>	± 2
	2-4	0,103	- 56 <sup>c</sup>	82 <sup>c</sup>	- 138 <sup>c</sup>	± 3
	4-8	0,065	- 36 <sup>c</sup>	66 <sup>c</sup>	- 102 <sup>c</sup>	± 14
<i><sup>1</sup>/<sub>2</sub> CuSO<sub>4</sub></i>	0,9-1,8	0,025	39 <sup>c</sup>	75 <sup>c</sup>	- 36 <sup>c</sup>	
<i>CH<sub>3</sub>.COONa</i>	0,9-1,8	0,029	11 <sup>c</sup>	52 <sup>c</sup>	- 41 <sup>c</sup>	
<i><sup>1</sup>/<sub>2</sub> MgCl<sub>2</sub></i>	0,9-1,8	0,024	16 <sup>c</sup>	103 <sup>c</sup>	- 87 <sup>c</sup>	
<i>NaCl</i>	1,8-3,6	0,021	10 <sup>c</sup>	- 50 <sup>c</sup>	60 <sup>c</sup>	
<i>NaOH</i>	1,8-3,6	0,011	14 <sup>c</sup>	- 60 <sup>c</sup>	74 <sup>c</sup>	

Det vilde være urimeligt at vente nogen fuldkommen Overensstemmelse mellem Dissociations- og Fortyndingsvarmen; dertil er den Nøjagtighed, hvormed begge kunne bestemmes, for ringe. For Syrernes Vedkommende viser dog Tab. B i de anførte Tilfælde en betydelig Tilnærmelse mellem begge Størrelser, der neppe kan skyldes en Tilfældighed. Vel overgaar Forskellen den sandsynlige Fejlgrændse for Fortyndingsvarmen; men Aarsagen dertil kan være enten 1) Unøjagtighed i Bestemmelsen af Dissociationsvarmen; 2) Unøjagtighed i Bestemmelsen af Dissociationsændringen<sup>1)</sup>; eller endelig for de mere koncentrerede Opløsninger; 3) at der ved Siden af Dissociationsvarmen gør sig gældende en Varmetoning, der hidrører fra samme Aarsag som den langt betydeligere Varmetoning, der i Reglen finder Sted ved Fortynding af meget stærkt koncentrerede Opløsninger. Medens denne har sin Grund i andre, hidtil uopklarede Aarsager, maa det efter det ovenstaaende anses for sandsynligt, at Varmetoningen ved Fortynding af vandige Opløsninger af Syrer, der forinden ikke ere stærkt koncentrerede, væsentlig stammer fra den ved Fortyndingen bevirkede Forøgelse af den elektrolytiske Dissociation.

For Saltenes Vedkommende er Materialet foreløbig for lidet omfattende til at der kan drages positive Slutninger. I det eneste Tilfælde, jeg har undersøgt — Natriumbutyrat — finder en tydelig Uoverensstemmelse Sted, idet Theorien fordrer en Varmeabsorbtion, medens Forsøgene omvendt have givet en Varmeutvikling. Dissociationsvarmen gælder for 35°, medens Fortyndingsvarmen er angivet for de Forsøg, der ere udførte ved ca. 21°,5; dog kan dette ikke være Aarsagen til Uoverensstemmelsen, da de Forsøg, der ere udførte ved lavere Temperatur, vise, at Fortyndingsvarmen snarere voxer end aftager med stigende Temperatur. Det vil nedenfor blive vist, at der saavel for det nævnte Salt som for andre Natriumsalte af de svage Syrer ogsaa paa et andet Omraade finder en betydelig Uoverensstemmelse Sted mellem Theori og Erfaring.

#### 4. Varmetoningen ved Indvirkning af Syrerne paa deres Natriumsalte.

Ved isohydriske Opløsninger forstaas efter Arrhenius<sup>2)</sup> saadanne, der ved Blanding ikke forandre Dissociationsgraden af de i Opløsningerne indeholdte Stoffer. Denne vil kunne ændres, naar Stofferne have en fælles Ion, idet Opløsningerne kun ville være isohydriske, naar Koncentrationen af den fælles Ion er ens i begge Opløsninger<sup>3)</sup>. Blandes derfor to ikke-isohydriske Opløsninger af Stoffer med en fælles Ion, ville de

<sup>1)</sup> Den største Afvigelse (for Dikloreddikesyre) vilde svare til en Fejl i Beregningen af Dissociationsgraden af c. 0,04 eller c. 10 pCt.

<sup>2)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, II, p. 284.

<sup>3)</sup> Arrhenius i Wiedemann's Annalen, Bd. 30, p. 51.

paavirke hinanden saaledes, at de blive isohydriske, og Forholdet vil blive det samme, som om man koncentrerer den Opløsning, der indeholder det svagere dissocierede Stof, og fortyndede den, der indeholder det stærkere dissocierede, indtil Koncentrationen af den fælles Ion blev ens i begge. Derved vil altsaa Dissociationsgraden af det svagt dissocierede Stof yderligere aftage, medens den omvendt vil tiltage for det stærkt dissocierede Stof. Blandes saaledes ækvimolekulære Opløsninger af svage Syrer og deres énbasiske Natriumsalte, vil Dissociationsgraden for Syren, der er svagere dissocieret, aftage, for Saltet voxe, et Forhold, der er bleven experimentelt godtgjort ved Forsøg over Indvirkning af Nevtralsalte paa deres Syrers Reaktionshastighed<sup>1)</sup>.

For de i forrige Afsnit omtalte svage Syrer lader Varmetoningen ved Blanding med deres énbasiske Natriumsalte sig beregne, naar man beregner den ved Blandingen stedfindende Ændring af Dissociationsgraden. Kaldes:

Det samlede Rumfang af Opløsningerne . . . . .	$V$
Dissociationsgraden af Syren efter Blandingen . . . . .	$x$
Konstanten $\frac{x^2}{V(1-x)}$ . . . . .	$K$
Dissociationsgraden af Saltet efter Blandingen . . . . .	$y$
Konstanten $\frac{y^2}{V(1-y)}$ . . . . .	$C$

gælder efter Arrhenius følgende Ligninger:

$$x(x+y) = K \cdot V(1-x)$$

$$y(x+y) = C \cdot V(1-y).$$

Opløsning af disse Ligninger med Hensyn til  $x$  og  $y$  fører til den almindelige Ligning af 3die Grad. Der er imidlertid saameget mindre Grund til at foretage denne, som  $C$  og — for de Koncentrationsgrader, her er Tale om — ogsaa  $K$  ingenlunde ere konstante, men variere med Fortyndingen, ofte meget betydeligt (se Tab. A). Man kan imidlertid beregne Værdierne af  $x$  og  $y$  med stor Tilnærmelse paa følgende Maade. Af Ligningerne følger (med Udelukkelse af de negative Rødder)

$$x = -\frac{y + KV}{2} + \sqrt{\left(\frac{y + KV}{2}\right)^2 + KV}$$

$$y = -\frac{x + CV}{2} + \sqrt{\left(\frac{x + CV}{2}\right)^2 + CV}.$$

For de svage Syrer, hvis Dissociationsgrad kun er ringe, er  $y$  betydeligt større end  $x$  og forandrer sig desuden kun i ringe Grad med Fortyndingen. Man kan altsaa tilnærmelsesvis

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, IV, p. 237.

