

# Damptryksformindskelsen af Methylalkohol.

Af

**Emil Petersen.**

---

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VIII. 2.



Kjøbenhavn.

Hovedkommissionær: **Andr. Fred. Høst & Søn**, Kgl. Hof-Boghandel.

Blanco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1896.

Pris: 1 Kr.

# Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter,

## 6<sup>te</sup> Række.

### Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Øre
<b>I</b> , med 42 Tavler, 1880—85 . . . . .	29.	50.
1. <b>Prytz, K.</b> Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880 . . . . .	"	65.
2. <b>Boas, J. E. V.</b> Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880 . . . . .	8.	50.
3. <b>Steenstrup, Jap.</b> Sepiadarium og Idiosepius, to nye Slægter af Sepiernes Familie. Med Bemærkninger om to beslægtede Former Sepioloidea D'Orb. og Spirula Lmk. Med 1 Tavle. Résumé en français. 1881 . . . . .	1.	35.
4. <b>Colding, A.</b> Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 <sup>te</sup> —14 <sup>de</sup> Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881 . . . . .	10.	"
5. <b>Boas, J. E. V.</b> Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881 . . . . .	2.	"
6. <b>Steen, A.</b> Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882 . . . . .	"	50.
7. <b>Krabbe, H.</b> Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882 . . . . .	1.	35.
8. <b>Hannover, A.</b> Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskalens Primordialbrusk. Med 2 Tavler. Extrait et explication des planches en français. 1882 . . . . .	1.	60.
9. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Cyclopia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskalens Primordialbrusk. Med 3 Tavler. Extrait et explic. des planches en français. 1884 . . . . .	4.	35.
10. — Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Synotia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskalens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884 . . . . .	1.	30.
11. <b>Lehmann, A.</b> Forsøg paa en Forklaring af Synsvinklens Indflydelse paa Opfattelsen af Lys og Farve ved direkte Syn. Med 1 Tavle. Résumé en français 1885 . . . . .	1.	85.
<b>II</b> , med 20 Tavler, 1881—86 . . . . .	20.	"
1. <b>Warming, Eug.</b> Familien Podostemaceae. 1 <sup>ste</sup> Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881 . . . . .	3.	15.
2. <b>Lorenz, L.</b> Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881 . . . . .	1.	30.
3. <b>Warming, Eug.</b> Familien Podostemaceae. 2 <sup>den</sup> Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882 . . . . .	5.	30.
4. <b>Christensen, Odin.</b> Bidrag til Kundskab om Manganets Ilter. 1883 . . . . .	1.	10.
5. <b>Lorenz, L.</b> Farvespredningens Theori. 1883 . . . . .	"	60.
6. <b>Gram, J. P.</b> Undersøgelser ang. Mængden af Primitiv under en given Grænse. Résumé en français. 1884 . . . . .	4.	"
7. <b>Lorenz, L.</b> Bestemmelse af Kviksølvøjlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885 . . . . .	"	80.
8. <b>Traustedt, M. P. A.</b> Spolia atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885 . . . . .	3.	"
9. <b>Bohr, Chr.</b> Om Iltens Afvigelser fra den Boyle-Mariotteske Lov ved lave Tryk. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1.	"
10. — Undersøgelser over den af Blodfarvestoffet optagne Iltmængde udførte ved Hjælp af et nyt Absorptionmeter. Med 2 Tavler. 1886 . . . . .	1.	70.
11. <b>Thiele, T. N.</b> Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886 . . . . .	2.	"
<b>III</b> , med 6 Tavler, 1885—86 . . . . .	16.	"
1. <b>Zeuthen, H. G.</b> Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885 . . . . .	10.	"
2. <b>Levinson, G. M. R.</b> Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annulata. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1.	10.
3. <b>Rung, G.</b> Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885 . . . . .	1.	10.
4. <b>Meinert, Fr.</b> De eucephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886 . . . . .	6.	75.

# Damptryksformindskelsen af Methylalkohol.

Af

**Emil Petersen.**

---

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VIII. 2.

**Kjøbenhavn.**

Bianco Lunos Kgl. Hof-Bogtrykkeri (F. Dreyer).

1896.

## Indhold.

---

	Side
Indledning . . . . .	5.
Apparat til Trykregulering ved Kogepunktsbestemmelser . . . . .	10.
Ændring af Methylalkohols Damptryk med Temperaturen . . . . .	13.
Den molekulære Kogepunktsforhøjelse af Methylalkohol ved forskellige Temperaturer . . . . .	16.
Sammenstilling og Diskussion af Resultaterne . . . . .	23.
Molekularvægten af nogle Syrer i Methylalkohol . . . . .	27.

---

---



## Indledning.

---

I en tidligere Afhandling<sup>1)</sup> har jeg udtalt, at en Undersøgelse af den Formindskelse ved forskellige Temperaturer af Methylalkohols Damptryk, der bevirkes ved Opløsning af saadanne Stoffer, som i andre Opløsningsmidler frembringe normal Damptryksformindskelse eller normal Frysepunktsdepression, mulig vil kunne vise, hvorvidt Molekularvægten af flydende Methylalkohol afviger fra den, der kan beregnes af Damptæthed, og om den forandres med Temperaturen. At prøve dette var Hovedformaalet for de Undersøgelser, der omtales i nærværende Afhandling.

Ved Hjælp af de Maalinger, der i det nævnte Øjemed bleve anstillede, gaves der desuden Lejlighed til at bestemme dels Ændringen af Methylalkohols Damptryk med Temperaturen, dels den molekulære Kogepunktsforhøjelse — og den dertil svarende Damptryksformindskelse — og det frembød adskillig Interesse at sammenligne de saaledes fundne Værdier med dem, der ved Hjælp af thermodynamiske Betragtninger lade sig beregne ad theoretisk Vej.

Endelig kunde det af Hensyn til de i den ovenfor citerede Afhandling omtalte Undersøgelser af Syrernes Reaktionsevne i Methylalkohol muligvis have Betydning at bestemme Syrernes Molekularstørrelse i dette Opløsningsmiddel for derved at erfare, hvorvidt en Relation mellem disse tvende Forhold, saaledes som den er paavist i vandig Opløsning, ogsaa finder Sted i andre Opløsningsmidler.

---

Af Methylalkohol ligesom de andre dermed homologe Alkoholer, ligesom forskellige fede Syrer og ligesom endelig ogsaa Vand i flydende Tilstand har en større Molekularvægt

---

<sup>1)</sup> Vidensk. Selsk. Skr. 6. Række, math. og naturv. Afd. VII, 10, p. 477.

end i dampformig Tilstand altsaa dér maa antages at bestaa i alt Fald delvis af komplexe Molekyler, fremgaar med Sandsynlighed af forskellige Forhold. Ifølge Betragtninger af Eötvös<sup>1)</sup> staar Overfladespændingen af Vædsker i en bestemt Relation til Molekularvoluminet, hvilket ved Forsøg ogsaa er bleven bekræftet. Kun for nogle Vædsker, saasom Alkohol, fede Syrer og Vand havde Forholdet ikke Gyldighed, idet det viste sig, at f. Ex. Alkohol forholdt sig, som om Molekularvægten ved lavere Temperatur var større end ved højere og større end den, der svarer til den almindeligt antagne Formel. Forsøgene paa ved Hjælp af Overfladespændingen at bestemme flydende Legemers Molekularvægt ere i den nyeste Tid efter langt mere omfattende Maalestok genoptagne af Ramsay og Shield<sup>2)</sup>. Disse Forskere kom til det mærkelige Resultat, at Molekularvægten af de fede Syrer og de dertil svarende Alkoholer, særligt de laveste Led, ligesom ogsaa af Vand, var flere Gange større end den almindeligt antagne. Exempelvis fandt de for Methylalkohol

ved 16° — 46°	46° — 78°	78° — 132
$3,43 \times 32$	$3,24 \times 32$	$2,89 \times 32$

Som man ser, aftager Molekularvægten ikke meget stærkt med stigende Temperatur; selv betydeligt over Kogepunktet ved Normaltrykket skulde den være c. 3 Gange saa stor som i dampformig Tilstand. Noget lignende fandt de for de andre Forbindelser; for Propylalkohol og for Syrerne med Undtagelse af de to laveste fandtes endog Molekularvægten stigende med Temperaturen.

Det er sikkert ingen Tilfældighed, at det netop er de samme Stoffer — fede Syrer og Alkoholer — der, opløste i visse Opløsningsmidler, vise en abnorm Molekulartilstand. Saaledes give de ifølge Raoult's Maalinger af Frysepunktsdepressionen<sup>3)</sup> i Benzol, i Nitrobenzol og i Æthylenbromid en Molekulardepression, der for de laveste Led kun er c. halv saa stor som den «normale»,  $\alpha$ : den, der gælder for det store Flertal af andre Stoffer (undtagen Saltene) og som ligeledes kan theoretisk beregnes ved Hjælp af Opløsningsmidlets latente Smeltevarme. Man maa da antage, at de «normale» Molekyler, de, der ere tilstede i dampformig Tilstand, her ere associerede til Dobbeltmolekyler; i andre Opløsningsmidler, som i Vand og ligeledes i Eddikesyre (ligesom ogsaa Eddikesyre opløst i Myresyre) bevirke Stofferne omtrent normal Depression af Frysepunktet.

