

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **I**, 5.

EN THERMODYNAMISK RELATION
MELLEM BLANDINGS-AFFINITETERNE I
DELVIS MÆTTEDE OPLØSNINGER
OG DENS
ANVENDELSE TIL AFFINITETSBESTEMMELSE

AFFINITETSTUDIER XII

AF

J. N. BRØNSTED



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1918

Pris: Kr. 0,90

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs-videnskabelige Meddelelser udkommer fra 1917 indtil videre i følgende 4 Rækker:

Historisk-filologiske Meddelelser,
Filosofiske Meddelelser,
Mathematisk-fysiske Meddelelser,
Biologiske Meddelelser.

Prisen for de enkelte Hefter er 35 Øre pr. Ark med et Tillæg af 35 Øre for hver Tavle eller 50 Øre for hver Dobbelttavle. Hele Bind sælges dog til en billigere Pris (ca. 25 Øre pr. Ark med Tillæg af Prisen for Tavlerne).

Selskabets Hovedkommissionær er *Andr. Fred. Høst & Søn*,
Kgl. Hof-Boghandel København.

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **I**, 5.

EN THERMODYNAMISK RELATION
MELLEM BLANDINGS-AFFINITETERNE I
DELVIS MÆTTEDE OPLØSNINGER
OG DENS
ANVENDELSE TIL AFFINITETSBESTEMMELSE

AFFINITETSTUDIER XII

AF

J. N. BRØNSTED



KØBENHAVN

HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1918

Det Kongelige Danske Videnskabs Selskab
Medlemmer og andre Meddelelser

UDGIVET PAA
CARLSBERGFONDETS
BEKOSTNING

UDGIVET PAA
CARLSBERGFONDETS
BEKOSTNING

UDGIVET PAA
CARLSBERGFONDETS
BEKOSTNING



UDGIVET PAA
CARLSBERGFONDETS
BEKOSTNING

I. Theori.¹

1. En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger.

BETEGNES med A_1, A_2, \dots det molekulære, differentiale Blandingsarbejde for Komponenterne resp. K_1, K_2, \dots , med A_i den integrale Blandingsaffinitet for ialt eet Molekyle, og er n_1, n_2, \dots Komponenternes Molekylantal i Blandingen, samt $n_1 + n_2 + \dots = n$, haves:

$$n_1 A_1 + n_2 A_2 + \dots = n A_i, \quad (1)$$

hvoraf ved Differentiation:

$$\left. \begin{aligned} n_1 dA_1 + n_2 dA_2 + \dots \\ + A_1 dn_1 + A_2 dn_2 + \dots \end{aligned} \right\} = ndA_i + A_i dn. \quad (2)$$

Endvidere er:

$$n A_i + A_1 dn_1 + A_2 dn_2 + \dots = (n + dn)(A_i + dA_i). \quad (3)$$

Af denne Ligning i Forbindelse med (2) faas:

$$n_1 dA_1 + n_2 dA_2 + \dots = 0, \quad (4)$$

en Relation, der er overensstemmende med den GIBBS'ske Ligning²:

$$-vdp + \eta dt + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots = 0,$$

idet vi her sætter $dp = dt = 0$, og ligeledes med det af G. N. LEWIS³ udledede Udtryk:

$$\left[\frac{N_1 d \ln \xi_1 + N_2 d \ln \xi_2 + N_3 d \ln \xi_3 + \dots}{dN_1} \right]_{P,T} = 0$$

¹ Uddrag heraf meddelt som Foredrag ved det 16. skandinaviske Naturforsker møde i Kristiania 1916.

² W. GIBBS: Thermodynamische Studien (overs. af W. Ostwald), 105 (1892).

³ G. N. LEWIS: Proceed. Amer. Acad. 43, 279 (1907).

Ligning (4) har størst Betydning for Affinitetsbestemmelsen, naar den antager den simple Form:

$$n_1 dA_1 + n_2 dA_2 = 0. \quad (5)$$

Dette kan for det første opnaas ved i (4) at sætte:

$$n_3 = n_4 = \dots = 0;$$

vi betragter i saa Fald en binær Blanding af Komponenterne K_1 og K_2 , og det fremkomne Udtryk, der ogsaa kan skrives:

$$x \frac{dA_1}{dx} + (1-x) \frac{dA_2}{dx} = 0. \quad (6)$$

har tidligere¹ paa forskellig Maade fundet Anvendelse til Affinitetsbestemmelse.

Men dernæst — og det er dette, der er af afgørende Betydning i denne Sammenhæng — kan Ligning (4) reduceres til Ligning (5) eller (6), derved at man i (4) indsætter:

$$dA_3 = dA_4 = \dots = 0. \quad (7)$$

Vi betragter i saa Tilfælde vedblivende en Blanding, der er opbygget af et vilkaarligt Antal Komponenter, men de fremkomne Ligninger (5) og (6) har nu ifølge (7) kun Gyldighed, naar Blandingsaffiniteterne $A_3, A_4 \dots$ eller de tilsvarende Potentialer $\mu_3, \mu_4 \dots$ holdes konstante, medens samtlige Koncentrationer og hermed Affiniteterne A_1 og A_2 eller Potentialerne μ_1 og μ_2 varierer.

Vi ser altsaa, at Ligningerne (5) og (6), der hidtil kun har været anvendt paa Blandinger af 2 Komponenter, har almindelig Gyldighed for Blandinger af et vilkaarligt Antal Komponenter, naar kun det kemiske Potential af de i Udtrykkene ikke indgaaende Komponenter holdes konstant. Vi bemærker særlig m. H. t. de i Ligningerne optrædende Koncentrationer n_1/n_2 og $x = n_1/n_2 + n_2$, at disse er ganske uafhængige af de Mængdeforhold,

¹ BRØNSTED: Zeitschr. f. physikalische Chemie 77, 137 (1911); 77, 320 (1911); 82, 621 (1913).

hvormed de i Udtrykkene ikke indgaaende Komponenter forekommer i Blandingen.

Sætningen kan ogsaa udtrykkes saaledes: Blandes to Komponenter i Forholdes n_1/n_2 eller $x/1-x$, saa er det for Gyldigheden af Relationen:

$$n_1 dA_1 + n_2 dA_2 = 0 \quad (5)$$

eller:

$$x \frac{dA_1}{dx} + (1-x) \frac{dA_2}{dx} = 0 \quad (6)$$

ligegyldigt, om der tilsættes et vilkaarligt Antal andre Komponenter af konstant Potential eller ikke.

Konstant Potential af en Komponent opnaas simplest ved Mætning af Blandingen med vedkommende Komponent. Som Eksempel kan nævnes Anvendelse af Udtrykkene (5) og (6) paa to Salte, som er tilstede i blandede Opløsninger ved konstant Frysepunkt. Vædsken er da mættet med Is, og A_1 og A_2 refererer sig til de to Salte. Eller man kunde betragte en Saltopløsning, hvis Koncentration varierer, og som stadig er i Ligevægt med eet eller flere andre Salte. Anvendelsen af Udtrykkene (5) og (6) paa saadanne delvis mættede Systemer, hvor altsaa A_1 og A_2 refererer sig til Opløsningsmidlet og det Salt, som er tilstede i umættet Opløsning, fører, som det vil ses af det følgende, til en simpel Afhængighed imellem Omdannelsesaffiniteten i selv udviklede krystallinske Systemer og Damptrykket af de tilsvarende Opløsninger og derigennem til et simpelt Princip for Bestemmelsen af saadanne Affiniteter.

Dette vil i det følgende blive nærmere udviklet for:

1. Systemer, ved hvilke Ligning (6) anvendes paa umættede Opløsninger (allotrope Omdannelser).
2. Systemer, ved hvilke Ligning (6) anvendes paa Opløsninger, der er mættede m. H. t. een Komponent (Dobbelt-saltdannelse).
3. Systemer, ved hvilke Ligning (6) anvendes paa Opløsninger,

der er mættede m. H. t. to Komponenter (Omdannelse af reciproke Saltpar).

Her er nævnt det mindste Antal Komponenter, som ved de paagældende Undersøgelser kan optræde i Opløsningerne i mættet Tilstand. Men Antallet af Mætningskomponenterne kan forøges ubegrænset.

Behandlingen af den allotrope Omdannelse uden Mætningskomponenter hører jo egentlig ikke hjemme i denne Sammenhæng, da der her kun er Tale om Anvendelse af (6) paa en binær Blanding. Paa Grund af den tilstedeværende Analogi med de mere indviklede Tilfælde stilles en Betragtning af den allotrope Omdannelse dog her naturlig i Spidsen.

2. Den allotrope Omdannelse.

Af to allotrope (polymorfe) Modifikationer af samme Stof har som bekendt den ubestandige Form den største Opløselighed,

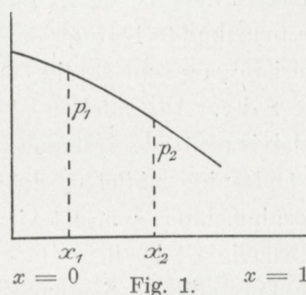


Fig. 1.

og Damptrykket af dens mættede Opløsning vil derfor være mindre end Damptrykket af den bestandige Forms mættede Opløsning. I Fig. 1 er fremstillet Opløseligheden af den bestandige Form (1) og den ubestandige Form (2) i x -Koncentrationsskalaen tilligemed Damptrykkurven, hvorpaa de to mættede

Opløsningers Damptryk aflæses. Det allotrope Stof er altsaa K_1 ($x = 1$) og Opløsningsmidlet K_2 ($x = 0$). Af Ligning (6) faas:

$$dA_1 = -\frac{1-x}{x} \frac{dA_2}{dx} \cdot dx, \quad (8)$$

eller, da $dA_2 = -RT d \ln p$, hvor p er Damptrykket¹:

$$dA_1 = \frac{1-x}{x} RT \cdot \frac{d \ln p}{dx} \cdot dx. \quad (9)$$

¹ Kun ganske exakt, hvis Gaslovene gælder for Dampene. Ellers er p defineret ved $d\mu = RT d \ln p$, hvor μ er Opløsningsmidlet Potential. p er da indentisk med *Fugaciteten* (G. N. LEWIS, Proc. Amer. Acad. 37, 49 (1901)). Den tidligere af mig udførte Beregning (Zeitschr. f. physikalische

Da nu Omdannelsesaffiniteten ved den frivillige Omdannelse er

$$A = A_{x_1} - A_{x_2}, \quad (10)$$

hvor A_{x_1} og A_{x_2} angiver A_1 -værdierne ved de som Indices anførte Koncentrationer, haves:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} dlnp. \quad (11)$$

Til Bestemmelse af Omdannelsesaffiniteten kræves altsaa Kendskab til Damptrykkurvens Beliggenhed, ϱ : Sammenhængen mellem p og x i Intervallet fra x_1 til x_2 .