antage for  $y$  den Værdi, der svarer til Fortyndingen  $V$  (d. v. s. hvis Saltopløsningen tog hele Vandmængden); sættes tillige  $K$  lig Værdien for en Fortyndingsgrad af Syren af  $1/2 V$ , kan man beregne en første Værdi for  $x$ ,  $x_1$ , der i Forbindelse med den Værdi af  $C$ , der svarer til Fortyndingen  $V$ , giver en ny Værdi af  $y$  ( $y_2$ ), der atter giver en ny Værdi af  $x$  ( $x_2$ ) o. s. fr., indtil dette ikke længere frembringer nogen Forandring i Værdierne af  $x$  og  $y$ ,

Hvad den experimentelle Prøvelse af de saaledes beregnede Værdier angaar, støder man her paa den samme Vanskelighed, som ovenfor ved Fortyndingsvarmen. Varmetoning bliver i de fleste Tilfælde saa ringe, at den unddrager sig den nøjagtige Bestemmelse. De stærke Syrer, Haloidbrintesyrene og Salpetersyre, ere omtrent dissocierede i samme Grad som deres Natriumsalte, saa at ved Blandingen kun en ubetydelig Dissociationsændring vil finde Sted. Varmetoning ved Indvirkning af disse Syrer paa deres Neutralsalte er som bekendt Nul eller meget ubetydelig, hvilket altsaa er i Overensstemmelse med Theorien. Noget lignende er i mindre Grad Tilfældet med de middelmaadigt dissocierede Syrer, Dikloreddikesyre og Fosforundersyring<sup>1)</sup>. For de meget svagt dissocierede: Eddikesyre, Propionsyre, Smørsyre, Ravsyre, Fluorbrinte og Fosforsyre er for de fire førstes Vedkommende Dissociationsgraden saa ringe, at man uden mærkelig Fejl kan antage, at den ved Tilsætning af Natriumsaltet fuldstændigt ophæves. Den Varmetoning, der vilde være forbundet dermed, er dog saa ubetydelig, at den neppe lader sig bestemme (eller beregne) med Nøjagtighed<sup>2)</sup>.

Tilbage er da kun Fluorbrinte og Fosforsyre. — Sættes for Fluorbrinte:

$$V = 7,2; y_1 = 0,798; K = 0,0014, \text{ faas}$$

$$x_1 = 0,012, \text{ der i Forbindelse med } C = 0,438 \text{ giver:}$$

$$y_2 = 0,796, \text{ der atter giver}$$

$$x_2 = 0,012.$$

Deraf beregnes for Indvirkningen af Fluorbrinte paa Fluornatrium:

	Dissociationsændring.	Varmetoning beregnet.
For $HF$ . . . . .	0,059	— 209°
— $NaF$ . . . . .	0,050	4°
		Sum: — 205°

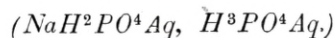
Thomsen<sup>3)</sup> fandt for de angivne Fortyndingsgrader — 288°, hvad vel maa betragtes som en tilstrækkelig god Overensstemmelse, særligt da Dissociationsvarmen er bestemt for en noget højere Temperatur (33°) end den, ved hvilken de thermokemiske Forsøg ere udførte.

<sup>1)</sup> Fos  $HBr$  og  $HNO_3$  fandt Thomsen (Therm. Untersuch. I) smaa Varmetoner i den af Theorien fordrede Retning, medens den af ham for  $H_3PO_2$  fundne Værdi har det modsatte Fortegn.

<sup>2)</sup> For Eddikesyre fandt Thomsen 78°, altsaa en ringe Varmeudvikling, som Theorien fordrer (for Dissociationsændringen af saavel Syren som Saltet).

<sup>3)</sup> Thermochem. Untersuch, I, p. 157.

For Fosforsyrens Vedkommende har jeg anstillet nøjagtigst mulige Forsøg over Indvirkning af Syren paa dens énbasiske Natriumsalt. I nedenstaaende Meddelelse af Forsøgene betyder  $V$  det Antal af Liter af de blandede Opløsninger, der indeholder 1 Gram-molekyle af hvert af Stofferne; de øvrige Betegnelser have den sædvanlige Betydning.



$V$	$s$	$T$	$a$	$b$	$t_c - t_a$	$t_c - t_b$	$r$	$R$
5	0,192	21,6	457,0	461,2	- 0,111	0,026	- 38 c,6	} - 214 c
					- 0,225	0,123	- 44 c,8	
					- 0,170	0,083	- 38 c,6	
					- 0,128	0,037	- 41 c,0	
					- 0,133	0,038	- 42 c,9	
10	0,096	21,7	468,5	470,6	- 0,047	0,010	- 17 c,2	
					- 0,029	0,000	- 13 c,6	
					- 0,011	- 0,018	- 13 c,8	
					0,024	- 0,050	- 12 c,3	
					0,052	- 0,074	- 11 c,2	

Til Beregning af Varmetoning ved Dissociationsændringen paa den ovenfor angivne Maade sættes (se Tab. A):

1)  $V = 5$ ;  $y_1 = 0,702$ ;  $K = 0,0144$ , hvilket giver:

$x_1 = 0,084$ , der i Forbindelse med  $C = 0,331$  giver:

$y_2 = 0,683$ , der atter giver:

$x_2 = 0,086$

$y_3 = 0,683$ .

Deraf beregnes:

	Dissociationsændring.	Varmetoning beregnet.
For $H_3PO_4$ . . . . .	- 0,087	- 183°
- $NaH_2PO_4$ . . . . .	0,082	32°
		Sum: - 151°.

2) Sættes  $V = 10$ ;  $y_1 = 0,741$ ;  $K = 0,0119$ , faas:

$x_1 = 0,121$ , der i Forbindelse med  $C = 0,212$  giver:

$y_2 = 0,717$

$x_2 = 0,124$

$y_2 = 0,716$

$x_3 = 0,125$ , hvoraf beregnes:

	Dissociationsændring.	Varmetoning beregnet.
For $H_3PO_4$ . . . . .	— 0,091	— 194 <sup>c</sup>
— $NaH_2PO_4$ . . . . .	0,014	+ 5 <sup>c</sup>
		Sum: — 189 <sup>c</sup> .

Tab. D. Varmetoning ved Indvirkning af Fluorbrinte og Fosforsyre paa deres Natriumsalte.

Substans.	V	Varmetoning beregnet.	Varmetoning funden.	Differens.	Fejlgrænse for funden Varmetoning.
$HF, NaF$	7,2	— 205 <sup>c</sup>	— 288 <sup>c</sup>	83 <sup>c</sup>	
$H_3PO_4, NaH_2PO_4$	5	— 151 <sup>c</sup>	— 214 <sup>c</sup>	63 <sup>c</sup>	± 19 <sup>c</sup>
—	10	— 189 <sup>c</sup>	— 143 <sup>c</sup>	— 46 <sup>c</sup>	± 36 <sup>c</sup>

Overensstemmelsen er heller ikke her fuldstændig, men maa dog kaldes ret tilfredsstillende, naar det erindres dels, at Dissociationsændringen ikke lader sig beregne ganske nøjagtigt, dels, at Dissociationsvarmen for Saltenes Vedkommende gælder for 35°. Der er derfor en ikke ringe Sandsynlighed for den Antagelse, at den Varmetoning, der finder Sted ved Indvirkning af enkelte svage Syrer paa deres neutralt (eller énbasiske sure) Salte væsentlig skyldes Ændringen af Syrens Dissociation og ikke en partiel Dannelse af sure Salte (der overhovedet neppe kunne existere i fortyndet vandig Opløsning).