Endelig kan her erindres om, at Myresyre og Eddikesyre i dampformig Tilstand ved ikke altfor høj Temperatur vise abnorm Tæthed, stigende med aftagende Temperatur, idet Damptæthederne i Nærheden af Kogepunktet voxe til omtrent det dobbelte af de til den almindelige Formel svarende.

Det frembød saaledes ikke ringe Interesse at forsøge, hvorvidt man ad anden Vej

<sup>1)</sup> Wiedemann's Annalen Bd. 27, p. 452.

<sup>2)</sup> Journ. of the Chem. Soc. Vol. 63, p. 1089. Zeitschr. phys. Ch. Bd. 12, p. 433.

<sup>3)</sup> Annales de chim. & de phys. 6ième série, T. 2, p. 66.

end de nævnte kunde erholde Kundskab om Molekulartilstanden af de nævnte Stoffer i flydende Tilstand og dennes Forandring med Temperaturen. Jeg har forsøgt dette med Methylalkohol, dels fordi Forholdene fremtræde mere udprægede her, dels af Hensyn til de Undersøgelser af Stoffernes Forhold i dette Opløsningsmiddel, jeg tidligere har udført.

Den empiriske Formel for Loven for Damptryksformindskelsen, saaledes som den er funden af Raoult og sidst af ham formuleret<sup>1)</sup> kan skrives saaledes:

$$\frac{f-f''}{f'} = \frac{n}{N} \dots \dots \dots (1)$$

Heri betyder:

- $f$  Damptrykket af det rene Opløsningsmiddel
- $f''$  Damptrykket af Opløsningen ved samme Temperatur
- $n$  Antallet af Gram-Molekyler af det opløste Stof
- $N$  Antallet af Gram-Molekyler af Opløsningsmidlet.

Ganske det samme Udtryk kommer man til, naar man ved Hjælp af Lovene for det osmotiske Tryk ad theoretisk Vej beregner Damptryksformindskelsen for endelige Koncentrationer<sup>2)</sup>. Man har hidtil kun benyttet dette Forhold til at bestemme Molekularvægten af det opløste Stof, naar Opløsningsmidlets Molekularvægt eller den molekulære Kogepunktsforhøjelse var bekendt; men det er klart, at man ogsaa vil kunne benytte Ligningen til omvendt at bestemme Molekularvægten af en flygtig Vædske ved at anvende denne som Opløsningsmiddel for Stoffer, hvis Molekularvægt er bekendt og om hvilke man maa antage, at de i det paagældende Opløsningsmiddel befinde sig i «normal» Molekulartilstand, d. v. s. have den Molekularvægt, der svarer til deres almindeligt antagne Formel, altsaa til, hvad der for Stoffer, der ere flygtige uden Sønderdeling, kan beregnes af Damptæthed.

Betyder:

- $p$  Antallet af Gram af opløst Stof paa 100 Gr. af Opløsningsmidlet;
- $M$  Opløsningsmidlets Molekularvægt;
- $m$  det opløste Stofs Molekularvægt,

er, for  $p$  Gr. Stof opløst i 100 Gr. Opløsningsmiddel,

$$N = \frac{100}{M} \quad n = \frac{p}{m}$$

hvor  $N$  og  $n$  have samme Betydning som ovenfor. Heraf i Forbindelse med (1) faas da:

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Ch., Bd. 2, p. 367.

<sup>2)</sup> Ostwalds Lehrbuch, 2. Aufl., I, p. 729.



$$\frac{f-f'}{f'} = \frac{p}{m} \cdot \frac{M}{100},$$

eller:

$$M = 100 \frac{m}{p} \cdot \frac{f-f'}{f'} \dots \dots \dots (2)$$

Denne Ligning tillader at bestemme  $M$ , naar Damptrykkene af Opløsning og Opløsningsmiddel ved samme Temperatur samt Molekularvægten af det opløste Stof ere bekendte.

Imidlertid maa det dog her strax bemærkes, at nogen særdeles stor Nøjagtighed i Bestemmelsen af Opløsningsmidlets Molekularvægt ved en bestemt Temperatur ikke kan ventes. Den af Raoult empirisk fundne Ligning maa, for at passe nøje til Forsøgsresultaterne, skrives:

$$\frac{f-f'}{f'} = c \frac{n}{N},$$

hvor  $c$  er en Faktor, der varierer fra 0,96 til 1,09. Med andre Ord: de af Forsøgene beregnede Værdier af  $M$  ville variere med indtil 13%. Ogsaa ved andre Metoder, end den af Raoult oprindelige benyttede: den direkte Maaling af Damptrykket, er funden lignende Afvigelser, saaledes ved den af Beckmann<sup>1)</sup> udarbejdede, hvorved i Stedet for Dampspændingsformindskelsen maales Kogepunktsforhøjelsen. De forskellige opløste Stoffer give ved samme Temperatur kun tilnærmelsesvis samme molekulære Damptryksformindskelse eller Kogepunktsforhøjelse, hvilket maa antages mindre at bero paa Forsøgsfejl end derpaa, at Molekulartilstanden for Stofferne ikke er fuldt normal og ikke ganske den samme for de forskellige Stoffer. Derimod maa man, hvis dette forholder sig saaledes, antage, at man ved for en Række af Stoffer at bestemme Damptryksformindskelsen ved forskellige Temperaturer vil, dersom den deraf beregnede Molekularvægt af Opløsningsmidlet viser sig at variere med Temperaturen, finde, at denne Variation for forskellige Stoffer foregaar i samme Retning og omtrentlig i samme Grad, og en saadan Overensstemmelse vil da tillade at drage sikrere Slutninger angaaende Opløsningsmidlets Molekulartilstand. Jeg rettede derfor mine Bestræbelser paa at bestemme Damptryksformindskelsen af Methylalkohol ved forskellige Temperaturer.

Til Bestemmelse af Damptryksformindskelsen ved almindelig Temperatur er for alkoholiske Opløsninger af Will og Bredig<sup>2)</sup> udarbejdet en i Principet af Ostwald angiven Methode. Den bestaar i at lede ved konstant Temperatur en langsom Strøm af tør Luft gennem to eller flere Absorptionsapparater, af hvilke de forreste indeholde Opløsningen, de bageste det rene Opløsningsmiddel. Ved at bestemme Vægttabet saavel af de første som af de sidste erholder man Data til Beregning af Damptryksformindskelsen under

<sup>1)</sup> Zeitsch. phys. Ch. Bd. 4, p. 543; ib. Bd. 8, p. 223.

<sup>2)</sup> Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. 22, p. 1084.

Forudsætning af, at Luftstrømmen i de forreste Apparater optager saa stor en Dampmængde, som svarer til Opløsningens Damptryk, i de sidste mættes fuldstændig med Dampene. Ved de talrige Forsøg, jeg efter denne Methode har anstillet med Methylalkohol, er det imidlertid ikke lykkedes mig med dette Stof at opnaa, at disse Betingelser vare opfyldte. Jeg benyttede f. Ex. i nogle Forsøg 4 Absorbtiionsapparater efter hinanden, nemlig 2 som de af Will og Bredig<sup>1)</sup> benyttede med ialt 11 Kugler i hver og 2 med 5 Kugler i hver, som de almindeligt benyttes til Elementæranalyse, alle fyldte enten med ren Methylalkohol eller med en Opløsning heri, og ledede gennem disse, der alle holdtes ved samme tilnærmelsesvis konstante Temperatur i et Vandbad, i 12 Timer en langsom Strøm (c. 6 Liter) tør Luft. Der viste sig altid et tydeligt Vægttab af det sidste Absorbtiionsapparat, saa at Luften endnu ikke var mættet med Dampene.

I Stedet for den direkte Bestemmelse af Damptryksformindskelsen har jeg da valgt den indirekte, ved Hjælp af Kogepunktsforhøjelsen, der vel for Tiden maa anses for den nøjagtigste, men vanskeligt kan udstrækkes over et større Temperaturinterval. Hvis man benævner den molekulære Kogepunktsforhøjelse,  $\alpha$ : den, der bevirkes af 1 Gram-Molekyle opløst Stof ( $m$  gr.) i 100 Gram af Opløsningsmidlet:  $\Delta$ , den for  $p$  Gr. i 100 Gr. Opløsningsmiddel fundne:  $x$ , er:

$$\frac{m}{p} = \frac{\Delta}{x},$$

hvilket indsat i Ligning (2) giver:

$$M = 100 \frac{\Delta}{x} \cdot \frac{f-f''}{f''}$$

Forholdet  $\frac{f-f''}{x}$  er Forholdet mellem Damptryksformindskelsen og Kogepunktsforhøjelsen.

Det vil nedenfor blive vist, at dette Forhold indenfor de benyttede Temperaturgrændser kan betragtes som konstant. Benævnes det  $k$ , faas:

$$M = 100 k \frac{\Delta}{f''} \dots \dots \dots (3)$$

Det ses af denne Ligning tydeligt, at for at  $M$  med f. Ex. voxende Temperatur skal forblive konstant, maa  $\Delta$ , den molekulære Kogepunktsforhøjelse voxe med Temperaturen i samme Grad som  $f''$   $\alpha$ : Damptrykket af Opløsningen ved dens Kogepunkt, altsaa det i Kogebeholderen under Forsøget herskende Tryk. Selv om altsaa  $\Delta$  for de forskellige opløste Stoffer varierer indenfor de ovenfor nævnte Grændser, vil dog altid Ensartetheden af  $M$ 's Variation med Temperaturen kunne konstateres, for saavidt  $\Delta$  for hvert enkelt Stof kan bestemmes med tilstrækkelig Nøjagtighed. De Forsøg, der omtales i det følgende Afsnit, ville vise dette.

