

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. I, 3.

UNDERSØGELSER OVER
OMDANNELSEN AF RECIPROKE
SALTPAR

SAMT OVER BENZIDIN-BENZIDINSULFAT-LIGEVÆGTEN

AFFINITETSSTUDIER XI

AF

J. N. BRØNSTED OG AGNES PETERSEN



KØBENHAVN

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

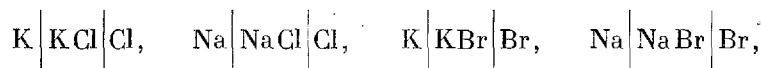
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1917

I. Indledning.

EN af de simpleste Metoder til Bestemmelse af Affiniteten ved Omdannelsen af reciproke Saltpar beror, som tidligere paavist¹, paa en Maaling af det kemiske Potential af eet af de fire Salte i ren Tilstand og i Blandingen af de tre andre. Denne Methode kræver altsaa, at tre af Systemets Salte kan koeksistere. Ved den elektrometriske Maaling er det naturligvis tillige nødvendigt, at de som Depolarisatorer tjenende faste Elektrolyter ikke paavirkes af de anvendte Saltsystemer. Saaledes er Anvendelsen af de simple Metoder f. Eks. paa Systemet Natrium-Kaliumsulfat udelukket paa Grund af den her optrædende Glaseritdannelse, ligesom Natriumklorid-Kaliumbromid-Omsætningen vanskeliggøres, derved at den almindelige Kloridelektrode Kalomelektroden ikke kan eksistere i Berøring med fast Alkalibromid.

Disse Vanskeligheder forsvinder ved Anvendelse af Elementer, der kun indeholder eet af de fire til Systemet hørende Salte. Der kræves da til Bestemmelsen fire Elementer, hvis Elektrodepar er dannede ved Kombination af de to Kation- og de to Anionelektroder. F. Eks. vil der til Maaling af Om-sætningen $KCl + NaBr \rightarrow KBr + NaCl$ kræves fire Elementer af følgende Typer:

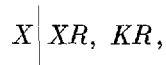


hvor K og Na naturligvis ikke behøver at betegne Elektroder af de frie Metaller Kalium og Natrium men kun Elektroder, som er reversible m. H. t. disse Metaller, ligesom Cl og Br betegner Klorid- og Bromidelektroder, o: Elektroder, der er reversible m. H. t. Klor og Brom.

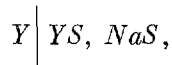
¹ Zeitschr. f. Elektrochemie 17, 841 (1911). Zeitschr. f. physikalische Chemie 80, 206 (1912).

Omsætningen i saadanne Elementer kan skrives $K + Cl \rightarrow KCl$ og analogt, og man kan følgelig let ved Addition af de med Fortegn regnede Reaktionen naa til den ønskede dobbelte Omsætning imellem Saltene, hvis Affinitet da paa tilsvarende Maade faas af de 4 Elementers elektromotoriske Kræfter.

Det drejer sig herefter væsentligst om at udfinde Elektroder, der fungerer reversibelt m. H. t. de fire i Systemet indgaaende Stoffer. For Klorets og Bromets Vedkommende er Merkuorklorid- og Merkuorbromidelektroderne kendte som i det Hele velegnede, reversible Elektroder. For Metallernes Vedkommende er der adskillige Muligheder, af hvilke den simpleste for Kalium kan udtrykkes ved:

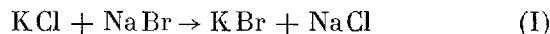


hvor X er et Metal, der kan anvendes som reversibel Elektrode i metallisk ledende Tilstand, XR et Salt af dette Metal med Syreresten R , og KR altsaa denne Syrerests Kaliumsalt. For Natrium bliver Elektroden paa tilsvarende Maade:



hvorved man da specielt kan have $X = Y$ og $R = S$.

Ved Hjælp af Elementer af denne Art er der i dette Arbejde foretaget Bestemmelser af Affiniteten ved Omsætningen:

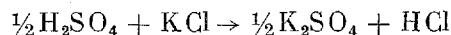


under Anvendelse af Brint, Vinsyre og dennes sure Alkalisalte som Hjælpestoffer. Her er altsaa valgt $X = Y = \text{Brint}$, $R = S = C_4H_5O_6$. Endvidere er maalt Affiniteten ved Omsætningen:

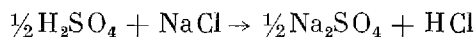


paa følgende Maade. Systemet af 3 Salte er her instabilt paa Grund af den ovennævnte Glaseritdannelse, men de to Systemer: Kaliumklorid + Kaliumsulfat og Natriumklorid + Na-

triumsulfat er hver for sig fuldkommen stabile. Tilsætter man til disse to Systemer Svovlsyre af samme Potential, vil der ved de derved fremkaldte Reaktionen:



