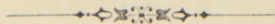


AFFINITETSSTUDIER II

AF

J. N. BRØNSTED

D. KGL. DANSKE VIDENSK. SELSK. SKRIFTER, 7. RÆKKE, NATURVIDENSK. OG MATHEM. AFD. II. 6



KØBENHAVN

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1906

INDHOLD.

	Side
Indledning.....	301 (5)
I. Affinitetsbestemmelse	304 (8)
1. Beregning af Affinitetskurverne.....	304 (8)
2. Theoretiske Arbejder i den nyeste Tid.....	315 (19)
II. Opløsningsprocesser.....	323 (27)
1. Differential og integral Opløsning	324 (28)
2. Kalorimetrisk Methode.....	328 (32)
3. Elektrometrisk Methode.....	333 (37)
4. Bestemmelser med Klorbly	333 (37)
5. Bestemmelser med Klorkalium	350 (54)
III. Smeltningprocesser og allotrope Omdannelser	356 (60)
1. TAMMANS Theori for Smeltekurverne	357 (61)
2. Opløselighedsbestemmelser	359 (63)
Sammenstilling af Resultaterne	365 (69)

Indledning.

De Anskuelser, som i det sidste Aarhundrede have været raadende angaaende Aarsagen til de kemiske Omdannelser, som vi iagttagte, er naturligvis opbyggede paa den Opfattelse af Materiens Bygning overhovedet, som har gjort sig gældende i dette Tidsrum. En Molekular- og Atomtheori maatte naturligvis afføde en Affinitets-theori, hvori den kemiske Tiltrækningskraft mellem de enkelte Atomere eller Molekyler optræder som den naturlige Forklaring af de Fænomener, som møder os indenfor disse Omraader.

Skønt denne Theori var en nødvendig Følge af den atomistiske Opfattelse og skønt den endnu nutildags af mange anses for at omfatte alt, hvad vi overhovedet ved om kemisk Affinitet¹⁾, kan det dog ikke ses, at den paa noget Punkt har bidraget til at fremme Kemiens Udvikling; og saalænge de Kræfter, hvorom det drejer sig, hverken kan paavises eller maales, maa det siges, at den staar uden Fodfæste i en Realvidenskab som Kemi.

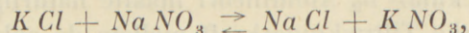
En virkelig Affinitetstheori kan derfor kun udvikles derved, at de Faktorer, som ere bestemmende for de kemiske Processers Forløb, stilles i Relation til visse, Maalingen tilgængelige Størrelser.

En saadan Løsning af Affinitetsproblemet er forsøgt fra to Sider. Ifølge den thermokemiske Affinitetstheori, som grundlagdes af JULIUS THOMSEN 1854 og udvikledes videre af BERTHELOT og hans Elever fra 1867, er den kemiske Affinitet bestemt ved Processens Varmeudvikling eller Energidifferens. Den thermodynamiske Affinitetstheori, som er grundlagt af W. GIBBS 1878, HELMHOLTZ 1882 og VAN'T HOFF 1884, lærer derimod, at enhver frivillig forløbende Proces kan udrette en vis endelig Mængde ydre mekanisk Arbejde, og at den kemiske Affinitet kan maales ved dette ydre Arbejdes maksimale Værdi. Ligesom i den thermokemiske Affinitetstheori den Funktion som kaldes Energien maa være bestemmende for Reaktionsforløbet, idet sluttelig det System maa dannes, som indeholder den ringeste Mængde Energi, eksisterer der en Funktion, som ifølge den thermodynamiske Affinitetstheori betinger de mulige Systemers relative Stabilitet, nemlig den frie Energi. Denne Funktion er defineret saaledes, at Ændringen i fri Energi ved en kemisk Proces er = det maksimale Arbejde, som denne Proces kan udrette.

¹⁾ C. v. THAN: Mathem. u. naturwiss. Berichte aus Ungarn 11, 257 (1893).

Skønt opbygget paa Grundlag af empiriske Kendsgerninger er den thermokemiske Theori i stedse stigende Grad bleven modsagt af de eksperimentelle Resultater. Og særlig er det naturligt Tilfældet med Theorien i den yderliggaaende Form, hvori den efterhaanden er bleven fremsat af BERTHELOT. Fuldkommen besejret blev den dog først ad thermodynamisk Vej¹⁾, ved Opstillingen af den thermodynamiske Affinitetstheori, omend det maa siges, at de herigennem vundne Resultater kun med Møje er trængt igennem til almindelig Anerkendelse.

Det følger af Definitionen af den frie Energi, at denne Funktion er afhængig baade af det betragtede Systems kemiske Beskaffenhed og af de ydre Betingelser: Koncentration, Tryk, Temperatur etc., hvorunder Systemet er givet. Er disse Betingelser uforandrede under en Omdannelse af Systemet, vil en saadan Omdannelse altid forløbe fuldstændig \rightleftharpoons : saaledes at det givne System forsvinder og giver Plads for et andet, Slutningssystemet, med et mindre Indhold af fri Energi. Er f. Eks. den Proces, vi betragter, den, som udtrykkes ved følgende kemiske Ligning:



vil, naar Stofferne er givne i ren krystallinsk Tilstand ved Atmosfæretryk og en bestemt Temperatur, f. Eks. 18°, denne Proces forløbe fuldstændig fra venstre til højre. Dette vil ske simpelthen, naar Systemet $KCl + NaNO_3$ bringes i Berøring med en vilkaarlig Mængde af en Opløsning, som under de givne ydre Betingelser er mættet med KCl , $NaCl$ og KNO_3 . I andre Tilfælde vil man ikke paa en saa simpel Maade kunne opnaa et fuldstændigt Reaktionsforløb. Men afgørende for Bestemmelsen af Ændringen i fri Energi bliver, at en saadan mere eller mindre kompliceret Forsøgsanordning altid er mulig, ved hvilken man opnaar at omdanne et givet kemisk System til et — indenfor de ved den kemiske Beskaffenhed givne Grænser vilkaarlig — andet med mindre Indhold af fri Energi.

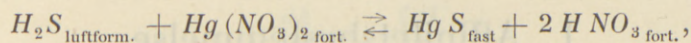
Altsaa ogsaa ved de Processer, som almindelig kaldes ufuldstændige, vil en Affinitetsbestemmelse efter disse Principper være theoretisk mulig. Nu er imidlertid netop denne Art af Processer behandlede i en særlig Gren af den moderne Affinitetslære og i Modsætning til de fuldstændig forløbende Processer ogsaa indgaaende i eksperimentel Retning. Det drejer sig her imidlertid kun om en relativ Affinitetsbestemmelse, og hvor endvidere Benævnelsen Affinitet — som vi straks skal se — anvendes i en modificeret Betydning.

Vi vil betragte et bestemt Eksempel paa saadanne ufuldstændige Processer og vælge hertil Indvirkningen af en Syre paa et Salt af en anden Syre, idet denne Indvirkning foregaar i vandig Opløsning. Vi finder da, at der indtræder en Ligevægt, som kan bestemmes ved Massevirkningsloven og specielle Affinitetskoefficienter for de to Syrer. Ved disse Affinitetskoefficienter bestemmes Syrernes relative Affinitet til Basen. Det herigennem bestemte Affinitetsforhold er imidlertid ingenlunde = Forholdet imellem de Ændringer i fri Energi, som finder Sted derved, at de to Syrer under samme Betingelser forene sig med Basen, og der er altsaa

¹⁾ OSTWALD: Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 2. 1. S. 98 (1896—1902).

paa denne Maade ikke Tale om at bestemme Forholdet imellem de absolute Affiniteter. Det Affinitetsbegreb, hvormed der opereres, er faktisk et andet end det, vi har defineret i det foregaaende, selv om det maa indrømmes, at der i kvalitativ Henseende, med Hensyn til Affinitetsretningen, i Reglen finder Overensstemmelse Sted.

Og vel at mærke: dette gælder kun, saa længe vi benytter de ved vandige Opløsninger fundne Affinitetskoefficienter paa Affinitetsforholdene i fortyndet vandig Opløsning. Det er ingeniende berettiget — saaledes som det almindelig sker — at slutte fra disse Koefficienter til Forholdene i ikke-vandige Opløsninger eller til de rene Stoffers Forhold. En Proces som følgende:



hvor de indgaaende Stoffer er fuldt definerede, forløber under normale Omstændigheder fuldstændig fra venstre til højre, skønt Affinitetskoefficienten for Salpetersyren er overordentlig mange Gange større end for Svovlbrinten. Man vilde altsaa her ved at anvende de for vandige Opløsninger fundne Koefficienter faa fuldkommen urigtige Resultater. Og naar OSTWALD¹⁾ f. Eks. af Kulsyrens og visse Basers Affinitetskoefficienter slutter til den relative Bestandighed af de tilsvarende Karbonater i fast Tilstand, saa er ogsaa dette Ræsonnement uberettiget, uanset at det fører til Resultater, som stemmer overens med Virkeligheden.

I den Affinitetsteori, som har udviklet sig af BERTHOLLET's og GULDBERG-WAAGES Systemer, finder vi altsaa ingen Behandling af den absolute Affinitet. Og netop i den meget væsentlige Rolle, som Studiet af de ufuldstændige Processers Ligevægtsforhold har spillet i den nyere theoretiske Kemis Udvikling, hvorved Problemer af lige saa stor Betydning men mindre Aktualitet er bleven trængt i Baggrunden, maa man søge Aarsagen til den ringe Bearbejdelse, som saavel i theoretisk som i eksperimentel Retning indtil den nyeste Tid er bleven den absolute Affinitetsbestemmelse til Del, da dog i ethvert Tilfælde ved VAN'T HOFF's Arbejde 1884 et bredt Grundlag for videre og speciellere Arbejder var blevet givet.

I de følgende Kapitler er forsøgt at fremstille en Del Synspunkter for den absolute Affinitetsbestemmelse og særlig at udvikle de Afhængigheder, som finder Sted mellem fri og samlet Energi og disse Funktioners Variation med Temperaturen. Der vil stadig blive benyttet Betegnelsen Affinitet eller Reaktionsaffinitet for Ændringen i fri Energi, og specielt vil der blive Tale om Opløsningsaffinitet og Smeltningsaffinitet som Betegnelse for den en Opløsnings- eller Smeltningsproces ledsagende Formindskelse i fri Energi.

Endvidere vil det følgende indeholde en Beskrivelse og Resultaterne af de Forsøg, som ere foretagne for at verificere de opstillede Formler.

¹⁾ Lehrbuch der allgemeinen Chemie II, 2. 1. S. 163 (1896—1902).

I. Affinitetsbestemmelse.

1. Beregning af Affinitetskurverne.

Der foreligger endnu ikke Materiale, paa Grundlag af hvilket der kan opstilles en Relation imellem kemiske Egenskaber og Affinitet, og vi maa derfor foreløbig lade os nøje med Beregningen af den Afhængighed, som finder Sted mellem Energiændring og Affinitet, til hvis Udledning vi støtter os til Hovedsætningerne i Thermodynamiken.

Det vil først være af Interesse at undersøge, hvorvidt den stedfindende Relation imellem Energiændring og Temperatur ved en kemisk eller fysisk Omdannelse kræver en bestemt, af det kemiske System uafhængig Relation mellem Reaktionsaffinitet og Temperatur. Vi benytte hertil den thermodynamiske Ligning:

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = A - U,$$

hvor A er Processens Affinitet, U Energiformindskelsen og T den absolute Temperatur. Er U givet som en Temperaturfunktion:

$$U = a + bT + cT^2 + dT^3 + \dots$$

bliver:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A-a}{T} - b - cT - dT^2 - \dots$$

og denne Differentialligning fremstiller jo ikke en enkelt Kurve, men et System af uendelig mange Kurver, hvis Form afhænger af Konstanterne a, b, c, \dots , altsaa af Energiændringskurvens Forløb. Affinitetskurverne og saaledes ogsaa Affiniteten i et enkelt valgt Temperatunkturpunkt vil derfor ikke være given fuldstændig, naar Energiændringen i Afhængighed af Temperaturen kendes, men der vil for hver Kurve kræves yderligere Kendskab til en speciel Konstant, som altsaa maa afhænge af det betragtede Systems kemiske Natur.

Kalder vi denne Affinitetskonstant k , gælder det om at finde A eksplicit udtrykt ved T, k og U eller — idet vi bibeholde det almindelige Udtryk for U — ved T, k, a, b, c, \dots

Den ovenstaaende Grundligning:

$$T \frac{dA}{dT} = A - U \quad (1)$$

giver ved Differentiation: $\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{T \cdot dA - TdU - (A-U)dT}{T^2dT}$,

$$T \cdot \frac{d^2A}{dT^2} = -\frac{dU}{dT} \quad (2)$$

Ved Integration faas:

$$\frac{dA}{dT} = -\int \frac{dU}{T}$$

eller, idet Udtrykket for U indføres:

$$\frac{dA}{dT} = -\int \frac{1}{T} (b \cdot dT + 2cTdT + 3d \cdot T^2dT + \dots)$$

eller:

$$\frac{dA}{dT} = -b \ln T - 2cT - \frac{3}{2}dT^2 - \frac{4}{3}eT^3 \dots + k, \quad (3)$$

og heraf faas ved Integration og Indførelse af Ligning (1):

$$A = U - bT \ln T - 2cT^2 - \frac{3}{2}dT^3 - \frac{4}{3}eT^4 - \dots + kT. \quad (4)$$

Af denne Ligning er Affiniteten bestemt, naar $a, b, c \dots$ \circ : Energiændringskurven samt Affinitetskonstanten k kendes. Denne lader sig jo bestemme af samme Ligning, naar A kendes ved blot een Temperatur. Lad denne Temperatur være T_1 og den tilhørende Affinitet A_1 . Man faar da:

$$k = \frac{A_1 - U_1}{T_1} + b \ln T_1 + 2cT_1 + \frac{3}{2}dT_1^2 + \frac{4}{3}eT_1^3 + \dots, \quad (5)$$

og indsættes denne Værdi for k i Ligning (4), faar man følgende Udtryk:

$$A = U + (A_1 - U_1) \frac{T}{T_1} - bT \ln \frac{T}{T_1} - 2cT(T - T_1) - \frac{3}{2}dT(T^2 - T_1^2) - \frac{4}{3}eT(T^3 - T_1^3) - \dots$$

eller:

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} - a \frac{T - T_1}{T_1} - bT \ln \frac{T}{T_1} - cT(T - T_1) - \frac{1}{2}dT(T - T_1^2) - \frac{1}{3}eT(T^3 - T_1^3) - \dots \quad (6)$$

Man kan af denne Ligning, som har ubetinget Gyldighed for Omdannelser af enhver Art, bestemme Affiniteten ved alle Temperaturer, ved hvilke Energiændringen er given ved den her indførte Relation, naar A_1 : Affiniteten ved en vilkaarlig valgt Temperatur er bekendt.

Nu er Energiændringens eller Reaktionsvarmens Afhængighed af Temperaturen næppe kendt med stor Nøjagtighed. Vi vil derfor foreløbig indføre den simplificerende Antagelse, som vistnok meget ofte vil være tilnærmelsesvis rigtig, at Energiændringen varierer lineært med Temperaturen. I saa Fald faar man:

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

hvor c_1 er Varmefylden af det første System S_1 , c_2 af det andet System S_2 . Ligningen for Energiændringen kan da skrives:

$$U = U_1 + (c_1 - c_2)(T - T_1),$$

saa at man kan sætte $a = U_1 - (c_1 - c_2)T_1$ (Varmeudviklingen ved det absolute Nulpunkt), $b = c_1 - c_2$ og $c = d = e = \dots = 0$. Ved Indførelsen heraf i Ligningerne (2), (3), (4), (5) og (6) reduceres disse til:

$$\frac{d^2A}{dT^2} = \frac{c_2 - c_1}{T}, \quad (7)$$

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1) \ln T + k = (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_1} + \frac{A_1 - U_1}{T_1}, \quad (8)$$

$$k = \frac{A_1 - U_1}{T_1} - (c_2 - c_1) \ln T_1, \quad (9)$$

$$A = U + (A_1 - U_1) \frac{T}{T_1} + (c_2 - c_1) T \ln \frac{T}{T_1}, \quad (10)$$

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} - U_1 \frac{T - T_1}{T_1} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right]. \quad (11)$$

Beregningen af A sker efter Formel (11), som antager specielle Former, naar den vilkaarlige Temperatur T_1 antager specielle Værdier. Sættes $T_1 =$ Omdannelses-temperaturen, ved hvilken $A = 0$, faar man:

$$A = -U_1 \frac{T - T_1}{T_1} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right], \quad (12)$$

en Formel, som jeg tidligere har udviklet og benyttet til Beregning af Affiniteten ved allotrope Omdannelser¹⁾. Er Energiændringen = 0 ved Temperaturen T_1 , antager (11) Formen:

$$A = A_1 \frac{T}{T_1} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right], \quad (13)$$

og endelig fremtræder Formlen i sin simpleste Skikkelse, naar T_1 vælges som den Temperatur, ved hvilken $A = U$ eller $\frac{dA}{dT} = 0$, idet man da faar:

$$A = U_1 + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right]. \quad (14)$$

Disse sidste Formler (11)–(14) kan nu benyttes til Konstruktion af Affinitetskurverne. Vi vil undersøge, hvilke Hovedtilfælde – afhængende af Energiændrings-

¹⁾ D. kgl. danske Vidensk. Selsk. Skrifter. 7. Række. II. 3.

kurvernes forskellige Forløb — der kan adskilles, og vi vil herved benytte en grafisk Fremstilling, hvorved Oversigten over Resultaterne lettes betydeligt. Idet vi tænke os Kurverne realiserede indtil det absolute Nulpunkt, bibeholde vi den sædvanlige Opfattelse af dette Temperaturpunkt, defineret efter den thermodynamiske Temperaturskala.

Begynde vi med at betragte Forholdene ved det absolute Nulpunkt, saa finder vi straks en Uoverensstemmelse mellem Konsekvenserne af de opstillede Ligninger og den sædvanlige Bevisførelse for Identiteten af A og U ved denne Temperatur. Som bekendt beviser man denne Identitet ved Fundamentalligningen:

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = A - U,$$

som ved Indsætning af $T = 0$ giver $A = U$. Denne Slutning har dog kun Gyldighed, naar $\frac{dA}{dT}$ har en endelig Værdi. Men ifølge Ligning (8) bliver $\frac{dA}{dT}$ uendelig, naar $T = 0$, og man kan derfor ikke betragte Identiteten af A og U som tilstrækkelig bevist. Indsætter man $T = 0$ i Formel (10), bliver Udtrykket ubestemt. Det gælder altsaa om at bestemme:

$$A_n = \lim_{T=0} (U + (c_2 - c_1) T \ln T + kT),$$

idet Udtrykket i Parentesen er identisk med Udtrykket paa højre Side i Formel (10) (Indeks n angiver, at vedkommende Størrelse regnes ved det absolute Nulpunkt). Heraf faar man:

$$A_n = U_n + (c_2 - c_1) \cdot \lim_{T=0} (T \ln T).$$

Sættes $\ln T = x$, skal altsaa bestemmes:

$$\lim_{x=-\infty} (e^x \cdot x),$$

hvor e er Grundtallet for de naturlige Logarithmer, og denne Størrelse er som bekendt $= 0$. Heraf følger da atter: $A_n = U_n$, saa at i Virkeligheden Affinitet og Energiændring ved det absolute Nulpunkt falde sammen.

Man ser let, at denne Bevisførelse ikke er indskrænket til det Tilfælde, at $c_1 - c_2$ er konstant, idet det nemlig af Formel (4) fremgaar, at det Udtryk, hvis Grænseværdi skal bestemmes, altid faar samme Form, naar blot U udtrykkes som en algebraisk Funktion af T .

Gaar vi dernæst over til at betragte Energiændringskurvernes videre Forløb, finder vi fire Hovedtilfælde mulige, nemlig:

$$U_n > 0 \quad (c_2 - c_1) > 0$$

$$U_n > 0 \quad (c_2 - c_1) < 0$$

$$U_n < 0 \quad (c_2 - c_1) > 0$$

$$U_n < 0 \quad (c_2 - c_1) < 0.$$

Da imidlertid de to sidste Tilfælde faas af de første blot ved at ændre Processens Retning, vil det være tilstrækkeligt at undersøge disse. De hertil svarende Former for Energiændringskurverne er fremstillede paa Fig. 1 og Fig. 2.

Det første Tilfælde: $c_2 - c_1 > 0$ giver $\frac{dU}{dT} < 0$. Kurven for Energiændringen vil følgelig skære Temperaturaksen i et Punkt T_e , som er den Temperatur, ved hvilken den betragtede Omdannelse foregaar uden Energiændring. Af Formel (7) følger, at $\frac{d^2A}{dT^2}$ stadig er positiv, Affinitetskurvens Konkavitet altsaa vender opad.

Ved det absolute Nulpunkt er $\frac{dA}{dT}$ ifølge Formel (8) $\div \infty$; den tiltager med voksende

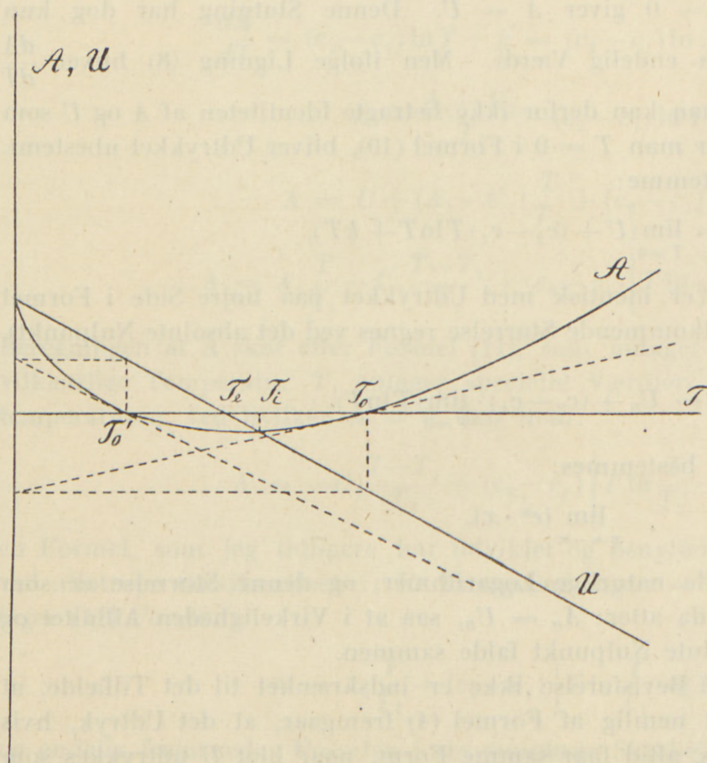


Fig. 1.

Temperaturaksen, vil nemlig ingen Skæring mellem Affinitetskurven og Temperaturaksen finde Sted, og der findes i saa Fald ingen Omdannelsestemperatur, S_2 er ved alle Temperaturer mere bestandig end $S_1(A_1)$. Ligger derimod T_i under Temperaturaksen, vil denne skæres af Affinitetskurven i 2 Punkter T_o og T_o' , og vi faar da 2 Nulpunkter for Affiniteten, 2 Omdannelsestemperaturer (A_2). Er Beliggenheden af Enerikurven den her antagne, fører altsaa de thermodynamisk afledede Ligninger

Temperatur stadig og bliver = 0 i Skæringspunktet mellem Affinitets- og Energiændringskurven T_i . At Skæring altid maa finde Sted, ses ligeledes af Formel (8), da $\frac{dA}{dT}$, naar Temperaturen stiger ubegrænset, konvergerer imod $+\infty$. Disse Resultater er tilstrækkelige til at bestemme Kurvens Hovedform, som jo iøvrigt stemmer overens med den bekendte Kurve: $y = x \cdot \ln x$. Konstanten k i Formel (10) faar altsaa ikke nogen Indflydelse paa Kurvens Hovedform. Men da den er bestemmende for Beliggenheden af Skæringspunktet T_i , bliver den herigennem af stor Vigtighed. Ligger dette Skæringspunkt over

til det Resultat, at Tilstedeværelsen af een Omdannelsestemperatur nødvendigvis kræver Tilstedeværelsen af en anden Omdannelsestemperatur, imellem hvilke Energiændringens Nulpunkt maa være beliggende. Er den højeste Omdannelsestemperatur T_o , den laveste T_o' , er altsaa $T_o > T_e > T_o'$, og man vil tillige have: $T_o > T_i > T_e$.

I det andet Hovedtilfælde, hvor $c_2 - c_1 < 0$, er Energiændringen stadig voksende med Temperaturen, og et Nulpunkt for Energiændringen findes derfor ikke. Affinitetskurvens Konkavitet vender nedad. Ved T_n er $\frac{dA}{dT} = +\infty$, aftager med voksende Temperatur stadig, indtil den ved $T = \infty$ bliver $-\infty$. Kurven maa altid skære Energiændringskurven (ved Temperaturen T_i), og maa altid have eet og kun eet Skæringspunkt med Temperaturaksen, altsaa een Omdannelsestemperatur (T_o).

Iøvrigt mærker vi angaaende Kurvernes Form i begge Tilfælde, at Krumningen, som jo afhænger af $(c_2 - c_1) : T$, aftager, naar Temperaturen vokser, saa at Affinitetskurverne ved høj Temperatur nærmer sig til rette Linjer. At Tangenten til Affinitetskurven i Temperaturpunktet T_i er vandret. At Tangenten til Affinitetskurven i Omdannelsespunktet (T_o og T_o') skærer den lodrette Akse i samme Punkt, som den med Temperaturaksen parallelle Linje, som skærer Energiændringskurven i det til T_o og T_o' svarende Punkt. Og endelig, at Tangenten til Affinitetskurven fra Koordinatsystemets Begyndelsespunkt rører i det Punkt, der svarer til T_e . Disse Forhold kan lette Tegningen af Kurverne.