Er der i Stedet for en allotrop Omdannelse Tale om en Hydratdannelse, saaledes at x_1 svarer til Hydratets, x_2 til Anhydridets Opløselighed, vil der i det kemiske Reaktionskema for Processen tillige indgaa Opløsningsmidlet. Formlerne (10) og (11) vedbliver da at gælde, under Forudsætning af at det i Reaktionsskemaet indgaaende Opløsningsmiddel reagerer med Damptrykket p_1 . I modsat Fald maa der tilføjes et Korrektionsled. Sker Hydratdannelsen ved Hjælp af rent Vand, bliver Dannelsesaffiniteten for Hydratet:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} dlnp + RT \cdot \nu \ln \frac{p_0}{p_1}, \quad (12)$$

hvor p_0 er det rene Vands Damptryk og ν Antallet af Vandmolekyler pr. Saltmolekyle i Hydratet.

3. Dobbelt-saltdannelse.

Ved Undersøgelse af Affinitetsberegningen ved Dobbelt-saltdannelse er det nødvendigt at skelne imellem de to Hovedtilfælde af Ligevægt, der viser sig ved Berøring af Saltsystemerne med Opløsningsmiddel. Disse to Hovedtilfælde er fremstillede i et almindeligt Opløselighedsdiagram Fig. 2. *MN* og

Chemie 77. 137 (1911)) til Korrektion for Afgivelse fra Gaslovene, fører ikke til ganske nøjagtige Resultater, da det Talmateriale, hvorpaa Beregningen er baseret, (Bose — Zeitschrift f. Elektrochemie 14, 269 (1908)) har vist sig at være upaalideligt.

$M'N'$ er Opløselighedsisothermerne for den ene Komponent, Enkelt saltet S_1 , OP og $O'P'$ for den anden Komponent, Enkelt saltet S_2 , og Kurverne NO og $N'O'$ er de for Dobbelt saltet

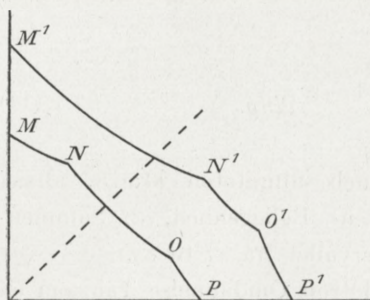


Fig. 2.

gældende Opløselighedsisothermer. Dobbelt saltet er tænkt sammensat af eet Molekyle S_1 + eet Molekyle S_2 , hvilket ikke betyder nogen Indskrænkning i Forudsætningerne, da man er berettiget til at vælge Molekylstørrelsen for Saltene vilkaarligt. Den punkterede Linie,

som halverer Vinklen imellem Akserne fremstiller da den Blanding, som dannes ved Opløsning af Dobbelt saltet alene. Hvis denne Linie skærer Dobbelt salt kurven, saaledes som det er Tilfældet med NO , er Dobbelt saltet stabilt i Berøring med Vand, og Opløsningerne N og O , hvor Dobbelt saltet er i Ligevægt med Enkelt saltene, kaldes da kongruent mættede¹. Hvis Halveringslinien derimod overskærer Opløselighedskurven for et af Enkelt saltene, saaledes som det er Tilfældet med $M'N'$, vil Dobbelt saltet sønderdeles af Vand under Udskillelse af fast Enkelt salt, her S_1 , og Opløsningen N' siges da at være inkongruent mættet¹.

I Tilfælde af Kongruens vil Dobbelt salt + S_1 og Dobbelt salt + S_2 give Opløsninger, som er mættede med henholdsvis disse

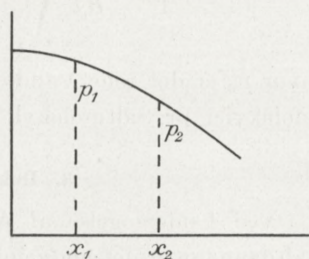


Fig. 3.

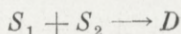
to Saltpar. I Tilfælde af Inkongruens vil derimod de med de to paagældende Saltpar mættede Opløsninger faas af

¹ MEYERHOFFER, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss., Wien, Bd.104 (1895), II. b., MEYERHOFFER u. SAUNDERS, Zeitschr. f. physik. Chemie 28, 471 (1899).

Dobbelsalt + samme Enkelsalt, her S_2 . Dette sidste Tilfælde er m. H. t. Affinitetsbestemmelsen det simpleste, og vi vil derfor begynde med en Betragtning heraf.

I Diagrammet Fig. 3 er Abscisseaksen en x -Koncentrationsakse, hvor x er Molekylbrøken for Enkelsaltet S_2 og $1 - x$ Molekylbrøken for Opløsningsmidlet, beregnet uden Hensyn til det i Opløsning værende Dobbelsalt. Med andre Ord: Koncentrationsværdierne er bestemt, efter at alt tilstedeværende S_1 er udfældet som Dobbelsalt, idet det har medtaget en ækvivalent Mængde S_2 . $x = 0$ svarer altsaa til en Opløsning, som kun er mættet med Dobbelsalt, $x = 1$ til en Blanding af fast Dobbelsalt med S_2 uden Opløsningsmiddel. Punktet x_1 svarer til Punktet N' i Fig. 2. Her er Ligevægt imellem Dobbelsalt, S_1 og mættet Opløsning. Punktet x_2 svarer til O' og til Ligevægt imellem Dobbelsalt, S_2 og mættet Opløsning. Ordinaten angiver Opløsningernes Damptryk.

En Dannelse af Dobbelsaltet D efter Skemaet:



kan nu iværksættes reversibelt paa følgende Maade: Fra Opløsningen x_2 , som er i Ligevægt med D og S_2 , overføres eet Molekyle S_2 til Opløsningen x_1 , som er i Ligevægt med D og S_1 (se Fig. 4). I Opløsningen x_2 vil dette kun have til Følge, at den samme Mængde S_2 gaar over fra fast Tilstand til den mættede Opløsning, saaledes at denne forbliver uforandret. Her forsvinder altsaa eet Molekyle fast S_2 . I Opløsningen x_1 er

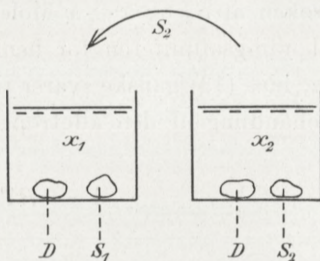
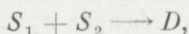


Fig. 4.

S_2 tilstede med et vist kemisk Potential, hvis Størrelse er bestemt derved, at der hersker følgende Ligevægt $D \rightleftharpoons S_1 + S_2$.

Forøges Potentialet ved Overføring af S_2 til Opløsningen, foregaar der en Ligevægtsforskydning fra højre til venstre, hvorved al det tilsatte S_2 forbruges. Tillige forbruges en ækvivalent Mængde S_1 fra Opløsningen, men denne Mængde erstattes derved, at eet Molekyle S_1 opløses, medens det dannede Molekyle Dobbelt-salt udskilles i fast Tilstand. Heller ikke Opløsningen x_1 undergaar derfor nogen Forandring ved Processen, som saaledes alene bestaar i en Dobbelt-saltdannelse efter Skemaet:



idet alle Stofferne reagerer i krystallinsk Tilstand. Overføring af eet Molekyle S_2 fra x_2 til x_1 er saaledes thermodynamisk ækvivalent med den ovenstaaende Proces, hvis Affinitet søges, og denne Affinitet maa derfor være identisk med det paagældende Overføringsarbejde.

Dette Overføringsarbejde er nu ensbetydende med Differensen imellem Blandingsarbejderne A'' , gældende for Komponentens S_2 , ved Koncentration x_1 og x_2 . Altsaa:

$$A = A''_{x_1} - A''_{x_2} \quad (13)$$

Da det foreliggende System er en Blanding af S_2 med Vand, hvilken Blanding overalt er mættet med Dobbelt-salt, saa kan man her ifølge § 1 benytte Relationen (6), hvor x er Molekylbrøken af S_2 og $1 - x$ Molekylbrøken af Vand og A_1 og A_2 Blandingsaffiniteten for henholdsvis S_2 og Vand. Man faar da, idet (13) ganske svarer til (10), paa samme Maade som ved Behandling af den allotrope Omdannelse:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} d \ln p \quad (14)$$

og kan følgelig bestemme Dobbelt-saltdannelsens Affinitet, naar p - x -Kurven er bekendt, v : naar man kender Afhængigheden imellem Damptryk og Blandingsforholdet mellem Vand og S_2 .

Det er indlysende, at Dobbeltsaltdannelsen paa ganske samme Maade som ved Overføring af S_2 fra x_2 til x_1 kan iværksættes ved Overføring af S_1 fra x_1 til x_2 . Betegner A'_{x_1} og A'_{x_2} Opløsningsarbejdet for S_1 ved de paagældende Koncentrationer, haves altsaa:

$$A = A'_{x_2} - A'_{x_1}. \quad (15)$$

For at kunne udnytte denne Ligning maa man nu bemærke, at de Opløsninger, der her er Tale om, ikke kan opbygges ved Hjælp af positive Mængder af S_1 . Da den Opløsning, som faas af $(1-x)H_2O + xS_2$ ved Mætning med Dobbeltsalt, er identisk med den, der dannes ved, at man mætter $(1-x)H_2O$ med Dobbeltsalt og derefter fjerner xS_1 , kan man formelt tænke sig Opløsningen opbygget ved Hjælp af negative Mængder af S_1 , saaledes at Sættningen, bortset fra Dobbeltsaltet, kan skrives $-xS_1 + (1-x)H_2O$. Ligning (6) bliver i saa Fald forandret til:

$$-x \frac{dA'}{dx} + (1-x) \frac{dA_2}{dx} = 0, \quad (16)$$

eller

$$dA' = -\frac{1-x}{x} RT \, d \ln p,$$

hvoraf ved Anvendelse af (15):

$$A = -RT \int_{x_1}^{x_2} \frac{1-x}{x} \, d \ln p, \quad (17)$$

et Udtryk, som er identisk med (14).

