

Denne fil er downloadet fra  
**Danmarks Tekniske Kulturarv**  
*www.tekniskkulturarv.dk*

Danmarks Tekniske Kulturarv drives af DTU Bibliotek og indeholder scannede bøger og fotografier fra bibliotekets historiske samling.

### **Rettigheder**

Du kan læse mere om, hvordan du må bruge filen, på *www.tekniskkulturarv.dk/about*

Er du i tvivl om brug af værker, bøger, fotografier og tekster fra siden, er du velkommen til at sende en mail til *tekniskkulturarv@dtu.dk*

G. A. Hagemann  
Studier over nogle  
Stoffers Molekulvolumen

INDUSTRI-  
FORENINGEN.

† 5412.



~~2905~~

~~36~~

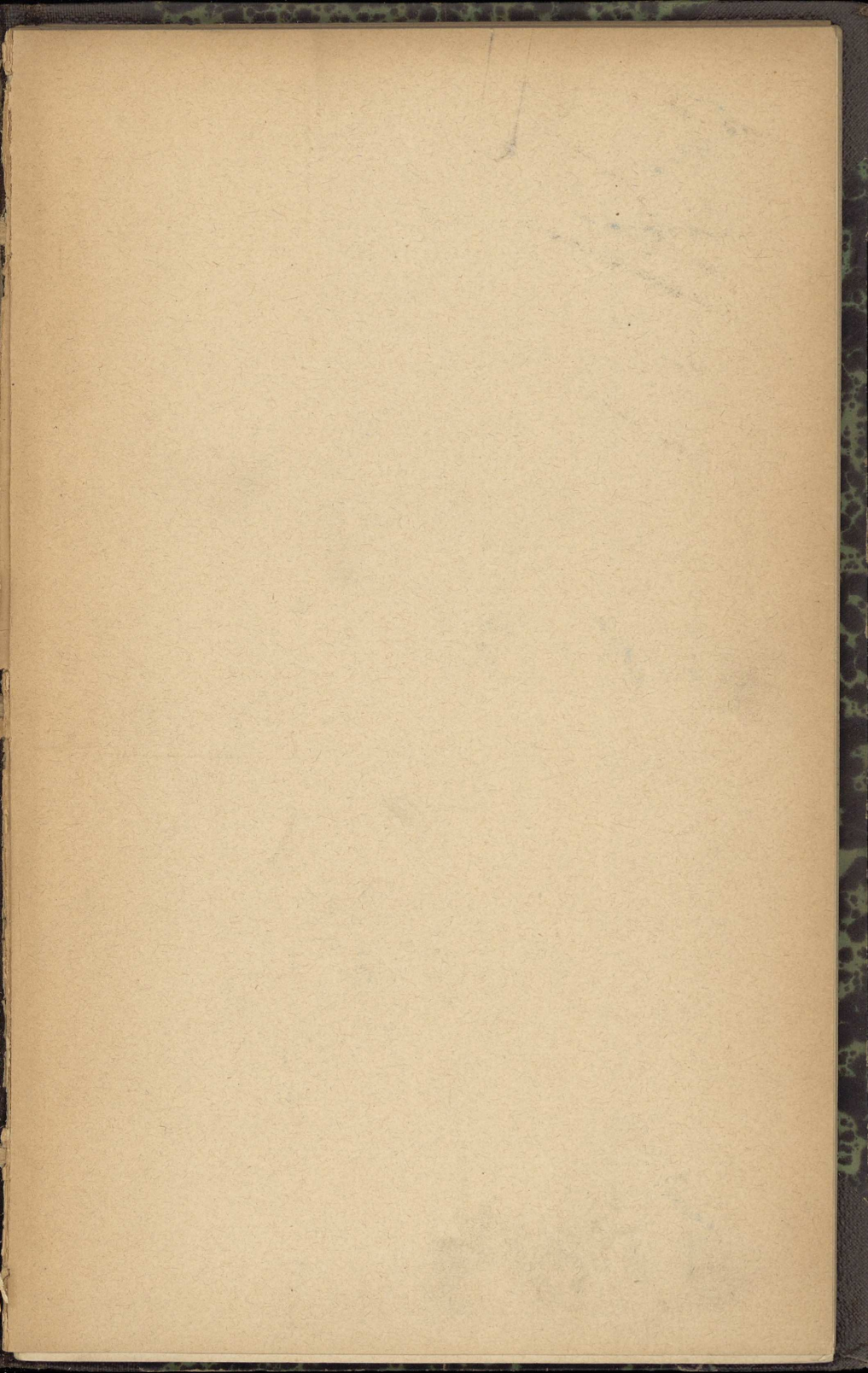
~~6-94~~

~~6-97~~

5412

I. B. gl

~~589~~







~~722.~~  
STUDIER

OVER

NOGLE STOFFERS MOLEKULVOLUMEN.

AF

G. A. HAGEMANN.

---

**INDUSTRI-  
FORENINGEN.**

KJØBENHAVN.

HOS UNIVERSITETSBOGHANDLER G. E. C. GAD.

TRYKT HOS NIELSEN & LYDICHE.

1886.





## Indledning.

---

Nærværende lille Arbejde har været mit Fritidsarbejde i de forgangne Maaneder. Det bærer paa mange Maader Mærke af denne Oprindelse og trænger i høj Grad til den Undskyldning, som ligger deri. Det er mit Ønske at kunne føre de heri udviklede Ideer videre; men den forestaaende Roecampagne vil ikke levne mig nogen Fritid dertil, og jeg har saaledes kun Valget imellem at lade et fragmentarisk Arbejde gaa i Trykken eller afvente kommende mindre beslaglæggende Tider. Jeg vælger det første, fordi jeg og en Ven, som har set det, med mig mener, at der aabnes nye videnskabelige Syn gennem dette Arbejde, som fortjene Anerkjendelse eller — Modbevis.

Foruden de i Afhandlingen nævnte Undersøgelser er der udført en stor Mængde andre, som jeg ikke her har fundet nogen nødvendig Anvendelse for. Til disse høre navnlig en stor Mængde Vægtfyldebestemmelser, som Sukkermester ved Stege Sukkerfabrik, cand. polyt. Holmer, velvilligst har udført for mig. Men selv om



disse Bestemmelser ikke her have fundet direkte Anvendelse, saa have de i høj Grad tjent mig til Orientering og Correction, og jeg er derfor Hr. Holmer taknemmelig for hans Bistand.

*Vedbæk, d. 22de Juli 1886.*

**G. A. Hagemann.**

---

Over flydende og faste Legemers Opløsning i en Vædske, hersker der endnu stor Uklarhed. Man kjender nøje en hel Række Fænomener, der ledsage denne Opløsning, særlig den vandige, men der fattes en fælles almindelig Forklaring for Opløsningsprocessen, hvorigjennem de denne ledsagende fysiske Forandringer blive forstaaelige. Ikke at man skulde savne theoretiske Forklaringer af Opløsningsprocessen, men disse kaste intet Lys over de ledsagende fysiske Fænomener, og de ere derfor kun af ringe Værd. I Gmelin-Krauts nye Haandbog I 1, 472—474, gjengives saaledes den af L. Dossios givne Forklaring af flydende og faste Stoffers Opløsning, en Forklaring, der er af ren fysisk Natur, og som søger sin Støtte i den mechaniske Varmetheori, og i Thomsens Thermochemische Untersuchungen III, 18 og 19, udtaler denne, den nyere Tids betydeligste Forsker, at det er vanskeligt at gjøre sig en klar Forestilling om Opløsningernes Tilstand, som »die gegenwärtige geringe Kenntniss von der Constitution der Flüssigkeiten nicht zu enthüllen vermag«; men, som han fortsætter videre: »Wenn die Mischungs und Verdünnungswärme der Flüssigkeiten auf physikalischen oder genauer auf mechanischen Ursprung anstatt auf che-



mische Wirkungen (Hydratbildung) zurückgeführt werden, so findet auch die allmähliche Aenderung der Wärmetönung mit der Wassermenge resp. Flüssigkeitsmänge eine genügende und ungezwungene Erklärung«. Ogsaa mener han, at »es ist kein Grund vorhanden für die Verdünnungswärme dieser Körper (Phosphorsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure) sich eine andere Erklärung suchen zu müssen als für diejenige des Alkohols, und Niemand würde wohl eine Bildung von Hydraten bei der Verdünnung desselben mit Wasser als Ursprung der Verdünnungswärme annehmen.«

Det vilde være let at citere endnu flere Udtalelser af Thomsen og andre nyere Videnskabsmænd til Støtte for den Opfattelse, at Opløsninger maa gives en ren fysisk eller rettere mekanisk Forklaring, men prøver man nu ad denne Vej at sammenligne de Opløsningsprocessen ledsagende Fænomener, da kommer man til et alt andet end tilfredsstillende Resultat.

De to mest fremtrædende Yttringer ved Opløsningen ere Varmetoningen og Volumforandringen, og det er derfor ogsaa disse, der ere bedst undersøgte. Betragter man nu saaledes de Fænomener, der ledsage det svovlsure Natrons Opløsning i en stor Mængde Vand, saa vil man finde, at Varmetoningen kun er meget ringe, nemlig ifølge Thomsens »Thermoch. Unters.« III 198, fra  $170^{\circ}$ — $460^{\circ}$ , eftersom det vandfri Salt er forvittret eller smeltet. Opløsningsforholdet er 1 Molk Salt til 400 Molekuler Vand. Derimod er den Volumforandring, Contraction, der ledsager Opløsningen, meget betydelig, og ligesom Varmetoningen forskjellig efter Saltets Fremstillingsmaade. Det smeltede Salt har en Vægtfylde ved  $15^{\circ}$  af  $2.6313$ , og dets halve molekulære Volumen er der-

for  $\frac{71}{2.6313} = 26.98^{\text{cc}}$ . Det krystalliserede Salt har Vægtfylde ved  $15^{\circ}$  C. =  $2.73$ , hvilket giver et halvt molekulært Volum af  $\frac{71}{2.73} = 26.0^{\text{cc}}$ . Nu indeholder en Opløsning af Vægtfylde  $1.0623$  ved  $15^{\circ}$ , ifølge Gerlach,  $6.72$  pCt. svovlsurt Natron og altsaa i en Litre  $71.47$  Gr., og vi finde da deri

	1062. <sub>32</sub> Gr. Opløsning .....	= 1000 cc
deri	71. <sub>47</sub> - svovlsurt Natron	
og	990. <sub>85</sub> Gr. Vand .....	= 990. <sub>85</sub> cc
	71. <sub>47</sub> - Salt (krystalliseret) ..	= 26. <sub>2</sub> cc
	Hele Volum =	1017. <sub>0</sub> cc

Før Opløsningen fandt Sted, indtog altsaa Vandet et Rumfang af  $990.85^{\text{cc}}$  og Saltet  $26.2^{\text{cc}}$ , tilsammen  $1017.0^{\text{cc}}$ ; efter Opløsningen derimod indtog de tilsammen kun  $1000^{\text{cc}}$ . Der har altsaa fundet en Contraction af  $17^{\text{cc}}$  Sted. For det smeltede Salt vil man faa omtrent  $1^{\text{cc}}$  mere, altsaa ca.  $18^{\text{cc}}$  Contraction.

Hvorledes er det nu muligt at forstaa denne Contraction?

At antage, at det svovlsure Natron, der kun indtager  $26.0^{\text{cc}}$  før Opløsningen, skulde svinde ind til kun  $9^{\text{cc}}$  ved denne, er lidet rimeligt og har intet Tilknyningspunkt i vor øvrige Viden; thi selv om vi antog en Agregatforandring, svarende til Forandringen fra Flydende til Dampform, den eneste Agregatforandring, der medfører meget store Volumforandringer, da vil en Varmeudvikling af  $170^{\circ}$  eller  $460^{\circ}$  svarende til  $17^{\text{cc}}$  og  $18^{\text{cc}}$  Contraction gaa lige imod, hvad Agregat-



forandringer ellers fordre — stort Varmeforbrug. — Rimeligere vilde det altsaa være at søge Contractionen hos Vandet. Men skal den forklares ad rent mechanisk Vej, da maa man erindre, at Vandets Udvidelses-coefficient ved  $15^{\circ}$  er  $0.000132$  (H. Kopp), og at saaledes  $1^{\circ}$  Afkøling formindsker  $1000^{\text{cc}}$  til  $999.868^{\text{cc}}$ . Der fordres altsaa  $7.576^{\circ}$  Temperaturnedgang for at formindske  $1000^{\text{cc}}$  med  $1^{\text{cc}}$ ,  $\text{d}$ : der medgaar dertil  $7576$  Calorier. Da der nu for det krystalliserede Salts Vedkommende finder en Contraction af  $17^{\text{cc}}$  Sted, vilde der dertil fordres  $17 \times 7576^{\circ} = 128792^{\circ}$ , medens Saltets Opløsning i Virkeligheden har medført en Varmeudvikling af ca.  $170^{\circ} - 460^{\circ}$ .

Det er altsaa end ikke muligt at bringe en saa simpel Proces som et chemisk neutralt Salts Opløsning i Vand i Overensstemmelse med den mechaniske Varmetheoris Grundsætninger; thi man maa enten antage, at den store Forskjel i beregnet og fundet Varmeudvikling maa have sit æquivalente Udtryk i andre physiske Kræfter, som Elektricitet, Lys eller lignende, men saadanne Ytringer af Opløsningen kjende vi ikke, eller vi maa antage en ny Naturvirksomhed, der ikke er æquivalent med Varmen, og som kan udrette meget mere Arbejde med meget mindre Kraftforbrug. Og som det er gaaet her, gaar det næsten overalt. Hvor man har stødt paa uforklarlige chemiske Reaktioner — uforklarlige ved vor nuværende chemiske Grundopfattelse af Stofferne og deres indbyrdes Forbindelser —, der har man henvist Forklaringen til den mechaniske Varmetheori uden forøvrigt at kunne give Anvisning paa dens Anvendelse.

Og det vil ikke lykkes at bringe den ønskede Over-

ensstemmelse tilveje; thi har end Opløsningsprocessen et rent mechanisk Moment i sig, hvad man foreløbig ikke tør nægte, saa er det utvivlsomt, at den hovedsagelig er en chemisk Proces. Denne Opfattelse kan muligen ikke tiltale os, saaledes som vi nu opfatte chemiske Forbindelser; men hvad vide vi om de chemiske Forandringer, der foregaa uden en stor haandgribelig fysisk Yttring, hvad kjende vi til de uden en saadan foregaaende chemiske Virksomheder, under hvilke de store mineralske og vegetative Verdensforandringer foregaa. At dér foregaaer store chemiske Processer vil vist ingen benægte!

At føre et direkte Bevis for at et Stofs, selv et neutral Salts, Opløsning i Vand, er en chemisk, om end ikke altid en ren chemisk Proces, er ingenlunde let; men da Beviset for, at det ikke er en chemisk Proces, heller ikke kan føres direkte, saa vil der ikke være noget til Hinder for foreløbig at gaa ud fra, at Beviset er ført. Viser det sig da, at Antagelsen fører til Urimeligheder, saa har den jo modbevist sig selv, hvis ikke, da kan man muligen af selve Antagelsen hente Beviset for dens Rigtighed.