<sup>1)</sup> l. c.

### Apparat til Trykregulering ved Kogepunktsbestemmelser.

Til Bestemmelse af Kogepunktsforhøjelsen er benyttet Beckmanns Apparat af nyere Konstruktion<sup>1)</sup>, der udenom den egentlige Kogebeholder er forsynet med en «Dampkappe», en cylindrisk Beholder indeholdende en passende Mængde af Opløsningsmidlet. For at kunne variere Forsøgstemperaturen satte jeg Apparatet i Forbindelse med en Trykregulator, hvis Indretning ses af hosstaaende Tegning. I de to Siderør, det ene i Kogebeholderen, det andet i den ydre Dampkappe, er indsat Liebig'ske Svalerør, der atter ved Hjælp af et gaffelgreuet Rør staa i lufttæt Forbindelse med et Glasrør. Dette er fornedet galgeformigt ombøjet, og dets korte lodrette Gren gaar gennem den ene Gennemboring af en tætsluttende Kautschukprop, anbragt i en omvendt stillet Flaske paa 10 Liter, hvis Formaal er at bevirke, at man kan iværksætte langsomme Trykændringer i Apparatet. Flasken staar atter, som vist i Tegningen, i Forbindelse med et Manometer, der bestaar af et over 2 Meter langt, paa Midten ombøjet Glasrør med en Lysning af 8 Mm. Manometervædsken er ren Luccaolje, hvis Vægtfylde blev bestemt nøjagtigt ved Hjælp af et Pyknometer. Derefter blev en Maalestok til Aflæsning af Højdeforskellen i de to Manometergrene inddelt saaledes, at 10 Inddelinger ved 18° C. svarer nøjagtigt til et Tryk af 1 Millimeter Kviksølv, altsaa 1 Inddeling til 0,1 Millimeter, hvorved Aflæsning af Trykket i Apparatet foregaar let og uden besvær og tidsspildende Beregning<sup>2)</sup>.

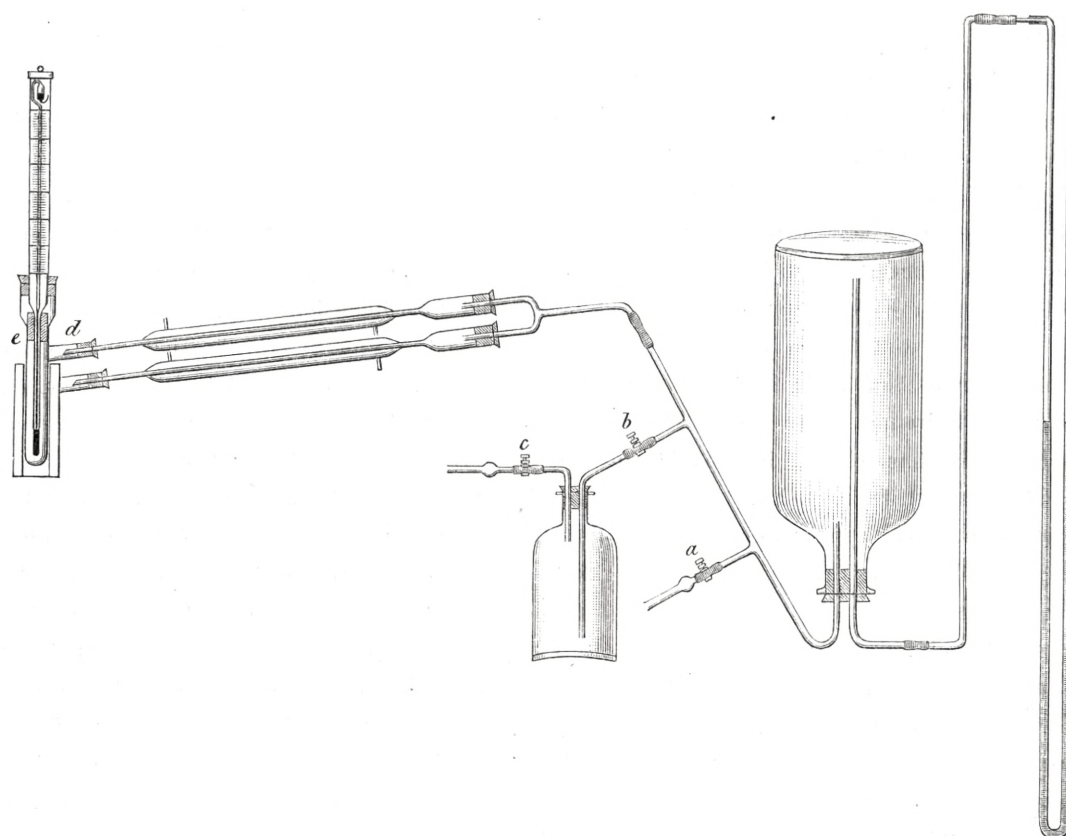
Paa Røret fra Svalerapparaterne er indsmeltet to korte Siderør, *a* og *b*, af hvilke det ene (*a*) gennem et Klorkalciumrør staar i Forbindelse med den ydre Luft, det andet (*b*) med en Flaske paa 1 Liter, der gennem *c* — ligeledes ved et Klorkalciumrør — atter staa i Forbindelse med den ydre Luft. Forbindelsen mellem Rørene ved *a*, *b* og *c* sker — ligesom de andre, paa Tegningen antydede Steder — ved Hjælp af korte, meget tykvæggede Stykker Kautschukslange; ved *a*, *b* og *c* er paa disse anbragt Hoffman'ske Klemskruer. Forøvrigt er Forbindelsen iværksat ved Hjælp af Kautschukpropper, undtagen ved Svalerøret i Kogebeholderen (ved *d*), hvor der er anvendt en udsøgt Korkprop for at undgaa Berøring af Alkoholene med Kautschuk. Af samme Grund og tillige for at undgaa ved Indsætning og Udtagning af Thermometeret at støde an med dettes Beholder mod Kogebeholderens Vægge, er der i den snevrere Del af Kogebeholderen — ved *e* — anbragt en c. 4 Cm. lang Korkprop hvorigennem Stilken af Thermometeret føres og som slutter nogenlunde tæt om denne; i den øverste, bredere Del af Kogebeholderen er Thermometeret befæstet ved Hjælp af en tætsluttende Kautschukprop.

Forsøgene ere nu udførte saaledes, at man begynder med ved Hjælp af en

<sup>1)</sup> Zeitschr. phys. Ch. Bd. 8, p. 223.

<sup>2)</sup> Temperaturen i Arbejdslokalet holdtes saavidt muligt konstant ved 18° C. under Forsøgene; en ringe Variation — c. 1° til begge Sider — faar dog ingen mærkelig Indflydelse.





Aspirator at formindske Trykket i hele Apparatet omtrent saameget, som Manometeret tillader, idet Aspiratoren sættes i Forbindelse med Røret ved *c* og Klemkrueene *b* og *c* ere aabne medens *a* er skruet fast til. Naar dette er naaet, skrues *b* fast til, og man fortsætter nu med Sugningen saalænge, indtil der i Literflasken er tilvejebragt en større Luftfortynding ( $\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$  Atmosfære), hvorefter Klemkrueen *c* skrues fast til. Efterhaanden som Vædskerne i Kogebeholderen og Dampkappen opvarmes stiger naturligvis Trykket, indtil det, naar Kogepunktet ved et bestemt Tryk er naaet, forbliver fuldkommen konstant, dersom Apparatet er tæt. Ved at aabne for Klemkrueen *b* kan man atter formindske Trykket, ved at aabne for *a* forøge det og ved forsigtigt at manøvrere med Skrueene kan man med ringe Øvelse opnaa at indstille Oljesøjlen i Manometeret nøjagtigt, hvor man ønsker det. Har Manometervædsken bevæget sig et større Stykke, maa man paa Grund af Vedhængningen vente en kort Tid inden Aflæsning kan foretages. Indstilling og Aflæsning (med en Loupe) kan forøvrigt med stor Lethed foretages med en Nøjagtighed af 1

Inddeling, altsaa svarende til en Trykdifferens af 0,1 Millimeter Kviksølv. Indenfor denne Grændse kan man altsaa ved Hjælp af samtidig Barometer aflæsning bestemme og beherske Trykket i Apparatet. Forsøgene foretoges ved forskellige, stigende Tryk. Ved Tryk større end det ydre Lufttryk tilvejebringes ved Hjælp af en Trykpumpe et større Tryk i Literflasken, saa at Aabning af Klemeskruen *b* bevirker en Forøgelse, af *a* en Formindskelse af Trykket i Apparatet. Ved Hjælp af disse simple Foranstaltninger er man da fuldkommen Herre over Trykket i Apparatet indenfor de Grændser, Manometeret i Forbindelse med det herskende Atmosfæretryk tilsteder; Indstilling og Aflæsning af Trykket med Nøjagtighed af 0,1 Millimeter Kviksølv er fuldkommen tilstrækkeligt for Øjemedet.