Samme Udtryk faas ogsaa ved at bemærke, at der paa Grund af Mætning m. H. t. Dobbeltsalt maa gælde Relationen:

$$A' + A'' = \text{konstant},$$

eller

$$\frac{dA'}{dx} = -\frac{dA''}{dx}$$

Herigennem ses det at være berettiget at regne med negative

Koncentrationer, hvilket har nogen Betydning for det Tilfælde, at der optræder Kongruens.

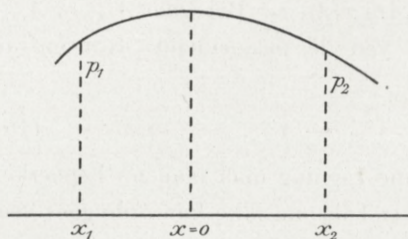


Fig. 5.

Dette Tilfælde er illustreret ved Damptryksdiagrammet Fig. 5. Punktet x_1 svarer til Punktet N i Fig. 2, Punktet x_2 til O . Som Abscisse er afsat $x =$ Molekylbrøken for S_2 , medens $1 - x$ er Molekylbrøken

for Opløsningsmidlet. Ogsaa her er Dannelsesaffiniteten for Dobbelsaltet udtrykt ved:

$$A = A''_{x_1} - A''_{x_2}.$$

eller

$$A = A'_{x_2} - A'_{x_1}.$$

Mellem $x = 0$ og x_2 er x positiv, mellem $x = 0$ og x_1 negativ. Da nu ifølge det foregaaende Ligning (6) gælder saavel for positive som for negative Værdier af x , saa faas ganske som i forrige Tilfælde ved Integration:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} d \ln p \quad (18)$$

Da Dobbelsaltdannelsen ogsaa kan tænkes at foregaa ved, at man fører eet Molekyle S_2 fra x_2 til $x = 0$ og eet Molekyle S_1 fra x_1 til $x = 0$, kan man som Udtryk for Dannelsesaffiniteten ogsaa opskrive Summen af de til disse to Overføringer svarende Affiniteter:

$$A = RT \int_{x_2}^0 \frac{1-x}{x} d \ln p + RT \int_{x_1}^0 -\frac{1-x}{x} d \ln p$$

hvilket Udtryk er identisk med (18).

De her opstillede Udtryk for Arbejdet ved Overføring fra

x_2 til x_1 indeholder en Bestemmelse af Damptrykkurvens Form i Punktet $x = 0$. Sætter vi nemlig:

$$\ln p = a + \beta x + \gamma x^2 + \dots,$$

hvoraf:

$$d \ln p = \beta dx + 2\gamma x dx + \dots,$$

og

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} [2\gamma - \dot{\beta} + \frac{\beta}{x} - 2\gamma x \dots] dx$$

eller

$$A = RT \beta \ln \frac{x_1}{x_2} + \dots,$$

saa ses det, at en endelig Værdi for Koefficienten β giver en uendelig Værdi for A . Følgelig er $\beta = 0$, og Damptrykkurven har i Punktet $x = 0$ en vandret Tangent. Det samme er naturligvis ogsaa Tilfældet ved $x = 0$ i Fig. 3, altsaa i Tilfælde af Inkongruens. Dette er en afgørende Forskel paa de iøvrigt overensstemmende Diagrammer i Fig. 2 og Fig. 3.

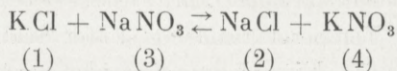
4. Reciproke Saltpar.

a. Grafisk Fremstilling af Ligevægten i et System af reciproke Saltpar. Til Anskueliggørelse af de ved Opløsningen af reciproke Saltpar optrædende Ligevægte benyttes bedst den af JÄNECKE¹ angivne Methode. Ved denne fremstiller Abscissen Forholdet imellem Mængderne af de to Kationer, Ordinaten Forholdet imellem Mængderne af de to Anioner, som er tilstede i en vis Vandmængde. Diagrammet bliver herved et Kvadrat, som vist i Fig. 6. De fire Vinkel-spidser i dette Kvadrat svarer til Mætning med hver af de fire Salte i ren Opløsning, f. Eks. Saltene KCl (1), NaCl (2), NaNO₃ (3) og KNO₃ (4). I hver af Siderne findes et Punkt, svarende til Mætning med de to Salte, der repræsenteres af Sidens Endepunkter. Fra disse Punkter udgaar Ligevægtskurverne. Saaledes udgaar der fra (12), der svarer til Mætning

¹ Zeitschr. f. anorganische Chemie 51 (1908), 71 (1911), 1.

to instabile Triadepunkter (123) og (413) og disse Punktens instabile Forbindelseslinie, der svarer til Mætning m. H. t. Saltparret (13).

Af denne Fremstilling fremgaar altsaa de reciproke Saltpars Stabilitet. Efter Reaktionskemaet:



er kun eet af disse Systemer stabilt ved en bestemt Temperatur (VAN'T HOFF), og Diagrammet viser, at det stabile System her er Systemet (2) + (4), Natriumklorid + Kaliumnitrat.

Saaledes som de stabile Triadepunkter (412) og (234) er beliggende i Diagrammet, maa de tilsvarende mættede Opløsninger være kongruent mættede, idet de kan opbygges af de Salte, hvormed de er i Ligevægt. Ved Ændring af Temperaturen vil i Almindelighed Triadepunkterne forskydes, og det er da muligt, at en saadan Forskydning fører til Inkongruens, saaledes som vist paa Fig. 7. Medens før Punkt (412) var beliggende i Trekanten (4)(1)(2), hvilket betyder, at Opløsningen kunde opbygges af disse 3 Stoffer, saa er nu Punktet (412) rykket ind i Trekanten (2)(3)(4), saa at den tilsvarende Opløsning nu ikke længere kan opbygges af de tre Stoffer, hvormed denne Opløsning er i Ligevægt.

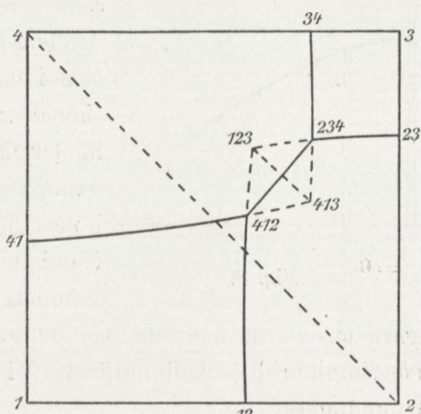


Fig. 7.

Den Opløsning, som er i Ligevægt med de tre Salte i Triadepunktet (412), kan kun opbygges af positive Mængder af (4), (2) og (3), og hvis det stabile Saltpar (2) + (4) overhældes

med Opløsningsmiddel, vil der derfor foregaa en Udskillelse af (1) i fast Tilstand.

Ved fortsat Temperaturændring vil de 4 Triadepunkter nærme sig mere og mere til hinanden og tilsidst falde sammen. Alle 4 Salte kan da koeksistere, de to Saltpar har samme Stabilitet, Systemet har naaet Omdannelses temperaturen. Ved yderligere Temperaturændring skifter Stabiliteten, Triaderne (123) og (413) bliver bestandige, idet der først indtræder Inkongruens og senere, naar Temperaturen vedblivende ændres i samme Retning, Kongruens.

b. Affinitetsberegningen. Ligesom ved Dobbelt salt-dannelsen er Tilfældet Inkongruens det simpleste for Affinitetsberegningen. Vi betragter derfor først Diagrammet Fig. 8

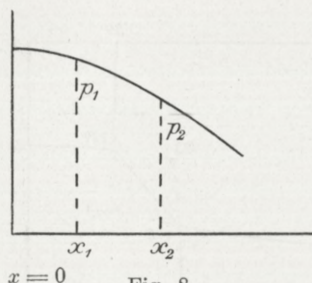
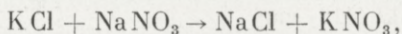


Fig. 8.

som fremstiller Sammenhængen mellem Damptryk og Koncentration i dette Tilfælde. Koncentrationen x er atter beregnet som Molekylbrøken af det konstituerende Salt, der ikke er tilstede i fast Form, her altsaa Salt (3), Natriumnitrat, medens $1 - x$ er Vandets Molekylbrøk. Opløsningerne er overalt mættede med det stabile Saltsystem (2) + (4), Natriumklorid + Kaliumnitrat. Vi vil nu se, hvorledes den Omdannelse:



hvis Affinitet søges, lader sig iværksætte.

Fremgangsmaaden er i Virkeligheden ganske analog med den fra Dobbelt salt-dannelsen anvendte. Fra Triadeopløsningen (234), som er mættet med NaCl, KNO₃ og NaNO₃, og hvis Koncentration er x_2 (Fig. 8 og Fig. 9), føres eet Molekyle Natriumnitrat til Triadeopløsningen (412), som er mættet med NaCl, KNO₃ og KCl. Denne Overføring ledsages i x_2 af en

Opløsningsproces, idet eet Molekyle NaNO_3 gaar fra fast Form over i Opløsningen, medens der i x_1 , hvor NaNO_3 -Potentialiet har en bestemt, til Ligevægten imellem de 4 Salte svarende Værdi, ved Tilførsel af NaNO_3 maa foregaa en Omsætning:

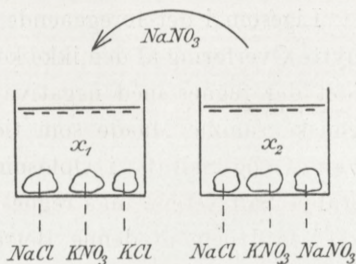
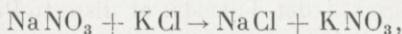


Fig. 9.



saaledes, at Kaliumkloridet, idet det forbruges fra Opløsningen erstattes ved Genopløsning af fast Salt, og idet de dannede Mængder af de stabile Salte udfældes i fast Form. Med andre Ord: Overføringen af eet Molekyle NaNO_3 fra x_2 til x_1 er ensbetydende med Forløbet af den ovenstaaende Proces, hvor alle Salte indgaar i fast Tilstand, medens Opløsningerne ikke undergaar nogen Forandring, og Arbejdet ved denne Overføring er derfor identisk med den søgte Affinitet for den krystallinske Omdannelse mellem de reciproke Saltpar.

