

Iagttagelser, som tyde paa, at Affinitetens Størrelse i forskellige chemiske Processer maa opfattes som Multipla af fælles Constanter.

Af **Julius Thomsen.**

Mine Undersøgelser over Affiniteten mellem Qvælstof og Ilt have gjentagne Gange henledet min Opmærksomhed paa et Forhold, som jeg allerede for mange Aar siden har iagttaget (Pogg. Ann. 92), nemlig at Varmeudviklingen ved de chemiske Processer i mange Tilfælde fremtræder som simple Multipla af fælles Constanter. Skjøndt jeg i Løbet af mine Undersøgelser ofte har iagttaget dette Forhold, er det dog altid forekommet mig for voveligt at udtale en saadan Lov, saalænge den ikke kunde støttes med utvetydige Beviser; thi en Affinitetslov efter Multipla af fælles Constanter vil, naar den viser sig begrundet, kunne faae stor Betydning for Udviklingen af Affinitetslæren eller den dynamiske Chemi, medens Feiltagelser i denne Henseende let kunde give Undersøgelserne en uheldig Retning.

Saafernt jeg til Beviisførelsen for en saadan Lov havde kunnet benytte de ældre thermochemiske Undersøgelser, vilde der allerede være et temmelig stort Materiale til min Raadighed. Men desværre kan jeg paa Grund af de mange Urigtigheder, som jeg fra Tid til anden har paaviist i de ældre thermochemiske Bestemmelser, kun tillægge disse en ringe Grad af Paa-lidelighed, saa at jeg næsten udelukkende er henvist til mine egne Undersøgelser; enkelte ældre Talstørrelser, der af forskellige Experimentatorer ere fundne tilnærmelsesviis overens-

stemmende, vil jeg dog kunne benytte. Paa Grundlag af dette Materiale skal jeg nu ved flere Exempler af forskjellig Art godtgjøre, at Varmeudviklingen viser sig som Multipla af fælles Constanter.

1. Svovliltternes Dannelse af deres Bestanddele.

Allerede for flere Aar siden har jeg bestemt Varmeudviklingen ved Indvirkning af Chlor paa Svovlsyringvand; den beløber sig til 73906° for hvert Molecul Chlor. Endvidere har jeg fundet, at den ved Svovlsyringens Absorption i Vand udviklede Varme for hvert Molecul Svovlsyring udgjør 7698°. Føjes nu hertil de for kort Tid siden (Berl. Ber. 4, 941) meddelte Resultater af mine Undersøgelser over Brintens Affinitet til Chlor og Ilt, have vi (for $O = 16$)

$$(SO^2 Ag, Cl^2) = 73906^\circ$$

$$(SO^2, Ag) = 7698$$

$$(H, Cl, Ag) = 39315$$

$$(H^2, O) = 68376$$

Af disse Størrelser kan man nu beregne den Varmeudvikling, som fremtræder, naar Svovlsyre, opløst i Vand, dannes af Svovlsyring, Ilt og Vand. Man har nemlig

$$(SO^2, Ag) + (SO^2 Ag, Cl^2) = (SO^2, Cl^2, Ag)$$

og endvidere

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

Ifølge de ovenfor anførte Tal har man da

$$7698^\circ + 73906^\circ = (SO^2, O, Ag) + 78630^\circ - 68376^\circ$$

og altsaa

$$(SO^2, O, Ag) = 71350^\circ$$

d. e. naar Svovlsyringluft, Ilt og en stor Vandmængde indvirke paa hinanden og danne en særdeles fortyndet Opløsning af Svovlsyre, bliver den Varmeudvikling, der ledsager Processen, 71350° for hvert Molecul Svovlsyring.

