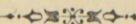


OM ÆNDRINGEN I FRI ENERGI VED KEMISKE PROCESSER

AF

J. N. BRØNSTED

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. II. 3



KØBENHAVN
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1904

OM ÆNDRINGEN I FRI ENERGI
VED KEMISKE PROCESSER

J. V. BRONSTED

Udgivet af Forlaget "Hæder og Ære" i København, 1911.

KØBENHAVN
ALBRECHTSEN & BUCHHOLM

INDHOLD.

	Side
Indledning	107 (5)
I. Beregning af det maximale Arbejde	109 (7)
II. Det maximale Arbejde ved Svovlets allotrope Omdannelse	115 (13)
1. Energidifferensen mellem monoklint og rhombisk Svovl	115 (13)
2. Energidifferensen og det maximale Arbejde	121 (19)
3. Bestemmelse af Svovlets Molekyle i Opløsning	123 (21)
4. Opløselighedsbestemmelser med rhombisk og monoklint Svovl	127 (25)
5. Det maximale Arbejde over Omdannelsestemperaturen	131 (29)
6. Amorft Svovl	134 (32)
Sammenstilling af Resultaterne	137 (35)

Indledning.

Efterat Arbejder af HORSTMANN, RATHKE, HELMHOLTZ o. a. have paavist Ubrugbarheden af BERTHELOTS „principe du travail maximum“ som ledende Princip i den kemiske Affinitetslære og erstattet det med Principet om det maximale Arbejde i moderne Forstand, har VAN'T HOFF klart udtalt, hvad der maa betragtes som denne Videnskabs vigtigste Opgave, nemlig en i videst mulig Omfang og med samme Nøjagtighed gennemført Undersøgelse af Ændringen i fri Energi ved den kemiske Proces, som den, hvorved Ændringen i samlet Energi ved Bestemmelse af Varmetoningens allerede længe har været udmaalt.

Naar de Resultater, som hidtil er naaet ved Løsningen af denne Opgave, maa siges at være meget langt fra at udgøre en systematisk Helhed, saaledes som de thermokemiske Maalinger, og ingenlunde staa i Forhold til Spørgsmaalets fundamentale Betydning, maa Aarsagen hertil nærmest søges — foruden i Problemets Ungdom — i de forholdsvis mere komplicerede, ofte ogsaa mere hypotetiske Metoder, hvortil man som Regel er henvist, naar det drejer sig om at bestemme den fri Energi, eller som vi ogsaa kan udtrykke det: det maximale Arbejde ved en kemisk Proces. Ganske vist har vi i den elektromotoriske Kraft af en galvanisk Kombination et nøjagtigt og let bestemmeligt Maal for det maximale Arbejde af den strømgivende kemiske Proces, men denne Methodes specielle Karakter udelukker jo paa Forhaand dens Anvendelse i mange Tilfælde.

Det er derfor ikke uvigtigt, at Energiændringen, der jo ved „kondenserede Systemer“ med stor Nøjagtighed udtrykkes ved Varmetoningens, ved andre let maalelige Størrelser nøje er knyttet til Ændringen i fri Energi, en Afhængighed, som mest iøjnefaldende viser sig i den tilnærmelsesvise Gyldighed af BERTHELOTS Sætning ved overordentlig mange kemiske Reaktionen. Simplest eller mest anvendelig er dog denne Relation imellem fri og samlet Energi for saadanne Processer, hvis Retning varierer med Temperaturen i et tilgængeligt Temperaturinterval, for hvilke altsaa en „Omdannelsestemperatur“ lader sig realisere. I dette Tilfælde vil man ved Anvendelse af Varmetheoriens Hovedsætninger let kunne beregne det maximale Arbejde, naar Energidifferensen er bekendt.

De simpleste Processer af denne Art er Smeltning- og Størkningsprocesser og allotrope Omdannelser. For de første er jo oftest Overgangstemperaturen realisabel. Ved de rent anisotrope Omdannelser kan der som bekendt foreligge Enantiotropi eller Monotropi. I første Tilfælde er en Overgang mulig i begge Retninger, i sidste Tilfælde vil samme Modifikation ved alle Temperaturer, ved hvilke den anisotrope Tilstandsform kan existere, have Overskud af fri Energi, saa at den frivillige Omdannelse kun kan forløbe, saaledes at denne Modifikation forsvinder. Vi vil i denne Afhandling beskæftige os med Undersøgelsen af Ændringen i fri Energi ved den polymorfe Omdannelse af *enantiotrope* Stoffer.

I. Beregning af det maximale Arbejde.

Vi ville betragte Processen: $S_1 \rightarrow S_2$ og betegne Energiformindskelsen ved eet Grams Omdannelse med U , Varmeabsorbtionen, idet intet ydre Arbejde udrettes, med Q , det maximale Arbejde med A og Varmeabsorbtionen, naar Processen forløber reversibelt, med q . Betegnes endvidere den samlede, fri og bundne Energi for eet Gram af hver af de to Systemer S_1 og S_2 med henholdsvis U' , F' og R' , U'' , F'' og R'' , bliver:

$$U = U' - U''$$

$$Q = U'' - U'$$

$$A = F' - F''$$

$$q = R'' - R'$$

og tillige har man:

$$q = Q + A = A - U.$$

De forskellige Metoder, som staa til vor Raadighed til Bestemmelse af det maximale Arbejde, er dels saadanne, som udelukkende hviler paa Thermodynamikens Grund — og disse er naturligvis de paalideligste —, dels saadanne, som tillige er baserede paa Forudsætninger af mere hypotetisk Natur. Blandt de Metoder, som i det følgende skal nævnes som dem, der hyppigst vil kunne anvendes ved allotrope Omdannelser, findes Repræsentanter for begge disse Klasser.

1. Det er bekendt, at Opløseligheden af to allotrope Modifikationer, der give identiske Opløsninger („fysisk isomere Stoffer“), ikke er den samme. Er Opløseligheden i et vilkaarligt Opløsningsmiddel s_1 og s_2 , kræves under Forudsætning af Gaslovenes Gyldighed for Stoffet i Opløsning Arbejdet: $1,99 \cdot T \cdot \ln \frac{s_2}{s_1}$ kal. til reversibelt at føre eet Grammolekyle Stof fra Opløsning 1 til Opløsning 2. T er den absolute Temperatur, \ln betegner naturlige Logarithmer, kal. smaa Kalorier. Da der ved Opløsning af et Stof i dets mættede Opløsning eller ved dets Udfældning heraf ikke udrettes eller forbruges Arbejde, bliver det maximale Arbejde, idet eet Grammolekyle af S_1 opløses og udskilles som S_2 , altsaa det maximale Arbejde ved Processen $S_1 \rightarrow S_2$:

$$A_{\text{mol}} = 1,99 \cdot T \cdot \ln \frac{s_1}{s_2} \text{ kal.},$$

og idet Molekylvægten i Opløsning er n :

$$A = \frac{1,99}{n} \cdot T \cdot \ln \frac{s_1}{s_2} \text{ kal.} \quad (1)$$

2. Kendes ved en bestemt Temperatur Omdannelsestrykket ρ : det Tryk, ved hvilket de to Modifikationer begge er bestandige, lader Forandringen i fri Energi sig beregne, idet vi foretager følgende reversible Omdannelsesproces:

- a) Et Gram af S_1 komprimeres ved den givne Temperatur, indtil Omdannelsestrykket er naaet. Er dette p_T Atmosfærer, vindes herved Arbejdet: $\int_1^{p_T} p dv_1$.
- b) Omdannelsen foregaar ved Trykket p_T , idet Arbejdet $p_T \cdot \Delta v$ udrettes. Δv er Forskellen mellem de specifikke Volumina: $v_2 - v_1$.
- c) Trykket formindskes reversibelt til 1 Atmosfære, hvorved Arbejdet $-\int_1^{p_T} p dv_2$ vindes.

Man faar altsaa:

$$A = p_T \cdot \Delta v + \int_1^{p_T} p dv_1 - \int_1^{p_T} p dv_2.$$

For at kunne bestemme Integralerne, maa Afhængigheden mellem p og v_1 , p og v_2 eller Kompressibiliteten af S_1 og S_2 ved den givne Temperatur kendes. Saalænge det ikke drejer sig om meget store Tryk (100 Atm. og derover), vil som Regel Integralernes Differens forsvinde ved Siden af $p_T \Delta v$, saa at man for dette Tilfælde simpelthen faar:

$$A = p_T \cdot \Delta v.$$

Udtrykkes Δv i ccm. faar man, da 1 Literatmosfære = 24,25 kal.:

$$A = p_T \cdot \Delta v \cdot 0,02425 \text{ kal.} \quad (2)$$

3. Er det paagældende Stof et Metal, der lader sig anvende som Elektrode, vil den elektromotoriske Kraft af en Kombination $S_1 | S\text{-salt} | S_2$ direkte være et Maal for Forskellen i fri Energi. Er π Kraften med Retning i Elementet fra S_1 til S_2 , bliver Arbejdet for hver Ækivalent Metal, naar π maales i Volt:

$$A_{\text{ækv.}} = \pi \cdot 96540 \text{ Joule,}$$

og idet Ækivalentvægten er n , og 1 Joule = 0,2394 kal:

$$A = \frac{\pi}{n} \cdot 0,2394 \cdot 96540 \text{ kal.} \quad (3)$$

4. Til disse direkte Metoder slutter sig Beregningen af det maximale Arbejde ved Hjælp af Energidifferensen, hvortil Kendskab til Omdannelsestemperaturen er nødvendig. Anvendelse af Varmetheoriens anden Hovedsætning giver Ligningen:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{q}{T}, \quad (4)$$

som, idet q forudsættes konstant, ved Integration giver:

$$A_1 - A_2 = q \cdot \ln \frac{T_1}{T_2}$$

eller, idet T_2 sættes = Omdannelsestemperaturen T_0 :

$$A = q \cdot \ln \frac{T}{T_0}. \quad (5)$$

Integrerer man Ligning (4) under Forudsætning af, at ikke den „reversible“ Varmeabsorbtion q men Energiforøgelsen Q er konstant, faas, idet man indfører $q = A + Q$:

$$\frac{dA}{Q+A} = \frac{dT}{T}, \quad (6)$$

$$\ln \frac{Q+A_1}{Q+A_2} = \ln \frac{T_1}{T_2},$$

eller, idet $T_2 = T_0$:

$$A = Q \frac{T - T_0}{T_0}. \quad (7)$$

Saalænge Forsøgstemperaturen holdes i Nærheden af Omdannelsesstemperaturen, giver de to Formler (5) og (7) tilnærmelsesvis samme Værdi for A , da Q og q blive identiske ved Omdannelsesstemperaturen. Faktorerne til q og Q maa da ogsaa have nærliggende Værdier, hvilket man kan se deraf, at:

$$\ln \frac{T}{T_0} = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} \quad \text{og} \quad \frac{T - T_0}{T_0} = \int_{T_0}^T \frac{dT}{T_0},$$

hvilke to Udtryk, naar T kun er lidt forskellig fra T_0 , maa falde tilnærmelsesvis sammen.