Da Opløsningerne mellem x_1 og x_2 overalt er mættet med det stabile Saltpar og yderligere kun indeholder NaNO_3 og Vand som konstituerende Bestanddele, kan ifølge den i § 1 opstillede Theori Ligning (6) her bringes i Anvendelse, og man faar da ved de samme Operationer som under Dobbelt-saltdannelsen sluttelig:

$$A = A''_{x_1} - A''_{x_2}$$

eller:

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} dlnp, \quad (19)$$

identisk med (14). Til Bestemmelse af Omdannelsesaffiniteten ved reciproke Saltpar kræves altsaa alene Kendskab til Damptrykkurven imellem de to Triadepunkter.

Ligesom i det foregaaende Afsnit kan man ogsaa her benytte Overføring af den ikke konstituerende Bestanddel (KCl), idet der regnes med negative Koncentrationer. Det ses paa ganske samme Maade som tidligere, at Koncentrationen af Salt (1) og Salt (3) i Opløsninger, der er mættede med det stabile Saltsystem, maa regnes ligestore med modsat Fortegn.

Ved Hjælp af denne Betragtning bliver vi ogsaa hurtig færdig med Tilfældet Kongruens. Formel (19) maa gælde uafhængig af Fortegnet for x . Integrationen kan da foretages fra x_2 til x_1 ogsaa i det Tilfælde, at disse to Punkter ligger i hver sin af Diagrammets to Trekanter, idet da f. Eks. x_1 har numerisk samme Værdi som Koncentrationen af Salt (1), men med negativt Fortegn. Analogien med Dobbeltaltdannelsen er imidlertid saa stor, at dette ikke behøver at demonstreres yderligere, ligesom ogsaa den der opstillede Sætning, at Damptrykkurven har Maximum for $x = 0$, umiddelbart ses at have Gyldighed for reciproke Saltpar. Punktet $x = 0$ svarer her til Triadekurvens ((412)—(234)) Skæringspunkt med den punkterede Diagonal (Fig. 6 og Fig. 7).

Derimod skal her tilføjes et Par Bemærkninger om det Til-

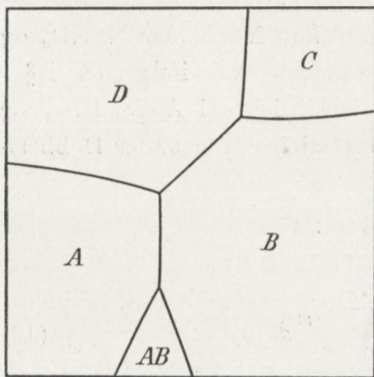
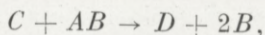


Fig. 10.

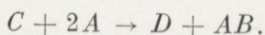
fælde, at der ved Fremstillingen af de til disse Maalinger fornødne Saltblandinger dannes faste Dobbeltalte som stabile Bundstoffer. Ligevægtsdiagrammet kan da antage een af de i Fig. 10—12 angivne Former. De 2 reciproke Saltpar er $A + C$ og $D + B$. Vi antager, at der eksisterer et Dobbeltalt af S sammensætningen AB . Be-

tydningen af Kurverne er den, at hver Kurve svarer til Mætning med de to Salte, hvis Omraader de adskiller. Be-

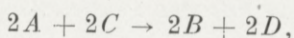
tragter vi først Fig. 11, saa ser vi, at en Overførelse af C fra Punkt 1 til Punkt 2 frembringer Processen¹:



og at en Overføring af C fra 1 til 3 frembringer Processen:

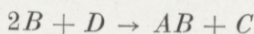


Ved Addition fremkommer:

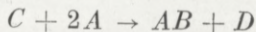


altsaa den søgte Proces, hvis Affinitet saaledes kan findes, idet de to Overføringsarbejder beregnes paa sædvanlig Maade i Overensstemmelse med det foregaaende.

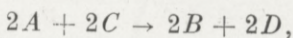
Er Ligevægtsforholdene fremstillet ved Fig. 12, kan man overføre B fra 1 til 2, hvorved Processen:



forløber, og derefter C fra 2 til 3, hvorved Processen:



forløber. Ved Subtraktion faas atter:



hvis Affinitet saaledes er bestemt.

Hvad Fig. 10 angaar, saa er en Kurvebeliggenhed som her fremstillet kun mulig ved Tilstedeværelse af Hydrater. Som

¹ Punkterne 1, 2 og 3 i Fig. 11 og Fig. 12 er de 3 Triadepunkter i Rækkefølge fra højre til venstre.

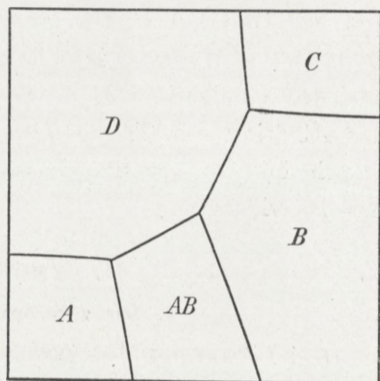


Fig. 11.

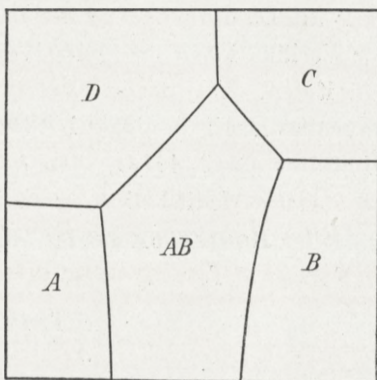


Fig. 12.

vist ved Omtalen af den allotrope Omdannelse, vil iøvrigt Dannelsen af Hydrater ikke have nogen væsentlig Indflydelse paa Anvendeligheden af de her omtalte Metoder, men da den Ændring, som Fremgangsmaaden i saa Fald undergaar, er principielt meget simpel, skal disse Forhold her ikke behandles videre.

II. Verifikation.

1. Den allotrope Omdannelse.

De i Literaturen foreliggende Data, hvorved en Prøvelse af Formel (11) kunde foretages, er yderst faa, hvilket ikke kan undre, da der til Anvendelse af Formlen kræves Kendskab til Damptrykket af instabile Opløsninger og yderligere for Verifikationen ad anden Vej Kendskab til Omdannelsesaffiniteten. Tal, der — deres Rigtighed forudsat — kan anvendes hertil foreligger i ROOZEBOOM's¹ Undersøgelser over Hydratet $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, der foreligger i to Modifikationer, en stabil α -Modifikation og en instabil β -Modifikation.

Efter ROOZEBOOM gælder følgende Data for de m. H. t. de to Former af Tetrahydratet mættede Opløsninger ved $t = 20^\circ$:

Tabel 1.

	n	p
α	6,78	4,744
β	5,90	3,564

Her betyder n Antallet af Vandmolekyler pr. Molekyle CaCl_2 i den mættede Opløsning og p Damptrykket i mm Hg.

For at kunne anvende Formel (11):

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} d \ln p$$

maa man kende Afhængigheden imellem x og p . Maalingen herover i det paagældende Koncentrationsinterval foreligger ikke, men man kan til en tilnærmet Bestemmelse af A antage,

¹ Zeitschrift f. physikalische Chemie 4, 31, (1889).

at $d \ln p / dn$ er konstant imellem de to Koncentrationsgrænser $n_1 = 6,78$ og $n_2 = 5,90$. Man finder da:

$$\frac{d \log^{10} p}{dn} = \frac{0,6761 - 0,5519}{0,88} = 0,141$$

Idet vi betragter Opløsningerne opbyggede af de to Komponenter $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ og H_2O saaledes, at Sammensætningen er $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \nu \text{H}_2\text{O}$, bliver:

$$\nu = \frac{1-x}{x},$$

$$\frac{d \log^{10} p}{d\nu} = 0,141,$$

og følgelig:

$$A = RT \int_{\nu_2}^{\nu_1} \nu \frac{d \ln p}{d\nu} \cdot d\nu,$$

eller:

$$A = 4,571 \cdot 293 \cdot 0,141 \cdot \frac{1}{2} (\nu_1^2 - \nu_2^2)$$

Indsættes her $\nu_1 = n_1 - 4 = 2,78$ og $\nu_2 = n_2 - 4 = 1,90$ faas:

$$A_{20^\circ} = 390 \text{ kal.}$$

I ROOZEBOOM'S Afhandling findes nu tillige opført Damptrykkene i de to Systemer Hexahydrat + α - og Hexahydrat + β -Tetrahydrat. De anførte Tal er ved 20° henholdsvis: 3,78 og 3,15 mm Hg. Da Omdannelsen af α -Modifikationen til β -Modifikationen kan iværksættes ved Overdestillation af 2 Molekyler Vand fra Hexahydrat + α -Tetrahydrat til Hexahydrat + β -Tetrahydrat, maa Omdannelsesaffiniteten ogsaa kunne udtrykkes ved:

$$A_{20} = 2 RT \ln \frac{378}{315},$$

eller:

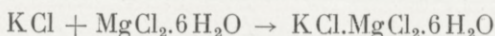
$$A_{20} = 212 \text{ kal.}$$

At denne Værdi passer daarlig med den ovenfor fundne,

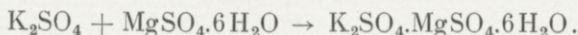
kan skyldes to Ting. Dels er den gjorte Antagelse: $dn/dn =$ konstant ikke tilstrækkelig opfyldt, eller ogsaa er de benyttede Data unøjagtige. Fejlen vil her sikkert i første Linie falde paa Bestemmelserne af de faste Saltsystemers Damptryk, hvis Nøjagtighed ogsaa fra anden Side¹ er bleven draget i Tvivl.