I Ber. Berl. chem. Ges. 2, 496 har jeg bestemt Varmeudviklingen ved Opløsningen af Svovlsyremonohydrat i

Vand; Forsøgene fortsattes indtil 1600 Moleculer Vand mod 1 Molecul Svovlsyre, og Varmeudviklingen var da

$$(SO^4 H^2, Ag) = 17848^c$$

Denne Talstørrelse er netop Fjerdedelen af den ovenfor nævnte, thi man har

$$(SO^2, O, Ag) = 71350^c = 4 \cdot 17837^c.$$

For at kunne føre Svovlsyrens Dannelse tilbage til dens Elementer, maatte man kjende Varmeudviklingen ved Svovlsyrlingens Dannelse af Svovl og Ilt. Denne Størrelse har jeg endnu ikke bestemt, da den hører til en Række Forsøg, som senere skulle anstilles; men den er idetmindste tilnærmelsesviis bekjendt fra ældre Forsøg. Andrews har fundet, at 1 Gram Svovl ved sin Forbrænding udvikler 2307^c; senere have Favre & Silbermann fundet 2221^c, et Tal, der som bekjendt ikke er bestemt ved Qviksølvealorimetret. Multiplicerer man nu disse Tal med Svovlets Atomtal 32, haves

$$(S, O^2) = \begin{array}{l} 73824^c \text{ Andrews} \\ 71072 \text{ Favre \& Silbermann.} \end{array}$$

At disse Talstørrelser og især den sidstnævnte staaer i nøie Forbindelse med de ovenfor anførte, vil let sees. For Svovlets vigtigste Iltter finder man saaledes følgende Tal

$$\begin{array}{ll} (S, O^2) & = 71072^c = 4 \cdot 17768^c \text{ Favre \& Silbermann.} \\ (SO^2, O, Ag) & = 71350 = 4 \cdot 17837 \text{ Thomsen.} \\ (SO^4 H^2, Ag) & = 17848 = 1 \cdot 17848 \text{ Thomsen.} \\ (SO^2, O, H^2 O) & = 53502 = 3 \cdot 17834 \text{ Thomsen.} \\ (S, O^3, H^2 O) & = 124674 = 7 \cdot 17796 \\ (S, O^3, Ag) & = 142422 = 8 \cdot 17803 \end{array}$$

Efter hvad der saaledes er udviklet, kan det vel ikke betvivles, at Størrelserne af de i de her nævnte Processer tilfredsstillede Affiniteter maae betragtes som Multipla af en fælles Constant, og at denne Constant omtrent er 17810^c.

2. Qvælstofilternes Dannelse.

Salpetersyrling, Salpeterundersyre og Salpetersyre fremstilledes af Qvælstofveiltte paa følgende Maade. Tørt Qvælstofveiltte og ligeledes tør Ilt ledes i passende Mængdeforhold sammen i en i Calorimetret anbragt Beholder af Platin, hvor Luftarterne forenede sig, medens den ved Foreningen udviklede Varme optoges af det Platinbeholderen omgivende Vand og derved maalt. Fra det første Calorimeter ledes de blandede og forenede Luftarter til et andet Calorimeter, hvor de opløstes og sønderdeltes i Vand og hvor den Varmedvikling, der ledsagede denne Sønderdeling, blev maalt. Opløsningen af den sønderdelte Salpeterundersyre i Vand blev dernæst i et tredje Forsøg iltet med Chlor til Salpetersyre og den derved udviklede Varmemængde maalt.

I mine regelmæssigt fortløbende detaillerede Afhandlinger skal jeg meddele alle herhen hørende Enkeltheder, men her indskrænke mig til at meddele de vigtigste Resultater.

Mine Undersøgelser over de tre omtalte Processer have givet følgende Resultater:

$$\begin{aligned}(N^2 O^2, O^2) &= 39136^c \\(N^2 O^4, Aq) &= 15505 \\(N^2 O^4 Aq, Cl^2) &= 28554\end{aligned}$$

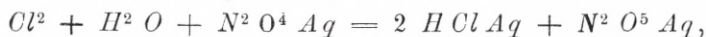
d. e. naar Qvælstofveiltte forener sig med tør Ilt til Salpeterundersyre og denne Forbindelse fremstilles i luftformig Tilstand, er Varmedviklingen for hver 2 Moleculer eller 60 Gram Qvælstofveiltte 39136^c. Leder man den dannede Salpeterundersyre til Vand, bliver Varmedviklingen 15505^c, og endeligt er Varmedviklingen ved Opløsningens Iltning med Chlor 28554^c.

