

AMMONIUMBLYKLORIDETS DANNELESSEAFFINITET

AF

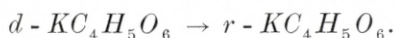
J. N. BRØNSTED

De almindelige krystallinske Processer α : Processer, hvori alene Stoffer i krystalliseret Tilstand deltager, kunne deles i tre Hovedgrupper: 1. den allotrope, polymorfe eller isomere Omdannelse, 2. Dobbeltaltdannelsen eller Dannelsen af en kemisk Forbindelse af to andre Stoffer og 3. Dobbeltdekompositionen. Mere komplicerede krystallinske Processer forekommer naturligvis ogsaa, men de nævnte Grupper vil omfatte det langt overvejende Flertal.

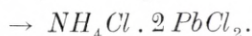
Som Exempler kan nævnes:

Omdannelsen af rhombisk Svovl til monoklint: $S_{rh} \rightarrow S_m$.

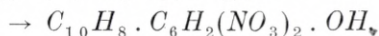
Omdannelsen af surt Kaliumtartrat til surt Kaliumracemat:



Dannelsen af Ammoniumblyklorid: $NH_4Cl + 2PbCl_2$



Dannelsen af Naftalinpikrat: $C_{10}H_8 + C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH$



Processen: $NaNO_3 + KCl \rightarrow NaCl + KNO_3$ og

Processen: $Pb + 2AgCl \rightarrow PbCl_2 + 2Ag$.

Det karakteristiske for disse og alle andre krystallinske Omdannelser er dette, at Processen altid forløber fuldstændig til Ende undtagen ved ganske bestemte Temperaturer: Omdannelsestemperaturerne. Disse ere velkendte ved den første

Art af Processer: de allotrope Omdannelser, men maa lige-
saavel kunne realiseres i de mere komplicerede Tilfælde, hvori
Stofferne ere kemisk isomere eller hvor flere Stoffer deltager
i den kemiske Omsætning, selv om man i Øjeblikket kun
kender dette Forhold antydningssvis.

Af de her fremførte Exempler har jeg tidligere undersøgt
det første: Svovlets Omdannelse¹ og det sidste²: Reaktionen
imellem Sølvklorid og metallisk Bly, medens Undersøgelsen
af de øvrige Processer er i Gang eller allerede fuldført. I
nærværende Arbejde skal Ammoniumblykloridets Affinitets-
forhold behandles. Da alle krystallinske Omdannelser i ther-
modynamisk Henseende ere ganske analoge, kan den for
allotrope Omdannelser tidligere udviklede Affinitetstheori¹
umiddelbart anvendes i det foreliggende Tilfælde. Under-
søgelsernes Relation til en ny almindelig Affinitetstheori for
krystallinske Omdannelser skal jeg ikke komme ind paa her,
men udsætte Behandlingen heraf til de ovennævnte Experi-
mentalarbejders Fuldendelse.

I. Opløseligheds- og Ligevægtsdiagrammet.

Det meget store Antal Ammoniumkloriddobbeltsalte, som
ANDRÉ³ mente at have fremstillet, er af senere, nøjagtigere
arbejdende Forskere blevet stærkt reduceret. Efter Under-
søgelser af RANDALL⁴ og WELLS og JOHNSTON⁵ eksisterer der
kun tre Forbindelser, for hvilke der angives forskellige Præ-
parationsmetoder. Imidlertid er to af disse Forbindelser
neppe bestandige ved almindelig Temperatur. FOOTE og LEVY⁶
angiver, at i Berøring med Vand som Opløsningsmiddel kun
Saltet $NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$ kan eksistere under normale Betingelser,

¹ D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr. [7] II. 3 (1904).

² Zeitschr. für phys. Chemie 50, 481 (1904).

³ Compt. rend. 96, 435 (1884).

⁴ Amer. Chem. Journ. 15, 494 (1893).

⁵ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 4, 117 (1893).

⁶ Amer. Chem. Journ. 37, 119 (1906).

og denne Angivelse kan jeg paa Grundlag af mine egne Forsøg fuldtud bekræfte.

Behandles krystalliseret Blyklorid med $\frac{n}{1}$ -Ammoniumkloridopløsning, saa undergaar Stoffet en let iagttagelig Forandring, idet de klare Krystaller blive hvide og uigennemsigtige. Gaar man ud fra den krystallinske Forbindelse, som udskiller sig ved Afkøling af en med Blyklorid varmt mættet, stærk Ammoniumkloridopløsning, og behandler denne Forbindelse med Vand, saa forandres den paa lignende Maade. Det drejer sig aabenbart her om en reciprok Proces, idet Blykloridet i Berøring med stærk Ammoniumkloridopløsning optager Ammoniumklorid og danner et fast Dobbelsalt, som saa ved Behandling med Vand eller en svag Ammoniumkloridopløsning atter spaltes. Som det bedste Middel til Afgørelse af Forbindelsens Stabilitetsforhold og til Opsøgning af mulige andre Forbindelser konstrueredes Opløselighedsdiagrammet paa Grundlag af Forsøg, ved hvilke Blyklorid og Dobbelsalt roteredes med Ammoniumkloridopløsninger af forskellig Koncentration, og Opløsningen efter indtraadt Ligevægt analyseredes. Under Benyttelse af de to Enkeltsaltets Koncentration som Koordinater fremkom herved et Kurvesystem, bestaaende af 3 Grene, svarende til de to Komponenter NH_4Cl og $PbCl_2$ samt et Dobbelsalt. Sammensætningen heraf fandtes paa forskellig Maade, ved direkte og indirekte Analyse, at være $NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$, og denne Forbindelse er saaledes den eneste stabile under normale Betingelser.

De her nævnte Rotationsforsøg udførtes ved $t = 22^{\circ},0$. ca. 15 cm^3 Ammoniumkloridopløsning rystedes med ca. 1 gr. Blyklorid eller Dobbelsalt i en Tid, der som oftest var mere end dobbelt saa lang som den, der ifølge Kontrollforsøg havde vist sig tilstrækkelig til Opnaelse af Ligevægten. Saalænge der arbejdes med Blyklorid ved Ammoniumkloridkoncentrationer, lavere end Ligevægtskoncentrationen, eller med Dobbelsaltet ved Koncentrationer, som er større end denne, sker

der ingen kemisk Omdannelse af Bundfaldet, og Ligevægten naas da paa et Par Timer. Gaar man derimod ud fra en stærk Ammoniumkloridopløsning og behandler denne med Blyklorid, sker der en Omdannelse af Bundfaldet, idet der dannes fast Dobbelt salt, og Ligevægten naas da først efter længere Tids Rotation. Analogt foregaar ved Behandling af Dobbelt saltet med svag Opløsning. Disse Processer benyttes nu let til Opsøgning og nøjagtig Bestemmelse af Ligevægtspunktet. I det først nævnte Tilfælde vil det faste Blyklorid, hvis det er tilstede i tilstrækkelig Mængde, berøve Opløsningen Ammoniumklorid, indtil Ligevægtskoncentrationen er naaet. I andet Tilfælde afgiver Dobbelt saltet Ammoniumklorid indtil samme Grænsekonzentration. Det er ved den experimentelle Bestemmelse af Ligevægtspunktet af Vigtighed, at det saaledes kan naas fra begge Sider, idet man gaar ud baade fra en højere og en lavere Konzentration.

I nedenstaaende Tabel 1 er opført Resultaterne af disse Forsøg. Tallene, der angiver Gramækvivalenter i 1000 gr. Vand, fremstiller Koordinaterne for Ligevægtskurvens tre Grene.