Forøvrigt turde Benyttelsen af en Trykregulator som den beskrevne, der jo let kan sammenstilles af de i ethvert Laboratorium forhaanden værende Materialier, eller en lignende Indretning være anbefalelsesværdig ved ethvert Forsøg, hvor det drejer sig om nøjagtig Bestemmelse af Kogepunktsdifferenser, selv om man ikke ønsker at kende disse ved forskelligt Tryk, f. Ex. til almindelige Mølekularvægtsbestemmelser efter Kogepunktsmetoden. Man opnaar nemlig derved lettest at være ganske uafhængig af de under Forsøget stedfindende Svingninger i Lufttrykket, der altid gøre Resultaterne mindre nøjagtige og undertiden kunne gøre dem ganske værdiløse. Det er hændt ved de Forsøg, jeg har anstillet, at Lufttrykket efter Bestemmelsen af det rene Opløsningsmiddels Kogepunkt var sunket saameget, at en fortyndet Opløsning vilde under Lufttrykket koge ved lavere i Stedet for ved højere Temperatur. Selv om dette hører til Undtagelserne, vil man dog hyppig ved jævnlig iagttagelse af Barometerstanden kunne bemærke ret betydelige Svingninger, selv indenfor den kortere Tid, Forsøgene udkræve. Ved de fleste Forsøg vil man kunne benytte et følsomt Aneroidbarometer; naar dette ved forskellige Tryk sammenlignes med et Kviksølvbarometer, kan man danne sig en Tabel til Korrektion af Angivelserne paa begge Sider af Normaltrykket, hvor det kan indstilles nøjagtigt.

Om Apparatet er tæt, prøves hver Gang forinden Forsøget ved at indstille Manometeret paa det størst (eller mindst) mulige Tryk og iagttage, om dets Stand ved uforandret Barometerstand og konstant Temperatur af Luften i Apparatet i længere Tid forbliver konstant. Selv om dette er opnaaet og selv om man søger for en stærk Afsvaling, undgaar man dog ikke helt et Tab ved Fordampning af Vædsken i Kogepunktsbeholderen under Forsøgene, især naar man, som i de nedenfor meddelte Forsøg, bestemmer for hver Koncentration af Opløsningen Kogepunktet ved flere (i Reglen 5) forskellige Tryk, altsaa maa holde Kogningen i Gang i længere Tid. For at undgaa saavidt muligt den deraf følgende Unøjagtighed vejedes Kogeholderen med Indhold hver Gang før og efter et Forsøg med samme Koncentration, til hvis Beregning blev benyttet Middeltallet af de to Bestemmelser.

Med Hensyn til de almindelige Regler for Brugen af det Beckmann'ske Kogeapparat

skal jeg her anføre nogle enkelte, jeg ikke andetsteds har set omtalte, men som uden Tvivl ere af væsentlig Betydning.

Det benyttede Thermometer var et Beckmann'sk Differentialthermometer, inddelt i Hundrededels-Grader. Det bør ved Indsætning og Udtagning af Thermometeret ligesom under Forsøget omhyggeligt undgaas at støde an med Thermometerbeholderen mod Kogebeholderens Vægge, ligesom det udenfor Apparatet bør vogtes mod ethvert Sammenstød med haarde Genstande. Nulpunktet kan nemlig derved flytte sig ret betydeligt, og paa Grund af Glassets ufuldkomne Elasticitet udjævnes Formforandringen kun meget langsomt og næppe fuldstændigt. Man undgaar Sammenstød ved Indsætning og Udtagning ved at anbringe en lang Prop i den snevrere Del af Kogebeholderen (ved *e* i Tegningen), som anført p. 8. Har ved Uagtsomhed et Sammenstød fundet Sted og en Forrykning af Nulpunktet er iagttaget, gør man bedst i at lade Thermometeret henstaa i længere Tid, inden det atter tages i Brug.

Mængden af Opløsningsmidlet i den ydre Dampkappe bør ikke være for ringe, hvilket kan give sig tilkende ved, at Temperaturen i Kogebeholderen ikke holder sig ganske konstant paa Maximumpunktet; da ved længere Tids Brug et Tab ikke undgaas, bør det jævnlig suppleres eller fornyes.

Naar man ved Forsøg med forskellige Koncentrationer lader Opløsningen og Vædsken i Dampkappen afkøles noget, inden en ny Mængde af det opløste Stof tilsættes, og derpaa atter opvarmer, hænder det let, at Kogningen begynder med stærk Stødning, saa at Vædsken gaar højt op i Svaleapparatet. Man undgaar dette ved at holde Apparatet, naar Vædsken nærmer sig Kogepunktet, i vedvarende, hurtig Rystning, indtil Kogningen er godt i Gang.

Ved Overholdelse af disse Regler i Forbindelse med de af Beckmann selv angivne kan man arbejde med Apparatet med forholdsvis stor Sikkerhed. Som ovenfor udviklet maa det under alle Omstændigheder anses for en nødvendig Betingelse at tage Hensyn til Lufttrykket. Ved uforandret Tryk indstiller Thermometret sig skarpt — med Nøjagtighed af et Par Tusindedels-Grader — paa Maximumpunktet og holder sig der i længere Tid; men enhver Trykforandring, det være sig ved Forandring af Atmosfæretrykket eller af Manometerets Stand, giver sig strax tilkende ved tilsvarende Ændring af Thermometerstanden.

### **Ændring af Methylalkohols Damptryk med Temperaturen.**

Til Undersøgelse af, hvorvidt Forholdet mellem Ændringen af Trykket og af Kogepunktet af Methylalkohol kan betragtes som konstant indenfor snevrere Grændser, og til Fastsættelse af dette Forhold har jeg med det beskrevne Apparat foretaget en Række af



Kogepunktsbestemmelser ved en sukcessiv Forhøjelse af Trykket af c. 2 Millimeter fra c. 706 Mm. til c. 840 Mm. Da Aflæsning af Trykket paa Barometer og Manometer kan foregaa nøjagtigere end Indstilling af Manometeret paa en Differens af netop 2 Mm., er denne Indstilling kun foretagen omtrentlig og derefter saavel Tryk (paa Barometer og Manometer) som Kogepunkt nøjagtigst muligt iagttagne. Til bedre Oversigt er derefter af de aflæste Kogepunkter ved en ringe Interpolation beregnet Kogepunkterne for en Tryk-differens af netop 2 Millimeter. De saaledes fundne Tal samt Kogepunktsdifferenserne ere meddelte i nedenstaaende Tabel.

Mm. Tryk	Kogepunkt	Differens	Mm. Tryk	Kogepunkt	Differens
706	1,300	0,074	774	3,629	0,063
708	1,374	70	776	3,692	68
710	1,444	69	778	3,760	60
712	1,513	70	780	3,820	64
714	1,583	70	782	3,884	60
716	1,653	65	784	3,944	61
718	1,718	62	786	4,005	67
720	1,780	70	788	4,072	63
722	1,850	75	790	4,135	65
724	1,925	70	792	4,200	65
726	1,995	60	794	4,265	65
728	2,055	60	796	4,330	70
730	2,115	65	798	4,400	63
732	2,180	70	800	4,463	60
734	2,250	68	802	4,523	61
736	2,318	72	804	4,584	60
738	2,390	70	806	4,644	66
740	2,460	68	808	4,710	69
742	2,528	69	810	4,779	61
744	2,597	67	812	4,840	61
746	2,664	69	814	4,901	66
748	2,733	65	816	4,967	63
750	2,798	65	818	5,030	72
752	2,863	62	820	5,102	70
754	2,925	65	822	5,172	63
756	2,990	70	824	5,235	62
758	3,060	70	826	5,297	65
760	3,130	74	828	5,362	63
762	3,204	72	830	5,425	62
764	3,276	69	832	5,487	66
766	3,345	68	834	5,553	65
768	3,413	67	836	5,618	65
770	3,480	77	838	5,683	67
772	3,557	72	840	5,750	

Differensen mellem Kogepunktet ved højest og lavest Tryk, altsaa for en Trykfor- skel af 134 Mm., er  $4^{\circ},450$  eller for 100 Mm.  $3^{\circ},320$ ; den deraf beregnede Differens for 2 Mm. er 0,0664, og det ses, at de fundne Differenser svinge uregelmæssigt om denne Middelværdi uden at fjærne sig mere derfra, end hvad der kan tilskrives Forsøgsfejl<sup>1)</sup>. Man kan altsaa indenfor disse Grændser betragte Kogepunkts- og Trykforøgelsen som proportionale. Den ovenfor (p. 7) som  $k$  betegnede konstante Faktor bliver derefter 30,112 og Formlen til Beregning af Methylalkoholens Molekularvægt bliver

$$M = 3011,2 \frac{d}{f}$$

For Ændringen af Damptrykket med Temperaturen har Clausius som bekendt opstillet følgende almindelige Formel:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\omega}{T(v-v_1)}$$

hvor  $p$  og  $T$  ere Tryk og absolut Temperatur,  $\omega$  Fordampningsvarmen for 1 Gram-Mole- kyle og  $v-v_1$  Rumfangsændringen ved Fordampningen. Antages heri  $v_1$  — Rumfanget som Vædske — forsvindende i Sammenligning med  $v$  — Rumfanget som Damp<sup>2)</sup>, og ind- sættes endvidere for  $v \frac{RT}{p}$ , hvor  $R$  er Gaskonstanten, faas for Fordampningsvarmen

$$\omega = \frac{RT^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$$

eller ved Integration mellem  $p_1$  og  $p_2$ ,  $T_1$  og  $T_2$ :

$$\omega = \frac{R}{0,4343} \cdot \frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \log \frac{p_2}{p_1}$$