I disse Tal gjenfinder man ikke ligefrem den ovenfor nævnte Constant; men ved Addition af de første Tal faaer man, idet

$$\begin{aligned}(N^2 O^2, O^2) + (N^2 O^4, Aq) &= (N^2 O^2, O^2, Aq), \\(N^2 O^2, O^2, Aq) &= 54641^c = 3.18214^c\end{aligned}$$

eller omtrent det Tredobbelte af Constanten. Da nu Salpeterundersyren befinder sig i en anomal Tilstand og er underkastet en Dissociation, ligger det nær at antage, at den deelwise Decomposition af Salpeterundersyrens Molecul forøger Reactionen ($N^2 O^2, O^2$) med omtrent 2700^c , saaat den iagttagne Varmeudvikling ikke fremtræder som et Multiplum af 18200^c , og at naar Salpeterundersyren ledes til Vand, hvorved der indtræder en Decomposition, der igjen bringer den anomale Tilstand til at forsvinde, Reactionen netop formindskes med den samme Størrelse, saa at Summen af begge Reactioner giver en normal Værdi eller et Multiplum af omtrent 18200^c .

Reactionen ved Salpeterundersyreopløsningens Iltning med Chlor bestaaer af følgende Led:



og den caloriske Virkning bliver saaledes

$$(N^2 O^4 Aq, Cl^2) = (N^2 O^4 Aq, O) + 2(H, Cl, Aq) - (H^2, O).$$

Indsættes nu heri de af mig fundne Talstørrelser, faaer man

$$28554^c = (N^2 O^4 Aq, O) + 78630^c - 68376^c,$$

hvoraf man da finder

$$(N^2 O^4 Aq, O) = 18300^c$$

d. e. Salpeterundersyreopløsningens Iltning til Salpetersyre med Ilt giver en Varmeudvikling, der netop er den tidligere omtalte Constant.

Af disse Størrelser findes endvidere Varmeudviklingen ved Qvælstoftveiltets Iltning til Salpetersyre; thi naar Qvælstoftveilte med Ilt iltes til Salpeterundersyre, denne ledes til Vand og den saaledes dannede Opløsning iltes med Ilt, dannes Salpetersyre. Dette udtrykkes ved følgende Formel:

$$(N^2 O^2, O^2) + (N^2 O^4, Aq) + (N^2 O^4 Aq, O) = (N^2 O^2, O^3, Aq).$$

Ved at indsætte de nu bekjendte Størrelser i denne Formel finder man

$$39136^c + 15505^c + 18300^c = (N^2 O^2, O^3, Aq) \text{ eller}$$

$$(N^2 O^2, O^3, Aq) = 72941^c = 4 \cdot 18235$$

d. e. naar Qvælstofveilde iltes til Salpetersyre i vandig Opløsning, indtræder en Varmeudvikling, der er det 4-Dobbelte af Constanten.

Som man vil see af Ovenstaaende, er Varmeudviklingen ved Salpetersyrens Dannelse bestemt, uden at det var nødvendigt at opstille nogen Hypothese angaaende den Decomposition, som Salpetersyren undergaaer ved at opløses i en stor Mængde Vand, thi i Formlerne staaer bestandigt Udtrykket $N^2 O^4 Aq$ for denne Opløsning. Det lader sig nu bevise, at Salpeterundersyrens Decomposition med en stor Mængde Vand ikke giver Qvælstofveilde og Salpetersyre, som man ofte antager, men Salpetersyrling og Salpetersyre.

Saafernt Decompositionen foregik paa førstnævnte Maade, maatte den udtrykkes ved følgende Formel

$$3 N^2 O^4 + Aq = N^2 O^2 + 2 N^2 O^5 Aq,$$

og til denne Decomposition vilde da svare følgende caloriske Reaction:

$$3 (N^2 O^4, Aq) = 2 (N^2 O^2, O) + (N^2 O^5 Aq, O).$$

Nu er endvidere

$$(N^2 O^4, O, Aq) = (N^2 O^4, Aq) + (N^2 O^4 Aq, O),$$

og ved denne Lignings Combination med den foregaaende faaes følgende Slutningsresultat:

$$(N^2 O^2, O) + (N^2 O^4, Aq) = 2 (N^2 O^4 Aq, O).$$

Men da efter de ovenfor meddelte directe Bestemmelser Summen af de to første Størrelser er 54641^c, medens højre Side af Ligningen kun udgjør 36600^c, er den paagjældende Reaction umulig.