Blandt de svage Syrer, hvis Dissociationsvarme Arrhenius har bestemt, mangler desværre en af de vigtigste, nemlig Svovlsyren. Svovlsyrens Neutralisationsvarme er (pr. Ækivalent) 15689<sup>c</sup><sup>1)</sup>. Subtraheres derfra Summen af Varmetoningen for Associationen af 1 Mol. Vand og Dissociationen af  $NaOH$  (efter Arrhenius) eller 13392<sup>c</sup>, faas c. 2300<sup>c</sup>, der altsaa skulde svare til Summen af Varmetoningerne ved Svovlsyrens fuldstændige Dissociation og ved Dannelsen af den ikke-dissocierede Del af Saltet. Gaar man ud fra, at den sidste Værdi (som for de fleste Salte) kun er ringe, maa altsaa Dissociationsvarmen for Svovlsyre have en ret betydelig (positiv) Værdi. Dermed stemmer det, at Indvirkningen af Svovlsyre paa Natriumsulfat, begge i fortyndet vandig Opløsning, er ledsaget af en betydelig Varmebinding<sup>2)</sup>. At denne neppe kan skyldes Dannelsen af sure Salte, er alle-

<sup>1)</sup> Thermosch. Unters. I, p. 164.

<sup>2)</sup> l. c., p. 165.

rede klart fremhævet af Thomsen, idet han bemærkede, at det samme Fænomen gentog sig ved alle undersøgte Baser, og derfor udtaler sig saaledes<sup>1)</sup>: «Sandsynligvis hidrører Varmeabsorbtionen snarere fra en fysisk Forandring af Opløsningerne end fra Dannelsen af sure Sulfater.» — I Virkeligheden er Ændringen af Dissociationsgraden ogsaa snarere en fysisk end en kemisk Forandring.

Fortyndingsvarmen af Svovlsyren er meget betydelig og er af Thomsen<sup>2)</sup> eftervist til en forholdsvis høj Grad af Fortynding. Han fandt bl. a. for 1 Mol. Svovlsyre:

Fortynding.	Varmetoning.
1,8— 3,6	207°
3,6— 7,2	248°
7,2—14,4	328°
14,4—28,8	216°

altsaa en Varmedvikling, svarende til den positive Dissociationsvarme<sup>3)</sup>. Ogsaa for denne Syres Vedkommende vilde man da sandsynligvis ikke finde nogen principiel Uoverensstemmelse mellem Theori og Erfaring.

### 5. Frysepunkt af de vandige Opløsninger af Syrerne og deres Natriumsalte.

Beregningen af Dissociationsgraden for Syrerne og Saltene sker som ovenfor (p. 12) meddelt ved Hjælp af Ledningsevnen for de Fortyndingsgrader, for hvilke Maaling af denne foreligger, for andre Fortyndingsgrader ved Inter- eller Extrapolation mellem de beregnede Værdier for Dissociationskonstanten. Da Beregningen er ført ned til saa koncentrerede Opløsninger som 0,5- eller endog 1,0-normale, i hvilke muligvis Lovene ikke længere have streng Gyldighed, har jeg søgt at kontrollere de fundne Tal ved at maale Dissociationsgraden ad anden Vej, nemlig ved Hjælp af Frysepunktsdepressionen. Vel kunde det ikke ventes ad denne Vej at erholde Værdier fuldstændigt overensstemmende med de af Ledningsevnen beregnede; dels er nemlig Frysepunktsmetoden mindre nøjagtig, dels bevirker de forskellige Temperaturer, ved hvilke Bestemmelserne ad de to Veje udføres, en mindre Forskel i Dissociationen. Dog kunde det maaske ventes, at Differenserne mellem Dissociationsgraderne ved forskellige Fortyndinger (o: Dissociationsændringen ved Fortyndingen), paa hvilke det ved de ovenfor foretagne Sammenligninger udelukkende kommer an, vilde vise sig at være de samme ved begge Bestemmelsesmaader.

<sup>1)</sup> Therm. Unters. I, p. 165.

<sup>2)</sup> Therm. Unters. III, p. 48.

<sup>3)</sup> Dermed stemmer det af Pickering (Journal of the Chemical Society, 1889, p. 323) fundne Forhold, at Svovlsyrens Neutralisationsvarme aftager med stigende Fortynding.



Overensstemmelsen mellem de ad de to forskellige Veje fundne Værdier for Dissociationsgraden er vist for en Række af Stoffer<sup>1)</sup> og udgør en af de vigtigste Støtter for Dissociationsteorien. Det vil derfor ogsaa af den Grund være af Interesse at undersøge dette Forhold nærmere for de i denne Sammenhæng betragtede Stoffer. I det følgende skal da omtales Resultaterne af de Forsøg, jeg har anstillet til Bestemmelse af Frysepunkterne for vandige Opløsninger af Syrerne og deres Natriumsalte ved forskellige Fortyndingsgrader; de svage Syrers Dissociationsgrader tiltage, som tidligere nævnt, stærkt med stigende Fortynding.

Til Frysepunktsbestemmelserne er benyttet Beckmann's Thermometer, men forøvrigt ikke det af ham konstruerede Apparat, hvis Beholder kun giver Plads til 15—20 Ccm. af Opløsningen. Den Beholder, jeg benyttede, indeholdt ved Forsøgene c. 110 Ccm. af Opløsningen, der omtrent fyldte den halvt. Derved undgaas lettere en større Overafkøling<sup>2)</sup>, der navnlig for de mere koncentrerede Opløsninger kan bevirke, at Depressionen findes lidt for høj. Beholderen bestaar af et cylindrisk Glas med halvkugleformet Bund og er foroven forsynet med en Krave. I den tredobbelt gennemborede Prop indsættes 1) et videre Glasrør, der tjener til Indføring af den ringe Ismængde, der iværksætter Frysningen; Røret naar lidt nedenfor Gennemboringen og kan lukkes med en Prop; 2) et snevrere Rør til Røreapparatet, der bestaar af en Ebonitplade af Diameter omtrent som Beholderens indvendige Gennemsnit og med Gennemskæring for Thermometeret; Pladen er paaskruet en fernisseret Messingstang; 3) Thermometeret. — Efter at Opløsningen er anbragt i Beholderen, afkøles denne direkte i en Kuldeblanding omtrent til det ved et foreløbigt Forsøg fundne Frysepunkt, uden at nogen Isudskillelse finder Sted. Efter Aftørring af Beholderen anbringes denne derpaa i et Bægerglas (der tjener som Luftkappe), hvilket atter ophænges i et almindeligt Batteriglas. I dette sker den sidste, langsomme Afkøling ved Hjælp af en i en Kuldeblanding afkølet Kogsaltopløsning. Naar Temperaturen af denne før Forsøget er 5°—7° under Opløsningens Frysepunkt, vil den i Reglen ved Frysepunktet være 3°—5° under dette. Der afkøles under stadig Omrøring indtil c. 0°,05 under det formodede Frysepunkt, hvorefter en ringe Mængde Is indføres ved Hjælp af en Platintraad. Thermometeret synker endnu nogle Hundrededele af en Grad og stiger derefter til Frysepunktet, saa at Afkølingen sjældent overskrider 0°,1. Efter Aflæsning af det konstante Maximum tages Beholderen ud af Bægerglasset, Isen optøs og Forsøget gentages. Frysepunktet varierer paa denne Maade i Reglen kun faa Tusindedele af en Grad i de enkelte Forsøg. Det rene Vands Frysepunkt bestemtes ved Forsøg før og efter hver Forsøgsrække.