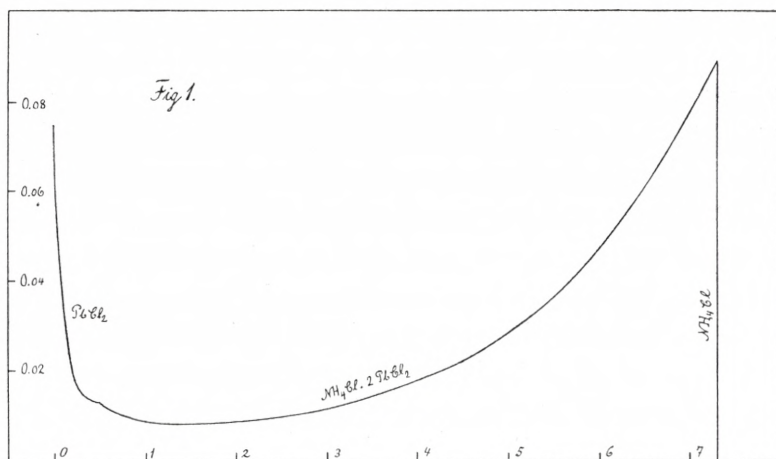
Tabel 1.

| NH_4Cl | $PbCl_2$ | NH_4Cl | $PbCl_2$ | NH_4Cl | $PbCl_2$ |
|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 0.0 | 0.0749 | 0.65 | 0.01047 | 2.5 | 0.00920 |
| 0.1 | 0.0325 | 0.7 | 0.00990 | 3.0 | 0.01124 |
| 0.2 | 0.0194 | 0.8 | 0.00872 | 4.0 | 0.01823 |
| 0.3 | 0.01532 | 0.9 | 0.00833 | 5.0 | 0.02964 |
| 0.4 | 0.01377 | 1.0 | 0.00800 | 6.0 | 0.0473 |
| 0.5 | 0.01297 | 1.2 | 0.00752 | 7.0 | 0.0774 |
| 0.55 | 0.01226 | 1.5 | 0.00726 | 7.29 | 0.0898 |
| 0.6 | 0.01127 | 2.0 | 0.00769 | 7.29 | 0 |

Efter den ovenfor angivne Methode fandtes Ammoniumkloridkoncentrationen ved Ligevægten $PbCl_2 - NH_4Cl, 2PbCl_2$ at være 0.52, hvilket Punkt falder sammen med Skærings-

punktet for de to Kurver. Blykloridkoncentrationen er her 0,0127.

Opløselighedsforholdene ses bedst af Fig. 1. Man bemærker særlig, hvorledes Opløseligheden af Blyklorid paa normal Maade formindskes ved Tilsætning af smaa Mængder af Klorioner, men hvorledes denne Opløselighedsdepression med voxende Koncentration formindskes paa Grund af Komplekdannelse.



For Dobbelt-saltets Vedkommende tilkendegives denne Komplekdannelse ved et Minimum paa Opløselighedskurven. Et saadant Minimum maatte ogsaa vise sig paa Blykloridkurven, hvis det var muligt at arbejde med dette Stof i det labile Omraade tilhøjre for Ligevægtpunktet.

Benytter man i disse Forsøg Kaliumklorid i Stedet for Ammoniumklorid, viser der sig lignende om end mere indviklede Forhold; specielt optræder der ved stigende KCl -koncentration i et vist Punkt en ny Forbindelse, et Dobbelt-salt. Det er Mangel paa Hensyntagen hertil, der for de mest koncentrerede Opløsningers Vedkommende har ført v. ENDE¹ til urigtige Resultater i hans Undersøgelser over Blykloridets Dissociationsforhold.

¹ Zeitschr. f. anorgan. Chem. 26, 162 (1903).

Det for Affinitetsbestemmelsen vigtigste af de ovenfor nævnte Resultater er Paavisningen af Dobbeltsaltet $NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$ som den eneste stabile Forbindelse under normale Betingelser samt Bestemmelsen af Ligevægten mellem dette Dobbeltsalt og Blyklorid i Berøring med Vand som Opløsningsmiddel. Da Dobbeltsaltets Dannelsesaffinitet lader sig beregne ud fra kendte Data ogsaa ved højere Temperatur, naar Ligevægten ved den paagældende Temperatur kendes (se Kap. IV), foretoges imidlertid ogsaa Ligevægtsbestemmelser ved 100° efter en Methode, som er afvigende fra den ved lavere Temperatur benyttede.

Apparatet, som er afbildet paa Fig. 2, bestod af en ca. 100 cm^3 s Kolbe med en lille cylindrisk Forlængelse i Bunden og forsynet med en ca. 25 cm lang Hals, omgivet af et Svalerør. Kolben anbragtes, saaledes som Figuren viser, over en gennemhullet Asbestplade, saaledes at Forlængelsen, der var fyldt med Platintetraedre, kunde opvarmes med en lille Flamme. Herved opnaaedes en temmelig rolig Kogning, ogsaa efter længere Tid, naar den i Kolben indeholdte Opløsning var blandet med en stor Mængde fast Stof.

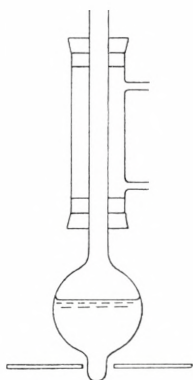


Fig. 2.

Da Ligevægtskoncentrationen ved 100° maatte antages at være betydelig større end ved 22° , begyndtes Bestemmelsen med en ca. 2.5-n Ammoniumkloridopløsning. 50 cm^3 heraf blev fyldt paa Kolben og opvarmet til Kogning under Tilbagesvaling. Der tilsattes nu først saa meget Blyklorid, at Opløsningen var mættet, og en lille uopløselig Rest blev tilbage, hvorpaa der udtoges ca. 1.5 gr. Opløsning, hvori Klormængden bestemtes. Nu tilsattes 10 gr. Blyklorid og kogtes i 20 Minutter, hvorefter Klormængden bestemtes som før. En Tilbagegang i Klormængden viser, at der gaar Ammoniumklorid fra Opløsningen til Bund-

faldet, og at Ligevægten ligger ved en lavere Ammoniumkloridkoncentration.

Efterat foreløbige Forsøg havde vist, at Ligevægten maatte ligge ved en Kloridkoncentration imellem 1.0 *n* og 1.6 *n*, foretoges de nøjagtigere Bestemmelser, hvis Resultater er anført nedenfor. Begyndelseskoncentrationen er her betegnet med c_0 . *D* og *B* betegner i de 5 første Forsøgsrækker Koncentrationen udtrykt som Gramækvivalenter Klor i 1000 gr. Opløsning efter ca. 40 Min. Kogning med 2 gr. af henh. Dobbeltsalt og Blyklorid.

Tabel 2.

| I | | II | | III | |
|----------|-------|----------|-------|-------------|-------|
| c_0 | 1.106 | c_0 | 1.299 | c_0 | 1.404 |
| <i>D</i> | 1.167 | <i>B</i> | 1.310 | <i>B</i> | 1.385 |
| <i>D</i> | 1.236 | <i>B</i> | 1.304 | <i>B</i> | 1.381 |
| <i>D</i> | 1.299 | | | <i>B</i> | 1.406 |
| <i>D</i> | 1.375 | | | <i>D</i> | 1.408 |
| <i>D</i> | 1.387 | | | | |
| IV | | V | | VI | |
| c_0 | 1.272 | c_0 | 1.571 | c_0 | 1.430 |
| <i>B</i> | 1.273 | <i>B</i> | 1.490 | <i>B, D</i> | 1.432 |
| <i>D</i> | 1.310 | <i>B</i> | 1.447 | <i>B, D</i> | 1.436 |
| <i>D</i> | 1.403 | <i>B</i> | 1.440 | <i>B, D</i> | 1.441 |
| <i>D</i> | 1.427 | <i>B</i> | 1.419 | <i>B, D</i> | 1.437 |
| <i>D</i> | 1.386 | | | Middel: | 1.437 |
| <i>D</i> | 1.401 | | | | |

Disse Tal viser, at Koncentrationen fra begge Sider nærmer sig en Grænseværdi lidt over 1.4. Middeltallet af de tre sidste Værdier i IV og de tre sidste i V giver $n = 1.42$. Der findes dog her kendelige, uregelmæssige Svingninger i Tallene. De endelige Bestemmelser er anførte i Forsøgsrække VI. Jeg gik her ud fra en 1.430-*n* Opløsning og kogte denne med 3 gr Dobbeltsalt + 3 gr Blyklorid. De opførte Tal er Koncentrationerne, bestemte med 1 à 2 Timers Mellemrum, og disse Tal holder

sig jo kendelig konstante. Middeltallet $n = 1,437$ bør derfor anses for den virkelige Ligevægtskoncentration.