Ved Hjælp af denne Ligning og de ovenfor meddelte Bestemmelser kan man beregne For- dampningsvarmen for Methylalkohol. Vel er det betragtede Temperaturinterval ikke stort, men til Gengæld maa det antages at være nøjagtig bestemt, hvilket, som let ses, faar væsentlig Indflydelse paa Beregningens Rigtighed. Angaaende Kogepunktet af Methylalkohol variere Angivelserne noget, men en mindre Fejl heri vil ikke faa stor Indflydelse paa Resultatet. Jeg fandt med det benyttede Kogeapparat og ved Hjælp af et justeret Ther- mometer for 760 Mm. netop  $66^{\circ},0$ . Hvad angaar Gaskonstanten  $R$ , kan dens Værdi i Gram-Centimeter sættes til 84688<sup>3)</sup>. Skal den udtrykkes i Kalorier, maa dette Tal divi- deres med det mekaniske Varmeækvivalent. Ogsaa angaaende Størrelsen af dette hersker

<sup>1)</sup> I. Woelfer (Wied. Ann. 1896 Nr. 1 (N. F., Bd. 57, p. 94) fandt pr. Millimeter  $0^{\circ},033$ , altsaa ganske overensstemmende. (Senere Anm.)

<sup>2)</sup> En let Beregning viser, at  $v_1$  for Methylalkohol ikke udgør 1 promille af  $v$ .

<sup>3)</sup> Ostwalds Lehrbuch 2te Aufl. Bd. I, p. 165.

der lidt Usikkerhed; efter den for Tiden vistnok paalideligste Bestemmelse af Dieterici<sup>1)</sup> er  $1^\circ = 43280$  Gr.-Cm. Indsættes da i den ovenstaaende Ligning:

$$R = \frac{84688}{43280}$$

$$T_1 = 337,17; T_2 = 341,62; T_2 - T_1 = 4,45.$$

$$p_1 = 706; p_2 = 840;$$

faas:

$$\omega = 88,0 \text{ K. (Hektogram-Kalorier).}$$

Andrews fandt 84,4 K., Favre & Silbermann<sup>2)</sup> 84,5 K. Overensstemmelsen er altsaa ikke fuldstændig, men dog værd at bemærke. Man maa tillige erindre, at Forudsætningen for Afledningen af den thermodynamiske Formel for Damptrykkets Ændring med Temperaturen er, at Molekulartilstanden er den samme for flydende Methylalkohol ved Kogepunktet som for Methylalkoholdamp. At dette ikke ganske er Tilfældet ved de betragtede Temperaturer, vil fremgaa af de nedenfor meddelte Undersøgelser.

### Den molekulære Kogepunktsforhøjelse af Methylalkohol ved forskellige Temperaturer.

Til Bestemmelse heraf er valgt 10 organiske Forbindelser, henhørende til forskellige Grupper, og for hvilke i andre Opløsningsmidler er funden ved Frysepunkts- eller Kogepunktsmetoden omtrent normal Molekularvægt. Endvidere er valgt saadanne Stoffer, der, forsaavidt de ere flygtige, have tilstrækkelig højt Kogepunkt til ikke ved Kogepunktet af Opløsningen at bidrage mærkeligt til Damptrykket. Præparaterne — for største Delen fra Kahlbaums Fabrik — bleve rensede ved Omkrystallisation eller brudt Destillation.

Til Bestemmelse af den molekulære Kogepunktsforhøjelse og det opløste Stofs Molekularvægt maaler Beckmann i Reglen Forhøjelsen for en Række af forskelligt koncentrerede Opløsninger indtil en ret betydelig Koncentration og beregner deraf ved grafisk Extrapolation den molekulære Forhøjelse og Molekularvægten for «største Fortynding». Denne Fremgangsmaade synes mig ret betænkelig. De Kurver, der kunne tegnes efter Bestemmelserne, forløbe ofte temmelig uregelmæssigt, og det hænder jævnligt, at, selv om Værdien af den molekulære Forhøjelse aftager med voxende Koncentration, den dog ved «største Fortynding» beregnes til mindre, end den faktisk er funden ved Forsøget med den mindste Mængde opløst Stof. Under alle Omstændigheder kræver denne Beregningsmaade Undersøgelser af et ret betydeligt Antal af forskellige Koncentrationer.

Jeg har derfor foretrukket at bestemme Kogepunktsforhøjelsen for et mindre Antal —

<sup>1)</sup> Wiedemann's Ann., Bd. 33, p. 433.

<sup>2)</sup> Rigtignok ved Hjælp af Kviksølvkalorimeteret (Ann. de chim. et de phys., 3ième Serie, T. 37, f. 466).



i Reglen fire — forskellige Koncentrationsgrader og at holde Koncentrationen indenfor saadanne Grændser, at den, som Forsøgene udvise, ikke udøver nogen mærkelig Indflydelse paa Størrelsen af den molekylære Kogepunktsforhøjelse. Middeltallet af de fire Bestemmelser maa da antages at svare nogenlunde nøjagtigt til Kogepunktsforhøjelsen for fortyndede Opløsninger.

For hver Koncentration er endvidere bestemt Forhøjelsen for 5 forskellige Temperaturer, idet Trykket er varieret fra 710 Mm. til 810 Mm. med et Interval af 25 Mm. Forud for hver Forsøgsrække med et enkelt Stof er bestemt Kogepunktet af den rene Methylalkohol ved de samme 5 Tryk, idet det har vist sig, at Nulpunktet af Thermometeret undertiden ved Henstand kan flytte sig noget.

I de efterstaaende Tabeller betyder :

$p$  Antallet af Gram af opløst Stof paa 100 Gr. Methylalkohol;

$f'$  Trykket i Apparatet,  $\varrho$ : Opløsningens Damptryk ved Kogepunktet;

$t$  Forsøgstemperaturen, angiven efter nærmeste Tiendedelsgrad.

$x$  den fundne Kogepunktsforhøjelse.

$\Delta$  den molekylære Kogepunktsforhøjelse, beregnet af  $\Delta = \frac{m}{p} x$ , hvor  $m$  er det opløste Stofs Molekularvægt.

$M$  Molekularvægten af Methylalkohol, beregnet af  $M = 3011,2 \frac{\Delta}{f'}$

$p$	$f'$	$t^\circ$	$x$	$\Delta$	$M$
Urinstof $CO(NH_2)_2 = 60$ .					
0,9523	710 Mm.	64,5	0,154	9,70	41,16
"	735 —	65,3	0,153	9,64	39,50
"	760 —	66,2	0,153	9,64	38,20
"	785 —	67,0	0,155	9,77	37,47
"	810 —	67,8	0,152	9,58	35,61
2,3493	710 —	64,7	0,400	10,22	43,34
"	735 —	65,6	0,395	10,09	41,34
"	760 —	66,4	0,385	9,83	38,97
"	785 —	67,2	0,385	9,83	37,73
"	810 —	68,0	0,370	9,45	35,14
3,6283	710 —	64,9	0,590	9,76	41,39
"	735 —	65,8	0,590	9,76	39,98
"	760 —	66,6	0,585	9,68	38,34
"	785 —	67,4	0,585	9,68	37,12
"	810 —	68,2	0,570	9,43	35,05
5,0406	710 —	65,1	0,800	9,52	40,40
"	735 —	66,0	0,800	9,52	39,03
"	760 —	66,8	0,805	9,65	38,24
"	785 —	67,6	0,800	9,52	36,54
"	810 —	68,5	0,795	9,46	35,19

$p$	$f'$	$t^\circ$	$x$	$\Delta$	$M$
Acetanilid. $C_6H_5 \cdot NH.C_2H_3O = 135.$					
1,8912	710 Mm.	64,5	0,135	9,64	40,88
"	735 —	65,3	0,130	9,28	38,03
"	760 —	66,1	0,130	9,28	36,78
"	785 —	67,0	0,135	9,64	36,98
"	810 —	67,9	0,130	9,28	34,51
3,0487	710 —	64,6	0,245	10,85	46,02
"	735 —	65,4	0,245	10,85	44,46
"	760 —	66,2	0,245	10,85	43,00
"	785 —	67,1	0,240	10,63	40,78
"	810 —	67,9	0,238	10,54	39,19
4,1774	710 —	64,7	0,310	10,02	42,50
"	735 —	65,5	0,300	9,70	39,73
"	760 —	66,3	0,310	10,02	39,70
"	785 —	67,1	0,305	9,86	37,82
"	810 —	68,0	0,303	9,79	36,42
5,1669	710 —	64,7	0,410	10,71	45,44
"	760 —	66,4	0,398	10,40	41,21
"	810 —	68,1	0,405	10,58	39,35