Sættes den molekulære Depression,  $\alpha$ : den, der frembringes af 1 Grammolekyle

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie I, p. 631.

<sup>2)</sup> Den relative Ismængde, der udskilles, er naturligvis ved samme Overafkøling uafhængig af Vædske mængden.

(ikke-dissocieret) Stof, opløst i 1 Liter Vand, efter van't Hoff<sup>1)</sup> lig  $1^{\circ},890$ , bliver den beregnede Depression ( $d$ ) for en Opløsning, der indeholder 1 Grammolekyle opløst i  $M$  Ccm. Vand:

$$d = \frac{1890}{M}.$$

Er den fundne Depression  $d'$  og  $i$  Forholdet mellem den fundne og den beregnede Depression, endvidere  $x$  Dissociationsgraden, haves for binære Elektrolyter<sup>2)</sup>:

$$i = \frac{d'}{d} = 1 + x; \quad x = i - 1.$$

Den [følgende Tabel indeholder den fundne Depression for Syrerne i de forskellige Fortyndingsgrader, endvidere den deraf beregnede Værdi for Dissociationsgraden ( $i - 1$ ) og i sidste Spalte samme beregnet af Ledningsevnen ved  $18^{\circ}$ . For de to sidste Talrækker er endvidere beregnet Differenserne,  $x$ : Dissociationsændringerne ved Fortyndingen.  $V$  angiver det Antal Kilogr. af Opløsningen, der indeholder 1 Grammolekyle af det opløste Stof; er dettes Molekularvægt  $m$ , bliver følgende:  $M = 1000 V - m$ .

Tab. G. Frysepunktsdepression og Dissociationsgrad af nogle Syrer ved forskellige Fortyndinger.

Substans.	V	Frysepunktsdepression.	$i - 1$ Diff.	$x$ Diff.
$H_3PO_2$	1	2,625	0,297	0,312
—	2	1,341	0,372	0,385
—	4	0,698	0,453	0,461
—	8	0,366	0,536	0,546
			} 0,075	} 0,073
			} 0,081	} 0,076
			} 0,083	} 0,085
$CCl_2H.COOH$	2	1,337	0,324	0,318
—	4	0,706	0,446	0,416
—	8	0,375	0,562	0,528
			} 0,122	} 0,098
			} 0,116	} 0,112
$H_3PO_4$	2	1,154	0,161	0,161
—	4	0,583	0,204	0,208
—	8	0,304	0,271	0,270
			} 0,043	} 0,047
			} 0,067	} 0,062
$C_2H_4(COOH)_2$	5	0,424	0,095	0,017

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie I, p. 497.

<sup>2)</sup> Ibid., p. 631.

Overensstemmelsen mellem Tallene i de to sidste Spalter maa siges at være særdeles tilfredsstillende (naar Ravsyren undtages), saa at man maa antage, at de Værdier for Syrernes Dissociationsgrad, der i de tidligere Afsnit ere lagte til Grund for Beregningerne, ikke kunne være beheftede med væsentlige Fejl. Særligt vise de beregnede Tal for Dissociationsændringen ved Fortyndingen kun smaa Forskelle ved begge Methoder. For Ravsyrens Vedkommende viser der sig dog en forholdsvis betydelig Afvigelse; muligvis maa denne Syre allerede ved den benyttede Fortynding opfattes som ternær Elektrolyt; for noget større Koncentrationer (f. Ex. for  $V = 2,8$ ) lader Frysepunktet sig ikke bestemme, da der ved Afkøling udkrystalliserer Ravsyre.

Anderledes stiller Forholdet sig for Saltenes Vedkommende. I nedenstaaende Tabel indeholdes, foruden Frysepunktsdepressionen, Forholdet mellem den fundne og den beregnede Depression ( $i = \frac{d'}{d}$ ), samt i sidste Spalte den med 1 forhøjede Værdi for Dissociationsgraden, beregnet af Ledningsevnen ved  $18^\circ (x + 1)$ , der skulde stemme nogenlunde overens dermed.

Tab. H. Frysepunktsdepression, samt de af Depressionen og af Ledningsevnen beregnede Værdier af  $i$  for nogle Syrers Natriumsalte.

Substans.	$V$	Frysepunktsdepression.	$i = \frac{d'}{d}$	$x + 1$
$CCl_2H.COONa$	2	2,148	2,10	1,63
—	10	0,418	2,18	1,78
$H_2PO_2.Na$	2	1,956	1,92	1,65
—	10	0,386	2,02	1,80
$CH_3.COO.Na$	2	1,919	1,95	1,63
—	4	0,914	1,89	1,71
$C_3H_7.COO.Na$	2	2,000	2,00	1,59
—	4	0,948	1,95	1,68
—	8	0,470	1,96	1,76
$C_2H_4(COO)_2.HNa$	2	1,819	1,79	1,70
—	10	0,377	1,97	1,76
$H_2PO_4.Na$	2,5	1,124	1,42	1,59
—	5	0,570	1,50	1,69

Afvielserne mellem de af Frysepunktsdepressionen og de af Ledningsevnen beregnede Værdier for  $i$  overskride betydeligt Grænsen for Forsøgsfejlene og gaa — med Undtagelse af Værdierne for  $H_2PO_4Na$  — alle i samme Retning, idet de førstnævnte Værdier ere betydeligt større end de sidste.

Den af Arrhenius<sup>1)</sup> opstillede Tabel til Sammenligning mellem de nævnte Værdier — der indbefatter alle de der undersøgte Stoffer — indeholder flere Tilfælde, i hvilke en Afvigelse finder Sted. Dette findes navnlig for Saltenes Vedkommende, saaledes for de fleste Sulfater, Kadmiumjodid o. a. Disse Afvielser gaa imidlertid alle i modsat Retning af de ovenfor fremdragne, idet den af Frysepunktsdepressionen beregnede Værdi for  $i$  er mindre end den, der beregnes af Ledningsevnen. Arrhenius antager til Forklaring af Afvielserne Tilstedeværelsen af sammensatte Molekyler, hvilket bekræftes af den Iagttagelse, at Afvielserne formindskes betydeligt med tiltagende Fortynding<sup>2)</sup> (hvorved de sammensatte Molekyler spaltes i enkelte).