Er derimod Forsøgstemperaturen langt fjernet fra Omdannelsesstemperaturen — og naar Undersøgelsen skal foretages ved Stuetemperatur, vil dette jo som oftest være Tilfældet — fører Ligningerne (5) og (7) ikke længere til Maalet, da i Almindelighed Q saavel som q varierer kendeligt med Temperaturen, og Integrationen af Ligning (4) altsaa ikke er tilladelig. Det er imidlertid muligt, ogsaa naar disse Varmetoning er varierer, at opstille et exakt Udtryk til Beregning af A , naar Afhængigheden mellem Varmetoning og Temperatur er bekendt.

Denne Afhængighed er jo givet ved KIRCHHOFFS Ligning:

$$\frac{dQ}{dT} = c_2 - c_1,$$

hvor c_1 og c_2 betyder Varmefylderne af henholdsvis S_1 og S_2 . Antager vi foreløbig Differensen $c_2 - c_1$ for uafhængig af Temperaturen, bliver:

$$Q = Q_0 + (c_2 - c_1)(T - T_0).$$

Indføres denne Værdi for Q i (6), faas:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q_0 + A - T_0(c_2 - c_1)}{T} + c_2 - c_1. \quad (8)$$

Differentieres dette Udtryk med Hensyn til T , faar man:

$$\begin{aligned}\frac{d^2A}{dT^2} &= \frac{TdA - [Q_0 + A - T_0(c_2 - c_1)]dT}{T^2 \cdot dT}, \\ \frac{d^2A}{dT^2} &= \frac{TdA - \left(\frac{dA}{dT} - c_2 + c_1\right)TdT}{T^2dT}, \\ \frac{d^2A}{dT^2} &= \frac{c_2 - c_1}{T}.\end{aligned}\quad (9)$$

Heraf finder man $\frac{dA}{dT}$ ved Integration:

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dT} &= \int (c_2 - c_1) \frac{dT}{T}, \\ \frac{dA}{dT} &= (c_2 - c_1) \ln T + k.\end{aligned}$$

Til Bestemmelse af Integrationskonstanten k har man ved Omdannelses-temperaturen T_0 :

$$\begin{aligned}\frac{dA}{dT} &= \frac{Q_0}{T_0} = (c_2 - c_1) \ln T_0 + k, \\ k &= \frac{Q_0}{T_0} - (c_2 - c_1) \ln T_0,\end{aligned}$$

altsaa:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_0}.\quad (10)$$

Heraf kan A findes ved Integration, idet:

$$\int \ln T \cdot dT = T(\ln T - 1),$$

eller man kan indføre Værdien for $\frac{dA}{dT}$ i (8) og løse den udkomne Ligning med Hensyn til A . Man faar da:

$$\begin{aligned}\frac{Q_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_0} &= \frac{Q_0 + A - T_0(c_2 - c_1)}{T} + c_2 - c_1, \\ A &= Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right].\end{aligned}\quad (11)$$

Denne Formel tillader Beregning af det maximale Arbejde ved alle Temperaturer under Forudsætning af, at $c_2 - c_1$ er konstant, Varmetoningen altsaa forandrer sig lineært med Temperaturen. Da Varmefylden af faste Stoffer i Reglen kun varierer langsomt med Temperaturen og ved saa nært beslægtede Stoffer som to allotrope Modifikationer vel i samme Grad, kan $c_2 - c_1$ utvivlsomt antages konstant i store Temperaturintervaller, hvorved en udstrakt Anvendelse af Formel (11) muliggøres.

Er Varmefylderne ikke bekendt, men derimod Q og Q_0 , kan c_2 og c_1 naturligvis heraf beregnes. Man benytter dog i dette Tilfælde simplere den omskrevne Formel, som indeholder Q og Q_0 i Stedet for $c_2 - c_1$. Denne Formel kommer til at lyde:

$$A = Q_0 \cdot \frac{T}{T_0} - Q + (Q - Q_0) \frac{T}{T - T_0} \cdot \ln \frac{T}{T_0} \quad (12)$$

og vil f. Eks. kunne anvendes, naar Varmetoningen Q er bestemt ved Stuetemperatur og Q_0 er beregnet af Omdannelsestrykkets Variation med Temperaturen (se S. 30), en Methode til Bestemmelse af Q_0 , som ifølge Arbejder af WILLIAM THOMSEN, BATTELLI, DE VISSER, TAMMAN o. a. har vist sig at give gode Resultater.

Dersom man vil udstrække Beregningen af A over saa store Temperaturintervaller, at $c_2 - c_1$ ikke længere kan betragtes som konstant, maa man indføre et nyt Korrektionsled i Formel (11). Beregningen heraf sker paa følgende Maade:

Varmeabsorbtionen Q ved Temperaturen T vil altid kunne udtrykkes ved:

$$Q = Q_0 + \int_{T_0}^T (c_2 - c_1) dT.$$

Varierer $c_2 - c_1$ proportionalt med Temperaturen, kan man sætte:

$$c_2 - c_1 = \alpha + \beta(T - T_0),$$

naar α er Varmefyldernes Differens ved Temperaturen T_0 , β en anden Konstant. Man faar altsaa:

$$Q = Q_0 + \int_{T_0}^T [\alpha + \beta(T - T_0)] dT,$$

$$Q = Q_0 + \alpha(T - T_0) + \frac{\beta}{2}(T - T_0)^2.$$

Indføres denne Værdi for Q i Formel (6) faas:

$$\frac{dA}{dT} = \left[Q_0 + A + \alpha(T - T_0) + \frac{\beta}{2}(T - T_0)^2 \right] \cdot \frac{1}{T},$$

hvoraf atter:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{\alpha + \beta(T - T_0)}{T},$$

som ved Integration (jfr. ovenfor) giver:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{Q_0}{T_0} + (\alpha - \beta T_0) \ln \frac{T}{T_0} + \beta(T - T_0),$$

hvoraf atter ved Integration faas:

$$A = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + \alpha \left(T \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right) + \frac{\beta}{2} \left(T^2 - T_0^2 - 2TT_0 \ln \frac{T}{T_0} \right). \quad (13)$$

α er Varmefyldedifferensen ved T_0 , β Varmefyldedifferensens Temperaturkoefficient; er denne = 0, gaar Formlen over i Formel (11). Udtrykket er jo ret kompliceret, men det vil ogsaa kun i de færreste Tilfælde være nødvendigt at anvende denne Formel, da Formel (11) næsten altid vil udtrykke A med tilstrækkelig Nøjagtighed.

Denne Formels Anvendelse paa Svovlets allotrope Omdannelse samt en Beskrivelse af de til Bestemmelse af det maximale Arbejde foretagne Forsøg er Indholdet af det følgende Afsnit.

II. Det maximale Arbejde ved Svovlets allotrope Omdannelse.

De forskellige Svovlmodifikationers indbyrdes Bestandighedsforhold er kun indgaaende undersøgt for den rhombiske og monokline Modifikations Vedkommende. Medens man for de talrige andre Svovlformer kun ved, at de ved almindelig Temperatur og Tryk ikke ere bestandige, idet de sluttelig alle omdannes til rhombisk Svovl, kender man for Omdannelsen: Rhombisk Svovl \rightleftharpoons Monoklint Svovl baade Omdannelsestemperaturen og dennes Variation med voxende Tryk, hvorved man har et Middel til at beregne det Arbejde, som Omdannelsen kan yde ved Temperaturer over Omdannelsestemperaturen (S. 29). En lignende Bestemmelsesmethode ved lavere Temperaturer støder paa betydelige experimentelle Vanskeligheder, da Omdannelsestrykket her er negativt og vel næppe lader sig realisere i et saadant Omfang, at en væsentlig Forskydning af Omdannelsestemperaturen kan finde Sted. Anvendelse af Formel (11) og, som det har vist sig, Opløselighedsbestemmelser med de to Modifikationer vil i dette Tilfælde føre til Maalet.

1. Energidifferensen mellem monoklint og rhombisk Svovl.

Til Beregning af det maximale Arbejde efter Formel (11) maa Energidifferensen eller den kalorimetrisk maalelige Varmetoning ved Omdannelsen kendes. Ligesom man af den frivillige Overgang af monoklint til rhombisk Svovl ved almindelig Temperatur med Sikkerhed kan slutte til det førstes større Indhold af fri Energi, følger af denne Omstændighed i Forening med Omdannelsestemperaturens højere Beliggenhed, at den monokline Modifikation ogsaa med Hensyn til samlet Energi staar højest, at Omdannelsen til rhombisk Svovl altsaa foregaar under Varmeudvikling. Størrelsen af denne Varmeudvikling har gentagne Gange været Genstand for Undersøgelse, men de af forskellige Experimentatorer fundne Værdier vise meget ringe Overensstemmelse. Man træffer i Lærebøger ofte Værdien 2,52 kal. (for Grammet), hvilket Tal stammer fra L. T. REICHERS Arbejde¹⁾ over Omdannelsestemperaturens Variation med Trykket, hvor det findes anført som beregnet af MITSCHERLICH'S Forsøg. I dennes Afhandling findes Tallet ikke.

¹⁾ Zeitschrift f. Krystallographie 8, 593 (1884).

MITSCHERLICH¹⁾ bestemte Varmetoningens simpelthen ved at maale den Temperaturstigning, som frembragtes ved den frivillige Omdannelse af en større Mængde monoklint Svovl, idet Omgivelsernes Temperatur søgtes reguleret, saaledes at Varmetab eller Varmeoptagelse under Processen ikke fandt Sted. Varmetoningens beregnedes da som Produktet af Temperaturstigning og Varmefylde til 2,27 kal. for eet Gram eller 72,8 kal. for Gramatomet. Metoden gør ikke Indtryk af at kunne give paa-lidelige Resultater.