De kvalitative Slutninger, som man kan drage af den HELMHOLTZ'ske Formel for elektromotorisk Kraft nemlig, at Energiændringen er større end Affiniteten, naar $\frac{dA}{dT}$ er negativ, og omvendt, illustreres tydeligt af Kurverne i Fig. 1 og Fig. 2. Vi kan ogsaa herved let overse, hvorledes Energiændringen — eller hvad der

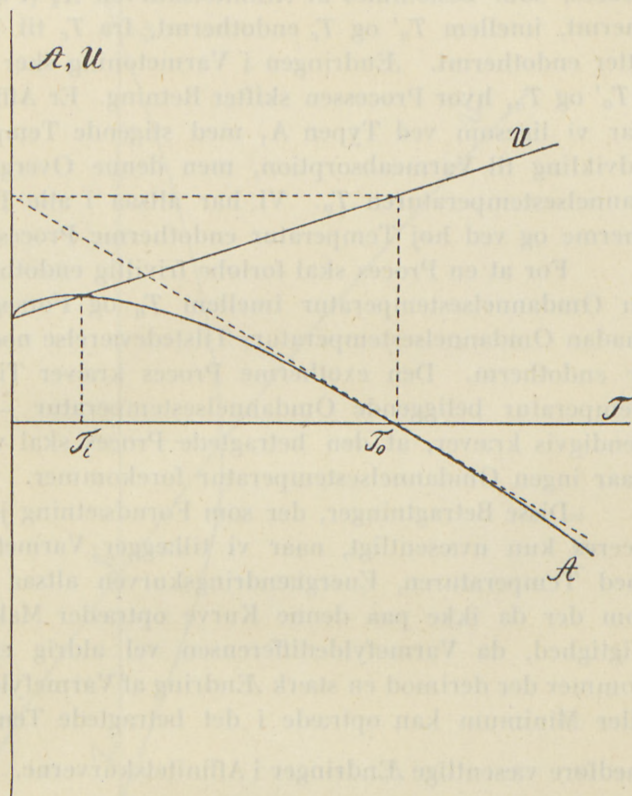


Fig. 2.

hyppigst falder sammen hermed: Varmetoning — varierer for de forskellige Former af Affinitetskurver. De Processer, hvis Affinitetskurve er af den simple Type A_1 (Fig. 1), ville i Intervallet T_n til T_e forløbe exothermt, ved højere Temperatur endothermt, og denne Forandring i Varmetoning af den frivillig forløbende Proces sker kontinuerlig, idet Varmetoning gaar igennem Nul. Den frivillige Proces, som bestemmes af Affinitetskurven A_2 (Fig. 1), forløber fra T_n til T_o' exothermt, imellem T_o' og T_e endothermt, fra T_e til T_o exothermt og over T_o endelig atter endothermt. Ændringen i Varmetoning sker kontinuerlig i T_e men springvis i T_o' og T_o , hvor Processen skifter Retning. Er Affinitetskurven af Typen A (Fig. 2), har vi ligesom ved Typen A_1 med stigende Temperatur en Overgang fra Varmudvikling til Varmeabsorption, men denne Overgang sker her springvis ved Omdannelsestemperaturen T_o . Vi har altsaa i alle Tilfælde ved lav Temperatur exotherme og ved høj Temperatur endotherme Processer.

For at en Proces skal forløbe frivillig endothermt, kræves altsaa, at der findes en Omdannelsestemperatur imellem T_n og Forsøgstemperaturen, uden at dog en saadan Omdannelsestemperaturs Tilstedeværelse nødvendigvis medfører, at Processen er endotherm. Den exotherme Proces kræver Tilstedeværelsen af en ved højere Temperatur beliggende Omdannelsestemperatur — medens en saadan ikke nødvendigvis kræver, at den betragtede Proces skal være exotherm — eller optræder, naar ingen Omdannelsestemperatur forekommer.

Disse Betragtninger, der som Forudsætning jo har: $c_2 - c_1 = \text{konstant}$, modificeres kun uvæsentligt, naar vi tillægger Varmefyldedifferensen en vis Variation med Temperaturen, Energiændringskurven altsaa en vis Krumning, for saa vidt som der da ikke paa denne Kurve optræder Maksima eller Minima. Dette er af Vigtighed, da Varmefyldedifferensen vel aldrig er fuldkommen konstant. Forekommer der derimod en stærk Ændring af Varmefyldedifferensen, saa at et Maksimum eller Minimum kan optræde i det betragtede Temperaturinterval, vil dette kunne medføre væsentlige Ændringer i Affinitetskurverne. Tænker vi os $\frac{d(c_2 - c_1)}{dT} = \text{konst.}$,

udleder vi de for dette Tilfælde gyldige Relationer af de almindelige Formler (2) — (6), idet vi her indfører: $d = e = f = \dots = 0$. Vi skal her nøjes med en grafisk Gengivelse af de ved disse Relationer vundne Resultater, idet det ligesom ovenfor vil være tilstrækkeligt at betragte de Processer, der ved T_n forløbe under Varmudvikling. Foreligger ingen Maksima eller Minima paa Energiændringskurven, bliver Affinitetskurverne, som ovenfor nævnt, i alt væsentligt overensstemmende med de tidligere beskrevne (Fig. 1 og Fig. 2). Findes et Maksimum (Fig. 3), vil Affinitetskurverne ved denne Temperatur have et Vendepunkt T_v . Imellem T_n og T_v vender Konkaviteten nedad, over T_v opad. Iøvrigt kan der optræde 3 Hovedtilfælde, der er fremstillede ved Kurverne A_1 , A_2 og A_3 . Den første skærer hverken Energiændringskurven eller Temperaturaksen, A_2 og A_3 skærer begge Energiændringskurven i to Punkter, og A_3 yderligere Temperaturaksen i to Punkter. Kun ved Kurven A_3 foreligger altsaa Omdannelsestemperaturer og da i alle Tilfælde to. Skæringspunkterne

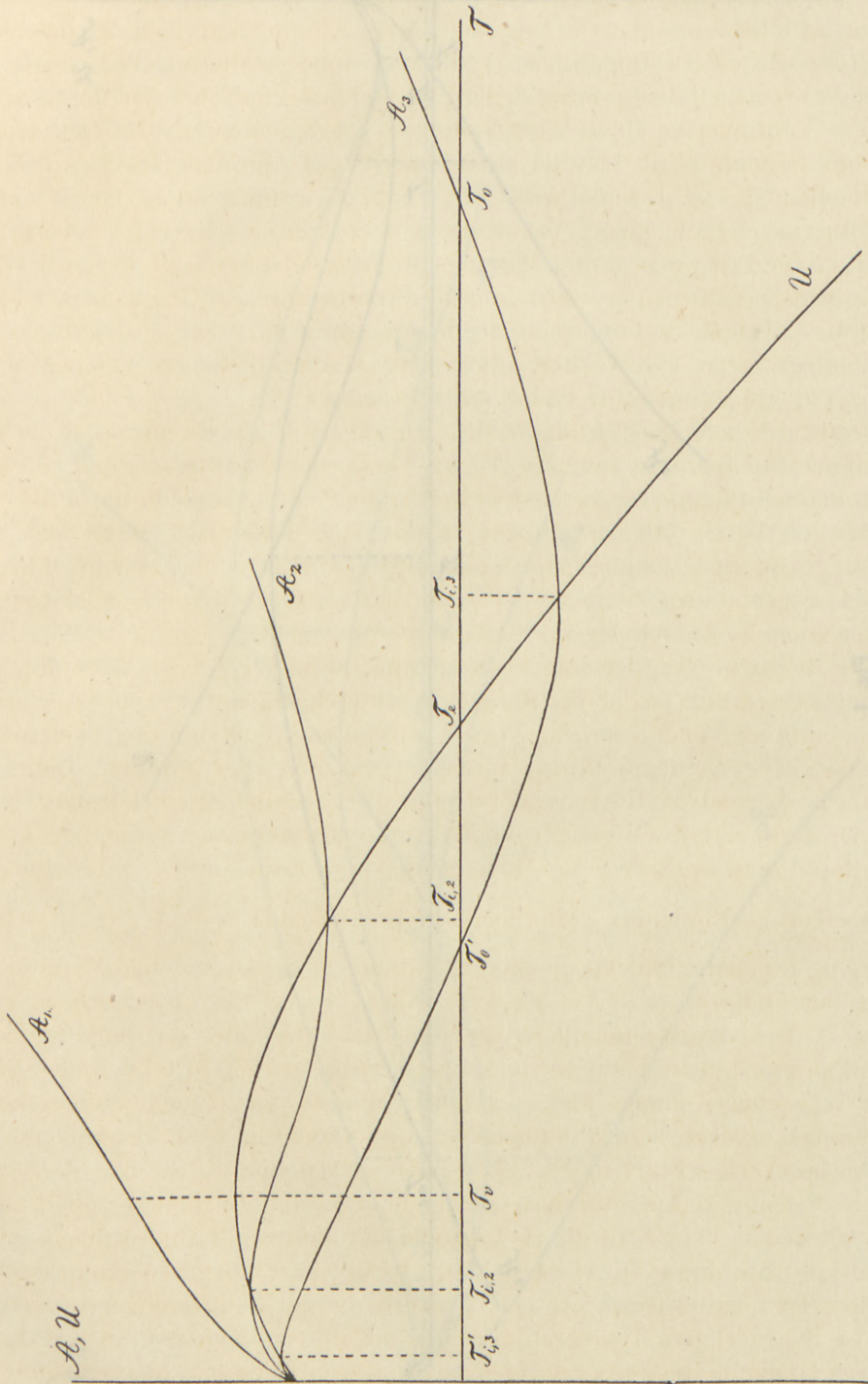


Fig. 3.

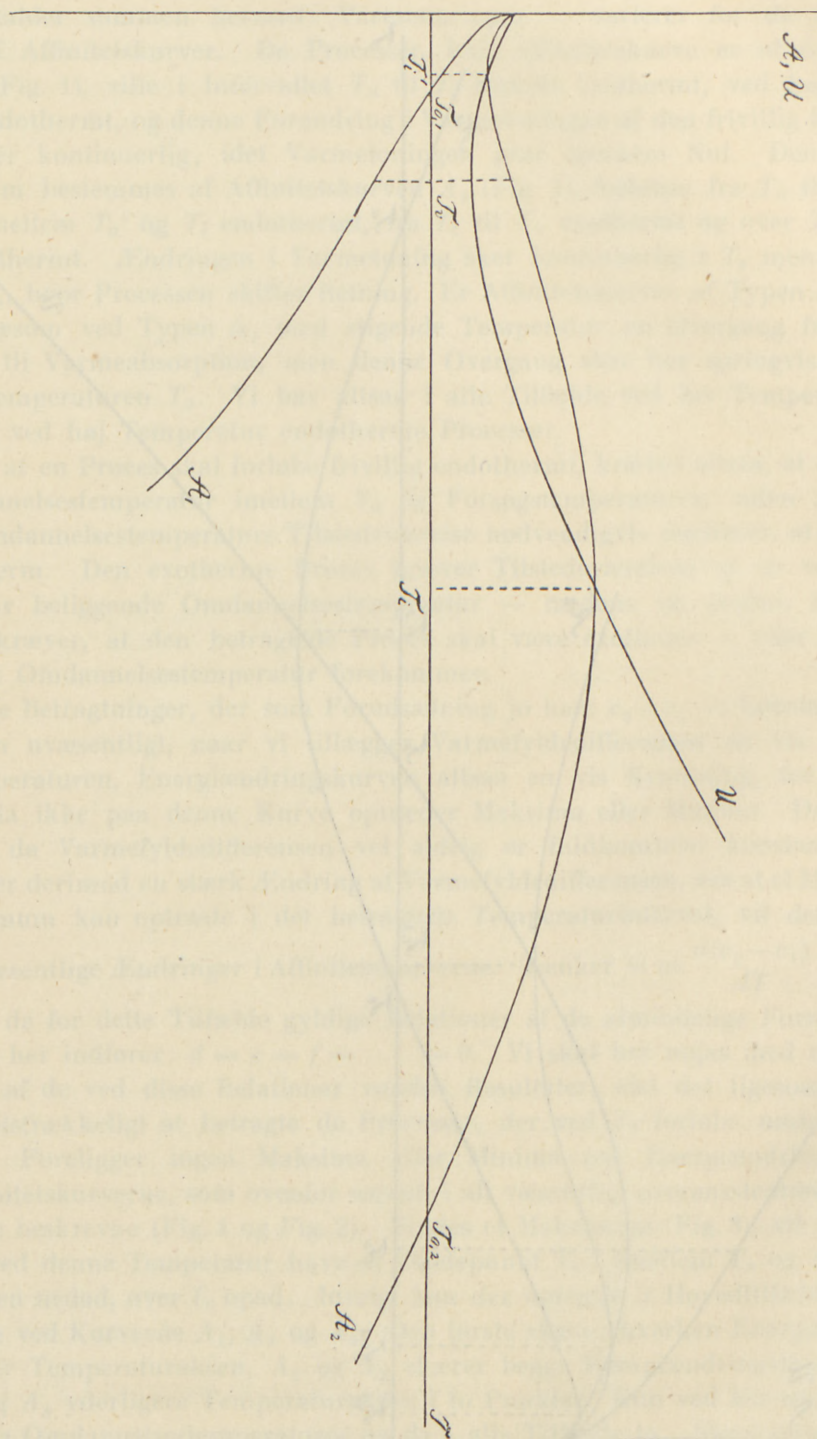


Fig. 4.

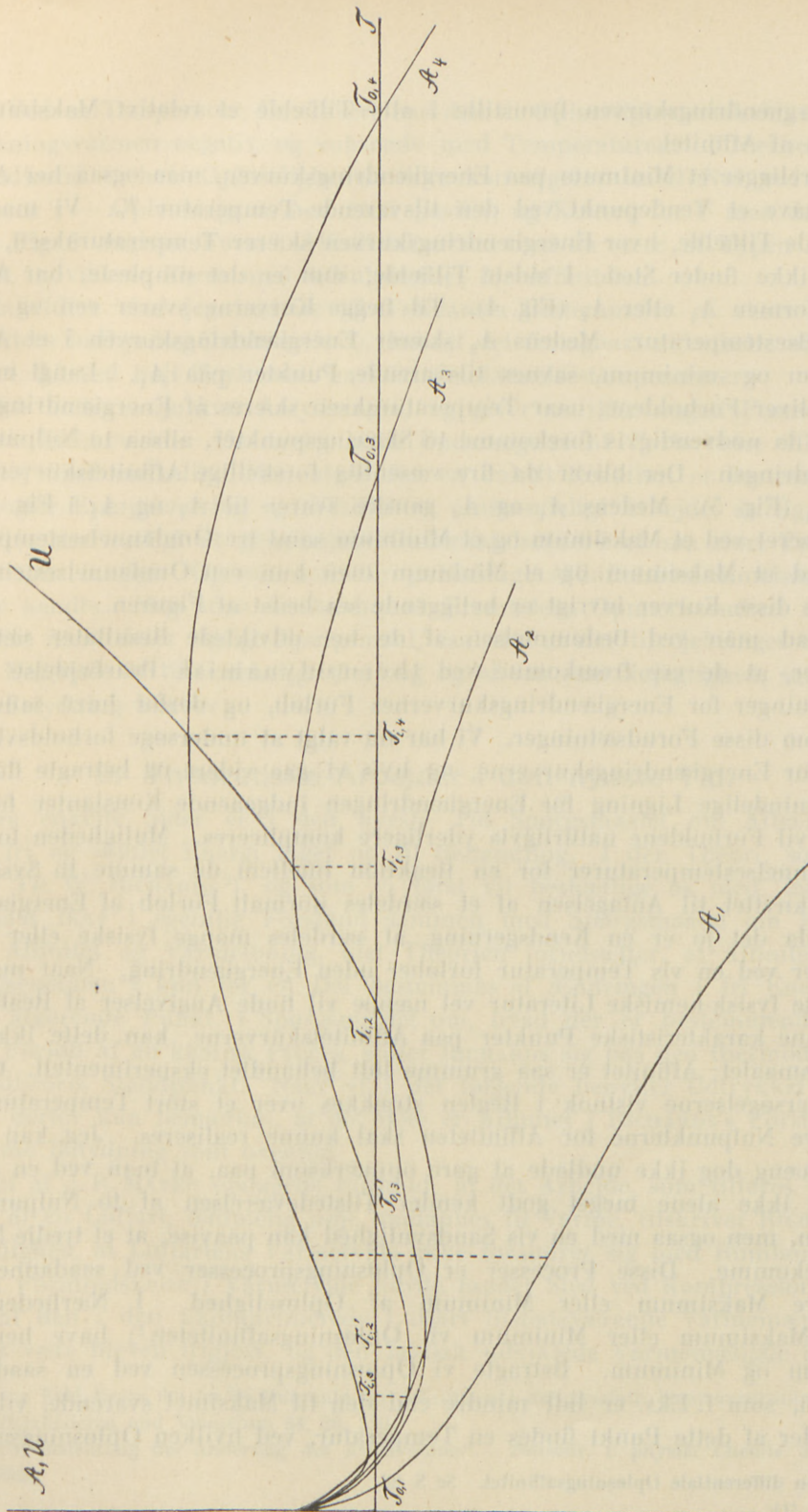


Fig. 5.

med Energiændringskurven fremstille i alle Tilfælde et relativt Maksimum eller Minimum af Affinitet.

Foreligger et Minimum paa Energiændringskurven, maa ogsaa her Affinitetskurven have et Vendepunkt ved den tilsvarende Temperatur T_v . Vi maa skelne imellem de Tilfælde, hvor Energiændringskurven skærer Temperaturaksen, og hvor Skæring ikke finder Sted. I sidste Tilfælde, som er det simpleste, har Affinitetskurven Formen A_1 eller A_2 (Fig. 4). Til begge Kurverne svarer een og kun een Omdannelsestemperatur. Medens A_2 skærer Energiændringskurven i et Affinitetsmaksimum og -minimum, savnes tilsvarende Punkter paa A_1 . Langt mere udviklede bliver Forholdene, naar Temperaturaksen skæres af Energiændringskurven. Der maa da nødvendigvis forekomme to Skæringspunkter, altsaa to Nulpunkter for Energiændringen. Der bliver da fire væsentlig forskellige Affinitetskurver A_1 , A_2 , A_3 og A_4 (Fig. 5). Medens A_1 og A_4 ganske svarer til A_1 og A_2 i Fig. 4, er A_3 karakteriseret ved et Maksimum og et Minimum samt tre Omdannelsestemperaturer, og A_2 ved et Maksimum og et Minimum men kun een Omdannelsestemperatur. Hvorledes disse Kurver iøvrigt er beliggende ses bedst af Figuren.

Hvad man ved Bedømmelsen af de her udviklede Resultater særlig maa mærke, er, at de ere fremkomne ved thermodynamisk Bearbejdelse af visse Forudsætninger for Energiændringskurvernes Forløb, og derfor have samme Gyldighed som disse Forudsætninger. Vi har nu valgt at undersøge forholdsvis simple Former for Energiændringskurverne, og hvis vi gaa videre og betragte flere af de i den almindelige Ligning for Energiændringen indgaaende Konstanter forskellige fra Nul, vil Forholdene naturligvis yderligere kompliceres. Muligheden for f. Eks. to Omdannelsestemperaturer for en Reaktion imellem de samme to Systemer er saaledes knyttet til Antagelsen af et særdeles normalt Forløb af Energiændringskurven, da det jo er en Kendsgerning, at særdeles mange fysiske eller kemiske Reaktionen ved en vis Temperatur forløber uden Energiændring. Naar man selv i den nyeste fysisk-kemiske Literatur vel næppe vil finde Angivelser af Realisationen af saadanne karakteristiske Punkter paa Affinitetskurverne, kan dette ikke undre, da Spørgsmaalet: Affinitet er saa grumme lidt behandlet eksperimentelt. Og tillige maa Undersøgelserne vistnok i Reglen strækkes over et stort Temperaturinterval, naar selve Nulpunkterne for Affiniteten skal kunne realiseres. Jeg kan i denne Sammenhæng dog ikke undlade at gøre opmærksom paa, at man ved en egen Art Processer ikke alene meget godt kender Tilstedeværelsen af to Nulpunkter for Affiniteten, men ogsaa med en vis Sandsynlighed kan paavise, at et tredje Nulpunkt maa forekomme. Disse Processer er Opløsningsprocesser ved saadanne Stoffer, som have Maksimum eller Minimum af Opløselighed. I Nærheden af et saadant Maksimum eller Minimum vil Opløsningsaffiniteten¹⁾ have henholdsvis Maksimum og Minimum. Betragte vi Opløsningsprocessen ved en saadan Koncentration, som f. Eks. er lidt mindre end den til Maksimet svarende, vil der paa begge Sider af dette Punkt findes en Temperatur, ved hvilken Opløsningsaffiniteten

¹⁾ Den differentiale Opløsningsaffinitet. Se S. 28.

er Nul. Ved en Temperatur, lidt lavere end den til Opløselighedsmaksimet svarende er Opløsningsvarmen negativ og voksende med Temperaturen. I Nærheden af T_n maa imidlertid — hvis Opløseligheden ikke konvergerer imod Nul ved synkende Temperatur¹⁾ — Opløsningsvarmen være positiv, og Kurven for U maa derfor have den paa Fig. 5 angivne Form. Affinitetskurven maa da være af Typen A_2 , altsaa den mest udviklede Form med 3 Nulpunkter for Affiniteten.

Endvidere skal jeg henvise til TAMMANN'S Bestemmelse af visse polymorfe Krystalarters indbyrdes Omdannelse²⁾, hvoraf det fremgaar, at enkelte af disse (Is, Jodsølv o. fl.) ved højt Tryk maa have to Omdannelsestemperaturer.

Men dette er jo kun Antydninger, og giver os ikke nogen Forestilling om Theoriens Rækkevidde. En systematisk Undersøgelse af Forholdene vilde derfor være i høj Grad ønskelig. Men alene for en enkelt Reaktion er Bestemmelsen af Kurverne for Energiændring og Affinitet et omstændeligt Arbejde, særlig naar det som her er nødvendigt at gennemføre Undersøgelserne i et saa stort Temperatur-interval, som muligt. Og ydermere er paalidelige Affinitetsbestemmelsesmetoder ofte ikke kendte. Man maa da haabe, at Fremtidens Opmærksomhed mere maa være rettet imod dette vigtige Spørgsmaal, saaledes at der tilvejebringes et eksperimentelt Materiale af tilstrækkeligt Omfang og af saa stor Nøjagtighed, som Spørgsmaalets Betydning kræver.

2. Theoretiske Arbejder i den nyeste Tid.

Fra enkelte Sider er i den nyeste Tid Spørgsmaalet om Afhængigheden mellem fri og samlet Energi taget op til Behandling. I den Theori, som er opstillet af TH. W. RICHARDS³⁾, og som vi først vil beskæftige os med, falder dette Spørgsmaal ikke i egentlig Forstand sammen med Spørgsmaalet om Relationen mellem Affinitet og Varmetoning, idet Theorien forudsætter, at Affiniteten („Tiltrækningsenergien“) kun for en Del bestemmes af Ændringen i fri Energi. Men paa det afgørende Punkt, i Spørgsmaalet om, hvad der er bestemmende for det faktiske Forløb af en kemisk Proces, stiller RICHARDS sig paa den thermodynamiske Affinitetstheoris Standpunkt. Naar vi i det følgende benytter Udtrykket Affinitet, maa det derfor kun bemærkes, at det ikke er Affinitet i RICHARDS'S Forstand, men har samme Betydning som ovenfor.

Det af J. R. MAYER opdagede Forhold, at det Arbejde, som tilføres ved Kompression af en Luftart, temmelig nøje omdannes til Varme, tilskriver RICHARDS den Omstændighed, at Luftartens Varmefylde ikke forandrer sig med Rumfanget. Saa fremt en Formindskelse i Varmefylde havde fundet Sted ved Kompressionen, vilde en Del af den i den ukomprimerede Luftart tilstedeværende Varmemængde nødvendigvis være bleven frigjort, og den faktisk udviklede Varmemængde maatte da

¹⁾ I saa Fald ligger det tredje Nulpunkt for Affiniteten i det absolute Temperaturnulpunkt.

²⁾ Kristallisieren und Schmelzen 34, 36, 330.

³⁾ „Die Bedeutung der Änderung des Atomvolums“. Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 169, 567; 52, 129 (1902).

have vist sig større end Kompressionsarbejdet. En Varmefyldeforhøjelse vilde omvendt have givet sig tilkende ved Overskud af Arbejdstilførsel. Vi har i Varmefyldens Konstans den egentlige Aarsag til Varmeudviklingens og det tilførte Arbejdes Identitet.

Den Sætning, som kan opstilles ved Generalisation af de her anførte Anskuelser, er usandsynlig men ikke theoretisk umulig, da den vel kan bringes i Overensstemmelse med Thermodynamikens Fordringer. Derimod støder den paa de mangfoldigste Punkter an imod de empiriske Kendsgerninger, og maa derfor paa Forhaand afvises. Paa Grundlag af de nævnte Anskuelser opstiller imidlertid RICHARDS en Sætning af følgende Form: „Wir sollten daher erwarten, wenn keine anderen Komplikationen vorhanden sind, einen Überschuss an entwickelter Wärme über die bei der Reaktion auftretende chemische Arbeit in allen den Fällen zu finden, wo sich die Wärmekapazität während der Reaktion vermindert und umgekehrt“. Den Varmemængde, som her er Tale om, er imidlertid — saaledes som det fremgaar af Sammenhængen — den kalorimetrisk maalelige Reaktionsvarme ved Omdannelse uden Arbejdsforbrug, og herved fremtræder Sætningen som et løsrevet Postulat uden Forbindelse med den Betragtning, som skulde være dens Grundlag. I denne Betragtning indgik nemlig den „reversible“ Varmetoning, ω : den Varmetoning, som finder Sted ved reversibel Omdannelse. Men vi maa betragte Sætningen, som den foreligger, og undersøge dens Værdi uden særligt Hensyn til de Overvejelser, hvorpaa den formentlig er baseret.