Det vil da umiddelbart af selve Læren følge, at en chemisk Proces ikke behøver at afsluttes med en større fysisk Yttring, og at Begrebet »chemisk Forbindelse« maa gives en langt større Udstrækning, end vi nu ere tilbøjelige til. Vi kalde svovlsurt Natron og dets Forbindelser med ( $2\frac{1}{2}$  og 3) 7 og 10 Atomer Vand for chemiske, fordi de besidde Evne til at krystallisere og tildels thermiske Særreaktioner, men vi ere utilbøjelige til at betragte de vandige Opløsninger med mere eller mindre Vand som chemiske Forbindelser. Det er dette,



hvis Opløsningen i Vand er en chemisk Proces, vi for Fremtiden maa gjøre. Vejen til denne Antagelse er ogsaa alt banet ved Berthollets Lære om Massernes Virkning, de chemiske Virkninger efter ubestemte Forhold og de sig dertil sluttende af Guldberg og Waage udviklede Formler.

Men Læren fører endnu videre Konsekventser med sig. Er Blandingen af Svovlsyre og Vand en chemisk Forbindelse, da vil man jo ved at forøge Vandmængden tilsidst naa den Grændse, da Svovlsyren har udtømt hele sin chemiske Energi. Var man nu tillige istand til at maale en eller anden af denne Energiudvikling følgende fysisk Yttring, da havde man derigjennem muligen tillige Maalet for Energiens selv. Det er de thermiske Yttringer, som Thomsen og andre Forskere have gjort til Gjenstand for omfattende Undersøgelser. I det følgende skal blive vist, at ogsaa de volumiske Yttringer ere skikkede til at belyse de chemiske Energier, endog i langt højere Grad end Favre og Valson og Ostwald har forsøgt.\*)

I det ovenfor anførte Exempel vedrørende det svovlsure Natrons Opløsningsforhold viste det sig, at Saltets halve Molekularvolum (Molekulet i Gram divideret med Vægtfylden) var  $26^{\text{cc}}$ , og at man enten maatte antage, at den ved Opløsningen i Vand frembragte Volumcontraction ( $17^{\text{cc}}$  paa 1 Litre) maa tilskrives Saltet, Vandet eller begge. Ser man nu imidlertid hen til, hvad vi i saa Henseende kjende, da taler

---

\*) Det er først paa et temmelig sent Stadium af disse Undersøgelser, at de nævnte Forskeres Arbejder bleve mig bekjendt. Jeg har set deraf, at jeg ikke, som jeg troede, har Prioritet paa den volumetriske Undersøgeltesmaade.

alt for, at det sidste er Tilfældet. Det er i denne Forbindelse værd at lægge Mærke til, at Krystallisationen af en vandig Opløsning i Regelen kun medfører meget ringe Volumforandringer i denne og i ingen Henseende kan sammenlignes med en Agregatforandring. Og betragter man Krystallisationsbeholderne i Soda, Alun, Sukker eller lignende Fabriker, hvor Udkrystallisationen foregaar i stor Maalestok, da vil man gennemgaaende finde, at Volumforandringen ved Krystallisationsprocessen er saare ringe og ingenlunde større, end at den kan forklares ved Temperaturforskjellen før og efter Krystallisationen.

Ved et saavidt muligt gennemført Exempel skal jeg i den følgende Udvikling søge at belyse Hypotesen.

Svovlsyrens Forhold til Vand er nøje undersøgt af Kolb, hvis Bestemmelser stemme godt med den efter Bineau af Gerlach udarbejdede Vægtfyldeliste, der danner Grundlaget for den i Storers »Chemical Solubilities« optagne.

Ifølge Gmelin-Kraut I 2, 192, har flydende Svovlsyreanhydrid ved 13° en Vægtfylde = 1.9546, hvorefter Monohydratet beregnes saaledes:

1 Molk. Anhydrid . . . . .	80 Gr;	$\frac{80}{1.954}$	= 40.9 <sup>cc</sup>
1 — Vand . . . . .	18 -		18 cc *)
Monosvovlsyrehydrat . . . . .	98 Gr.		beregnet 58.9 <sup>cc</sup>

\*) Den Fejl, der begaaes ved at regne 1 Gr. Vand ved 15° lig 1<sup>cc</sup>, er saa lille, at den her ikke har Betydning.



Nu har Svovlsyremonohydrat imidlertid en Vægtfylde ved  $15^{\circ}$   $1.842$ , hvorefter dets Molekularvolum bliver  $\frac{98}{1.842} = 53.2^{\text{cc}}$ . Beregnet burde den have været  $58.9^{\text{cc}}$ , og der er saaledes ved den første Hydratdannelse sket en Contraction af  $5.7^{\text{cc}}$ .

Gaar man videre efter Kolbs Vægtfyldebestemmelser, da finder man for Monohydrat + 1 Vand:

Monohydrat.....	98 Gr.;	$\frac{98}{1.842} = 53.2^{\text{cc}}$
1 Vand .....	18 -	18 cc
	116 Gr.	71.2 <sup>cc</sup>
Hydratets Vægtfylde =	$1.779 = \frac{116}{1.779}$	$= 65.2^{\text{cc}}$
	Contraction =	$6.0^{\text{cc}}$

Monohydrat + 2 Vand:

Monohydrat .....	98 Gr. =	53.2 <sup>cc</sup>
2 Vand .....	36 - =	36.0 <sup>cc</sup>
	134 Gr. =	89.2 <sup>cc</sup>

I Virkeligheden findes Vægtfylden =  $1.652$  og derefter Molekularvolum  $= \frac{134}{1.652} = 81.1^{\text{cc}}$ , saaledes at Forbindelsen af Svovlsyremonohydrat med 2 Vand frembringer en Contraction af  $8.1^{\text{cc}}$ .

Gaar man videre ad denne Vej, finder man følgende Liste:

Svovlsyreanhydrid.	Contraction.	
+ 1 Vand	5.7 <sup>cc</sup>	} = 5.7
2 —	11.7 <sup>cc</sup>	} = 6.0
3 —	13.8	} = 2.1
4 —	15.0	} = 1.2
5 —	15.8	} = 0.8
6 —	16.2	} = 0.4
7 —	16.2	} = 0.0
8 —	17.6	} = 1.4
9 —	18.2	} = 0.6
10 —	18.7	} = 0.5
15 —	20.9	} = 4.6
20 —	22.6	
30 —	23.6	
50 —	23.3	
54 —	23.8 <sup>cc</sup>	} Gjennemsnit 23.6

Ved nu at betragte denne Bindingsrække, da finder man, at Svovlsyrens Contraction med de to første Molekuler Vand er omtrent lige stor og betydelig større end nogen af dens efterfølgende Contractioner. Svovlsyren har alt ved de to første Molekuler Vand udtømt Halvparten af hele den Virksomhed, den formaar at udøve paa 50 Molekuler Vand. Ved 3 Molekuler Vand er Contractionsvirkningen alt betydelig mindre, ved 6 til 7 Molekuler er der ingen kjendelig Virkning, men derefter tiltager den igjen pludselig for atter gradevis at aftage. Det er muligt, at der kan ligge unøjagtige Bestemmelser af Vægtfylderne til Grund for denne uregelmæssige Contractionsrække; men ser man hen til den Omhu, Kolb øjensynlig har anvendt ved sine Bestemmelser, da



bliver man tilbøjelig til at tro, at Forholdet er som her fundet.

Antager man nu, at Svovlsyren væsentlig har udtømt sin Energi paa 50 Molekuler Vand, saa bliver Svovlsyreanhydridets totale Contractions-Energi = 23.6, og denne Energi er fordelt saaledes, at Halvparten af Energién yttres sig strax ved de to første Vandmolekuler med omtrent ligestor Energi til hver.

Man kan ikke absolut sammenligne denne volumetriske Energirække med den af Thomsen udførte thermiske, fordi de to Rækker ere baserede paa en forskjellig Vandmængde, den volumiske paa 50 Molekuler, den thermiske paa 100 Molekuler, en Indvending, der dog, efter den ringe Betydning, den større Vandmængde har, ikke faar synderlig stor Værdi. Vi faa:

n.	SO <sup>3</sup> n H <sup>2</sup> O, H <sup>2</sup> O.	
	Thomsen: Therm.	Hagemann: Vol. Contrac.
0	21320 <sup>c</sup>	5.7 <sup>cc</sup>
1	6379 <sup>c</sup>	6.0 <sup>cc</sup>
2	3039 <sup>c</sup>	2.1 <sup>cc</sup>
3	1719 <sup>c</sup>	1.2 <sup>cc</sup>
4	1183 <sup>c</sup>	0.8 <sup>cc</sup>

samt Anhydridets totale thermiske Værdi mod 1600 Molekuler Vand = 39165<sup>c</sup> imod den volumiske 23.6<sup>cc</sup> med 50 Molek. Vand.

Der er ikke nogen Parallel at uddrage af disse to Talrækker. Medens 1<sup>cc</sup> Contraction ved den første Vandmolekul giver 3740<sup>c</sup>, giver den anden Vandbinding

kun 1060° for 1<sup>cc</sup> Contraction, den tredje 1450° pr. Kubikcentimeter, den fjerde 1420°, den femte 1470° for 1<sup>cc</sup> Contraction og den hele Syrebinding 1660° for 1<sup>cc</sup> Contraction. Men en Parallel er heller ikke nødvendig, thi den ene Række supplerer den anden, og de give først samlede det rette Billede af Svovlsyrens Bindings-evne. Man ser, at den første Contractionsyttring er omtrent ligestor med den anden, men mere end tre Gange saa kraftig, og at de to første Contractioner, der i Mængde omfatte omtrent Halvparten af hele Syrens Energi, tage omtrent  $\frac{2}{3}$  af dens hele thermiske Intensitet.

Det er denne Syrens indre Organisation, blottet ved den foretagne chemisk-physiske Discektion, der giver den sit Særkjende, og det maa være denne, der karakteriserer dens chemiske Forbindelser.

Vi ville nu, ligesom ved Svovlsyren, kaste et Blik paa Natrons Forhold i volumisk-thermisk Retning.

Vægtfylden af det ved Glødning af en Blanding af Natrium og Natronhydrat fremstillede Natriumilte angives til 2.<sub>805</sub>. Det dobbelte Molekul er 62, det dobbelte Molekulvolum 22.<sub>1</sub>, og vi finde ved den første Hydratdannelse:

Natriumilte .....	62 Gr. =	22. <sub>1</sub> <sup>cc</sup>
1 Vand .....	18 - =	18 <sup>cc</sup>
	80 Gr. =	40. <sub>1</sub> <sup>cc</sup>

Nu er Natronhydratets Vægtfylde = 2, hvilket alt-saa giver det dobbelte Molekulvolum = 40<sup>cc</sup> eller samme Tal som beregnet. Der har med andre Ord ikke fundet nogen Contraction Sted ved første Vandbinding.

Det fortjener at bemærkes, at der ved Natriums



Forening med Ilt finder en saa stor Contraction Sted, at det dannede Ilte endog indtager mindre end det halve Volum af Metallet, nemlig  $11.05^{\text{cc}}$  mod  $23.6^{\text{cc}}$ . Thi

$$\frac{23}{0.973} = 23.6^{\text{cc}} \text{ og } \frac{31}{2.805} = 11.05^{\text{cc}}.$$

For den anden Vandbinding finde vi

Natronmonohydrat . . . . .	80 Gr. =	40 <sup>cc</sup>
1 Vand . . . . .	18 - =	18 <sup>cc</sup>
	98 Gr. =	58 <sup>cc</sup>

Vægtfylden er efter Dalton  $1.85$  og dets Molekylvolum derfor  $52.9^{\text{cc}}$ , saaledes at der har fundet en Contraction Sted af  $5.1^{\text{cc}}$ . Ved Benyttelse af Daltons og den af Gmelin-Kraut gjengivne Vægtfyldebestemmelse af Natronopløsninger findes nu:

Natronanhydrid + 1 Vand = 0 <sup>cc</sup> Contraction				
—	2 —	5.1	—	} 5.1
—	3 —	8.6	—	} 3.5
—	4 —	11.8	—	} 3.2
—	5 —	14.4	—	} 2.6
—	6 —	16.7	—	} 2.3
—	7 —	19.5	—	} 2.8
—	8 —	21.3	—	} 1.8
—	9 —	23.0	—	} 1.7
—	10 —	24.5	—	} 1.5
—	11 —	25.1	—	} 0.6
—	12 —	27.2	—	} 2.1
—	13 —	28.3	—	} 1.1
—	14 —	28.9	—	} 0.6
—	15 —	29.8	—	} 0.9
—	20 —	34.8	—	} 5.0

Natronanhydrid	+25 Vand	=	36.7	Contraction	}	1.9
—	30	—	38.3	—	}	1.6
—	40	—	41.5	—	}	3.2
—	50	—	43.5	—	}	2.0
—	55	—	44.7	—	}	1.2
—	100	—	45.3	—	}	0.6
—	140	—	45.0	—	}	÷0.3

Det er rimeligt at antage, at Unøjagtigheder i Vægtfyldelisterne har ført Urigtigheder i Contractions-tallene med sig, saaledes at den fundne Talrække ikke er korrekt i Enkelthederne, men Hovedtrækkene maa dog anses for paalidelige. Contractionen for den første Vandmolekul er altsaa = 0. Af Grunde, som senere skulle blive fremstillede, maa man antage, at den første Vandbinding desuagtet svarer til en Contraction af  $14.5^{\circ}$ . Den anden Contraction er kun omtrent  $\frac{1}{3}$  af denne, og de følgende blive gradevis mindre og mindre. Ved 11 Molekuler Vand synes der at være en Afslutning\*), hvorefter atter stærkere Bindinger indtræde. Efter 55 Molek. Vand tiltager Bindingen kun svagt, og med 140 Molek. Vand synes den endog at blive mindre, et Forhold, som ogsaa af Thomsen er paavist at have et thermisk Udtryk.

Er Contractionen ved den første Vandmolekuls Binding som antaget  $14.5^{\circ}$ , saa bliver hele Bindingen ved 50 Molek. Vand  $58^{\circ}$ . Dertil svarer efter Beketoffs Bestemmelse en thermisk Virkning af  $55500^{\circ}$  eller omtrent  $957^{\circ}$  for  $1^{\circ}$  Contraction. For Natronhydrat fandt

\*) Det er muligt, at det er denne i Natronbindingen paaviste Afslutning, der gaar igjen i Karbonatets og Sulfatets 10 vandbundne Krystaller.



Thomsen  $9940^{\circ}$ , altsaa for det dobbelte Molekul  $19880^{\circ}$ , hvortil der svarer en Binding af  $43.5^{\circ}$  eller  $457^{\circ}$  pr.  $1^{\circ}$  Contraction. Af Differentensen af Varmetonerne finder man, at den første Binding, der foreløbig antoges at medføre en Contraction af  $14.5^{\circ}$ , svarer til  $35620^{\circ}$ , hvilket giver  $2460^{\circ}$  pr.  $1^{\circ}$  Contraction.

Den første Binding betinger saaledes Fjerdedelen af den hele volumiske og  $\frac{2}{3}$  af den hele thermiske Virkning; de øvrige  $\frac{3}{4}$  volumisk Virkning føre kun  $\frac{1}{3}$  af hele Varmevirkningen med sig!