2. Dobbelsaltdannelsen.

Af det til Beregning af Affiniteten ved Dobbelsaltdannelse ligeledes kun sparsomt forhaandenværende Materiale kan anvendes nogle af VAN'T HOFF'S Undersøgelser over de oceanitische Saltaflejringer, som tillader en Beregning af Affiniteten ved Dannelse af Karnallit:



og af Schönit:



De VAN'T HOFF'ske Undersøgelser omfatter Ligevægtsbestem-

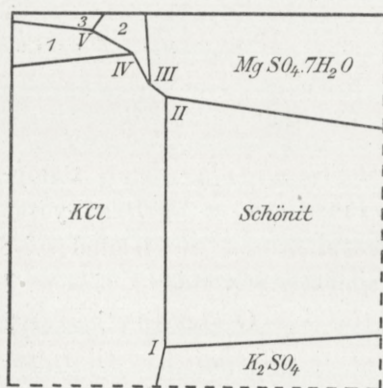


Fig. 13.

- 1 er Omraadet for Karnallit.
 2 » » » $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.
 3 » » » $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

melse og Damptrykmaaling i Systemet af reciproke Saltpar: $\text{KCl} + \text{MgSO}_4$ og $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgCl}_2$, med og uden Tilsetning af Natriumklorid.²

Netop paa Grund af den i disse Systemer indtrædende Dannelse af en Række Dobbelsalte er de paagældende Ligevægtsdiagrammer af mere indviklet Natur end de i det theoretiske Afsnit behandlede, hvori højst eet Dobbelsalt

¹ MÜLLER-ENGBACH, Zeitschrift f. physikalische Chemie 21, 549 (1896).

² VAN'T HOFF: Zur Bildung der ozeanitischen Salzablagerungen, Braunschweig 1905. VAN'T HOFF og DONNAN, Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wiss. 1897, 1146. VAN'T HOFF og EULER-CHELPIN, ibid. 1900, 1018.

var tænkt eksisterende i et System af reciproke Saltpar. I Principet berøres imidlertid Affinitetsbestemmelsen ikke af Diagrammets mere komplicerede Natur.

Af de foreliggende Ligevægtsbestemmelser er det i hystaaende Fig. 13 fremstillede JÄNECKE-Diagram beregnet. De af VAN'T HOFF angivne Data for Opløselighed og Damptryk er anført i Tabel 2. Tallene i de 4 første Kolonner angiver Antallet af Molekyler af de 4 Salte i 1000 Molekyler Vand, for de Opløsninger, som er i Ligevægt ved 25° med de i den tilsvarende vandrette Række anførte Saltblandinger. I sidste Kolonne er anført Damptrykkene i mm Olie.

Tabel 2.

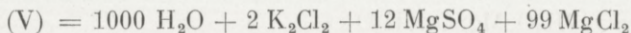
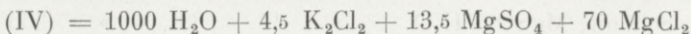
Bundstoffer:	K ₂ Cl ₂	K ₂ SO ₄	MgSO ₄	MgCl ₂	p
KCl, K ₂ SO ₄	42	1,5	»	»	285
K ₂ SO ₄ , Schönit	»	16	22	»	323
Schönit, MgSO ₄ .7H ₂ O . . .	»	14	38	»	305
MgSO ₄ .7H ₂ O, MgSO ₄ .6H ₂ O »	»	»	15	73	
MgSO ₄ .6H ₂ O, MgCl ₂ .6H ₂ O »	»	»	14	104	112
MgCl ₂ .6H ₂ O, Karnallit . .	1	»	»	105	114
Karnallit, KCl	5,5	»	»	72,5	189
I. KCl, K ₂ SO ₄ , Schönit . . .	25	»	11	21	269
II. KCl, Schönit, MgSO ₄ .7H ₂ O	9	»	16	55	204
III. KCl, MgSO ₄ .7H ₂ O, MgSO ₄ .6H ₂ O	8	»	15	62	180
IV. KCl, MgSO ₄ .6H ₂ O, Karnallit	4,5	»	13,5	70	179
V. MgSO ₄ .6H ₂ O, Karnallit, MgCl ₂ .6H ₂ O	2	»	12	99	109

Alle disse Koncentrationer er nødvendige til Konstruktion af Diagrammet. For Affinitetsbestemmelsen har kun Triadepunkterne (i Tabellen og Diagrammet mærket med Tallene I—V) og de mellemliggende Opløsninger Betydning.

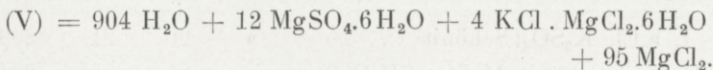
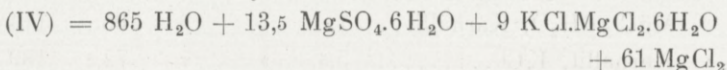
a. Karnallitdannelsen. Ved Bestemmelse af Karnal-

litdannelsens Affinitet er det Triadepunkterne IV og V, der skal anvendes, idet Dobbelsaltdannelsen jo aabenbart finder Sted, naar $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ føres fra V til IV, eller KCl føres i modsat Retning. Begge de paagældende Punkter saavel som de mellemliggende Opløsninger er, saaledes som det kræves af Bestemmelsens Princip ifølge det theoretiske Afsnit, mættede med Dobbelsaltet Karnallit, men tillige med $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Dette er en Komplikation af Diagrammet, men er jo ifølge Theorien uden Indflydelse paa Affinitetsbestemmelsens Princip eller Udførelse.

Skal man nu til Anvendelse af Ligning (11) foretage en Koncentrationsberegning, saa sker dette ifølge Theorien ved at tænke fjernet fra Opløsningen alt Salt, med hvilket der hersker Mætningsligevægt. De to Opløsningers Sammensætning er følgende:



men dette er ensbetydende med:



Kaldes Antallet af Vandmolekyler pr. Molekyle MgCl_2 i Opløsning (IV) og Opløsning (V) henholdsvis n_1 og n_2 , faas altsaa følgende effektive Koncentrationer:

$$n_1 = \frac{865}{61} = 14,2,$$

$$n_2 = \frac{904}{95} = 9,5,$$

og da man simplest opfatter Opløsningen som sammensat af $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \nu \text{H}_2\text{O}$, bliver:

$$\nu_1 = 8,2$$

$$\nu_2 = 3,5.$$

Mellem disse Grænser skal altsaa Integrationen:

$$A = RT \int_{\nu_2}^{\nu_1} \nu \frac{d \ln p}{d \nu} \cdot d \nu.$$

udføres til Bestemmelse af den søgte Affinitet.

Antager vi nu ogsaa her, at $d \ln p / d \nu$ kan sættes konstant i dette Interval, faas, idet:

$$p_1 = 179, \quad \log^{10} p_1 = 2,253,$$

$$p_2 = 109, \quad \log^{10} p_2 = 2,037,$$

følgende Værdi for Koefficienten:

$$\frac{d \log^{10} p}{d \nu} = 0,0460,$$

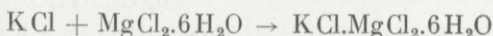
og saaledes:

$$A = RT \cdot 0,0230 (\nu_1^2 - \nu_2^2),$$

eller:

$$A_{25} = 1720 \text{ kal.}$$

Dette Tal repræsenterer altsaa Dannelsesaffiniteten for Karnallit efter Skemaet:



ved 25°.

En Kontrol for Rigtigheden af dette Resultat kan faas ved Anvendelse af det ovenfor omtalte Diagram, som fremstiller samme System ved Nærværelse af Natriumklorid i fast Tilstand. Dette Diagram er langt mere kompliceret end det foregaaende, og der optræder et stort Antal Dobbelt-salte heri. Det er dog overflødigt at gaa nærmere ind herpaa, da alene de til

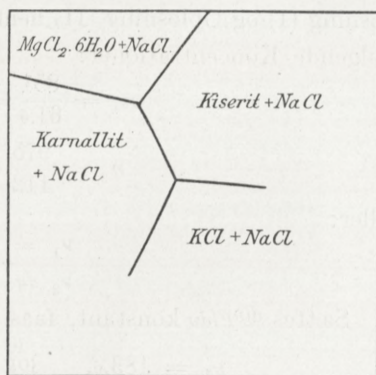


Fig. 14.

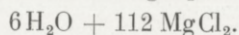
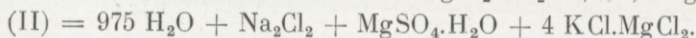
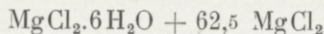
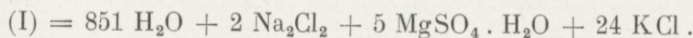
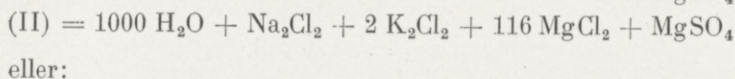
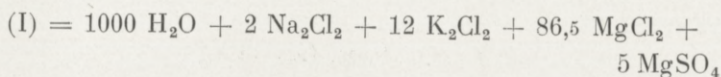
Punkt IV og V i Fig. 13 svarende Punkter har Betydning for Karnallitdannelsen. I Fig. 14 er fremstillet skematisk den paagældende Del af Diagrammet og i Tabel 3 de tilsvarende Data.

Tabel 3.

<i>Bundstoffer:</i>	Na ₂ Cl ₂	K ₂ Cl ₂	MgCl ₂	MgSO ₄	K ₂ SO ₄	<i>p</i>
I. NaCl, KCl, Karnallit,						
Kieserit	2	12	86,5	5	»	183,6
II. NaCl, MgCl ₂ .6H ₂ O,						
Karnallit, Kieserit	1	2	116	1	»	101,7

Tallene, der gælder for Forsøgstemperaturen 83°, har her samme Betydning som i Tabel 2. *p* er angivet i mm Hg.