Dernæst har JULIUS THOMSEN²⁾ bestemt Forbrændingsvarmen af begge Svovl-modifikationerne og derigennem fundet Omdannelsesvarmen som Forbrændings-varmernes Differens. Resultatet var følgende:

Forbrændingsvarmen af monoklint Svovl	71720 kal.
" " rhombisk "	71080 "
Differens	640 "

Værdierne gælde for Gramatomet. THOMSEN selv tillægger nu ikke denne Bestemmelse af Omdannelsesvarmen nogen stor Værdi, da Resultatet er fremkommen som Differens imellem to mere end hundrede Gange saa store Værdier og derfor ikke kan gøre Fordring paa nogen stor procentisk Nøjagtighed. Der er ogsaa fra enkelte Sider fremsat Formodning om, at THOMSEN'S Værdi skulde være for stor. SCHAUM³⁾ gør saaledes opmærksom paa, at den af BRODIE⁴⁾ bestemte Smeltevarme for monoklint Svovl kun er 300 kal. og altsaa, hvis THOMSENS Værdi var rigtig, kun vilde være halv saa stor som Omdannelsesvarmen, hvad der i sig selv vilde være lidet sandsynligt⁵⁾. Endvidere er Opløsningsvarmen af rhombisk Svovl i Svovlkulstof mindre end 640 kal., nemlig ifølge BERTHELOT⁶⁾ 410 kal., ifølge PICKERING⁷⁾ 469 kal., og monoklint Svovl maatte da — naar man gaar ud fra Tallet 640 kal. for Omdannelsesvarmen — opløses i Svovlkulstof under en Varmeudvikling paa ca. 200 kal. Men i Virkeligheden opløses monoklint Svovl under ret betydelig Varmeabsorbtion, hvad man ved et simpelt kvalitativt Forsøg let kan overbevise sig om. THOMSENS Værdi er endelig saare langt fra at passe i den thermodynamiske Formel, som angiver Afhængigheden mellem Varmetoning, Omdannelses-temperatur og Omdannelsesstryk (se S. 29).

Ved Hjælp af nævnte Formel beregner man af REICHERS⁸⁾ Forsøg Omdan-

¹⁾ Bericht über d. Verhandl. d. kön. preus. Akad. d. Wissensch. 1852, 636. Journ. f. praktische Chemie 58, 239 (1853).

²⁾ Thermochemische Untersuchungen II, 247.

³⁾ Liebigs Annalen 308, 18 (1899).

⁴⁾ TAMMAN. Kristallisieren und Schmelzen 279 (1903).

⁵⁾ Ved Fosformodifikationerne er Omdannelsesvarmen dog langt større end Smeltevarmen af det gule Fosfor.

⁶⁾ Comptes rendus 70 (1870) S. 941.

⁷⁾ Journ. Chem. Soc. 1888, 865.

⁸⁾ l. c.

nelsesvarmen for Grammet: 2,5 kal., af TAMMANS¹⁾ Forsøg 3,12 kal. Disse Værdier gælde for Omdannelsestemperaturen, medens de tidligere anførte gælde for Stuetemperatur.

Benytter man endelig BRODIES Værdi for Smeltevarmen for monoklint Svovl og PERSONS²⁾ tilsvarende Værdi for rhombisk Svovl og bestemmer Omdannelsesvarmen som Smeltevarmernes Differens, finder man endog en negativ Værdi: — 3,1 kal.

En Nybestemmelse af Omdannelsesvarmen synes altsaa i ethvert Tilfælde nødvendig. Med Hensyn til Valg af Methode til denne Bestemmelse er det jo indlysende, at den direkte Maaling vil være at foretrække for en Differensmethode, selv om Forholdene stillede sig betydelig gunstigere end ved Forbrændingsmetoden. Da den direkte Omdannelse foregaar ret langsomt, vil den almindelige kalorimetriske Methode næppe med Held kunne anvendes, men man er henvist til Benyttelse af Iskalorimeteret, som jo i Virkeligheden ogsaa er i Besiddelse af store Fordele.

Efterat SCHULLER og WARTHA³⁾ har indført væsentlige Forbedringer ved den oprindelige BUNSEN'SKE Form for Iskalorimeteret, har navnlig DIETERICIS⁴⁾ Arbejder gjort det sandsynligt, at en virkelig Præcisionskalorimetri lader sig grunde paa det BUNSEN'SKE Princip. De største Vanskeligheder, som møder ved Benyttelsen af Iskalorimeteret, er Tilvejebringelsen af fuldstændig Temperaturligevægt i og udenfor den ydre Kalorimeterbeholder. Selv et meget ringe Spor af Urenhed i Vandet, sætter Frysepunktet saa meget ned, at en Temperaturdifferens af Betydning fremkommer. Dette giver sig tilkende derved, at Kvægsølvtraaden i Aflæsningskapillaren bevæger sig — indad eller udad, eftersom Frysepunktet er lavest indvendig eller udvendig. Sædvanlig vil det ydre Vand, som er mest udsat for at optage Urenheder (f. Eks. Kulsyre fra Luften), have det laveste Frysepunkt. For at kunne arbejde under konstante Forhold, er det imidlertid ikke nødvendigt, at det ydre Vand er absolut rent, men kun at det er af saa konstant Frysepunkt som muligt. Urenhedernes Koncentration maa altsaa ikke forandre sig, og man maa derfor hindre Smeltning eller Dannelse af Is ved fuldstændig at udelukke Varmetil- eller -fraførsel. Har man paa denne Maade sørget for konstant ydre Temperatur, vil det ogsaa være muligt at afbalancere eventuel Temperaturforskell i og udenfor Kalorimeterbeholderen.

Omstaaende Fig. 1 fremstiller det benyttede Apparat. Indvendig paa Væggen af det mindre Cylinderglas, der var fyldt med destilleret Vand, var frosset en Kappe af Is, som fuldstændig omgav selve Kalorimeteret. Udenom dette Cylinderglas var anbragt et større, og Mellemlrummet var fyldt med Is, som fornyedes, efterhaanden som den smeltede. Den ydre Cylinder var beskyttet af et varmeisolerende Filtlag, saa at den Ismængde, som smeltede, kunde indskrænkes til ca. $\frac{1}{2}$ Kilo i Døgnet.

¹⁾ Kristallisieren und Schmelzen 275 (1903).

²⁾ Ann. de chimie et physique [3] 21, S. 328 (1847). Pogg. Ann. 70, S. 301 (1847).

³⁾ Ber. d. deut. chem. Ges. 8. (1875) S. 1011.

⁴⁾ Wiedemanns Ann. 33, 417 (1888), 37, 496 (1889).

En Korkprop, der tættedes med en Blanding af Vox og Kolofonium, lukkede det indre Cylinderglas og hindrede det urene Vand fra den omgivende smeltende Is at trænge ind. Til selve Kalorimeteret var smeltet et Kapillarrør, hvis vandrette Del var nøje kalibreret og forsynet med en Millimetermaalestok. Gennem et Siderør, der under Forsøget var lukket lufttæt, kunde Kvægsølv bringes ind og ud.

Til Frysning af en Iskappe udenom den indre Kalorimeterbeholder benyttedes en Kuldeblending af Is og svag Svovlsyre. For at frembringe den første Iskrystal var det dog nødvendigt at anvende en mere energisk Kuldeblending, nemlig fast Kulsyre og Æther, da Vandet i Kalorimeteret ellers let blev betydelig underafkølet¹⁾.

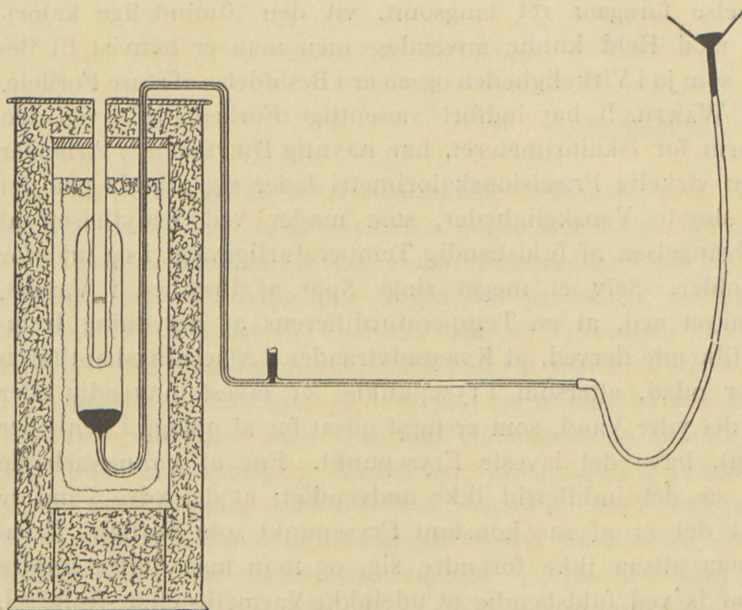


Fig. 1.

For at eliminere den ovenomtalte Indflydelse af Urenheder i Vandet kan man benytte den Omstændighed, at Temperaturligevægten mellem Vand og Is forskydes med foranderligt Tryk. Er Frysepunktet i den ydre Kalorimeterbeholder højere end det omgivende Vands, vil en Trykforøgelse indvendig sætte Frysepunktet her ned og omvendt, saaledes at det paa denne Maade er muligt at forskyde Frysepunktet, indtil Temperaturligevægt er

naaet. Til at frembringe dette Tryk tjente den paa Fig. 1 fremstillede Indretning. Ved Enden af Kapillarrøret var paasat en Gummislange, der endte i en Glastragt, hvorigennem der fyldtes Kviksølv. Ved at hæve eller sænke denne Tragt, kunde Trykket varieres og eventuelt ogsaa gøres mindre end en Atmosfære. Naar Apparatet er fyldt med forholdsvis rent Vand, er det naturligvis ikke store Kvægsølvhøjder, det drejer sig om, idet en Frysepunktdepression paa 1° svarer til et Tryk paa $132 \frac{\text{Kilogr.}}{\text{Cm.}^2}$ ²⁾. 10 cm. Kviksølv forandrer altsaa Frysepunktet ca. $0^\circ,001$, hvilket atter svarer til en Koncentrationsforskel af $0,0005$.

¹⁾ Jfr. RAMSAY und SHIELDS. Zeitschrift für physik. Chemie 25, 660 (1898). — Man iagttager i saa Fald Dannelsen af en Iskappe *udenpaa* den ydre Kalorimeterbeholder.

²⁾ TAMMAN. Kristallisieren und Schmelzen, 316.