Ere nu de i det foregaaende fremhævede volumiske og thermiske Reaktioer særlige for Svovlsyren og Natron, da maa disse Yttringer nødvendigvis atter vise sig ved Svovlsyrens og Natrons Forening til svovlsurt Natron. Og foregaar denne Dannelselse af svovlsurt Natron ved Sammenblanding af de vandige Opløsninger af Svovlsyre og af Natron, da maa den, saafremt disse Opløsninger virkelig selv ere chemiske Forbindelser med Vand, foregaa ganske som en Dobbeltdekomposition. Svovlsyren maa forbinde sig med Natron, det af begge bundne Vand maa frigjøres, og en Volumforøgelse maa blive Side-Resultatet til Saltdannelsen. Tilmed er Natrons Contractionsevne virkelig 58 og Svovlsyrens 24 ( $23.6$ ), og denne Contraction er Maal for de respektive Stoffers chemiske Energi, saa er Svovlsyren langt fra stærk nok til at udfylde hele Natronets Bindingsevne, og det dannede svovlsure Natron maa have en betydelig alkalisk Bindingsevne latent. Thermisk har Thomsen ogsaa paavist denne, idet Opløsningen af svovlsurt Natron vedbliver at frembringe Varmetoning ved Tilsætning af Svovlsyre, medens en Tilsætning af Natron omtrent er uden Virkning. Volumisk kan man kun tilnærmelsesvis

komme til denne Virknings Størrelse, idet Saltets Opløselighed i Vand ikke er saa stor, at man kan fremstille en Opløsning af 1 Molekul i 50 Molekuler Vand. Vi finde imidlertid efter Gerlach, at en Opløsning af Vægtfylde =  $1.0616$  indeholder  $6.7\%$  svovlsurt Natron, og efter Gmelin, at Vægtfylden af det vandfri Salt som Middel af flere Bestemmelser er  $2.655$ , 1 Litre Opløsning vejer da  $1061.6$  Gr. og indeholder  $71.1$  Gr. eller  $\frac{1}{2}$  Molekul svovlsurt Natron, hvortil altsaa svarer et Molekularvolum af  $26.8^{\text{cc}}$ . Dette giver

$$\begin{array}{r}
 1061.6 \text{ Gr.} = 1 \text{ Litre} \\
 \div \text{ Saltet} \quad 71.1 \quad - \\
 \hline
 990.5 \text{ Gr. Vand} = \text{cc Vand} \\
 + \text{ Saltvolum} \quad 26.8^{\text{cc}} \\
 \hline
 1017.3^{\text{cc}}
 \end{array}$$

altsaa  $17.3^{\text{cc}}$  Contraction. For hele Molekulet bliver Contractionen altsaa omtrent det dobbelte eller  $34.6^{\text{cc}}$ . Er nu denne Contraction Differentsten mellem Natronets og Svovlsyrens Contraction, da maa, naar Natrons første Binding kaldes  $x$ ,

$$\begin{aligned}
 (43.5 + x) \div 23.7 &= 34.6 \\
 \text{og } x &= 14.8,
 \end{aligned}$$

saaledes at Natronets hele Binding æquivalerer  $58.3$  af Svovlsyrens Bindinger.

Det er nødvendigt at belyse Rigtigheden af denne Beregning noget nærmere, thi det kan ikke nægtes, at den fører meget vidtgaaende Konsekventser med sig, og, hvis holdbar, helt forrykker vor hidtidige Opfattelse af de chemiske Forbindelsers Væsen og Natur. Det er uomstødeligt, at Natron og Svovlsyre hver for sig med



større Vandmængder frembringe større og større Contractioner, men om disse kunne neutralisere hinanden, og navnlig om Natronets første Vandbinding, der slet ikke ledsages af nogen Contraction, kan ækvivalere 14.<sub>8</sub>\*) af Svovlsyrens Contractioner og da hvorledes, derom maa man nødvendigvis vide nærmere Besked.

Der er til Belysningen af disse Spørgsmaal foretaget en Række Forsøg med Dannelsen af svovlsurt Natron i vandig Opløsning af 4-dobbelt normale Opløsninger af Natron og Svovlsyre, saaledes at lige Rumfang ville neutralisere hinanden. Svovlsyreopløsningen viste ved 18° en Vægtfylde = 1.<sub>1206</sub>, Natronopløsningen 1.<sub>152</sub>. Vi finde nu, at en Sammenblanding af 50 cc af hver af disse Opløsninger\*\*) ikke giver 100 cc, men derimod 101.<sub>8</sub> cc ved 18°, og Opløsningen har da en Vægtfylde af 1.<sub>147</sub>. Det fremgaar deraf at:

### 1) Svovlsyren

	50 cc à 1. <sub>1206</sub> = 56. <sub>03</sub> Gr.
Deri Svovlsyreanhydrid	8
	Vand 48. <sub>03</sub> Gr. = cc
Svovlsyreanhydrid Vol.	4. <sub>10</sub> cc
	Tilsammen 52. <sub>13</sub> cc
	Opløsningen 50. <sub>00</sub> cc
	Contraction 2. <sub>1</sub> cc

\*) I efterfølgende Beregning er Tallet ofte sat til 14.<sub>5</sub> for Afrundings Skyld.

\*\*) Sammenblandingen fandt Sted i særligt dertil indrettede 100 cc Kolber med lang inddelt Hals.

## 2) Natron

50 <sup>cc</sup> à 1. <sub>152</sub>	=	57. <sub>6</sub> Gr.
Deri Natron	6. <sub>2</sub>	
	Vand	51. <sub>4</sub> Gr. = CC
Natron Vol.	2. <sub>2</sub> cc	
Tilsammen	53. <sub>6</sub> cc	
Opløsningen	50. <sub>0</sub>	
-Contraction	3. <sub>6</sub> cc	

## 3) Svovlsurt Natron

101. <sub>8</sub> cc à 1. <sub>1147</sub>	=	113. <sub>47</sub> Gr.
Deri svovlsurt Natron	14. <sub>20</sub> -	
	Vand	99. <sub>27</sub> Gr. = CC
Svovls. Natrons Molk. Vol.	5. <sub>36</sub> cc	
	104. <sub>63</sub>	
Opløsningen	101. <sub>8</sub>	
Contraction	2. <sub>83</sub> cc	

Foregaar nu Foreningen af Svovlsyre med Natron paa samme Maade som hvert af disse Stoffers Forening med Vand, da maa deres indbyrdes Forbindelse træde istedetfor de med Vand frembragte Contractioner, og der maa frigjøres Vand. Altsaa,

Svovlsyrens Contraction . . . . .	2. <sub>1</sub> cc	
Natrons — . . . . .	3. <sub>6</sub>	
	Tilsammen	5. <sub>7</sub> cc
÷ svovlsurt Natrons Contract.	2. <sub>8</sub> cc	
	2. <sub>9</sub> cc	

eller



Svovlsyrens Contraction forsvinde helt med . . . .	2.1	cc
Dertil svarer af Natrons Contraction for 1ste		
Vandbinding . . . . .	1.45	cc (uden Contraction)
altsaa andre Bindinger	0.65	cc
	<hr/>	<hr/>
	2.10	cc
		0.65
		<hr/>
		2.75
		cc

Nu finder man imidlertid kun en Udvidelse af . 1.80 cc

Altsaa til Rest 0.95 cc

Men ogsaa denne Rest af 0.95 cc eller 1 cc er det let at paavise, thi

Svovlsyrens Molekulvolum . . . . .	4.1	cc
Natrons — . . . . .	2.2	
	<hr/>	
Tilsammen	6.3	cc
Svovlsurt Natrons Molekulvolum . . . . .	5.36	cc
	<hr/>	
Contraction	0.94	cc

hvilket Tal næsten nøjagtig svarede til den beregnede manglende Udvidelse.

Herved er det da bevist, at Svovlsyrens Forbindelse med Natron følger ganske de samme volumiske Love som hver af disse Stoffers Forbindelse med Vand. Natronets første Vandbinding, der foregaar uden Contraction, yttre sig ogsaa i Forbindelsen med Svovlsyre som ikke medførende nogen Contraction i Molekularvoluminet, og de næste Bindinger mellem Natron og Svovlsyre frembringe netop den samme Molekulvolum-Contraction, som vi fandt i de vandige Opløsninger.

Svovlsyrens Forening med Natron er en uomtvistelig kemisk. Der kan da formentlig ikke være nogen Tvivl om, at Svovlsyrens, Natronets og det svovlsure Natrons vandige Opløsninger, der ledsages af til Salt-dannelsen ganske svarende Ytringer, ogsaa maa være kemiske Forbindelser, som kunne hæves, decomponeres

med chemiske Midler. Der behøves strængt taget ikke flere Beviser for Rigtigheden af den opstillede Hypothese. Imidlertid ville de følgende Undersøgelser afgive rigt Stof til dens yderligere Bekræftelse.

Svovlsurt Natron er et neutralt Salt. Det er imidlertid i det foregaaende forudsat, at det er i Besiddelse af en betydelig alkalisk Energi — en betydelig Rest af ikke tilfredsstillet Energi hos det i Forbindelsen værende Natron —; men saa er Saltet jo netop ikke neutralt. Svovlsurt Natron er da kun en Forbindelse, hvori hele Svovlsyrens chemiske Energi er tilfredsstillet. Man kommer derved til at se de chemiske Forbindelser af denne Art i et helt andet Lys end tidligere, og neutrale Salte fremtræde kun som saadanne, i hvilke den ene af de i Forbindelsen værende Stoffers hele chemiske Energi er tilfredsstillet.

Er den Contraction, som svovlsurt Natron endnu er istand til at udøve i sin vandige Opløsning, af alkalisk Natur — en endnu ikke af Svovlsyren tilfredsstillet alkalisk Energi —, da maa den kunne neutraliseres, altsaa hæves, ved en Tilsætning af Svovlsyre. Vi finde ogsaa overensstemmende hermed at:

50 <sup>cc</sup> Natronopløsning	}	4-dobbelt Normal
50 <sup>cc</sup> Svovlsyre		
100 <sup>cc</sup> giver 101,8 <sup>cc</sup> ∅: + 1,8 <sup>cc</sup>		
50 <sup>cc</sup> Natronopløsning	}	4-dobbelt Normal
100 <sup>cc</sup> Svovlsyre		
150 <sup>cc</sup> giver 152,4 <sup>cc</sup> ∅: + 2,4 <sup>cc</sup>		
50 <sup>cc</sup> Natronopløsning	}	4-dobbelt Normal
150 <sup>cc</sup> Svovlsyre		
200 <sup>cc</sup> giver 202,7 <sup>cc</sup> ∅: + 2,7 <sup>cc</sup> .		



Der er alt ovenfor gjort Rede for den første Udvidelse af  $1.8^{\circ}$  ved Svovlsyrens og Natrons Forening til svovlsurt Natron. Ved at sætte 1 Molekul Svovlsyre til Saltet fremkommer der en yderligere Udvidelse af  $0.6^{\circ}$ , der ifølge det ovenfor viste maa ledsages af en dermed lige stor Contraction i Molekulet af det dannede sure Salt, og som derfor svarer til  $1.2^{\circ}$ . Endnu et Molekul Syre, altsaa to Molekuler, frembringer en yderligere Udvidelse af  $0.9^{\circ}$ , hvilket svarer til det dobbelte  $1.8^{\circ}$ . Da Operationen er foretaget med  $\frac{1}{10}$  Molekul, saa svarer det første Svovlsyremolekuls Udvidelse til  $12^{\circ}$  eller omtrent Halvparten af hele Syrens Binding, og vi finde saaledes, at Syren har delt sin Energi ligelig mellem Natronet og Vandet. Ved den anden Syremolekul har Virkningen kun været halv saa stor,  $6^{\circ} = \frac{1}{4}$  af Svovlsyrens Contraction, og følgelig har Syren delt sig med  $\frac{3}{4}$  til Vandet og  $\frac{1}{4}$  til Natronet. Thomsen har fundet ganske dertil svarende Varmetoning.

Hermed er da formentlig den alkaliske Natur af den i det svovlsure Natron tilbageblevne Contractionsevne bevist, og ligesom man derved kan forklare Virkningen af Svovlsyre paa svovlsurt Natron, saaledes faar man derigjennem en Indsigt i alle med denne Forbindelse aldeles analoge Dobbelt-saltes Natur. Det er ogsaa muligt igjennem denne Opfattelse at kaste adskilligt Lys over forskjellige thermiske, hidtil uforklarede, Fænomener, men dette maa være forbeholdt ti senere Behandling.

Det har i dette saaledes nærmere behandlede Exempel tydelig vist sig, at Contractjonen, der fremkommer ved et Stofs Opløsning i Vaid, er et Middel til Bedømmelsen af Stoffets chemiske Kraft. Det er ikke absolut et Maal derfor, thi, som vi have set med Natron,

er den første Vandbinding ikke altid ledsaget af nogen Contraction og er dog en særdeles kraftig chemisk Binding. Men ogsaa denne første Binding æquivalerer Contractioner (ved Natron 14.<sub>5</sub>), og man kan derfor godt udtrykke den ved sit Æquivalent. Det synes endog som om de stærkeste Dele af de chemiske Forbindelser af denne Art ikke ere ledsagede af en Contraction. I al Fald lærer man, at Contractionerne ere af forskjellig Værdi, ikke alene forskjellige i den thermiske Virkning, der ledsager dem, men ogsaa, som vi senere skulle se yderligere belyst, i deres gjensidige æquivalente Forhold. Undersøgelsen af Stoffernes Contractionforhold vil sikkert faa stor videnskabelig Betydning. Det staar for mig som den volumiske og thermiske Virkning paa en lignende Maade blive Maalet for den chemiske Tiltrækningskraft, som Massen og Hastigheden ere det for den levende Kraft.

---

## Undersøgelser over nogle Basers og Syrers Contraction

---

### Kali.

Kaliums Atomtal er 39 (39.<sub>137</sub>), Vægtfylden 0.<sub>86507</sub>; Molekulvolum bliver da 45.<sub>1</sub>.

Kaliumilte, Kali, har en Vægtfylde = 2.<sub>656</sub>, Molekulvægt 94 og Molekulvolum = 35.<sub>4</sub>.

Vi finde da, at Iltningsprocessen foregaar saaledes:



$$\begin{array}{r}
 2 \text{ Ka} = 78 \text{ Gr.} = 90 \text{ cc} \\
 0 = 16 \text{ -} = x \\
 \hline
 94 \text{ Gr.} = 90 + x.
 \end{array}$$

og altsaa  $90 + x = 35.4$ .

Der har altsaa ved Iltningen fundet en Contraction Sted, saa betydelig, at det dannede Ilte omtrent kun indtager  $\frac{1}{3}$  af det i Forbindelsen værende Kalium. Ved Natriums Iltforbindelse var denne Contraction kun  $\frac{1}{2}$  — ved Kalium er den stegen til  $\frac{2}{3}$ .