Man maa derfor antage, at Salpeterundersyren under disse Omstændigheder omsættes til Salpetersyre og Salpetersyrling efter Ligningen

$$2 N^2 O^4 + Aq = N^2 O^5 Aq + N^2 O^3 Aq,$$

og den Varmeudvikling, der svarer til Dannelsen af Salpetersyrling, kan da beregnes efter Formlen

$$2(N^2 O^4, Aq) = (N^2 O^2, O^3, Aq) + (N^2 O^2, O, Aq) - 2(N^2 O^2, O^2).$$

Indsætter man heri de nu bekendte Størrelser, faaes

$$2.15505^{\circ} = 72941^{\circ} + (N^2 O^2, O, Aq) - 2.39136^{\circ},$$

hvoraf man da finder

$$(N^2 O^2, O, Aq) = 36341^{\circ} = 2.18170^{\circ}$$

d. e. den ved Qvælstoffiltets Iltning til Salpetersyrning tilfreds-
stillede Affinitet svarer ligeledes til et Multiplum af den oft-
nævnte Constant, nemlig det Dobbelte af denne.

Det vilde nu være meget interessant at kunne bestemme
Affiniteten i selve Qvælstoftvæiltet; men det er ikke hidtil
lykkedes mig med Nøjagtighed at bestemme denne Størrelse,
fordi Qvælstoffiltets Decomposition i alle de Processer, jeg hidtil
har undersøgt, ikke foregaaer paa en saa constant Maade, at
den kan anvendes i calorimetriske Øjemed. Berthelot har søgt
at bestemme denne Størrelse af Krudtets Forbrændingsvarme;
men det saaledes fundne Resultat er aldeles upaa-
lideligt, dels fordi Beregningen støtter sig til mange unøj-
agtige Bestemmelser, og dels fordi den søgte Størrelse frem-
træder som en Differens mellem meget store Tal, medens den
selv sandsynligviis kun udgjør nogle Procent af disse.

Affiniteten i Qvælstofforiltet er tidligere af Favre &
Silbermann bestemt til $\div 17448^{\circ}$. Da jeg havde bestemt Brintens og
Kuliltets Forbrændingsvarme i Ilt, forsøgte jeg ogsaa at bestemme
disse Stoffers Forbrændingsvarme i Qvælstofforilte ved Anvendelse
af ganske det samme Apparat. Der blev deels forbrændt Kulilte
i Qvælstofforilte, deels Qvælstofforilte i Brint. Ved disse For-
brændinger dannes altid røde Dampe, selv naar man, som i
sidste Forsøg, forbrænder Qvælstofforilte i en Atmosfære af
Brint. Resultaterne kunne derfor ikke naae ganske den samme
Nøjagtighed som de øvrige Bestemmelser. Efter den første Me-
thode fandtes for hvert Molecul Qvælstofforilte — 18626° og
efter den anden Methode — 18007° eller gennemsnitligt

$$(N^2 O) = -18316.$$

Affiniteten er her som bekendt negativ; men dens nume-
riske Værdi er den oftomtalte Constant.

Ved at sammenstille de her meddelte Resultater faaer man følgende interessante Oversigt:

$(N^2 O^2, O^2)$	$= 39136$	} abnorme Reactioner
$(N^2 O^4, Aq)$	$= 15505$	
(N^2, O)	$= -18316 = -1.18316$	
$N^2 O^4 Aq, O)$	$= +18300 = +1.18300$	
$(N^2 O^2, O, Aq)$	$= 36341 = 2.18170$	
$(N^2 O^2, O^2, Aq)$	$= 54641 = 3.18214$	
$(N^2 O^2, O^3, Aq)$	$= 72941 = 4.18235.$	

Middelværdien for den fælles Factor er altsaa 18260° , medens vi for Svovlets Iltter have fundet 17820° ; Differensen er omtrent 2 Procent. De 3 sidste Tal vise, at Varmeudviklingen stiger med Iltmængden, 18300 for hvert Atom Ilt.