RICHARDS prøver sin Theori paa det foreliggende eksperimentelle Materiale. Dette er ikke righoldigt. Kun WRIGHT og TOMPSON'S Bestemmelser¹⁾ af den elektromotoriske Kraft af Kombinationer, hvori der indgaar Saltopløsninger med bekendt Varmefylde, findes brugelige. Disse Kombinationer er af Danielementtypen. Reaktionsvarmens Variation med Temperaturen beregner RICHARDS efter Formlen: $\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2$, hvor f. Eks. ved Danielementet $c_1 =$ Varmefylden af Zink + Kobbersulfatopløsning, $c_2 =$ Varmefylden af Kobber + Zinksulfatopløsningen. Denne Beregningsmaade er ikke theoretisk korrekt, da det her drejer sig om differential Dannelse og Spaltning af de opløste Salte, medens den af RICHARDS udførte Beregning kun gælder for den integrale Proces²⁾. Da de benyttede Opløsninger er temmelig fortyndede (1 Mol Salt + 200 Mol H_2O), spiller dette Forhold imidlertid næppe nogen Rolle i Praksis. Af en anden Grund bliver derimod Resultaterne behæftede med stor Usikkerhed, nemlig den, at de Differenser, hvorm Talen er, kun udgør 1—7 $\frac{0}{100}$ af de eksperimentelt bestemte Varmefylder; en ubetydelig Forsøgsfejl faar her en meget stor Indflydelse³⁾.

¹⁾ Phil. Mag. [5] 17. 288 (1884), [5] 19. 1 (1885).

²⁾ Se S. 30. — En lignende Forveksling af differential og integral Dannelsesvarme og -affinitet træffes saa godt som altid, hvor elektromotorisk og kalorimetrisk bestemt Varmetoning sammenlignes.

³⁾ THOMSEN angiver Fejlgrænsen ved sin Methode til Varmefyldbestemmelsen til 2 $\frac{0}{100}$. (Therm. Unt. I. S. 34).

Ikke desto mindre finder man en vis Parallelitet imellem Varmefyldedifferensen og Reaktionens „bundne Energi“ α : $U-A$, idet man for U benytter THOMSEN'S Tal. Paa Grundlag heraf formuleres følgende Sætning: „Erstens er-
scheint es, dass die Unveränderlichkeit der Wärmekapazität eine wesentliche Bedingung für die Feststellung der Gleichheit der Änderung der freien elektrischen und der gesamten Wärmeenergie ist bei Reaktionen, aus denen die Wirkung des osmotischen Druckes durch Gegenüberstellen nahezu gleicher Drucke eliminiert wurde. Zweitens ist, wie festgestellt wurde, das Vorzeichen und die Grösse des Unterschiedes zwischen den Änderungen der freien und gesamten Energie abhängig von dem Vorzeichen und der Grösse der Änderung der Wärmekapazität des Systems“. Indføres nu den HELMHOLTZ'SKE Ligning:

$$T \cdot \frac{dA}{dT} = A - U,$$

maa vi, naar de heraf beregnede Værdier for $\frac{dA}{dT}$ sammenlignes med Værdierne for $\frac{dU}{dT}$, naturligvis finde den samme Parallelitet som ovenfor. I følgende Tabel findes Værdierne for $\frac{dU}{dT}$ og $\frac{dA}{dT}$ udtrykt i „Mayer“ α : Forholdet imellem Energimængde udtrykt i Joule og Temperaturstigning udtrykt i Celciusgrader; Temperaturen er $T = 291^\circ$.

Begyndelsessystem:	$\frac{dU}{dT}$	$\frac{dA}{dT}$
Ni + Cu SO ₄ ...	+ 31	— 69
Fe + Cu SO ₄ ...	+ 41	— 75
Zn + Cu SO ₄ ...	— 17	+ 10
Mg + Cu SO ₄ ...	+ 106	— 620
Fe + Ni SO ₄ ...	+ 10	— 3
Zn + Ni SO ₄ ...	— 50	+ 75
Mg + Ni SO ₄ ...	+ 75	— 550
Zn + Fe SO ₄ ...	— 60	+ 76
Mg + Fe SO ₄ ...	+ 65	— 540
Mg + Zn SO ₄ ...	+ 124	— 623.

Man maa ved Betragtning af denne Tabel dog lægge Mærke til, at der mellem de 10 opførte Reaktionen kun findes 4 indbyrdes uafhængige. Saafremt disse følge en bestemt Regelmæssighed, maa de øvrige 6 gøre det samme, hvis da Forsøgene er rigtigt udførte. Dette Forhold gør straks Tallene mindre overbevisende. Naar vi endvidere erindre, hvor usikre Værdierne for $\frac{dU}{dT}$ er, forstaar man vanskelig, hvorledes RICHARDS paa Grundlag af Tabellen kan opstille Relationen:

$$\frac{dA}{dT} = -M \cdot \frac{dU}{dT}$$

hvor M er \approx ca. 2. I Virkeligheden er M , naar vi betragter de 4 første uafhængige Processer: 2, 2, 1, 8, 0, 6 og 5, 9. Et eksperimentelt Grundlag for Relationen kan saaledes næppe siges at foreligge. Men tillige viser den theoretiske Betragtning dens Ugyldighed. Benytter vi nemlig Formel (8):

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_1} + \frac{A_1 - U_1}{T_1},$$

og simplificeres dette Udtryk ved at sætte $T_1 = T_i$, som er den Temperatur, ved hvilken A og U bliver identiske, faar man Relationen:

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1) \ln \frac{T}{T_i}$$

eller, idet $\frac{dU}{dT} = c_1 - c_2$:

$$\frac{dA}{dT} = - \ln \frac{T}{T_i} \cdot \frac{dU}{dT},$$

og denne Relation giver, idet man indfører RICHARDS Ligning:

$$M = \ln \frac{T}{T_i}.$$

M er altsaa ingenlunde en Konstant. For det første ændres den for enhver Reaktion med Temperaturen, og dernæst er den for samme Temperatur forskellig for forskellige Processer, da dette gælder for T_i . Derimod er det sikkert rigtigt, at M ved alle de af RICHARDS undersøgte Processer er positiv, naar Forholdene betragtes ved almindelig Temperatur, idet nemlig T_i for disse Processer vistnok ligger meget lavt. Det lader sig heller ikke nægte, at M paavirkes forholdsvis lidt af Variationer i T og T_i , og at man derfor ofte vil kunne faa ligesaa konstante Værdier for M , som de af RICHARDS fundne. Men naar Forholdet imellem den mindste og største Værdi for M er som 1:15, er det vel ogsaa kun i uegentlig Forstand, at man kan tale om Konstans.

Men er M bestemt ved Udtrykket ovenfor, saa falder hermed ogsaa Theorien om Varmefyldedifferensens Indflydelse paa Forskellen imellem fri og samlet Energi. Af den grafiske Fremstilling af Relationerne mellem fri og samlet Energi (se Fig. 1 og Fig. 2) fremgaar det paa det tydeligste, at, forat Theorien skal være rigtig blot for Forholdets Fortegns Vedkommende, Affinitetskurven ikke maa kunne fortsættes gennem T_i , da i dette Punkt $A-U$ skifter Tegn, medens $c_2 - c_1$ bliver uforandret. Forholdene er saaledes adskillig mere indviklede end RICHARDS har antaget. Men naturligvis er der intet til Hinder for, at der ved beslægtede Processer optræder visse Regelmæssigheder ved Variationerne af Varmefyldedifferens og den bundne Energi, der kunne føre til en rigtig empirisk Relation. Kun er det umuligt paa Grundlag heraf at opstille almenlydige Relationer.

Omtrent samtidig med min første Afhandling¹⁾ om Affinitetsbestemmelse er VAN'T HOFF²⁾ paa Foranledning af den ovenfor omtalte RICHARD'ske Hypothese fremkommen med en theoretisk Undersøgelse, som tilsigter at afgøre, hvorvidt de af RICHARDS opstillede Beregninger er i Overensstemmelse med det Udtryk, som faas ved Integration af Grundligningen:

$$\frac{dA}{dT} = \frac{A-U}{T}.$$

Dette Udtryk bliver:

$$A = A_n + \alpha T - (c_1 - c_2) T \ln T, \quad (15)$$

naar de ovenfor af mig benyttede Betegnelser indføres. Omformer vi Ligning (11) til:

$$A = U_1 + T_1(c_2 - c_1) + \left[\frac{A_1 - U_1}{T_1} - (c_2 - c_1)(\ln T_1 + 1) \right] T + (c_2 - c_1) T \ln T,$$

ses det, at den derved fremkomne Relation er identisk med VAN'T HOFF's, idet: $A_n = U_1 + T_1(c_2 - c_1)$, og Konstanten α kan udtrykkes ved:

$$\alpha = \frac{A_1 - U_1}{T_1} - (c_2 - c_1)(\ln T_1 + 1).$$

Betragtes saadanne Processer, som udelukkende bestaa i en Koncentrationsændring, kan man, hvis Gaslovene gælder for Systemet, udtrykke Affiniteten ved:

$$A = RT \cdot \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2},$$

hvor γ er Koncentrationen. Heraf uddrager VAN'T HOFF den Slut-

ning, at Leddet αT i Formel (15) udtrykker den Affinitet, som skyldes Koncentrationsændring, idet altsaa: $\alpha = R \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$, og at derfor dette Led maa forsvinde, naar Koncentrationsvirkningen er elimineret, saaledes som det tilnærmelsesvis er Tilfældet ved de Forsøg, RICHARDS benytter til sine Beregninger. Affinitetsformlen blev da simpelthen:

$$A = A_n + (c_2 - c_1) T \ln T.$$

Heraf følger da atter:

$$\frac{dA}{dT} = (c_2 - c_1)(1 + \ln T).$$

Man kan da heraf beregne Forholdet mellem Ændringen i Affinitet og Varmetoning med Temperaturen, idet ved 18°:

$$\frac{\left(\frac{dA}{dT}\right)}{\left(\frac{dU}{dT}\right)} = -6,7,$$

og er saaledes kommen til en Ligning af samme Form, som den RICHARDS opstiller, og med tilnærmelsesvis det samme Forhold mellem $\frac{dA}{dT}$ og $\frac{dU}{dT}$.

¹⁾ l. c.

²⁾ LUDWIG BOLTZMANN Festschrift. 233 (1904).

Ikke desto mindre er det næppe tilladeligt at se bort fra Leddet αT i Ligningen for A ved saadanne Processer, hvor Koncentrationsvirkningen er elimineret, idet dette Led optræder — ogsaa efter VAN'T HOFF's Anskuelse — naar der i den betragtede Proces overhovedet ingen Koncentrationsvirkning finder Sted. Man maa derfor i Almindelighed antage, at Koncentrationsændringsaffiniteten ikke dækkes af Leddet αT , og at altsaa, naar Gaslovene kunne anvendes, α er forskellig fra $R \cdot \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$.

VAN'T HOFF anvender ogsaa den fuldstændige Ligning paa Smeltnings- og Omdannelsesprocesserne og viser, at det almindelig kendte Forhold, at den ved højere Temperatur bestandige Modifikation har den største Varmefylde, er i Overensstemmelse med Theorien. Ved Omtalen af de enkelte tvivlsomme Data, som er i Modstrid hermed (f. Eks. Omdannelsen af Ammoniumnitrat ved 31°), nævnes som Konsekvens af denne Uoverensstemmelse Muligheden for Eksistensen af to Omdannelsespunkter.

Ligeledes i den nyeste Tid har H. v. JÜPTNER¹⁾ studeret Ændringen i fri Energi ved en Række Reaktioner i gasformige Systemer. Beregningen gennemføres paa dobbelt Maade, idet dels — i Tilslutning til et tidligere Arbejde af BODLÄNDER²⁾ — Affiniteten antages lineært varierende med Temperaturen, dels Affinitetsbestemmelsen foretages paa Grundlag af Thermodynamiken. Da den første Beregningsmaade ikke er theoretisk berettiget, skal vi her kun betragte den sidste.

Til Beregning af Ændringen i fri Energi benytter v. JÜPTNER det VAN'T HOFF'ske Udtryk for det maksimale Arbejde:

$$A = RT \cdot \ln K,$$

hvor R er Gaskonstanten og K Ligevægtskonstanten for den betragtede Proces, et Udtryk, som gælder, naar de reagerende Stoffer alle have Koncentrationen 1. Er dette ikke Tilfældet, maa der til Udtrykket for A yderligere adderes:

$$R \cdot T \cdot [\sum n' \ln \gamma' - \sum n'' \ln \gamma''],$$

hvor n', γ' og n'', γ'' betegner Molekylantal og Koncentration ved henholdsvis Begyndelses- og Slutningssystem. For at kunne bestemme A , maa man altsaa kun kende K i Afhængighed af Temperaturen. Denne Afhængighed udfindes ved Hjælp af VAN'T HOFF's Relation:

$$\frac{d \ln K}{dT} = -q_T \cdot \frac{1}{RT^2},$$

hvor q_T er Varmeudviklingen ved T° , idet intet ydre Arbejde udrettes. v. JÜPTNER tænker sig nemlig Varmefylderne af Begyndelses- og Slutningssystemet givne ved Ligningerne:

¹⁾ Zeitschr. f. anorg. Chemie 39. 49 (1904), 40, 60, 65 (1904), 42, 235 (1904).

²⁾ Zeitschr. f. Elektrochemie 1902, 833.

$$c_1 = \alpha_1 + \beta_1 T + \gamma_1 T^2 + \dots$$

$$c_2 = \alpha_2 + \beta_2 T + \gamma_2 T^2 + \dots$$

og søger herigennem at bestemme q som Funktion af Temperaturen. Hertil benyttes Ligningen¹⁾:

$$qT = q_0 + (c_1 - c_2)T,$$

hvor q_0 er Varmeudviklingen ved det absolute Nulpunkt. Indsættes heri Værdierne for c_1 og c_2 , bliver:

$$qT = q_0 + (\alpha_1 - \alpha_2)T + (\beta_1 - \beta_2)T^2 + (\gamma_1 - \gamma_2)T^3 + \dots,$$

og herved faas atter:

$$\ln K = \frac{q_0}{RT} - \frac{\alpha_1 - \alpha_2}{R} \cdot \ln T - \frac{\beta_1 - \beta_2}{R} T - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2R} T^2 - \dots + \text{konst.}$$

Multiplikation med RT giver da endelig:

$$A = RT \ln K = q_0 + BT - (\alpha_1 - \alpha_2)T \ln T - (\beta_1 - \beta_2)T^2 - \frac{\gamma_1 - \gamma_2}{2} T^3 - \dots,$$

idet $R \times \text{konst.} = B$.

Som en principiel Indvending imod denne Afledning af Ligningen for A skal fremhæves, at den støtter sig paa Gaslovene (nemlig begge de VAN'T HOFF'ske Formler), medens den fundne Ligning i Virkeligheden er uafhængig heraf, hvad der bl. a. kan ses af, at den kan udledes af Formel (4). Herigennem mister Udtrykket den Rækkevidde, som den forudsætningsfri thermodynamiske Afledning vilde give det. Endvidere savnes ved denne Afledning en nærmere Definition af de benyttede Varmefylder. Formlen bliver nemlig kun rigtig, naar Varmefylden er den saakaldte Middelvarmefylde, som er defineret ved:

$$c = \frac{1}{T} \cdot \int_0^T c \cdot dT,$$

hvor c er den sædvanlige Varmefylde.

De numeriske Beregninger have mindre Interesse. Dels beregnes A for langt højere Temperaturer end de, for hvilke de benyttede Interpolationsformler vides at være gyldige. Dels indløber der ofte i Beregningerne temmelig betydende theoretiske Fejl. Ved Beregningen af Ammoniakens frie Dannelsesenergi findes saaledes ved 1300° , hvor Dissociationen antages at være praktisk fuldstændig: $A = 0$, medens det i Virkeligheden er Ligevægtskonstanten som er Nul. At man heraf finder $A = -\infty$, vil jo kun vise, at Angivelsen: „fuldstændig Dissociation“ naturligvis er værdiløs til Affinitetsberegning. Ved Beregning af Kvælstofveiltedannelsen efter Ligningen: $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$ begaar JÜPTNER samme Fejl som RICHARDS (se S. 20), idet han nemlig forveksler Energidifferens og Varmetoning ved reversibel Omdannelse.

¹⁾ I JÜPTNERS første Afhandling staar fejlagtig $q_T = q_0 + (c_2 - c_1)T$, men, da de senere Beregninger er udførte efter den rigtige Formel, har jeg gennemført Ændringen i alle de senere Udtryk.

Ved at antage Varmefyldedifferensen, uafhængig af Temperaturen = 0 faar man $q_T = q_0$; ikke desto mindre foretages Integrationen af Ligningen:

$$dA = Q \cdot \frac{dT}{T}$$

ud fra den Forudsætning, at $Q = \text{konst.}$, saa at Udtrykket:

$$A = Q \cdot \ln T + \text{konst.}$$

erholdes. Her sættes nu besynderligvis $\text{konst.} = q_0$, saa at man faar den ganske fejlagtige Ligning:

$$A = q_0(1 + \ln T).$$

Iøvrigt giver ogsaa JÜPTNERS egen almindelige Formel for A et ganske andet Udtryk, nemlig:

$$A = q_0 + BT,$$

og dette Udtryk stemmer overens med Formel (6), som nemlig naar $a = b = c = \dots = 0$, giver:

$$A = U_n + \frac{A_1 - U_n}{T_1} \cdot T.$$

Naar Varmetoningen er konstant (og kun i dette Tilfælde), bliver saaledes Affinitetskurverne rette Linjer.

Efterat ovenstaaende var skrevet, har F. HABER i en udførlig Monografi: „Thermodynamik technischer Gasreaktionen“, (München und Berlin 1905), behandlet Affiniteten ved Reaktionen i luftformige Systemer. Affinitetsberegningen sker ved Hjælp af VAN'T HOFF's Udtryk: $A = RT \cdot \ln K$, idet den støtter sig til Ligevægtsbestemmelser ved høj Temperatur. Affinitetens Ændring med Temperaturen beregnes thermodynamisk i Overensstemmelse med de i det foregaaende fremsatte Udtryk. — Som en lille Anke mod den indholdsrige Bog skal fremhæves HABER's Benyttelse af Betegnelsen: Reaktionsenergi for Ændringen i fri Energi. Dette Ord vil i Kraft af sin hidtidige Betydning nødvendigvis ofte blive misforstaaet.

II. Opløsningsprocesser.

Skal de i forrige Afsnit udviklede Formler og de Slutninger, som er dragne heraf, eksperimentelt verificeres, vil det som Regel være nødvendigt at undersøge Processer, ved hvilke Affinitetskurvernes Krumning er forholdsvis betydelig. Saa fremt nemlig A og $\frac{dA}{dT}$ ikke begge er meget smaa, vil man ellers ikke kunne vente at realisere de karakteristiske Punkter, som optræder paa Kurverne. Tillige vil man vistnok altid være nødsaget til at foretage Bestemmelserne gennem store Temperaturintervaller. Eksperimentelle Undersøgelser, der tilfredsstiller disse Fordringer, findes vistnok ikke. De talrige Undersøgelser, der særlig i den nyere Tid er udførte over elektromotorisk virksomme Kombinationer, og som udgøre det væsentligste Bidrag til de kemiske Processers Affinitetsbestemmelse, er næsten altid kun gennemførte for en enkelt eller nogle faa hinanden nærliggende Temperaturer, og vil derfor ikke kunne anvendes til det foreliggende Formaal. CZEPINSKI'S¹⁾ og WEBER'S²⁾ Polarisationsmaalinger er ganske vist gennemførte til ca. 1000°, men Affinitetskurverne forløbe her mærkelig nok lineært, idet den ved højere Temperatur optrædende stærke Krumning skyldes Virkningen af Sidereaktioner.

Betingelsen for, at Affinitetskurverne optræde med stor Krumning, er, som Ligning (2) viser os, at Processens Varmetoning varierer stærkt med Temperaturen, at med andre Ord Varmefyldedifferensen er betydelig. Dette er i særlig høj Grad Tilfældet ved Opløsning af Elektrolyter. Der indtræder ved denne Proces som Regel en meget betydelig Formindskelse i Varmefylde, som naar Opløsningerne ikke er koncentrerede, meget ofte naar en saadan Størrelse, at Opløsningens Varmefylde bliver mindre end Varmefylden af den deri indeholdte Vandmængde. De to Hovedarbejder paa dette Omraade, J. THOMSEN'S³⁾ og MARIGNAC'S⁴⁾, har paa det tydeligste fastslaaet dette Forhold, som yderligere er bleven bekræftet ved alle senere Maalinger⁵⁾. Dette har foranlediget mig til at foretage en nærmere Undersøgelse af Opløsningsprocesserne.

¹⁾ Zeitschrift für anorg. Chemie 19. 208 (1899).

²⁾ Ibidem 21. 305 (1899).

³⁾ Thermochemische Untersuchungen I, 25.

⁴⁾ Ann. de chem. et phys. [5] 8, 410 (1876).

⁵⁾ STACKELBERG: Zeitschrift für physik. Chemie 26, 544 (1898).

Ved Siden af den simple Opløsningsproces, hvorved et krystallinsk Stof gaar over til den opløste Tilstandsform, vil det nu lønne sig at undersøge Reaktionen, ved hvilke et Stof dannes i Opløsning f. Eks. ved Dobbeltdekomposition, idet Begyndelsessystemet bestaar af krystallinske Stoffer. Affiniteten af saadanne Processer vil nemlig ofte være lettere at bestemme end af de egentlige Opløsningsprocesser, og Varmefyldedifferensen vil for samme opløste Stof være tilnærmelsesvis den samme.

Opløsningsaffiniteten bestemmes i Reglen lettest ved elektromotoriske Maalinger efter Metoder, som vi senere skulle betragte. Den herved bestemte Affinitet er imidlertid Affiniteten ved „differential Opløsning“, medens man direkte kun kan bestemme Opløsningsvarmen ved den „integrale“ Proces. Da Varmetoning og Affinitet naturligvis maa bestemmes for samme Opløsningsproces, er det nødvendigt først at gøre Rede for Sammenhængen imellem de ved disse to Reaktionsformer optrædende Energistørrelser.

1. Differential og integral Opløsning.

Naar en Opløsning dannes af en endelig Mængde Opløsningsmiddel, har man den integrale Opløsningsproces. Benytter man derimod en uendelig stor Mængde af en Opløsning, vil en endelig Stofmængde opløses heri ved differential Opløsning. De Ændringer i Energi og fri Energi, som ledsager disse Processer, ville være afhængige af de dannede Opløsningers Koncentration, der defineres som Forholdet imellem det opløste Stofs og Opløsningsmidlets Molekylantal, idet man for begge vælger en bestemt Molekylstørrelse.

Den integrale Opløsningsvarme ved Koncentrationen γ , som vi vil betegne med l_γ , betegner saaledes den Varmemængde som udvikles, naar eet Grammolekyle Stof opløses i saa meget Opløsningsmiddel, at Slutningskoncentrationen bliver γ . Ved Opløsning af eet Grammolekyle i uendelig meget Opløsningsmiddel af Koncentrationen γ vil der udvikles den differentiale Opløsningsvarme¹⁾, som vi betegner med λ_γ . Disse Opløsningsprocesser lader sig opfatte som Specialtilfælde af den almindeligere, hvorved Koncentrationen γ_1 af en Opløsning ændres til γ_2 ved Opløsning af et Grammolekyle Stof. Sættes $\gamma_1 = 0$, $\gamma_2 = \gamma$, har vi den integrale Proces, og for $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$ den differentiale.

Opløses Stofmængden γ i eet Grammolekyle Opløsningsmiddel, faas en Opløsning af Koncentrationen γ , og der udvikles Varmemængden $\gamma \cdot l_\gamma$. Opløses endvidere Stofmængden $d\gamma$ i den saaledes dannede Opløsning, faar man Varmeutviklingen $\lambda_\gamma \cdot d\gamma$. Og adskilles endelig Opløsningen, idet der dannes $\gamma + d\gamma$ Opløsningsstof og eet Mol. rent Opløsningsmiddel, og hvorved Varmemængden $l_{\gamma+d\gamma}$ ($\gamma + d\gamma$) absorberes, har vi afsluttet en Kredsproces, ved hvilken Summen af alle udviklede Varmemængder er Nul. Altsaa har man:

$$\gamma \cdot l_\gamma + \lambda_\gamma \cdot d\gamma - (\gamma + d\gamma) l_{\gamma+d\gamma} = 0,$$

¹⁾ ROOZEBOOM benytter de samme Udtryk men betegner hermed Varmetoningerne ved Mætningskoncentrationen. Disse vil i det følgende blive betegnede l_s og λ_s .

eller:

$$\lambda_{\gamma} \cdot d\gamma = \gamma \cdot (l_{\gamma+d\gamma} - l_{\gamma}) + l_{\gamma} \cdot d\gamma,$$

hvoraf:

$$\lambda_{\gamma} = l_{\gamma} + \gamma \cdot \frac{dl_{\gamma}}{d\gamma}.$$

Temperaturen er her naturligvis forudsat konstant. Idet denne ogsaa tænkes uafhængigt varierende, bliver Udtrykket nøjagtigere formuleret:

$$\lambda_{\gamma} = l_{\gamma} + \gamma \cdot \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_T. \quad (15)$$

Man kan altsaa ikke beregne den differentiale Opløsningsvarme af den integrale alene, men maa tillige kende l_{γ} 's Koncentrationskoefficient i det paagældende Koncentrationspunkt. Man ser, at den differentiale Opløsningsvarme er større end den integrale, naar denne vokser med Koncentrationen, og omvendt, og at de to Størrelser derfor kun falde sammen, naar l_{γ} — og følgelig ogsaa λ_{γ} — er uafhængig af Koncentrationen.