Denne Fremgangsmaade gav gode Resultater, idet det herved blev muligt at reducere Kvægsølvtraadens Bevægelse til 0,0—0,5 mm. i Timen. Hvad man i denne Sammenhæng imidlertid ikke maa overse, er Indflydelsen af den ved Forsøget tilførte Varmemængde og dertil knyttede Issmeltning. Herved forandres jo nemlig Koncentrationen i umiddelbar Nærhed af Grænsefladen mellem Is og Vand, hvilket giver sig til Kende i smaa Uregelmæssigheder i Kvægsølvtraadens Bevægelse. Man maa derfor i Kalorimeterbeholderen have saa rent Vand som muligt, da alene herved denne Fejlkilde kan fjernes. Den Korrektion, som skulde indføres paa Grund af Kvægsølvtraadens Bevægelse før og efter Forsøget, var imidlertid sjældent mere end 1 %, og den behøver derfor ikke at kendes med stor procentisk Nøjagtighed, for at man kan opnaa nøjagtige Resultater.

Til Bestemmelse af Kalorimeterets Konstant, afvejedes en Kvægsølvtraad af bestemt Længde. Det viste sig, at 19,09 cm. (alle Længder er korrigerede for Kaliberfej) vejede 0,2000 gr., hvoraf man ved Hjælp af BARNES'S¹⁾ nyeste Bestemmelse af Isens Vægtfylde: 0,91661 og Isens Smeltevarme 80,0 kal. beregner, at een kal. svarer til 0,01545 gr. Kvægsølv. Herved finder man atter den til 1 cm. svarende Varmemængde at være 0,6759 kal. Til Kontrol af denne Værdi maales en bekendt Varmetoning, nemlig Klorsølvets Præcipitationsvarme, som er bestemt af THOMSEN²⁾ til 15860 kal. for Grammolekylet, medens BERTHELOT fandt 15600 kal. og den theoretiske Beregning ved Hjælp af Opløselighedens Temperaturkoefficient gav 16000 kal.³⁾ Bestemmelsen udførtes paa den Maade, at 10 ccm. 0,1. n Saltsyre afkøledes til 0° og bragtes ned i Kalorimeteret, hvorefter Fældningen foretoges med en bekendt Mængde Sølvnitrat paa følgende Maade. En lille tyndvægget Glasbeholder, der foroven endte i en ca. 35 cm. lang, ganske fin Kapillar, og forneden i en lignende men helt kort, fyldtes delvis med Sølvnitratopløsning, hvorefter den lange Kapillar tilsmeltedes i Spidsen. Apparates afkøledes nu fuldstændig til 0° (i det S. 18 beskrevne Afkøleapparat) og sænkedes derpaa ned i Kalorimeteret, saaledes at den lange Kapillar ragede op, Spidsen knækkedes af, og de to Opløsninger blandedes. Alt Sølvet udfældedes da som Klorsølv. Det viste sig, at 0,1072 gr. Sølvnitrat gav en Forskydning af 14,95 cm., hvoraf Præcipitationsvarmen 16000 kal. for eet Grammolekyle Klorsølv beregnes. Overensstemmelsen med THOMSENS Værdi er god.

Ved Forsøgene med monoklint Svovl spiller naturligvis Omdannelseshastigheden en stor Rolle. For det første er det nødvendigt — eller i ethvert Fald bekvemt — for Maalingerne, at det monokline Svovl er bestandigt saa længe ved lav Temperatur, at en fuldstændig Afkøling til 0° kan finde Sted, og dernæst skal Omdannelsen i Kalorimeteret foregaa uden at tage for lang Tid. Omdannelseshastigheden er nu meget afhængig af Svovlets Fremstilling. Det ved mine Forsøg

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 40, 118 (1902). Phys. Review. 13, 55.

²⁾ Journ. für prakt. Chemie [2] 13, 241 (1876).

³⁾ NERNST: Theoretische Chemie. Dritte Aufl. 1900, S. 602.

anvendte monokline Svovl var fremstillet ved Smeltning af rent rhombisk Svovl ved lav Temperatur (i et Svovlsyrebad). Efter paafølgende Afkøling og delvis Krystallisation bortholdtes det endnu flydende Svovl, og de fine monokline Naale, som blev tilbage, afkøledes hurtigt til Stuetemperatur. Bestandigheden af det saaledes vundne Præparat var noget variabelt. Oftest kunde ingen Omdannelse spores efter 3—4 Timers Forløb, men enkelte Gange havde allerede efter 2 Timer ved 0° en delvis Omdannelse fundet Sted. I store sammenhængende Masser er efter min Erfaring det monokline Svovl mere bestandigt. Omdannelsen foregaar her fra forholdsvis faa Omdannelsescentre, hvorfra den forplanter sig radiært med en Hastighed, der varierer mellem 2 og 10 mm. i Døgnet. Selv efter 3, undertiden 4 Døgns Forløb, kan saadant Svovl indeholde endnu uomdannede Partier. Den tilsyneladende store Omdannelseshastighed hos det fint krystallinske Svovl, hidrører utvivlsomt fra et større Antal Omdannelsescentre.

I høj Grad fremskyndende paa Omdannelsen virker Berøring med et Opløsningsmiddel, hvad ogsaa MITSCHERLICH¹⁾ har iagttaget. Selv et Stof som Alkohol, der kun opløser Svovl i meget ringe Grad (se Tab. 10), virker i denne Henseende hurtigt, idet de klare Krystaller ved Berøring hermed efter ca. 5 Min. blive uigennemsigtige, idet de omdannes paa Overfladen. Det tager dog længere Tid, inden Omdannelsen trænger helt igennem, navnlig naturligvis ved større Krystaller. Denne Indflydelse af Opløsningsmidlet benyttedes ved Varmetoningsbestemmelserne til at fremkalde Omdannelsen, som uden et saadant vilde tage al for lang Tid. I Kalorimeterrummet fyldtes Kloroform (som for at hindre Opløsning var mættet med rhombisk Svovl) i en Højde af 5—7 cm. Naar nu det finkrystallinske monokline Svovl bragtes i Berøring hermed, foregik Omdannelsen i Løbet af ca. $\frac{1}{4}$ Time fuldstændig.

Før og efter hvert Forsøg aflæstes Kvægsølvtraadens eventuelle Bevægelse i to Timer til Bestemmelse af Korrektionen. Det egentlige Udslag varede 1—2 Timer, saa at til hver Bestemmelse medgik ca. 6 Timer. Til et Forsøg anvendtes ca. 3 gr. Svovl, der fyldtes i et lille Præparatglas, i hvis Bund der var smeltet et fint Hul. Først afkøledes til 0° , idet Præparatglasset ved Hjælp af en tynd Traad ophængtes i Midten af et 40 cm. langt, lodret Rør, der paa alle Sider var omgivet af smeltende Is. Et blindt Forsøg med omdannet Svovl havde vist, at 1 Times Afkøling var tilstrækkelig til at bringe Temperaturen saa nær ved 0° , at intet Udslag af Kvægsølvtraaden paa Grund af Temperaturforskul kunde iagttages. Sædvanlig afkøledes i $1\frac{1}{2}$ Time. Præparatglasset sænkedes derpaa hurtigt ned i Kalorimeteret, hvor Kloroformen trængte ind gennem det lille Hul, fyldte Præparatglasset, og herved fremkaldte Omdannelsen. Udslaget var for 3 gr. Svovl ca. 10 cm. og kunde altsaa aflæses med en Nøjagtighed af ca. 1‰ . Resultaterne af 5 Forsøg er sammenstillede i følgende Tabel:

¹⁾ l. c.

Tabel 1.

Svovl	Udslag	Varmetoning	Varmetoning pr. Gr.
3,820 gr.	13,34 cm.	9,018 kal.	2,36 kal.
3,431 "	12,20 "	8,246 "	2,40 "
2,877 "	10,36 "	7,002 "	2,44 "
2,914 "	10,57 "	7,143 "	2,45 "
3,807 "	13,22 "	8,935 "	2,35 "

Md... 2,40 kal.

De i første Kolonne anførte Tal er den afvejede Svovlmængde ÷ Vægten af det indeholdte amorfe Svovl, hvis Mængde, der bestemtes ved hvert Forsøg, varierede mellem 2 og 3 %. Overensstemmelsen imellem de 5 Forsøg er jo ret god, saa at man kan gaa ud fra, at den fundne Værdi ikke er ret langt fra den rigtige. Omregnet for Gramatomet bliver Varmetoningen 76,8 kal., en Værdi, som ligger temmelig nær ved den af MITSCHERLICH fundne (72,8 kal.).

Medens Indhold af amorft Svovl ved den her beskrevne Methode antagelig ikke har nogen Indflydelse paa Bestemmelsens Nøjagtighed, vil det være af stor Betydning ved Forbrændingsmetoden eller lignende Metoder, der beror paa en fuldstændig Omdannelse af alt tilstedeværende Svovl. Ifølge E. PETERSENS¹⁾ Bestemmelser er nemlig Overgang af amorft, uopløseligt Svovl til den rhombiske Form ledsaget af en forholdsvis betydelig Varmeudvikling, nemlig 909 kal. for hvert Gramatom. Indeholder det monokline Svovl saaledes 1 % amorft, medens det rhombiske er rent, vil man finde Omdannelsesvarmen over 10 % for stor, og da monoklint Svovl, fremstillet ved Størkning af det smeltede, let kan indeholde 5 % amorft²⁾, ser man, at Mangel paa Hensyntagen til dette Forhold vil kunne medføre en Fejl paa 50 % i Bestemmelsen af Omdannelsesvarmen.

2. Energidifferensen og det maximale Arbejde.

For at kunne beregne Arbejdet ved Svovlets allotrope Omdannelse efter Formel (11) maa man foruden Varmetoningen kende Forskellen i Varmefylde for de to Modifikationer. Herover foreligger Maalinger af REGNAULT³⁾, der fandt Værdierne:

Varmefylden af monoklint Svovl....	0,1844
" " rhombisk "	0,1776
Differens....	0,0068

Benytter man den ovenfor fundne Værdi for Varmetoningen ved 0°, og beregner man af TAMMANS Forsøg (se S. 30) Varmetoningen ved 95°,4, finder man:

¹⁾ Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. 6. Række, VII. 3 (1891).

²⁾ KÜSTER. Zeitschrift f. anorg. Chemie 18, 355 (1898),

³⁾ THOMSEN. Thermochemische Untersuchungen II, 282.

Varmetoning ved 94°,4	3,12 kal.
" " 0°	2,40 "
Differens	0,72 kal.

Heraf finder man Varmefyldernes Differens: $\frac{0,72}{95,4} = 0,0075$ i god Overensstemmelse med REGNAULTS Værdi. Ved Beregningen vil blive benyttet Middeltallet 0,0072.