3. Manganiltternes Dannelse.

Da Manganet danner saa mange Iltforbindelser, vilde en fuldstændig thermochemisk Undersøgelse af dette Metal have en meget stor Interesse. Men desværre er en saadan Undersøgelse forbundet med betydelige Vanskeligheder, og det er ikke hidtil lykkedes mig at gennemføre den fuldstændigt. Imidlertid er jeg dog naaet saa vidt, at jeg med Sikkerhed veed, at denne Undersøgelse vil føre til en Constant af omtrent samme Størrelse som den ovenanførte, og at ogsaa her Varmeudviklingen for hvert Atom Ilt viser en Differens af denne Constants Størrelse, men i **modsat** Retning af, hvad der finder Sted ved Qvælstofiltterne. Thi medens ved disse sidste Varmemængden eller Affiniteten for hvert Atom Ilt voxer med Constantens Værdi, er ved Manganet Varmemængden for hvert nyt Atom Ilt saameget mindre, som Constantens Værdi udgjør.

Efter den af mig anvendte Skrivemaade (Ber. Berl. chem. Ges. 4. 586) betegner Formlen \overline{Mn} Manganforiltdehydrat, idet hver vandret Streg betegner en Partikel Hydroxyl, saa at altsaa \overline{Mn} er liig $Mn O^2 H^2$ eller $Mn O . H^2 O$. Betegnes nu den caloriske

Constant, som omtrent udgjør 18000^c, ved α , vil Forholdet ved Mangan stille sig paa følgende Maade:

$$(2 \overline{Mn}, O^2) = 2 \alpha$$

$$(2 \overline{Mn}, O^4, Aq) = 0$$

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

saa at altsaa Manganforiltehydratets Iltning til Manganoveriltehydrat er ledsaget af en Varmeudvikling, medens Mangansyrens Dannelse skeer uden Varmeudvikling og Manganoversyren dannes under Varmeabsorption.

Naar jeg har afsluttet mine Undersøgelser om Manganet, skal jeg komme tilbage til dette Forhold.

4. Sulphaternes Dannelse af deres Bestanddele.

Over Metallernes Iltning foreligger der endeel ældre Undersøgelser. Skjøndt nu disse ikke kunne gjøre Fordring paa stor Nøjagtighed, skal jeg dog anvende dem her, da de forskjellige Experimentatorers Resultater stemme nogenlunde indbyrdes. Senere, naar jeg har udvidet mine Undersøgelser til dette Omraade, skal jeg komme tilbage hertil.

For Kobberets Iltning have vi

$$\begin{aligned} (Cu, O) &= 38304^c && \text{Andrews} \\ & \underline{36528} && \text{Dulong} \\ & 37416 && = 2.18708^c. \end{aligned}$$

Efter mine Undersøgelser er Kobberiltets Neutralisationsvarme (l. c.).

$$(Cu O, S O^3 Aq) = 18800^c \quad \text{Thomsen,}$$

hvoraf følger

$$(Cu, O, S O^3 Aq) = 56216^c = 3.18705^c.$$

Jernsulphatets Dannelse af Kobbersulphat og Jern giver følgende Varmeudvikling:

$$\begin{aligned} (Fe, O, S O^3 Aq) - (Cu, O, S O^3 Aq) &= 37820^c && \text{Favre \& Silb.} \\ & \underline{37470} && \text{Andrews} \\ & 37645 && = 2.18822 \\ (Cu, O, S O^3 Aq) &= \underline{56216} && = 3.18705 \\ (Fe, O, S O^3 Aq) &= \underline{93861} && = 5.18772. \end{aligned}$$

For Blyets Iltning har jeg allerede for mange Aar siden (Pogg. Ann. **92**. S. 37) fundet Tallet 54336° , hvilket stemmer ret godt med nedenstaaende Tal.