Den første Vandbinding er ved Kalium som ved Natrium ikke ledsaget af nogen Contraction. Vi finde, idet Kalihydratets Vægtfylde er 2.1, at

$$\begin{array}{r}
 \text{Ka}_2\text{O} = 94 \text{ Gr.} \quad 35.4 \text{ cc} \\
 1 \text{ Vand} = 18 \text{ -} \quad 18 \\
 \hline
 112 \text{ Gr.} \quad 53.4 \text{ cc} \\
 \text{og } \frac{112}{21} = 53.3 \text{ cc} \\
 \hline
 \text{Contraction} \quad 0.1 \text{ cc}
 \end{array}$$

For de derefter følgende Vandforbindelsers Vedkommende mangler der paalidelige Vægtfyldebestemmelser, og først med 4 Molekuler Vand kan Contractionslisten begynde. Beregnet som ved Natrium finde vi:

Kalianhydrid	+	1 Vand	=	0	Contraction	
—	+	2 —				
—	+	3 —				
—	+	4 —	=	13 cc	—	
—	+	5 —	=	16.0 cc	—	
—	+	6 —	=	17.8 cc	—	
—	+	7 —	=	19.5 cc	—	
—	+	8 —	=	20.5 cc	—	

Kalianhydrid	+	9	Vand	=	21.9 <sup>cc</sup>	Contraction
—	+	10	—	=	23.0 <sup>cc</sup>	—
—	+	15	—	=	24.8 <sup>cc</sup>	—
—	+	20	—	=	24.9 <sup>cc</sup>	—
—	+	25	—	=	25.3 <sup>cc</sup>	—
—	+	30	—	=	25.2 <sup>cc</sup>	—
—	+	50	—	=	26.1 <sup>cc</sup>	—
—	+	100	—	=	26.0 <sup>cc</sup>	—

Kali har altsaa langt fra saa stor Contractionsevne ligeoverfor Vand som Natron. Allerede ved 15 Molekuler Vand har den udtømt sin væsentligste Kraft med 24.8<sup>cc</sup> Contraction, og ved 50 Molekuler Vand er Contractionen kun steget til 26.1, hvilket Tal med 100 Molekuler Vand ikke er blevet forøget, muligens formindsket. Vi kjende imidlertid ikke Contractionen ved 2 og 3 Molekuler Vand, men det er ikke rimeligt, at disse Contractioner frembyde noget abnormt. Størrelsen af den første Binding, eller rettere dens Æquivalent, thi den er selv Nul, finde vi paa samme Maade som ved Natron ved Undersøgelse af det svovlsure Kali, hvis halve Molekul er 87 og Vægtfylde, i Gjennemsnit af flere Bestemmelser, 2.64, altsaa det halve Molekularvolum = 32.9. Deraf:

Svovlsurt Kali ...	87	Gr.	=	32.9 <sup>cc</sup>
50 Vand .....	900	-	=	900.0 <sup>cc</sup>
	<hr/>			
	987	Gr.	=	932.9 <sup>cc</sup>

En Opløsning, der i 987 Dele indeholder 87 Dele svovlsurt Kali eller 8.81 % har en Vægtfylde efter Gerlach af 1.07336, og Voluminet af Opløsningen er da

$$\frac{987}{1.07336} = 919.6^{\text{cc}}$$



Contractionen bliver derefter  $13.3^{\text{cc}}$  eller for et helt Molekul  $26.6^{\text{cc}}$ . Lægges dertil Svovlsyrens Contraction  $23.6$ , faaes for Kali  $50.2$  eller afrundet  $50$ . Derefter er altsaa  $24$  af Svovlsyrens Contractioner, eller hele Svovlsyrens Contractionsevne, svarende til den Kraft, med hvilken Kali binder sit første Vandmolekul; muligen er hele denne Binding ikke af ensartet Natur. Den for-  
maar ikke at frembringe nogen Contraction med Vand, men med Svovlsyre fremkommer der en Contraction; thi

Svovlsyrens Molekularvolum . . . . .	41
Kali . . . . .	<u>35.4</u>
Tilsammen	76.4

Det svovlsure Kali har imidlertid kun et Molekulvolum af  $65.2$ , saaledes at der har fundet en Contraction Sted svarende til  $11.2$  eller omtrent Halvparten af den første Binding. Derefter bliver Kalis Contractionsliste:

$12^{\text{cc}}$ ( $12.8$ ) uden Vand og Svovlsyrecontraction	
$12^{\text{cc}}$ ( $11.2$ ) — men med —	
$26^{\text{cc}}$ med Vand og Svovlsyrecontraction	
$50^{\text{cc}}$	

Det kunde være overordentlig fristende at omdanne disse Tal til  $12.5$ ,  $12.5$  og  $25$ , men det er rimeligere at antage, at det er Svovlsyrens to første Contractioner,  $11.7^{\text{cc}}$ , der her have fremkaldt en Virkning saaledes, at Tallene ere rigtige.

Thomsen har thermisk bestemt Kaliumets Decomposition med Vand og derfor fundet  $164560^{\circ}$  (for Natrium  $155260^{\circ}$ ), samt Kalihydratets Opløsningsvarme i Vand, som han fandt =  $26580^{\circ}$ , men mellemliggende Be-

stemmelser fattes, saa man kan ikke, som ved Natron, beregne Contractionernes thermiske Æquivalent. For de sidste Bindinger ved 26<sup>cc</sup> Contraction og Varmetoning 26580°, faaes en Varmetoning af ca. 1010° for 1<sup>cc</sup> Contraction.

### Ammoniak.

Ammoniak har til Atomtal  $H^3N = 17$ . Det draabeflydende Ammoniak har, som Middel af to Bestemmelser, ved 0° en Vægtfylde af 0.6298, hvilket, da et Volum, der ved 0° = 1 er 1.033 ved 15°, giver draabeflydende Ammoniak ved 15° en Vægtfylde = 0.61. Molekularvolum bliver derefter  $\frac{34}{0.61} = 55.74^{cc}$ .

Af Ammoniakens vandige Opløsninger er først Vægtfylden af Forbindelsen med 4 Vand nogenlunde paalidelig. Vi finde derfor

Ammoniak . . . . .	34 Gr. =	55.74 <sup>cc</sup>	
4 Vand . . . . .	72 -	72.00 <sup>cc</sup>	
		106 Gr. =	127.74 <sup>cc</sup>

En Opløsning, der i 106 Dele indeholder 34 Dele Ammoniak eller 32.07 pCt., har en Vægtfylde = 0.8929, hvilket giver  $\frac{106}{0.8929} = 118.7^{cc}$  og altsaa en Contraction = 9.0<sup>cc</sup>.

Ved lignende Beregning finde vi:

Ammoniak +	0 Vand =	» <sup>cc</sup>	Contraction.
—	1 —	»	—
—	2 —	»	—
—	3 —	»	—



Ammoniak	+	4	Vand	=	9.0 <sup>cc</sup>	Contraction.
—		5	—		8.64	—
—		6	—		8.3	—
—		7	—		8.1	—
—		10	—		7.8	—
—		15	—		7.3	—
—		20	—		7.3	—
—		50	—		6.74	—

Forholdet er altsaa lige modsat det, vi kjende fra Kali og Natron — Contractionerne formindskes ved Vandforøgelse! For svovlsurt Ammoniak finde vi: Molekulet 132, Vægtfylde 1.77 og Molekulvolum 74.57.

Svovlsurt Ammoniak ...	132 Gr.	=	74.57 <sup>cc</sup>
10 Vand .....	180 -	=	180.0
			<hr/>
	312 Gr.	=	254.57 <sup>cc</sup>

Vægtfylden af en Opløsning, der indeholder  $\frac{132}{312} \times 100 = 42.3$  pCt. svovlsurt Ammoniak, er = 1.2418 og Molekularvolum saaledes = 251.2, hvilket giver en Contraction = 3.37<sup>cc</sup>. For 20 Vand findes paa samme Maade en Contraction af 8.37<sup>cc</sup> og for 50 Molekuler Vand 13.27<sup>cc</sup> Contraction. Det svovlsure Ammoniak følger saaledes den samme Lov som de fixe svovlsure Alkalisalte. Lægge vi til Contractionen med 50 Molekuler Vand Svovlsyrens Contraction 23.6, faa vi for Ammoniak 36.37 eller afrundet 37 som det til Ammoniak svarende Contractionstal.

Ved en Undersøgelse af Dannelsen af svovlsurt Ammoniak finde vi, under den Forudsætning, at den første Vandbinding, som ved Kali og Natron, ikke frembringer Contraction:

Svovlsyrens Molekularvolum . . . . .	= 41
Ammoniak + Vand . . . . .	55. <sub>74</sub>
	<hr/>
Tilsammen	96. <sub>77</sub>
Svovlsurt Ammoniak Molekularvol.	= 74. <sub>57</sub>
	<hr/>
Contraction	= 22. <sub>20</sub> cc

Da hele Svovlsyrens Contractionsevne med Vand var 23.<sub>6</sub>, faa vi kun 1.<sub>5</sub> af Ammoniakens Contractioner, der ikke give Contraction med Svovlsyre, derefter 22.<sub>17</sub> cc, som give Contraction med Svovlsyre, tildels maaske ogsaa med Vand, og endelig 13.<sub>27</sub> Contractioner, der muligen kun giver Contractioner med Vand, men udvise det mærkelige Forhold, at Contractionen aftager ved forøget Vandmængde.

Dette ejendommelige Forhold, der af Thomsen ogsaa thermisk er paavist ved Undersøgelsen af kulsurt Ammoniaks Neutralisationsvarme, idet denne ved 400 Molekuler Vand er 15900°, medens den ved 100 Molekuler Vand er 16850°, kan ikke tilskrives en Dissociation af Ammoniakopløsningen, men maa snarere, i Overensstemmelse med hvad vi ellers kjende til Forøgelsen af Contractionen med forøget Vandmængde, forklares saaledes, at Ammoniakens Contractioner lige overfor større og større Vandmængder antage samme Karakter som de Contractioner ved Kali og Natron, der ikke give Contraction med Svovlsyre,  $\rho$ : store Vandmængder virke som en Syre. Er denne Forklaring rigtig, da ere de med Svovlsyre ikke contractionsgivende Bindinger at sætte i første Linie i disse to Bindingers Rangfølge. Man kan idetmindste derved forklare, at Ammoniakopløsningen giver en, om end kun ringe, Varmeudvikling ved Fortynding, og at



Neutralisationsvarmen ved Dannelsen af kulsur Ammoniak formindskes med Vandmængden.

Man mangler forøvrigt tilstrækkelige thermiske Data til nærmere dermed at kunne belyse Ammoniakens vandige Opløsnings Forhold.

### Salpetersyre.

Over vandfri Salpetersyre foreligger der ingen paa-lidelige Vægtfyldebestemmelser. Storer angiver Vægtfylden til 1.75 uden at angive sin Kilde og føjer et ? til, saa man maa modtage denne Bestemmelse med Varsomhed. Denne Mangel paa en Vægtfyldebestemmelse er mærkelig nok, thi Forbindelsen synes efter Gmelin-Kraut at være godt kjendt og nogenlunde holdbar. Molekulet = 108, og forsaavidt altsaa Vægtfylden er tilnærmelsesvis 1.75 — lad os antage 1.7 — bliver Molekularvolum = 63.5. Det første Hydrat har ved 15° efter Kolbs omfattende og nøjagtige Undersøgelser en Vægtfylde af 1.53 og Molekularvolum = 82.3. Vi finde for første Vandbinding:

Salpetersyreanhydrid.....	108 Gr. = 63.5 <sup>cc</sup>
1 Vand.....	18 - = 18 <sup>cc</sup>
	126 Gr. = 81.5 <sup>cc</sup>

For Monohydratet er Molekularvolumen = 82.3<sup>cc</sup>, saa det synes, som om denne første Vandbinding, ligesom ved Kali og Natron, ikke er ledsaget af nogen Contraction ligeover for Vand. Vi ville senere finde, at den ikke destomindre æquivalerer 6<sup>cc</sup> Contraction af dobbelt saa stort Værdi som Svovlsyrens Contractioner.

Ved Benyttelse af Kolbs fortrinlige Vægtfylde-

bestemmelser over fortyndet Salpetersyre findes følgende Contractionsliste:

Salpetersyreanhydrid +	1 Vand =	0, 9: 6 Contract.	
—	2 —	3.4	—
—	3 —	6.85	—
—	4 —	9.4	—
—	5 —	12.7	—
—	6 —	13.88	—
—	7 —	15.47	—
—	8 —	16.72	—
—	9 —	18.85	—
—	10 —	18.55	—
—	11 —	18.11	—
—	12 —	18.29	—
—	20 —	23.05	—
—	50 —	27.95	—
—	100 —	28.5	—

Forudsat at den første Vandbinding svarer til en Contraction af 6<sup>cc</sup>, vil altsaa hele Salpetersyrens Contraction være 34<sup>cc</sup>. Contractionen tiltager jevnt med Vandmængden, men viser ved Monohydrat + 10 Vand, et Minimum, hvorefter Stigningen atter tiltager. Fra 50 Molekuler til 100 er Tilvæksten i Contraction kun meget ringe.

Thermisk har Thomsen bestemt Fortyndingens Indflydelse paa Salpetersyre. Han har for, hvad her kaldes anden Vandbinding, fundet 2005<sup>cc</sup>, hvilket giver 589<sup>cc</sup> pr. 1<sup>cc</sup> Contraction. For tredie Binding 3285 ÷ 2005 = 1280<sup>cc</sup>, svarende til 3.4<sup>cc</sup> Contraction eller 380<sup>cc</sup> for 1<sup>cc</sup> Contraction. For fjerde Vandbinding 4160 ÷ 3285<sup>cc</sup> = 875<sup>cc</sup>, svarende til 2.6<sup>cc</sup> eller 336<sup>cc</sup> for 1<sup>cc</sup> Contraction.



For femte Binding  $4808 \div 4160 = 648^\circ$  for  $1.1^\circ$  eller  $590^\circ$  for  $1^\circ$  Contraction. For de første 10 Bindinger finder Thomsen  $6665^\circ$  svarende til  $18.1^\circ$  Contraction eller  $368^\circ$  for  $1^\circ$  Contraction. Over Salpetersyrens første Vandbinding foreligger der ingen thermiske Bestemmelser. Ejendommeligt er det, at det volumiske Minimum, som fandtes ved Monohydratets Forbindelse med 10 Molekuler Vand, ogsaa thermisk gjenfindes, om end ved større Vandmængde, ved 40 Molekuler.

### Saltsyre.

Et Maal Brint og et Maal Chlor forene sig til 1 Maal Chlorbrinte. Der har altsaa fundet en Contraction Sted, som man med de i det foregaaende vundne Erfaringer muligen ogsaa kunde vente at gjenfinde i draabeflydende Tilstand. Imidlertid er denne Paa-visning af Contractionen i flydende Tilstand ikke mulig, thi saavel Chlor som Chlorbrinte blive først draabeflydende ved stort Tryk eller lave Varmegrader, saa man maa omgaaes de foreliggende Opgivelser over Vægtfylderne med stor Forsigtighed. Flydende Saltsyre angives i Gmelin-Krauts Haandbog at have en Vægtfylde  $= 1.27$ , men Temperaturen for denne Bestemmelse mangler. Atomtallet er  $36.457$  og Atomvolumen  $28.7$  eller det dobbelte Atomvolum  $= 57.4$ . Ifølge Kolbs Bestemmelse af Saltsyremængden i vandige Opløsninger finder man:

2 HCl .....	73 Gr. =	57.4
50 Vand .....	900 - =	900.0
	973 Gr. =	957.4 <sup>cc</sup>

Vægtfylden for en Opløsning, der i 973 Dele indeholder 73 Dele Saltsyre eller 7.6 %, er 1.038, hvilket for Opløsningen giver et Molekularvolum = 937.4<sup>cc</sup> og saaledes 20<sup>cc</sup> Contraction. Opløsningen med 3.83 Molekuler Vand, den stærkeste blandt Kolbs Vægtfyldeangivelser viser 14.15<sup>cc</sup> Contraction; med 10 Molekuler Vand findes 16.7<sup>cc</sup>. Med 100 Molekuler Vand giver Dobbeltmolekulet 2 (HCl) 20<sup>cc</sup> Contraction ligesom ved 50 Molekuler. Contractionslisten er følgende:

Saltsyre (2 HCl)	+	3.83	Vand	14.1 <sup>cc</sup>	Contraction
—	+	6	—	15.0 <sup>cc</sup>	—
—	+	8	—	16.9 <sup>cc</sup>	—
—	+	9	—	16.0 <sup>cc</sup>	—
—	+	10	—	16.7 <sup>cc</sup>	—
—	+	15	—	18.1 <sup>cc</sup>	—
—	+	20	—	18.1 <sup>cc</sup>	—
—	+	30	—	19.1 <sup>cc</sup>	—
—	+	50	—	20.0 <sup>cc</sup>	—
—	+	100	—	20.0 <sup>cc</sup>	—

Var denne Liste, istedetfor ved 20<sup>cc</sup> afsluttet ved 18<sup>cc</sup>, da vilde man deraf kunnet slutte, at HCl ikke i stærkt concentreret Tilstand er istand til chemisk at forbinde sig med 1 Molekul Vand til Saltsyre, men at denne Forbindelse først helt dannes ved større Fortynding. Man fristes derfor til at se Fejl ved Listen, Fejl, som meget let kunne begrundes derpaa, at flydende Saltsyres Vægtfylde ikke er helt paalidelig. Imidlertid taler det meget til Fordel for Contractionslisten, at det netop er Saltsyre ved 18<sup>cc</sup> Contraction — et Molekul Vand — der, naar enten concentreret eller fortyndet Saltsyre inddampes, destillerer uforandret ved 760 mm. Tryk ved en Temperatur af 110°.