Betragter vi Overgangen fra monoklint til rhombisk Svovl, haves altsaa til Beregning efter Formel (11):

$$A = Q_0 \frac{T - T_0}{T_0} + (c_2 - c_1) \left[T \cdot \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right] :$$

følgende Værdier for de indgaaende Konstanter:

$$Q_0 = -3,12$$

$$T_0 = 95,4 + 273 = 368,4$$

$$c_2 - c_1 = -0,0072.$$

De heraf beregnede Værdier for A , findes i Tabel 2.

Tabel 2.

t	T	$T - T_0$	a	b	A	n
0	273	-95,4	0,8079	-0,0976	0,7103	13,7
20	293	75,4	0,6386	0,0598	0,5788	10,3
40	313	55,4	0,4692	0,0316	0,4376	7,2
60	333	35,4	0,2998	0,0127	0,2871	4,4
80	353	15,4	0,1304	0,0023	0,1281	1,8
100	373	+4,6	-0,0389	0,0002	-0,0391	0,5
120	393	24,6	0,2083	0,0057	0,2140	2,5
140	413	44,6	0,3777	0,0187	0,3964	4,7

Den i 4de Kolonne anførte Størrelse a er $= Q_0 \frac{T - T_0}{T_0}$, altsaa Arbejdet, under Forudsætning af, at Varmetoningen ikke forandrer sig. I 5te Kolonne findes Korrektionsleddet $b = (c_2 - c_1) \left[T \cdot \ln \frac{T}{T_0} - (T - T_0) \right]$. Man ser af sidste Kolonne, at b udgør en med Temperaturens Afstand fra Omdannelsesstemperaturen voksende Brøkdæl — nemlig $n\%$ — af det samlede Arbejde, ved 0° altsaa henved 14%. Det er da øjensynligt, at Formel (7) her er ganske ubrugelig til Beregning af A .

Til Kontrol af de for A beregnede Værdier, kan man over 95°,4 benytte TAMMANS Bestemmelse af Omdannelsesstrykket. Under 95°,4 er A beregnet af Opløselighedsbestemmelser med rhombisk og monoklint Svovl fra 0°—40°. Det maximale Arbejde, som beregnes af Opløselighedsbestemmelserne, gælder jo for Grammolekylet (se S. 7), og det er derfor nødvendigt at kende Svovlets Molekyle i de anvendte Opløsningsmidler. De herhenhørende Forsøg skal derfor først meddeles.

3. Bestemmelse af Svovlets Molekyle i Opløsning.

Molekylvægten af Svovl i Opløsninger af Svovlkulstof har flere Gange været Genstand for Undersøgelse. Saaledes fandt BECKMANN¹⁾, SAKURAI²⁾ og HELFF³⁾ ved den ebullioskopiske Methode Molekylet S_8 , medens GUGLIEMO⁴⁾ paa samme Maade fandt Værdier, der varierer mellem S_8 og S_9 . Senere har ORNDORFF og TERRASSE⁵⁾ ligeledes efter Kogepunktsmetoden fundet Molekylstørrelsen i Svovlkulstof og Toluol S_9 , i *m*-Xylol, Phenetol, Fenol og Naftalin S_8 og i Svovlchlorure (S_2Cl_2) Molekylet S_2 . Med Hensyn til det sidste Opløsningsmiddel har ARONSTEIN og MEIHUIGEN⁶⁾ imidlertid paavist, at det er ganske uegnet til Molekylvægtsbestemmelser efter den ebullioskopiske Methode, da det sønderdeles ved Kogning, og de finder baade for Xylol, Naftalin, Toluol og Svovlkulstof Molekylet S_8 . Endvidere finder PEKÁR⁷⁾ ved Bestemmelsen af den molekylære Overfladespændings Temperaturkoefficient efter den af EÖRTVÖS⁸⁾ angivne Methode for Svovlkulstofopløsninger S_8 og ogsaa samme Molekyle som det sandsynligste for Opløsninger i Svovlchlorure. Endelig finder POPOV⁹⁾ kryoskopisk fra S_1 til $S_{7,4}$ varierende Værdier for Opløsninger i Benzol og Dimethylanilin, medens TIMOFEJEV¹⁰⁾ ebullioskopisk finder S_6 for Kloroform, S_8 for Svovlkulstof og Værdier mellem S_5 og S_{10} for Benzol.

Omend man altsaa maa indrømme, at der ikke hersker afgjort Enighed om Svovlets Molekylstørrelse i de forskellige Opløsningsmidler, synes dog alt at tyde paa, at Associationen i de hidtil undersøgte Opløsningsmidler er stor, idet man — ganske ligesom for Svovldamp¹¹⁾ — kan betragte S_8 som det normale Molekyle, vistnok i stor Udstrækning uafhængig af Koncentrationen. For to af de af mig benyttede Opløsningsmidler, nemlig Kloroform og Benzol, har jeg imidlertid foretrukket selv at bestemme Molekylet og har hertil valgt en fra de tidligere principielt afvigende Methode.

Afhængigheden mellem et Stofs Opløsningsvarme og Opløselighedens Variation med Temperaturen, er jo given ved den bekendte Ligning¹²⁾:

$$\frac{d \cdot \ln c}{dT} = \frac{\lambda}{RT^2},$$

¹⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie 5, 80 (1890).

²⁾ Journ. Chem. Soc. 61, 889 (1892).

³⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie 12, 196 (1893).

⁴⁾ Chem. Centralbl. 1893 I., 6.

⁵⁾ Ibidem. 1896 I., 949.

⁶⁾ Verh. d. Kon. Akad. d. Vetenschapen. Juli—September 1898.

⁷⁾ Zeitschrift f. physik. Chemie 39, 433 (1901).

⁸⁾ Wiedem. Ann. 27, 452 (1886).

⁹⁾ Physikalisch—chemisches Centralbl. 1, 10 (1903—1904).

¹⁰⁾ Ibid., 1, 10 (1903—1904).

¹¹⁾ BLEIER og KOHN. Berichte d. deut. chem. Ges. 33, 50 (1900). Chem. Centr. 1900, II, 1194. BILTZ. Ber. d. d. chem. Ges. 34, 2490 (1901). Zeitschrift f. phys. Chem. 39, 322 (1901).

¹²⁾ VAN'T HOFF. Die chemische Dynamik (1898) S. 29.

hvor λ er den kalorimetrisk Varmeabsorbtion ved Opløsning af eet Grammolekyle af Stoffet i dets mættede Opløsning¹⁾, c Koncentrationen af den mættede Opløsning i en vilkaarlig Eenhed og R en Konstant, der naar λ maales i Gramkalorier, er = 1,99. Da λ kan sættes konstant i et lille Temperaturinterval, faar man ved Integration:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{\lambda}{1,99} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Heraf faas λ , idet der indføres dekadiske Logarithmer i Stedet for naturlige:

$$\lambda = 4,58 \frac{T_1 T_2 \cdot \log \frac{c_1}{c_2}}{T_1 - T_2} \cdot \text{kal.}$$

Efter denne Formel kan man beregne Varmetoning ved Opløsning af eet Grammolekyle. Finder man nu kalorimetrisk Opløsningsvarmen λ' ved Opløsning af eet Gramatom Svovl, lader det Antal Atomer ν , som indeholdes i Svovlmolekylet i den paagældende Opløsning, sig bestemme, idet:

$$\nu = \frac{\lambda}{\lambda'}.$$

Til Bestemmelse af Opløsningsvarmen anvendtes et almindeligt Messingkalorimeter, hvis indre Beholder havde et Rumfang af 500 ccm. I Laagene var Huller til Thermometer, Rører og et Glasrør, hvorigennem Svovlet kunde bringes ned i Opløsningsmidlet. Det benyttede Thermometer var et BECKMANNS til Frysepunktsbestemmelse og inddelt i $1/100^\circ$. Ved hvert Forsøg anvendtes 300–400 ccm. Opløsningsmiddel. Da Svovlets Opløselighed i Kloroform og Benzol kun er ringe, kunde kun anvendes en forholdsvis ringe Svovlmængde: 2–3 gr. til hvert Forsøg, saa at Temperaturfaldet kun blev ca. $1/3^\circ$, men da $1/1000^\circ$ med Sikkerhed kunde skønnes, kunde dog Temperaturaflesningen foretages med en Nøjagtighed af 3 ‰. Temperaturen aflæstes naturligvis i længere Tid før og efter Forsøget, og der indførtes en af den iagttagne Temperaturvariation beregnet Korrektion. Da Opløsningen foregik hurtigt (1–2 min.), kunde denne Korrektion indskrænkes til 3–5 ‰.

Varmetoning beregnedes af Forsøgene efter Udtrykket:

$$\lambda'' = (V \cdot \rho \cdot \sigma + 31,4) \Delta t,$$

hvor V , ρ og σ er Rumfang, Vægtfylde og Varmefylde for Opløsningsmidlet²⁾. 31,4 er Vandværdi af Kalorimeter, Thermometer og Rører, Δt det korrigerede Temperaturfald. Den atomare Opløsningsvarme bliver da $\lambda' = \frac{32}{p} \cdot \lambda''$, naar der opløstes

¹⁾ Ved tungtopløselige Stoffer kan man med tilstrækkelig Nøjagtighed erstatte denne Varmetoning med Opløsningsvarmen, som bestemmes med det rene Opløsningsmiddel.

²⁾ Disse Størrelser erstatter med tilstrækkelig Nøjagtighed de tilsvarende for Opløsningen, hvormed egentlig skulde regnes.

p Gram Svovl. For Benzol benyttedes Værdierne $\rho = 0,881^1)$, $\sigma = 0,401^2)$, for Kloroform $\rho = 1,482^1)$, $\sigma = 0,232^3)$. Resultaterne findes i følgende Tabeller.

Tabel 3. Benzol.

V	p	Δt	λ''	λ'
300 ccm.	2,169 gr.	0°,330	45,3 kal.	668 kal.
400 "	3,420 "	0°,415	71,6 "	670 "
400 "	2,502 "	0°,299	51,7 "	662 "
				Md... 667 kal.

Tabel 4. Kloroform.

V	p	Δt	λ''	λ'
400 ccm.	3,002 gr.	0°,357	60,4 kal.	643 kal.
400 "	2,951 "	0°,349	58,9 "	637 "
				Md... 640 kal.

Svovlpræparatet, som benyttedes, var det nedenfor beskrevne. Værdierne for Opløsningsvarmen er noget mindre end de af PICKERING⁴⁾ fundne (690 og 697 kal.), men denne benytter lidt større Værdier for Varmefylden, hvilket i ethvert Fald for Benzolets Vedkommende er tilstrækkeligt til at forklare Afvigelserne.