Den differentiale Opløsningsvarme kan ogsaa udtrykkes ved den eksperimentel bestemmelige integrale Fortyndingsvarme f_{γ} , hvorved forstaaes den Varmemængde, som udvikles, naar saa meget Opløsning, som indeholder eet Grammolekyle opløst Stof, blandes med uendelig meget Opløsningsmiddel, idet Begyndelseskoncentrationen er $= \gamma$. Vi benytter da tillige den differentiale Fortyndingsvarme φ_{γ} eller den Varmemængde, som udvikles, naar eet Molekyle Opløsningsmiddel blandes med uendelig meget af Opløsningen af Koncentrationen γ . Gaar vi ud fra en Opløsning af Koncentrationen γ og indeholdende Stofmængden γ , og tilføjes uendelig meget Opløsningsmiddel, udvikles Varmemængden $\gamma \cdot f_{\gamma}$. Denne Fortyndingsproces kan ogsaa ledes paa den Maade, at den oprindelige Opløsning fortyndes differentielt ved Tilsætning af $\frac{d\gamma}{\gamma}$ Opløsningsmiddel, hvorved der udvikles $\varphi_{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{\gamma}$, og derefter integralt til Koncentrationen 0. Da Begyndelseskoncentrationen ved den sidste integrale Fortynding er $= \gamma - d\gamma$, faas herved Varmeudviklingen $f_{\gamma-d\gamma} \cdot \gamma$. Altsaa er:

$$\gamma f_{\gamma} = \gamma \cdot f_{\gamma-d\gamma} + \varphi_{\gamma} \cdot \frac{d\gamma}{\gamma},$$

eller:

$$\varphi_{\gamma} = \gamma^2 \left(\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_T. \quad (16)$$

Tænker vi os en Opløsning af Koncentrationen γ fremstillet af γ Mol. Opløsningsstof og 1 Mol. Opløsningsmiddel, bliver den tilhørende Varmeudvikling: $\gamma \cdot \varphi_{\gamma}$. Samme Opløsning kan nu fremstilles ved afvekslende differential Opløsning og Fortynding, og vi faar derfor:

$$\gamma \cdot l_{\gamma} = \varphi_{\gamma} + \gamma \lambda_{\gamma}$$

$$\lambda_{\gamma} = l_{\gamma} - \frac{\varphi_{\gamma}}{\gamma},$$

og heraf i Forening med (16):

$$\lambda_{\gamma} = l_{\gamma} - \gamma \left(\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_{T}. \quad (17)$$

Dette Udtryk kan ogsaa faas af Formel (15), idet vi benytte Ligningen:

$$\lambda_0 = f_{\gamma} + l_{\gamma},$$

som udtrykker, at den Varmetoning, som finder Sted ved Dannelsen af en uendelig fortyndet Opløsning, er uafhængig af den Maade, hvorpaa Opløsningsprocessen ledes. Denne Ligning giver jo nemlig ved Differentiation:

$$\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} + \frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} = 0.$$

En Varmetoning, som ofte spiller en stor Rolle ved Affinitetsmaalinger efter den elektromotoriske Methode, er den differentiale Koncentrationsændringsvarme, eller den Varmemængde, som udvikles, naar et Molekyle opløst Stof bevæger sig fra en Opløsning af uforanderlig Koncentration γ_1 til en Opløsning af ligeledes uforanderlig Koncentration γ_2 . Denne Varmeudvikling udtrykkes let ved de ovenstaaende Udtryk, da den kan opfattes som Differensen imellem to differentiale Opløsningsvarmer. Man faar da:

$$\lambda_{\gamma_2} - \lambda_{\gamma_1} = l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} + \gamma_2 \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_2 - \gamma_1 \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_1, \quad (18)$$

et Udtryk, som ved Hjælp af de omstaaende Formler ogsaa kan omskrives til:

$$\lambda_{\gamma_2} - \lambda_{\gamma_1} = f_{\gamma_1} - f_{\gamma_2} + \gamma_1 \left(\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_1 - \gamma_2 \left(\frac{\partial f_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_2. \quad (19)$$

Ved disse Ligninger er Koncentrationsændringsvarmen udtrykt ved lutter direkte maaelige Størrelser.

Gaar vi nu over til at betragte Temperaturen's Indflydelse, finder vi de simpleste Förhold ved den integrale Proces. Er Varmefylden af eet Molekyle rent Stof c og af Stoffet i Opløsning¹⁾ c_{γ} , bliver jo simpelthen:

$$\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial T} = c - c_{\gamma}. \quad (20)$$

Ved den differentiale Proces har vi som Varmefylden af første System, idet Stofmængden $d\gamma$ opløses i en Opløsning af Koncentrationen γ og indeholdende 1 Mol. Opløsningsmiddel:

$$c_1 = c \cdot d\gamma + \gamma \cdot c_{\gamma} + c',$$

og af andet System:

$$c_2 = c_{\gamma + d\gamma} \cdot (\gamma + d\gamma) + c',$$

¹⁾ Varmefylden af Stoffet i Opløsning defineres som Varmefylden af saa meget Opløsning, som indeholder eet Grammolekyle Stof, minus Varmefylden af den indeholdte Mængde Opløsningsmiddel i ren Tilstand.

hvor c' er Varmefylden af 1 Mol. Opløsningsmiddel. Altsaa er:

$$c_1 - c_2 = c \cdot d\gamma + \gamma \cdot c_\gamma - \gamma \cdot c_\gamma + d\gamma - c_\gamma d\gamma$$

$$c_1 - c_2 = c d\gamma - \gamma \cdot d c_\gamma - c_\gamma d\gamma.$$

Altsaa er:

$$\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T} = \frac{c_1 - c_2}{d\gamma} = c - c_\gamma - \gamma \cdot \frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma}. \quad (21)$$

Indfører vi heri:

$$c - c_\gamma = \frac{\partial l_\gamma}{\partial T}$$

og

$$-\frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma} = \frac{\partial(c - c_\gamma)}{\partial T},$$

omformes (21) til:

$$\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T} = \frac{\partial l_\gamma}{\partial T} + \gamma \cdot \frac{\partial^2 l_\gamma}{\partial \gamma \partial T}. \quad (22)$$

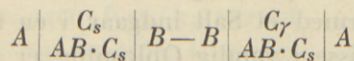
en Ligning, som ogsaa kan udledes ved Differentiation af Ligning (16) med Hensyn til T .

Man ser let, at analoge Formler lader sig opstille for den differentiale Opløsningsaffinitet. Men da denne i Reglen bestemmes direkte og lettere end den integrale, bliver disse Formler af mindre Vigtighed.

Den differentiale Opløsningsaffinitet bestemmes, som tidligere nævnt, lettest ved elektromotoriske Maalinger. Er det paagældende Salt AB , og lader begge dets Bestanddele sig anvende som Elektroder (reversible med Hensyn til henholdsvis Katjonen og Anjonen), vil Kombinationen:



hvor Indeks angiver Saltets Koncentration, og s er Mætningskoncentrationen, kunne benyttes til Bestemmelse af Opløsningsaffiniteten. Er den elektromotoriske Kraft π , vil nemlig den differentiale Opløsningsaffinitet for Gramækvivalentet udtrykkes ved: $\pi \cdot 96540 \cdot 0,2394$ kal. Det er imidlertid ogsaa muligt at bestemme Opløsningsaffiniteten ved saadanne Stoffer, hvis Bestanddele ikke lade sig anvende som Elektroder. Er AB nemlig tungtopløselig og findes en ligeledes tungtopløselig Forbindelse $AB \cdot C$, vil den elektromotoriske Kraft af Kombinationen:



paa samme Maade som ovenfor bestemme den differentiale Opløsningsaffinitet for Stoffet C , uanset dets Beskaffenhed. Herved er den elektromotoriske Affinitetsbestemmelses Omraade betydelig udvidet.

De ret talrige Metoder, hvorved iøvrigt saavel differential som integral Opløsningsaffinitet lader sig bestemme, ere alle mere indviklede og skal her ikke omtales nærmere. Jeg skal kun henvise til, at man, saafremt Gaslovene kunne anvendes for de opløste Stoffer, let kan beregne Opløsningsaffiniteten af Opløseligheden. Men denne Methode vil kun i de færreste Tilfælde kunne anvendes.

Den ovenfor afledede Formel for den differentiale Opløsningsvarmes Ændring med Temperaturen viser, at en stor Varmefyldedifferens $c - c_\gamma$ ikke umiddelbart vil forårsage en stor Krumning af Affinitetskurven, da denne Ændring ogsaa bestemmes af Leddet: $\gamma \cdot \left(\frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma} \right)$. Denne Størrelse bliver = 0 ved uendelig fortyndet Opløsning, og vil ved endelig Koncentration vistnok altid være positiv og vokse med Koncentrationen. Udtrykkene for $\frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T}$ og $\frac{\partial l_\gamma}{\partial T}$ viser, at ved fortyndede Opløsninger af Salte, hvor $c - c_\gamma$ er stor positiv, den differentiale Opløsningsvarme vil ændres langsommere med Temperaturen end den integrale, men at denne Differens aftager med voksende Fortynding. Ved koncentrerede Opløsninger derimod kan Størrelsen $\gamma \cdot \left(\frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma} \right)$ spille en langt større Rolle, og da her ikke nødvendigvis $c > c_\gamma$, kan dette medføre, at her den differentiale Opløsningsvarmes Temperaturkoefficient bliver større (numerisk) end den integrales. Men da $c - c_\gamma$ overhovedet er langt større ved fortyndede end ved koncentrerede Opløsninger, vil som Regel Affinitetskurven ved de fortyndede Opløsninger fremvise den stærkeste Krumning.

Inden jeg gaar over til Beskrivelsen af de Metoder, som er benyttede til mine egne Maalinger af Opløsningsvarme og Opløsningsaffinitet, skal nævnes et Forhold, som forekommer mig at give Studiet af Opløsningsprocesserne særlig Vigtighed. Den Omstændighed, at fortyndede Saltopløsninger kunne blandes uden Varmetoning, hvad der er Tilfældet, naar Dissociationen af Saltene — saavel før som efter Blandingen — er fuldstændig, muliggør jo nemlig at bestemme Varmetoning ved Reaktion imellem de faste Salte ved Hjælp af Bestemmelser af Opløsningsvarmen, idet den samlede Reaktionsvarme bliver Differensen imellem de i Begyndelses- og Slutningssystemet indgaaende Saltes Opløsningsvarme. Er Processen: $A + B \rightarrow C + D$, bliver Varmedviklingen altsaa:

$$U = l_A + l_B - l_C - l_D,$$

naar l betegner Opløsningsvarmen i uendelig fortyndet eller — med tilnærmet Gyldighed — i stærkt fortyndet Opløsning. Herved faar Opløsningsvarmen Betydning som den Varmetoning, hvormed et Salt indgaar i en kemisk Proces, der foregaar imellem faste Salte, naar disse i vandig Opløsning er stærkt dissocierede. Eksakt kan Reaktionsvarmen naturligvis altid udtrykkes ved:

$$U = l_{A+B} - l_{C+D},$$

hvor l kan betegne Opløsningsvarmen ved en vilkaarlig Koncentration.

2. Kalorimetrisk Methode.

For at kunne bestemme Varmetoningens kurven er det nødvendigt at have en Maalemetode, som lader sig anvende ved en Række forskellige Temperaturer.

Man maa tillige kræve, at ogsaa smaa Varmetoningeringer maa kunne bestemmes med Nøjagtighed. Som særlig egnet til at opfylde disse Fordringer valgtes en kalorimetrisk Kompensationsmethode, ved hvilken en negativ Varmetoning, som skal maales, kompenseres med en bekendt positiv Varmemængde, som bekvemt tilføres ad elektrisk Vej. Dette Princip er tidligere med Held bleven benyttet af H. v. STEINWEHR ¹⁾ til Bestemmelse af Fortyndingsvarmen ved svage Opløsninger af Elektrollyter. Saa vidt det kan ses af den citerede Afhandling, synes Methoden at have givet gode Resultater.

Der er nu heller næppe Tvivl om, at man med Kompensationsprincippet som Grundlag kan udarbejde en kalorimetrisk Maalemethode af overordentlig Finhed. Ganske lignende Fordele som de, der paa de elektromotoriske Maalinger Omraade vandtes ved Indførelsen af den POGGENDORFF'ske Kompensationsmethode, som jo nu anvendes ved alle nøjagtige Bestemmelser af elektromotorisk Kraft, frembyder sig ved dette Princip's Anvendelse i Kalorimetrien. Man undgaar her for det første Termometerfejlen. Da Bestemmelserne udføres ved konstant Temperatur, kan endvidere Varmedudvekslingen med Omgivelserne reduceres til et Minimum. Og af samme Grund bortfalder af Beregningen den reagerende Blandings saavel som Kalorimeterets Varmekapacitet og dennes i Reglen ukendte Forandring med Temperaturen. Endelig opnaar vi, naar der kompenseres med elektrisk Energi, at bestemme Varmetoningeringen udfra Maalinger af Spænding og Ledningsmodstand, hvad der paa Grund af disse Maalinger's Finhed er et væsentligt Fortrin.

Det Apparat, som jeg benyttede, var særlig konstrueret til Bestemmelse af Opløsningsvarme. Kalorimeteret, hvori Opløsningen foregik, var et DEWAR's Vakuumskar, som var opstillet i en stor Termostat, en galvaniseret Jernbeholder fyldt med Vand (ca. 35 L.). Termostaten var forsynet med en overordentlig fintmærkende Termoregulator, som ved 20°—25° neppe tillod Temperaturændringer over 0°,002. Vakuumskarret, som rummede lidt over 500 ccm., var lukket med en tætsluttende Kautschukprop med fire Gennemboringer til Rører, elektrisk Ledning, Termometer og et Glasrør, hvorigennem Stoffet, som skulde opløses, bragtes ned i Kalorimeteret. Rørerens Træaxe var ført gennem et Glasrør ned i Kalorimeteret og bar forneden en skruebladet Vinge. Kommuni-

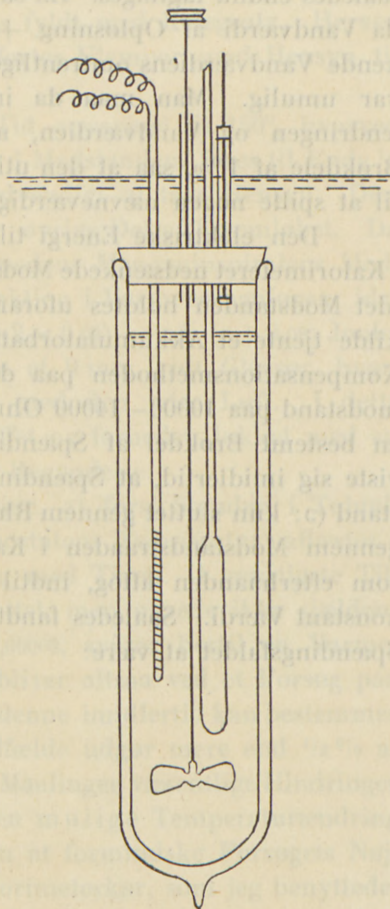


Fig. 6.

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie 38, 185 (1901).

kation med Luften var hindret ved en Kviksølvafspærring. Termometeret benyttedes naturligvis ikke til Maaling af Temperaturændring men kun som Nulinstrument, idet Standen før og efter Forsøget var den samme. Beholderen havde ca. 30 ccm.s Rumfang og Termometerrøret en Diameter af ca. 0,08 mm. Med Tøluol som Termometervædske svarede 1 cm. til $0^{\circ},003$, og en Temperaturændring paa $0^{\circ},00003$ kunde saaledes endnu iagttages. En saadan Temperaturændring svarede omtrent til 0,015 kal, da Vandværdi af Opløsning + Kalorimeter var ca. 500. Det er af Betydning at kende Vandværdiens omtrentlige Størrelse, da en fuldstændig Kompensation i Reglen var umulig. Man maa da indføre et Korrektionsled, beregnet af Temperaturændringen og Vandværdien, men dette Korrektionsled udgjorde som oftest kun Brøkdele af 1%, saa at den utilstrækkelige Kendskab til Varmefylden ikke kommer til at spille nogen nævneværdig Rolle for Forsøgenes Nøjagtighed.

Den elektriske Energi tilførtes ved at slutte en elektrisk Strøm igennem den i Kalorimeteret nedsænkede Modstand, og den maalttes ved Bestemmelse af Spændingen, idet Modstanden holdtes uforandret og var bestemt en Gang for alle. Som Strømkilde tjente et Akkumulatorbatteri paa 4 Celler. Batteriets Spænding maalttes efter Kompensationsmetoden paa den Maade, at Batteriet, sluttet gennem en Rheostatmodstand paa 10000—14000 Ohm, tjente som Strømgiver i det primære Strømløb, og en bestemt Brøkdel af Spændingen kompenseredes med et WESTON-element. Det viste sig imidlertid, at Spændingen af Batteriet, naar det gik over fra strømløs Tilstand (∅: kun sluttet gennem Rheostatmodstanden) til strømgivende, idet det sluttedes gennem Modstandstraaden i Kalorimeteret, viste et i Begyndelsen meget brat Fald, som efterhaanden aftog, indtil Spændingen havde naaet en konstant eller næsten konstant Værdi. Saaledes fandtes ved ca. 4 Volts Spænding og 28,85 Ohms Modstand Spændingsfaldet at være:

Tid	Fald
0 Min.	> 0,28 %
1 —	> 0,24 -
2,5 —	> 0,18 -
4 —	> 0,08 -
8 —	> 0,04 -
13 —	> 0,01 -
19 —	> 0,00 -
30 —	

Saaledes er Spændingen efter et Fald paa 0,83% eller ca. 0,033 Volt i Løbet af 20 Min. bleven konstant. Dette Resultat anvendtes ved Forsøgene, idet Strømmen sluttedes gennem en udenfor Kalorimeteret beliggende Modstand af samme Størrelse som Maalemodstanden i Kalorimeteret, indtil Spændingen var bleven konstant. Ved simpel Kontaktvexling kunde da Strømmen føres gennem Maalemodstanden og Varmen her tilføres ved konstant Spænding.

Som Maalemodstand anvendtes en ca. 1,5 Meter lang Manganintraad, der var viklet spiralførmig om et Glasrør. Enderne af Manganintraaden var loddet til korte

Platintraade, som var indsmeltede i Glasrøret. Ved Hjælp af Kvægsølvkontakter kunde da Strømmen tilføres gennem de indeni Glasrøret anbragte, temmelig tykke Tilledningstraade af Kobber. Manganinspiralen var til Isolation fra den omgivende Vædske overtrukket med et tyndt Lag af Shellak. Det viste sig imidlertid, at denne Isolation i Længden ikke var holdbar overfor de Saltopløsninger, hvormed den var i Berøring. Den beskyttedes derfor ved at omgives med en Kvægsølvkappe, idet Spiralen anbragtes i et smalt, kort Reagensglas fyldt med Kvægsølv. Herved opnaaedes en fortrinlig Isolation, uden at der indførtes Ulemper med Hensyn til Varmefraførselen fra den opvarmede Spiral.

Manganintraaden var før Brugen i længere Tid opvarmet til 150° , hvorved visse Forandringer, som medfører en ringe Ændring i Modstanden, føres til Ende¹⁾. Til Modstandens Temperaturkoefficient var det unødvendigt at tage Hensyn. Derimod kunde der ikke ses bort fra Modstanden i den øvrige Del af Strømløbet. Da denne Modstand dog kun beløb sig til 0,04 Ohm, medens Manganinspiralens Modstand r var 20—30 Ohm, indføres herfor let en Korrektion i Varmeberegningen, idet denne, naar Spændingen er π , udtrykkes ved $\pi^2: (r + 2 \times 0,04) = \pi^2: (r + 0,08)$ Joule.

Til Indførelse af Stoffet i Kalorimeteret tjente et 9 mm. vidt Glasrør, hvorigennem Kalorimeteret kunde sættes i Forbindelse med den ydre Luft. I dette Glasrør anbragtes et lidt smallere, indeholdende Stoffet og forneden lukket med en Prop, som kunde trykkes ud, naar Forsøget tog sin Begyndelse.

Fremgangsmaaden ved et Forsøg var da denne, at først Standen i Toluoltermometeret (efter omtrentlig Indstilling paa Termostatens Temperatur) aflæstes i længere Tid, indtil den viste en konstant Forandring med Tiden. I gunstigste Tilfælde beløb denne Forandring sig til $0^{\circ},000002$ i Minuttet, men naaede ikke sjældent den tidobbelte Værdi. Regner vi med Værdien $0^{\circ},000002$, svarer hertil en Varmemængde paa omtrent 0,01 kal. i Minuttet, og der bliver altsaa ved et Forsøg paa 30 Minutters Varighed en Korrektion paa 0,3 kal. Da denne imidlertid kan bestemmes med nogenlunde Nøjagtighed og i de sjældneste Tilfælde udgør mere end $\frac{1}{2}\%$ af den samlede Varmetoning, lægger den ikke nøjagtige Maalinger væsentlige Hindringer i Vejen. Jeg har arbejdet en Del paa at bringe den mulige Temperaturændring i Kalorimeteret ned til en Størrelse, som man uden at formindske Forsøgets Nøjagtighed kunde se bort fra, men ved den Form af Kalorimeterkar, som jeg benyttede, er det vist neppe muligt. Men jeg antager det for sikkert, at med en noget ændret Forsøgsordning og noget bedre Apparater det forønskede Resultat vil kunne opnaas. — Var den omtalte konstante Temperaturændring indtraadt, indleddedes Opløsningsprocessen, idet samtidig Strømmen sluttedes gennem Manganinspiralen. Rørhastigheden reguleredes saaledes, at Varmetilførselen og Varmeabsorptionen under hele Forsøget kompenserede hinanden, saaledes at kun smaa Temperaturforskydninger (indtil $0^{\circ},02$) for nogle Minutter kunde fremkomme. For at dette kunde udføres maatte for hvert Stof udfindes en Krystalstørrelse, som kunde give en passende Opløsningshastighed. — Det var, som tidligere nævnt, nødvendigt at indføre en

¹⁾ OSTWALD-LUTHER: Hand- und Hilfsbuch 355 (1902).

Korrektion for Temperaturforskelligheden ved Forsøgets Begyndelse og Slutning, da en fuldstændig Kompensation ikke var mulig. Med 430 gr. Vand i Kalorimeteret, den Vandmængde, jeg sædvanlig arbejdede med, svarer 1 mm. paa Termometer-skalaen til 0,13 kal., og da Korrektionen kun er ringe, faar Forandringer i Varmefylde ved Opløsning af Salt ikke nogen Indflydelse.

De første Bestemmelser foretoges med Bromkalium. Præparatet var fremstillet af Handelsvaren ved Omkrystallisation og Smeltning. Der anvendtes 430 gr. Vand, hvori opløstes portionsvis ca. 4,3 gr. Bromkalium. Resultaterne findes i Tabel 1.

Tabel 1.

KBr	$-I_1$	$-I_2$	Δ
4,114	42,82	(42,82)	—
4,302	42,54	42,54	0,00
4,377	42,15	42,27	— 0,12
4,353	42,05	41,99	+ 0,06
4,303	41,67	41,72	— 0,05
4,303	41,50	41,44	+ 0,06
4,255	40,98	41,17	— 0,19
4,327	40,89	(40,89)	—

Her betyder I_1 den fundne Opløsningsvarme for eet Gram Bromkalium, I_2 den af første og sidste Værdi som lineær Funktion beregnede Opløsningsvarme. Middeltallet for Afvigelserne ($-\Delta = I_1 - I_2$) er 0,08 eller 2^o/₁₀₀. Man ser en tydelig Formindskelse i Opløsningsvarme med stigende Koncentration, nemlig ca. ¹/₄ kal for hver pCt.

Ved Forsøg med Klornatrium fandtes:

Tabel 2.

NaCl	$-I_1$	$-I_2$	Δ
4,300	18,96	18,99	— 0,03
4,300	18,06	18,02	+ 0,04
4,300	17,14	17,06	+ 0,08
4,300	16,12	16,08	+ 0,04
4,300	15,07	15,11	— 0,04

Her er Middeltallet for Afvigelserne 3^o/₁₀₀. Naar man bemærker, at det ved disse Forsøg drejer sig om Varmetoning, der efter den almindelige kalorimetriske Methode kun vil give en Temperaturændring paa 0^o,₁₂—0^o,₃₅, maa den opnaaede Nøjagtighed betegnes som tilfredsstillende og Methoden som brugbar. At der endnu langtfra er naaet den laveste Grænse for Forsøgsfejlen, men at Methoden har mange Muligheder for yderligere Forbedring, er jeg overtydet om, og det er min Hensigt — saasart Lejlighed dertil frembyder sig — at foretage en Omordning af Fremgangsmaaden med det Formaal at eliminere de Fejlkilder, som jeg ved Arbejdet med Methoden har haft Lejlighed til at gøre mig bekendt med.