Thermisk har Thomsen bestemt Chlorbrintens Forhold til Vand, men da han har bestemt Varmetoningen ved luftformig Chlorbrintes Absorbtiøn i Vand, vil denne Bestemmelse ikke kunne sammenholdes med Contractionerne. Der maa jo i al Fald fra Thomsens Tal ( $\text{HCl}$ ,  $\text{Aq}$ ) = 17314 trækkes den Varmemængde som opstaar ved Agregatforandringen fra luftformig til flydende Saltsyre, og denne Varmetoning kjendes ikke.

---

### Nogle Saltes volumiske Forhold

---

Vi have i det foregaaende havt Lejlighed til at betragte forskjellige svovlsure Salte noget nærmere, idet vi have benyttet disse Forbindelser til at finde Æquivalentet for de Bindinger med Vand, der ikke ledsages af nogen Contraction. Det fremgik deraf, at de fixe Alkalier i deres svovlsure Forbindelse efterlader en af Syren utilfredsstillet Rest af alkalisk Natur, og vi forudsatte, at det samme maatte være Tilfældet ogsaa for Ammoniakens Vedkommende uden dog at føre noget Bevis derfor.

Have nu de i det tidligere udviklede fundne Contractionstal nogen Særbetydning for det Stof, de tilhøre, da maa de kunne gjenfindes ogsaa i dettes videre Forbindelser, og disses nærmere kritiske Undersøgelse er derfor af stor Interesse. Det er et Forsøg i denne Retning, vi nu ville gjøre.

1) Salpetersurt Natron,  $\text{NaO NO}_2 = 85$ , har en Vægt-

fylde, der i Middel af Bestemmelsen fra  $2_{.188}$ — $2_{.24}$  giver  $2_{.227}$ , altsaa Molekulvolum =  $38_{.1}$ . Man faar da:

Natronsalpeter ...	85 Gr. =	$38_{.1}^{cc}$
50 Vand .....	900 - =	900
		$985$ Gr. = $938_{.1}^{cc}$

Opløsningen indeholder saaledes  $8_{.65} \%$  og har efter Storer en Vægtfylde =  $1_{.0556}$  og et Molekularvolum =  $933^{cc}$ , hvilket giver en Contraction =  $5_{.1}^{cc}$ . Ved en Række Forsøg, ved hvilke der er opløst 85 Gram Natronsalpeter i 1 Litre, er Middelcontractionen for Opløsningen i 53 Molekuler Vand fundet at være  $5_{.07}^{cc}$ .

Er nu Natrons Contractionstal 58 og Salpetersyrens 34 eller respective for de halve Mængder, saaledes som de indgaa i Natronsalpeteret, 29 og 17, da vil Differentsen 5 kun kunne fremkomme under den Forudsætning, at Salpetersyrens Contractioner ere dobbelt saa værdifulde som Natronets. Er dette rigtig, faas

$$2 \cdot 17 \div 29 = 5,$$

hvorefter altsaa Natronsalpeteret har 5 utilfredsstillede sure Contractioner. Men det fordres desuden, at denne Fordobling af Salpetersyrens Contractioner bliver effektiv, da man ellers maatte faa  $2_{.5}$  og ikke 5 Contractioner for Saltet.

Blander man  $50^{cc}$  4dobbel normal Natron (Vf =  $1_{.152}$ , Contraction  $3_{.61}$  \*) med  $50^{cc}$  4dobbel normal Salpetersyre (Vf =  $1_{.1293}$ , Contraction  $2_{.08}$ ), da faar man ikke  $100^{cc}$  men  $103_{.3}^{cc}$  med Vægtfylde  $1_{.1033}$ ,

---

\*) Opløsningen indeholder noget Kulsyre.



hvilket, med et Indhold af 17 Gr. Natronsalpeter, giver en Contraction af 1.2<sup>c</sup>. Før Blandingen er der bundet

til Natron . . . . .	3.61 <sup>cc</sup>	Vand
- Salpetersyre . . . . .	2.08 <sup>cc</sup>	—
	Ialt 5.69 <sup>cc</sup> Vand	

Efter Blandingen er der kun bundet 1.2<sup>cc</sup> Vand, men da Blandingen har tilladt Dannelsen af salpetersurt Natron, der ogsaa er ledsaget af Contraction, nemlig:

Salpetersyre . . . . .	108 Gr. =	63.5 <sup>cc</sup>
Natron . . . . .	62 - =	22.1 <sup>cc</sup>
	Salpeters. Natron . 170 Gr. = 85.6 <sup>cc</sup>	
		Saltets Molekulvol. 76.0 <sup>cc</sup>
	Contraction	9.6 <sup>cc</sup>
	∴ for $\frac{1}{10}$ Molekul	0.96 <sup>cc</sup> ,

saa er der ialt fremkommet en Contraction = 2.16<sup>cc</sup>, og der skulde altsaa frigjøres

$$5.69 \div 2.16 = 3.53 \text{ cc,}$$

hvilket stemmer særdeles godt med de faktiske Forhold.

Ved Undersøgelsen af det svovlsure Natrons Forhold blev det paavist, at den første Binding mellem Natron og Vand og Natron og Svovlsyre ikke frembragte nogen Molekulcontraction, medens den dog neutraliserede 14.5<sup>cc</sup> af Svovlsyrens Contractioner. For det salpetersure Natrons Vedkommende er Forholdet langt mindre tydeligt; thi Saltdannelsen, der ledsages af en Tilfredsstillelse af hele Basens Contractionseenergi, betinger kun en Contraction af 9.6<sup>cc</sup>, saaledes at altsaa de 49.4<sup>cc</sup> Vandcontraction ikke give Contraction i Salt-

molekulet. Det er rimeligt at antage, at det er Salpetersyrens første ikke-contractionsgivende Binding, der har fremkaldt denne Virkning, men Forholdet er forøvrigt saa lidet overskueligt, at det vil være ørkesløst nu at opstille nogensomhelst Forklaring deraf. Studiet af flere salpetersure Saltes Dannelsescontraction vil formodentlig snart give os et Fundament for en saadan.

Det salpetersure Natron er volumisk seet saaledes et næsten neutralt Salt med kun en meget ringe volumisk sur Tendens. Dets Neutralisationsvarme er af Thomsen fundet = 27234<sup>c</sup>, og det giver hverken med Salpetersyre eller Natron nogen kjendelig Varmetoning. Saltes Opløsningsvarme ÷ 5030<sup>c</sup>.

2) Salpetersurt Kali har et Atomtal = 101, en Vægtfylde = 2.105 og derfor et Molekulvolum = 47.98<sup>cc</sup>. Ved Opløsning i 50 Molekuler Vand faaes:

Salpetersurt Kali .	101 Gr. =	47.98 <sup>cc</sup>
50 Vand . . . . .	900 - =	900
	1001 Gr. =	947.98 <sup>cc</sup>

En Opløsning, der i 1001 Dele indeholder 101 Dele Kalisalpeter eller 10.1 pCt., har ifølge Gerlach en Vægtfylde = 1.0659 og altsaa et Molekulvolum = 939.1<sup>cc</sup>, hvilket altsaa giver 8.88<sup>cc</sup> Contraction. I Gjennemsnit af tre Forsøg er Contractionen fundet 8.98<sup>cc</sup>.

Kali er tidligere fundet at have Contractioner, der svare til ialt 50; Salpetersyren 34. For den halve Mængde bliver dette 25 og 17, men da Salpetersyrens Contraction virker dobbelt paa Kalis, faaes derfor 34, der formindsket med Kalis Contractioner giver 9 Contractioner for det salpetersure Kali. Salpetersyren har



altsaa ogsaa i dette Tilfælde maattet regnes dobbelt og har endt med at give Saltet en volumisk sur Energi, der yttre sig med en effectiv Dobbeltcontraction ligesom ved Natron. Det salpetersure Kali er volumisk dog et noget nær neutralt Salt, i hvilket kun  $\frac{1}{8}$  af Salpetersyrens Contractioner ikke ere tilfredsstillende, medens det salpetersure Natron kun har  $\frac{1}{16}$  utilfredsstillende Contractioner af hele Syrens Energi.

Blander man 50 cc 4-dobbelt normal Salpetersyre med 50 cc 4-dobbelt normal Kali\*), da faar man istedetfor 100 cc 103.4 cc, der ved 17.5° har en Vægtfylde 1.1160. Salpetersyren har, som ved Forsøget med Natron, 2.06 Contraction; Kaliopløsningen, der har Vægtfylden = 1.179, har en Contraction = 3.08.

Før Blandingen har der altsaa været følgende Contractioner:

Salpetersyren .....	2.06 cc
Kali .....	3.08
	Tilsammen 5.14 cc

Den dannede Opløsning af salpetersurt Kali, der viste Vægtfylden 1.1160, har derefter en Contraction = 1.3 cc. Det burde været 1.79 cc, men da navnlig Kaliopløsningen var tydelig uren, kan denne Forskjel let opstaa. Ved Saltdannelsen har der imidlertid fundet en Molekulvolumforandring Sted. Thi

\*) Kaliopløsningen, hvormed der opereredes, var desværre ikke ren, men indeholdt foruden Kulsyre andre Forureninger (Kiselsyre, Lerjord?).

Salpetersyrens Molekulvolum	.....	63.5	
Kali	do.	.....	35.4
			<hr/>
			98.9
Kalisalpeters	do.	.....	95.9
			Rest 3.0 <sup>cc</sup> Contract.

Er Forbindelsen nu foregaaet saaledes, at Vand-contractionerne ere frigjorte og Saltcontractionerne traadte i Stedet, da faaes for de første 5.14<sup>cc</sup> og for de sidste, Saltmolekulets Contraction = 0.3<sup>cc</sup> og dettes Contraction i vandig Opløsning 1.3, altsaa tilsammen 1.6<sup>cc</sup>, og Resultatet er da

$$5.14^{\text{cc}} \div 1.6^{\text{cc}} = 3.54^{\text{cc}},$$

hvilket stemmer godt med det fundne Tal 3.4<sup>cc</sup>.

Ligesom ved det salpetersure Natron er Dannelsen af salpetersurt Kali kun ledsaget af en ringe Molekul-contraction, der endog indskrænker sig til 3<sup>cc</sup> af den hele Binding, der tilfredstilles og som fandtes at svare til 50<sup>cc</sup> Contraction. Kaliets første store Bindings Natur er imidlertid langtfra saa tilstrækkeligt belyst, at man kan øjne den vigtige Sammenhæng heri. Thomsen har bestemt Varmetoningen ved Salpetersyrens Forening med Kali til 27544<sup>c</sup>, hvilket er mellem 200<sup>c</sup> og 300<sup>c</sup> højere end det tilsvarende Tal for Natron. Kalisalpeterets Opløsningsvarme er  $\div$  8520<sup>c</sup>.

3) De salpetersure Salte af Kalk, Strontian og Baryt ere undersøgte af Favre & Valson, hvis Undersøgelser jeg, skjøndt man langtfra altid tør stole paa disse Forskeres Tal, benytter mig af, da jeg ikke selv har kunnet forskaffe mig Materialet til Selvundersøgelse



undtagen for Barytsaltets Vedkommende. Efter Favre & Valson er Contractionen for

$$\frac{\text{N}^2\text{O}^6 \text{Ca}}{2} = 9.7 \text{ cc}$$

$$\frac{\text{N}^2\text{O}^6 \text{Sr}}{2} = 12.7 \text{ cc}$$

$$\frac{\text{N}^2\text{O}^6 \text{Ba}}{2} = 16.2 \text{ cc}$$

og altsaa for de dobbelte Mængder omtrent 19.4 cc, 25.4 cc og 32.4 cc. For salpetersurt Baryt har jeg, ved Benyttelsen af Favre & Valsons Vægtfyldeangivelse for det vandfri Salt 3.208, fundet en Contraction af 30 cc. Hvis nu de salpetersure Salte af Jordarterne følge samme Love som Alkaliernes salpetersure Salte, da maa Kalkens Contractionstal være omtrent 48, Strontianets 42 og Barytens 36.

For Barytens Vedkommende har jeg søgt at faa en Bekræftelse paa, at dette Tal, 36, omtrent er rigtigt, idet jeg har undersøgt Vægtfylden af en  $\frac{1}{5}$  normal Opløsning. Der foreligger ogsaa Opløselighedsangivelser af Dalton for Barytens Vedkommende, men da Opløsningerne ere udførte ved uangivne, men sikkert højere Temperaturer, ere de ikke anvendelige her. Vi finde for  $\frac{1}{5}$  normal Opløsning, der imidlertid alt var bleven uklar af udskilt kulsurt Baryt, en Vægtfylde ved  $18^{\circ} = 1.0154$ , hvilket med en Vægtfylde for Baryt af 4.73 giver en Contraction af 3.3 eller for hele Molekulet 33. Det maa imidlertid bemærkes, at Angivelserne over Baryt og Barythydraternes Vægtfylde, saavel med 1 som med 9 Molekuler Vand, ere saa stærkt varierende, at man ikke tør fæste megen Lid til dem. For Monnohydratets Vedkommende angives Vægtfylden til 4.491, hvilket giver

Baryt . . . . .	153,	$\frac{153}{4.73} = 32.3$	cc
1 Vand . . . . .	18	18	
	171	50.3	
		$\frac{171}{4.494} = 38$	
		Contraction 12.3	

saaledes at den første Vandbinding medfører en Contraction af 12 cc eller  $\frac{1}{3}$  af hele Contractionen. Muligen ligger Forskjellen mellem Alkalierne og de alkaliske Jordarter deri, at disse sidste ikke have nogen Binding, der ikke giver Contraction med Vand.

De ved Hjælp af Favre & Valsons Undersøgelser fundne Tal have saaledes nogen Mulighed for at være omtrent rigtige. Man vilde derefter for de svovlsure Salte faa Forbindelser med alkalisk Restenergi, for Baryten saaledes omtrent svarende til 10 cc Contractionen. Dette er jo ikke til at paavise, men muligen ligger Forklaringen til den Kraft, hvormed fædet (basisk) svovlsurt Baryt river (surt)salpetersurt Baryt ned med sig, netop i disse de to Forbindelser modsatte Egenskaber.