Opløselighedsbestemmelserne foretoges i en Rotationslhermostat, en 15 Liters Jernblikbeholder, fyldt med Vand, hvor Svovlet — ved Hjælp af en lille Varmluftsmotor — roteredes med Opløsningsmidlet. En BOHR'S Thermoregulator, hvis Metalbeholder havde et Rumfang af ca. 300 ccm. og var fyldt med Kloroform (paa Grund af dette Stofs store Udvidelseskoefficient), sørgede for konstant Temperatur. Den gode Varmetransmission gennem Beholderens Metalvægge i Forening med dens store Rumfang tillod en særdeles nøjagtig Regulering, idet Temperaturen ved hvert Forsøg næppe varierede mere end 0°,01.

Opløsningskarrene var korte Reagensglas paa 25 ccm. Indhold. Der anvendtes 15 ccm. Opløsningsmiddel og 1—2 gr. Svovl til hvert Forsøg. Efter at Thermostaten var bragt til konstant Temperatur, roteredes i 2 Timer, efter at foreløbige Forsøg havde vist, at Koncentrationen efter $\frac{1}{2}$ Times Rotation ikke forandrede væsentligt. Derefter afpipetteredes (og eventuelt afvejedes) et bestemt Rumfang Opløsning, idet det samtidig filtreredes gennem et lille Bomuldsfilter, Opløsningsmidlet fordampedes af Porcellænsdigler, og Svovlmængden bestemtes af Diglernes

¹⁾ GARTENHOFSTER. Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 529 (1890). KOSSAKOWSKY. Ibid. 8, 266 (1891). PHILLIP. Ibid. 24, 28 (1897).

²⁾ R. SCHIFF. Ibid. 1, 388 (1887).

³⁾ WIEDEMANN. Wied. Ann. 2, 195 (1877).

⁴⁾ Journ. Chem. Soc. 1888 (1), 865.

Vægtforøgelse. Afdampningen blev foretaget i et Vandtørreskab ved 50°—80°, ved hvilken Temperatur Svovlet ikke er saa flygtigt, at det spiller nogen Rolle for Bestemmelserne.

Det Svovlpræparat, hvormed disse Bestemmelser foretoges, var fremstillet ved Opløsning af rent Svovl i Svovlkulstof, Filtrering og delvis Fordampning af Svovlkulstoffet i en Luftstrøm (hvorved Temperaturen sank betydelig under 0°), Vaskning af de udskilte Svovlkrystaller med Æther og Tørring ved 80°. Et andet Præparat, som erholdtes ved Fældning af Svovlkulstofopløsningen med Æther, var meget finkrystalinsk, men viste sig ellers i alle Maader identisk med det første. Svovlkulstoffet var rensed efter den af OBACH¹⁾ angivne Methode.

At den beskrevne Methode giver nøjagtige Bestemmelser, vil fremgaa af følgende Tal, der angiver Svovlmængden i Gram (*s*) i 5,708 ccm. Kloroformopløsning efter Rotationstiden (*t*) Timer ved 19°,85.

Tabel 5.			
1.		2.	
<i>t</i>	<i>s</i>	<i>t</i>	<i>s</i>
1/2	0,0765	1/2	0,0767
1	0,0769	1 1/2	0,0768
1 1/2	0,0770	2 1/2	0,0768
2	0,0768	3 1/2	0,0770
Md... 0,0768		Md... 0,0768	

De i Tabel 6 anførte Opløseligheder er Middeltallet af 4 Bestemmelser. *s* betegner Svovlmængden (gr.) i 10 gr. Opløsning; *t* er Temperaturen.

Tabel 6.		
	<i>t</i>	<i>s</i>
Benzol	{ 15,17 19,29	0,1480 0,1692
Kloroform	{ 12,25 19,29	0,0744 0,0918

Med disse Tal er vi altsaa i Besiddelse af Data til Beregning af Svovlets molekulare Opløsningsvarme efter Formlen:

$$\lambda = 4,58 \cdot \frac{T_1 T_2 \cdot \log \frac{s_1}{s_2}}{T_1 - T_2} \cdot \text{kal.}$$

Talværdierne for de i denne Formel indgaaende Størrelser og de deraf beregnede Værdier for λ , findes i følgende Tabel.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chemie [2] 14, 299 (1882).

Tabel 7.

	T_1	T_2	$T_1 - T_2$	$\log. \frac{s_1}{s_2}$	λ
Benzol	292,3	288,2	4,12	0,05814	5444 kal.
Kloroform	292,3	285,3	7,04	0,09127	4952 „

Heraf og ved Hjælp af Værdien for λ' findes endelig det Antal Atomer ν , som indeholdes i Svovlmolekylet:

$$\text{For Benzol } \nu = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{5444}{667} = 8,16$$

$$\text{For Kloroform . . . } \nu = \frac{\lambda}{\lambda'} = \frac{4952}{640} = 7,74$$

Disse Bestemmelser afviger med henholdsvis 2 og 3 % fra Molekylet S_8 , og tyder altsaa med temmelig stor Sikkerhed paa, at Molekylet i Benzol- og Kloroformopløsning har Normalværdien. En eventuel Fejl i Molekylbestemmelsen, giver sig til Kende i en procentisk lige saa stor Fejl i det maximale Arbejde.

4. Opløselighedsbestemmelser med rhombisk og monoklint Svovl.

Af Ligningen:

$$A_{\text{mol}} = 1,99 \cdot T \cdot \ln \frac{s_m}{s_r} \cdot \text{kal.},$$

hvor s_m og s_r betyder Opløseligheden af henholdsvis monoklint og rhombisk Svovl, følger, at s_m er større end s_r , naar A er positiv. Da A er Arbejdet ved Processen: $S_{\text{mon}} \rightarrow S_{\text{rhomb}}$ (se S. 20), og dette Arbejde under 95,4 er positivt, vil Opløseligheden af monoklint Svovl under denne Temperatur, være større end Opløseligheden af rhombisk. Dette er jo kun et Exempel paa den almindelige Lov, ifølge hvilken den ubeständigste Modifikation har den største Opløselighed. Opløselighedsforholdet maa endvidere være uafhængigt af Opløsningsmidlet¹⁾ — dog kun saafremt Molekylet i Opløsning heller ikke varierer med Opløsningsmidlet. Experimentelt er dette Forhold hidtil ikke godtgjort for Svovlmodifikationerne. Man har derimod ved et særdeles smukt kvalitativt Forsøg²⁾ vist, at underafkølet, flydende Svovl, som jo indeholder mere fri Energi end monoklint Svovl ved samme Temperatur, har en større Opløselighed end dette. Bragtes nemlig underafkølet Svovl i Berøring med Vand eller Glycerin, saa kunde man faa en Krystal af monoklint Svovl til at vokse i Vædsken, som Tegn paa, at denne var overmættet med monoklint Svovl.

Opløselighedsforholdet kan naturligvis beregnes af det maximale Arbejde. Ved Hjælp af den ovenstaaende Ligning og Formel (11) finder man ved Temperaturen T :

$$\frac{s_m}{s_r} = e \left[Q_0 \frac{T - T_0}{TT_0} + (c_r - c_m) \left(\ln \frac{T}{T_0} + \frac{T_0}{T} - 1 \right) \right] \cdot 126 \quad (14)$$

¹⁾ VAN'T HOFF. Die chemische Statik 130 (1899).

²⁾ BÜTSCHLI. Zeitschrift f. Kristallographie 31, 277 (1899).

Forsøger man at bestemme Opløseligheden af monoklint Svovl paa sædvanlig Maade, saa møder man en Vanskelighed, som allerede er omtalt tidligere, nemlig at alle Opløsningsmidler, hvori Svovlet har en maalelig Opløselighed, virker meget hurtigt omdannende paa den monokline Modifikation. Denne katalytiske Evne varierer med Opløsningsmidlet, for Svovlkulstof er Virkningen næsten momentan, Benzol, Kloroform, Tetraklor-kulstof, Æther, virker noget langsommere, og Alkohol atter langsommere end disse. Vand synes ikke at fremskynde Omdannelsen i nogen væsentlig Grad. Ligeledes varierer Indflydelsen med Temperaturen, dens Maximum ligger imellem 20° og 95° , og ved den Temperatur, ved hvilken Æthylalkoholen begynder at blive fast, er det monokline Svovl i længere Tid bestandigt i Berøring med Opløsningsmidlet.

Det viste sig ogsaa, at Opløselighedsbestemmelserne, udførte paa den S. 23 beskrevne Maade, førte til ganske samme Værdi, enten man gik ud fra rhombisk eller monoklint Svovl.

Naar man med disse Forhold for Øje søger en Methode til Bestemmelse af det monokline Svovls Opløselighed, maa man derfor som første Betingelse for denne Methodes Brugbarhed kræve, at Opløsningsmiddel og Svovl kun en ganske kort Tid er i Berøring med hinanden. Endvidere, at Berøring med rhombisk Svovl er udelukket, da en Udkrystallisation ellers straks finder Sted. Skal alligevel en fuldstændig Mætning af Vædsken opnaas, maa man bedst tage en forholdsvis ringe Mængde Opløsningsmiddel, som successive bringes i Berøring med en større Mængde Svovl. Til Udførelse af dette Princip, konstrueredes hosstaaende Apparat. Et 40 cm. langt og 10 mm. vidt Glasrør var anbragt indeni et meget videre, saaledes som det fremgaar af Figuren. Det indre Rør fyldtes med monoklint Svovl. Fra et Reagensglas kunde man ved Hjælp af en Gummiballon presse Opløsningsmidlet igennem det indre Rør, hvor det efterhaanden mættedes med monoklint Svovl og forned —

efter at have passeret et lille Bomuldsfilter — opsamledes i en Flaske, hvis Rumfang var bekendt. Saavel Svovl som Opløsningsmiddel holdtes paa konstant Temperatur af det omgivende Vandbad, hvis Temperatur kunde reguleres paa $\frac{1}{10}^{\circ}$. De fine Krystaller af monoklint Svovl — fremstillede paa samme Maade som det S. 18 beskrevne Præparat — egnede sig udmærket til disse Opløselighedsbestemmelser,

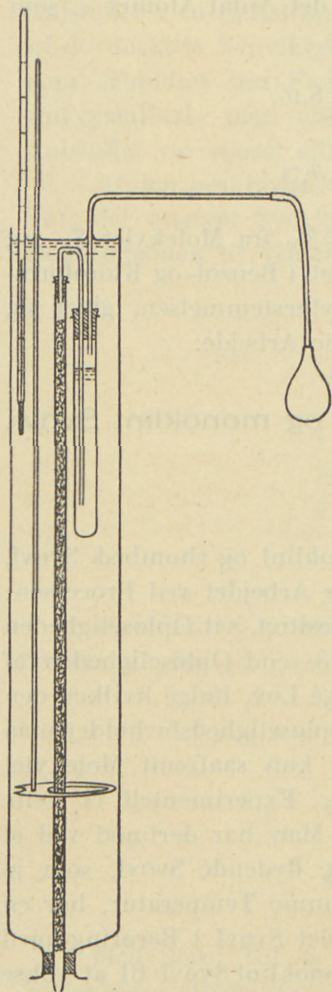


Fig. 2.

idet de, sammenrystede i det indre Rør, dannede en tæt, porøs Masse med en forholdsvis stor Overflade, saa at der var gunstige Betingelser til Stede for Dannelsen af en mættet Opløsning. Forøvrigt anvendtes til Opløselighedsbestemmelserne i Reglen en mættet eller næsten mættet Opløsning af rhombisk Svovl, hvilket gav de konstanteste Resultater¹⁾. Svovlmængden i den forneden udstrømmende Opløsning, bestemtes, som beskrevet S. 23.