Det er ikke let ud fra de Forudsætninger, Theorien frembyder, at forklare de ovenfor meddelte Afvielser for Saltene af de svage Syrer. I enkelte Tilfælde overskrider den fundne Depression endog det dobbelte af den beregnede, hvilket for en binær Elektrolyt ikke kan forklares ved en Dissociation i 2 Ioner. Man kunde maaske formode, at der ved Siden af den elektrolytiske fandt en saakaldet hydrolytisk Dissociation Sted (som for Salte af svage Syrer og svage Baser, f. Ex. Ammoniumacetat) altsaa en Spaltning i fri Syre og fri Base. Dog er denne Antagelse temmelig usandsynlig; Syrerne neutralisere Natronhydrat fuldstændigt i vandig Opløsning, lade sig f. Ex. bestemme med fuldkommen Nøjagtighed ved Titring (undtagen Fosforsyre). Til Forklaring af enkelte andre, i lignende Retning gaaende Afvielser har Arrhenius<sup>3)</sup> tænkt sig en Art Tiltrækning mellem det opløste Stof og Opløsningsmidlet i Analogi med den Tiltrækning mellem Luftarternes Molekyler, man bl. a. har antaget som Forklaring paa Afvielser fra Boyle's og Avogadro's Love for Luftarterne. Dog maatte vel en saadan Antagelse for at være fyldestgørende som Forklaring først prøves nærmere ad experimental Vej.

## 6. Neutralisationsvarme af Syrerne i alkoholisk Opløsning.

Det er ovenfor (p. 8) omtalt, hvorledes Arrhenius har beregnet Syrernes Neutralisationsvarme ved Hjælp af Dissociationsvarmen for Syrerne, deres Natriumsalte samt Natronhydrat, i Forbindelse med Vandets Dissociationsvarme, der er beregnet som Diffe-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie I, p. 631.

<sup>2)</sup> Ibid. II, p. 491.

<sup>3)</sup> Ibid. II, p. 491.

rens. Den elektrolytiske Dissociation er udelukkende knyttet til vandige Opløsninger, og de for Dissociationsvarmen beregnede Værdier have naturligvis kun Gyldighed for saadanne. Det forekom mig derfor at være af Interesse at undersøge, hvorledes Forholdet stillede sig for et andet Opløsningsmiddel, saasom Alkohol. Forsøg over Saltannelsen i alkoholisk Opløsning foreligge allerede udførte af Deventer og Reicher<sup>1)</sup> for Eddikesyres, Benzoësyres samt de tre Haloïdbrintesyres Vedkommende. Disse Forf. benyttede en Opløsning af Kalium eller Natrium i absolut Alkohol og maalte Varmetoningen ved Indvirkning af den vandfri Syre eller af denne opløst i absolut Alkohol. Derved undgaas vel fuldstændigt den elektrolytiske Dissociation, men der indgaar samtidigt andre Led i Nevtralisationsprocessen — Spaltning af Alkoholat i Stedet for Salt, Dannelse af Alkohol i Stedet for Vand — saa at Processen ikke direkte lader sig sammenligne med Nevtralisationsprocessen i vandig Opløsning. Da netop Vanddannelsen efter Theorien skulde være det væsentligste Element ved Nevtralisationen, har jeg foretrukket at opløse Natronhydrat i absolut Alkohol og maale Varmetoningen ved Mætning med Syren, ligeledes opløst i absolut Alkohol. Derved dannes ganske vist 1 Mol. Vand, hvilket maaske bevirker, at Saltannelsen ikke bliver absolut fuldstændig. Men da Dissociationen i alle Tilfælde sikkert kun er ringe og Dissociationsvarmen af Saltet tilmed ikke betydelig, kan dette ikke antages at øve nogen mærkelig Indflydelse paa Resultatet.

Ved denne Methode maales altsaa Varmetoningen for en Proces, der bestaar af de samme fire Led som Nevtralisationen i vandig Opløsning, nemlig:

1. Dannelse af 1 Mol. Vand.
2. — - 1 Mol. Salt.
3. Spaltning af 1 Mol. Syre.
4. — - 1 Mol. Natronhydrat.

Hvis de Varmetoner, der ledsage disse Processer, havde samme Værdi i den alkoholiske som i den vandige Opløsning, vilde man for Nevtralisationsvarmen i Alkohol finde Værdier overensstemmende med dem, der kunne beregnes af Dissociationsvarmen for de Stoffer, der deltagte i Processen. For de svage Syrer vilde da Nevtralisationsvarmen blive større i alkoholisk end i vandig Opløsning, idet der vilde indgaa Dissociationsvarmen for hele Molekylet af Syren; f. Ex. for

Eddikesyre . . . . .	140,8 K
Smørsyre . . . . .	154,8 -
Dikloreddikesyre . . . . .	166,1 -
Fosforundersyring . . . . .	180,5 -

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, V, p. 176, VIII, p. 536.

Da Værdierne for Dissociationsvarmen kun gælde for den elektrolytiske Dissociation i vandig Opløsning, kan en saadan Overensstemmelse dog ikke ventes; Forsøgene ville tvertimod vise, i hvor høj en Grad de i kemisk Henseende ensartede Processer afvige fra hinanden i fysisk Henseende i de to Opløsningsmidler.

Neutralisationsforsøgene ere anstillede med saadanne Syrer, hvis Natriumsalte forblive opløste i Alkoholen, hvilket ikke er Tilfældet med Fosforsyre og Ravsyre, men derimod med Eddikesyre, Propionsyre, Smørsyre, Dikloreddikesyre, Fosforundersyring, Brombrinte og Jodbrinte. Til Forsøgene er benyttet absolut Alkohol, tilberedt af 95 pCt.'s Alkohol, der henstod i et Døgn med brændt Kalk, derefter blev opvarmet til Kogning i c. 2 Timer med Kalken under tilbagegaaende Afsvaling, endelig destilleret i et Apparat, hvis Forlag kommunikerede med Luften gennem et Klorkalciumrør. For Alkoholen er antaget Varmefylden 0,6. Forsøgene ere udførte med Blandingskalorimetret med de sædvanlige Forsigtighedsregler. Luftens Temperatur er holdt lidt højere (c. 1°) end Vædskernes før Blandingen, da Alkohol lettere afkøles gennem Fordampning end Vand. Temperaturen af Vædskerne før Forsøgene forblev i flere Minutter næsten konstant. Samme Thermometer (Beckmann's) er benyttet til Maaling af begge Vædskers Temperatur (se p. 15). Opløsningen af Natronhydrat i Alkohol opbevaredes i en Flaske med dobbelt gennemboret Prop, forsynet med Hævertrør og et Rør, fyldt med Klorkalcium og Natronkalk. Den holdt sig fuldstændigt klar og forandrede i Løbet af c. 8 Dage ikke sin Titerstilling i nogen mærkelig Grad. Styrken bestemtes ved Titring med c.  $\frac{1}{10}$  normal Saltsyre i stærkt fortyndet Opløsning med Fenolftaleïn som Indikator. I ren alkoholisk Opløsning af Syrer eller Baser lader Titringen sig overhovedet ikke foretage, idet et Overskud af Natron her aldeles ikke virker paa de almindelige Indikatorer (Lakmos, Fenolftaleïn) før ved stærk Fortynding. Det samme er Tilfældet med Syrerne. Iseddike f. Ex. i absolut Alkohol forandrer aldeles ikke Udseendet af Lakmos før ved Tilsætning af Vand — Forhold, der bekræfte den af Dissociationsteorien dragne Slutning, at Stoffernes Reaktionsevne er knyttet til Existensen af frie Ioner.