4) Chlornatrium har dobbelt Atomtal = 117, en Vægtfylde = 2.15 (naar smeltet og hurtig afkølet 2.125 og langsomt afkølet 2.150) og et Molekulvolum = 54.4. Opløst i omtrent 6.5 Molekuler Vand giver det en Contraction = 14 cc, med 50 Molekuler Vand en Contraction = 17.5 cc, ifølge Thomsen (Thermoch. U. I, 48) omtrent 18.5 cc, og for 100 Molek. 20 cc.

Blander man en 4-dobbelt normal Opløsning af Natron (Vægtfylde 1.152, Contraction 3.61) med 4-dobbelt normal Saltsyre (Vægtfylde = 1.065, Contraction 1.69 cc)



i Forhold 50<sup>cc</sup> af hver, da faar man ikke 100<sup>cc</sup>, men derimod 103.<sub>05</sub><sup>cc</sup> af Vægtfylde 1.<sub>0744</sub>. Denne sidste Vædske, der indeholder Kogsalt i Forhold 1 Molekul mod 55, giver en Contraction for Kogsalt = 16<sup>cc</sup>. Dannelsen af Chlornatrium er foregaaet med følgende Volumenforandringer:

Natronens Molekulvolum	2. <sub>21</sub> <sup>cc</sup> ,	Nat. Contract.	3. <sub>6</sub> <sup>cc</sup>
Saltsyrens do.	5. <sub>7</sub> <sup>cc</sup> ,	Saltsyrs. do.	1. <sub>7</sub>
Ialt 7. <sub>91</sub> <sup>cc</sup> ,		Contraction	5. <sub>3</sub>

Da nu Forbindelsen foregaar under Udtræden af 1 Molekul Vand, og dette strax igjen bindes af det dannede Salt, saa bliver der kun endnu at tage Hensyn til Saltmolekulvoluminet, der som ovenfor = 54.<sub>4</sub>. Før Forbindelsen indtog Natron og Saltsyre et samlet Volum af 7.<sub>91</sub><sup>cc</sup>, efter Forbindelsen kun 5.<sub>44</sub><sup>cc</sup>. Differentsten 2.<sub>47</sub> er Formindskelsen i Voluminet, og dette trukket fra Forøgelsen ved de frigjorte Contractioner 5.<sub>3</sub><sup>cc</sup> giver Differentsten 2.<sub>83</sub><sup>cc</sup>, som er den Forøgelse i Volum, der maa fremkomme — overensstemmende med det fundne Tal 3.<sub>05</sub><sup>cc</sup>, — forudsat at alle Natronets og Saltsyrens Contractioner neutraliseres. Dette finder altsaa Sted. Sammenligner man Chlornatriumets Contractioner med Vand med Saltsyrens, da finder man, at disse omtrent ere de samme, og man maa deraf slutte, at Dannelsen af Haloidsaltet ikke kan sammenlignes med Dannelsen af f. Ex. salpetersurt Natron, men er en til Chlorbrinte ganske analog Forbindelse.

5) Chlorkalium med dobbelt Molekul = 148.<sub>8</sub>, Vægtfylde = 1.<sub>945</sub> (Middel af mange Bestemmelser) og Molekulvolum 74.<sub>7</sub> giver ganske som Chlornatrium med 50 Molekuler Vand en Contraction = 17.<sub>6</sub><sup>cc</sup>. Favre og

Valson fandt samme Contraction ved en Vægtfylde for Saltet 1.976. Efter Gerlach bliver Contractionen omtrent 19<sup>cc</sup>.

Blander man 50<sup>cc</sup> 4-dobbelt normal Kali (se ovenfor) med 50<sup>cc</sup> 4-dobbelt normal Saltsyre, da faar man ikke 100<sup>cc</sup>, men efter Afkøling til samme Temperatur, ved hvilken Blandingen udførtes 103.15<sup>cc</sup> med Vægtfylde 1.0864. Dette giver for 1 Molekul Chlorkalium en Contraction = 15<sup>cc</sup> eller for  $\frac{1}{10}$  Molekul 1.5<sup>cc</sup>. Som ved Natronhaloidet finde vi,

Kali Molekulvolum	3.54 <sup>cc</sup> ,	Contraction	3.08 <sup>cc</sup>
Saltsyre do.	5.74 <sup>cc</sup> ,	do.	1.7 <sup>cc</sup>
Tilsammen	9.28 <sup>cc</sup> ,	Contraction	4.78 <sup>cc</sup>

Der dannes, men bindes samtidig af det dannede Chlorkalium, 1 Molekul Vand, og Volumenforandringen bliver da Forskjellen mellem Kali + Saltsyrens ÷ Chlorkaliums Volumen eller  $3.54 + 5.74 \div 7.46 = 1.82$ . Ved frigjorte Contractioner er der fremkommet 4.78<sup>cc</sup>, der altsaa formindsket med 1.82<sup>cc</sup> giver Udvidelsen 2.96<sup>cc</sup>, hvilket stemmer godt med det fundne Tal 3.015<sup>cc</sup>. Man vilde endog faa fuldkommen Overensstemmelse, naar man førte med i Regningen, at det dannede Chlorkalium ikke binder fuldt et Molekul Vand — 1.5<sup>cc</sup> istedetfor 1.8<sup>cc</sup> — medens et helt Molekul Vand er frigjort ved Saltdannelsen.

6) Chlorammonium forholder sig ikke ganske som de to foregaaende Haloidsalte. Molekul 107, Vægtfylden 1.52 og Molekulvolum 70.4. Efter Gerlach indeholder en Opløsning af Vægtfylde 1.0167 5.30 pCt. Salmiak, hvoraf,



1 Liter .....	1016. <sub>7</sub> Gr.	
deri Chlorammonium.	53. <sub>88</sub> -	
	962. <sub>82</sub> Gr. = CC	
Chloram. Vol. ....	35. <sub>4</sub> CC	
	998. <sub>22</sub> cc	
Udvidelse.....	1. <sub>8</sub> cc	
	1000. <sub>0</sub> cc	

Saltet har altsaa beholdt den ved Ammoniak paa-  
viste Egenskab — en Udvidelse ved Opløsningen i Vand.  
Man kan forklare dette ligesom ved Ammoniaken der-  
ved, at den contractionsgivende Binding lige overfor  
større og større Vandmængder bliver ikke-contrations-  
givende.

Ved Sammenblanding af 50 cc 4-dobbelt normal  
Saltsyre med 50 cc 4-dobbelt normal Ammoniak (Vægt-  
fylde 0.<sub>9675</sub>, Contraction 0.<sub>8</sub> cc) faaes ikke 100 cc, men kun  
98.<sub>75</sub> cc af Vægtfylde 1.<sub>0291</sub>, hvilket sidste giver en Ud-  
videlse af 0.<sub>8</sub> cc ved Saltets Opløsning, naar denne har  
107 Dele Salt mod 909 Dele Vand. Man faar da:

Ammoniak Molekularvolum	5. <sub>57</sub> cc,	Contraction	0. <sub>8</sub>
Saltsyre do.	5. <sub>74</sub> ,	do.	1. <sub>7</sub>
	11. <sub>31</sub> cc,	Tilsammen	2. <sub>5</sub> cc

Saltsyre og Ammoniak forene sig uden Vand-  
dannelse, og ved Saltets Opløsning faaes en Udvidelse  
af 0.<sub>8</sub> cc. Chlorammoniums Molekularvolum 7.<sub>04</sub>, altsaa

Volumenformindskelse..	$11.31} \div 7.04} = 4.27}$ cc
Volumenforøgelse.....	$2.5} + 0.8} = 3.3}$ cc
	Volumenformindskelse 0. <sub>9</sub> cc

hvilket omtrent svarer til det fundne Tal  $98.75^{\text{cc}}$ , idet  $100^{\text{cc}} \div 0.9^{\text{cc}} = 99.1^{\text{cc}}$ .

7) Chlor-Calcium, Strontium og Baryum vise ligeover for 50 Molekuler Vand den samme Contraction. For de tvende sidste Forbindelser er Contractionen ved  $\frac{1}{2}$  Molekul Salt mod 55 Molekuler Vand  $13.6^{\text{cc}}$ , hvilket for det dobbelte er  $27.2^{\text{cc}}$  eller næsten nøjagtigt  $1.5$  Molekul Vand. Af denne Contraction henhører igjen omtrent  $0.5$  Molekul til Hydratdannelsen; thi vandfrit Chlorbaryum har Molekulvægt = 208, Vægtfylde i Gjennemsnit af 4 Bestemmelser  $3.83$  og saaledes Molekulvolum =  $54.3$ . Bihydratet har Molekulvægt = 244, Vægtfylde  $3.05$  og Molekulvolum = 80. Ved Dannelsen af Bihydratet faaes,

Ba Cl <sup>2</sup> . . . .	208	=	54. <sub>3</sub>	cc
2 Vand ..	36	=	36	cc
			244	= 90. <sub>3</sub> cc
Bihydratets Molekularvolum	80. <sub>0</sub>			
			Contraction	10. <sub>3</sub> cc

eller paa det nærmeste  $\frac{1}{2}$  Molekul.

Chlorcalcium, der har Molekulvægt  $111.0$ , Vægtfylde  $2.24$  og saaledes et Molekulvolum =  $49.57$ , giver, ifølge Gerlachs Opløsningstabel, en Contraction af  $27.33^{\text{cc}}$  med 50 Molekuler Vand; med 100 Molek. Vand bliver Contractionen  $35.2^{\text{cc}}$ .

Baryumchloridet giver derimod ligeover for 100 Molekuler Vand en Contraction af  $52^{\text{cc}}$  (3 Molekuler Vand), medens Strontiumchloridet kun giver  $30^{\text{cc}}$  Contractioner ligeover for 100 Molekuler Vand eller omtrent  $1\frac{1}{2}$  Molekul Vand.

8) Svovlsur Magnesia har Molekultal 120, Vægt-



fylde  $2.607$  til  $2.628$ , i Middel  $2.617$ . Molekulvolum bliver derefter =  $45.9$ . For Opløsningen angiver Gerlach, at Vægtfylde  $1.1144$  svarer til  $10.8$  pCt., hvorefter altsaa 1 Litre, vog.  $1114.1$  Gr., indeholder  $120.35$  Gr. vandfrit svovlsur Magnesia.

1 Litre	$1114.4$	Gr.
deri Salt	$120.35$	-
<hr/>		
Vand	$994.05$	cc
Molekulvolum	$45.99$	cc
<hr/>		
	$1040.04$	cc
Oprindelig Opløsning	$1000$	
<hr/>		
Contraction	$40$	cc

Da Svovlsurens Contractionstal er  $24$ , bliver Magnesiaens =  $64$ .

Monohydratet, Kieserit, har i Middeltal en Vægtfylde =  $2.543$  og saaledes et Molekularvolum =  $54.2$ . Der foregaar ved Dannelsen følgende:

Svovlsur Magnesia	$120$ Gr.	=	$45.9$ cc
Vand .....	$18$	-	$18$
<hr/>			
	$138$ Gr.	=	$63.9$ cc
Monohydratets Molekularvolum	$54.2$		
Contraction	$9.7$		

hvilket svarer til omtrent  $\frac{1}{2}$  Molekul Vand.

Svovlsur Magnesia +  $7H^2O$  har en Vægtfylde =  $1.69$  (Middel af flere Bestemmelser) og faar saaledes Molekularvolum =  $145.56$  cc. Derefter bliver:

Svovlsur Magnesia	120 Gr. =	45.9 <sup>cc</sup>
7 Vand .....	126 -	126.0
	246 Gr. =	171.9 <sup>cc</sup>
Saltets Molekularvolum		145.56 <sup>cc</sup>
	Contraction	26.34 <sup>cc</sup>

Betragter man Opløsningen af svovlsurt Magnesia som indeholdende Forbindelsen med 7 Molekuler Vand, da faaes der for dette Salts Vedkommende en Contraction = 13.7. Saltets Contraction 26.3<sup>cc</sup> + Opløsningens Contraction 13.7 giver tilsammen hele Contractionen = 40<sup>cc</sup>.

9) Kulsurt Natron har en Molekulvægt = 106; dets Vægtfylde angives fra 2.407 til 2.646, hvilket i Middell giver 2.521, saaledes at dets Molekulvolum bliver = 42<sup>cc</sup>. Dets Forbindelse med 7 Molekuler Vand har en Molekulvægt 232, en Vægtfylde 1.51 og saaledes Molekulvolum = 153.7. Dets Forbindelse med 10 Molekuler Vand har Molekulvægt = 286, Vægtfylde = 1.445 og Molekulvolum = 197.9. Med Benyttelse af disse tvende Forbindelser faa vi følgende Contractionsliste:

Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> CO	+	7H <sup>2</sup> O	=	14.3 <sup>cc</sup>	Contraction.
—	+	10 —	=	24.1 <sup>cc</sup>	—
—	+	50 —	=	37.1 <sup>cc</sup>	—
—	+	100 —	=	41.4 <sup>cc</sup>	—
—	+	200 —	=	44.1 <sup>cc</sup>	—

Sammenlignet med den tilsvarende Contractionsliste for caustisk Natron frembyder denne den Mærkelighed, at kun Forbindelsen med 10 Vand har samme Contraction, hvorimod Forbindelserne med mindre og mere Vand give omtrent 6<sup>cc</sup> mindre Contraction for



det kulsure Natron end for det caustiske Natron. Ved meget store Vandmængder synes Contractionerne igjen at blive lige store.

Erindrer man nu, at Natron er i Besiddelse af en første Ikke-Contractions Binding, der svarer til 14.<sub>5</sub> Contractioner, da bliver den hele Contractionsrække for kulsurt Natron let forstaaelig. Kulsyren faar et Contractionstal = 6, men denne lille Energi er ikke nok til at mætte den første kraftige Binding hos Natronet, hvorfor den gaar over til de næste Bindinger og formindsker disses Contractioner med 6<sup>cc</sup>. Ved 11 Molekuler Vand er Contractionerne mellem Vand og og Natron kun svagt tiltagende; derfor har det kulsure Natrons Contractioner kunnet indhente dem for igjen senere at fjerne sig 6<sup>cc</sup> derfra. Endelig ved meget store Vandmængder finde vi, at Natron foretrækker Vand for Kulsyre, der da enten finder sin Plads i den første Binding eller hos Vandet. Kulsyren maa være en overmaade svag Syre, siden store Vandmængder kunne maale sig dermed. I det vandfri kulsure Natrons store Begjærighed efter Vand har man en yderligere Illustration til Kulsyrens svage Mætningsevne. Overensstemmende med denne Forklaring finder man, at 50<sup>cc</sup> 4-dobbelt normal kulsurt Natron, 25<sup>cc</sup> Vand og 25<sup>cc</sup> 4-dobbelt normal Svovlsyre giver ikke 100, men 100.<sub>8</sub><sup>cc</sup>. Forsøget maa udføres under moderat Afkøling, og Syren maa tilsættes meget langsomt; men selv med stor Forsigtighed er en svag Udvikling af Kulsyre uundgaaelig.