At det her virkelig drejer sig om en Ligevægt imellem Dobbelsaltet $NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$ og Blyklorid, fremgaar af to Ting. For det første forandres Koncentrationen ikke ved Tilsætning af dette Dobbelsalt, naar Ligevægten er naaet fra oven. Herved er det efter Faseloven udelukket, at der kan foreligge Ligevægt imellem Blyklorid og et andet Blyklorid-Ammoniumkloriddobbelsalt. Men dernæst formindskes Ammoniumkloridopløsningens Koncentration ved Tilsætning af Blyklorid netop saa meget, som svarer til S sammensætningen $NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$.

Medens den molære Koncentration af Blyklorid i Ligevægten mellem dette Salt og Dobbelsaltet, som Tabel 1 viser, kun udgør lidt over een % af Ammoniumkloridkoncentrationen, er den forholdsvis langt større i Ligevægten ved Opløsningens Kogepunkt. Analysen af Ligevægtsopløsningen viste, at der indeholdtes 22,3 gr. $PbCl_2$ eller 0,160 Ækvivalenter Bly i 1000 gr. Opløsning. De for Kogepunktet gældende Ligevægtsdata bliver altsaa udtrykt i Gramækvivalenter:

| | NH_4Cl | $PbCl_2$ |
|-----------------------|----------|----------|
| i 1000 gr. Opløsning: | 1.277 | 0.160 |
| i 1000 gr. Vand: | 1.404 | 0.176 |

I x -Koncentrationsskalaen — som angiver Grammolekyler Ammoniumklorid, idet det samlede Antal Molekyler sættes $= 1$ — bliver Koncentration $x = 0.0245$.

Som det nærmere vil blive udviklet i Kap. IV, er det for Affinitetsbestemmelsen nødvendigt at kende Koncentrationen af den Ammoniumkloridopløsning, hvori Saltet har samme kemiske Potential, som i den ovenfor karakteriserede Ligevægtsopløsning. Der skal med andre Ord undersøges, hvilken Indflydelse Tilstedeværelsen af 0,176 Gramækvivalenter Blyklorid har paa Ammoniumkloridpotentialet. Virkningen kan

tænkes at være dobbelt: En Forøgelse af Potentialet paa Grund af Dissociationsformindskelsen og en Formindskelse af Potentialet paa Grund af Komplexdannelse. Af disse Virkninger vil Dissociationsformindskelsen og den dermed følgende Potentialændring i Betragtning af de Dissociationsgrader og Koncentrationsforhold, hvorom Talen er, uden væsentlig Fejl kunne lades ude af Betragtning. Virkningen af Komplexdannelse er derimod ret væsentlig.

Paa Grund af manglende Data for Dissociationsforholdene ved høj Temperatur er imidlertid en nøjagtig Beregning af Komplexdannelsens Art og Grad ikke gennemførlig, saa at vi maa nøjes med en Overslagsregning. Hvis vi gaa ud fra den ved Ammoniumkloridtilsætning frembragte Opløselighedsformindskelse for Blyklorid, hvilken er relativt langt mindre (fra 0.239 til 0.176) ved 100° end ved 20° (se Tabel 1), samt fra den Forudsætning, der ifølge v. ENDE¹ gælder ved lavere Temperatur, at den komplekse Ion er sammensat $PbCl_4^{--}$, vil vi kunne beregne, at en Tilsætning af Blyklorid i de Mængder, der her er Tale om, vil frembringe en omtrent 0,8 Gange saa stor Koncentrationsformindskelse for Ammoniumkloridet. Dette Stofs virkelige Koncentration i Ligevægten ved 100° bliver derfor: $1.404 - 0.141 = 1.26$ Gramækvivalenter i 1000 gr. Vand, eller i x -Koncentrationskalaen: $x = 0.0221$.

Ved Affinitetsbestemmelsen, som omtales i Kap. IV, skal denne Værdi benyttes for Ligevægtskoncentrationen. Selv om Fejlen i denne beløber sig til 5 0/0, hvilket paa Grund af den usikre Korrektion vel er muligt, vil der af denne Grund kun medføres en Fejl paa 2 0/0 i den endelige Affinitetsværdi.

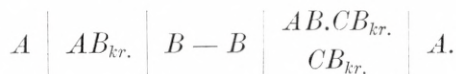
II. Elektromotorisk Bestemmelse af Affiniteten ved Hjælp af Blyelektroder.

Ved Behandlingen af Opløsningsprocesser har jeg ved en tidligere Lejlighed² angivet et Princip til Affinitetsmaaling,

¹ l. c.

² D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrift. [7] II. 6, 327.

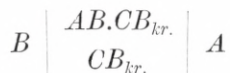
som ogsaa lader sig anvende til Bestemmelse af Dannelsesaffiniteten af Dobbeltsalte. Skal vi f. Eks. undersøge Dannelsesaffiniteten af et Dobbeltsalt, som for Simpelt Skyld skrives $AB.CB$, saa opbygge vi Kombinationen:



Dette Skema forstaas saaledes: det første Enkeltelement:



er dannet af de to Elektroder A og B , som kunne være af 1ste, 2den eller 3die Art, og mellem hvilke der er indskudt en ledende Opløsning, der er i Ligevægt med $AB_{kr.}$, altsaa mættet med Saltet AB i krystallinsk Tilstand. Beskaffenheden af denne Opløsning er theoretisk betydningsløs, naar der blot kan opnaas Ligevægt med Elektroderne. Den Proces, som giver Strøm i dette simple Element, vil være: $A + B \rightarrow AB_{kr.}$ (1). I det andet Enkeltelement:



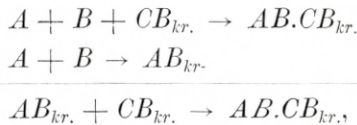
haves de samme Elektroder, men den ledende Vædske er her mættet med to Salte nemlig Dobbeltsaltet og den Komponent af Dobbeltsaltet, som ikke fandtes i det første Element. Ved Strøm Slutning vil som ovenfor A og B forene sig med hinanden, men da Vædsken ikke er mættet med AB , vil dette Stof ikke udskilles i krystallinsk Form. En Tilførsel af AB til Vædsken vil derimod fremkalde en Udskillelse af Dobbeltsaltet $AB.CB_{kr.}$, idet det faste Salt $CB_{kr.}$ forbruges:



Vi gør vel i skarpt at sondre imellem de to Processer, der foregaar i dette Element. Først den direkte Ionreaktion: $A + B \rightarrow AB$ og da den paafølgende Addition af den anden Komponent efter det ovenstaaende Skema. Vi ville kalde

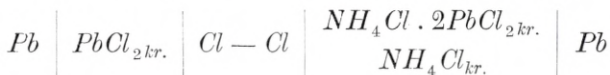
denne Proces en elektromotorisk virksom Additionsproces, idet det jo ikke er en Proces, der fuldbyrder sig uden Indvirkning paa den elektromotoriske Kraft, men tvertimod, da hele Elementet fungerer reversibelt, maa være elektromotorisk virksom. Den elektromotoriske Additionsproces's særlige Art ses bl. a. deraf, at Forbindelsen CB , der her — af Hensyn til Forhold, som blive omtalte i næste Kapitel — er tænkt som et Salt, jo ingenlunde behøver at være en Elektrolyt, men kan være et ganske vilkaarligt Stof. I et senere Arbejde skal jeg omtale Elementer af den Art.