$$\begin{aligned} (Pb, O) &= 54336^{\circ} \text{ Thomsen} \\ &53010 \text{ Woods} \\ &55340 \text{ Favre \& Silb.} \\ &\underline{54229^{\circ}}. \end{aligned}$$

Da nu efter mine Bestemmelser (Pogg. Ann. Bd. 163 S. 531) Blyiltets Neutralisationsvarme for Salpetersyre udgjør 17770° og Differensen mellem Svovlsyrens og Salpetersyrens Neutralisationsvarme udgjør 3530° (l. c. S. 387), vilde Blyiltets Neutralisationsvarme for Svovlsyre være 21300° , saafremt Blysulphatet forblev i Opløsningen, og denne Forudsætning er nødvendig for Sammenligningens Skyld. Man har saaledes

$$\begin{aligned} (Pb, O) &= 54229^{\circ} \\ *(Pb, O, SO^3 Ag) &= \underline{21300} \\ *(Pb, O, SO^3 Ag) &= 75529^{\circ} = 4.18882^{\circ}. \end{aligned}$$

Ved en Stjerne foran Formlen betegner jeg, at Reactionen er tænkt under anomale Forhold, i dette Tilfælde saaledes uden Sulphatets Bundfældning.

For Cadmiums Iltningsvarme findes kun en enkelt Bestemmelse.

$$\begin{aligned} (Cd, O, H^2 O) &= 30462^{\circ} \text{ Ditte} \\ (\overline{Cd}, SO^3 Ag) &= \underline{23820} \text{ Thomsen} \\ (Cd, O, SO^3 Ag) &= 54282 = 3.18094^{\circ} \end{aligned}$$

Zinkens Iltningsvarme er bestemt af flere Experimentatorer; Talstørrelserne ere følgende:

$$\begin{aligned} (Zn, O) &= 84660 \text{ Hess} \\ &85860 \text{ Andrews} \\ &84800 \text{ Dulong} \\ &\underline{84900} \text{ Favre \& Silb.} \\ (Zn, O) &= 85050^{\circ} \\ (\overline{Zn}, SO^3 Ag) &= \underline{23410} \text{ Thomsen} \\ (Zn, O, SO^3 Ag) &= 108460^{\circ} = 6.18077^{\circ}. \end{aligned}$$

Magniums Iltningsvarme har jeg for Hydratets Vedkommende bestemt til 149700°; Dette har som Maximum for det vandfrie Ilt fundet 148600°. Man har saaledes

$$\begin{aligned}(\overline{Mg}, O, H^2 O) &= 149700^\circ \quad \text{Thomsen} \\(\overline{Mg}, SO^3 Aq) &= 31220 \quad \text{Thomsen} \\(Mg, O, SO^3 Aq) &= 180920 = 10 \cdot 18092^\circ.\end{aligned}$$

Resultatet af det sidste Afsnit er altsaa følgende: Naar et Metal, Ilt og Svovlsyre i stærkt fortyndet Opløsning indvirke paa hinanden saaledes, at der dannes en vandig Opløsning af Sulphatet, kan Varmeudviklingen, d. e. Størrelsen af de tilfredsstillende Affiniteter, udtrykkes ved følgende Tal:

$$\begin{aligned}(Cu, O, SO^3 Aq) &= 56216 = 3 \cdot 18705^\circ * (Pb, O, SO^3 Aq) &= 75550 = 4 \cdot 18888 \\(Fe, O, SO^3 Aq) &= 93861 = 5 \cdot 18772 \\(Cd, O, SO^3 Aq) &= 54282 = 3 \cdot 18094 \\(Zn, O, SO^3 Aq) &= 108460 = 6 \cdot 18077 \\(Mg, O, SO^3 Aq) &= 180920 = 10 \cdot 18092\end{aligned}$$