3. Elektrometrisk Methode.

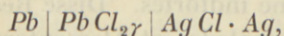
Til Bestemmelsen af den elektromotoriske Kraft af de for Affinitetsmaalingerne konstruerede Elementer benyttedes den POGGENDORFF'ske Kompensationsmethode. Som Arbejdselement benyttedes en Akkumulator, som sluttedes gennem to Rheostater, hvori en samlet Modstand af 10000—20000 Ohm var indskudt. I den sekundære Strømkreds, som sluttedes ved Hjælp af OSTWALDS Nøgle, fandtes den ene Rheostat, et Kapillarelektrometer samt enten et Weston-element eller Forsøgs-elementet. Disse Elementer kunde ved en let Kontaktvexling indskydes enkeltvis eller i Række. Der kompenseredes ved Forandring af Modstanden i den Rheostat, som var fælles for begge Strømløb, medens Modstanden i den anden Rheostat holdtes konstant, sædvanlig paa 10000 Ohm.

Weston-elementet var sammenlignet med et andet af samme Type og med et Clark-element fra „Physikalisch-technische Reichsanstalt“, Berlin. Den Værdi for elektromotorisk Kraft som benyttedes var $\pi = 1,0185$.

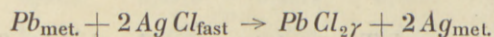
Kapillarelektrometeret var af den oprindelige LIPPMANN'ske Form med en Følsomhed af 0,1 Millivolt. Den øverste Ende af Glasrøret paa Elektrometeret var forbunden med en Gummislange, der endte i en Tragt. Heri fyldtes Kvægsølv, og man kunde da ved at hæve eller sænke Tragten bringe Menisken i Kapillaren i en passende Stilling.

4. Bestemmelser med Klorbly.

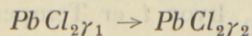
Ved Kombinationen:



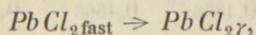
hvor Index γ betegner, at Saltet er tilstede i vandig Opløsning ved Koncentrationen γ , er den elektromotoriske Kraft et direkte Udtryk for Affiniteten af følgende Proces:



Bestemmer man den elektromotoriske Kraft af to saadanne Elementer med forskellig Koncentration γ_1 og γ_2 , har man herigennem bestemt Koncentrationsændringsaffiniteten, nemlig som Differens imellem de to maalte Kræfter. Indskydes de to Elementer imod hinanden, bliver nemlig den strømgivende Proces:



eller omvendt. Er der i det ene Element en mættet Opløsning, medens Sammensætningen af Opløsningen i det andet Element ikke forandrer sig med Temperaturen, bliver den strømgivende Proces:



og Differensen imellem de elektromotoriske Kræfter angiver her altsaa den differentiale Opløsningsaffinitet for Blyklorid ved Koncentrationen γ .

Maalingerne gennemførtes dels med mættede Opløsninger af Klorbly, dels med Opløsninger af Koncentrationen 7,368 gr. og 2,736 gr. i 1000 ccm. Vand.

De Elementer, som benyttedes, var opbyggede paa følgende Maade: I Bunden af smaa Reagensglas, ca. 8 cm. høje og 8 mm. i Diameter, indsmeltedes Platintraade, og derefter indbragtes den som Blyelektrode tjenende elektrolytisk fremstillede Blyamalgam af Koncentrationen 0,72 0/0. Ved Elementerne med mættet Opløsning paafyldtes derpaa først lidt rent Blyklorid og derefter en Blanding af 1 Del Blyklorid og 4 Dele Sand, udrørt med en koncentreret Blykloridopløsning. Ved Elementerne med fortyndet Opløsning anvendtes Sand, gennemtrængt med Opløsningen. Tilsidst indsattes Klorsøvelektroderne, fremstillede efter JAHN¹⁾.

Sandfyldningen, som først er anvendt af COGGESHALL²⁾ ved Kalomelektroden, og som jeg tidligere³⁾ med Held har anvendt ved samme Elektrode, viste sig ogsaa her ved Blyamalgamelektroderne at have gunstige Resultater.

Klorsøvelektroderne, som anvendtes til de endelige Forsøg, havde — skønt fremstillede med Udelukkelse af virksomt Lys — et usædvanlig mørkt Udseende, hvad der dog ikke synes at have haft nogen Indflydelse paa deres Brugbarhed. De udvaskedes før Brugen i længere Tid med den Opløsning, hvori de senere skulde benyttes.

Overfladen af Amalgamen blev — som foreløbige Forsøg uden Sandfyldning havde vist — ved længere Tids Berøring med Elektrolyten bedækkede af et hvidt Bundfald, som var meget tungtopløseligt i Vand, indeholdt Bly, men ikke Klor eller Kvægsølv, og som følgelig maa have været et Blyhydroxyd. Tilstedeværelsen heraf har, som man kan vente, ingen Indflydelse paa Blyelektrodens Spænding.

De færdige Elementer nedsattes i større Reagensglas, gennem hvis Prop Tilledningstraadene for Elektroderne indførtes. Disse Reagensglas fastgjordes i et Stativ og nedsænkedes i Termostaten, saaledes at Elementerne befandt sig flere Centimeter under Vædskeoverfladen, hvad der jo er af Betydning for Temperaturkonstansen. For at hindre Luftstrømninger var endvidere den øverste Del af Reagensglasset udfyldt med Vat.

Temperatursvingningen i Termostaten overskred ikke 0°,1.

Ved de endelige Forsøg opbyggedes 4 Elementer af hver af de 3 Former. De enkelte Elementer udviste ved Maalingerne fortrinlig Overensstemmelse; kun eet af de med fast Klorbly fremstillede viste ved højere Temperatur stærk Afvigelse, og disse Værdier er derfor ikke medtagne i Beregningen af Middeltallet. Resultaterne findes i den efterfølgende Tabel, hvor t er Temperaturen, π_1, π_2, \dots de enkelte elektromotoriske Kræfter i Volt og π disses Middeltal.

Tabel 3. Elementer med fast Klorbly.

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
0	0,4864	0,4863	0,4866	0,4863	0,4864	0,4866	+ 0,0002
16,7	0,4800	0,4800	0,4802	0,4802	0,4801	0,4800	— 0,0001
30,5	0,4746	0,4747	0,4747	—	0,4747	0,4745	— 0,0002

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 33, 545 (1900).

²⁾ Ibidem 17, 62 (1895).

³⁾ Ibidem 50, 481 (1904).

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
40,5	0,4707	0,4708	0,4707	—	0,4707	0,4709	+ 0,0002
49,3	0,4672	0,4672	0,4673	—	0,4672	0,4670	— 0,0002
58,3	0,4636	0,4637	0,4637	—	0,4637	0,4634	— 0,0003
67,0	0,4601	0,4601	0,4600	—	0,4601	0,4599	— 0,0002
76,0	0,4561	0,4560	0,4560	—	0,4560	0,4563	+ 0,0003
84,0	0,4529	0,4530	0,4529	—	0,4529	0,4532	+ 0,0003
92,2	0,4497	0,4496	0,4498	—	0,4497	0,4499	+ 0,0002

Værdierne kan fremstilles ved en lineær Interpolationsformel, nemlig:

$$\pi = 0,4866 - 0,0003981 \cdot t,$$

efter hvilken Formel Værdierne under π' er beregnede. Denne Formel slutter sig særdeles nøje til Forsøgene, idet Middelfvigelsen er 0,2 Millivolt. Den elektromotoriske Kraft af Elementerne med fast Klorbly fremstilles altsaa grafisk i Afhængighed af Temperaturen som en ret Linie.

Tabel 4. Elementer med Blykloridopløsning af Kone. 0,7368 %.

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
0	0,4832	0,4830	0,4832	0,4832	0,4831	0,4831	0,0000
16,7	0,4860	0,4858	0,4858	0,4858	0,4859	0,4860	+ 0,0001
30,5	0,4876	0,4876	0,4874	0,4873	0,4875	0,4877	+ 0,0002
40,5	0,4885	0,4884	0,4884	0,4883	0,4884	0,4884	0,0000
49,3	0,4889	0,4888	0,4888	0,4886	0,4888	0,4888	0,0000
58,3	0,4890	0,4888	0,4888	0,4887	0,4888	0,4889	+ 0,0001
67,0	0,4892	0,4882	0,4885	0,4888	0,4886	0,4888	+ 0,0002
76,3	0,4886	0,4881	0,4880	0,4882	0,4882	0,4882	0,0000
84,0	0,4881	0,4878	0,4878	0,4873	0,4878	0,4877	— 0,0001
92,2	0,4877	0,4868	0,4865	0,4864	0,4868	0,4867	— 0,0001

Her kan den elektromotoriske Kraft udtrykkes ved en parabolisk Interpolationsformel, nemlig

$$\pi = 0,4831 + 0,0002024 t - 0,000001760 t^2,$$

der bestemmer den elektromotoriske Kraft med en Middelfvigelse af 0,0001 Volt fra den direkte maalte.

Endelig gav Maalingerne med den mest fortyndede Opløsning følgende Resultat:

Tabel 5. Elementer med Blykloridopløsning af Kone. 0,2736 %.

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
0	0,5094	0,5092	0,5084	0,5098	0,5092	0,5092	0,0000
16,7	0,5131	0,5126	0,5120	0,5135	0,5128	0,5131	+ 0,0003
30,5	0,5155	0,5156	0,5155	0,5149	0,5153	0,5155	+ 0,0002
40,5	0,5170	0,5170	0,5167	0,5166	0,5168	0,5169	+ 0,0001
49,3	0,5179	0,5179	0,5174	0,5175	0,5177	0,5177	0,0000

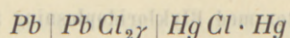
t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
58,3	0,5185	0,5184	0,5180	0,5184	0,5183	0,5183	0,0000
67,0	0,5188	0,5188	0,5185	0,5184	0,5186	0,5185	- 0,0001
76,3	0,5188	0,5188	0,5186	0,5184	0,5187	0,5186	- 0,0001
84,0	0,5185	0,5185	0,5181	0,5183	0,5184	0,5184	0,0000
92,2	0,5177	0,5176	0,5176	0,5180	0,5177	0,5178	+ 0,0001

π' er her beregnet efter den paraboliske Interpolationsformel:

$$\pi = 0,5092 + 0,0002634 t - 0,000001845 t^2$$

med en Middelfavgivelse af 0,1 Millivolt.

Den indbyrdes Overensstemmelse mellem Enkeltværdierne ved alle tre Forsøgsrækker samt Middelværdiernes nøje Overensstemmelse med de opstillede Interpolationsformler giver de fundne Tal en temmelig stor Sikkerhed. Som en yderligere Kontrol sammenlignedes Værdierne med nogle Bestemmelser af FERNAU i et Arbejde over vandige Blykloridopløsnings Konstitution¹⁾. Her findes nemlig Maalinger af Kombinationen:



ved en enkelt Temperatur, nemlig 24°, og ved tre forskellige Koncentrationer. De sammenhørende Koncentrationer og elektromotoriske Kræfter ere:

$$\begin{aligned} \gamma = \frac{1}{18} \text{Ækv.} & \quad \pi = 0,5363 \\ \gamma = \frac{1}{72} \text{Ækv.} & \quad \pi = 0,5780 \\ \gamma = \frac{1}{288} \text{Ækv.} & \quad \pi = 0,6230 \end{aligned}$$

Nu er Klorblyelektroden ved FERNAU'S Maalinger maalt overfor Kalomel-elektroden, ved mine overfor Klor sølvelektroden. Man maa derfor for at kunne sammenligne fra FERNAU'S Bestemmelser subtrahere Værdien for den elektromotoriske Kraft af Kombinationen $Ag \cdot Ag Cl - Hg Cl \cdot Hg$, som jeg ved en tidligere Lejlighed²⁾ har bestemt. Ved 24° er den elektromotoriske Kraft = 0,047 ($\pi_{150} = 0,0439$, $\pi_{32} = 0,0498$), og herved findes af FERNAU'S Værdier:

$$\begin{aligned} \gamma = 0,0555 & \quad \pi = 0,489 \\ \gamma = 0,0139 & \quad \pi = 0,531 \\ \gamma = 0,0037 & \quad \pi = 0,576 \end{aligned}$$

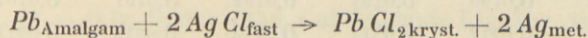
Herved interpolerer man for de af mig benyttede Koncentrationer $\gamma = 0,0530$ og $\gamma = 0,0197$ Værdierne $\pi = 0,490$ og $\pi = 0,517$, medens jeg fandt $\pi = 0,487$ og $\pi = 0,514$, i tilstrækkelig Overensstemmelse hermed. Det skal dog bemærkes, at FERNAU, som benytter Blyamalgamelektroder, ikke har nogen Angivelse af Amalgamens

¹⁾ Zeitschrift für anorgan. Chemie 17, 328 (1898).

²⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 50, 481 (1904).

Koncentration, og at en Forskellighed her jo muligvis kan foraarsage den lille Afvigelse paa 3 Millivolt.

Før vi gaa over til at undersøge selve Opløsningsaffiniteten, vil vi betragte Tallene i Tabel 3 for at afgøre, hvorvidt de udførte Maalinger er i Overensstemmelse med den HELMHOLTZ'ske Formel. Det er jo nemlig øjensynligt, at Thermodynamikens Anvendelse paa den elektromotorisk virksomme Proces:



kun vil føre til en Prøvelse af denne Formel, da Varmetoningen er uafhængig af Temperaturen i det betragtede Temperaturinterval. Man faar nemlig ved Differentiation af Interpolationsformlen $\pi = 0,4866 - 0,0003981 t$:

$$\frac{d\pi}{dT} = -0,0003981,$$

og altsaa Varmetoningen, udtrykt i Joule:

$$U = \left(\pi - T \frac{d\pi}{dT} \right) 96540,$$

$$U = [(0,4866 - 0,0003981 t) + 0,0003981 T] 96540$$

eller:

$$U = (0,4866 + 273 \cdot 0,0003981) 96540 \cdot 0,2394 \text{ kal.},$$

$$U = 13760 \text{ kal.}$$

Denne er altsaa den elektromotorisk bestemte Varmetoning, naar Omsætningen beløber sig til eet Ækvivalent efter den ovenstaaende Reaktionsligning. Nu er efter THOMSENS¹⁾ direkte Maalinger Dannelsesvarmen for eet Ækvivalent Klorbly 41385 kal. og for den tilsvarende Mængde Klorsølv 29380 kal. Heraf finder man som Differens Varmetoningen $U = 41385 - 29380 = 12005$ kal. Denne Varmetoning kan dog ikke direkte sammenlignes med den ovenfor fundne, da den elektromotorisk bestemte Varmetoning er beregnet for Bly som Amalgam af Koncentration 0,72 %. De to Varmetoning er maa følgerig differere med den Varmemængde, som udvikles ved (differential) Opløsning af Bly i Blyamalgam.

En elektromotorisk Bestemmelse af denne Varmetoning blev derfor foretaget, idet der opbyggedes og maales Bly-Blyamalgam-elementer med Klorblyopløsningen af Koncentrationen 0,7368 % som Elektrolyt. Blyelektroderne var fremstillede ved elektrolytisk Udfældning af Bly paa Platintraade (Platinelektroder af den sædvanlige Form) af Blynitratopløsning og længere Tids Udvaskning med Klorblyopløsningen. Blyet udfældedes udpræget krystallinsk. Anordningen var i øvrigt ganske som ved Blyamalgam-Klorsølvelementerne, idet kun Klorsølvelektroden var ombyttet med en Blyelektrode. Resultaterne af Maalingerne er sammenstillede i Tabel 6, hvor Betegnelserne har den sædvanlige Betydning.

¹⁾ Termochemische Untersuchungen. III. 337 og 381.

Tabel 6.

t	π_1	π_2	π_3	π_4	π	π'	Δ
9,0	0,0069	0,0070	0,0068	0,0069	0,0069	0,0071	+ 0,0002
19,0	0,0094	0,0095	0,0096	0,0096	0,0095	0,0094	- 0,0001
29,0	0,0114	0,0117	0,0122	0,0120	0,0118	0,0118	0,0000
49,0	0,0165	0,0165	0,0171	0,0168	0,0167	0,0164	- 0,0003
59,0	0,0190	0,0190	0,0192	0,0192	0,0191	0,0187	- 0,0004
69,0	0,0211	0,0212	0,0214	0,0213	0,0213	0,0211	- 0,0003
79,0	0,0232	0,0234	0,0237	0,0235	0,0235	0,0234	- 0,0001
89,0	0,0253	0,0253	0,0256	0,0255	0,0255	0,0258	+ 0,0003

Værdierne under π' er beregnede efter den lineære Interpolationsformel:

$$\pi = 0,0051 + 0,000233t.$$

Ogsaa her kan man altsaa anse Varmetoningen for konstant. Den beregnes paa sædvanlig Maade efter HELMHOLTZ's Formel til:

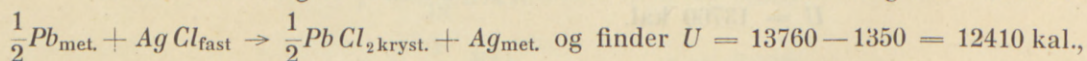
$$U = (0,0051 - 273 \cdot 0,000233) 96540 \cdot 0,2394 \text{ kal.},$$

hvoraf:

$$U = -1350 \text{ kal.}$$

Amalgameringsvarmen er altsaa negativ i Overensstemmelse med MAZOTTO's Angivelser ¹⁾.

Vi kan nu korrigere den elektromotorisk bestemte Varmetoning for Processen:



en Størrelse, som ligger THOMSEN's direkte bestemte Værdi: 12005 kal. saa nær, som man overhovedet kan vente det. I denne Henseende er altsaa Resultaterne af de elektromotoriske Maalinger i fuld Overensstemmelse med Thermodynamikens Fordringer.

Ogsaa i en anden Henseende har Bestemmelserne med Bly-Blyamalgam-elementerne Interesse, idet man jo her har et Udtryk for „Amalgameringsaffiniteten“, altsaa Opløsningsaffiniteten for Bly i den undersøgte Amalgam, og herigennem kan beregne Blyets Opløselighed i Kvægsølv. Vi ser af Interpolationsformlen, at $\pi = 0$ ved ca. -22° . Ved denne Temperatur er Opløsningsaffiniteten = 0 og altsaa Opløseligheden af Blyet = Koncentrationen af Amalgamen = 0,72 $\%$. I Overensstemmelse med den ret betydelige negative Opløsningsvarme stiger nu Opløseligheden rask med Temperaturen. Da ifølge G. MEYER's Undersøgelse det osmotiske Tryk af de i Kvægsølv opløste Metaller er proportionalt med Koncentrationen ²⁾, kan man benytte Gaslovene for disse Opløsninger. Altsaa bliver ved den absolute Temperatur T Opløsningsaffiniteten ved en Opløsning af Koncentrationen γ :

¹⁾ DAMMER: Handbuch d. anorg. Chemie II. 2, 940. I denne Sammenhæng kan det interessere, at RICHARDS og LEWIS (Zeitschrift für phys. Chemie 28, 1. 1899) fandt Amalgameringsvarmen for Zink og Cadmium til henholdsvis -2255 og $+505$ kal. samt uafhængig af Temperaturen.

²⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 7, 477 (1891). Det samme fandt RICHARDS og LEWIS l. c.

$$A_{\text{mol.}} = 4,58 \cdot T \cdot \log \frac{s}{\gamma} \text{ kal.},$$

hvor s er Koncentrationen af den mættede Opløsning. Da endvidere ligeledes ifølge G. MEYER Molekylet af de i Kvægsølv opløste Metaller er = Atomvægten, bliver her for Blyets Vedkommende $A_{\text{mol.}} = 2A_{\text{ækv.}}$. Beregner vi nu $A_{\text{ækv.}}$ af den fundne elektromotoriske Kraft, faar vi ved Indsætning heraf en Relation til Beregning af s . Idet γ , udtrykt i $\%$, er = 0,72, finder man s af følgende Ligning, ligeledes udtrykt i $\%$:

$$4,58 T (\log s + 0,143) = (0,0051 + 0,000233 t) 2 \cdot 96540 \cdot 0,2394$$

eller:

$$\log s = \frac{57,0 + 10,11 t}{1250 + 4,58 t}$$

Af denne Ligning kan man beregne s , altsaa Opløseligheden af Bly i Kvægsølv ved alle Temperaturer imellem 0° og 100° . Man finder saaledes ved 89° : $s = 3,79 \%$ og ved 15° : $s = 1,44 \%$, medens GOUY¹⁾ angiver Opløseligheden ved Stuetemperatur at være $1,3 \%$ i god Overensstemmelse hermed.

Vi gaa dernæst over til Undersøgelse af Opløsningsaffiniteten, som bestemmes af Differensen mellem de elektromotoriske Kræfter af Elementerne med og uden fast Klorbly. Af Tabel 3 og 4 finder vi følgende Tal:

Tabel 7.

t	π	π'	Δ
0	-0,0033	-0,0038	-0,0005
16,7	+0,0058	+0,0057	-0,0001
30,5	0,0128	0,0130	+0,0002
40,5	0,0177	0,0177	0,0000
49,3	0,0216	0,0217	+0,0001
58,3	0,0251	0,0255	+0,0004
67,0	0,0285	0,0288	+0,0003
76,3	0,0322	0,0321	-0,0001
84,0	0,0349	0,0347	-0,0002
92,2	0,0371	0,0370	-0,0001

Værdierne under π' er beregnede efter Interpolationsformlen:

$$\pi_1 = -0,0038 + 0,000604 t - 0,00000176 t^2.$$

Den negative Værdi ved 0° fremkommer derved, at Opløsningen, hvis Koncentration jo er $0,7368 \%$, ved denne Temperatur er overmættet. Man beregner ved Hjælp af Interpolationsformlen, at $\pi = 0$ ved Temperaturen $6^\circ,4$. Ved denne Temperatur er altsaa Opløseligheden af Klorbly $0,7368 \%$.

For den svagere Opløsning bestemmes Opløsningsaffiniteten ved Tallene i Tabel 3 og Tabel 5:

¹⁾ Zeitschrift für physik. Chemie 18, 187 (1895).

Tabel 8.

t	π	π'	Δ
0	0,0228	0,0223	— 0,0005
16,7	0,0329	0,0330	+ 0,0001
30,5	0,0406	0,0409	+ 0,0003
40,5	0,0461	0,0463	+ 0,0002
49,3	0,0505	0,0507	+ 0,0002
58,3	0,0545	0,0550	+ 0,0005
67,0	0,0585	0,0587	+ 0,0002
76,3	0,0627	0,0626	— 0,0001
84,0	0,0656	0,0654	— 0,0002
92,2	0,0681	0,0679	— 0,0002

Her er π' bestemt ved Interpolationsformlen:

$$\pi_2 = 0,0223 + 0,000668t - 0,00000184t^2.$$

Indsættes heri $\pi = 0$, bliver $t = -31^\circ$. Saafremt Formlen har Gyldighed ved saa lav Temperatur, vil Opløseligheden af Klorbly altsaa her være = 0,2736 0/10.

Hvad der særlig falder i Øjnene ved disse Resultater, er den usædvanlig store Temperaturkoefficient. Man finder jo nemlig:

$$\frac{d\pi_1}{dT} = 0,000604 - 0,00000176t \times 2,$$

$$\frac{d\pi_2}{dT} = 0,000668 - 0,00000184t \times 2$$

og altsaa ved 0° :

$$\frac{d\pi_1}{dT} = 0,000604,$$

$$\frac{d\pi_2}{dT} = 0,000668,$$

hvad der svarer til en stærkt endotherm elektromotorisk virksom Proces.

Idet vi nu vil gaa nærmere ind paa disse Maalingers Resultater, vil det være praktisk at opstille de Udtryk, som angiver Opløsningsaffiniteten i kal. Vi maa da, naar vi bestemmer den ækvivalente Affinitet, multiplicere Interpolationsformlernes Koefficienter med $96540 \times 0,2394$. Herved faas:

$$A_1 = -88 + 13,97t - 0,0407t^2,$$

$$A_2 = 515 + 15,44t - 0,0426t^2$$

og heraf:

$$\frac{dA_1}{dT} = 13,97 - 0,0814t,$$

$$\frac{dA_2}{dT} = 15,44 - 0,0852t$$

og endvidere:

$$\frac{d^2 A_1}{dT^2} = -0,0814,$$

$$\frac{d^2 A_2}{dT^2} = -0,0853.$$

En Sammenligning imellem disse experimentelle Resultater og Theorien foretages nu ved Hjælp af de ovenstaaende Interpolationsudtryk tillige med Formel (11). Hertil kræves imidlertid Kendskab til $(c_2 - c_1)$, som for Blykloridopløsninger ikke er experimentelt bestemt. Jeg har derfor søgt at bestemme Klorblyets Opløsningsvarme i Afhængighed af Temperaturen men har hverken ved direkte eller indirekte Metoder naaet brugelige Resultater paa Grund af Klorblyets ringe Opløsningshastighed. Beregningen er da gennemført paa en anden Maade, idet Opløsningsvarmen og dens Temperaturkoefficient er bestemt af Interpolationsformlerne for A_1 og A_2 , $\frac{dA_1}{dT}$ og $\frac{dA_2}{dT}$. Man finder da nemlig ved Benyttelse af Ligningen:

$$U = A - T \frac{dA}{dT}$$

følgende Udtryk for Opløsningsvarmen:

$$U_1 = -3901 + 22,21t + 0,0407t^2,$$

$$U_2 = -3700 + 23,26t + 0,0423t^2.$$

Vi faar altsaa ikke et lineært Udtryk, da hertil kræves, at A er udtrykt ved en Ligning af Formen $A = aT \ln T + bT + c$, og dette Udtryk kan jo ikke dækkes af de paraboliske Interpolationsudtryk, som er benyttede. Forsøgenes Nøjagtighed er imidlertid ikke saa stor, at en Ændring i Affinitetskurvernes Krumning med Sikkerhed kan paavises. Vi kan derfor opnaa samme Nøjagtighed, naar vi udtrykker U som en lineær Funktion af Temperaturen, idet vi vælge de Udtryk, som bedst dækkes af de ovenstaaende. Vi faar da:

$$U_1 = -3888 + 26,0t,$$

$$U_2 = -3688 + 27,5t.$$

Herved udtrykkes altsaa den elektromotorisk bestemte differentiale Opløsningsvarme for Koncentrationen henholdsvis 0,7368 % og 0,2736 %.