Kombinerer vi nu de to Enkeltelementer til det ovenfor angivne Dobbeltlement, maa den strømgivende Proces i dette jo aabenbart kunne udtrykkes som Differensen imellem Enkeltelementernes strømgivende Processer:

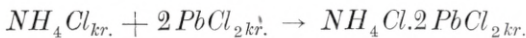


og vi ser altsaa, at Dannelsen af Dobbeltsaltet af dets Komponenter i krystallinsk Tilstand bliver den Proces, som maales i den benyttede Kombination.

Vi ser herefter let, at Kombinationen:



vil bestemme Affiniteten for Dobbeltsaltets Dannelse altsaa for følgende Proces:



Ved Forsøgenes praktiske Udførelse maales Enkeltelementernes elektromotoriske Kraft hver for sig. I Bunden af den ene Gren af smaa H-formige Elementkar fyldtes ca. 0,7 0/0's Blyamalgam, i den anden Kvægsølv, og herover for første Elements Vedkommende henholdsvis fast Blyklorid og Kalomel. Efter Paafyldning af Elektrolyten, som her bestod af 0.3 n

Ammoniumkloridopløsning, anbragtes til Fæstnelse af Elektroden et højt Lag Sand i begge Grene. I det 2det Element anvendtes i Stedet for fast Blyklorid en Blanding af Dobbelt-salt og Ammoniumklorid og i Stedet for den fortyndede Salmiakopløsning en mættet. De saaledes opbyggede Elementer blev anbragt i Thermostat, og den elektromotoriske Kraft, som hurtig antog en konstant Værdi, maales. I den nedenstaaende Tabel, hvori π_1 og π_2 refererer sig til henholdsvis 1ste og 2det Element, er opført Middelværdien for de fundne elektromotoriske Kræfter, disses Differens samt Differensens Temperaturkoefficient.

Tabel 3.

| t | π_1 | π_2 | π | $\frac{d\pi}{dt}$ |
|-------|---------|---------|--------|-------------------|
| 0 | 0.5246 | 0.5532 | 0.0286 | |
| 22.05 | 0.5226 | 0.5531 | 0.0305 | 0.000091 |
| 33.07 | 0.5214 | 0.5527 | 0.0313 | 0.000073 |

Den her fundne π -Værdi fremstiller Dannelsesaffiniteten for Dobbelt-saltet i elektromotorisk Maal. Den kan udtrykkes ved

$$\begin{aligned} \pi &= 0.0287 + 0.000082 t \\ \text{eller} \quad \pi &= 0.0302 + 0.000082 (t - 18). \end{aligned}$$

Dannelsesaffiniteten for Dobbelt-saltet stiger altsaa med Temperaturen.

Ved de her beskrevne Elementer er der den Mangel, at der paa Grund af Blykloridets Opløselighed fremkommer en Koncentrationsforskel og hermed et Potentialspring, hvor den med Blyklorid mættede Vædske berører den ovenstaaende Opløsning. Selv om den heraf følgende Fejl er meget ringe, bør den dog ved den nøjagtige Bestemmelse af Affiniteten ikke lades ude af Betragtning. Ved de afgørende Maalinger fremstilledes derfor Elementer, hvori Potentialspringet var fjernet dels derved at Vædsken overalt var mættet med Blyklorid, dels — da der var opstaaet Tvivl om Merkurokloridets

Stabilitet under disse Betingelser — derved, at der som Elektrolyt i Elementet anvendtes en normal Natriumkloridopløsning. Middeltallene af de saaledes fundne Værdier anføres i Tabel 4.

Tabel 4.

| | t | π_1 | π_2 | π | $\frac{d\pi}{dt}$ |
|----|------|---------|---------|--------|-------------------|
| I | 20.0 | 0.5239 | 0.5534 | 0.0295 | 0.000105 |
| | 40.0 | 0.5215 | 0.5531 | 0.0316 | |
| II | 22.0 | 0.5223 | 0.5531 | 0.0308 | 0.000082 |
| | 40.5 | 0.5203 | 0.5526 | 0.0323 | |

De under I opførte Tal, der gælder for de med Blyklorid mættede Elementer, fremstilles ved

$$\pi = 0.0293 + 0.000105 (t - 18),$$

medens Tallene under II, der tilhører Natriumkloridelementerne tilfredsstillende Udtrykket:

$$\pi = 0.0304 + 0.000082 (t - 18),$$

som er næsten identisk med det for de ovenomtalte Elementer med Diffusionspotential fundne Udtryk. De saa godt som sammenfaldende Værdier efter disse to Udtryk bør derfor anses for det elektromotoriske Maal for Dannelsesaffiniteten af Dobbeltaltet.

III. Elektromotorisk Bestemmelse af Affiniteten ved Hjælp af Ammoniumelektroder.

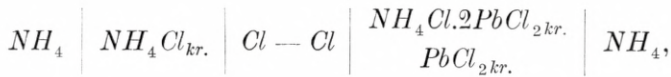
Naar Brint med et konstant ringe Indhold af Ammoniak ledes hen over en platineret Platinelektrode, vil denne fungere som Ammoniumelektrode. Det fra Elektroden udtrædende Brint vil forene sig med Ammoniak til Ammoniumioner, medens der ved den modsatte Strømretning vil foregaa en Spaltning af Ammoniumionerne i Ammoniak og Brint. Vi kan ogsaa opfatte Ammoniumsaltdannelsen som en elektromotorisk Additionsproces. F. Eks. i Kombinationen:



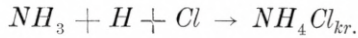
vil der ved direkte Ionreaktion dannes Klorbrinte, hvoraf der saa ved elektromotorisk virksom Addition af Ammoniak opstaar Ammoniumklorid. Til samme Resultat føres vi ved rent energetiske Betragtninger. I det ovenstaaende Element, hvor den strømgivende Proces er $H + NH_3 + HgCl \rightarrow NH_4 Cl + Hg$, kan der ved konstant Brint- og Ammoniakkoncentration kun fremkommer Ændringer i den elektromotoriske Kraft ved Forandring af det kemiske Potential eller Koncentrationen af Ammoniumsaltet. Er Ammoniakkoncentrationen ringe i Sammenligning med Ammoniumsalkoncentrationen, kan Elementet altsaa tjene til at bestemme Ændringen i kemisk Potential for Ammoniumkloridet, eller som vi ogsaa kan udtrykke det: Koncentrationsændringsaffiniteten for Saltet.

Holdes Ammoniumsalkpotentiallet konstant f. Eks. derved at der anvendes en mættet Opløsning, kan Elementet naturligvis ogsaa benyttes til at bestemme Sammenhængen imellem Koncentration og kemisk Potential af Ammoniakken i Luftblandingen. Hvis Gaslovene kan anvendes paa begge Luftarter, stiger den elektromotoriske Kraft af Elementet med Ammoniakindholdet paa let beregnelig Maade, indtil Luftblandingen indeholder $\frac{2}{3}$ Ammoniak og $\frac{1}{3}$ Brint for da ved stadig voxende Ammoniakprocent atter at aftage.

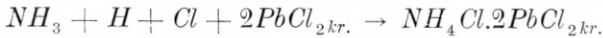
De Elementer af Ammoniumelektrodetypen, som tjente til Maaling af den søgte Dannelsesaffinitet for Dobbelsaltet opbyggedes ganske analogt med de i forrige Kapitel omtalte Blyelektrodeelementer, kun saaledes at Blykloridets og Ammoniumkloridets Funktioner var ombyttede. I Stedet for at danne Blyklorid ved direkte Ionreaktion og Dobbelsaltet heraf ved paafølgende elektromotorisk Addition af Ammoniumklorid vil Strømmen her danne sidstnævnte Salt direkte, og Blykloridet vil derpaa tilføjes ved elektromotorisk Addition. Svarende til den S. 461 nævnte Blyelektrodekombination opbyggedes altsaa følgende Element:



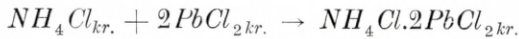
hvor NH_4 betegner den nu omtalte Brint-Ammoniak-elektrode.
I første Element foregaar Processen:



og i andet Element:



Differensen bliver som før:



I 2det Element er Blyklorid og Dobbelt salt i Berøring med Opløsningsmidlet, og Koncentrationen af Ammoniumklorid maa da, naar Ligevægten har indstillet sig, være den tidligere bestemte Ligevægtskoncentration $0.52 n$ ved 20° . I denne Vædske udfældes imidlertid ved Tilledning af Ammoniak et Bundfald, antagelig bestaaende af et basisk Klorid, en Vanskelighed som imidlertid let undgaas ved Udeladelse af Blysaltene. Da de to Elektroder kun paavirkes af NH_4 - og Cl -ioner, og da endvidere Blysaltkoncentrationen i Ligevægten er meget ringe i Sammenligning med Ammoniumsalkoncentrationen (se Tab. 1), kan der herved ikke fremkomme nogen væsentlig Fejl. Det overordentlig ringe Potentialspring, som fremkommer der, hvor den ammoniakalske Opløsning berører den ammoniakfri, kan vi ligeledes se bort fra.