Naftalin.  $C_{10}H_8 = 128.$

1,9371	710 Mm.	64,5	0,163	10,80	45,80
"	735 —	65,3	0,150	9,94	40,71
"	760 —	66,2	0,152	10,07	39,90
"	785 —	67,0	0,153	10,13	38,98
"	810 —	67,8	0,140	9,27	34,48
3,1594	710 —	64,6	0,235	9,66	40,98
"	735 —	65,4	0,220	9,04	37,05
"	760 —	66,2	0,220	9,04	35,84
"	785 —	67,1	0,218	8,96	34,38
"	810 —	67,9	0,218	8,96	33,32
4,7307	710 —	64,7	0,370	10,01	42,47
"	735 —	65,5	0,350	9,47	38,81
"	760 —	66,3	0,348	9,42	37,32
"	785 —	67,2	0,357	9,66	37,06
"	810 —	68,0	0,350	9,47	35,22
5,8423	710 —	64,8	0,470	10,30	43,68
"	735 —	65,6	0,445	9,75	39,95
"	760 —	66,4	0,438	9,60	38,00
"	785 —	67,3	0,440	9,64	36,99
"	810 —	68,1	0,440	9,64	35,86
6,9917	710 —	64,9	0,525	9,61	40,77
"	735 —	65,7	0,515	9,43	38,64
"	760 —	66,5	0,510	9,34	37,00
"	785 —	67,3	0,505	9,25	35,47
"	810 —	68,2	0,508	9,30	34,58

$p$	$f''$	$t^\circ$	$x$	$\Delta$	$M$
Difenylamin. $(C_6H_5)_2.NH = 169.$					
1,3388	710 Mm.	64,4	0,092	11,61	49,27
"	735 —	65,3	0,090	11,36	46,55
"	760 —	66,1	0,090	11,36	45,03
"	785 —	66,9	0,093	11,74	45,05
"	810 —	67,8	0,083	10,48	38,96
2,5017	710 —	64,5	0,152	10,04	42,57
"	735 —	65,3	0,150	9,90	40,58
"	760 —	66,2	0,145	9,57	37,94
"	785 —	67,0	0,148	9,77	37,49
"	810 —	67,8	0,150	9,90	36,86
3,7346	710 —	64,6	0,229	10,36	43,96
"	735 —	65,4	0,228	10,32	42,28
"	760 —	66,2	0,230	10,41	41,25
"	785 —	67,1	0,230	10,41	39,94
"	810 —	67,9	0,225	10,18	37,86

Nitrobenzol.  $C_6H_5.NO_2 = 123.$

1,9866	710 Mm.	64,5	0,160	9,91	42,03
"	735 —	65,3	0,160	9,91	40,60
"	760 —	66,2	0,160	9,91	39,26
"	785 —	67,0	0,153	9,47	36,85
"	810 —	67,8	0,154	9,54	35,46
3,2608	710 —	64,6	0,260	9,81	41,60
"	735 —	65,4	0,252	9,51	38,95
"	760 —	66,3	0,252	9,51	37,67
"	785 —	67,1	0,256	9,66	36,18
"	810 —	67,9	0,252	9,51	35,35
4,4469	710 —	64,7	0,333	9,21	39,07
"	735 —	65,5	0,332	9,18	37,63
"	760 —	66,3	0,330	9,13	36,18
"	785 —	67,2	0,330	9,13	35,02
"	810 —	68,0	0,332	9,18	34,15
5,4876	710 —	64,7	0,395	9,06	38,44
"	735 —	65,6	0,394	9,04	37,04
"	760 —	66,4	0,397	9,11	36,10
"	785 —	67,2	0,391	8,97	34,42
"	810 —	68,1	0,382	8,76	32,59

$p$	$f'$	$t^\circ$	$x$	$\Delta$	$M$
-----	------	-----------	-----	----------	-----

Nitrotoluol.  $C_7H_7.NO_2 = 137.$

1,3329	735 Mm.	65,3	0,097	9,97	40,86
"	760 —	66,1	0,095	9,76	38,68
"	785 —	66,9	0,097	9,97	38,23
"	810 —	67,8	0,094	9,66	35,91
2,5288	735 —	65,3	0,190	10,29	42,16
"	760 —	66,2	0,172	9,32	36,93
"	785 —	67,0	0,177	9,59	36,78
"	810 —	67,8	0,169	9,12	34,04
3,9693	735 —	65,4	0,270	9,32	38,18
"	760 —	66,3	0,257	8,87	35,15
"	785 —	67,1	0,257	8,87	34,03
"	810 —	67,9	0,281	9,70	36,05
5,2766	735 —	65,5	0,347	9,01	36,92
"	760 —	66,3	0,377	9,79	38,78
"	785 —	67,2	0,347	9,01	34,56
"	810 —	68,0	0,350	9,09	33,79

Methylbenzoat.  $C_6H_5.COOCH_3 = 136.$

1,0880	710 Mm.	64,4	0,083	10,27	44,01
"	735 —	65,3	0,080	10,00	40,97
"	760 —	66,1	0,080	10,00	39,63
"	785 —	66,9	0,075	9,37	35,97
"	810 —	67,7	0,075	9,37	34,86
3,4911	710 —	64,5	0,185	10,10	42,86
"	735 —	65,4	0,182	9,94	40,73
"	760 —	66,2	0,180	9,83	38,96
"	785 —	67,0	0,177	9,67	37,09
"	810 —	67,8	0,175	9,56	35,54
3,892	710 —	64,6	0,277	9,68	41,07
"	735 —	65,4	0,270	9,44	38,67
"	760 —	66,3	0,272	9,51	37,67
"	785 —	67,1	0,275	9,61	36,87
"	810 —	67,9	0,272	9,51	35,35

$p$	$f'$	$t^\circ$	$x$	$\Delta$	$M$
Äthylbenzoat. $C_6H_5.COO.C_2H_5 = 150.$					
0,9870	710 Mm.	64,4	0,063	9,58	40,62
"	735 —	65,2	0,063	9,58	39,24
"	760 —	66,1	0,063	9,58	37,95
"	785 —	66,9	0,063	9,58	36,74
"	810 —	67,7	0,064	9,73	36,17
2,1456	710 —	64,5	0,132	9,23	39,15
"	735 —	65,3	0,132	9,23	37,81
"	760 —	66,1	0,133	9,30	36,85
"	785 —	67,0	0,132	9,23	35,41
"	810 —	67,8	0,130	9,09	33,79
3,2269	710 —	64,5	0,197	9,12	38,85
"	735 —	65,4	0,197	9,12	37,53
"	760 —	66,2	0,192	8,93	35,37
"	785 —	67,0	0,198	9,20	35,32
"	810 —	67,9	0,197	9,12	34,05
4,6870	710 —	64,6	0,300	9,60	40,73
"	735 —	65,5	0,300	9,60	39,35
"	760 —	66,3	0,295	9,44	37,42
"	785 —	67,1	0,295	9,44	36,23
"	810 —	68,0	0,293	9,38	34,87
Methylsalicylat. $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOCH_3 \end{cases} = 152.$					
1,2080	710 Mm.	64,4	0,080	10,07	42,70
"	735 —	65,3	0,080	10,07	41,25
"	760 —	66,1	0,080	10,07	39,89
"	785 —	66,9	0,082	10,32	39,59
"	810 —	67,7	0,080	10,07	37,43
2,0845	710 —	64,5	0,135	9,84	41,76
"	735 —	65,3	0,130	9,48	38,85
"	760 —	66,1	0,129	9,41	37,28
"	785 —	67,0	0,131	9,55	36,65
"	810 —	67,8	0,131	9,55	35,57
3,4080	710 —	64,6	0,227	10,12	42,95
"	735 —	65,4	0,220	9,81	40,21
"	760 —	66,2	0,220	9,81	38,89
"	785 —	67,1	0,215	9,59	36,79
"	810 —	67,9	0,215	9,59	35,66
4,4452	710 —	64,6	0,287	9,81	41,63
"	735 —	65,5	0,283	9,68	39,66
"	760 —	66,3	0,280	9,57	37,95
"	785 —	67,1	0,277	9,47	36,34
"	810 —	67,9	0,280	9,57	35,59



$p$	$f''$	$t^\circ$	$x$	$\Delta$	$M$
Æthylsalicylat. $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOC_2H_5 \end{array} \right. = 166.$					
1,1016	710 Mm.	64,4	0,070	10,55	44,75
"	735 —	65,2	0,068	10,25	41,99
"	760 —	66,1	0,065	9,79	38,82
"	785 —	66,9	0,060	9,04	34,69
"	810 —	67,7	0,063	9,49	35,30
1,8656	710 —	64,4	0,108	9,61	40,77
"	735 —	65,3	0,103	9,17	37,56
"	760 —	66,1	0,103	9,17	36,32
"	785 —	66,9	0,100	8,90	34,14
"	810 —	67,8	0,103	9,17	34,08
2,8884	710 —	64,5	0,158	9,09	38,58
"	735 —	65,3	0,158	9,09	37,35
"	760 —	66,2	0,160	9,21	35,66
"	785 —	67,0	0,156	8,98	34,45
"	810 —	67,8	0,152	8,75	32,53
4,0183	710 —	64,6	0,218	9,01	38,21
"	735 —	65,4	0,218	9,01	36,91
"	760 —	66,2	0,215	8,88	35,20
"	785 —	67,1	0,214	8,84	33,92
"	810 —	67,9	0,218	9,01	33,49

### Sammenstilling og Diskussion af Resultaterne.

Det fremgaar ved Betragtning af de foranstaaende Tabeller, at den molekulære Kogepunktsforhøjelse ( $\Delta$ ) for hvert enkelt Stof indenfor Grændserne for Forsøgsfejlene er meget nær den samme for de forskellige Koncentrationsgrader, der ere undersøgte. Jeg har derfor til bedre Oversigt over Indflydelsen af Temperaturen beregnet Middeltallene af de til samme Tryk (og Temperatur) svarende Værdier for de forskellige Koncentrationsgrader dels af den molekulære Kogepunktsforhøjelse, dels af Methylalkoholens Molekularvægt, hvilke findes meddelte i omstaaende Tabeller. For hvert af de fem forskellige Tryk er tillige angivet de Temperaturgrændser, indenfor hvilke de anførte Gennemsnitsværdier for de forskellige Stoffer ere fundne.