og

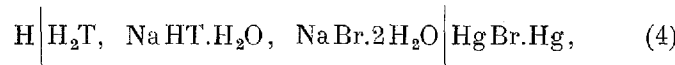
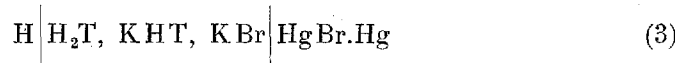
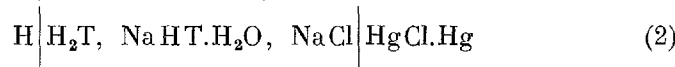
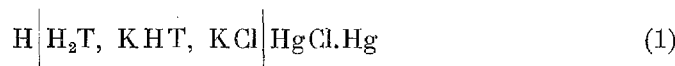


dannes Saltsyre af to Potentialer, hvis Differens er et Maal for den søgte Omsætningsaffinitet. De to Potentialer maales med Brint- og Kalomelelektroder. Det konstante Svovlsyrepotential er opnaaet ved at bringe Opløsningerne i Ligevægt med det tungtopløselige Benzidinsulfat og dets Svovlsyrefraspaltningprodukt. Da Arten af disse var ubekendt, var det tillige nødvendigt at foretage en Undersøgelse af de i Systemet Benzidin-Svovlsyre-Vand ved Nærværelse af forskellige Salte optrædende Ligevægte.

II. Maaling af Reaktionen $\text{KCl} + \text{NaBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{NaCl}$ ved Hjælp af Vinsyrelementer.

Ifølge tidligere Undersøgelser¹ over Systemet $\text{KCl} + \text{NaBr}$ er dette Saltpar instabilt i Forhold til det reciproke Saltpar $\text{KBr} + \text{NaCl}$, og Affiniteten har altsaa den ved Reaktionstegnet i det ovenstaaende Reaktionsskema angivne Retning.

Til Maaling af Affiniteten anvendtes de i Indledningen skitserede Elementer, hvis Sammensætning altsaa var følgende (*T* betegner Tartratresten $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$):



¹ Zeitschr. f. physikalische Chemie 82, 621 (1913).

idet særlige Undersøgelser, som senere skal omtales, havde vist, at baade Natriumhydrotartrat og Natriumbromid i Ligevægt med de øvrige i Elementerne værende Stoffer optræder med det normale Vandindhold, henholdsvis 1 og 2 Mol H_2O .

Ved Opbygning af Elementerne kræves kun, at Vædsken er mættet med de faste Salte, og de optrædende Koncentrationer er derfor i og for sig uden Betydning for Maalingen. Da der imidlertid her er Tale om meget store Opløseligheder, som yderligere gensidig paavirker hinanden i en meget væsentlig Grad, saa at man paa Forhaand er ude af Stand til at bedømme, hvormeget af hvert Stof der skal benyttes til Dannelse af den mættede Opløsning, viste det sig mere praktisk først at bestemme de paagældende Ligevægte, α : de Koncentrationer, der viser sig i Opløsninger, som er mættede med alle de til hvert Elementsystem hørende faste Stoffer.

Disse Bestemmelser foretoges ved at fremstille Opløsningerne af Vand og et stort Overskud af fast Stof. Denne Opløsning analyseredes, og en Opløsning af samme Sammensætning roterede da ved 20° med de 3 faste Stoffer, indtil Sammensætningen ikke forandrede sig ved Tilsætning af mere fast Stof. Herved fandtes for de fire Opløsninger følgende Resultat:

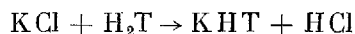
Tabel 1. Ligevægten imellem Vand, Vinsyre, dens sure Alkalisalte og Alkalihalogenid.

$t = 20^\circ,0$. Tallene angiver Gram i 10 Gram Opløsning.

	1.	2.	3.	4.
	KCl	NaCl	KBr	NaBr
KCl	1.72	NaCl 1.42	KBr 2.46	NaBr 3.29
H_2T	5.33	H_2T 5.16	H_2T 4.57	H_2T 4.33
HCl	0.21	HCl 0.01	HBr 0.36	NaHT 0.08
H_2O	2.74	H_2O 3.41	H_2O 2.61	H_2O 2.30

Som man ser, er Opløsningerne meget koncentrerede. Særlig Natriumbromidopløsningen, som kun indeholder 23 % Vand, er meget viskos, omtrent af samme Konsistens som

Glycerin, hvad der dog ikke hindrer en hurtig Indstilling af Ligevægten. Endvidere ses det, at kun Natriumbromidopløsningen indeholder — eller kan opbygges af — positive Mængder af surt Tartrat. De andre Opløsninger er karakteriserede ved et Indhold af Halogenbrinte, der er dannet ved en Omsætning som f. Eks. følgende:



og de analoge. Kaliumsaltene og Vinsyre vil altsaa udskille Kaliumhydrotartrat og ligeledes Natriumklorid og Vinsyre — om end kun i ringe Mængde — Natriumhydrotartrat, skønt dette Salt er ca. 10 Gange saa let opløseligt som Kaliumsaltet. Disse tre Opløsninger er altsaa »inkongruent« mættede, og kun Natriumbromidopløsningen »kongruent« mættet¹.