Da konstante Værdier for den elektromotoriske Kraft først opnaas, naar Opløsningen i Elementet har opnaaet Ligevægt med den ammoniakholdige Brint, og dette — som foreløbige Forsøg viste — paa Grund af Ammoniakens store Opløselighed ved almindelige Elementformer tager lang Tid, benyttede jeg særligt til disse Forsøg konstruerede Elementkar, hvis Bygning fremgaar af hosstaaende Figur.

I den lange Gren af det her afbildede Element findes en almindelig Kalomelektrode og derover et højt Lag Sand.

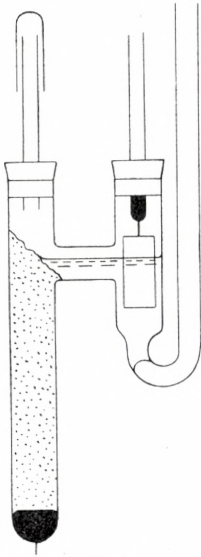


Fig. 3.

Den anden Gren, som indeholdt Platinelektroden, og hvori Brinten tilleddes gennem det i Bunden udmundende Tilledningsrør, var ganske kort og indeholdt kun ca. halvanden cm^3 Vædske. Paa Grund af dette ringe Rumfang bliver Opløsningen ret hurtigt mættet med Ammoniak. Brinten, som fremstilledes af Zink og Svovlsyre, leddes efter passende Rensning igennem ca. 5 Lit. af en $\frac{1}{20}$ *n*-Ammoniakopløsning, hvor den mættedes med Ammoniak af den tilsvarende Spænding, og derfra til Elementet; den undveg gennem Forbindelsesrøret for de to Grene og et Afledningsrør foroven i den lange Gren.

De anvendte Ammoniumkloridkoncentrationer og de dertil svarende elektromotoriske Kræfter π^1 , maalte ved 18° anføres nedenfor.

Tabel 5.

| <i>c</i> | π^1 | π |
|----------|---------|--------------|
| mættet | 0.6931 | } Md: 0.6924 |
| mættet | 0.6917 | |
| 0.40 | 0.8288 | 0.1364 |
| 0.50 | 0.8200 | 0.1276 |
| 0.55 | 0.8104 | 0.1180 |
| 0.65 | 0.8014 | 0.1094 |

I tredje Kolonne staar Differensen imellem de med de fortyndede Opløsninger fundne Værdier og den, der svarer til Mætningskoncentrationen, altsaa den Differens, som udtrykker Opløsningsaffiniteten i elektromotorisk Maal. For Ligevægtskoncentrationen 0.52 interpolerer man af disse Tal $\pi = 0.122$, som altsaa fremstiller den søgte Dannelsesaffinitet for den Mængde Dobbelsalt, som indeholder eet Ækvivalent Ammo-

niumklorid, altsaa eet Molekyle $NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$. Da Dobbelt-saltet indeholder 4 Ækvivalenter Bly i Molekylet, vil der til eet Ækvivalent Bly svare en Fjerdedel af denne elektromotoriske Kraft eller:

$$\pi_{18} = 0.0305,$$

og denne Værdi stemmer med tilstrækkelig Nøjagtighed overens med den Værdi $\pi_{18} = 0.0304$, som blev funden direkte (S. 463) ved Hjælp af Blyelektroder.

Det kan imidlertid ikke nægtes, at den sidstnævnte Værdi er betydelig sikrere, end den som er bestemt med Ammoniumelektroderne. Naar de to Værdier stemme saa fortræffeligt overens, saa ligger Betydningen af dette Resultat væsentligst deri, at det viser, at Ammoniumelektroden er en i Praxis anvendelig Elektrode. Endvidere ser vi, at Anvendelsen af denne Dobbeltmethode: Maaling med begge de Elektroder, hvis Metaller indgaa i Dobbelt-saltet, her saavel som i andre, lignende Tilfælde vil kunne føre til en Bestemmelse af Dobbelt-saltens Sammensætning, idet de elektromotoriske Kræfter jo aabenbart forholder sig omvendt som Ækvivalentantallet af de tilsvarende Metaller i Dobbelt-saltet. I det her betragtede Tilfælde faas:

$$\frac{\text{Antallet af Blyækvivalenter}}{\text{Antallet af Ammoniumækvivalenter}} = \frac{0.122}{0.0304} = 4.01,$$

et Tal, hvoraf Dobbelt-saltets Sammensætning fremgaar ganske utvivlsomt. Det skal nævnes at Methoden ogsaa kan afgøre, om Forbindelsen er vandholdig eller ikke, idet Tilsætning af et indifferent Stof til Elektrolyten i Elementet kun i første Tilfælde vil forandre den elektromotoriske Kraft.

IV. Bestemmelse af Affiniteten tensimetrisk ved Maaling af Vandpotentialiet i Ammoniumkloridopløsninger.

For Koncentrationsafhængigheden af de differentiale Op-løsningsaffiniteter A_1 og A_2 i et binært System har jeg tid-

ligere¹ udledet Udtrykket:

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

og vist dets Anvendelighed paa Systemet Svovlsyre-Vand. Dette Udtryk lader sig imidlertid ogsaa benytte — i Forbindelse med visse Ligevægtsdata — til Bestemmelse af krystal-linske Saltes Dannelsesaffinitet, og kan altsaa tjene til Løsning af den her foreliggende Opgave.

Ifølge de Betragtninger, som i Virkeligheden ogsaa have ligget til Grund for de elektrometriske Metoder, er Dannelsesaffiniteten for eet Molekyle af Dobbelt saltet identisk med Opløsningsaffiniteten A_1 for det krystal-linske Ammoniumklorid ved den Koncentration, som svarer til Ligevægten $PbCl_2 - NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$. Denne A_1 -Værdi kan naturligvis findes, naar man kan konstruere A_1 -kurven, som igen kan beregnes af A_2 -Kurven α : Kurven for Vandets Opløsningsaffinitet, netop ved Hjælp af den ovenstaaende Ligning. Det gælder altsaa om at finde en Række A_2 -værdier for Ammoniumkloridopløsninger i Dobbelt saltets Existensinterval — altsaa fra Ligevægt opløsningen til mættet Opløsning — eller, hvad der bliver det samme, en Række Værdier for Vandets kemiske Potential; og dette kan gøres ved Hjælp af disse Opløsningers Damptryk.

Er disse Data tilvejebragte, lader Affiniteten A_2 sig beregne, saaledes som jeg tidligere har vist², efter Udtrykket:

$$A_2 = -RT \ln II + RT \ln \frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0} - RT \ln \frac{\alpha}{1 + \alpha}, \quad (1)$$

hvor II , det reducerede Damptryk er Forholdet mellem Opløsningens og det rene Vands Damptryk, α_0 Dissociationsgraden for Dobbeltmolekylerne i Damp, som er i Ligevægt med rent Vand, og α den samme Størrelse for Damp, der er

¹ Affinitetsstudier III. S. 14. (1908), Zeitschrift für phys. Chem. 64, 642 (1908).