Tab. A. Den molekylære Kogepunktsforhøjelse.

Opløst Stof.	710 Mm.	735 Mm.	760 Mm.	785 Mm.	810 Mm.	Gennemsnit
	64°,4—65°,1	65°,2—66°,0	66°,1—66°,8	66°,9—67°,6	67°,7—68°,5	
Urinstof . . . . .	9,8	9,8	9,7	9,7	9,5	9,7
Acetanilid . . . . .	10,3	9,9	10,1	10,1	10,5	10,2
Naftalin . . . . .	10,1	9,5	9,5	9,5	9,3	9,6
Difenylamin . . . . .	10,7	10,6	10,4	10,6	10,2	10,5
Nitrobenzol . . . . .	9,5	9,4	9,4	9,3	9,2	9,4
Nitrotoluol . . . . .	"	9,6	9,4	9,4	9,4	9,5
Methylbenzoat . . . . .	10,1	9,8	9,8	9,6	9,5	9,8
Æthylbenzoat . . . . .	9,5	9,5	9,4	9,5	9,4	9,5
Methylsalicylat . . . . .	10,0	9,8	9,7	9,7	9,7	9,8
Æthylsalicylat . . . . .	9,6	9,4	9,3	8,9	9,1	9,3
Gennemsnit . . . . .	10,0	9,7	9,7	9,6	9,6	9,7

Tab. B. Molekularvægt af Methylalkohol.

Opløst Stof.	710 Mm.	735 Mm.	760 Mm.	785 Mm.	810 Mm.
	64°,4—65°,1	65°,2—66°,0	66°,1—66°,8	66°,9—67°,6	67°,7—68°,5
Urinstof . . . . .	41,6	40,0	38,4	37,2	35,2
Acetanilid . . . . .	43,7	40,7	40,2	38,5	37,4
Naftalin . . . . .	42,7	39,0	37,6	36,6	34,7
Difenylamin . . . . .	45,3	43,1	41,4	40,8	37,9
Nitrobenzol . . . . .	40,3	38,6	37,3	35,7	34,4
Nitrotoluol . . . . .	"	39,5	37,4	35,9	34,9
Methylbenzoat . . . . .	42,6	40,1	38,8	36,6	35,3
Æthylbenzoat . . . . .	39,8	38,5	36,9	35,9	34,7
Methylsalicylat . . . . .	42,3	40,0	38,5	37,3	36,1
Æthylsalicylat . . . . .	40,6	38,5	36,5	34,3	33,9
Gennemsnit . . . . .	42,1	39,8	38,3	36,9	35,5

Betragter man i Tab. A de til samme Tryk hørende Værdier for de forskellige Stoffer, sér man, at Afdvigelsen fra Gennemsnitsværdien i enkelte Tilfælde (for Difenylamin og for Acetanilid ved 810 Mm.) udgør fra 7—10 % af denne, medens den i det langt overvejende Antal Tilfælde er betydeligt lavere. En Del af Uoverensstemmelsen maa utvivl-

somt tilskrives Forsøgsfejlene; det viser sig her — som ogsaa ved andre efter denne Methode udførte Forsøg — at den molekulære Kogepunktsforhøjelse ikke lader sig bestemme experimentelt med nogen stor procentisk Nøjagtighed, hvad der er ret forstaaeligt, naar man betænker, at for fortyndede Opløsninger, f. Ex. for en Forhøjelse af  $0^{\circ},1$ ; en Fejl i Kogepunktsdifferensen af  $0^{\circ},005$  her vil bevirke en Fejl af c. 5% i den molekulære Kogepunktsforhøjelse. Dog forekommer det mig sandsynligt, at de største Afvigelser her overskride den Unøjagtighed, der kan tilskrives den experimentelle Usikkerhed, og de kunne næppe forklares paa anden Maade end ved at antage, at de undersøgte Stoffer ikke alle befinde sig i ganske samme Molekulartilstand.

Betragter man dernæst i Tab. A Indflydelsen af Temperaturen paa den molekulære Forhøjelse, viser den sig i det undersøgte Interval for alle Stoffer at være meget ringe, idet Afvigelserne falde indenfor Grændserne for Forsøgsfejlene. Det kan i alt Fald betragtes som sikkert, at den molekulære Forhøjelse ikke voxer med Temperaturen; tvertimod synes der i de fleste Tilfælde at finde en ringe Aftagen med voxende Temperatur Sted. Jeg har dog beregnet Gennemsnitstallene af Værdierne for hvert Stof ved forskellige Tryk og Temperaturer, hvilke findes angivne i sidste Spalte af Tab. A. Beregner man nemlig atter den gennemsnitlige Værdi af alle disse Tal, faas **9,7**, hvilket altsaa er Middelværdien af et meget stort Antal — henimod 200 — enkelte Bestemmelser, og dette Tal, der ogsaa faas som Gennemsnittet af Middelværdierne for 760 Mm. Tryk (Spalte 4; Tab. A.), maa da antages ret nøjagtigt at betegne den molekulære Kogepunktsforhøjelse for fortyndede Opløsninger i Methylalkohol ved Tryk omkring Normaltrykket.

Ligningen:

$$M = 3011,2 \frac{d^1}{f^2}$$

viser, som før nævnt, at dersom  $M$ , Molekularvægten af Methylalkohol skal forblive uforandret med tiltagende Temperatur, maa Kogepunktsforhøjelsen voxe med Temperaturen i samme Forhold som Opløsningens Damptryk. Tab. A viser imidlertid, at dette ikke er Tilfældet, men at Kogepunktsforhøjelsen snarere aftager lidt med voxende Temperatur. Deraf følger da, at Molekularvægten af Methylalkohol aftager med voxende Temperatur, hvoraf atter med Nødvendighed fremgaar, at den flydende Methylalkohol — ved Temperaturer ikke altfor meget over Kogepunktet ved Normaltrykket — delvis bestaar af associerede (komplexe) Molekyler.

Molekularvægten er beregnet af den omstaaende Ligning, og Gennemsnitsværdierne af de for de forskellige Koncentrationer fundne Tal ere opførte i Tab. B. De ses for alle

<sup>1)</sup> Sé pag. 14.

Stoffer at aftage regelmæssigt og ret betydeligt med voxende Temperatur, saa at der næppe kan være Tvivl om, at Methylalkoholens Molekularvægt forholder sig saaledes. Forøvrigt variere naturligvis Tallene for de forskellige Stoffer ligesom den molekulære Kogepunktsforhøjelse, saa at der ikke kan tillægges Bestemmelserne nogen stor procentisk Nøjagtighed. At dog Gennemsnitsværdierne, der findes opførte paa den nederste Linje i Tab. B, næppe fjærne sig saa meget fra, hvad der i Virkeligheden finder Sted, fremgaar med Sandsynlighed af Betragtninger, der nedenfor ville blive udviklede.

Under Forudsætning heraf og dersom Tilvæksten i Molekularvægt er omtrentlig proportional med Temperaturdifferensen, vil ved c. 53° alle Molekyler af Methylalkohol være associerede til Dobbeltmolekyler.

Resultatet stemmer altsaa i det væsentligste overens med, hvad der tidligere er sandsynliggjort ad andre Veje, nemlig at den flydende Methylalkohol bestaar af Molekularkomplexer, der dissocieres med voxende Temperatur; men de fundne Værdier tyde paa en langt ringere Grad af Association end den, der, som nævnt pag. 2, er bleven beregnet ved Hjælp af Overfladespændingen.

Den af van't Hoff opstillede Formel til Beregning af den molekulære Frysepunktsdepression lader sig, som Arrhenius<sup>1)</sup> har vist, ogsaa anvende til Beregning af den molekulære Kogepunktsforhøjelse. Den kan skrives:

$$\Delta = \frac{R \cdot M \cdot T^2}{100 \omega},$$

hvor  $R$  er Gaskonstanten,  $M$  Molekularvægten,  $T$  den absolute Temperatur og  $\omega$  Fordampningsvarmen. Indsætter man for Molekularvægten den normale Værdi for dampformig Methylalkohol,  $M = 32$ , for  $T$  273 + 66 og for  $\omega$  den af Favre og Silbermann (sé p. 15) fundne Værdi, faas  $\Delta = 8,6$ , altsaa en Værdi ret betydeligt lavere end den ved Forsøgene fundne. Aarsagen hertil er utvivlsomt, at Molekulartilstanden ikke er den samme i flydende og i dampformig Tilstand, hvilket er en Forudsætning ved Afledning af Formlen af de thermodynamiske Principper, og Exemplet viser, at man ikke i alle Tilfælde kan benytte den af Fordampningsvarmen theoretisk beregnede Værdi for Kogepunktsforhøjelsen. I Tilfælde af Uoverensstemmelse bør naturligvis den ved Hjælp af et tilstrækkeligt Antal af opløste Stoffer empirisk bestemte Forhøjelse foretrakkes.