Til fuldstændig Bestemmelse af Reaktionsforløbet i Elementerne var det endvidere, som nævnt ovenfor, nødvendigt at fastslaa, om de normalt hydratiserede Forbindelser Natriumhydrotartrat og Natriumbromid i Berøring med de koncentrede, mættede Opløsninger blev afvandede eller ikke. Dette lod sig lettest afgøre ved Maaling af saavel Hydraternes som Opløsningernes Damptryk. Forsøg paa at bestemme Dampspændingen af Natriumhydrotartrathydratet viste, at dette Damptryk var meget ringe, saa ringe, at der ikke kunde være Tale om en Afvanding af Saltet i Berøring med mættet Opløsning. Endog i Vakuum over Svovlsyre var Vandfraspaltningen i Løbet af 24 Timer kun ubetydelig. For Natriumbromidets og Opløsningernes Vedkommende fandtes ved 20° følgende i mm Bromnaftalin angivne Tal.

Tabel 2. Dampspænding (i mm Bromnaftalin) ved 20°.0.

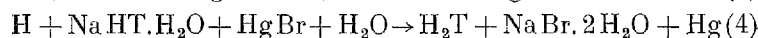
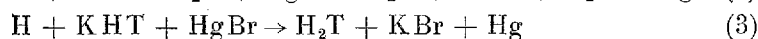
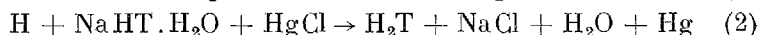
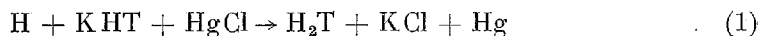
Na Br. 2 H ₂ O	50.2 (p_{NaBr})
Opløsning 2.	89.2 (p_2)
Opløsning 4.	56.0 (p_4)

¹ MEYERHOFFER, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. Wien 104 (1895) II, b.

Opløsning 2 og 4 er de i Tabel 1 under henh. 2 og 4 anførte Opløsninger.

Det fremgaar heraf, at ogsaa Natriumbromidet i Elementet i Berøring med Opløsning 4 maa optræde som Hydrat, hvilket iøvrigt ogsaa blev eftervist ved nogle elektrometriske Maalinger.

I de anvendte Elementer (1)—(4) (S. 5) maa de elektromotorisk virksomme Processer altsaa kunne skrives paa følgende Maade:



Hvis Strømmen i (1) og (4) gaar i modsat Retning af den her angivne, vil den samlede, i de 4 Elementer forløbende Reaktion blive (2) + (3) — (1) — (4) eller:



hvor ved Index (2) og (4) er angivet, at Vandmolekylet dannes i Opløsningerne (2) og (4). Kaldes de elektromotoriske Kræfter, regnet med negativ Brintelektrode for Elementerne (1), (2), (3) og (4) henh. : π_1 , π_2 , π_3 og π_4 , vil Affiniteten af Processen (5) være bestemt ved:

$$\pi = \pi_2 + \pi_3 - \pi_1 - \pi_4.$$

Ved Opbygning af Elementerne anvendtes som Brintelektrode platinret Platinblik, som nedsænkedes halvt i de ved 20° mættede Opløsninger, og hvorover lededes Brint. Ved Kviksøvelektroden var Depolarisatoren blandet med de faste Stoffer. Da de stærke Halogenidopløsninger virker noget dekomponerende paa Merkuroforbindelserne, hvorved smaa Mængder Merkurisalt opløses, var de to Elektroder i Elementet til Hindring af Diffusion af dette Merkurisalt adskilte ved et langt Kapillarrør. Maalingerne udførtes ved 20°.0.

Til Trods for Opløsningernes store Koncentration og Viskositet viste Enkeltelementer af samme Type gennemgaaende god Overensstemmelse, saa at Fejlen paa Middelværdien næppe overstiger 1 Millivolt. De fundne Middelværdier er følgende:

Tabel 3. Elektromotorisk Kraft af Vinsyreelementer ved
 $t = 20^{\circ}.0.$

$$\pi_1 = + 0.1174 \text{ Volt}$$

$$\pi_2 = + 0.1991 \text{ —}$$

$$\pi_3 = - 0.0276 \text{ —}$$

$$\pi_4 = + 0.0010 \text{ —}$$

Fortegnet + betegner, at Strømretningen i Elementet er fra Brint til Kviksølv, Fortegnet —, at den gaar i modsat Retning. Reaktionen (1), (2) og (4) (S. 8) forløber altsaa frivillig i den ved Reaktionstegnet angivne Retning, \circ : Brinten reducerer Merkurosaltet under Dannelse af Halogenbrinte, der omsætter sig videre. I Element (3) finder derimod den modsatte Proces Sted. Kviksølvet vil her angribes af den sure Vædske under Brintudvikling og Dannelse af Merkurobromid. Paa Grund af den høje Overspænding, hvormed Brint udvikles ved en Kviksølvoverflade, er Hastigheden af denne Proces imidlertid praktisk fuldkommen forsvindende, saa at Elementet fremstiller et praktisk fuldkommen stabilt System.