Ved Forsøgene tilsattes et lille Overskud af Syren, der befandt sig i den øverste Beholder. Af Fosforundersyringen benyttedes dog et større Overskud, og Syren befandt sig her i den nederste Beholder. Ved Blanding af ækvivalente Mængder Syre og Natronhydrat faas nemlig et ringe Bundfald af i Alkohol uopløseligt Fosfat, hidrørende fra et uundgaeligt Indhold af Fosforsyre i den vandfri Fosforundersyring. Overskuddet af Syre faar neppe nogen Indflydelse paa Resultatet. — Reaktionen af de blandede Vædsker prøvedes efter Forsøget ved Fortynding med Vand. — I det følgende betegner  $a$  og  $b$  Vægtmængden af Alkohol i resp. øverste og nederste Beholder. Beregningen af Forsøgene sker efter Formlen:  $r = 0,6a(t_c - t_a) + (0,6b + 9,7)(t_c - t_b)$ .

(A<sub>Alk.</sub>, NaOH<sub>Alk.</sub>)

A	s	T	a	b	tc - ta	tc - tb	r	R
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	$\frac{3618}{82098}$	19,6	360	360	0,691	0,848	340 <sup>c,6</sup>	76,6 K.
					0,676	0,840	355 <sup>c,6</sup>	
					0,699	0,824	337 <sup>c,8</sup>	
C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	$\frac{3618}{82098}$	19,2	360	360	0,141	1,275	318 <sup>c,2</sup>	72,2 K.
					0,323	1,114	321 <sup>c,2</sup>	
					0,367	1,046	315 <sup>c,4</sup>	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$\frac{3618}{82098}$	19,2	360	360	0,893	1,081	436 <sup>c,9</sup>	98,9 K.
					0,958	1,033	440 <sup>c,1</sup>	
					0,908	1,037	430 <sup>c,2</sup>	
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	$\frac{2412}{82093}$	19,3	240	480	0,503	1,176	422 <sup>c,5</sup>	144,2 K.
					0,617	1,126	424 <sup>c,1</sup>	
					0,632	1,120	424 <sup>c,4</sup>	

Af Reichers og Deventers Forsøg lader Neutralisationsvarmen sig beregne for andre Syrer end de ovenfor nævnte. Disse Forf. fandt nemlig:

$$(NaC^2H^5O_{Alk.}, C^2H^4O^2_{Alk.}) = 73,0 K.$$

$$(NaC^2H^5O_{Alk.}, HBr_{Alk.}) = 124,0 K.$$

$$(NaC^2H^5O_{Alk.}, HJ_{Alk.}) = 112,0 K.$$

Den af dem for Eddikesyre fundne Værdi er da kun 3,6 K. mindre end den ovenfor fundne Neutralisationsvarme. Med denne Forskel beregnes Neutralisationsvarmen for Brombrinte i Alkohol til 127,6 K., for Jodbrinte 115,6 K.

Jeg sammenstiller de fundne Værdier med dem, der gælde for den vandige Opløsning<sup>1)</sup>. Syrerne ere ordnede efter aftagende «Styrke», saaledes som denne er funden overensstemmende ved Reaktionsevnen og Ledningsevnen.

Tab. E. Neutralisationsvarme af nogle Syrer i vandig og alkoholisk Opløsning.

	Nevtr.-Varme i Vand.	Nevtr.-Varme i Alkohol.	Differens.
HBr	137,5 K.	127,6 K.	9,9 K.
HJ	136,8 —	115,6 —	21,2 —
H <sub>3</sub> PO <sub>2</sub>	151,6 —	144,2 —	7,4 —
CCl <sub>2</sub> H.COOH	148,3 —	98,9 —	49,4 —
CH <sub>3</sub> .COOH	134,0 —	76,6 —	57,4 —
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> .COOH	137,5 —	72,2 —	65,3 —

<sup>1)</sup> Thermoch. Untersuch. I. passim.

Det ses, at Neutralisationsvarmen i alkoholisk Opløsning er meget forskellig for de forskellige Syrer; den største Forskel er 72,0 *K.*, medens den for den vandige Opløsning kun er 17,6 *K.* Endvidere er for de enkelte Syrer Neutralisationsvarmen i alkoholisk Opløsning betydeligt mindre end i vandig Opløsning, idet Forskellen er størst for de svage Syrer, mindre for de stærkere Syrer. Endnu større er Forskellen mellem de i alk. Opløsning fundne og de af Dissociationsvarmen (p. 29) beregnede Værdier. Disse have kun Gyldighed for den vandige Opløsning, og de i kemisk Henseende ens Processer ere i de to Opløsningsmidler ledsagede af højst forskellige Varmetoner.

Af Neutralisationsvarmen i vandig Opløsning lader den samme i alkoholisk Opløsning sig beregne, naar Forskellen mellem de i Processen deltagende Stoffers Opløsningsvarme i Vand og i Alkohol er bekendt. Er *A* Syren, *B* Basen, *AB* Saltet, er nemlig:

$$(A_{\text{Alk.}}, B_{\text{Alk.}}) = (Aq, Baq) - [(AB, Aq) - (AB, \text{Alk.})] \\ + [(A, Aq) - A, \text{Alk.}] + [(B, Aq) - (B, \text{Alk.})],$$

hvorved dog ikke er taget i Betragtning Virkningen af det ved Neutralisationen dannede Vand dels ved at blandes med Alkohol, dels ved Indflydelse paa Saltets Opløsningsvarme. Men naar Neutralisationen, som i de ovenfor omtalte Forsøg, foretages med fortyndede alkoholiske Opløsninger, er denne Virkning sikkert forsvindende lille.

Da det ikke vilde være uden Interesse at undersøge, paa hvilken Maade de tre paa højre Side af ovenstaaende Ligning staaende Differenser bevirke den betydelige Forskel i Neutralisationsvarmen i de to Opløsningsmidler, har jeg bestemt Opløsningsvarmen for Syrerne dels i absolut Alkohol, dels i Vand (forsaavidt denne ikke var forud bekendt) samt endvidere Opløsningsvarmen for Natronhydrat og for Natriumacetat i Alkohol. Derved vindes en Kontrol for Rigtigheden af den for Eddikesyre i alkoholisk Opløsning fundne Neutralisationsvarme, og endvidere lader derigennem Forskellen mellem Saltenes Opløsningsvarme i Vand og i Alkohol sig beregne.

## 7. Opløsningsvarme af Syrerne i Alkohol.

Til Bestemmelse af Opløsningsvarmen er benyttet et tyndvægget Reagensglas, forsynet med en gennemboret Prop, hvorigennem gaar en Glasstang, forneden forsynet med et bredere Hoved. I Glasset afvejes Substansen og begge Dele anbringes derpaa i Vædsken i Kalorimeterbeholderen for at antage dennes Temperatur. Efter Aflæsning af Temperaturen blev ved Hjælp af Glasstangen Bunden stødt ud, og Opløsningen af Substansen foregik da under Omrøring i Løbet af et Par Minutter. I Forsøgene opløstes 1 Mol. af Syre i c. 150 Mol. Alkohol. Varmetoningen er beregnet af Ligningen:



$$R = \frac{M}{m} (t_b - t_a)(0,6a + 9,7),$$

hvor  $M$  er Syrens Molekularvægt,  $m$  Vægten af den opløste Syremængde,  $a$  Alkoholmængden i Gram. Der fandtes:

( $A$ , Alk.)