De to Opløsninger har altsaa følgende Sammensætning:



Er Antallet af Vandmolekyler pr. Molekyle MgCl₂ i Opløsning (I) og Opløsning (II) henholdsvis n_1 og n_2 , faas altsaa følgende Koncentrationer:

$$n_1 = \frac{851}{61,5} = 13,6$$

$$n_2 = \frac{975}{112} = 8,7$$

eller:

$$\nu_1 = 7,7$$

$$\nu_2 = 2,6$$

Sættes $d \ln p / d \nu$ konstant, faas, idet

$$p_1 = 183,6, \quad \log_{10} p_1 = 2,264,$$

$$p_2 = 101,7, \quad \log_{10} p_2 = 2,007,$$

følgende Værdi for Koefficienten:

$$\frac{d \ln g^1 p}{d v} = 0,0524,$$

og saaledes:

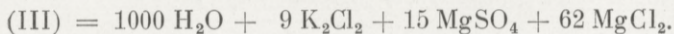
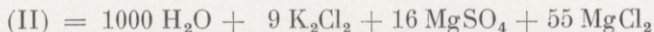
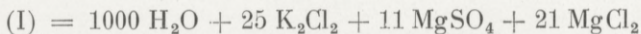
$$A = RT \cdot 0,0262 (\nu_1^2 - \nu_2^2)$$

eller:

$$A_{83} = 2150 \text{ kal.}$$

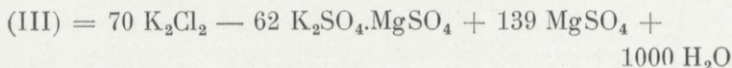
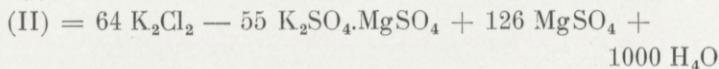
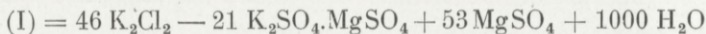
Sammenligning af de to Værdier ved $t = 25^\circ$ og $t = 83^\circ$ viser jo en betydelig Stigning i A med Temperaturen, en Stigning som sikkert er større end den virkelige. Beregningen lider imidlertid ligesom Beregningen i det foregaaende Afsnit under dobbelt Usikkerhed, dels m. H. t. det benyttede Talmateriale, dels — om end kun i ringe Grad — m. H. t. den ved Beregningen gjorte Antagelse: $d \ln p / d v = \text{konstant}$.

b. Schönitdannelsen. Til Beregning af Affiniteten benyttes Triadepunkterne I, II og III i Tabel 2 og Fig. 13. De paagældende Opløsningers Sammensætning er følgende:

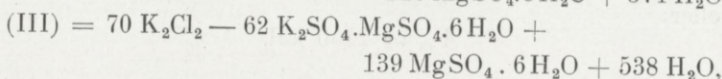
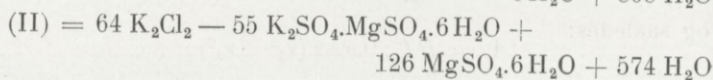
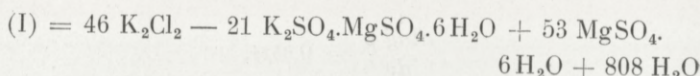


Ligesom i det foregaaende Tilfælde skal man nu til Bestemmelse af de til Beregningen nødvendige Koncentrationer tænke sig disse Opløsninger opbyggede dels af de som Bundstoffer optrædende Salte, dels af eet af de Stoffer, ved hvis Overførelse fra et af Triadepunkterne til et andet af dem Schönitdannelsen foregaar. Dette Stof er enten K_2SO_4 eller $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; skal Mængden heraf være positiv, er Stoffet $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Beregningen giver følgende Sammensætning:



eller:



hvorefter den effektive Koncentration, beregnet af Sammensætningen $MgSO_4 \cdot 6H_2O + \nu H_2O$ for henholdsvis (I), (II) og (III), bliver:

$$\nu_1 = 808/53 = 15,25,$$

$$\nu_2 = 574/126 = 4,56,$$

$$\nu_3 = 538/139 = 3,87.$$

Idet nu:

$$p_1 = 269, \quad \log^{10} p_1 = 2,428,$$

$$p_2 = 204, \quad \log^{10} p_2 = 2,310,$$

$$p_3 = 180, \quad \log^{10} p_3 = 2,255,$$

bliver:

$$\frac{d \log p}{d \nu} = 0,0110, \text{ (mellem I og II)}$$

$$\frac{d \log p}{d \nu} = 0,080, \text{ (mellem II og III).}$$

Indføres disse Koefficienter i (11) og integreres, faas:

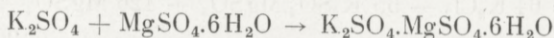
$$A_{I-II} = 1580 \text{ kal.},$$

$$A_{II-III} = 320 \text{ kal.},$$

eller:

$$A_{25} = 1900 \text{ kal.}$$

Dette er altsaa Affiniteten ved Schönitdannelsen efter Skemaet:



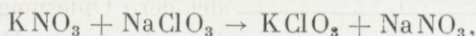
ved 25°. En Kontrol af Tallet ved Hjælp af de med Natriumklorid ved 83° mættede Systemer, kan ikke — saaledes som

ved Karnallitdannelsen — foretages, da Kaliumsulfat paa Grund af Glaseritdannelselse ikke forekommer som Bundstof i disse Systemer.

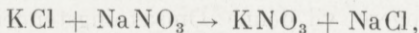
Som man ser, er Affiniteten ved Dannelsen af Karnallit og Schönit nogenlunde ligestore.

3. Reciproke Saltpar.

Medens der i det foregaaende har været Tale om Anvendelser af Formel (11) paa Tilfælde, ved hvilke der paa Grund af Talmaterialets Utilstrækkelighed kun har kunnet opnaas en nogenlunde tilnærmet Bestemmelse af Affiniteten, har jeg til Undersøgelse af Formlens Anvendelighed ved Omsætninger af reciproke Saltpar anstillet Maalinger, der har givet de nødvendige Data til en skarp Verifikation. De to maalte Processer er Omsætningen imellem Alkalinitrat og -klorat:

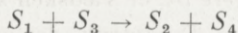


og mellem Alkaliklorid og -nitrat:

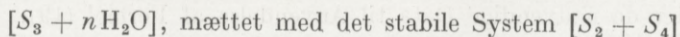


begge ved Temperaturen $16^{\circ},39$ efter Brintthermometerskalaen.

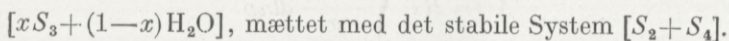
a. Den experimentelle Methodes Princip. Vi betragter Omsætningen:



og antager Tilfældet Inkongruens, saaledes som det er fremstillet paa Fig. 7. Til Anvendelse af Formel (19) kræves Kendskab til Afhængigheden mellem Damptryk og den effektive Koncentration n eller x , idet Opløsningen har Sammensætningen:



eller:



Til Bestemmelse heraf sammenblandes S_3 og Vand i veks-

lende Mængde under Tilsætning af Overskud af S_2 og S_4 , hvorefter de optrædende Damptryk efter Ligevægtsindstillingen maales. Resultatet af disse Maalinger vil da grafisk kunne fremstilles ved den paa Fig. 15 angivne Kurve, hvor Ordinaten er det maalte Damptryk, Abscissen den effektive, af det syntetiske Blandingsforhold beregnede S_3 -Koncentration i x -Skalaen.

Det vandrette Stykke AB , langs hvilket Damptrykket er uafhængigt af den tilsatte S_3 -Mængde, svarer til Opløsningen,

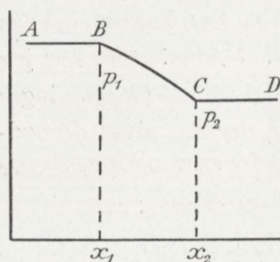


Fig. 15.

som foruden med det stabile System ogsaa er mættede med S_1 . Paa Grund af Inkongruensen vil nemlig $S_2 + S_4$ ved Tilsætning af Vand eller svage S_3 -Opløsninger udskille S_1 , idet der i Opløsningen dannes den tilsvarende Mængde S_3 . Jo større S_3 -Koncentrationen

er, desto ringere vil denne Omsætningstendens være, og naar Punktet B er naaet ved Koncentrationen x_1 , er den ophørt. Ved voksende Mængder af S_3 synker nu Damptrykket indtil Punkt C , hvor Vædsken er mættet med S_3 . Tilsættes nu yderligere S_3 , er Vædsken stadig mættet hermed og Koncentration og Damptryk derfor uforanderlige, svarende til det vandrette Kurvestykke CD .

Man faar saaledes ved denne Fremgangsmaade Damptrykkurven bestemt, altsaa Funktionen $d\ln p/dx$ i Afhængighed af x og tillige — ved de paa den empiriske Damptrykkurve optrædende Knæk — de to Integrationsgrænser x_1 og x_2 , hvorefter de nødvendige Data til Anvendelse af Formel (19):

$$A = RT \int_{x_2}^{x_1} \frac{1-x}{x} d\ln p$$

er tilvejebragte.

Antager vi Tilfældet Kongruens, saaledes som fremstillet i Fig. 6, vil vi iøvrigt paa samme Maade som ovenfor ved Anvendelse af S_3 og S_1 som konstituerende Komponenter faa fremstillet Damptrykkurvens to tilsvarende Stykker, som ifølge Theorien S. 18 mødes kontinuerligt i et Maximum, som svarer til Mætning med det stabile System alene. Paa Fig. 16

er Damptrykkurven for dette Tilfælde fremstillet. Stykket AB svarer til Mætning med S_1 , Stykket DE til Mætning med S_3 , C er Maximum. Integrationen foretages imellem Grænserne x_1 og x_2 , idet x_1 her er negativ. Natur-

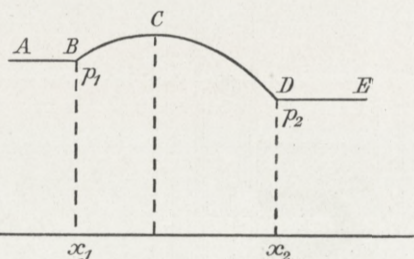


Fig. 16.

ligvis kan ogsaa Integrationen foretages for de to Kurvegrene hver for sig, hvis dette rent aritmetisk paa Grund af Kurvernes Form viser sig hensigtsmæssigt.