Indsættes de fundne Værdier i Ligningen:

$$\pi = \pi_2 + \pi_3 - \pi_1 - \pi_4,$$

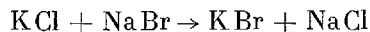
faas:

$$\pi = 0.0531 \text{ Volt}$$

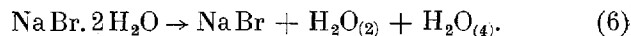
som et Maal for Affiniteten af Reaktionen (5). Omregnet til Kalorier — ved Multiplikation med Faktoren 23040 — giver denne elektromotoriske Kraft for Affiniteten af samme Reaktion:

$$A_5 = 1223 \text{ kal.}$$

Reaktionen (5) kan deles i følgende to:



og



med Affiniteterne henholdsvis A (den søgte Affinitet) og A_6 .
Man har altsaa:

$$A_5 = A + A_6.$$

A_6 er det Arbejde, som kan vindes derved, at H_2O overføres fra Ligevægtstrykket Natriumbromidhydrat-Natriumbromid til Opløsning (2) + det Arbejde, som vindes ved, at H_2O overføres fra samme Tryk til Opløsning (4). Altsaa er:

$$A_6 = RT \ln \frac{P_{\text{NaBr}}^2}{P_2 \cdot P_4},$$

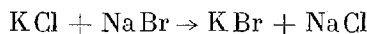
og:

$$A = 1223 - RT \ln \frac{P_{\text{NaBr}}^2}{P_2 \cdot P_4}.$$

Indsættes heri p -Værdierne fra Tabel 2, samt $R = 1.985$ og $T = 293$, faas:

$$A_{20^\circ} = 1620 \text{ kal.}$$

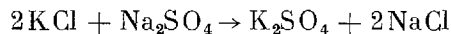
som den for den krystallinske Omdannelse:



gældende Affinitetsværdi. I et tidligere Arbejde¹ er for den samme Reaktion ved 100° funden $A = 1690$ eller, omregnet til 20° : $A = 1670$, en Overensstemmelse, som er bemærkelsesværdig i Betragtning af de ganske forskelligartede Principer, hvorefter Maalingerne er udførte.

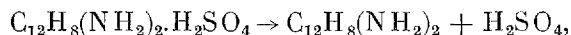
III. Ligevægten: Benzidin-Benzidinsulfat-Opløsningsmiddel.

Som nævnt i Indledningen, kan Omsætningen:



¹ Zeitschr. f. physikalische Chemie 80, 206 (1912).

bestemmes ved Maaling af Klorbrintepotentialet i Systemerne $\text{KCl} + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ og $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, naar Svovlsyrepotentialer i de to Systemer er det samme. Et saadant konstant Potential søgtes opnaaet ved Tilsætning af en Blanding af Benzidin og Benzidinsulfat eller af sidstnævnte Stof alene, idet der herved maatte antages at ville foregaa en Fraspaltning af Svovlsyre efter Skemaet:



indtil Vædsken havde antaget et af det øvrige System uafhængigt Svovlsyrepotential.

De indledende Undersøgelser viste imidlertid straks, at Benzidinsulfatets Sønderdeling af Vand eller vandige Opløsninger ikke behøver at svare til det ovenstaaende Reaktions-skema, idet nemlig — som det fremgik af elektrometriske Maalinger — en Tilsætning af fast Benzidin til en Opløsning, som var bragt i Ligevægt med Benzidinsulfat, frembragte en stor Formindskelse i Svovlsyrens Potential. Dette kunde kun forklares ved Antagelsen af andre, mere basiske Benzidinsulfaters Eksistens, og en nærmere Undersøgelse af de paagældende Ligevægtsforhold var derfor nødvendig.

Efter Faseloven vil der til Ligevægten imellem to faste Bundstoffer, af hvilke det ene omdannes til det andet ved Svovlsyrefraspaltning, svare et ganske bestemt Svovlsyrepotential, ligesom der svarer et bestemt Vanddamptryk til Ligevægten imellem to faste Hydrater. Det Antal Ligevægte, der optræder i det her omhandlede System, er altsaa identisk med det Antal Svovlsyrepotentialer af konstant Størrelse, som kan frembringes ved Sammenblanding af Benzidin med Benzidinsulfat i vekslende Blandingsforhold.

En Bestemmelse heraf foretoges paa to Maader. Dels ved Maaling af Svovlsyrepotentialer elektrometrisk, dels ved Maaling af Svovlsyrekoncentrationen. Da den Svovlsyrekoncentration, som faas, naar Benzidinsulfat bringes i Berøring med

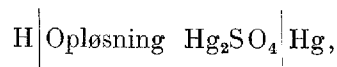
rent Vand, imidlertid er meget ringe, er det nødvendigt ved sidstnævnte Methode at anvende et andet Opløsningsmiddel end rent Vand, f. Eks. en Natriumacetatopløsning. Man faar da i Stedet for en ringe Svovlsyrekoncentration en betydelig Eddikesyrekoncentration, som let kan bestemmes titrimetrisk. Ogsaa ved de elektrometriske Maalinger er en saadan Natriumacetattilsætning gavnlig.