² Zeitschrift für phys. Chem. 68, 709 (1910).

i Ligevægt med den paagældende Opløsning. Da altid $\alpha > \alpha_0$, bliver A_2 , beregnet efter det simple Udtryk: $A_2 = -RT \ln II$, hvorved ikke er taget Hensyn til Vandmolekylernes delvise Association, altid for stor, selv om Korrektionsleddenes Værdi i alle Tilfælde kun beløber sig til nogle faa pCt. af A_2 -værdien.

Da Damptryksbestemmelser — eller hvad der i Almindelighed ækvivalerer hermed: Kogepunktsbestemmelser foreligger i stort Antal for Saltopløsningers Vedkommende, og da den Methode, som her er skitseret, trods de Mangler, den frembyder for de mest fortyndede Opløsningers Vedkommende og som straks skal blive omtalte, er ganske almindeligt anvendelig til Bestemmelse af opløste Stoffers Potential- eller Affinitetsændring med Koncentrationen, har jeg anset det for heldigt paa dette Sted at gennemføre de Beregninger, som er nødvendige til Afgørelse af den Virkning, som Associationen af Vandmolekylerne udøver paa Affinitetsværdien, naar de beregnes efter det simple logaritmiske Udtryk. Da denne Virkning naturligvis kun afhænger af II og Temperaturen, men ikke af Karakteren af den Forbindelse, som frembringer Damptryksformindskelsen, vil de for alle Tilfælde gyldige Resultater kunne vindes ved en Beregning en Gang for alle.

Ifølge Formel (1) er det α og α_0 , Dissociationsgraden af Vanddampens Dobbeltmolekyler, som skal kendes ved Affinitetsberegningen, og jeg har til Bestemmelse heraf allerede flere Gange tidligere benyttet de Undersøgelser, som E. BOSE¹ paa Grundlag af Vægtfyldebestemmelser, udførte af E. KORNATZ, har anstillet over dette Emne. Under Antagelse af Massevirkningslovens Gyldighed for Vanddampdissociationen udledes Udtrykket:

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{k}{p},$$

hvor k er en Konstant og p Opløsningens Damptryk. Er p_0 Damptrykket af det rene Opløsningsmiddel, δ Vægtfylden

¹ Zeitschrift für Elektrochemie 14, 269 (1908).

1.2432 af den fuldstændig associerede Damp og K en ny Konstant, kan Udtrykket omformes til

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha^2} = \frac{K}{p_0 \Pi \delta'} \quad (2)$$

hvor det indgaaende Forhold $\frac{K}{p_0}$ er beregnet af BOSE fra 0° til 200° . Paa Grundlag af BOSE's Tal har jeg nu ved Hjælp af Ligning (2) beregnet en Række sammenhørende Værdier for α og Π deraf, idet det erindres, at α_0 er den til $\Pi = 1$ svarende α -Værdi, $\log \frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0}$ og $\log \frac{\alpha}{1 + \alpha}$ ved forskellige Temperaturer, samt endelig det Antal $\%$, som $\log \frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0} - \log \frac{\alpha}{1 + \alpha}$ udgør af $-\log \Pi$, hvad der bliver det samme som den procentiske Afvigelse i den virkelige Affinitetsværdi fra den, som beregnes efter det simple Udtryk $A = -RT \ln \Pi$. I nedenstaaende Tabel 6 findes først angivet Temperaturen i Celsiusgrader, BOSE's Konstant $\frac{K}{p_0}$ samt det deraf beregnede Udtryk for Π . I Tabel 7 findes de ved Hjælp af disse Udtryk beregnede sammenhørende Værdier for α og $-\log \Pi$ ved forskellige Temperaturer, Logaritmedifferensen $(\log \frac{\alpha_0}{1 + \alpha_0} - \log \frac{\alpha}{1 + \alpha}) = D$ samt den ovenomtalte procentiske Afvigelse. De hertil nødvendige α_0 -Værdier, som er bestemt grafisk af α - Π -Kurven, anføres i 4de Kolonne i Tabel 6.

Tabel 6.

| t | $\frac{K}{p_0}$ | Π | α_0 |
|-------------|-----------------|--|------------|
| 0° | 8.52304 | $6.795 \cdot \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2}$ | 0.93367 |
| 50° | 6.64891 | $5.3482 \cdot \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2}$ | 0.91788 |
| 100° | 6.05276 | $4.8687 \cdot \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2}$ | 0.91083 |
| 150° | 5.98688 | $4.8157 \cdot \frac{1 - \alpha^2}{\alpha^2}$ | 0.90998 |

Tabel 7.

| α | $-\log \Pi_0$ | $-D_0$ | $[^0/0]_0$ |
|----------|---------------|------------|------------|
| 0.99 | 0.8614 | 0.01296 | 1.505 |
| 0.98 | 0.5525 | 0.01075 | 1.95 |
| 0.97 | 0.3698 | 0.00849 | 2.30 |
| 0.96 | 0.2380 | 0.00619 | 2.60 |
| 0.95 | 0.1341 | 0.00387 | 2.88 |
| 0.94 | 0.04812 | 0.00151 | 3.13 |
| 0.93 | -0.02688 | -0.00090 | 3.35 |
| 0.92 | -0.09100 | -0.00333 | 3.66 |
| 0.91 | -0.14939 | | |

| α | $-\log \Pi_{50}$ | $-D_{50}$ | $[^0/0]_{50}$ |
|----------|------------------|------------|---------------|
| 0.99 | 0.9654 | 0.01682 | 1.742 |
| 0.98 | 0.6565 | 0.01461 | 2.23 |
| 0.97 | 0.4738 | 0.01235 | 2.61 |
| 0.96 | 0.3420 | 0.01005 | 2.93 |
| 0.95 | 0.2382 | 0.00773 | 3.24 |
| 0.94 | 0.1521 | 0.00537 | 3.53 |
| 0.93 | 0.0771 | 0.00296 | 3.84 |
| 0.92 | 0.01298 | 0.00053 | 4.08 |
| 0.91 | -0.04541 | -0.00195 | 4.30 |

| α | $-\log \Pi_{100}$ | $-D_{100}$ | $[^0/0]_{100}$ |
|----------|-------------------|------------|----------------|
| 0.99 | 1.0062 | 0.01856 | 1.845 |
| 0.98 | 0.6973 | 0.01635 | 2.35 |
| 0.97 | 0.5146 | 0.01409 | 2.74 |
| 0.96 | 0.3828 | 0.01179 | 3.08 |
| 0.95 | 0.2790 | 0.00947 | 3.40 |
| 0.94 | 0.19289 | 0.00711 | 3.68 |
| 0.93 | 0.11789 | 0.00470 | 3.98 |
| 0.92 | 0.05377 | 0.00227 | 4.22 |
| 0.91 | -0.00462 | -0.00021 | |