Den experimentelt bestemte Opløsningsvarme¹⁾ er den integrale ved 18°. Ved denne Temperatur er $U_1 = -3420$ kal. og $U_2 = -3193$ kal. Antager vi nu U som en lineær Funktion af Koncentrationen, hvad der ved disse fortyndede Opløsninger neppe er meget forkert, bliver $U = \lambda$ udtrykt ved

$$-\lambda_\gamma = 3058 + 6810\gamma,$$

og heraf faar man ved Hjælp af Formel (16)

$$-l_\gamma = 3058 + 3405\gamma.$$

¹⁾ THOMSEN: Thermochemische Untersuchungen. III. 337.

Nu er THOMSENS Bestemmelse udført ved Mætningskoncentrationen. Her er $\gamma = 0,066$ ved 18° , og altsaa finder man ved denne Temperatur

$$l_s = -3282 \text{ kal.},$$

medens THOMSENS Værdi er:

$$l_s = -3400 \text{ kal.}$$

Overensstemmelsen kan ikke ventes bedre.

Hvad dernæst Temperaturindflydelsen angaar, ser man let, at følgende Relation finder Sted:

$$\frac{d\lambda_\gamma}{dT} = 28,4 - 45,0 \cdot \gamma,$$

hvoraf følger:

$$\frac{dl_\gamma}{dT} = 28,4 - 22,5 \cdot \gamma,$$

Før de benyttede Koncentrationer bliver $\frac{dl_\gamma}{dT} = 27,2$ og $28,0$, altsaa ikke meget forskellig fra $\frac{d\lambda_\gamma}{dT}$. Differensen imellem disse to Temperaturkoefficienter kan findes af Formel (21), som jo giver:

$$\frac{\partial l_\gamma}{\partial T} - \frac{\partial \lambda_\gamma}{\partial T} = \gamma \cdot \frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma}.$$

Størrelsen $\frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma}$ er i Overenssømmelse med de ovenfor fundne Tal altid positiv. For Opløsninger af Saltene Calcium-, Baryum-, Strontium- og Magniumklorid er ved Koncentrationen $\gamma = 1,64$ og $0,84$, Størrelsen $\gamma \frac{\partial c_\gamma}{\partial \gamma}$ henholdsvis ca. 6 og ca. 4, hvad man kan beregne af MARIGNAC'S Varmefyldebestemmelser, og extrapolerer man herfra til Koncentrationerne $0,0530$ og $0,0197$, finder man Tal, hvis Størrelseorden stemmer med de for Klorblyet fundne.

Da $\partial l_\gamma / \partial T = c - c_\gamma$, kan Opløsningernes Varmefylde bestemmes, idet man for c , Varmefylden af fast Klorbly, benytter REGNAULTS Værdi $9,2$ (for Ækivalentet). Man finder da:

$$c_{\gamma_1} = 9,2 - 27,2 = -18,0,$$

$$c_{\gamma_2} = 9,2 - 28,0 = -18,8,$$

hvilke Værdier gælder for et Gramækivalent og omtrent svarer til de tilsvarende for fortyndede Opløsninger af Kloriderne af Calcium, Baryum, Strontium og Magnium. De er betydelig mindre end Varmefylden af Blynitratopløsninger, hvad der stemmer med analoge Forhold hos andre Metaller.

De sammenhørende Værdier for U og A , beregnede af de paa Forsøgene grundede Interpolationsformler, findes i Tabel 9 udtrykt i kal. ved en Række Temperaturer.

Tabel 9.

t	U_1	A_1	U_2	A_2
0	- 3888	- 88	- 3688	+ 515
10	3628	+ 48	3413	665
20	3368	175	3138	807
30	3108	294	2863	940
40	2848	406	2588	1065
50	2588	509	2313	1180
60	2328	604	2038	1288
70	2068	691	1763	1387
80	1808	770	1488	1477
90	1548	840	1213	1560
100	- 1288	+ 902	- 938	+ 1633

Fig. 7 fremstiller grafisk Indholdet af denne Tabel og viser Overensstemmelsen med Affinitets- og Energiændringskurvernes almindelige Forløb. Opløsningsvarmen, som ved 0° er betydelig negativ, voxer stærkt med Temperaturen, idet den samtidig nærmer sig Affiniteten. Under Forudsætning af en Extrapolations Berettigelse finder man, at λ_1 bliver Nul ved ca. 150, λ_2 ved ca. 135. Ved lidt højere Temperatur skæres Affinitetskurverne af Kurverne for λ , og vi har da Maximum af Affinitet.

Hvis Opløsningsvarmen var uafhængig af Koncentrationen, maatte det Punkt, hvor $\lambda_\gamma = 0$, svare til Maximum af Opløselighed. Da nu Klorblyets Opløselighed ved 150 stiger med Temperaturen, og da tillige det Punkt, hvor $\lambda = 0$, stiger med Koncentrationen, bliver den samlede Virkning heraf, at Opløselighedsmaximet kommer til at ligge betydelig over 150°, og at Koncentrationen af den mættede Opløsning bliver saa stor, at vi ikke længere kan benytte det simple Udtryk $\left(\frac{d\lambda}{d\gamma}\right)_T = \text{konst.}$ En Beregning af Maximet kan derfor ikke gennemføres.

Da imidlertid Klorblyets Opløselighedskurve har Interesse i denne Sammenhæng, har jeg bestemt den indtil 100°. Da $\frac{d^2s}{dT^2}$ ved almindelig Temperatur er positiv og nødvendigvis maa være negativ i Opløselighedsmaximet, kunde man vente et Vendepunkt paa Kurven, men et saadant forekommer ikke under 100°. Jeg bestemte tillige Opløseligheden i $\frac{1}{2}$ n. Natriumnitrat, da det er sandsynligt, at herved Opløselighedskurven vil blive forskudt i Retning af synkende Temperatur. Men heller ikke paa denne Kurve kunde et Vendepunkt konstateres. Ogsaa heraf kan man slutte, at Maximet ligger betydelig over 150°.

Opløselighedsbestemmelserne foretoges ved Rotation af rent Klorbly med Opløsningsmiddel i en Termostat og — efter 3—4 Timers Rotation — Bestemmelse af den opløste Saltmængde ved Titration af et udtaget Rumfang (10 cm.) med Sølvnitrat med Kaliumkromat som Indikator¹⁾. I følgende Tabel anføres Resultaterne

¹⁾ Der tilsættes ringe Overskud af Kaliumkromat og dernæst Sølvnitrat i ringe Underskud og filtreredes. I Filtratet kunde nu titreres skarpt.

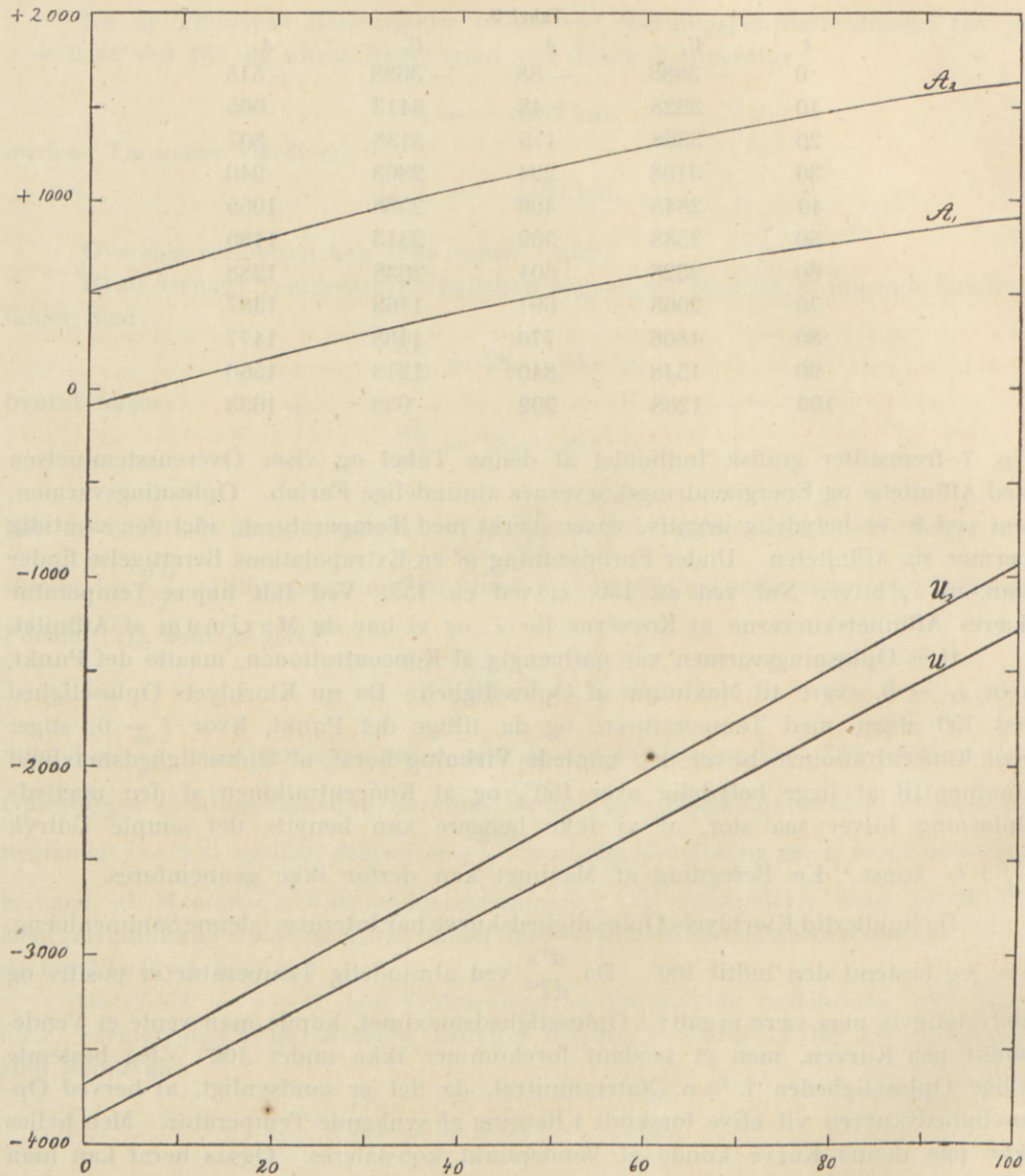


Fig. 7.

(Ækvivalentkoncentrationen), idet 2den Kolonne indeholder de fundne Tal med Vand som Opløsningsmiddel, 4de med Natriumnitratopløsningen; i 3die Kolonne anføres de Tal, som er beregnede af Interpolationsformlen:

$$s = 0,0494 + 0,000828t + 0,00001062t^2.$$

Tabel 10. Klorblyets Opløselighed.

<i>t</i>	I	II	III
20,3	0,0702	0,0708	0,1208
34,7	0,0921	0,0913	0,1467
52,4	0,1212	0,1225	0,1814
72,5	0,1655	0,1661	0,2277
100,1	0,2390	0,2396	0,3111

I Natriumnitratopløsningen er Klorbly øjensynlig betydelig lettere opløselig end i Vand, hvad man ogsaa maatte vente efter Opløselighedstheorien. Beregner vi *s* ved 6°,4 af Interpolationsformlen, findes *s* = 0,055, medens vi ved elektromotorisk Bestemmelse (se S. 43) fandt *s* = 0,053 ved denne Temperatur.

Der foreligger en ældre Maaling af Klorblyets Opløselighed ved forskellige Temperaturer af A. DITTE ¹⁾, som fandt:

<i>t</i>	<i>s</i>
0	0,057
20	0,084
40	0,120
55	0,149
86	0,219

og disse Værdier er omtrent 20 % større end de af mig fundne. DITTE angiver ikke sin Methode, og der foreligger saaledes den Mulighed, at Bestemmelsen er udført ved Titring, og at den benyttede Titervædske er bleven forkert bestemt. Da nemlig den af v. ENDE ²⁾ og af A. A. NOYES ³⁾ angivne Opløselighed ved 25° ligger paa den Kurve, som jeg har bestemt, og ligeledes den elektromotoriske fundne Værdi ved 6°,4, maa jeg anse mine Resultater for de rigtige.

Vi gaar dernæst over til at betragte Koncentrationsændringsaffiniteten, som bliver udtrykt ved Ligningen:

$$A = 603 + 1,50t - 0,00196t^2,$$

som giver en Kurve med samme Hovedegenskaber som Kurverne for Opløsningsaffiniteten. Varmetoningen ved Koncentrationsændringen er positiv, idet man finder:

$$U = 192 - 1,5 \cdot t.$$

Denne Koncentrationsændringsvarme staar nu ved en tidligere udviklet Formel (18) i Relation til Fortyndingsvarmen. I denne Formel, som lyder:

¹⁾ Comptes rendus. 92, 718 (1881).

²⁾ Zeitschrift für anorgan. Chemie 26, 129 (1901) (*s* = 0,0776 ved 25°,2).

³⁾ Zeitschrift für physikal. Chemie 9, 623 (1892) (*s* = 0,0777 ved 25°,0).

$$U = \lambda_{\gamma_2} - \lambda_{\gamma_1} = l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} + \gamma_2 \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_2 - \gamma_1 \left(\frac{\partial l_{\gamma}}{\partial \gamma} \right)_1,$$

kan de enkelte Led beregnes, idet λ_{γ} er udtrykt ved:

$$\lambda_{\gamma} = -3570 + 28,4t - 6000\gamma - 45\gamma t.$$

(Vi forudsætter stadig, at $\frac{\partial \lambda_{\gamma}}{\partial \gamma}$ kan sættes = konst. ved konstant Temperatur i det betragtede ringe Koncentrationsinterval). Denne Ligning giver nemlig ved Differentiation:

$$\frac{\partial \lambda_{\gamma}}{\partial \gamma} = -6000 - 45t,$$

hvoraf under de givne Forudsætninger:

$$\frac{\partial \lambda_{\gamma}}{\partial \gamma} = -3000 - 22,5t.$$

Heraf faar vi:

$$l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} = (6000 + 45t)(\gamma_1 - \gamma_2) - (3000 + 22,5t)(\gamma_1 - \gamma_2)$$

og, idet $\gamma_1 - \gamma_2 = 0,0333$:

$$l_{\gamma_2} - l_{\gamma_1} = 100 + 0,75t.$$

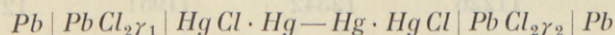
De differentiale og integrale Varmetninger er her altsaa meget forskellige. Den sidstnævnte er jo simpelthen den integrale Fortyndingsvarme = $f_{\gamma_1} - f_{\gamma_2}$ (se S. 29) og her altsaa den Varmemængde, som udvikles, naar en Opløsning, indeholdende 0,0530 Ækvivalenter i en Liter, fortyndes til Koncentrationen 0,0197 Ækvivalenter. Ejendommeligt ved denne Fortyndingsvarme er dens Fortegn, som jo er positivt, medens Opløsningsvarmen er negativ. Ifølge JULIUS THOMSEN¹⁾ har næsten altid Opløsningsvarmen og Fortyndingsvarmen for et Stof samme Fortegn, og kun ganske enkelte Stoffer danne Undtagelser fra denne Regel. For nu direkte at undersøge Rigtigheden af den fundne Værdi foretoges en Bestemmelse af Fortyndingsvarmen i det tidligere beskrevne Kalorimeter, dog uden Kompensation paa Grund af Varmetoningens Lidenhed. I Kalorimeteret anbragtes en Pipette, som var udtrukken i en ganske tynd Kapillar og indeholdt 50 ccm. af den stærke Blykloridopløsning. For oven var paasat en Gummislange, som førte ud gennem Tilledningsrøret og var lukket med en Klemhane. Kalorimeteret indeholdt 350 gr. Vand. Efter at Temperaturligevægt var indtraadt blandedes Opløsningen med Vandet, idet Klemhanen aabnedes, og Opløsningen pressedes ud ved Hjælp af en Gummiballon. Da den Temperaturændring, som skulde maales, kun var ca. $\frac{1}{10000}^{\circ}$, var det af Vigtighed, at der var indtraadt fuldstændig Temperaturligevægt. Efterfølgende Tabel viser Forsøgets Gang. θ er Tiden i Minutter, t Toluoltermometrets Stand i cm.

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen III, 28.

I			II		
θ	t	$\frac{dt}{d\theta}$	θ	t	$\frac{dt}{d\theta}$
0	10,63	0,014 0,012 0,014 0,012 0,012	0	13,63	0,022 0,020 0,024
5	10,70		5	13,74	
10	10,76		10	13,84	
15	10,83		15	13,96	
20	10,89				
25	10,95	0,095 0,060 0,050 0,035 0,015 0,013 0,014 0,012 0,013	17	14,14	0,090 0,075 0,055 0,020 0,024 0,024 0,020
	Forsøg		19	14,29	
27	11,12		21	14,40	
28	11,18		26	14,50	
29	11,23		31	14,62	
31	11,30		36	14,74	
33	11,33		41	14,84	
39	11,41				
47	11,52				
52	11,58				
62	11,71				

Forsøgstemperaturen var $19^{\circ},1$. Ved Tilførsel af en bestemt Mængde elektrisk Energi var Termometerangivelserne bestemte, idet 1,2 kal. svarede til 1 cm. Af Forsøg I finder man en Temperaturstigning paa 0,28 cm., og heraf beregnes Varmetoningen + 0,34 kal. Af Forsøg II faas 0,37 kal. Middeltallet 0,36 er altsaa den Varmemængde, som udvikles, naar 50 ccm. Blykloridopløsning af Koncentrationen 0,7367 % fortyndes til det 8-dobbelte Volumen. For eet Ækivalent bliver Varmetoningen + 130 kal. og ved Slutningskoncentrationen $\gamma = 0,0197$ ca. + 60 kal., en Varmemængde, som med Hensyn til Førtegn og Størrelseorden stemmer overens med den elektromotorisk bestemte Værdi + 114 kal.

En videre Støtte for Maalingernes Rigtighed haves i de Resultater, som er meddelte af FERNAU i dennes tidligere omtalte Arbejde. Her findes nemlig Bestemmelser af Kombinationen:

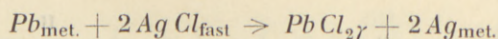


ved 24° . Der fandtes følgende Værdier:

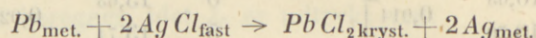
γ_1	γ_2	π
0,0555	0,0139	0,0427
0,0139	0,0037	0,0481

Heraf interpolerer man (med nogle Millivolts Usikkerhed) $\pi = 0,0290$ ved Koncentrationerne $\gamma_1 = 0,0550$, $\gamma_2 = 0,0197$, og heraf beregnes $A = 660$ kal., medens Interpolationsformlen giver $A = 638$ kal., i god Overensstemmelse hermed.

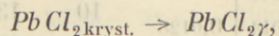
Tilbage staar endnu kun at diskutere Resultaterne af de oprindelige Maalinger af Elementer med opløst Klorbly, hvor den virksomme Proces er udtrykt ved:



Men denne Proces er jo en Sum af de to Processer:



og:



som allerede er undersøgte, og den samme Overensstemmelse med Thermodynamiken, som vi fandt ved denne Undersøgelse, maa derfor vise sig ogsaa ved de oprindelige Maalinger. Vi skal derfor ikke komme nærmere ind paa de herhenhørende Beregninger, men kun anføre deres Resultater. I efterfølgende Tabel angives Affiniteten i kal., beregnet efter Interpolationsformlerne:

$$A_1 = 11163 + 4,678t - 0,04068t^2 \quad (I)$$

$$A_2 = 11768 + 6,088t - 0,04264t^2 \quad (II)$$

og tillige Værdierne for U efter de lineære Interpolationsformler, der udledes af Formlerne for A (se S. 45):

$$U_1 = 9886 + 24,56t,$$

$$U_2 = 10106 + 26,33t.$$

Tabel 11.

t	A_1	U_1	A_2	U_2
0	11163	9886	11768	10106
10	11206	10132	11825	10369
20	11241	10377	11873	10632
30	11267	10623	11913	10896
40	11285	10868	11944	11159
50	11295	11114	11966	11422
60	11298	11359	11980	11686
70	11292	11605	11986	11949
80	11277	11851	11985	12212
90	11255	12096	11972	12476
100	11226	12342	11951	12739

Man ser af denne Tabel, at A_1 har et Maximum imellem 50° og 60° og A_2 imellem 70° og 80° . Nøjagtig findes disse Temperaturer af Interpolationsformlerne,

idet man sætter $\frac{dA_1}{dT} = 0$ og $\frac{dA_2}{dT} = 0$. Man faar da:

$$t_{i,1} = \frac{4,678}{0,08136} = 57,5$$

$$t_{i,2} = \frac{6,088}{0,08528} = 71,4$$

Ved disse Temperaturer bliver nu tillige A og U identiske, og vi finder en Beliggenhed af Affinitets- og Energiændringskurverne, som svarer til den

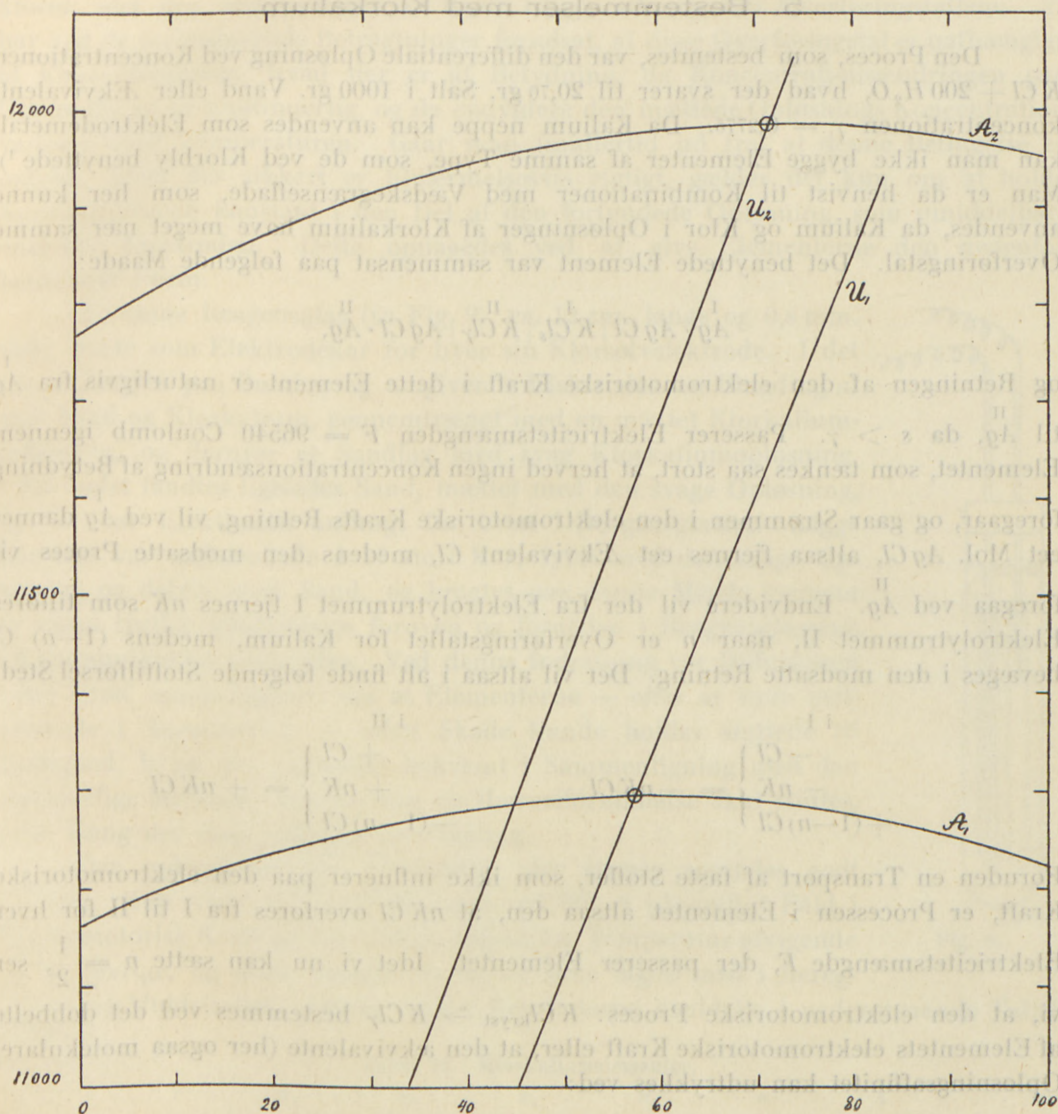


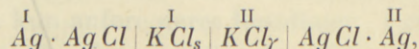
Fig. 8.

paa Fig. 8 fremstillede, idet $\frac{dU}{dT}$ er positiv og U under T_i er mindre, over T_i større end A og endvidere $\frac{d^2A}{dT^2}$ negativ. I denne Henseende har disse Bestemmelser stor Interesse, idet et Affinitetsmaximum her virkelig er paavist, hvad der — saavdt mig bekendt — ikke er Tilfældet ved nogen tidligere maalt galvanisk Kombination.