De første Forsøg, der udførtes til Bestemmelse af de paa-gældende Ligevægte bestod i Rotation af Blandingen af Benzidin — hvis Formel i det følgende bliver betegnet som *B* — og Benzidinsulfat med en 0.2 n Kaliumsulfatopløsning ved $t = 20^\circ$. Rotationstiden var ca. 4 Døgn. Der anvendtes ved hvert Forsøg 25 cm³ K₂SO₄-Opløsning samt følgende Mængder af de to faste Stoffer:

Tabel 4.

Nr.	B	B.H ₂ SO ₄	B (M.B.)	B.H ₂ SO ₄ (M.B.)	π	$\pi_{\text{Mid.}}$
1	0.0325	0.5856	0.10	0.90	0.988	} 0.992
2	0.1020	0.3990	0.29	0.71	0.994	
3	0.1545	0.3354	0.44	0.56	1.024	} 1.024
4	0.1866	0.2872	0.50	0.50	1.026	
5	0.2570	0.1670	0.71	0.29	1.024	
6	0.3315	0.0530	0.90	0.10	1.020	

I 2. og 3. Kolonne staar de anvendte Mængder i Gram. I 3. og 4. Kolonne Molekylbrøken (MB) af B og B.H₂SO₄. Af de 6 Opløsninger byggedes derpaa Elementer efter Skemaet:



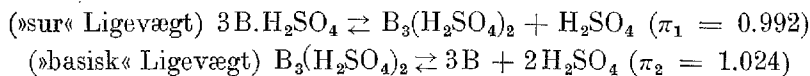
altsaa Elementer, hvori Opløsningens Svovlsyrepotential blev maalt. De ved 20° fundne Værdier for den elektromotoriske Kraft i Volt er opførte i Tabel 4 under π . Disse Værdier falder aabenbart i to Grupper, idet de to første samler sig om Middelværdien $\pi = 0.992$, de fire sidste om Middelværdien $\pi = 1.024$.

At Tallene er ret varierende, skyldes den meget ringe Svovlsyrekoncentration.

Da der i Forsøg Nr. 1 maa antages at være Overskud af $B.H_2SO_4$, saaledes at dette Stof findes som fast Bundstof, maa det samme være Tilfældet i Forsøg Nr. 2, da Svovlsyrepotentialet er det samme. Den Forbindelse, hvormed $B.H_2SO_4$ i disse to Opløsninger er i Ligevægt, kan derfor højst indeholde 0.71 Mol $B.H_2SO_4$ paa 0.29 Mol B, altsaa højst have et Svovlsyreindhold, der svarer til Formlen $B(H_2SO_4)_{0.71}$.

Paa samme Maade kan man, da B maa være i Overskud ved Forsøg 6, slutte, at B er til Stede som Bundstof i alle Forsøgene 3—6, og at det her — paa Grund af Svovlsyrepotentialets Konstans — er i Ligevægt med samme Benzidin-sulfat. Denne Forbindelse kan da, efter Forsøg 3, højst indeholde Benzidin svarende til 0.44 B paa 0.56 $B.H_2SO_4$ eller svarende til Formlen $B(H_2SO_4)_{0.56}$.

Hvis det er samme Forbindelse, der er i Ligevægt med B og $B.H_2SO_4$, maa dennes Sammensætning altsaa ligge imellem $B(H_2SO_4)_{0.71}$ og $B(H_2SO_4)_{0.56}$ hvilket, naar Forholdet imellem Bestanddelene i Stoffet skal være nogenlunde simpelt, giver Sammensætningen $B_3(H_2SO_4)_2$. Ved disse Forsøg er det altsaa gjort sandsynligt, at en saadan Forbindelse optræder, og at de to til de fundne Potentialer svarende Ligevægte er:



Differensen $\pi_2 - \pi_1 = 0.032$ er altsaa efter disse Maalinger Forskellen i Svovlsyrens Potential i de to Ligevægtssystemer.

Til nøjere Prøvelse af dette Resultat ved Hjælp af Analyse af Opløsningernes Syreindhold foretoges nu først nogle Forsøg til Bestemmelse af de Eddikesyrekoncentrationer, som man kan vente at faa frembragt i forskellige Natriumacetatopløsninger, derved at disse bringes i Ligevægt med Blandinger af Benzidin og Benzidinsulfat.

I den første af disse Forsøgsrækker roteredes 15 cm³ Natriumacetatopløsning med 1 gr Benzidin + 0.5 gr Benzidinsulfat. Følgende Resultater fandtes:

Tabel 5.

<i>n</i>	<i>c</i>
0.5	0.039
1.0	0.082
2.0	0.127
4.0	0.176

n angiver Acetatopløsningens Normalitet og *c* Normaliteten af den dannede Eddikesyre. Forholdet mellem Bundstofferne er valgt saaledes, at den »basiske« Ligevægt forventedes indstillet. I 2. Forsøgsrække blev ligeledes anvendt 15 cm³ Opløsning, men der tilsattes kun Benzidinsulfat i den Hensigt derved at faa etableret den »sure« Ligevægt. Resultaterne var følgende:

Tabel 6.