$A$	$m$	$a$	$T$	$t_b - t_a$	$R$	Middel.
$H_3PO_2$ (smeltet)	7,860	750	19,2	- 0,211	- 834 <sup>c</sup>	- 825 <sup>c</sup>
	6,990			- 0,188	- 816 <sup>c</sup>	
$CCl_2H.COOH$	12,556	700	19,2	0,810	3577 <sup>c</sup>	3561 <sup>c</sup>
	12,229			0,782	3545 <sup>c</sup>	
$CH_3.COOH$ (smeltet)	8,304	700	19,2	0,005	23 <sup>c</sup>	18 <sup>c</sup>
	8,535			0,003	13 <sup>c</sup>	
$C_3H_7.COOH$	5,907	720	19,6	- 0,005	- 22 <sup>c</sup>	- 18 <sup>c</sup>
	5,162	700		- 0,003	- 15 <sup>c</sup>	

Medens altsaa Varmetoningen for de to første Syrer er ret betydelig, er den for Eddikesyre og Smørsyre saa ringe, at den forsvinder i Forsøgsfejlene. Strax efter Forsøgene foretoges en Titring af Opløsningerne (med Natronlud) for at undersøge, hvorvidt der havde fundet nogen mærkelig Ætherdannelse Sted. Den viste sig imidlertid at være umærkelig (eller forsvindende lille), medens den som bekendt ved Opvarmning eller længere Tids Henstand bliver meget betydelig.

Til Sammenligning blev tillige bestemt Opløsningsvarmen i Vand for dem af Syrerne — Smørsyre og Dikloreddikesyre — for hvilke denne Størrelse ikke tidligere var bestemt. Der fandtes:

( $A$ , Aq)

$A$	$m$	$a$	$T$	$t_b - t_a$	$R$	Middel.
$C^3H^7.COOH$	8,371	960	18,5	0,056	536 <sup>c</sup>	543 <sup>c</sup>
	8,741			0,060	550 <sup>c</sup>	
$CCl_2H.COOH$	12,750	900	18,5	0,267	2457 <sup>c</sup>	2498 <sup>c</sup>
	12,334			0,267	2540 <sup>c</sup>	

Endelig bestemtes Opløsningsvarmen i Alkohol af Natriumacetat og Natronhydrat. Acetatet blev afvandet, smeltet, pulveriseret og fint sigtet, hvorefter det opløste sig fuldstændigt i Alkoholen i Løbet af 2—3 Minutter (c. 3 Gram i 700 Gram Alkohol). Ved Forsøgene viste det sig, at Opløsningen ikke er ledsaget af nogen Varmetoning. I et Forsøg blev Thermometret staaende nøjagtigt paa samme Sted, i et andet sank det  $0^{\circ},002-0^{\circ},003$ ; Varmetoningen for denne Proces maa derfor sættes lig Nul.

Opløsningsvarmen af Natronhydrat i Alkohol er det vanskeligt at bestemme med Nøjagtighed, da Stoffet ikke lader sig fint pulverisere uden at tiltrække Fugtighed fra Luften, og Opløsninger af den groft knuste Substans kræver længere Tid for at blive fuldstændig. Bestemmelsen udførtes ved at anbringe i Kalorimeterbeholderen den ene Gren af et galgeformigt bøjet Glasrør, hvis anden Gren gik lufttæt gennem en Prop, anbragt i en Glaskolbe, hvorfra et ligeledes lufttæt anbragt Rør med Hane stod i Forbindelse med en Aspirator. Naar Temperaturstigningen efter 4—6 Minutters Forløb havde naaet en passende Størrelse (d. v. s. saa at Temperaturen endnu var  $0,6-1,0$  Grad under Luftens Temperatur, der da ikke udøver nogen synderlig Indflydelse), blev Røreapparatet standset og samtidigt med den sidste Aflæsning af Temperaturen ved Aabning af Hanen en Del af Opløsningen (150—200 Gr.) suget over i Glaskolben, hvortil kun medgaar nogle faa Sekunder. Mængden af opløst Natron blev heri bestemt ved Fortynding med Vand og Titrering med c.  $\frac{1}{10}$  normal Saltsyre. Der fandtes ved Forsøgene:

(*NaOH*, Alk.)

<i>a</i>	$\frac{1}{s}$	<i>T</i>	$t_b-t_a$	<i>R</i>	Middel.
700	46,56	19,7	0,643	128,6 <i>K</i>	127,2 <i>K</i> .
	80,68		0,352	122,1 —	
	61,34		0,497	130,9 —	

Indsættes i den ovenfor (p. 32) nævnte Ligning de til Eddikesyre, Natronhydrat og Natriumacetat svarende Værdier, saaledes som disse ere fundne ved de ovenfor nævnte Forsøg eller tidligere bekendte<sup>1)</sup>, faas (med de forhen brugte Betegnelser):

$$\begin{aligned}
 (B, \text{Alk.}) &= [(Aaq, Baq) - (A \text{Alk.}, B \text{Alk.})] + [(A, Aq) - (A, \text{Alk.})] + (B, Aq) \\
 &\quad \quad \quad 134,0 \text{ K} \quad \quad \quad 76,6 \text{ K} \quad \quad \quad 3,8 \text{ K} \quad \quad \quad 0,2 \text{ K} \quad \quad \quad 99,4 \text{ K} \\
 &\quad - [(AB, Aq) - (AB, \text{Alk.})] \\
 &\quad \quad \quad 38,7 \text{ K} \quad \quad \quad 0,0 \text{ K} \\
 &= 121,7 \text{ K.}
 \end{aligned}$$

<sup>1)</sup> Thermochem. Untersuch. I og III passim.

Forskellen mellem den beregnede og den direkte fundne Værdi maa vistnok navnlig tilskrives den mangelfulde Nøjagtighed ved den direkte Bestemmelse. Da den beregnede Værdi sandsynligvis er den nøjagtigste, er den i det følgende lagt til Grund for Beregningerne.

For Varmetoning ved Absorbtion af Brombrinte i Alkohol fandt Berthelot<sup>1)</sup> 195 *K* og for Jodbrinte omtrent det samme Tal. For Absorbtionsvarmen i Vand fandt Thomsen<sup>2)</sup> for Brombrinte 199,4 *K* (medens Berthelot angiver 174,6 *K*), for Jodbrinte 192,1 *K*.

Ved Hjælp af de fundne Tal i Forbindelse med tidligere bestemte kunne da Differenserne mellem Opløsningsvarmen i Vand og Alkohol for Syrerne, Basen og Saltene beregnes. I den nedenfor anførte Tabel indeholder den sidste Spalte Forskellen mellem Neutralisationsvarmen i Vand og i Alkohol, der er lig Summen af de i de 3 foregaaende Spalter indeholdte Tal.

Tab. F. Forskellen i Opløsningsvarme i Vand og Alkohol af nogle Syrer, deres Natriumsalte og Natronhydrat.

