

OM REAKTIONSEVNEN AF NOGLE SYRER I ALKOHOLISK OPLØSNING

AF

EMIL PETERSEN

Indhold: Indledning. — Forsøgsanordning. — Ætherificering af Klorbrinte. — Theori for en katalytisk Proces med aftagende Katalysator. — Reaktionshastighed ved Æthylætherdannelsen. — Reaktionsevne ved Salt-dannelsen. — Resultater.

Indledning.

Medens de talrige Undersøgelser, der i den nyere Tid ere udførte angaaende Bestemmelse af Syrernes relative Styrke eller Reaktionsevne i *vandig* Opløsning maa siges at være førte til en foreløbig Afslutning¹⁾, ere disse Forhold i andre Opløsningsmidler, i hvilke Syrerne dog ogsaa udøve de for dem særligt karakteristiske Virkninger, saa godt som ganske ubekendte. I Aaret 1894 forsøgte jeg²⁾ at bestemme den relative Reaktionsevne af en Række af Syrer opløste i Methylalkohol ved at maale Reaktionshastigheden ved Dannelsen af Syrernes Methylæthere. Anvendes et stort Overskud af Alkoholen, gaar Processen for Syrens Vedkommende praktisk talt fuldstændig tilende og forløber med Hensyn til Hastigheden som en Reaktion af 1ste Orden; gennem Hastighedskonstanten kan saaledes erholdes et numerisk Udtryk for Syrernes relative Reaktionsevne ved Processen.

For de fleste af de undersøgte Syrers Vedkommende forløber dog Processen, selv ved højere Temperatur (100° C.),

¹⁾ Se Emil Petersen: Reaktionshastigheden ved Methylætherdannelsen. Vidensk. Selsk. Skr. 6. Række, naturv. og math. Afd. VII, 10, p. 439.

²⁾ Ibid.; Zeitschr. f. phys. Ch., Bd. 16, p. 385.

for langsomt til at Hastigheden kan maales med Nøjagtighed. Det viste sig imidlertid, at Tilsætning af en yderst ringe Mængde af Klorbrinte i høj Grad paaskyndede Processen; saaledes blev f. Eks. for Eddikesyren ved Tilsætning af c. 0,001 Gr.-Mol. Klorbrinte til 1 Gr.-Mol. af Syren Hastigheden ved Eddikesyrens Ætherificering over 100 Gange saa stor som uden dette. Jeg anvendte denne Fremgangsmaade ved Undersøgelsen af 9 forskellige organiske Syrer og fandt for dem alle, at — indenfor de ved Forsøgene anvendte Grænser for Tid og Koncentration — forløber Processen glat som en Reaktion af 1ste Orden og saaledes, at Hastigheden med stor Tilnærmelse er proportional med den tilsatte Mængde af Klorbrinte.

Til Forklaring heraf antog jeg, at den ringe Klorbrintemængde „strax“, ρ : med en Hastighed, i Forhold til hvilken Hastigheden ved Ætherificeringen af den tilstedeværende organiske Syre var forsvindende lille, blev omdannet til Klormethyl, der da virkede som Mellemed ved Ætherdannelsen. Senere viste imidlertid TAFEL¹⁾, at Tilsætning af Klormethyl kun i meget ringe Grad virker fremskyndende paa Ætherdannelsen, saa at man maa antage, at det er den frie Klorbrinte, der her — som ved flere andre Processer — virker katalytisk fremskyndende.

Denne Forklaring støder dog, i alt Fald tilsyneladende, paa en Vanskelighed. Forsøgene i Methylalkohol gave, som ovenfor nævnt, til Resultat, at Reaktionshastigheden indenfor Forsøgsgrænserne forblev tilnærmelsesvis proportional med den tilsatte Mængde af Klorbrinte; det samme gælder, som nedenfor skal nærmere omtales, for Ætherdannelsen i Æthylalkohol. Imidlertid vil ved 100° og med en Koncentration af 1 Gr.-Mol. Klorbrinte i 100 Liter Alkohol²⁾ og med større Koncentrationer Klorbrintemængden aftage kendeligt ved Omdannelse til Kloralkyl

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Ch., Bd. 19, pag. 592.