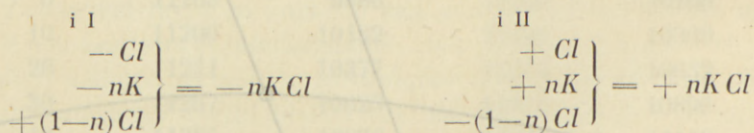
Resultaterne overses let ved den grafiske Fremstilling i Fig. 8.

5. Bestemmelser med Klorkalium.

Den Proces, som bestemtes, var den differentiale Opløsning ved Koncentrationen $KCl + 200 H_2O$, hvad der svarer til 20,70 gr. Salt i 1000 gr. Vand eller Ækivalentkoncentrationen $\gamma = 0,2775$. Da Kalium neppe kan anvendes som Elektrodemetal, kan man ikke bygge Elementer af samme Type, som de ved Klorbly benyttede¹⁾. Man er da henvist til Kombinationer med Vædskegrænseflade, som her kunne anvendes, da Kalium og Klor i Opløsninger af Klorkalium have meget nær samme Overføringstal. Det benyttede Element var sammensat paa følgende Maade:



og Retningen af den elektromotoriske Kraft i dette Element er naturligvis fra $\overset{I}{Ag}$ til $\overset{II}{Ag}$, da $s > \gamma$. Passerer Elektricitetsmængden $F = 96540$ Coulomb igennem Elementet, som tænkes saa stort, at herved ingen Koncentrationsændring af Betydning foregaar, og gaar Strømmen i den elektromotoriske Krafts Retning, vil ved $\overset{I}{Ag}$ dannes eet Mol. $\overset{I}{AgCl}$, altsaa fjernes eet Ækivalent $\overset{I}{Cl}$, medens den modsatte Proces vil foregaa ved $\overset{II}{Ag}$. Endvidere vil der fra Elektrolytrummet I fjernes nK som tilføres Elektrolytrummet II, naar n er Overføringstallet for Kalium, medens $(1-n) Cl$ bevæges i den modsatte Retning. Der vil altsaa i alt finde følgende Stofftilførsel Sted:



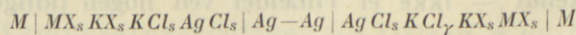
Foruden en Transport af faste Stoffer, som ikke influerer paa den elektromotoriske Kraft, er Processen i Elementet altsaa den, at $nKCl$ overføres fra I til II for hver Elektricitetsmængde F , der passerer Elementet. Idet vi nu kan sætte $n = \frac{1}{2}$, ser vi, at den elektromotoriske Proces: $KCl_{\text{kryst}} \rightarrow KCl_\gamma$ bestemmes ved det dobbelte af Elementets elektromotoriske Kraft eller, at den ækvivalente (her ogsaa molekulare) Opløsningsaffinitet kan udtrykkes ved:

$$A = 2\pi \cdot 96540 \cdot 0,2394 \text{ kal.},$$

naar π er den elektromotoriske Kraft.

Ved Elementer af den her beskrevne Type er Forholdene altsaa ikke saa simple som ved Koncentrationselementer uden Overføring, der benyttedes ved Bly-

¹⁾ Følgende Elektrode: $M | MX, KX$, — vil dog være reversibel med Hensyn til Kalium, idet M er et Elektrodemetal, X en vilkaarlig Anjon. Er MX og KX tungtopløselige Salte, vil man f. Eks. ved Kombinationen:



kunne maale Opløsningsaffiniteten af Klorkalium ved Koncentrationen γ .

klorid, idet den elektromotoriske Kraft tillige afhænger af Overføringstallene. Vi har ved de foranstaaende Betragtninger forudsat, at disse Overføringstal er uafhængige af Koncentrationen, hvad der er af Betydning, da Koncentrationsændringen paa Grænsefladen er kontinuerlig, og da endvidere den mættede Opløsnings Koncentration varierer med Temperaturen. Gaar man imidlertid ud fra, at denne Betingelse er opfyldt, hvad der sikkert er tilnærmelsesvis rigtigt, gælder det kun om at holde Koncentrationen konstant i den Del af den fortyndede Opløsning, som umiddelbart omgiver Elektroden. Dette opnaaedes ved at give Elementerne den nedenfor beskrevne Form.

To smaa Reagensglas (se Fig. 9), ca. 12 cm. lange og 0,8 mm. vide, tjente som Elektrodekar for hver sin Klørsøvelektrode. I det ene anbragtes paa Bunden og omgivende Elektroden en Blanding af rent Sand og Klorkalium, gennemtrængt med en mættet Klorkaliumopløsning, og derover et Sandlag med svag Klorkaliumopløsning. I det andet fandtes ligeledes Sand, mættet med den svage Opløsning, og her var Elektroden anbragt for oven i Reagensglasset. Begge Karrene var nedsænkede i et stort Kar, fyldt med den svage Opløsning og delvis med Sand, og bragtes paa denne Maade gennem to smaa Huller henholdsvis foroven og forneden i Reagensglassene i Kommunikation indbyrdes. Ved denne Indretning var Diffusionen i høj Grad vanskeliggjort, saa at Elementerne — efter at være nedsænkede i Termostaten — uden Skade kunde holdes sluttede til Stadighed, hvad der er meget bekvemt i Sammenligning med den almindelige Methode, ved hvilken en Hævertforbindelse skal sluttes, hver Gang der skal foretages en Maaling.

Der opbyggedes fire Elementer, der stemte særdeles godt overens. Kun viste et enkelt Element ved 60° et pludseligt Fald i elektromotorisk Kraft og var ligesaa ved højere Temperatur afvigende fra de øvrige, og disse Værdier er derfor ikke tagne med i Beregningen af Middeltallet. Iøvrigt findes Resultaterne meddelte i nedenstaaende Tabel.

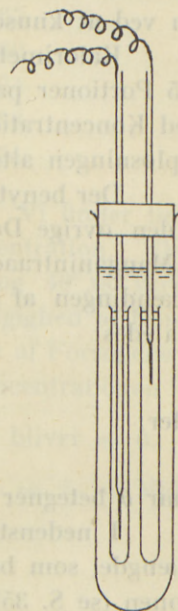


Fig. 9.

Tabel 12. Klorkaliumelementer.

l	π_1	π_2	π_3	π_4	π	A
0	0,0562	0,0560	0,0562	0,0563	0,0562	2598
14,2	0,0637	0,0634	0,0638	0,0638	0,0637	2944
30,1	0,0711	0,0710	0,0714	0,0712	0,0712	3291
45,2	0,0782	0,0781	0,0784	0,0782	0,0782	3615
60,2	0,0850	0,0849	—	0,0850	0,0850	3929
76,0	0,0915	0,0916	—	0,0918	0,0917	4239
90,3	0,0967	0,0967	—	0,0969	0,0968	4475

Under A findes Affiniteten af Processen $KCl_{\text{kryst.}} \rightarrow KCl_{\gamma}$ udtrykt i Kalorier.

At π voxer med Temperaturen, stemmer med den negative Opløsningsvarme.

Fremstiller man π grafisk i Afhængighed af Temperaturen, faas en Kurve, der krummer mod Temperaturaxen, i Overensstemmelse med den ved Processen stedfindende Formindskelse i Varmefylde. En Sammenligning i kvantitativ Henseende kan foretages, naar Opløsningsvarmen og dens Temperaturkoefficient er bekendt.

Jeg bestemte derfor Opløsningsvarmen af Klorkalium ved en Række Temperaturer i det beskrevne Kompensationskalorimeter. Det hertil benyttede Præparat var fremstillet af Handelsvaren ved Omkrystallisation af varmt Vand og derpaa af rygende Saltsyre, hvorefter Saltet var smeltet til Fjernelse af tilstedeværende Dekrepitationsvand. Paa denne Maade erholdtes det som en islignende Krystalmasse, som nu ved at knuses og sigtes kunde faas i en passende Form til Opløsningsforsøgene.

Kalorimeteret indeholdt 400 gr. Vand. Ved hver Temperatur opløstes 13,800 gr. i 5 Portioner paa 2,760 gr. Saaledes erholdtes ved hver Temperatur 5 Bestemmelser ved Koncentrationerne $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$ og $\frac{5}{6}$ Molekylprocent. Efter det 3dje Forsøg havde Opløsningen altsaa Sammensætningen $KCl + 200 H_2O$.

Der benyttedes ved disse Forsøg en Manganinspiral med Modstanden 22,50 Ohm. I den øvrige Del af Ledningen var Modstanden 0,025 Ohm. Der udvikledes altsaa i Manganintraaden i hvert Sekund Varmemængden $\pi^2 \cdot 22,55$ Joule, naar π er Spændingen af Batteriet, og den for Grammolekylet beregnede Varmetoning bliver saaledes:

$$-U = \pi^2 \theta \cdot \frac{74,60 \cdot 0,2394}{2,760 \cdot 22,55} \text{ kal.}$$

eller:

$$-U = \pi^2 \theta \cdot 0,2870 \text{ kal.},$$

naar θ betegner Strømtiden i Sekunder.

I nedenstaaende Tabel anføres Resultaterne. L_{uk} betegner her den Varmemængde, som beregnes af π og θ ved Hjælp af ovenstaaende Formel, Δ er Korrektionen (se S. 35) og L_k den korrigerede Varmemængde.

Tabel 13.

$t = 19^{\circ},71$

π	θ	L_{uk}	Δ	L_k
3,944	1005	4486	- 16	4470
3,933	1000	4439	+ 4	4443
3,952	975	4370	+ 34	4404
3,943	981	4376	+ 6	4382
3,933	979	4345	- 9	4336

$t = 25^{\circ},04$

π	θ	L_{uk}	Δ	L_k
3,965	949	4281	- 15	4266
3,958	938	4217	+ 28	4245
3,961	940	4232	- 5	4227
3,946	942	4209	+ 8	4201
3,927	943	4173	+ 7	4180

$t = 30^{\circ},05$				
π	θ	$L_{uk.}$	Δ	$L_k.$
3,942	903	4026	+ 21	4047
3,937	905	4024	+ 22	4046
3,955	909	4079	- 19	4060
3,949	900	4027	- 4	4023
3,941	902	4020	+ 27	4047

$t = 40^{\circ},33$				
π	θ	$L_{uk.}$	Δ	$L_k.$
3,965	812	3663	+ 2	3665
3,983	805	3665	- 3	3660
3,981	807	3670	+ 4	3674
3,997	801	3672	- 4	3668
3,991	810	3702	- 28	3674

Forsøgene ved $19^{\circ},71$ og $25^{\circ},04$ er aabenbart de nøjagtigste. Vi finder her en regelmæssig Forøgelse i Opløsningsvarme med voxende Koncentration. Denne Forøgelse er større ved den lavere Temperatur. Ved $30^{\circ},05$ og $40^{\circ},33$ varierer Værdierne paa uregelmæssig Maade, og Opløsningsvarmens Afhængighed af Koncentrationen kan ikke udledes af disse Forsøg. Men man kan slutte af Forsøgene ved lavere Temperatur, at Opløsningsvarmens Variation med Koncentrationen ved $30^{\circ}-40^{\circ}$ kun er ringe, idet $\frac{dL}{d\gamma}$ i Nærheden af disse Temperaturer bliver = 0. Der begaas derfor neppe nogen væsentlig Fejl, naar man her sætter $l_{\gamma} = \lambda_{\gamma} =$ Middeltallet af de foretagne Bestemmelser. Altsaa har vi:

$$l_{30^{\circ},05} = \lambda_{30^{\circ},05} = -4046$$

$$l_{40^{\circ},33} = \lambda_{40^{\circ},33} = -3668$$

For de to lavere Temperaturers Vedkommende finder man den integrale Opløsningsvarmes Afhængighed af Koncentration udtrykt ved følgende Tal:

$$-l_{19^{\circ},71} = \begin{bmatrix} 4470 \\ 4457 \\ 4439 \\ 4425 \\ 4407 \end{bmatrix} \quad -l_{25^{\circ},04} = \begin{bmatrix} 4266 \\ 4255 \\ 4346 \\ 4235 \\ 4224 \end{bmatrix}$$

hvor Værdierne er ordnede paa samme Maade som i Tabellerne. Heraf finder vi (idet λ beregnes efter Formel 15 S. 29) Opløsningsvarmen ved Koncentrationen $KCl + 200H_2O$:

$$l_{19,71} = -4439 \quad \lambda_{19,71} = -4391$$

$$l_{25,04} = -4246 \quad \lambda_{25,04} = -4213$$

$$l_{30,05} = -4046 \quad \lambda_{30,05} = -4046$$

$$l_{40,33} = -3668 \quad \lambda_{40,33} = -3668$$

Til Sammenligning skal anføres, at THOMSEN ¹⁾ angiver Opløsningsvarmen af Klorkalium ved ca. 18° og samme Koncentration at være —4440 kal., medens man af mine Bestemmelser extrapolerer Værdien —4510 kal. ved denne Temperatur. E. V. STACKELBERG ²⁾ fandt ved 18° og den dobbelte Koncentration —4280 kal.

Ved Beregning af Opløsningsvarmens Temperaturkoefficient finder man:

$$\frac{dl}{dT} = \frac{771}{20,6} = 37,4,$$

og heraf kan atter bestemmes Opløsningens Varmefylde c_γ , idet Varmefylden c af Klorkalium i fast Tilstand ifølge REGNAULT er 12,9. Man faar $c - c_\gamma = 37,4$ og $c_\gamma = -24,5$, medens THOMSEN ³⁾ anfører —35 ved samme Koncentration. Jeg maa hertil bemærke, at den sædvanlige kalorimetriske Methode til Bestemmelse af Opløsningers Varmefylde (ρ : Varmefylden af opløst Stof) giver meget unøjagtige Resultater, naar Opløsningerne er fortyndede, og at i det givne Tilfælde en Fejl paa 1^{0/100} i Bestemmelsen medfører en Fejl paa ca. 10^{0/100} i Resultatet: Varmefylden af det opløste Klorkalium. Ved den af mig benyttede Methode skal der ganske vist foretages 3 Bestemmelser, nemlig af to Varmetoningeringer og en Temperaturdifferens, men Fejlene herved bliver ikke multiplicerede, og man maa derfor vente at kunne faa langt paalideligere Resultater efter denne Methode. Heller ikke har Fortyndingsgraden nogen Indflydelse paa Resultaternes Nøjagtighed, og Methodens maa derfor betragtes som den eneste brugelige ved meget fortyndede Opløsninger.

Vi vil dernæst gaa over til at beregne den differentiale Opløsningsaffinitet efter Formel (11) ved Hjælp af de her meddelte Værdier for Opløsningsvarmen og dens Afhængighed af Temperaturen. I Formel (11), som jo lyder:

$$A = A_1 \cdot \frac{T}{T_1} - U_1 \frac{T - T_1}{T_1} + (c_2 - c_1) \left[T \ln \frac{T}{T_1} - (T - T_1) \right],$$

indsætter vi $T_1 = 273$ (altsaa $t_1 = 0$), $U_1 = -5048$, $A_1 = 2598$ og endelig $c_2 - c_1 = -33,3$ (den sidste Værdi er beregnet af de paalideligste Bestemmelser ved 19°,71 og 25°,04). Herved faas:

$$A = 248,31 T - 14148 - 33,3 T \ln T.$$

Ved Hjælp af dette Udtryk er Værdierne under A' i efterfølgende Tabel beregnede. De er her sammenstillede med de direkte fundne (A), som ogsaa er anførte i Tabel 12.

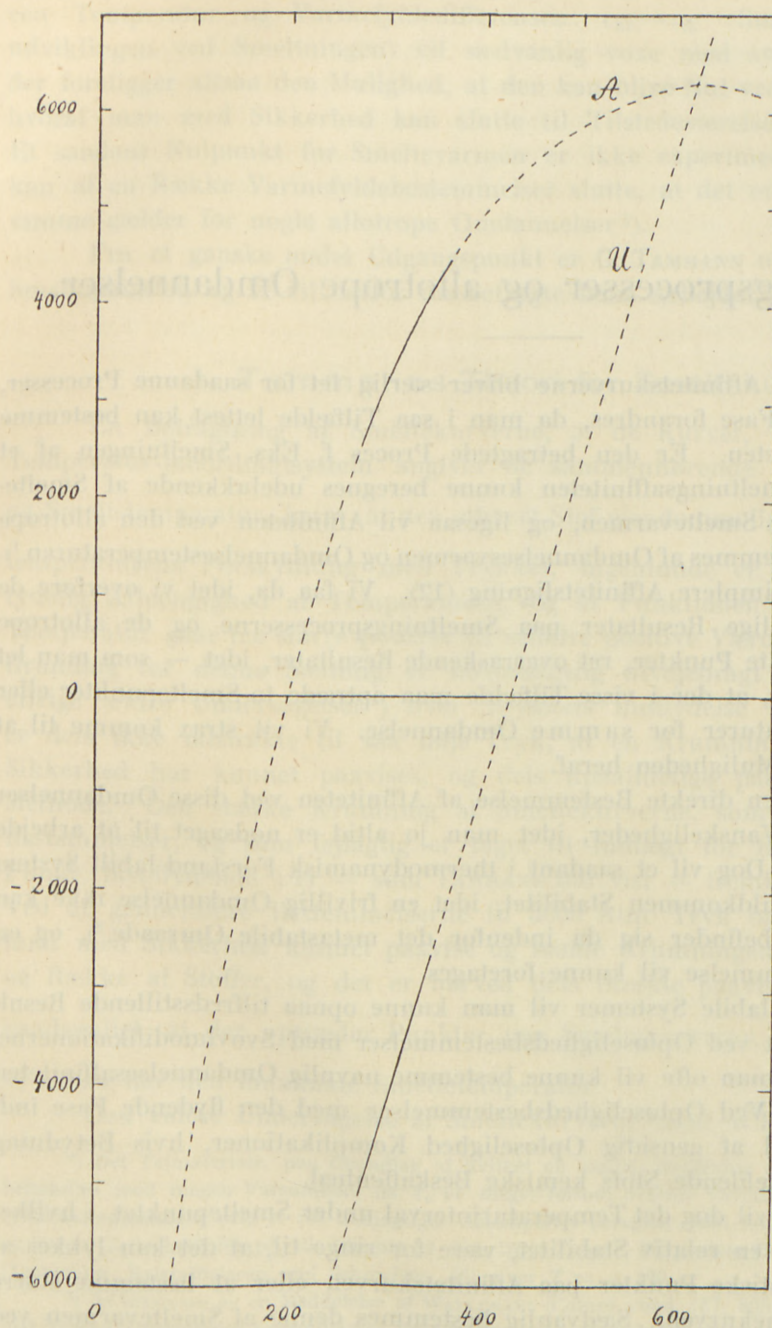
Tabel 14.

t	A	A'
0	2598	(2598)
14,2	2944	2985
30,1	3291	3388
45,2	3615	3745
60,2	3929	4077
76,0	4239	4402
90,3	4475	4679

¹⁾ Thermochemische Untersuchungen III, 197.

²⁾ Zeitschrift für physikal. Chemie 26, 544 (1898).

³⁾ Thermochemische Untersuchungen I, 48.



Fi g. 10.

Der viser sig her en med Temperaturen voxende Differens, som ved $90^{\circ},3$ beløber sig til $4\frac{1}{2}\%$. En saadan Afvigelse kan dog ikke kaldes særlig stor, naar man tager i Betragtning, under hvilke Forudsætninger disse Resultater er opnaaede. For det første har vi forudsat, at c_p var uafhængig af Temperaturen, hvad neppe er fuldkommen rigtigt. Og dernæst har vi betragtet det benyttede Element som „idealt i thermodynamisk Forstand“, medens en ringe Ændring i Overføringstallene for Klorkaliets Bestanddele meget vel kan være mulig. I Betragtning heraf maa derfor Overensstemmelsen anses for tilfredsstillende.

I Fig. 10 er Resultaterne grafisk fremstillede, idet de direkte bestemte Energiændrings- og Affinitetskurver er indtegnede (fuldt optrukne) tillige med Kurvernes extrapolationsmæssigt bestemte Fortsættelser (punkterede), der tydeliggør den maalte Kurves Overensstemmelse med den theoretiske.

III. Smeltningprocesser og allotrope Omdannelser.

Bestemmelsen af Affinitetskurverne bliver særlig let for saadanne Processer, ved hvilke en enkelt Fase forandres, da man i saa Tilfælde lettest kan bestemme Nulpunktet for Affiniteten. Er den betragtede Proces f. Eks. Smeltningen af et homogent Stof, vil Smeltningaffiniteten kunne beregnes udelukkende af Smeltepunktet og Kurven for Smeltevarmen, og ligesaa vil Affiniteten ved den allotrope Omdannelse kunne bestemmes af Omdannelsesvarmen og Omdannelsestemperaturen¹⁾. Vi benytte hertil den simple Affinitetsligning (12). Vi faa da, idet vi overføre de S. 12 omtalte almindelige Resultater paa Smeltningprocesserne og de allotrope Omdannelser paa enkelte Punkter, ret overraskende Resultater, idet — som man let ser — Theorien kræver, at der i visse Tilfælde maa optræde to Smeltepunkter eller to Omdannelsestemperaturer for samme Omdannelse. Vi vil strax komme til at gaa nærmere ind paa Muligheden heraf.

Hvad derimod den direkte Bestemmelse af Affiniteten ved disse Omdannelser angaar, viser der sig Vanskeligheder, idet man jo altid er nødsaget til at arbejde med et labilt System. Dog vil et saadant i thermodynamisk Forstand labilt System ofte vise en praktisk fuldkommen Stabilitet, idet en frivillig Omdannelse ikke kan finde Sted. Systemet befinder sig da indenfor det metastabile Omraade²⁾, og en nøjagtig Affinitetsbestemmelse vil kunne foretages.

Men ogsaa med labile Systemer vil man kunne opnaa tilfredsstillende Resultater, som jeg har vist ved Opløselighedsbestemmelser med Svovlmodifikationerne, og det er at vente, at man ofte vil kunne bestemme navnlig Omdannelsesaffiniteten efter denne Methode. Ved Opløselighedsbestemmelser med den flydende Fase indtræder der paa Grund af gensidig Opløselighed Komplikationer, hvis Betydning varierer med det paagældende Stofs kemiske Beskaffenhed.

Gennemgaaende vil dog det Temperaturinterval under Smeltepunktet, i hvilket den flydende Fase har en relativ Stabilitet, være for ringe til, at det kan lykkes at realisere de karakteristiske Punkter paa Affinitetskurven eller at bestemme større Stykker af Smeltevarmekurven. Sædvanlig bestemmes denne af Smeltevarmen ved

¹⁾ Idet vi betragte Omdannelsen under Atmosfæretryk, bliver Affinitetens Nulpunkt ikke nøjagtig = Smelte- eller Omdannelsestemperaturen. Men paa Grund af Trykkets ringe Indflydelse paa disse Ligevægtstemperaturer, vil den paagældende Differens blive ganske uvæsentlig.

²⁾ OSTWALD. Zeitschrift für physikalische Chemie 22, 302 (1897).

een Temperatur og Varmefyldedifferensen: $c_{kr.} - c_{fl.}$. Smeltevarmen (α : Varmevudviklingen ved Smeltningen) vil sædvanlig voxe med synkende Temperatur, og der foreligger altsaa den Mulighed, at den kan blive Nul ved en positiv Temperatur, hvoraf man med Sikkerhed kan slutte til Tilstedeværelsen af to Smeltepunkter. Et saadant Nulpunkt for Smeltevarmen er ikke experimentelt paavist, men man kan af en Række Varmefyldebestemmelser slutte, at det maa forekomme¹⁾, og det samme gælder for nogle allotrope Omdannelser²⁾.

Fra et ganske andet Udgangspunkt er G. TAMMANN naaet til Theorien om to Smeltepunkter, og vi vil derfor nu betragte hans Arbejder³⁾ noget nærmere.

1. Tammanns Theori for Smeltekurverne.

En Betragtning af Smeltekurverne, α : de Kurver, som i et p. T- (Tryk, Temperatur-)koordinatsystem angiver de sammenhørende Værdier for Smeltestryk og Smeltetemperatur, lærer, at den ethvert Stof ejendommelige Funktion $\frac{dT}{dp}$: Smelte-temperaturens Forskydning med Trykket, ingenlunde er konstant men viser en tydelig Afhængighed af Temperaturen, og at Funktionen i Reglen med voxende Temperatur gaar fra større positive til mindre positive Værdier. Det experimentelle Grundlag for denne Sætning er hovedsagelig tilvejebragt af TAMMANN. De lidet talrige ældre Undersøgelser⁴⁾ over Trykkets Indflydelse paa Smeltetemperaturen er dels ikke udstrakte til saa høje Tryk, at en Krumning af Smeltekurven med Sikkerhed har kunnet paavises, og dels upaalidelige paa Grund af mangelfuld Methode. Den stærke Krumning af Smeltekurverne, som er funden ved enkelte Bestemmelser, og som fejlagtig er taget til Indtægt for Hypotesen om et kritisk Punkt: fast-flydende⁵⁾ er — som TAMMANN har vist — fremkommen ved Forsøgsfejl. Ved at gennemføre Bestemmelserne til 3000 Atm. Tryk og derover har TAMMANN først med Sikkerhed kunnet paavise og maale Krumningen af Smeltekurverne ved en Række af Stoffer, og det er herved dels direkte paavist, dels gjort i høj Grad sandsynligt, at der optræder Punkter paa Smeltekurverne, hvor $\frac{dT}{dp}$ er = 0, hvor vi altsaa har den maximale Smeltetemperatur.