Der frembyder sig dog maaske her en Mulighed for til en vis Grad at sammenligne Theori og Erfaring. Ovenfor (p. 15) er beregnet Fordampningsvarmen af Damptrykkets Ændring med Temperaturen under den urigtige Forudsætning, at Molekulartilstanden er

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie, Bd. 1, p. 497.



den samme i flydende og i dampformig Tilstand. Jo større Forskel der er paa disse, desto mere vil aabenbart den beregnede Værdi afvige fra den virkelige. Indføres nu for Fordampningsvarmen den saaledes beregnede Værdi i Formlen:

$$\Delta = \frac{R \cdot M \cdot T^2}{100 \omega},$$

der er afledet under samme Forudsætning, og for Molekularvægten de ved Forsøgene fundne Tal, faas:

$f''$	$t^\circ$	$\Delta$ beregnet	$\Delta$ funden
710	64,7	10,7	10,0
735	65,6	10,1	9,7
760	66,4	9,8	9,7
785	67,2	9,5	9,6
810	68,1	9,2	9,6

Man sér, at for lidt over Middeltrykket,  $\omega$ : ved en Temperatur af  $66\frac{1}{2}$ — $67^\circ$ , for hvilke den beregnede Værdi for Fordampningsvarmen nærmest gælder, falde den fundne og den beregnede Værdi for den molekulære Forhøjelse ganske sammen; ved lavere Tryk og Temperatur er den beregnede Værdi noget større, ved højere lidt mindre, men da den Værdi, der skal indsættes for Fordampningsvarmen, ved Sammenligning med den ved direkte Forsøg fundne ses at variere i samme Retning, er Forskellen let forklarlig.

Ved de forhen omtalte tidligere Undersøgelser<sup>1)</sup> havde jeg fundet, at Reaktionshastigheden i Methylalkohol for alle de undersøgte fede Syrer voxer omtrent i samme Forhold ved Forhøjelse af Temperaturen fra  $66^\circ$  til  $100^\circ$ , og jeg fremsatte derfor den Formodning, at Aarsagen til Forandringen i Reaktionshastigheden med Temperaturen væsentligst maatte søges i en Forandring af Methylalkoholens Molekulartilstand, altsaa nærmest beroede paa, at den flydende Methylalkohol bestod af mindre aktive Molekularkomplexer, der spaltes ved Forhøjelse af Temperaturen. Uagtet det sidstnævnte Forhold virkelig har vist sig at finde Sted, kan det dog næppe forklare den betydelige Forøgelse med Temperaturen af Reaktionshastigheden, der ved  $100^\circ$  er fra  $2\frac{1}{2}$  til 3 Gange saa stor som ved  $66^\circ$ . Efter Gennemsnitstillene af Værdierne i Tab. B maa det nemlig antages, at Molekularvægten af flydende Methylalkohol ved noget over Kogepunktet ved Normaltrykket — c.  $70^\circ$  — bliver «normal»,  $\omega$ : som i dampformig Tilstand, altsaa naar det Minimum, under hvilket den ikke yderligere kan aftage, medens den ved  $66^\circ$  kun er c. 22% højere. Skulde da dette Forhold være den væsentligste Aarsag til Forhøjelsen af Reaktionshastigheden,

<sup>1)</sup> Vidensk. Selsk. Skr. 6. Række, naturv. og math. Afd. VII, 10, p. 477.

maatte denne finde Sted udelukkende indtil den nævnte Grændse, c. 70°, medens en yderligere Forhøjelse af Temperaturen ikke skulde bevirke nogen Forandring, hvilket er overmaade usandsynligt.

Indflydelsen af Temperaturen paa Reaktionshastigheden hører overhovedet til de vanskeligste Problemer af denne Art, og det er hidtil ikke lykkedes i noget Tilfælde at finde en antagelig Forklaring. For Temperaturen Indflydelse paa Ligevægten ved en Reaktion mellem Stoffer i et homogent System har van't Hoff<sup>1)</sup> som bekendt opstillet Ligningen:

$$\frac{dK}{dT} = \frac{q}{RT^2}$$

hvor  $R$  og  $T$  have den sædvanlige Betydning,  $q$  er Varmetoningen ved Processen og  $K$  Forholdet mellem Hastighedskoefficienterne ved de to modsatte Processer. Heraf kan man blandt andet slutte, at jo mindre Varmetoningen ved Processen er, desto mindre paavirkes Ligevægtsgrændsen af Temperaturen. Men om selve den Hastighed, hvormed Processen skrider frem, indtil i en begrændset Proces, som f. Ex. Ætherdannelsen, Grændsen er naaet giver Ligningen ikke nogen bestemt Oplysning.

### Molekularvægten af nogle Syrer i Methylalkohol.

Ved Hjælp af den fundne molekulære Kogepunktsforhøjelse i Methylalkohol kan Molekularvægten af Stoffer opløste i dette Opløsningsmiddel bestemmes. Af Hensyn til en mulig Sammenhæng mellem Reaktionsevnen og Molekulartilstanden i Methylalkohol har jeg udført denne Bestemmelse for nogle Syrers Vedkommende. Resultaterne findes meddelte i de omstaaende Tabeller, hvor Betegnelserne have den samme Betydning som forhen ( $p$  = Antal Gram af opløst Stof paa 100 Gram Methylalkohol,  $x$  den fundne Kogepunktsforhøjelse,  $m$  den deraf beregnede Molekularvægt af det opløste Stof).

Tryk 760,0 Mm. Molekulærforhøjelse 9,7.

$p$	$x$	$m$	Gennemsnit.
Salicylsyre. $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases} = 138.$			
1,0068	0,050	195,3	
1,9775	0,099	193,7	
2,8152	0,145	188,3	
3,8618	0,210	178,4	
4,6008	0,267	175,0	

<sup>1)</sup> Etudes de dynamique chimique p. 115 og 127 ff.

$p$	$x$	$m$	Gennemsnit.
Vinsyre. $C_2H_4(OH)_2(COOH)_2 = 152.$			
0,8554	0,050	165,8	} 165,6
2,1855	0,128	165,6	
3,0111	0,173	168,8	
4,1219	0,248	161,2	
5,1712	0,308	166,7	
Benzoësyre. $C_6H_5.COOH = 122.$			
1,0156	0,072	136,8	} 136,9
2,1331	0,151	137,0	
2,9323	0,208	136,8	
4,0117	0,277	140,5	
5,3289	0,373	141,8	
Valerianesyre. $C_4H_9.COOH = 102^1).$			
1,7758	0,140	123	} 123
3,5408	0,283	121	
4,5591	0,355	125	
Ortho-Toluylsyre. $C_7H_7.COOH = 136.$			
0,8189	0,055	144,5	} 146,1
1,8000	0,120	144,6	
2,8781	0,188	148,5	
3,9105	0,260	145,9	
4,9231	0,325	146,9	
Para-Toluylsyre. $C_7H_7.COOH = 136.$			
1,1351	0,068	161,9	} 165,2
1,8799	0,110	165,8	
3,1884	0,190	163,8	
4,1598	0,245	164,7	
5,0415	0,288	169,8	
Ravsyre. $C_2H_4.(COOH)_2 = 118.$			
1,2789	0,087	142,6	} 140,7
1,9959	0,135	143,4	
3,4792	0,237	142,4	
4,4704	0,315	137,7	
5,5903	0,395	137,3	

<sup>1)</sup> Bestemmelserne ere her mindre sikre paa Grund af Dannelse af den sammensatte Ætherart, der koger ved lavere Temperatur.



Molekularvægten er beregnet af  $m = \frac{d \cdot p}{x}$ . Det ses, at den for alle Syrernes Vedkommende er noget højere end den, der svarer til den almindeligt antagne Formel. Størst er Afvigelsen for den «svageste» af Syrerne, Salicylsyren (for hvilken mærkeligt nok Molekularvægten synes at aftage med voxende Koncentration); men forøvrigt er der i saa Henseende ikke nogen væsentlig Forskel mellem de med Hensyn til Reaktionshastigheden i Methylalkohol saa overordentlig svage Syrer som Benzoësyre og Toluylsyrerne og de mangfoldige Gange stærkere Syrer som Vinsyre, Ravsyre og Valerianesyre<sup>1)</sup>. Om nogen Sammenhæng mellem Reaktionsevnen og Molekulartilstanden i Methylalkohol, saaledes som det er Tilfældet i vandig Opløsning, kan der saaledes ikke være Tale.

Forsøgene ere udførte ved Hjælp af det ovenfor (p. 7 ff.) beskrevne Trykregulerings-Apparat, idet Trykket er holdt nøjagtigt ved 760,0 Mm. og Kogepunktet af den rene Methylalkohol bestemt ved dette Tryk forud for hver Forsøgsrække. (Det forandrede sig iøvrigt aldeles ikke under alle Forsøgene). Den relativt gode indbyrdes Overensstemmelse mellem de Tal, der for de enkelte Syrer (undtagen Salicylsyre) ere fundne ved forskellige Koncentrationer, viser den større Nøjagtighed, hvormed Forsøgene kunne udføres, naar Indflydelsen af Ændringer i det ydre Lufttryk holdes borte.

---

<sup>1)</sup> l. c. p. 475—476.

---