Til Afgørelse af, om der i et givet System af reciproke Saltpar foreligger Kongruens eller Inkongruens, kan man lettest maale Damptrykket af de mættede Opløsninger:

$$\begin{aligned} S_2 + S_4, (p_2) \\ S_2 + S_4 + S_1, (p_1) \\ S_2 + S_4 + S_3 (p_3). \end{aligned}$$

Er de tilsvarende Damptryk p_2 , p_1 og p_3 , og er $p_2 > p_1$ og $p_2 > p_3$, saa foreligger der Kongruens. Findes derimod $p_2 = p_1$ eller $p_2 = p_3$, foreligger der Inkongruens, idet det stabile System udskiller henholdsvis S_1 og S_3 i fast Tilstand.

b. Maalingernes Teknik. Til Damptryksmaalingerne benyttedes et Apparat, som er afbildet i Fig. 17. B_1 og B_2 er to Glasbeholdere, hvori forefindes de Blandinger, hvis Damptryk skal maales. Disse Beholdere er ved Tilslibninger forbundne med de ca. 1 m lange Glasrør H_1 og H_2 , der er fast-

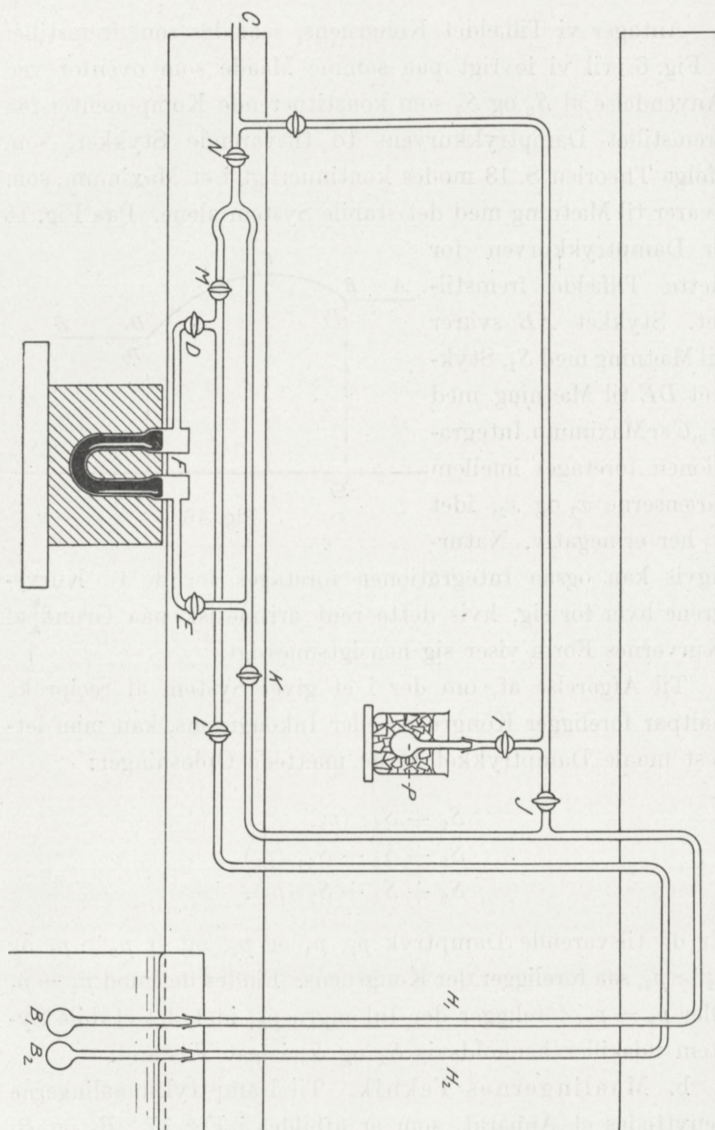


Fig. 17.

gjorte foroven, og som er tilstrækkelig elastiske til at kunne taale en betydelig Bøjning, saaledes at B_1 og B_2 , der befinder

sig i Thermostat, ved en Motoranordning kan sættes i en hurtig frem- og tilbagegaaende Bevægelse, hvorved Temperatur- og Ligevægtsindstilling af de indeholdte Blandinger bringes til at foregaa hurtig. *C* fører til GAÆDE-Pumpen, Hanerne *D* og *E* til de to Grene af Kviksølvmanometeret *F*. Dette er monteret i en svær Jernklods, der hviler paa et ikke rystende Underlag. Aflæsningen sker ved Hjælp af K. PRYTZ's optiske Kontaktmethode¹, der tillader en Nøjagtighed af ca. 0,001 mm. Alle Forsøgene gik ud paa Bestemmelse af Damptryksdifferenser, idet der i den ene af de to Beholdere enten var rent Vand eller en konstant, mættet Opløsning.

Bestemmelserne udføres paa den Maade, at først *C*, medens alle Apparatets Haner er aabne, sættes i Forbindelse med Pumpen. Herved fordrives al Luft af den fra Opløsningerne udviklede Vanddamp, og Pumpningen fortsættes, for at ogsaa Opløsningen kan blive fuldstændig luftfri, saalænge, at adskillige Gram Vand er fordampet. Dernæst lukkes Hanerne *J*, *K* og *L*, og Manometerets Nulstilling aflæses. Nu lukkes Hanen *N*, medens een af Hanerne *K* eller *L*, f. Eks. *K* aabnes. Damp fra B_1 staar da over begge Kviksølvoverflader, og Nulstillingen aflæses atter. Derefter lukkes *M*, og *L* aabnes, hvorved Manometeret gør et Udslag, som svarer til Damptryksdifferensen imellem de to Opløsninger, og som aflæses nøjagtig, naar Indstillingen er bleven konstant.

Forsøget gentages, efter at den i Rørene staaende Damp er udpumpet, ved at Hanen *N* er aabnet et Øjeblik. Hvis Ligevægt er opnaaet i de to Opløsninger, faas da samme Resultat.

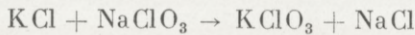
Fordelen ved dette Apparat ligger nu bl. a. deri, at Fremstillingen af de forskellige Opløsninger, der skal maales, saavel som Bestemmelsen af deres Koncentration sker i selve Apparatet, uden at B_1 og B_2 behøver at frigøres, hvorved Opløsningerne atter vilde blive luftholdige. Den til disse Bestemmelser anvendte Fremgangsmaade er følgende:

¹ Annalen d. Physik [4] 16, 735 (1905).

Naar første Opløsnings Damptryk, f. Eks. i B_1 , er maalt, fremstilles den 2den Opløsning ved Fordampning fra B_1 og Kondensation af det fordampede Vand i Glaskuglen P , der ved en Tilslibning og gennem Hanen I kommuniserer med det øvrige Apparat. Denne Overdestillation af Vand fra B_1 til P sker simpelthen derved, at P omgives med Is, medens der er aaben Passage imellem de to Beholdere. Naar Temperaturen af B_1 er 16° , vil der til Overdestillation af 1 gr Vand sædvanlig medgaa 10—15 Minutter. Er tilstrækkelig Vand fjernet fra B_1 , bestemmes den nye Opløsnings Damptryk som før, medens Glaskuglen P løsgøres fra Apparatet og vejes (efter at Tilslibningen er befriet for Smørefedt) med Indhold. Paa denne Maade faas Vægten af det overdestillerede Vand. Den næste Opløsning fremstilles og bestemmes paa ganske tilsvarende Maade. Er sluttelig det konstante Damptryk, svarende til Mætning med den tredie Komponent opnaaet, er Forsøget til Ende, B_1 skilles fra og vejes med Indhold. Naar Vægten af Beholderen selv, saavel som af det deri værende Salt er kendt fra Forsøgets Begyndelse, giver den sidste Vejning Vandmængden ved det sidste Forsøg, og saaledes ogsaa, gennem de udførte Vejninger af det overdestillerede Vand, Vandmængden og følgelig Koncentrationerne ved samtlige Forsøg.

Er der Tale om store Koncentrationer, kan det være praktisk at dele Forsøget i to eller flere Dele med vekslende Mængder af det Salt, m. H. t. hvilket Opløsningerne er umættede, da Inddampningsgraden ellers let bliver for høj ved de stærke Opløsninger. Ved kongruente Opløsninger er det desuden naturligvis nødvendigt at bestemme det Punkt, der svarer til Opløsningen af det rene stabile System, — Damptrykkurvens Maximalpunkt.

c. Resultater. *a.* Omsætningen $KCl + NaClO_3 \leftarrow KClO_3 + NaCl$. Forsøgene, der alle ere udførte ved $16^\circ,39$, har for Omsætningen:



givet for det første det Resultat, at der her foreligger Kongruens. Damptrykkurven kan altsaa deles i to Dele, af hvilke den ene svarer til NaClO_3 , den anden til KCl -Opløsningen. Tallene for Opløsningen af det førstnævnte Salt findes i Tabel 4.

Tabel 4.

x	p	$\log p$	$\log p$ (beregnet)
0,0000	5,110	0,7084	0,7078
0,01814	5,073	53	53
1975	070	50	52
2198	060	42	41
2603	043	27	26
3254	011	0,6999	00
4500	4,943	40	0,6944
5373	907	08	09
5491	904	06	0,6898
5967	875	0,6880	75
6566	840	49	48
7153	813	24	21
8244	745	0,6762	0,6770
9320	995	16	20
4,1073	707	25	
1256	707	25	

De i 4de Kolonne anførte Tal er beregnede efter Formlerne:

$$(1) \log p = 0,7078 - 7,7x^2$$

$$(2) \log p = 0,7154 - 0,466x$$

af hvilke den første gælder mellem $x = 0$ og $x = 0,03$, den anden ved de over 0,03 liggende Koncentrationer. Vi faar altsaa ved Anvendelse af Formel (19)

$$A_{(1)} = - 2 \cdot 7,7 \cdot RT \int_{0,03}^0 (1 -) dx,$$

eller:

$$A_{(1)} = 0,455 RT,$$

samt

$$A_{(2)} = -0,466 \cdot RT \int_{0,0906}^{0,03} \frac{1-x}{x} dx,$$

idet $0,0906$ er den af Damptrykkurvens Form udledede Værdi for x ved Mætning med Natriumklorat. Heraf:

$$A_{(2)} = 0,487 RT.$$

For de Opløsninger, der indeholde Kaliumklorid, fandtes følgende Tal.