At man nu ved denne Methode virkelig faar en mættet Opløsning af monoklint Svovl, fremgaar af følgende Kendsgerninger:

1. Svovlkoncentrationen viser sig (indenfor visse Grænser) uafhængig af Rørlængden.
2. Svovlkoncentrationen viser sig (indenfor visse Grænser) uafhængig af Udstrømningshastigheden.

Grænserne for et Forsøgs Varighed, og dermed for Udstrømningshastigheden, er dog ret snævre, idet man, naar Udstrømningshastigheden er for stor, ikke naar at faa Opløsningen fuldstændig mættet, naar den derimod er for ringe, let risikerer, at det opløste Svovl atter udskilles (naturligvis som rhombisk). I saa Fald viser Opløsningen sig straks uklar, medens i alle Tilfælde en Udskilning efter kort Tids Henstand finder Sted. Med $\frac{1}{2}$ — $1\frac{1}{2}$ Minuts Varighed for et Forsøg vil man ved de fleste Opløsningsmidler være temmelig sikker paa at faa en mættet Opløsning, og indenfor denne Forsøgstid viser der sig ikke regelmæssige Variationer i Resultaterne. Derimod undgaar man ikke uregelmæssige Svingninger af Bestemmelserne omkring en Middelværdi, hvortil vel bl. a. den mindre nøjagtige Temperaturregulering bidrager.

Da det efter al Sandsynlighed vilde være gunstigt for Bestemmelsen af Opløselighedsforholdet, om Opløseligheden af de to Modifikationer bestemtes under saa ens Betingelser som muligt, anvendtes ogsaa den her beskrevne Methode for rhombisk Svovl, idet Bestemmelsen i Rotationsthermostaten tjente som Kontrol.

For at give en Forestilling om Forsøgenes Forløb, skal anføres Enkeltresultaterne for nogle Forsøg, valgte i Flæng. Opløseligheden *s* angiver her og i det følgende den i 10 ccm. indeholdte Svovlmængde i Gram.

Tabel 8. Æther ved 25°,3.

<i>sm</i>	<i>sr</i>
0,0264	0,0190
0,0250	0,0201
0,0251	0,0206
0,0259	0,0202
<i>U</i>	
Md... 0,0256	0,0200

¹⁾ At Svovlkoncentrationen herved ikke forøges, er eet Bevis for, at rhombisk og monoklint Svovl give identiske Opløsninger.

En Bestemmelse i Rotationsthermostaten gav $s_r = 0,0197$.

Tabel 9. Æthylbromid ved 0°.

s_m	s_r
0,0860	0,0609
0,0849	0,0611
0,0842	0,0608
0,0857	0,0604
Md... 0,0852	0,0608

Enkeltbestemmelserne er jo øjensynligt mere varierende end de med Rotationsthermostaten foretagne. Men de ligger hinanden dog saa nær, at man med Beretigelse tør anse Middeltallet som et ret nøjagtigt Maal for Opløseligheden.

I den efterfølgende Tabel er dernæst sammenstillet Opløselighedsbestemmelserne (hver er Middeltallet af fire Enkeltbestemmelser) for en Del Opløsningsmidler, det heraf beregnede Opløselighedsforhold $\frac{s_m}{s_r}$, samt Opløselighedsforholdet, beregnet efter Formel (14), idet Svovlmolekylet for samtlige Opløsningsmidler er sat = S_R .

Tabel 10.

Opløsningsmiddel	Temp.	s_m	s_r	$\left(\frac{s_m}{s_r}\right)$ fund.	$\left(\frac{s_m}{s_r}\right)$ ber.
Benzol	{ 18,6	0,2004	0,1512	1,32	1,300
	{ 25,3	0,2335	0,1835	1,27	1,260
Kloroform.....	{ 0	0,1101	0,0788	1,40	1,397
	{ 15,5	0,1658	0,1253	1,33	1,312
	{ 40,0	0,29	0,24	1,2	1,19
Æthylæther	{ 0	0,0113	0,0080	1,41	1,397
	{ 25,3	0,0256	0,0200	1,28	1,260
Æthylbromid.....	{ 0	0,0852	0,0611	1,40	1,397
	{ 25,3	0,1676	0,1307	1,28	1,260
Æthylformiat.....	0	0,0028	0,0019	1,4	1,397
Æthylalkohol	25,3	0,0066	0,0052	1,3	1,260

Opløseligheden i Æthylalkohol og Æthylformiat er saa ringe, at Opløselighedsforholdet kun kan bestemmes med grov Tilnærmelse. De Opløselighedsbestemmelser, som foretoges med Kloroform ved 40°, gav endvidere saa varierende Resultater, at en nøjagtig Bestemmelse ligeledes her var udelukket. Af samme Grund er Forsøgene ikke udstrakte til højere Temperatur. Ved alle de andre Bestemmelser er Overensstemmelsen mellem det beregnede og fundne Opløselighedsforhold jo særdeles god. Men med Hensyn til denne Overensstemmelse maa man dog lægge Mærke

til, at Arbejdet afhænger af Opløselighedsforholdet som logaritmisk Funktion, og at derfor det sidste, som jo ligger i Nærheden af 1, er forholdsvis lidt følsom overfor Variationer i Arbejdets Værdi. Af samme Grund bliver Overensstemmelsen mindre god, naar man sammenligner Arbejdet beregnet af Formel (11) og af Opløselighedsforholdet, saaledes som det fremgaar af følgende Tabel. A' er beregnet af Formel (11), A'' af Opløselighedsforholdet:

Tabel II.

T	A'	A''
0	0,710	0,718
15,5	0,601	0,639
18,6	0,588	0,629
25,3	0,533	0,569

Tager man i Betragtning, at en Fejl paa 1% i Opløselighedsbestemmelserne medfører en Fejl paa 3–4% i Arbejdet, maa Overensstemmelsen imellem A' og A'' dog anses for fuldstændig tilfredsstillende. Det er altsaa paavist ved de her meddelte Forsøg, at Bestemmelsen af det maximale Arbejde ved Hjælp af Formel (11) og ved Hjælp af Opløselighedsforholdet imellem 0° og 25° fører til identiske Resultater.

5. Det maximale Arbejde over Omdannelsestemperaturen.

Det er omtalt S. 8, at Kendskab til Ligevægtstrykket for Processen $Svovl_m \rightleftharpoons Svovl_r$ tillader Beregningen af det maximale Arbejde ved denne Proces under bestemte Forudsætninger. Da Ligevægtstrykket ved Svovlets Omdannelse stiger med Temperaturen, finder denne Methode Anvendelse over Omdannelsestemperaturen $95^\circ,4$.

REICHER¹⁾ har som omtalt, først undersøgt denne Afhængighed, dog kun i et forholdsvis lille Interval. Han fandt ved Trykkene 4 og 15,8 Atm. Omdannelsestemperaturen $95^\circ,6$ og $96^\circ,2$ og altsaa:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{15,8-4}{96,2-95,6} = 19 \text{ Atm.} = 20 \frac{\text{Kilo}}{\text{cm}^2},$$

og

$$\frac{dT}{dp} = 0^\circ,05.$$

Tillige beregner REICHER $\frac{dT}{dp}$ ved Hjælp af Formlen:

$$\frac{dT}{dp} = 10333 \cdot \frac{T(\sigma-\tau)}{424 \cdot r},$$

¹⁾ Zeitschrift f. Kristallographie 8, 593 (1884).

hvor $\sigma - \tau = 0,0000126$ er Forskellen i specifik Volumen for de to Modifikationer (udtr. i Kubikmeter) og r Omdannelsesvarmen, for hvilken Værdien 2,52 kal. ind-sættes. Herved findes:

$$\frac{dT}{dp} = 0,045^\circ.$$

Vi har imidlertid set, at Omdannelsesvarmen ved Omdannelsestemperaturen er betydelig større; endvidere er de for $(\sigma - \tau)$ og $\frac{dp}{dT}$ benyttede Værdier ifølge TAMMANS Maalinger begge for smaa¹⁾, saa Overensstemmelsen vel nærmest maa betragtes som tilfældig.

TAMMANS²⁾ Bestemmelser strækker sig over langt større Intervaller, idet han ved Anvendelsen af meget store Tryk opnaar en Forskydning af Omdannelses-temperaturen til 150°. De sammenhørende Omdannelsestemperaturer og -tryk ere følgende:

Tabel 12.

t	p	p'
100	123	123
110	391	393
120	638	636
130	873	879
140	1108	1115
150	1350	1342

p er de direkte iagttagne Omdannelsestryk, p' er beregnet af den paraboliske Interpolationsformel

$$p' = 26,87 (t - 95,4) - 0,042 (t - 95,4)^2,$$

der altsaa med stor Nøjagtighed slutter sig til Forsøgene. Beregner vi $\frac{dp}{dT}$ af denne Formel, findes ved 95°,4:

$$\frac{dp}{dT} = 26,87 \frac{\text{Kilo}}{\text{cm}^2},$$

altsaa en betydelig større Værdi end den af REICHER fundne.

Beregner man ved Hjælp af TAMMANS Forsøg det maximale Arbejde efter Formel (2), maa Talfaktoren ændres, da TAMMANS Værdier for p er udtrykt i $\frac{\text{Kilo}}{\text{cm}^2}$. Man finder:

$$A = p \cdot \Delta v \cdot \frac{1}{42,6} \text{ kal.} \quad (15)$$

¹⁾ TAMMANS synes ikke at have været opmærksom herpaa. I ethvert Fald henviser han til Overensstemmelsen mellem Reichers Værdi for r : 2,52 og den af ham selv beregnede 2,68. Denne sidste Værdi beror imidlertid paa en Regnefejl (se S. 15).