Den videre Undersøgelse af Smeltekurverne samt af Beliggenheden af de saa-

¹⁾ Det Talmateriale, paa Grundlag af hvilket en saadan Beregning af T_c skal foretages, maa dog behandles med megen Varsomhed, da T_c er meget følsom overfor Variationer i Værdierne, og Varmefyldebestemmelserne ofte er ret unøjagtige. Exempelvis beregner man for Difenylamin efter STILLMANN og SWAIN (Zeitschrift für physik. Chemie 29, 703, 1899) $T_c = -36$, medens BOGOJAWLENSKY'S Bestemmelser (Tammann: Kristallisieren und Schmelzen, 45) giver $T = +130$.

²⁾ Af Interesse er en Meddelelse af WALLERANT (Compt. rend. 137, 805), hvorefter Cæsiumnitrat i et vist Temperaturinterval krystalliserer hexagonalt, over og under dette derimod regulært.

³⁾ Kristallisieren under Schmelzen. Leipzig 1903.

⁴⁾ Særlig af Batelli, Visser, Amagat, Ferche og Demerliac. Paalidelige Bestemmelser ved høje Tryk er udførte af Barus (Bullet. Geolog. Survey. Nr. 96, 1892).

⁵⁾ Demerliac Compt. rend. 122, 1117 (1896) og 124, 75 (1897).

kaldte neutrale Kurver, hvorved forstaas de Kurver, hvis Punkter svarer til Tilstande, i hvilke Ændringen af Aggregattilstand foregaar uden Volumen- eller uden Entropiændring, fører nu gennem Betragtninger, som vi ikke her kan gaa nærmere ind paa, til Opstillingen af Theorien om den lukkede Smeltekurve. Ifølge denne Theori er den krystallinske Tilstandsforms Omraade (i p - T -Diagrammet) indesluttet af en lukket Kurve, Smeltekurven, og derved adskilt fra den flydende Tilstandsforms

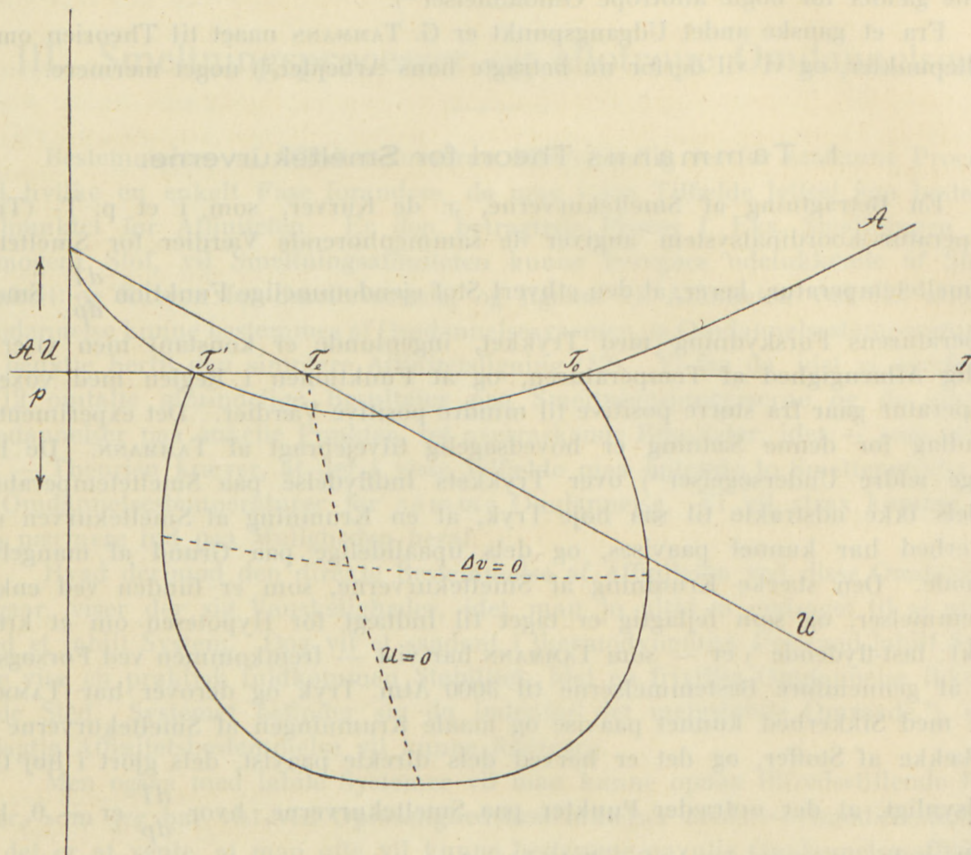


Fig. 11.

Omraade. Skæring med Temperatur- eller Trykaxe vil dog som Regel hindre Smeltekurvens fulde Udvikling ¹⁾, saa at det krystallinskes Omraade bliver begrænset af Smeltekurvene og de skærende Koordinataxer.

Skæres nu den fuldt udviklede Smeltekurve med Linien $p = p_1$, faas to Skæringspunkter. Disse to Skæringspunkter svarer jo til to Smeltepunkter ved Trykket p_1 . Er $p_1 =$ een Atmosf., faar vi altsaa to Smeltepunkter ved Atmosfæretryk. Da Skæringspunktet for de to neutrale Kurver indbyrdes nødvendigvis maa

¹⁾ Fremkommer Skæring med Temperaturaxen, kan dog Smeltekurven meget vel tænkes fortsat til Tilstande, hvor Ligevægtstrykket er negativt.

ligge indenfor den lukkede Smeltekurves Omraade, idet de skærer Smeltekurven dels i Tryk-maximet og -minimet, dels i Temperatur-maximet og -minimet, ses det, at den nødvendige Betingelse for, at saadanne to Smeltepunkter kan optræde, er den, at Temperaturaxen (som tænkes sammenfaldende med $p = 1$ Atm.) skæres saavel af Smeltekurven, som af den neutrale Kurve $R = 0$ (Smeltevarmen = 0). Den første Betingelse kan jo udtrykkes ved Nødvendigheden af et Smeltepunkt ved Atmosfæretryk. Afgørende bliver derfor kun den 2den Betingelse, at den neutrale Kurve $R = 0$ skærer Temperaturaxen. Men man ser, at dette Krav er identisk med det S. 12 opstillede, da den neutrale Kurve og Energiændringskurven ($f(U, T) = 0$) nødvendigvis maa skære Temperaturaxen i samme Punkt.

I Fig. 11 overser man let Forholdene. Her er indtegnet Affinitets- og Energiændringskurverne (A og U) ved Atmosfæretryk samt Smeltekurven og de neutrale Kurver. Temperaturen er Abscisse, A og U (i samme Eenhed) samt p (vilkaarlig Eenhed) Ordinat. Affinitetskurven og Smeltekurven paa den ene Side, Energiændringskurven og den neutrale Kurve $R = 0$ paa den anden Side skærer hinanden i Punkter af Temperaturaxen (T_o , T_o' og T_e).

I øvrigt forekommer Theorien om de to Smeltepunkter, som er opstillet uafhængig af TAMMANN'S Smeltekurvetheori, at være en væsentlig Støtte for denne. De to Smeltepunkter maa jo nemlig være Punkter af Smeltekurven, og denne maa derfor saa godt som altid have den paa Figuren angivne Form.

2. Opløselighedsbestemmelser.

Som nævnt vil Smeltningssaffiniteten saavel som Omdannelsesaffiniteten kunne bestemmes ved Opløselighedsmaalinger, naar Gaslovene kunne anvendes paa Stofferne i Opløsning; man benytter hertil Ligningen:

$$A = RT \ln \frac{s_1}{s_2},$$

hvor for Smeltningprocessernes Vedkommende s_1 er Opløseligheden af den krystal-linske, s_2 af den flydende Fase. Herved er forudsat, at begge Faserne i ren Tilstand er i Ligevægt med Opløsningen, men dette vil i Almindelighed ikke være Tilfældet, da som Regel de to flydende Faser vise gensidig Opløselighed. Er Opløseligheden kun ringe, vil man i visse Tilfælde kunne se bort herfra eller indføre en Korrektion, hvortil dog kræves Kendskab til Opløsningsmidlets Molekylstørrelse i den flydende Fase.

Da et krystalliseret Stof neppe kan existere ved en Temperatur, højere end Smeltepunktet, maa Opløselighedsbestemmelserne foretages ved en lavere Temperatur. Her er den flydende Fase labil og maa derfor have den største Opløselighed, hvad de faa Undersøgelser over dette Emne ¹⁾ ogsaa have fastslaaet.

¹⁾ ALEXEJEV: Wied. Ann. 28, 305 (1886). ROTHMUND: Zeitschrift für physikal. Chemie 26, 483 (1898). H. GOLDSCHMIDT og H. C. COOPER: Ibidem. 26, 711 (1898).

Anvendelse af den ovenstaaende Formel fører til en Begrundelse af den til Tider overordentlig store Forskel i Opløselighed, som findes ved allotrope Former af samme Stof. Derved at Omdannelsesvarmen afhænger som logaritmisk Funktion af Opløselighedsforholdet og ligesaa Temperaturafstanden fra Omdannelses- (eller Smelte-)punktet (idet vi jo med Tilnærmelse kan udtrykke $A = U \cdot \frac{\Delta T}{T}$), fremkommer dette Resultat med Nødvendighed, naar saavel Omdannelsesvarmen som Afstanden fra Omdannelsespunktet er stor. Saaledes vil $A = 4000$ kal., en ikke urimelig Værdi for den molekulære Affinitet, give $\frac{s_1}{s_2} = \text{ca. } 500$.

De Stoffer, som jeg benyttede til Opløselighedsbestemmelser, var Salol og Druesukker. Forsøg med en Del andre Stoffer (Betol, Æblesyre, Arsensyring o. a.) mislykkedes paa Grund af den flydende (amorfe) Fases Ubestandighed i Berøring med Opløsningsmiddel.

Salolpræparatet var rensed ved Omkrystallisation af vandig Methylalkohol. Stoffet fandtes meget letopløseligt i alle almindeligere Opløsningsmidler undtagen Vand, hvori det er næsten uopløseligt. Som Opløsningsmiddel benyttedes derfor en Blanding af Vand og Æthylalkohol, indeholdende 42,4 % Alkohol. I denne Blanding har Salol en passende Opløselighed.

OSTWALD har vist ¹⁾, at Salol hører til de Stoffer, hvis metastabile Omraade er stærkest udviklet. Jeg kan tilføje, at ogsaa i Berøring med Opløsningsmiddel er det flydende Salol selv ved 0° — altsaa over 40° under det rene Stofs Smeltepunkt — fuldkommen bestandigt. En Prøve har henligget i et tilsmeltet Rør i Berøring med Opløsningsmiddel i 15 Maaneder uden at forandres; her indtræder overhovedet ikke Krystallisation. Rystes derimod det smeltede Salol med Opløsningsmiddel i Reagensglas, lukkede med Kautschukprop og ved Stuetemperatur, vil der i de to af tre Tilfælde indtræde Krystallisation, selv om Apparatet er fuldstændig „steriliseret“ ved længere Tids Opvarmning til 45°. Opløselighedsbestemmelserne foretoges derfor kun i tilsmeltede Glas og naturligtvis efter behørig Sterilisation.

Bestemmelserne udførtes ved at udtage 10 ccm. af den mættede Opløsning — fremstillet ved 3—4 Timers Rotation i Termostat — og heri bestemme Salolmængden ved Afdampning af Opløsningsmidlet i Vakuum over Svovlsyre eller i Tørrekasse ved 35°. Resultatet var følgende:

Tabel 15.

t	s_n	$s_{kr.}$	$\frac{s_n}{s_{kr.}}$
0°	0,0184	0,0061	3,02
9°,91	0,0262	0,0120	2,17
19°,95	0,0375	0,0232	1,62
29°,75	0,0526	0,0426	1,23
35°,00	0,0652	0,0590	1,10

¹⁾ Zeitschrift für physikalische Chemie 22, 302 (1897).

s angiver Gram i 10 ccm. Den grafiske Fremstilling af Opløselighederne og Opløselighedsforholdet viser, at $s_{fl.}$ og $s_{kr.}$ blive identiske ved ca. 38° , som altsaa maa være Smeltepunktet for Salol i Berøring med det benyttede Opløsningsmiddel. En direkte Bestemmelse af denne Temperatur gav $37^\circ,6$, medens Smeltepunktet i Berøring med Vand var $41^\circ,2$ og i Berøring med Luft $42^\circ,1$. TAMMANN¹⁾ angiver det sidste Smeltepunkt til $42^\circ,0$.

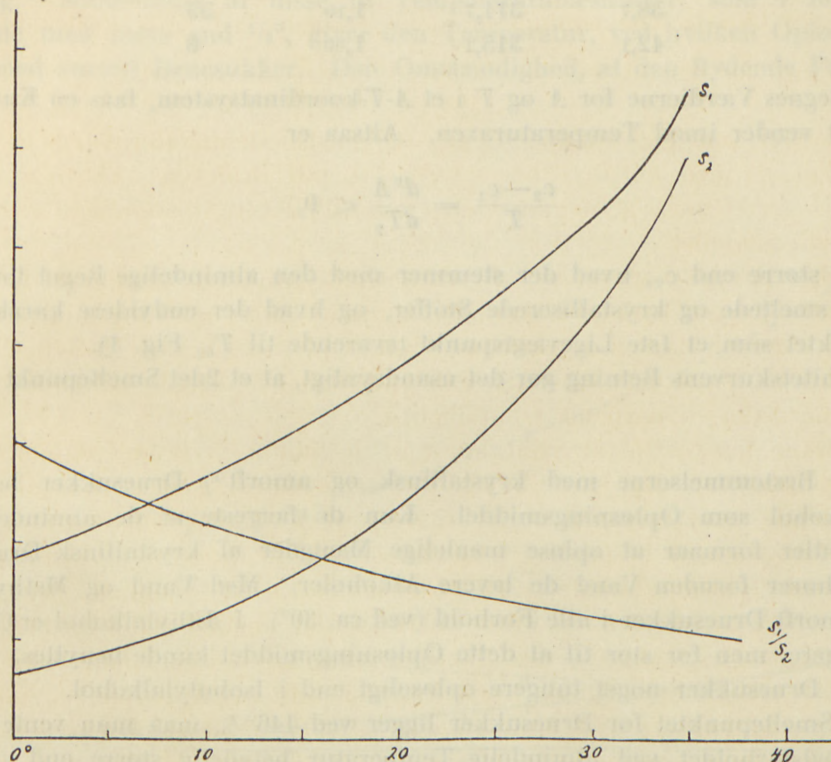


Fig. 12.

Iøvrigt viser Kurven for $\frac{s_{fl.}}{s_{kr.}}$ det ventede Forløb, idet Værdien for Forholdet tiltager stærkt med Afstanden fra Smeltepunktet, hvor den er 1. En Beregning af A vanskeliggøres imidlertid ved den Komplikation, som indtræder paa Grund af Opløsningsmidlets Opløselighed i det smeltede Salol, og som giver sig tilkende ved Smeltepunktsdepressionen. Og yderligere kompliceres Forholdene derved, at Opløsningsmidlet er en Blanding. En tilnærmet Beregning kan imidlertid udføres, naar man antager Parallelitet i de gensidige Opløseligheder og ligeledes Proportionalitet mellem Opløsningsmidlets Koncentration i det flydende Salol og Opløselighedsforholdets Temperaturforskydning. Man beregner da Krystallisationsaffiniteten $A_{mol.}$, udtrykt i kal.:

¹⁾ Kryst. und Schm. 147.

Tabel 16.

t	T	$\frac{s_{fl.}}{s_{kr.}}$	$A_{mol.}$
0,5	273,5	3,02	542
10,8	283,8	2,17	436
21,6	294,6	1,62	282
32,7	305,7	1,23	126
38,7	311,7	1,10	59
42,1	315,1	1,00	0

Indtegnes Værdierne for A og T i et A - T -koordinatsystem, faas en Kurve, hvis Konkavitet vender imod Temperaturaxen. Altsaa er

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

c_1 følgelig større end c_2 , hvad der stemmer med den almindelige Regel for Varmefylden af smeltede og krystalliserede Stoffer, og hvad der endvidere karakteriserer Smeltepunktet som et 1ste Ligevægtspunkt (svarende til T_0 , Fig. 1).

Affinitetskurvens Retning gør det usandsynligt, at et 2det Smeltepunkt eksisterer for Salol.

Ved Bestemmelserne med krystallinsk og amorft¹⁾ Druesukker benyttedes Isobutylalkohol som Opløsningsmiddel. Kun de færreste af de almindelige Opløsningsmidler formaar at opløse maalelige Mængder af krystallinsk Druesukker. Til disse hører foruden Vand de lavere Alkoholer. Med Vand og Methylalkohol blandes amorft Druesukker i alle Forhold (ved ca. 30°). I Æthylalkohol er Opløseligheden ringere, men for stor til at dette Opløsningsmiddel kunde benyttes. I Amylalkohol er Druesukker noget tungere opløseligt end i Isobutylalkohol.

Da Smeltepunktet for Druesukker ligger ved 146°²⁾, maa man vente at finde Opløselighedsforholdet ved almindelig Temperatur betydelig større end ved Salol, hvad Forsøgene viser er berettiget. Der var her ikke saaledes som ved Salol Tale om at bestemme Opløseligheden af det amorfte indenfor det metastabile Omraade, da fuldkommen steriliseret amorft Druesukker i alle Tilfælde i Berøring med Opløsningsmiddel krystalliserer i Løbet af 24—48 Timer. Krystallisationshastigheden er imidlertid meget ringe, saa at der til en fuldkommen Omdannelse af et 1—2 mm. tykt Lag medgaar Uger. Opløselighedsbestemmelserne vanskeliggøres ved en ringe Opløsningshastighed, saa at Forsøgene ikke sjældent blev resultatløse paa Grund af indtrædende Krystallisation. Der fandtes da paa et vist Tidspunkt Maximum af Opløselighed. Iøvrigt indtraadte ved et Forsøgs normale Forløb efter 10—20 Timers Rotation Konstans i Resultaterne af Koncentrationsbestemmelserne, og Opløsningen ansaas da for at være mættet.

¹⁾ Smeltet Druesukker er fast under 70°.

²⁾ SCHMIDT: Lieb. Ann. 119, 94.

Ved Siden af den almindelige Methode anvendtes tillige et af ALEXEJEV¹⁾ og ROTHMUND¹⁾ tidligere benyttet Princip ved Undersøgelser af den gensidige Opløselighed af Vædsker. En afvejet Mængde Druesukker opløstes i en ligeledes kendt Mængde Isobutylalkohol i Varmen. Dernæst afkøledes, og den Temperatur, ved hvilken Vædsken begyndte at blive uklar — idet der udskiltes amorft Druesukker — noteredes. Ligesaa iagttoges den Temperatur, ved hvilken Uklarheden atter forsvandt ved Opvarmning. Middeltallet af disse to Temperaturaflæsninger, som i Reglen ikke differerede med mere end $1/2^\circ$, giver den Temperatur, ved hvilken Opløsningen er mættet med amorft Druesukker. Den Omstændighed, at den flydende Fases Frem-

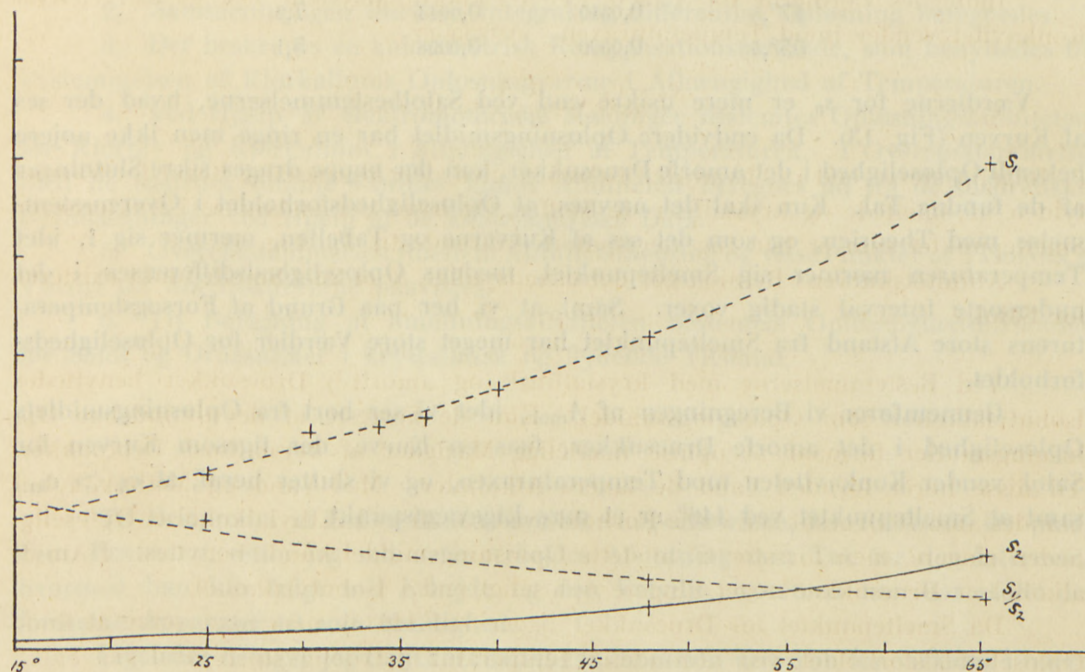


Fig. 13.

komst og Forsvinden optræder ved meget nærliggende Temperaturer, viser, at her ingen Overmætningsfænomener finder Sted²⁾, hvad ogsaa ROTHMUND¹⁾ har iagttaget.

De efter sidstnævnte Methode udførte Bestemmelser er i efterfølgende Tabel mærkede med en Stjerne. Tallene i Tabellen angiver Stofmængden i 5ccm. Opløsning.

¹⁾ I. c. Se fremdeles: Füchtbauer, Zeitschrift für physikal. Chemie 48, 566 (1904).

²⁾ Det samme kunde i Hovedsagen konstateres ved Udfældning af en Del organiske Stoffer af alkoholisk Opløsning med Vand. De Stoffer, som undersøgte, var: Betol, Salol, Azobenzol, Azoxybenzol, Diklorbenzol, Benzolhexachlorid, Jodoform, Fenolphtalein, m-Dinitrobenzol, α -Naftylamin, β -Naftylamin, Difenylamin, Thymol. Tilsættes Vand draabevis fra en Byrette, ses Bundfaldet sædvanlig fremkomme ved en enkelt Draabe og atter opløses ved Tilsætning af en Draabe Alkohol, naar den samlede Vædske-mængde er ca. 20 ccm., men Bestemmelsen var dog ikke altid saa skarp. Var den tilsatte Vandmængde saa stor, at Opløsningen var mættet med det amorf, udskiltes det tungere opløselige krystallinske efter nogen Tids Henstand.

Tabel 17.

t	s_n	$s_{kr.}$	$\frac{s_n}{s_{kr.}}$
15°,0	0,0133	0,0009	15
24°,9	*0,0177	—	—
25°,2	0,0176	0,0013	13
30°,2	*0,0221	—	—
33°,8	*0,0227	—	—
36°,5	*0,0235	—	—
40°,0	*0,0264	—	—
47°,8	0,0319	0,0044	7,2
65°,5	0,0500	0,0098	5,1

Værdierne for s_n er mere usikre end ved Salolbestemmelserne, hvad der ses af Kurven (Fig. 13). Da endvidere Opløsningsmidlet har en ringe men ikke nøjere bekendt Opløselighed i det amorf Druesukker, kan der neppe drages sikre Slutninger af de fundne Tal. Kun skal det nævnes, at Opløselighedsforholdet i Overensstemmelse med Theorien, og som det ses af Kurverne og Tabellen, nærmer sig 1, idet Temperaturen nærmer sig Smeltepunktet, medens Opløselighedsdifferensen i det undersøgte Interval stadig voxer. Samt at vi her paa Grund af Forsøgstemperaturens store Afstand fra Smeltepunktet har meget store Værdier for Opløselighedsforholdet.

Gennemfører vi Beregningen af $A_{mol.}$, idet vi ser bort fra Opløsningsmidlets Opløselighed i det amorf Druesukker, faas en Kurve, der ligesom Kurven for Salol vender Konkaviteten mod Temperaturaxen, og vi slutter heraf, at $c_n > c_{kr.}$, samt at Smeltepunktet ved 146° er et øvre Ligevægtspunkt.

Sammenstilling af Resultaterne.

1. Der udleedes en almenyldig Relation imellem Affinitet og Varmetoning.
2. Sammenhængen imellem integral og differential Opløsning beregnedes.
3. Der beskrevs en kalorimetrisk Kompensationsmethode, som benyttedes til Bestemmelsen af Klorkaliums Opløsningvarme i Afhængighed af Temperaturen.
4. Ved Hjælp af elektromotoriske Maalinger bestemtes Opløsningsaffiniteten for Klorbly og Klorkalium i Afhængighed af Temperaturen. I Overensstemmelse med de saaledes fundne Værdier kunde Affiniteten beregnes ud fra de theoretiske Forudsætninger ved Hjælp af de kalorimetriske Data.
5. Overensstemmelsen imellem Affinitetstheorien og visse Punkter af TAMMANN'S Theori for Smeltekurverne paavistes.
6. Til Beregning af Smeltningssaffiniteten bestemtes Opløselighedsforholdet for Salol og Druesukker i krystallinsk og flydende Tilstand.

Til Bestyreren af Universitetets kemiske Laboratorium, Hr. Professor Dr. phil. EMIL PETERSEN, retter jeg ved dette Arbejdes Afslutning min Tak for den Interesse, hvormed han har fulgt mit Arbejde og den Velvilje, hvormed han har stillet de fornødne Apparater til min Raadighed.

Ligeledes bringer jeg CARLSBERGFONDETS Direktion min Tak for virksom Understøttelse til Arbejdets Fremme.

København, November 1905.