<i>A</i>	$(AB, Aq) - (AB, Alk.)$	$-[(A, Aq) - (A, Alk.)]$	$-[(B, Aq) - (B, Alk.)]$	$(A_{Aq}, B_{Aq}) - (A_{Alk.}, B_{Alk.})$
<i>HBr</i>	— 8,0 <i>K</i>	— 4,4 <i>K</i>	22,3 <i>K</i>	9,9 <i>K</i>
<i>HJ</i>	— 8,0 —	6,9 —	—	21,2 —
<i>H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub></i>	14,8 —	— 29,7 —	—	7,4 —
<i>CCl<sub>2</sub>H.COOH</i>	17,0 —	10,1 —	—	49,4 —
<i>CH<sub>3</sub>.COOH</i>	38,7 —	— 3,6 —	—	57,4 —
<i>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>.COOH</i>	48,2 —	— 5,2 —	—	65,3 —

Man ser, at for disse Syrers Vedkommende bidrager Forskellen mellem Opløsningsvarmen i Vand og Alkohol af Natronhydrat væsentligt til den fundne Differens i Neutralisationsvarmen. For de 3 første (stærkere) Syrers Vedkommende bidrage de to andre Addender til at formindske denne Differens, medens den for de 3 sidste (svagere) Syrer forøges betydeligt, særligt paa Grund af den store Forskel i Opløsningsvarmen af Saltene.

Den Varmetoning, der ledsager Dissociationen ved Opløsning af Stofferne i Vand, udgør saavel for Syrerne og Basen som for Saltene enten kun en ringe Del af Forskellen i Opløsningsvarmen eller har endog modsat Fortegn; kun for Fosforundersyrlingens Ved-

<sup>1)</sup> Annales de chimie et de physique, 5<sup>ième</sup> Série, Tome 9, p. 347.

<sup>2)</sup> Thermochem. Untersuch. II, p. 27 og p. 34.

kommende udgør den omtrent Halvdelen af den fundne Differens. Den Tilstandsforandring, Stofferne vilde lide ved at overføres fra det ene til det andet af de to Opløsningsmidler, er da i sin Helhed langt betydeligere og af anden Art end den Del deraf, der knytter sig til den elektrolytiske Dissociation i vandig Opløsning.

Til de her omtalte Undersøgelser angaaende Forholdene ved Saltdannelsen i alkoholisk Opløsning kunde slutte sig andre, som jeg dog endnu ikke har haft Lejlighed til at udføre, saaledes Undersøgelser vedrørende Syrernes Affinitetsforhold. Ifølge Dissociationstheorien beror Syrernes Reaktionsevne i vandig Opløsning paa Graden af deres elektrolytiske Dissociation. For Aviditeten eller Delingsforholdet af en Base mellem 2 Syrer har Arrhenius<sup>1)</sup> saaledes vist, at to Syrers Aviditet ved en given Fortynding forholde sig tilnærmelsesvis som Dissociationsgraderne ved samme Fortynding. En Bestemmelse af Reaktionsevnen eller af Aviditeten under Forhold, hvor Dissociationen var undgaaet, f. Ex. i alkoholisk Opløsning, vilde derfor have Betydning ved for første Gang at vise Syrernes relative Affinitet uafhængig af denne. De udførte Bestemmelser af Neutralisationsvarmen i Alkohol, der vise betydelig Forskel i Værdierne for de forskellige Syrer, kunde da benyttes ved Maaling af Aviditeten ad den thermokemiske Vej, der her synes at egne sig særligt dertil.

Undersøgelser af denne Art haaber jeg at kunne faa Lejlighed til at udføre i et senere Arbejde.

Hovedresultaterne af de i det foregaaende omtalte Undersøgelser ere i Korthed følgende:

1) Den Varmetoning, der iagttages ved yderligere Fortynding af fortyndede Opløsninger af svage Syrer, maa antages væsentligst at hidrøre fra den ved Fortyndingen bevirkede Forøgelse af den elektrolytiske Dissociation.

2) Ligeledes maa den Varmetoning, der finder Sted ved Indvirkning af de svage Syrer paa deres (sure eller normale) Natriumsalte, begge i fortyndet vandig Opløsning, antages at hidrøre fra den Formindskelse af Dissociationsgraden, der for disse Syrers Vedkommende finder Sted ved Indvirkning af deres Natriumsalte.

<sup>1)</sup> Öfvers. af Kongl. Vet.-Akad. Förhandl. Nr. 10, p. 619, Stockholm 1889.

I begge disse Tilfælde finder ingen væsentlig Uoverensstemmelse Sted mellem de ved Forsøgene fundne Tal og de, der ere beregnede theoretisk ved Hjælp af Ledningsevnen. Dog kunne de førstnævnte paa Grund af deres ringe Størrelse — saalidt som Sammenligningen mellem Værdierne for Neutralisationsvarmen — afgive nogen sikker Maalestok for Bedømmelsen af Nøjagtigheden af de beregnede Værdier. Dette gælder i endnu højere Grad for Saltenes Vedkommende. Gyldigheden af de for disse beregnede Værdier savner hidtil ethvert experimentelt Bevis.

3) Den af Ledningsevnen beregnede Værdi for Dissociationsgraden stemmer for de undersøgte svage Syrers Vedkommende i de forskellige Fortyndingsgrader godt overens med den, der kan beregnes af Frysepunktsdepressionen. — For Natriumsaltene Vedkommende finder derimod i de fleste Tilfælde betydelige Afvigelser Sted.

4) Neutralisationsvarmen for de svage Syrer i alkoholisk Opløsning er meget forskellig for de undersøgte Syrer indbyrdes og afviger betydeligt fra de Værdier, der gælde for den vandige Opløsning. — Den Dissociation, der efter Theorien finder Sted i vandig Opløsning, udgør kun en ringe Del af den Tilstandsforandring, der vilde finde Sted, naar Stofferne overførtes fra det ene af de nævnte Opløsningsmidler til det andet.

Omend adskillige af disse Resultater maa siges at tjene til Bekræftelse paa Theorien om den elektrolytiske Dissociation, kunne dog flere af de fundne Kendsgerninger neppe forklares ud fra denne. For Syrernes Vedkommende synes her, som paa andre Omraader, at være god Overensstemmelse mellem Theori og Erfaring, medens Saltene vise et andet Forhold. Afvigelser for Saltene Vedkommende træffes ikke blot som her i Forholdet mellem Frysepunktsdepression og Ledningsevne; ogsaa Ostwalds Fortyndingslov gælder kun for Syrerne — i fuld Styrke kun for svage, énbasiske, organiske Syrer i meget fortyndede Opløsninger — medens Saltene afvige betydeligt. — Proportionaliteten mellem Reaktionssevne og Ledningsevne, der er en af Hovedstøtterne for Theorien, lader sig ifølge Sagens Natur kun paavise for Syrer og Baser. Dissociationsændringen ved Indvirkning af svage Syrer paa deres Salte er for de sidstes Vedkommende saa ringe, at den neppe ved noget Middel (Ledningsevne, Reaktionshastighed, Varmetoning) lader sig — saaledes som Syrernes — tilnærmelsesvis bestemme.

Theorien maa vel foreløbigt betragtes som uundværlig. Dens empiriske Grundlag er imidlertid kun for Syrernes Vedkommende udarbejdet i betydelig Udstrækning, medens Saltene i mange Tilfælde enten unddrage sig Erfaringens Prøve eller ved

denne give tilkende, at andre, hidtil uopklarede Forhold af væsentlig Betydning maa tages med i Betragtning.

Det er mig ved Slutningen af denne Afhandling en behagelig Pligt at rette en Tak til Bestyreren af Universitetets kemiske Laboratorium, Hr. Professor, Dr. med. & phil. J. Thomsen, der med sædvanlig Velvilje har stillet Stoffer og Apparater til min Raadighed.

---