²⁾ Kristallisieren und Schmelzen 269.

Δv , som er Forskellen imellem de specifikke Volumina: $v_r - v_m$, fandtes af TAMMAN uafhængig af Temperaturen: $-0,01395$. Ved Indsætning af denne Værdi finder man da under A'' i følgende Tabel de af Formel (15) beregnede Værdier for A sammenstillet med A' beregnet af Formel (11).

Tabel 13.

t	A'	A''
95,4	0	0
100	$-0,0405$	$-0,0403$
110	$0,1305$	$0,1288$
120	$0,2221$	$0,2082$
130	$0,3157$	$0,2880$
140	$0,4110$	$0,3651$
150	$0,5086$	$0,4395$

Det fremgaar af denne Tabel, at Formel (15) ved større Tryk ikke længere kan benyttes til Beregning af A , at Kompressionsarbejdet altsaa her ikke er forsvindende. Man er altsaa henvist til Benyttelse af den fuldstændige Formel (se S. 8), der tillige indeholder det paa Grund af den forskellige Kompressibilitet fornødne Korrektionsled. Da Talværdierne for de heri indgaaende Størrelser ikke er kendt for Svovlmodifikationerne, maa en Bedømmelse af Formel (11) efter disse Forsøg foreløbig udestaa. Man kan derimod med Sikkerhed fastslaa, at Arbejdstilvæksten maa aftage med Temperaturen, at med andre Ord: $\frac{d^2A}{dT^2}$ maa være negativ. Ifølge Formel (9) er jo nemlig

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{c_2 - c_1}{T} = \frac{c_r - c_m}{T} < 0$$

(vi betragte jo stadig Overgangen fra monoklint til rhombisk Svovl). Af TAMMANS Interpolationsformel følger endvidere:

$$\frac{d^2p}{dT^2} = -0,084,$$

og deraf

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{d^2p}{dT^2} \cdot \frac{\Delta v}{42,6} = -\frac{0,084}{42,6} \cdot \Delta v,$$

under Forudsætning af Gyldigheden af Formel (15). Da nu $\Delta v = -0,1395$, bliver

$$\frac{d^2A}{dT^2} > 0.$$

Gyldigheden af Formel (15) er altsaa ikke forenelig med den Kendsgerning, at $c_m > c_r$, uanset Differensens Talværdi eller Gyldigheden af Formel (11).

6. Amorft Svovl.

Der foretoges nogle faa Forsøg med amorft, i Svovlkulstof uopløseligt Svovl for muligvis at bringe Klarhed over dettes ejendommelige Forhold. Skønt ubestændigere end rhombisk Svovl, udmærker denne Modifikation sig dog ved sin tilsyneladende langt ringere Opløselighed, hvilket man har søgt at forklare dels ved at antage, at Opløselighedshastigheden, ikke Opløseligheden selv er meget ringe, dels ved Antagelsen af „kemisk Isomeri“ mellem de to Modifikationer¹⁾.

Det amorfe Svovl fremstilledes ved Extraktion med Svovlkulstof (i SOXLETHS Apparat) dels af plastisk Svovl, dels af et Præparat, som beholdtes ved Smeltning ved lav Temperatur og derpaa hurtig Afkøling af rent rhombisk Svovl. Det viste sig, at hver Extraktion medførte et Vægttab, der sluttelig blev konstant. Man maa derfor tilskrive det amorfe Svovl en vis ringe Opløselighed i Svovlkulstof²⁾. Forsøgenes Forløb fremgaar af følgende Tabel.

Tabel 14.

	I	II	III
Am. Sv. før Extr.	8,026	0,2472	0,0577
Vægttab ved 1. Extr.	0,8743	0,0408	0,0099
„ 2. „	0,3119	0,0128	0,0040
„ 3. „	0,0891	0,0100	0,0008
„ 4. „	0,0474	0,0063	0,0007
„ 5. „	0,0352	0,0030	0,0006
„ 6. „	0,0428	0,0028	0,0005
„ 7. „	0,0430	0,0020	0,0007
„ 8. „	0,0350	0,0035	0,0007
„ 9. „	0,0416	0,0030	
„ 10. „		0,0024	
Md...	0,0393	0,0028	0,0007

Hver Extraktion varede en Time. Før Svovlet bragtes i Extraktionsapparatet, var det et Par Timer digereret med den 6-dobbelte Vægt Svovlkulstof. Man ser, at Vægttabene ved II og III (af monoklint Svovl) er proportionale med Stofmængden. I (af plastisk Svovl) kan ikke sammenlignes hermed, da der anvendtes forskellige Extraktionsapparater til store og smaa Stofmængder. Ved alle Forsøg blev Vægttabet tilsidst konstant, af en til det amorfe Svovls Egenopløselighed svarende Størrelse.

For at afgøre om Opløseligheden tiltager med Tiden, roteredes (i det S. 23 beskrevne Apparat) 1 gr. amorft Svovl med 70 ccm. Svovlkulstof i 6 Dage, 5 Timer

¹⁾ Se SCHAUM. Lieb. Ann. 308, 18 (1899).

²⁾ KÜSTER. Zeitschrift f. anorgan. Chemie 18, 355 (1898).

daglig ved 18°,0. Efter hver Rotation bestemtes Svovlmængden i 10 ccm. Opløsning med følgende Resultat:

Tabel 15.

Efter 1 Dag	0,0006 gr.
” 2 Dage	0,0007 ”
” 3 ”	0,0010 ”
” 4 ”	0,0008 ”
” 5 ”	0,0006 ”
” 5 ”	0,0008 ”

En Tiltagen i Svovlkoncentrationen kan ikke konstateres af disse Tal, saaledes som man maatte vente, hvis den tilsyneladende Uopløselighed skyldtes en ringe Opløsningshastighed. Det vil følgelig ligge nærmest at antage, at Allotropien mellem amorf, „uopløseligt“ Svovl og de andre, opløselige Svovlformer beror paa kemisk Isomeri, og altsaa ikke er indskrænket til den „faste“ Tilstandsform alene. Man tør saaledes ikke anse en Opløsning af rhombisk Svovl og en Opløsning af amorf Svovl for identiske.

Lidenheden af de i Tabel 15 anførte Opløseligheder gør naturligvis disse Slutninger til en vis Grad usikre. Da man vel overhovedet næppe vinder fuldstændig Klarhed i dette Spørgsmaal, saalænge man ikke kan betjene sig af et Opløsningsmiddel, der formaar at opløse amorf Svovl i større Mængde, end de hidtil anvendte, undersøgte en Række Opløsningsmidler i saa Henseende. Resultatet angives i Tabel 16, hvor Opløseligheden er den i 10 ccm. Opløsning værende Svovlmængde i Gram.

Tabel 16.

Opløsningsmiddel	Opløselighed	Opløsningsmiddel	Opløselighed
Benzol	0,0006	Petroleumsæther .	0,0008
Toluol	0,0008	Glycerin	} < 0,001
Kloroform	0,0003	Fenol	
Tetraklorkulstof	0,0004	Anilin	
Æthylbromid	0,0005	Nitrobenzol	
Æthylenbromid	0,0009	Paraldehyd	
Æthylæther	0,0010	Salicylaldehyd	
Æthylalkohol	0,0045	Benzylklorid	
Methylalkohol	0,0027	Propionitril	
Allylalkohol	0,0045		

For alle de undersøgte Opløsningsmidler kunde saaledes kun en meget ringe Opløselighed paavises. Kun i Æthyl-, Methyl- og Allylalkohol var Opløseligheden saa stor, at den kunde bestemmes med nogenlunde Nøjagtighed. For at bestemme,

om Molekylet i disse Opløsningsmidler er det samme som det sædvanlige Svovl-molekyle, foretoges nu for hver af disse Opløselighedsbestemmelser med rhombisk, amorft og rhombisk + amorft Svovl. Det viste sig da, at Koncentrationen i alle Tilfælde blev den samme, hvorefter man kan slutte, at den Opløselighed, som bestemmes for det amorfe i de tre Opløsningsmidler ikke er nogen Egenopløselighed, men hidrører fra det amorfes Omdannelse til rhombisk Svovl, hvilken Omdannelse befordres af Alkoholen.

Det synes altsaa haabløst at søge ved Opløselighedsbestemmelser at fastsætte det maximale Arbejde ved det amorfe Svovls Omdannelse. Den meget ringe Hastighed, hvormed denne Omdannelse finder Sted, staar ogsaa den direkte Bestemmelse i Vejen, selv om muligvis et Ligevægtstryk kunde realiseres. Da Omdannelsesstemperaturen heller ikke er bekendt, maa vel Spørgsmaalet indtil videre lades aabent.

Sammenstilling af Resultaterne.

1. Der opstilledes Formler til Beregning af det maximale Arbejde ved allotrope Omdannelser og Smeltningprocesser under Forudsætning af, at enten Varmetoningen ved Processen eller Varmefyldernes Differens varierer lineært med Temperaturen.

2. Omdannelsesvarmen af det monokline Svovl bestemtes ved Hjælp af Iskalorimeteret til 2,40 kal. pr. Gram.

3. Svovlets Molekyle i Opløsninger af Benzol og Kloroform bestemtes som Forholdet mellem den molekulære Opløsningsvarme, der beregnedes af Opløselighedens Temperaturkoefficient og Opløsningsvarmen for eet Gram, hvilken bestemtes kalorimetrisk. Der fandtes henholdsvis 8,16 og 7,74 Atomer Svovl i Molekylet.

4. Forholdet mellem Opløseligheden af monoklint og rhombisk Svovl bestemtes i et særligt dertil konstrueret Apparat. Ved Hjælp af Opløselighedsforholdet beregnedes det maximale Arbejde ved 0—25° i Overensstemmelse med de Værdier, som beregnedes af den opstillede Formel.

5. Til Bestemmelse af det maximale Arbejde ved Svovlets Omdannelse lader en Beregning ved Hjælp af Omdannelsestrykket sig kun gennemføre faa Grader over Omdannelsestemperaturen.

6. Amorft Svovl gaar kun sporvis i Opløsning i de fleste undersøgte Opløsningsmidler. Allotropien beror rimeligvis paa kemisk Isomeri.

Den experimentelle Del af nærværende Arbejde er udført paa Universitetets kemiske Laboratorium, hvis Bestyrer, Hr. Prof. Dr. phil. E. PETERSEN, jeg herved beder modtage min Tak for den Imødekommenhed, hvormed alt for Arbejdet fornødent er stillet til min Raadighed.

København, 10. Marts 1904.