Affinitetsloven efter Multipla af fælles Constanter er heri saa tydeligt udtalt, at der vel ikke kan være nogen Tvivl. Smaa Correctioner ville vel senere blive indførte i disse Talstørrelser, fordi flere af dem støtte sig til ældre Iagttagelser, men væsentlige Forandringer vil der sikkert ikke vise sig. Det er iøvrigt interessant at lægge Mærke til, at Kobber, Bly og Jern have samme Constant, gjennemsnitligt 18790°, og at Constanten ogsaa for Cadmium, Zink og Magnium er lige stor, (men mindre end for de førstnævnte Metaller, gjennemsnitligt 18090°. At Metallerne paa denne Maade skille sig i to Grupper, kan ikke være paafaldende, men er tilmed et yderligere Beviis for, at de tre sidstnævnte Metaller danne en bestemt chemisk Gruppe. Iøvrigt er Afgigelsen i Constantens Størrelse kun 4 Procent, og det er bekjendt, at alle vore fysisk-chemiske saakaldte Constanter vise en Variation, der ofte langt overgaaer den her stedfindende, saaledes som vi t. Ex. finde det i Dulong & Petits

Lov om Molecularvarmens constante Værdi, hvor Afvigelserne i Metallernes Række endog overstige 10 Procent.

Dersom man vilde føre Sulphaternes Dannelse tilbage til Elementerne selv og ikke bibeholde $SO^3 Ag$ som den ene Bestanddeel i Formlen, maatte man til de ovennævnte Tal føje Størrelsen (see ovenfor)

$$(S, O^3, Ag) = 142422^c = 8.17803^c$$

Man finder da

$$\begin{aligned} (Cu, S, O^4, Ag) &= 168638^c = 11.18058^c \\ * (Pb, S, O^4, Ag) &= 217951 = 12.18163 \\ (Fe, S, O^4, Ag) &= 236283 = 13.18176 \\ (Cd, S, O^4, Ag) &= 196704 = 11.17882 \\ (Zn, S, O^4, Ag) &= 250882 = 14.17920 \\ (Mg, S, O^4, Ag) &= 323342 = 18.17963. \end{aligned}$$

Skjøndt Constantens Størrelse i denne Sammenstilling kun varierer omtrent $1\frac{1}{2}$ Procent, lægger jeg dog større Vægt paa Reactionen ($R, O, SO^3 Ag$), fordi Varmephænomenerne her ere mindre og det multiple Forhold træder skarpere frem, idet Coefficienterne blive mindre.

5. Tilbageblik og Slutningsbemærkninger.

I det Foregaaende har jeg i nogle Exempler villet begrunde den Sætning, at Affinitetens Størrelse eller Varmeutviklingen ved de chemiske Processer optræder som Multipla af fælles Constanter. Om der overhovedet findes mere end een saadan Constant, kan ikke her a priori afgjøres, men at de i det ovenfor Udviklede fundne Constanter maae betragtes som identiske, er vistnok utvivlsomt.

Det er endvidere klart, at Constantens Størrelse giver sig af sig selv; man behøver kun at kaste et Blik paa Talstørrelserne for at see, at den mindste af de undersøgte Affini-

teter netop er den søgte Constant, idet alle de øvrige blive Multipla af denne. Som de mindste Størrelser have vi

$$(N^2 O^4 Ag, O) = 18300^c$$

$$(S O^4 H^2, Ag) = 17848$$

$$(N^2, O) = -18316$$

og den ofte omtalte Constant er jo netop et Tal i Nærheden af 18000^c; d. e. naar Qvælstofforilte decomponeres i Qvælstof og Ilt, naar vandig Salpeterundersyre forener sig med Ilt til Salpetersyre, og naar Svovlsyrehydrat indvirker paa en stor Vandmængde, er i alle tre Tilfælde Varmeudviklingen tilnærmelsesviis lige stor, og ved de øvrige her omtalte Processer fremtræder en Varmeudvikling, der netop udgjør et Multiplum af den ovennævnte Størrelse.