<i>g</i>	<i>n</i>	<i>c</i>
2.0	1.0	0.219
2.0	2.0	0.273
2.8	4.0	0.433

g er Antallet af Gram Benzidinsulfat, *n* og *c* har samme Betydning som ovenfor. Vi ser, at der her ved samme Acetat-koncentration opnaas en betydelig større Eddikesyrekoncentration end i forrige Tilfælde, og Forholdene mellem Koncentrationerne:

$$\frac{219}{82} = 2.7, \quad \frac{273}{127} = 2.2, \quad \frac{433}{176} = 2.5,$$

svarer ganske godt til, hvad man skulde vente sig af den elektrometrisk fundne Potentialforskell 0.032 Volt.

Af de benyttede Acetatopløsninger anvendtes den 0.5 normale Opløsning til Prøvelse af den elektrometrisk bestemte Sammensætning af det basiske Sulfat, idet 15 cm³ af Opløs-

ningen roteredes med forskellige Mængder Benzidinsulfat, og den frigjorte Syre titreredes. Herved fandtes følgende Tal:

Tabel 7.

Nr.	<i>g</i>	<i>c</i>	Bundstoffer
1	2.00	0.118	B. H ₂ SO ₄ + B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂
2	0.983	0.122	B. H ₂ SO ₄ + B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂
3	0.697	0.111	B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂
4	0.501	0.080	B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂
5	0.405	0.063	B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂
6	0.308	0.048	B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂
7	0.1965	0.040	B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂ + B
8	0.1018	0.040	B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂ + B

g er Antallet af Gram Benzidinsulfat ved Forsøget, *c* den opnaaede Syrekonzentration.

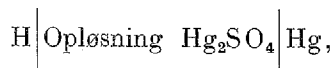
I Forsøgene 3—6 er den i Opløsningen værende Syremængde meget nøje = $\frac{1}{3}$ af den Syremængde, som den anvendte Benzidinsulfatmængde indeholder, saaledes som det fremgaar af nedenstaaende Sammenstilling, hvori 1. Kolonne indeholder de ovenfor angivne ved Forsøget fundne Koncentrationer og 2. Kolonne de Koncentrationer, som Opløsningen vilde antage, naar alt Benzidinsulfatet afgav $\frac{1}{3}$ af sin Svovlsyre.

Tabel 8.

Forsøg	Theori
0.111	0.110
0.080	0.079
0.063	0.064
0.048	0.049

Der kan herefter ikke være nogen Tvivl om, at det dannede Mellemprodukt har Sammensætningen B₃(H₂SO₄)₂. Ved Forsøgene Nr. 1 og 2 i Tabel 7 er da dette Stof i Ligevægt med B.H₂SO₄ ved den konstante Syrekonzentration 0.120, medens det i Forsøgene Nr. 7 og 8 er i Ligevægt med Benzidin ved den konstante Syrekonzentration 0.040.

Til yderligere og nøjagtigere Bestemmelse af Svovlsyre-potentialet i de to Ligevægte opbyggedes Elementer af samme Type som de ovenfor omtalte, altsaa efter Skemaet:



idet der som Opløsning anvendtes de ved Forsøg Nr. 2 og Nr. 8 i Tabel 7 anførte Opløsninger svarende til henholdsvis »sur« og »basisk« Ligevægt. Tillige anvendtes som Opløsning 0.25 n Natriumacetat, hvori de samme to Ligevægte var etableret. Resultatet var følgende:

Tabel 9.

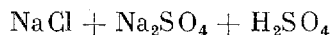
	n	Bundstoffer	c	π	π_{Middel}	Diff.
»sur«	0.25	B. H ₂ SO ₄ +	0.123	0.9540	0.9543	0.0357
Ligevægt			0.50	B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂		
»basisk«	0.50	B ₃ (H ₂ SO ₄) ₂	0.0402	0.9894	0.9900	
Ligevægt			0.25	+ B		

De fundne elektromotoriske Kræfter ses at være uafhængige af Natriumacetatopløsningens Koncentration, hvilket er i Overensstemmelse med Theorien og er en Garanti for Tallenes Rigtighed. Derimod stemmer de ikke med de i Tabel 4 anførte Værdier, som maa anses for usikre paa Grund af den ringe og utilstrækkelig definerede Syrekoncentration. Differensen 0.032 mellem Værdierne i Tabel 4 stemmer dog ganske godt med Differensen 0.0357 mellem Værdierne i Tabel 9.

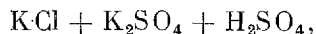
De indledende Forsøg afsluttedes med en Undersøgelse af Benzidinets og dets Sulfaters Forhold overfor de Salte, med hvilke disse Forbindelser bringes i Berøring ved den endelige Affinitetsmaaling. Det viste sig herved, at de paagældende Forbindelser er i stabil Ligevægt med hinanden under de ved Maalingerne herskende Betingelser, at m. a. O. Forholdene her ikke kompliceres ved Dannelsen af nye Dobbeltalte e. l.

IV. Maaling af Processen $KCl + \frac{1}{2} Na_2SO_4 \rightarrow \frac{1}{2} K_2SO_4 + NaCl$ ved Hjælp af Benzidinsulfatelementer.