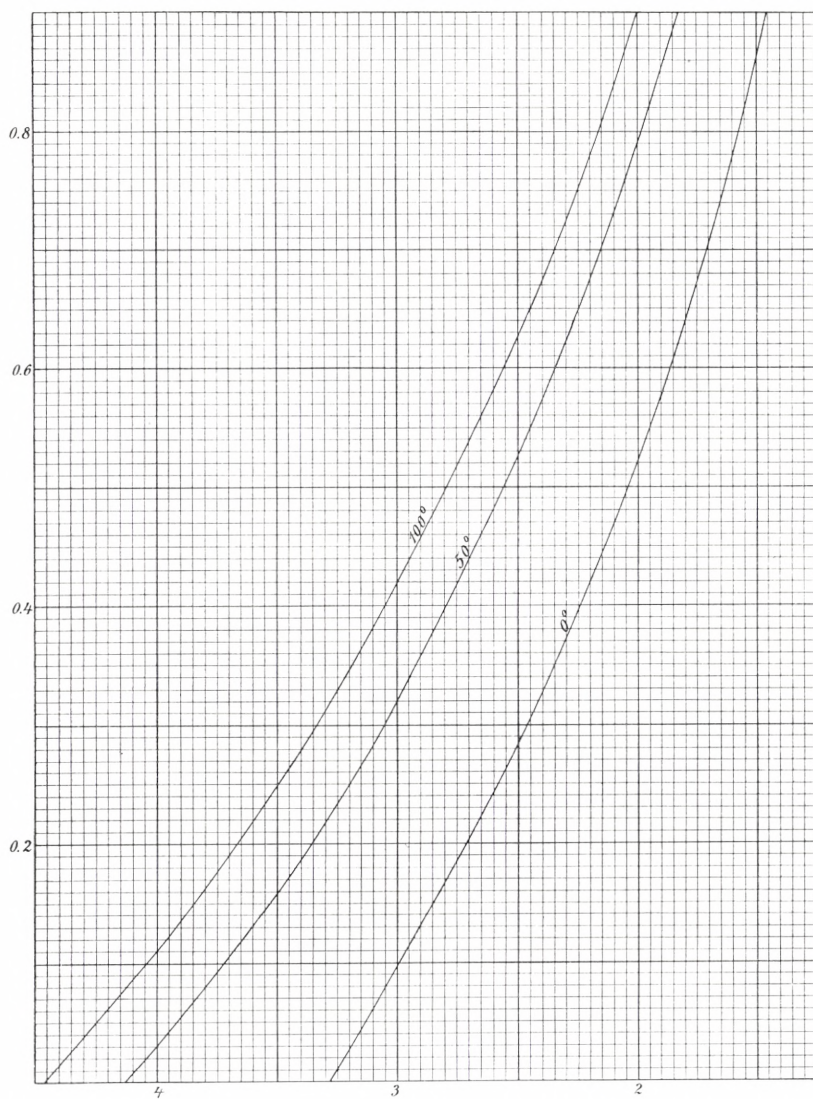


Fig. 4.

| α | $-\log \Pi_{150}$ | D_{150} | $[\text{O}/\text{O}]_{150}$ |
|----------|-------------------|-----------|-----------------------------|
| 0.99 | 1.0110 | 0.01878 | 1.857 |
| 0.98 | 0.7021 | 0.01657 | 2.36 |
| 0.97 | 0.5194 | 0.01431 | 2.76 |
| 0.96 | 0.3876 | 0.01201 | 3.10 |
| 0.95 | 0.2838 | 0.00969 | 3.42 |
| 0.94 | 0.19765 | 0.00733 | 3.71 |
| 0.93 | 0.12365 | 0.00492 | 3.98 |
| 0.92 | 0.05853 | 0.00249 | 4.26 |
| 0.91 | 0.00014 | 0.00001 | |

De i Tabel 7 indeholdte Resultater er grafisk fremstillede i Fig. 4 og Fig. 5, som indeholder de Kurver, der angiver Sammenhængen mellem $-\log \Pi$ og $[\text{O}/\text{O}]$ ved konstant Temperatur og imellem $[\text{O}/\text{O}]$ og Temperatur ved konstant Π . Af disse Figurer kan $[\text{O}/\text{O}]$ -Værdien interpoleres i et saa stort Koncentrations- og Temperaturomraade, som i Almindelighed vil være tilstrækkeligt til tensimetrisk Affinitetsbestemmelse ved vandige Opløsninger.

A_2 - x -kurven, som angiver Sammenhængen mellem Vandets differentiale Opløsningsaffinitet og Koncentrationen x , kan nu findes ved Hjælp af

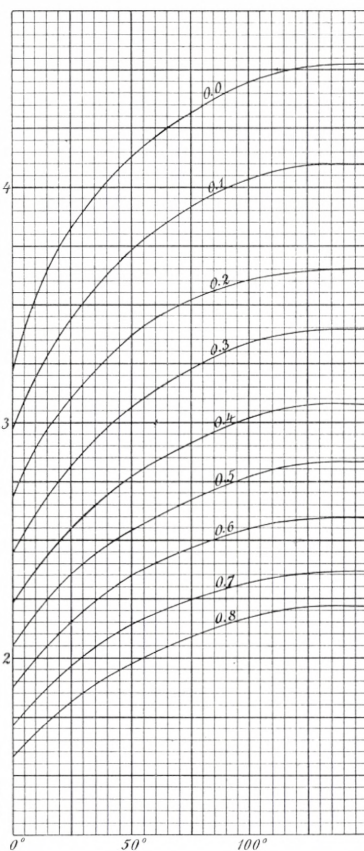


Fig. 5.

GERLACH's¹ og S. M. JOHNSON's² Bestemmelse af Ammoniumkloridopløsningernes Kogepunkt. Værdien herfor samt det tilsvarende Damptryk for rent Vand anføres nedenfor:

Tabel 8.

| x | t | p | x | t | p |
|--------|--------|-------|--------|--------|--------|
| 0.0181 | 101.00 | 787.6 | 0.0909 | 105.00 | 906.4 |
| 313 | 101.52 | 802.4 | 1032 | 105.81 | 932.3 |
| 345 | 101.66 | | 1044 | 106.00 | 938.3 |
| 409 | 101.98 | 815.4 | 1132 | 106.60 | 957.9 |
| 417 | 102.00 | | 1177 | 107.00 | 971.1 |
| 444 | 102.75 | | 1268 | 107.56 | 990.2 |
| 497 | 102.46 | 829.5 | 1316 | 108.00 | 1004.9 |
| 549 | 102.75 | | 1385 | 108.45 | 1021.5 |
| 582 | 102.96 | 844.1 | 1457 | 109.00 | 1039.6 |
| 602 | 103.00 | | 1592 | 110.00 | 1075.4 |
| 645 | 103.34 | | 1726 | 111.00 | 1112.1 |
| 668 | 103.48 | 859.7 | 1859 | 112.00 | 1149.8 |
| 750 | 104.00 | 875.4 | 2000 | 113.00 | 1188.6 |
| 774 | 104.16 | 880.4 | 2266 | 114.8 | 1261.2 |
| 869 | 104.88 | 902.7 | | | |

Af disse Tal har jeg beregnet $A_{2(\text{ukorr.})}$ efter Ligningen $A = RT \ln \Pi$, af Π -værdierne og Temperaturen er Korrektionen [%] for Vanddampens Afvigelse fra Gaslovene bestemt grafisk af Fig. 5. Heraf er atter beregnet $A_t = A_2$ (korr.) for Temperaturen t og endelig $A_{100} = A_2$ ved 100° .

Tabel 9.

| x | A_2 (ukorr.) | [%] | A_t | A_{100} |
|--------|----------------|------|-------|-----------|
| 0.0214 | 26.5 | 4.46 | 25.3 | 25.2 |
| 313 | 40.4 | 4.44 | 38.6 | 38.4 |

¹ Zeitsch. f. analyt. Chem. 26, 413 (1887).