Heraf kan nu imidlertid ikke slutes, at enhver chemisk Varmeudvikling bliver et Multiplum af den nævnte Størrelse. Rimeligviis er det nødvendigt, at Stofferne før og efter Indvirkningen tilfredsstillende visse fælles Betingelser; men hvilke disse Betingelser ere, lader sig næppe forud angive. Muligt er det ogsaa, at flere Constante paa een Gang kunne udøve deres Indflydelse, men om saadanne Tilfælde vil først Fremtiden kunne dømme.

For theoretiske Betragtninger over de moleculære Kræfter synes de her omtalte Phænomener at aabne en vid Mark; thi saafremt det i større Udstrækning bekræfter sig, hvad jeg ikke betvivler, at Varmeudviklingen ved de chemiske Processer, eller den Arbeidsmængde, som svarer til disse, eller, hvad der er det Samme, Størrelsen af de tilfredsstillende Affiniteter, naar forskellige Stoffer danne analoge Forbindelser, saaledes som jeg har viist det i Afsnittet om Sulphaterne, fremtræder som Multipla af fælles Constante, synes dette at tyde paa et Forhold ved Atomer og Moleculer, hvorom man hidtil har været uvidende; og naar det viser sig i større Udstrækning, hvad jeg har fundet for Qvælstof og Manganforbindelserne, at Størrelsen af de tilfredsstillende Affiniteter for hvert Iltatom differerer en constant

Størrelse, og efter Radicalets Natur enten i positiv eller negativ Retning, ligger der i dette Phænomen en Antydning med Hensyn til de moleculære Kræfter, der minder om den elektrochemiske Theori.

Hvorledes det nu end forholder sig hermed, saa er der ingen Tvivl om, at det her antydede Phænomen, Affiniteten som Multiplum af fælles Constanter, fortjener en høj Grad af Opmærksomhed; thi jeg tvivler ikke om, at der paa Grundlag heraf senere vil udvikle sig en Dynamik for de chemiske Processer, støttende sig til Stoffernes moleculære Tilstand. Naar man betænker, hvilken Indflydelse paa Chemiens Udvikling de i Begyndelsen af dette Aarhundrede af Dalton og Wollaston efterviste Multipla i Kulbrinternes og de oxalsure Saltes Sammensætning have udøvet, idet de have givet Anledning til den almindelige Begrundelse af Atomtheorien, vil man vel ikke kunne nægte, at der, saafremt de omtalte Phænomener vise sig at have almindelig Gyldighed, vil aabne sig et nyt og stort Omraade for Chemiens Udvikling.

At dette Phænomen har været mig bekjendt i mange Aar, fremgaaer af mine tidligere bekjendtgjorte Arbejder. I Pogg. Ann. Bd. 92 S. 44 skrev jeg ved Udviklingen af en Grundlov for Affinitetsphænomenerne Følgende:

«Es verdient beachtet zu werden, dass die Werthe von $(R, O, \ddot{S}Ag)$ als Multipla einer und derselben Grösse auftreten; es ist nämlich

für Zn . . .	$(R, O, \ddot{S}Ag)$	=	6 . 1145 ^c
- Fe	—	=	5 . 1129
- Pb	—	=	4 . 1129
- Cu	—	=	3 . 1120
- Ag	—	=	1 . 1126

«Die nämliche Grösse tritt als Grundzahl hervor in den thermodynamen Äquivalenten der Metalle, worauf ich später einmal zurückkommen werde».

Her ere Tallene nu bestemte for $O = 1$; for $O = 16$ bliver Constantens Middelværdi $16 \cdot 1130^{\circ} = 18080^{\circ}$, netop den samme Størrelse, som jeg i nærværende Afhandling ofte har nævnt. De fleste af mine Samtidige, som have beskæftiget sig med thermochemiske Problemer, synes at være ubekjendte med mine i Aarene 1853—54 i Poggendorffs Annaler offentliggjorte Arbejder, og deraf kan det forklares, dels at flere Sætninger, som jeg deri har udviklet, i senere Arbejder af H. Sainte-Claire Deville, Berthelot og Andre ere opstillede som nye Sætninger, dels at man hidtil ikke har bemærket Tilstedeværelsen af Multipla i de Varmephænomener, der ledsage de chemiske Processer. Forhaabentlig vil dette i Fremtiden blive anderledes.