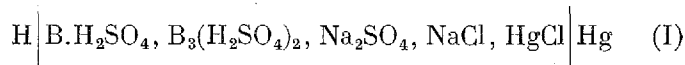
Det drejer sig, som nævnt i det foregaaende, ved denne Undersøgelse om Maaling af Klorbrintepotentialet i de to Systemer:



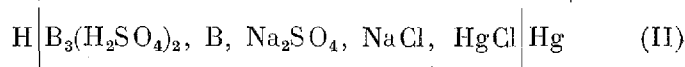
og



idet Svovlsyrepotentialet er fastlagt paa den i forrige Afsnit angivne Maade. Der er følgelig Tale om Anvendelsen af to Svovlsyrepotentialer, nemlig svarende til »sur« og »basisk« Ligevægt. For Natriumsystemets Vedkommende vilde efter de ovenfor meddelte Ligevægtsbestemmelser de to anvendelige Kombinationer blive sammensat saaledes:



og



og for Kaliumsystemet ganske analogt. Som Opløsningsmiddel anvendtes dog paa Grund af de i forrige Afsnit meddelte Erfaringer ikke rent Vand men en Natrium-, henholdsvis Kaliumacetatopløsning af Konc. 0.25 n.

Til Fremstilling af Elementtypen (I) anvendtes en Blanding af 75 cm³ Natriumacetatopløsning + 30 gr NaCl + 18 gr. Na₂SO₄ med forskellige Mængder Benzidinsulfat. Disse Mængder tilligemed Syrekonzentrationen i Ligevægten og den elektromotoriske Kraft ved Forsøgstemperaturen $t = 20^{\circ},0$ er anført nedenfor:

Tabel 10.

B.H ₂ SO ₄	c	π	π_{Middel}
2	0.085	0.505	
4	0.122	0.4863	} 0.4863
6	0.123	0.4862	
8	0.123	0.4863	

I det første Element er, som baade c - og π -Værdierne udviser, al $B.H_2SO_4$ omdannet til $B_3(H_2SO_4)_2$ og Ligevægt ikke indtraadt. I de tre næste Elementer derimod er saavel Syrekonzentrationen som den elektromotoriske Kraft konstant; her er altsaa indtraadt den »sure« Ligevægt.

Den analoge Kaliumelementtype fremstilledes ved Hjælp af Blandingen: 75 cm³ Kaliumacetatopløsning + 31 gr. KCl + 9 gr. K₂SO₄ med vekslende Mængder Benzidinsulfat. Tabel 11 indeholder Resultaterne:

Tabel 11.			
B.H ₂ SO ₄	c	π	π_{Middel}
4	0.168	0.484	
6	0.176	0.4766	} 0.4767
8	0.176	0.4768	

Ogsaa her er i første Element al Benzidinsulfat sønderdelt, medens der i de to sidste har indstillet sig den »sure« Ligevægt.

Kaldes Middeltallet for den elektromotoriske Kraft i Tabel 10 og Tabel 11 henholdsvis π_{Na} og π_K , haves nu:

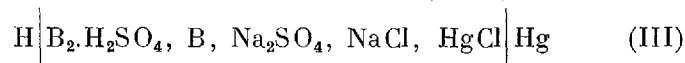
$$\pi_I = \pi_{Na} - \pi_K = 0.0096 \text{ Volt,}$$

og ved dette Tal, der angiver Forskellen i Klorbrintepotential i de to Systemer, er saaledes den søgte Omsætningsaffinitet maalt.

Der udførtes derefter Forsøg til Bestemmelse af den elektromotoriske Kraft af Element II efter Indstilling af den basiske Ligevægt. Medens de indledende Forsøg ved Nærværelse af Acetat havde givet en sikker Indstilling af Ligevægten $B - B_3(H_2SO_4)_2$, viste der sig imidlertid her i Opløsningerne, der tillige var mættede med Alkalisulfat og -klorid, bestemte Antydninger af Tilstedeværelsen af en mere basisk Ligevægt, hvilket simplest kunde forklares ved Dannelsen af Forbindelsen $B_2.H_2SO_4$. Da den paagældende Ligevægt —

overfor hvilken den tidligere iagttagne Ligevægt $B_3(H_2SO_4)_2$ — B muligvis vil vise sig at være instabil — indstillede sig meget langsomt, mødte en nærmere Undersøgelse heraf visse Vanskeligheder.

Vi har derfor nøjedes med ved 12 Døgn's Rotation at tilvejebringe den nye Ligevægt i Acetatopløsninger, der var mættet med Alkaliklorid og -sulfat, og at anvende disse Opløsninger i Elementer af samme Type som ovenfor. Der anvendtes ved disse Forsøg 90 cm³ af Opløsningen og 2.5 gr $B.H_2SO_4$ og 2.2 gr B, hvorved Stofmængden er tilstrækkelig til Opnaaelsen baade af Ligevægten $B_3(H_2SO_4)_2$ — B og $B_2.H_2SO_4$ — B. I Tilfælde af at sidstnævnte Ligevægt optræder, er det maalte Element for Natriumsystemets Vedkommende altsaa sammensat:



og analogt for Kaliumsystemet. Resultaterne er anført i Tabel 12:

Tabel 12.