10) Kulsur Kali har Molekulvægt 138.<sub>2</sub>, Vægtfylde 2.<sub>265</sub> og Molekulvolum 61. Dets vandige Op-

løsnings Vægtfylde er undersøgt af Gerlach og giver følgende Contractionsliste:

Kulsurt Kali	7 Vand	=	19. <sub>2</sub> cc	Contraction.
—	8	—	20. <sub>7</sub>	—
—	9	—	22. <sub>0</sub>	—
—	10	—	23. <sub>2</sub>	—
—	15	—	27. <sub>6</sub>	—
—	20	—	30. <sub>6</sub>	—
—	30	—	34. <sub>4</sub>	—
—	40	—	36. <sub>6</sub>	—
—	50	—	38. <sub>5</sub>	—
—	100	—	42. <sub>4</sub>	—
—	200	—	45. <sub>0</sub>	—

Sammenlignes nu disse Tal med Contractionerne for caustisk Kali, da sees Forbindelserne med 7 til 10 Molekuler Vand at give samme Contraction — Kulsyren maa altsaa være optaget i den første ikke med Vand contractionsgivende Binding —, men derefter tiltager Contractionen stærkt med forøget Vandmængde, saaledes at den med 50 Molekuler er 38.<sub>5</sub> cc, medens den tilsvarende Opløsning af caustisk Kali kun gav 26.<sub>1</sub> cc Contraction. Kali har jo imidlertid, foruden sine 26 Contractioner, en første Binding, der ikke giver Contraction med Vand, men svarer til 24 cc Contraction, og vi se saaledes, at Kulsyren er indtraadt i denne første Binding og har omdannet Halvdelen deraf fra ikke-contractionsgivende (med Vand) til contractionsgivende.

---



## Almindelige Betragtninger.

Ved at kaste et Blik paa de forskjellige Saltes Contractionsevne i vandig Opløsning springer det strax i Øjnene, at Haloidsaltene ogsaa i denne Retning skille sig helt fra andre Saltdannelser. Allerede det Forhold, at Chlorbrinte, Chlorkalium og Chlornatrium vise ganske de samme Contractionsforhold og Chlorbarium, Chlorstrontium og Chlorkalcium dermed parallelle og ens Contractioner med 50 Vand, stille disse Forbindelser i en helt anden Gruppe end Iltesyrernes og Iltebasernes Saltforbindelser. Det synes endogsaa, at Haloiderne, ja selv Chlorbrinte, ikke ligeover for smaa Vandmængder kunne bestaa, Chlorbrinten som Saltsyre og Haloidsaltene som saltsure Iltebaser, medens de derimod godt af andre Iltesyrer kunne tvinges til at reagere, som om disse Forbindelser virkelig bestode. Særlig hvad Saltsyren angaar, da er den nøje Forbindelse mellem Contractionsforholdene og Bestandigheden af Chlorbrintens Forbindelse med 7 Molekuler Vand værd at lægge Mærke til. Men netop fordi Chlorbrinten og Haloidsaltene indtage en Gruppestilling for sig, forekommer det mig mindre rigtigt at behandle dem som ensartede Forbindelser og, som f. Ex. Thomsen har gennemført, sammenligne Chlorbrintens Aviditet med Svovlsyrens; thi der er her i Virkeligheden ikke Tale om en Syres Virkning ligeover for en anden, men derimod om en hel gennemgaaende Omordning af Molekulerne, ved hvilken Cl indtager Iltens Plads ligeover for Metallet.

Man vil af de foreliggende Studier over Con-

tractionerne i de vandige Opløsninger fremdeles se, at selv indenfor den samme Gruppe af Forbindelser er Contractionen langtfra altid et absolut Maal for Forbindelsens Energi. Vi have seet, at ofte de første og stærkeste Vandbindinger slet ikke ere ledsagede af nogen Contraction, og at der igjen af disse ere nogle, der give, og andre, der ikke give Contraction med stærke Syrer, som f. Ex. Svovlsyre. Det synes endog, som om de Bindinger mellem Iltebaser og Iltesyrer, der ikke give nogen Molekularcontraction, ere af højeste Rang; derefter komme de, der ikke give Contraction med Vand, men med Syre, og endelig de, der give Molekularcontraction med Vand.

Det er vanskeligt at undlade et Forsøg paa en Anskueliggjørelse af disse Forhold, men jeg betragter en saadan som et rent Tankeexperiment kun skikket til Belysning af min egen Forestilling. Der foreligger alt sammen-satte Molekuler: Ilte-Baser og Ilte-Syrer. Det er mellem disse, at Foreningen til Salte foregaar. De stærkeste Bindinger, der ikke ledsages af nogen Contraction, ere da saadanne, hvor Molekul lejr sig ved Molekul og opfylder Rummet med Summen af de enkelte Molekulvolumina. Men selv om Molekulerne vare fuldkomment bøjelige og formelige, vilde de ikke kunne slutte sig sammen uden Mellemrum. Det er da disse Mellemrum, der blive Lejringssteder for Contractionsbindingerne. Ere Mellemrummene store nok, kunne Dele af Syremolekulet eller omvendt Basemolekulet finde Plads deri, hvis ikke, kunne Vandmolekulerne dog endnu udfylde noget af det manglende Rum, og jo tyndere Opløsningen er, jo mere fordelte Molekulerne ere mellem hinanden,



des mere ere de istand til at udfylde disse Mellemrum — des større Contraction fremkommer der.

Hvor tilfredsstillende for Tanken nu end saadanne Betragtninger kunne være, saa ere deres videnskabelige Betydning dog kun ringe, fordi de overhovedet ikke kunne bevises, men kun kunne tjene til en Forklaring for vor Viden i et givet Øjeblik. Ganske anderledes Betydning har det, at bringe Overensstemmelse tilveje indenfor denne vor Viden, og dertil tror jeg, Studiet af Contractionerne er istand til at bringe et Bidrag.

Professor Julius Thomsen har engang udtalt, at hans kolossale Arbejde, hans thermochemiske Undersøgelser, var et Grundmateriale, der trængte til en ordnende Haand for at faa sin fulde videnskabelige Betydning. Sandheden af denne ligesaa beskedne som selvbevidste Udtalelse har i høj Grad slaaet mig ved Studiet af dette fortrinlige Arbejde, der ligesaa meget har beriget min Viden som befrugtet min Tanke. Jeg tror gjennem Studiet af Molekulvoluminernes Contractioner at kunne bringe et ringe Bidrag til Forstaaelsen af nogle thermiske Reaktioner.

Varmetoningen ved Neutralisationen af Svovlsyre med Baserne: Lithion, Natron, Kali, Thaliumilte, Baryt, Strontian og Kalk, alle i vandig Opløsning, er af Thomsen fundet at være omtrent 31000°. Hvis nu alle disse Baser yttrede deres fulde Energi, da maatte man enten slutte, at de alle have samme chemiske Energi, hvad vi ad andre Veje vide er urigtigt, eller Varmetoningen er ikke et Maal for den chemiske Energi, saaledes som Thermochemien forudsætter, og som vor øvrige Viden fuldt berettiger den til. Fastholde vi imidlertid, hvad Studiet af Molekulvolumen-Contractionerne have lært

os, da se vi, at alle de nævnte svovlsure Salte have en mer eller mindre stor alkalisk utilfredsstillet Restenergi, og vi komme da til det Resultat, at alle de fundne Varmetoningeringer ere Maalet for Svovlsyrens Energiyttring mod en stærk Base,  $\circ$ : Forbindelsen med den Del af den stærke Base, som Svovlsyren kan neutralisere. Direkte at føre et Bevis herfor er umuligt, men Antydninger til et saadant for Natrons Vedkommende er bleven muliggjort gennem Thomsens og Becketoffs Bestemmelser. Man finder Svovlsyrens hele Contraction med Vand at være  $23.6^{\circ\text{C}}$  og dens Varmetoning med Vand (1900 Molekuler) =  $39165^{\circ}$ . Af disse  $23.6^{\circ\text{C}}$  Contractioner absorberer nu Natronet først  $14.5^{\circ\text{C}}$ , der svare til første Vandbinding med en thermisk Yttring af  $35620^{\circ}$ , dernæst skal der endnu bruges  $9.1^{\circ\text{C}}$  Contraction, der efter Thomsen have en Værdi af  $457^{\circ}$  for  $1^{\circ\text{C}}$ , og vi faa:

$$\begin{array}{r} \text{Natron } 14.5^{\circ\text{C}} \text{ Contraction} = 35620^{\circ} \\ \quad 9.1^{\circ\text{C}} \text{ à } 457^{\circ} \quad = 4158^{\circ} \\ \hline 23.6^{\circ\text{C}} \text{ Contraction} = 39778^{\circ} \end{array}$$

et Tal, der paa det nærmeste svarer til hele Svovlsyrens Foreningsvarme med Vand  $39165^{\circ}$ . Der er altsaa, saavel hvad Contraction som hvad Varme angaar, leveret lige meget fra begge Forbindelsens Sider, hvilket dog vist ikke kan være en Tilfældighed. Man kan desværre ikke for andre Baser opstille en lignende Beregning, da man dertil fattes det thermiske Materiale, saa Bevisførelsen er ikke fuldt tilfredsstillende, om den end i høj Grad bestyrker den hævdede Sætning.

Derimod synes Salpetersyrens thermiske Forhold at staa i Modstrid med denne Opfattelse. Ogsaa denne Syre giver omtrent samme Varmetoning med Baserne



Kali, Natron, Thalliumilte og Baryt, 27400°, og dog have vi ovenfor betegnet disse Forbindelser som Salte med en volumisk sur Restenergi, der ved Baryten endog var meget betydelig. Men dette er kun volumisk set, thermisk er Energien jo afgjort mindre end Svovlsyrens. Man kan imidlertid fuldt vel tænke sig til Muligheden af denne Tilstand, naar man holder sig den ovenfor givne Anskueliggjørelse for Øje. Salpetersyren har en Contractionsværdi af 34, 0: dets Molekuler ere adskilte ved saa store Mellemrum — de svinge saaledes — at der kan optages 34<sup>cc</sup> Vand paa et Dobbeltmolekul Salpetersyre (deraf 6 uden Contraction). Træder nu Salpetersyren i Forbindelse med Natron, da spredes Molekulerne saaledes, at der intermolekulært er Plads til dobbelt saa meget Vand, og Følgen er, at vi i den endelige Forbindelse maa regne med dette dobbelte Contractionstal. Et nøjere Studium af flere Forbindelser vil vist berige os med flere saadanne Udvidelser eller Sammentrækninger i Molekulernes indbyrdes Lejrning; men med denne intermolekulære Lejringsforandring behøver jo den chemiske Energi, der har sit thermiske Maal, slet ikke at forandres, og Muligheden for, at Salpetersyren i denne Henseende er de nævnte Baser betydelig underlegen tiltrods for, at den volumisk er istand til ligesom at brede sig udover Basemolekulet, er derfor ingenlunde afskaaren.

Jeg vilde neppe have vovet den ovenstaaende theoretiske Udvikling, hvis jeg ikke i det af Thomsen opstillede Aviditetsbegreb havde fundet et Udtryk for den selvsamme Tanke. Thomsen viser, at Svovlsyrens Foreningsvarme med Natron er 31378°, Salpetersyrens 27364° og dog finder han, efter et nøje thermisk Studie

af Salpetersyrens Indvirkning paa svovlsurt Natron og Svovlsyrens paa salpetersurt Natron, at Salpetersyrens Aviditet — Evne til at mætte Base, her Natron, — er dobbelt saa stor som Svovlsyrens. Det synes mig, at Overensstemmelsen herimellem og Forholdet imellem de to Syrers Contractioner, af hvilke Salpetersyrens i Forbindelse med Natron ere dobbelt saa værdifulde som Svovlsyrens, er i højeste Grad slaaende.

Om den af Thomsen dragne Slutning: »Naar lige Æquivalenter, Natron, Salpetersyre og Svovlsyre, reagere paa hinanden i vandig Opløsning, da træder  $\frac{2}{3}$  af Natron i Forbindelse med Salpetersyre og  $\frac{1}{3}$  med Svovlsyre,« er holdbar, tør jeg ikke indlade mig paa at bestride; men det synes mig, at der dog er noget, der taler derimod. Thomsen har selv fundet, at et Molekul Svovlsyre sat til svovlsurt Natron frembringer en Varmetoning lig  $\div 1870^{\circ}$ , og at et Molekul Salpetersyre frembringer  $\div 3504^{\circ}$ . Der ligger alt i disse to Tal en Antydning af denne sidste Syres dobbelte Virkning, en Virkning, der er negativ, muligvis fordi der derigjennem tilfredsstilles alt i Forbindelse værende Molekuler. Er nu den Opfattelse, som jeg tidligere har hævdet, under Behandling af det svovlsure Natrons Restenergi, rigtig, da er Salpetersyrens Virkning kun den, at den tilfredsstiller dobbelt saa meget af denne Restenergi som Svovlsyren. Man finder ved Sammenblanding af følgende Opløsninger (4-dobbelt normale) for:

50 cc Svovlsyre	}	1.8 cc	Udvidelse
50 cc Natron			
100 cc Svovlsyre	}	2.4 cc	—
50 cc Natron			



150 <sup>cc</sup> Svovlsyre	}	2.7 <sup>cc</sup> Udvidelse
50 <sup>cc</sup> Natron		
50 <sup>cc</sup> Salpetersyre	}	3.3 <sup>cc</sup> —
50 <sup>cc</sup> Natron		
50 <sup>cc</sup> Salpetersyre	}	3.15 <sup>cc</sup> —
50 <sup>cc</sup> Svovlsyre		
50 <sup>cc</sup> Natron		

hvilket giver Udvidelsen for 1 Svovlsyre mod 1 svovlsurt Natron til 0.6<sup>cc</sup>, medens 1 Salpetersyre mod 1 svovlsurt Natron giver 1.35<sup>cc</sup> eller næsten det dobbelte. Var der nu virkelig dannet en større Mængde salpetersurt Natron, da havde man faaet andre Tal, thi Dannelsen af salpetersurt Natron foregaar under helt andre Contractionsforhold end Dannelsen af svovlsurt Natron. Imidlertid bliver de volumiske Forhold her saa forviklede, at man ikke tør fæste alt for megen Lid til en Anskuelse, som ikke kan støtte sig til bestemt Beregning saaledes som den af Thomsen udførte. Jeg har kun fattet nogen Mistillid til denne Beregning, fordi »Aviditet« er udtrykt ved et Forholdstal. Man kan af et saadant Udtryk kun slutte, at den ene Syre virker i det Forhold til den anden, som Forholdstallet udtrykker, — Omfanget af Virkningen ligger ikke deri — og Virkningsomraadet kan saaledes meget godt være indskrænket til de alkaliske Rester, som denne Afhandling har søgt at paavise endnu findes hos mange svovlsure Salte. I al Fald afhænger Aviditeten af denne Rest, thi den udledes af Formlen

$$\div 3504^c = \div x \cdot 4144^c + (1-x) (\text{Na}^2\text{SO}^4 \text{Aq}, \frac{x}{1-x} \text{SO}^3 \text{Aq})$$

i det Tilfælde, at det er ligeover for Natron, man vil kjende Aviditeten. Ligeoverfor for andre Baser med samme Neutralisationsvarme for Svovlsyre og Salpetersyre, benyttes samme Formel blot med Ombytning af  $\text{Na}^2\text{O}$  med vedkommende Base. Aviditeten er altsaa i høj Grad afhængig af Reaktionen  $\text{Na}^2\text{SO}^4\text{Aq}$ ,  $\frac{x}{1-x}$   $\text{SO}^3\text{Aq}$ , en Reaktion\*), hvis Størrelse ene og alene afhænger af den i det neutrale svovlsure Salt endnu eksisterende alkaliske Restenergi.