² Trans. Roy. Soc. Edinburgh 45, 193 (1908).

| x | A_2 (ukorr.) | [$^{\circ}/_0$] | A_t | A_{100} |
|--------|----------------|-------------------|-------|-----------|
| 0.0409 | 52.4 | 4.40 | 50.1 | 49.8 |
| 497 | 65.2 | 4.35 | 62.4 | 62.0 |
| 582 | 78.3 | 4.31 | 74.9 | 74.3 |
| 668 | 92.1 | 4.28 | 88.2 | 87.4 |
| 750 | 105.8 | 4.21 | 101.4 | 100.3 |
| 774 | 110.1 | 4.18 | 105.5 | 104.3 |
| 869 | 129.2 | 4.15 | 123.8 | 122.2 |
| 909 | 132.2 | 4.14 | 126.7 | 125.0 |
| 1032 | 153.7 | 4.08 | 147.4 | 145.1 |
| 1044 | 158.6 | 4.07 | 152.1 | 149.7 |
| 1132 | 174.4 | 4.04 | 167.4 | 164.5 |
| 1177 | 184.9 | 4.02 | 177.4 | 174.1 |
| 1268 | 200.4 | 3.98 | 192.4 | 188.6 |
| 1316 | 211.3 | 3.96 | 203.0 | 198.7 |
| 1385 | 223.9 | 3.94 | 215.1 | 210.3 |
| 1457 | 237.6 | 3.89 | 228.3 | 222.9 |
| 1592 | 263.9 | 3.84 | 253.8 | 247.2 |
| 1726 | 290.2 | 3.79 | 279.2 | 271.2 |
| 1859 | 316.4 | 3.73 | 304.6 | 295.1 |
| 2000 | 342.7 | 3.68 | 330.1 | 319.0 |
| 2266 | 389.9 | 3.58 | 375.9 | 362.5 |

Tallene i sidste Kolonne er beregnede af A_t under den Forudsætning, at A ændres proportionalt med Temperaturen. Dette maa være Tilfældet ved de mest fortyndede Opløsninger men slaar ikke til for de koncentrerede Opløsningers Vedkommende. For at faa en Forestilling om den mulige Afvigelse har jeg beregnet A_2 af Frysepunktskurven for Ammoniumkloridopløsninger¹ under Benyttelse af MERBURGS Frysepunktsdata² og herved faaet de i Tabel 10 opførte til Temperaturen T svarende A_2 -værdier.

¹ Om Methoden se Affinitetsstudier III, 40 og 58.

² Zeitschr. f. anorgan. Chem. 37. 203 (1903).

Tabel 10.

| t^1 | A_{t^1} | x | $t-t^1$ | m |
|-------|-----------|--------|---------|------|
| — 4 | 20.9 | 0.0209 | 105 | 0.15 |
| — 6 | 31.0 | 0.0313 | 107.5 | 0.18 |
| — 8 | 41.1 | 0.0409 | 110 | 0.16 |
| — 10 | 51.0 | 0.0497 | 112 | 0.16 |
| — 12 | 60.8 | 0.0582 | 115 | 0.16 |
| — 14 | 70.5 | 0.0668 | 117.5 | 0.17 |
| — 16 | 80.1 | 0.0750 | 120 | 0.17 |

Under m findes den af disse Tal beregnede procentiske Tilvækst i A for en Grads Temperaturændring ved Kogepunktet, medens Temperaturproportionalitet svarer til den procentiske Tilvækst 0.28. Den Fejl, som fremkommer ved Benyttelsen af de i sidste Kolonne af Tabel 9 anførte A_2 -værdier, og som altsaa gaar i Retning af en Formindskelse af Værdien, beløber sig, som en Overslagsregning let kan overtyde os om, til ca. 50 kal. i det endelige Resultat. Denne Størrelse maa saaledes adderes til den fundne Værdi for Dan- nelsesaffiniteten af Dobbelt saltet.

Værdierne af A_2 kan vanskelig fremstilles som en enkelt Funktion af Koncentrationen, men gengives med stor Nøjagtighed af følgende to Udtryk:

$$A_2 = -33.5 + 1762 x$$

$$A_2 = 1023 x + 4100 x^2,$$

af hvilke det første gælder for de koncentrerede Opløsninger indtil $x = 0.09$, det andet Udtryk fra denne Koncentration til $x = 0$. De to Udtryk giver naturligvis samme Værdi for A ved $x = 0.09$, men ogsaa Kurvernes Retning, bestemt ved $\frac{dA_2}{dx}$, bliver her den samme, saa at Udtrykkene i Virkeligheden fremstiller de to Dele af en kontinuerligt forløbende Kurve.

Ved Hjælp af den i Begyndelsen af Kap. IV nævnte Grund- ligning imellem A_1 , A_2 og Koncentrationen kan der nu op-

stilles et Udtryk for A_1 , Opløsningsaffiniteten for Ammoniumkloridet. Vi finder:

$$\frac{dA_1}{dx} = -\frac{1-x}{x} \cdot \frac{dA_2}{dx}$$

eller
$$A_1 = \int \frac{dA_2}{dx} \left(1 - \frac{1}{x}\right) dx.$$

Af Ligning (1) faas:

$$\frac{dA_2}{dx} = 1762$$

og ved Indsætning af denne Værdi i Udtrykket for A_1 :

$$A_1 = 1762(x - \ln x) + k_1. \quad (3)$$

Paa samme Maade faas af Ligning (2):

$$\frac{dA_2}{dx} = 1023 + 8200x$$

og heraf atter:

$$A_1 = -1023 \ln x - 7177x + 4100x^2 + k_2. \quad (4)$$

Den differentiale Opløsningsaffinitet for Ammoniumkloridet er nu bestemt ved disse Ligninger (3) og (4). Konstanterne k_1 og k_2 kan findes derved, at Værdierne for A_1 efter de to Udtryk skal være identiske ved $x = 0.09$, samt — saafremt vi lader A_1 betegne Affiniteten for det krystallinske Ammoniumklorid — derved at A_1 bliver Nul ved Mætningskoncentrationen $x = 0.206$.

Ved Bestemmelsen af den søgte Dannelsesaffinitet, som er Differensen imellem Opløsningsaffiniteten ved $x = 0.206$ og $x = 0.0221$ (Ligevægtskoncentrationen, se S. 459), er Kendskab til k_1 og k_2 unødvendigt. Vi finder af Ligning (3) følgende A_1 -Værdier:

| x | A_1 |
|-------|----------------|
| 0.206 | $3147 + k_1$ |
| 0.090 | $4400 + k_1$ |
| | Differens 1253 |

og af Ligning (4):

| | |
|--------|-----------------|
| x | A_1 |
| 0.09 | $1850 + k_2$ |
| 0.0221 | $3742 + k_2$ |
| | ----- |
| | Differens 1892. |

Dannelsesaffiniteten for eet Grammmolekyle Dobbeltsalt $NH_4Cl \cdot 2PbCl_2$ bliver altsaa ved 100° : $A = 1253 + 1892 + 50 = 3195$ kal.

V. Sammenstilling af Resultaterne.

Vi ville sammenligne den tensimetrisk bestemte Værdi med de ad elektromotorisk Vej fundne og omregne i dette Øjemed de i elektromotorisk Maal angivne Tal S. 463 og 467 til kal. Resultaterne anføres i den Rækkefølge, i hvilken de paagældende Metoder er bleven omtalt:

1. $A = 2804 + 7.6(t - 18)$
2. $A_{1.8} = 2809$
3. $A_{1.0.0} = 3195.$

En Værdsætning af Værdierne under 1. og 2. er allerede foretaget i Kap. III (se S.467), og det staar derfor kun tilbage at undersøge Forholdet imellem 1. og 3. Vi ser, at $A_{1.0.0}$ er større end $A_{1.8}$ i Overensstemmelse med den elektromotorisk fundne positive Temperatur-koefficient. Denne er bestemt imellem 20° og 40° , og vi har altsaa:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{30^\circ} = 7.6$$

Af 1. og 3. faas den betydelig mindre Temperaturkoefficient:

$$\left(\frac{dA}{dT}\right)_{60^\circ} = 4.8.$$

Selv om Ændringen i $\frac{dA}{dT}$ med Temperaturen neppe kan være saa stor, som det skulde være Tilfældet efter disse Tal, idet der dertil ifølge Ligningen

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

skulde kræves en Varmefyldeændring af en ganske usædvanlig Størrelse, saa synes det dog at fremgaa af Forsøgene, at $\frac{d^2 A}{dT^2}$ er negativ. Dette i thermodynamisk Hensende vigtige Resultat kan dog først endelig fastslaas gennem Maalinger af Varmefylden af Dobbeltstøvet og dets Komponenter. Den videre Diskussion af Tallene vil derfor blive opsat, til disse Data tillige med de tilsvarende for de i Indledningen til nærværende Afhandling nævnte Processer er tilvejebragte.

Til det her meddelte Arbejde har jeg modtaget Understøttelse fra Carlsbergfondet, hvis Direktion jeg herved beder modtage min bedste Tak.

Den polytekniske Lærestalts fysisk-kemiske Laboratorium.

Oktober 1910.