	<i>c</i>	π
Natriumsystem	0.0064	0.6106
Kaliumsystem	0.024	0.6017

Differensen, der i Følge Theorien er ganske uafhængig af Arten af den indtraadte Ligevægt, er

$$\pi_{III} = \pi_{Na} - \pi_K = 0.0089 \text{ Volt}$$

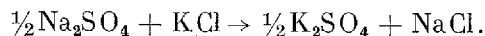
og stemmer godt med den ved Elementerne af Type I fundne Værdi: $\pi_I = 0.0096$. Middelværdien af de to Maalinger:

$$\pi = 0.0093 \text{ Volt,}$$

er et Maal for den søgte Omsætningsaffinitet. Udtrykkes Affiniteten i Kalorier faas:

$$A_{20^\circ} = 23040 \times 0.0093 = 210 \text{ kal.},$$

gældende for Omsætningen:



Denne Værdi stemmer godt med den tidligere¹ fundne Værdi:

$$A_{100^\circ} = 340 \text{ kal.},$$

bestemt ved tensimetriske Maalinger, medens den elektrometriske Methode² ved denne Omsætning aabenbart har givet en for stor Værdi.

Samtidig med at tilvejebringe denne Overensstemmelse har de ovenstaaende Resultater godtgjort Anvendeligheden af Benzidinsulfatet som Middel til Fastlæggelsen af et Svovlsyre-potential.

V. Oversigt over Resultaterne.

1. Der er udviklet en Methode til Maaling af Affiniteten ved Omsætning imellem reciproke Saltpar.

2. Ligevægten i Systemer, opbyggede af Vinsyre, Vinsten og Kaliumklorid eller Kaliumbromid og Vand samt i de analoge Natriumsystemer er bestemt.

3. De elektromotoriske Kræfter i Elementer, indeholdende disse Ligevægtsopløsninger med Brint- og depolariserede Kviksøvelektroder er maalt, og af disse Bestemmelser er Omsætningsaffiniteten for Processen: $\text{KCl} + \text{NaBr} \rightarrow \text{KBr} + \text{NaCl}$ beregnet.

4. Ligevægten imellem Benzidinsulfat og dets Sønderdelingsprodukter i Berøring med forskellige Opløsninger er undersøgt. Foruden den kendte Forbindelse [Benzidin]

¹ Zeitschr. f. physikalische Chemie 82, 621 (1913).

² Ibidem 80, 206 (1912).

H_2SO_4 eksisterer Forbindelsen $[\text{Benzidin}]_3[\text{H}_2\text{SO}_4]_2$ og en mere basisk Forbindelse, muligvis $[\text{Benzidin}]_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$.

5. Ved Hjælp af Elementer, hvori Svovlsyrepotentialet var fastlagt ved Tilstedeværelsen af Benzidin og Benzidinsulfater, maales Omsætningsaffiniteten ved Processen: $\text{KCl} + \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NaCl} + \frac{1}{2}\text{K}_2\text{SO}_4$.

Den polytekniske Lærestalts fysisk-kemiske Laboratorium.
September 1917.

BIBLIOGRAFISK OVERSIGT

OVER

J. N. BRØNSTED'S AFFINITETSSTUDIER I—X.

1. Om Ændringen i fri Energi ved kemiske Processer. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. [7] II, 3. 1904. (Studien zur chemischen Affinität I. Zeitschr. f. physik. Chemie, 55, 371 (1906)).
 2. Affinitetsstudier II. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. [7] II, 6. 1906. (Studien zur chemischen Affinität II. Zeitschr. f. physik. Chemie, 56, 645 (1906)).
 3. Affinitetsstudier III. Blandingsaffiniteten i binære Systemer. København 1908 (V. Priors Forlag). (Zeitschr. f. physik. Chemie, 64, 641 (1908) & 68, 693 (1910)).
 4. Ammoniumblykloridets Dannelsesaffinitet. Oversigt over d. Kgl. Danske Vid. Selsk. Forh. 1910, p. 451—79. (Studien zur chem. Affinität IV. Zeitschr. f. physik. Chemie, 77, 129 (1911)).
 5. Studien zur chemischen Affinität V. Die Bildung des Kaliumbleisulfats. Zeitschr. f. physik. Chemie, 77, 315 (1911).
 6. Studien zur chemischen Affinität VI. Die Bildungsaffinität des Naphthalinpikrats. Zeitschr. f. physik. Chemie, 78, 284 (1911).
 7. Studien zur chemischen Affinität VII. Doppelsalzbildung und doppelte Umsetzung. Zeitschr. f. physik. Chemie, 80, 206 (1912).
 8. Studien zur chemischen Affinität VIII. Kristallinische Umwandlungen der Alkalisalze. Zeitschr. f. physik. Chemie, 82, 621 (1913).
 9. Studien zur chemischen Affinität IX. Die allotrope Zinnumwandlung. Zeitschr. f. physik. Chemie, 88, 479 (1914).
 10. Undersøgelser over racemiske Omdannelsers Affinitet, Affinitetsstudier X. Kgl. Danske Vid. Selsk. Skr. [7] XII, 6. 1915.
-