Det kan derfor ikke undre, at Aviditeten ændrer sig efter Basen og, efter Thomsens Undersøgelser, bliver mindre for Chlorbrintesyre ligeover for Svovlsyre efter Rækken  $\text{Na}^2$ ,  $\text{K}^2$ ,  $\text{Am}^2$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ , thi dette maa den nødvendigvis blive, eftersom den alkaliske Restenergi aftager efter samme Række, hvilket er paavist for  $\text{Na}^2$ ,  $\text{K}^2$  og  $\text{Am}^2$  og rimeligvis ved yderligere Studium af Molekulvoluminaernes Contraction vil kunne eftervises ogsaa for de andre Basers Vedkommende.

\*) Om Reaktionen,  $\text{Na}^2\text{SO}^4\text{Aq}$ ,  $n\text{SO}^3\text{Aq}$ , siger Thomsen (Thermoch. Unters. I, 166): »Wahrscheinlich rührt die Wärmeabsorption mehr von einer physikalischen Aenderung der Flüssigkeiten als von der Bildung saurer Sulfate her.« Hvis der var noget-somhelst Fundament for denne Formodning, da vilde den ovennævnte Aviditetsformel være uden Interesse; thi der er ingen Mening i, at et chemisk Forhold mellem tvende Syrer skulde være ene afhængigt af en ved fysisk Virkning fremkaldt Varmetoning. Skal Aviditetsformlen have den Betydning, der tillægges den, da er Virkningen mellem Svovlsyre og svovlsurt Natron i vandig Opløsning en chemisk, og Thomsens omfattende Studier over Syrernes Aviditet blive da den bedste Støtte for Theorien om Restenergien i neutrale Salte og for Contractions-Energitalenes Betydning.



Af alle thermiske Reaktioner er der ingen, der har saa stor Interesse i Forhold til det her omhandlede Emne, som Saltenes Varmetoning ved Opløsning i Vand, men der er heller ingen af de thermiske Ytringer, der se mere gaadefulde ud end netop disse. Der foreligger ogsaa langt fra Materiale nok til at kunne brede et virkeligt Lys over denne Uklarhed, men det forekommer mig, at den her udviklede Lære om Restenergier i selv neutrale Salte leder Tanken noget til Rette i dette tilsyneladende Virvar. Ifølge Thomsen er Opløsningsvarmetoningen for nogle her behandlede Salte følgende:

	Na <sup>2</sup>	Ka <sup>2</sup>	Mg	Ca	Sr	Ba
Cl <sup>2</sup>	÷ 2360	÷ 8880	35920	17410	11140	2070
SO <sup>4</sup>	460	÷ 6380	20280	4440	0	÷ 5580
SO <sup>4</sup> + H <sup>2</sup> O			13300			
SO <sup>4</sup> + 7H <sup>2</sup> O			÷ 3·00			
SO <sup>4</sup> + 10H <sup>2</sup> O	÷ 18760					
N <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	÷ 10060	÷ 17040		3950	÷ 4620	÷ 9400
CO <sup>3</sup>	5640	6490				
CO <sup>3</sup> + H <sup>2</sup> O	2250					
CO <sup>3</sup> + 10H <sup>2</sup> O	÷ 16160					

Er Opløsningsprocessen en ren mekanisk Proces, hvor skal man da ty hen for at forklare sig disse Varmetoning, der for Chlormagniums Vedkommende meget nærmer sig Svovlsyrens Varmetoning med Vand. Tager man derimod de gennem Vandcontractionen

sig yttrende Restenergier til Hjælp, da stiller Sagen sig ganske anderledes, og man faar endogsaa saa eienommelige Overensstemmelser som den, at Svovlsyre giver  $24^{\circ}$  Contraction og  $39165^{\circ}$  Varme ved Opløsning i Vand og Chlormagnium  $22^{\circ}$  Contraction (Vægtfylden for vandfrit  $\text{Cl}^2 \text{Mg} = 2.177$ ) og  $35920^{\circ}$  ved sin vandige Opløsning eller med andre Ord Vandcontractionen af næsten ens thermisk Værdi.

Det vandfri svovlsure Natron, der viser  $34^{\circ}$  Contraction med 50 Molekuler Vand, giver med samme Vandmængde en positiv Opløsningsvarme af  $1843^{\circ}$ , medens det med 400 Molekuler Vand kun frigjør  $460^{\circ}$ . Dets Forbindelse med 10 Molekuler Vand, ved hvis Dannelse en Contractionsværdi af  $14.5^{\circ}$  er tilfredsstillet, men som endnu med 50 Molekuler Vand kan frembringe  $17.2^{\circ}$  Contraction, giver derimod  $-18760^{\circ}$  som Varmetoning ved Opløsningen i en stor Mængde Vand. Det fremgaar deraf, at Varmetoningen ved det vandfri Salts Opløsning maa være en Differentiel mellem to Varmetoning, af hvilke den positive er den største og igjen størst jo færre af de fjernest liggende Contractionsværdier, der tilfredsstilles. Den i det vandfri svovlsure Salt eksisterende Restenergi deler sig altsaa i en saadan, der frembringer Varme ved Opløsningen, og den, der ved almindelig Temperatur fordrer Varmetilskud for at tilfredsstilles. Hvormange Contractioner, der svarer til den første og hvormange til den anden, kan man endnu ikke se, men givet er det, at Varmetoningen ved Opløsningen afhænger af, hvormange af de sidste, der blive tilfredsstillede — hvormeget Vand, der anvendes til Opløsningen.

Ogsaa for det kulsure Natron og dets vandige



krystalliserede Forbindelse gjælder den samme Betragtning. Man er, ligeoverfor denne Forbindelse, langt mere tilbøjelig til at anerkjende en alkalisk, tilfredsstillet Restenergi end ved det svovlsure Salt, saa det har sin store Interesse at sé, at de thermisk-volumiske Reaktionen ere ganske parallelle. Det vandfri kulsure Natron giver en positiv Opløsningsvarme af  $5672^{\circ}$  med 400 Molekuler Vand og  $41.4^{\circ}$  Contraction med 100 Molekuler Vand. Det krystalliserede Soda, hvis 10 Molekuler Vand have tilfredsstillet  $24^{\circ}$  Contractioner, frembringer derimod en Varmetoning af  $\div 16160^{\circ}$  ved Opløsning i 400 Molekuler Vand, hvortil der svarer en Contraction af  $17.3^{\circ}$  med 100 Molekuler Vand. Det fremgaar da deraf, at den positive Opløsningsvarme for det vandfri maa være en Differentiels mellem en langt større positiv Varmetoning og mindst den ovenfor nævnte negative Varmetoning for det krystalliserede Soda. Man faar ogsaa ved at blande 53 Gr. vandfri kulsurt Natron med 90 Gr. Vand en Varmetoning, der langt overgaar de ovennævnte  $5670^{\circ}$ ; jeg mangler imidlertid Midler til blot tilnærmelsesvis at bestemme Størrelsen af denne Varmetoning, men dette har forsaavidt ogsaa mindre Værdi, som man efter Thomsens omfattende Maalinger finder, at den maa være  $21840^{\circ}$ . Muligen er den ved de 10 Molekuler Vand tilfredsstillede Restenergi — svarende til  $24^{\circ}$  Contraction — ikke den sidste Energi, der frembringer positiv Varmetoning ved Opløsningen, men Thomsens Maalinger strække sig kun dertil. Er Tilfredsstillelsen af de første  $24^{\circ}$  Contractioner imidlertid Grændsen for de Restenergi, der ved almindelig Temperatur tilfredsstilles med Varmeudvikling, saa frembringer vandfrit kulsurt

Natron med 10 Molekuler Vand  $21840^{\circ}$  positiv Varme og  $24^{\circ}$  Contractionsværdi tilfredsstilles; de resterende  $17.3^{\circ}$  Contraction fordre derimod  $16170^{\circ}$  Varmetilførsel.

Særlig værd at lægge Mærke til ere de salpetersure Salte af Natron og Kali med henholdsvis Contractioner af  $5^{\circ}$  og  $9^{\circ}$  og Varmetoning  $\div 10060^{\circ}$  og  $\div 17040^{\circ}$ . 1 Kubikcentimeters Contraction svarer i begge Tilfælde til omtrent  $2000^{\circ}$ .

Svovlsurt Magnesia med dets meget store Contraction,  $40^{\circ}$  — alkalisk Restenergi — viser med de svovlsure og kulsure Alkalisalte analoge Opløsningsvarmetoninger. Anhydridet, med  $40^{\circ}$  Contraction, giver  $+20280^{\circ}$  eller  $509^{\circ}$  for  $1^{\circ}$  Contraction. Monohydratet med  $30^{\circ}$  Contraction giver derimod kun  $442^{\circ}$  for  $1^{\circ}$  Contraction, og endelig giver Forbindelsen med 7 Vand en negativ Opløsningsvarme af  $3800^{\circ}$ , der, da Forbindelsen endnu giver  $14^{\circ}$  Contraction, svarer til  $270^{\circ}$  for  $1^{\circ}$  Contraction. Ved et nøje Studium af disse thermiske Forhold vil man utvivlsomt finde andre Tal, der ikke som de foreliggende ere Differentser mellem en positiv og en negativ Varmetoning, og man vil da kunne vente at faa en bedre Indsigt i Restenergiernes thermiske Forhold.

Det svovlsure Baryts Varmetoning ved dets supponerede Opløsning har Thomsen fundet at være  $\div 5580$  og, da en saadan Opløsning vilde medføre en Contraction af  $12^{\circ}$ , faa vi  $465^{\circ}$  for  $1^{\circ}$  Contraction. Thomsen har betegnet den til den negative Varmetoning ved den supponerede Opløsning svarende positive Varmeyttring ved Saltets Udfældning af Opløsning som dets Præcipitationsvarme. Til denne Præcipitationsvarme svarer imidlertid en Frigjørelse af Vand, Contractioner, hvilket



let paavises ved Sammenblanding af følgende Opløsninger

100<sup>cc</sup>  $\frac{1}{5}$  normal Baryt  
 5<sup>cc</sup> 4dobbel normal Salpetersyre

---

105<sup>cc</sup> giver 105.45<sup>cc</sup>

100<sup>cc</sup>  $\frac{1}{5}$  normal Baryt  
 5<sup>cc</sup> 4dobbel normal Svovlsyre

---

105<sup>cc</sup> giver 105.65<sup>cc</sup>

Svovlsyren med sin mindre Contraction frigjør saaledes mere Vand end Salpetersyren, thi ved Blandingen med Svovlsyre frigjøres — hvis det fældede svovlsure Baryt ikke indeholder Vand — alle Contractioner, medens det salpetersure Salt, der bliver i Opløsning, beholder Vand i chemisk Binding. Baryten leverer 0.36<sup>cc</sup>, Svovlsyren 0.21<sup>cc</sup>, altsaa tilsammen 0.57<sup>cc</sup>. Der fandtes 0.65, men Maalingerne ere ikke saa nøjagtige, at en Fejl af 0.08<sup>cc</sup> ikke meget godt kan tillades, saameget mere som Bundfaldets Volumforhold bidrager noget til Uoverensstemmelsen. Præsipitationsvarmen er altsaa forklaret derved, at den chemiske Restenergi, som Saltet vilde have vist, hvis det var opløseligt, og som vilde give en negativ Varmetoning, ikke kan tilfredsstilles, fordi Forbindelsen er uopløselig i Vand. Jeg har ved at danne svovlsurt Kali og Alun af saa stærke Opløsninger, at det dannede Salt udkrystalliserede i stor Mængde, faaet ganske hertil svarende volumiske Yttringer; de thermiske fortjene at maales.

Det foreliggende Materiale er langt fra stort nok eller gennemført tilstrækkelig til at forklare de Saltenes Opløsning ledsagende Varmetoner, men ved det dæmrende Lys, det spreder, kan man sé Vejen til fort-

sat Forskning. Man sér tydeligt, at Varmetoningen er positiv og størst der, hvor de utilfredsstillede Energier, utilfredsstillede i Saltdannelserne eller ved disses Hydratdannelser, ere størst, men hvor Vendepunktet ligger, og hvilke Energier, der fordre Varmetilskud for at tilfredsstilles, kunne vi endnu ikke øjne. For Natronets Vedkommende har Thomsen eftervist langt ude liggende Energier, der fordre Varmetilskud for at tilfredsstilles, og vi have derved et Bevis for, at saadanne Energier ikke alene findes hos Saltene.

En noget ejendommelig Form af Opløsninger er Opløsningen af Salte i Is — Kuldeblandinger. Vore Saltenes Opløsninger i Vand kun en ren og tydelig mekanisk Proces, da vilde det være højst uforklarligt, at Iskrystal'er, selv saadanne, der ikke have det allermindste Vand hængende paa sig — altsaa ved en Temperatur af under  $0^{\circ}$  C. — blendede med visse Saltkrystaller skulde kunne danne en Opløsning,  $\alpha$ : smelte under Varmebinding. Der vilde i Virkeligheden ikke være mere Anledning til denne Smeltning, end der var for en Blanding af Sand og Kogsalt til at smelte. Den mekaniske Theori for Opløsningen glipper der fuldstændig, medens den chemiske Forklaring, der henter sin Støtte i Theorien om Restenergier i neutrale Salte, giver en fuldt tilfredsstillende Forklaring. Men omvendt bliver derfor ogsaa de Saltenes Opløsning i Vand og Is ledsagende thermiske Reaktioner uomstødelige Beviser for Restenergiernes Theori.

Ogsaa rent ad Tænkningens Vej kan denne Theori hente sig en Støtte. Har Natron og Kali hver sin chemiske Kraft, hvor er det da muligt, at Svovlsyre i lige Grad kan tilfredsstille den? Og selv om nu dette



kunde forklares derved, at Svovlsyren var stærkere end nogen af disse Stoffer, da maatte man jo dog komme til en for de to Stoffer forskjellig sur Restenergi. Vi fordre imidlertid for dem begge neutrale Salte, ja vi fordre endog, at f. Ex. Kulsyre skal kunne gjøre det samme chemiske Arbejde — men dette er absurd! Rent logisk maa man komme til Restenergier, ligesom vi i det Foregaaende rent experimentalt ere naaede dertil.

---

Det er kun med stor Forsigtighed, at man fra isolerede Iagttagelser tør drage almindelige Slutninger, men omvendt kunne disse Iagttagelser ogsaa være saa karakteristiske, at almindelige Love tydeligst aabenbare sig derigjennem.

Som saadanne almengyldige Love kan af det foreliggende Arbejde udledes:

1. Stoffernes vandige Opløsninger ere væsentlig chemiske Forbindelser, der fysisk ytrer sig ved Molekul-Contraction og Varmetoning.

2. Molekulcontractionen ved et Stofs vandige Opløsning er et Middel til Bedømmelse af en Side af dets chemiske Energi.

3. Contractions-Energitalleene ere: for Magnesia = 64, Natron = 58, Kali = 50, Ammoniak = 37, Kalk = 48, Strontian = 42, Baryt = 36, Svovlsyre = 24, Salpetersyre = 34, Kulsyre = 6.

4. Saltopløsningernes (ikke Haloidsaltene) Molekulcontraction er den direkte Different mellem Compo-

nenternes Molekulcontractioner eller staar i et simpelt Forhold til disse. Opløsningerne maa dog have den samme molekulære S sammensætning.

5. Neutrale Salte ere saadanne, i hvilke i det mindste det ene Led i Forbindelsen har kunnet tilfredsstille hele sin chemiske Energi.