Tabel 5.

x	p	$\log p$	$\log p$ (beregnet)
0,0000	5,110	0,70842	0,70842
0,0136	5,090	672	636
166	79	578	553
190	67	475	463
218	51	338	343
244	34	191	217
270	14	018	076
273	07	0,69958	

Den sidste Værdi for x er den extrapolerede Mætningskoncentration. Værdierne for $\log p$ (beregnet) er fundne ved Hjælp af Udtrykket

$$(3) \log p = 0,70842 - 10,5x^2.$$

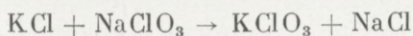
Ved Anvendelse af Formel (19) faas:

$$A_{(3)} = -21,0 RT \int_{0,0279}^0 (1-x) dx$$

eller:

$$A_{(3)} = 0,578 RT.$$

For Omsætningsaffiniteten ved Processen:



faas da sluttelig, idet $A = A_{(1)} + A_{(2)} + A_{(3)}$ følgende Værdi:

$$A = 1,520 RT,$$

eller:

$$A_{16.4} = 2010 \text{ kal.}$$

β . *Omsætningen* $KCl + NaNO_3 \rightarrow KNO_3 + NaCl$. Ved denne Proces har Systemerne vist sig ved 16,39 at staa paa Overgangen mellem Kongruens og Inkongruens, idet Damptrykket af Opløsningen, mættet med det stabile System $KNO_3 + NaCl$, praktisk talt er sammenfaldende med Damptrykket af Triadeopløsningen: $KNO_3 + NaCl + KCl$. Her er altsaa kun een Gren af Damptrykkurven at tage Hensyn til, og Integrationen skal foretages fra $x = 0$ til $x =$ Mætningskoncentrationen for $NaNO_3$. Denne er af Damptrykkurven extrapoleret til $x = 0,105$.

De for dette System fundne Tal er sammenstillet i Tabel 6.

Tabel 6.

x	p	$\log p$	$\log p$ (beregnet)
0,0000	4,550	0,6580	0,6580
0,0227	553	64	65
429	487	20	27
632	431	6465	6465
703	400	35	35
774	369	04	05
831	345	6380	6381
966	289	24	24
0,1099	253	6287	6268

Endvidere har Triadeopløsningen $NaCl + KNO_3 + NaNO_3$ Damptrykket $p = 4,293$.

Tallene i 4de Kolonne er beregnet efter:

$$(1) \log p = 0,658 - 2,90 x^2,$$

$$(2) \log p = 0,6733 - 0,423 x,$$

henholdsvis for Intervallerne $x = 0$ til $x = 0,06$ og $x = 0,06$ til $x = 0,105$. Altsaa faas:

$$A_{(1)} = -5,8 \cdot RT \int_{0,06}^0 (1-x) dx,$$

$$A_{(1)} = 0,337 RT,$$

og

$$A_{(2)} = -0,423 \cdot RT \int_{0,105}^{0,06} \frac{1-x}{x} dx,$$

eller:

$$A_{(2)} = 0,220 RT,$$

hvoraf sluttelig, idet $A = A_{(1)} + A_{(2)}$:

$$A = 0,557 \cdot RT,$$

eller

$$A_{16,4} = 740 \text{ kal.}$$

De to her ved Damptryksbestemmelser maalte Affiniteter har jeg tidligere¹ maalt elektrometrisk, og en Verifikation af Resultaterne er saaledes mulig. Nedenfor er de paagældende Data sammenstillede:

Processen	$A_{\text{tensimetr.}}$	$A_{\text{elektrom.}}$
$\text{KCl} + \text{NaClO}_3 \rightarrow \text{KClO}_3 + \text{NaCl}$	2020	2070
$\text{KCl} + \text{NaNO}_3 \rightarrow \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$	740	720

Vi ser saaledes, at der er den bedste Overensstemmelse imellem de ad de to forskellige Veje fundne Affinitetsværdier, hvilket kan betragtes som den experimentelle Verifikation for de i dette Arbejde opstillede Formler for Affinitetsberegningen og de theoretiske Betragtninger, hvorpaa disse Formler er baserede.

III. Oversigt over Resultaterne.

1. Der er i dette Arbejde udfundet en Sammenhæng mellem Blandingsarbejderne (eller Potentialerne) af to Komponenter i en polyær Blanding, i hvilken Potentiallet af de andre tilstedeværende Komponenter holdes konstant, f. Eks. paa den Maade at de paagældende Opløsninger overalt er mættede

¹ Zeitschrift f. physikalische Chemie 80, 223 (1912).

med disse Komponenter. Denne Sammenhæng kan udtrykkes ved:

$$x \frac{dA_1}{dx} + (1 - x) \frac{dA_2}{dx} = 0,$$

eller:

$$n_1 dA_1 + n_2 dA_2 = 0,$$

har altsaa samme Form, som hvis de to Komponenter er tilstede i en binær Blanding.

2. Den udledede Formel er anvendt til paa Grundlag af i Literaturen foreliggende Maalinger at beregne Affiniteten ved Omdannelse af α -CaCl₂·4H₂O til β -CaCl₂·4H₂O, samt Affiniteten ved Dannelsen af Karnallit og Schönit af disse Dobbelt-saltene krystallinske Komponenter.

3. Der er beskrevet en experimentel Methode til samtidig Bestemmelse af Damptryk og Koncentration af Opløsninger, ved hvilken der tillige paa simpel Maade faas en Bestemmelse af de Punkter, i hvilke der optræder Mætning m. H. t. een eller to Komponenter. Ud fra de ved Hjælp af denne Methode fundne Data for Opløsninger af de til Omsætningerne KCl + NaClO₃ → KClO₃ + NaCl og KCl + NaNO₃ → KNO₃ + NaCl svarende reciproke Saltpar er Beregningen af Affiniteten ved disse Processer gennemført i nøje Overensstemmelse med tidligere elektrometriske Maalinger, hvorved en skarp Verifikation af den opstillede Formel er opnaaet.

Den polytekniske Lærestalts fysisk-kemiske Laboratorium.
August 1917.

INDHOLD.

I. Theori.

1. En thermodynamisk Relation imellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger	13
2. Den allotrope Omdannelse	16
3. Dobbelsaltdannelse	17
4. Reciproke Saltpar	13
a. Grafisk Fremstilling af Ligevægten i et System af reciproke Saltpar	13
b. Affinitetsberegning	16

II. Verifikation.

1. Den allotrope Omdannelse	20
2. Dobbelsaltdannelse	22
a. Karnallitdannelsen	23
b. Schönitdannelsen	27
3. Reciproke Saltpar	29
a. Den eksperimentelle Methodes Princip	29
b. Maalingernes Teknik	31
c. Resultater	33
α . Omsætningen $KCl + NaClO_3 \rightarrow KClO_3 + NaCl$	33
β . Omsætningen $KCl + NaNC_3 \rightarrow KNP_3 + NaCl$	37

III. Oversigt over Resultaterne	38
---------------------------------------	----

SKRIFTER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1916—17:

Pris
Kr. Ø.

ADLER, ADA. Catalogue supplémentaire des manuscrits grecs de la Bibliothèque Royale de Copenhague. Avec 4 planches. Avec un extrait du catalogue des manuscrits grecs de l'Escorial rédigé par D. G. Moldenhaver. (Hist.-fil. Afd., 7. Række, II. 5.)	4.40
PETERSEN, JOHANNES BOYE. Studier over danske ærofile Alger. Med 4 Tavler. Avec un résumé en français. (Naturv.-math. Afd., 7. Række, XII, 7.)	5.15
RASMUSSEN, HANS BAGGESGAARD. Om Bestemmelsen af Nikotin i Tobak og Tobaksekstrakter. En kritisk Undersøgelse. (Naturv.-math. Afd., 8. Række, I. 2)	1.75
CHRISTIANSEN, M. Bakterier af Tyfus-Coligruppen, forekommende i Tarmen hos sunde Spædkalve og ved disses Tarminfektioner. (Naturv.-math. Afd., 8. Række, I. 3)	2.25
JUEL, C. Die elementare Ringfläche vierter Ordnung. (Naturv.-math. Afd., 8. Række, I, 4)	0.60
JØRGENSEN, S. M. Det kemiske Syrebegrebs Udviklingshistorie indtil 1830. Efterladt Manuskript, udgivet af Ove Jørgensen og S. P. L. Sørensen (Naturv.-math. Afd., 8. Række, II. 1)	3.45
HANSEN-OSTENFELD, CARL. De danske Farvandes Plankton i Aarene 1898—1901. Phytoplankton og Protozoer. 2. Protozoer; Organismer med usikker Stilling; Parasiter i Phytoplanktoner. Med 4 Figurgrupper og 7 Tabeller i Teksten. Avec un résumé en français. (Naturv.-math. Afd., 8. Række, II. 2)	2.75
JENSEN, J. L. W. V. Undersøgelser over en Klasse fundamentale Uligheder i de analytiske Funktioners Theori. I. (Naturv.-math. Afd., 8. Række, II. 3)	0.90
PEDERSEN, P. O. Om Poulsen-Buen og dens Teori. En Experimentalundersøgelse. Med 4 Tavler. (Naturv.-math. Afd., 8. Række, II, 4)	2.90
JUEL, C. Die gewundenen Kurven vom Maximalindex auf einer Regelfläche zweiter Ordnung. (Naturv.-math. Afd., 8 Række, II. 5)	0.75

MATHEMATISK-FYSISKE MEDDELELSER

UDGIVNE AF

DET KGL. DANSKE VIDENSKABERNES SELSKAB

1. BIND:

	Kr. Ø.
1. CHRISTIANSEN, C. Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse. VI. 1917	0.25
2. KNUDSEN, MARTIN. Fordampning fra Krystaloverflader. 1917..	0.25
3. BRONSTED, J. N. og PETERSEN, AGNES. Undersøgelser over Omdannelsen af reciproke Saltpar, samt over Benzidin-Benzidinsulfat-Ligevægten. Affinitetsstudier XI. 1917.....	0.60
4. ANDERSEN, A. F. Sur la multiplication de séries absolument convergentes par des séries sommables par la méthode de Cesàro. 1918. (Under Pressen.)	
5. BRONSTED, J. N. En thermodynamisk Relation mellem Blandingsaffiniteterne i delvis mættede Opløsninger og dens Anvendelse til Affinitetsbestemmelse. Affinitetsstudier XII. 1918.....	0.90
6. NIELSEN, NIELS. Recherches sur les polynomes d'Hermite. 1918. (Under Pressen.)	