²⁾ Med mere fortyndede Opløsninger lader Hastigheden sig vanskeligt maale med tilstrækkelig Nøjagtighed ved den anvendte Forsøgsanordning.

i saadanne Tidsrum, som ere anvendte ved Forsøgene. I de Forsøgsrækker, i hvilke er anvendt varierende Mængder af Klorbrinte, er Ætherdannelsen bestemt saaledes, at Opløsningen med den største Koncentration af Klorbrinte er undersøgt først, derefter med saadanne Tidsintervaller de øvrige Opløsninger med aftagende Indhold af Klorbrinte, at Ætherificeringen i alle Opløsningerne tilnærmelsesvis er naaet til samme Grad; Produktet af Tiden og Koncentrationen af Klorbrinte, Qt^1), bliver derved tilnærmelsesvis konstant i alle Forsøgene. I Forsøgsrækkerne med konstant Værdi af Klorbrintekoncentrationen fremtræder en ringe Aftagen af Hastighedskonstanten med fremadskridende Ætherificering, særligt i Forsøgene med de svage (aromatiske) Syrer, der ere udstrakte over et længere Tidsrum; dog er denne Aftagen betydeligt mindre end den, der maatte antages at hidrøre fra en med kendelig Hastighed fremadskridende Omdannelse af Klorbrinte.

Til nærmere Opklaring af disse Forhold har jeg foretaget en Del Forsøg med Ætherificering af Klorbrinte ved 100° i et stort Overskud af saavel Methyl- som Æthylalkohol med og uden Tilsætning af forskellige Mængder af Vand. Ligeledes har jeg foretaget Forsøg til Bestemmelse af Reaktionshastigheden ved Ætherificering i Æthylalkohol af en Række af fede Syrer med Anvendelse af Klorbrinte som Katalysator.

Forsøgsanordning.

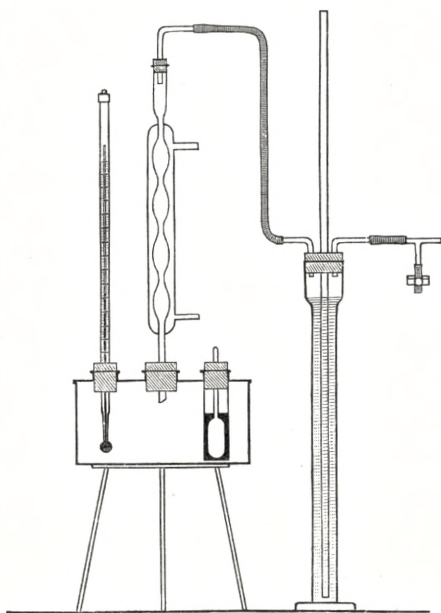
Denne var væsentlig den samme som ved de tidligere udførte Undersøgelser²⁾: Opløsningerne af Syrer i Alkohol blev anbragte i Glaskolber paa c. 15 Ccm. med snæver Hals, der derefter blev tilsmeltet. Kolberne anbragtes i Vand af Stuetemperaturen og nedsattes derpaa i kogende Vand, idet Tiden noteredes. Derefter udtoges de enkelte Kolber til bestemte Tider og nedsattes atter strax i Vand af Stuetemperaturen. Efter Afkøling afmaaltes nøjagtigt 10 Ccm. af Indholdet,

¹⁾ Se Vidensk. Selsk. Skr. 6. Række. VII, 10, p. 455.

²⁾ Ibid. p. 450.

der titreredes med fortyndet Barytvand (c. $\frac{1}{40}$ -n, c. $\frac{1}{60}$ -n eller c. $\frac{1}{80}$ -n efter Syrens Koncentration).

Til Opvarmningen til 100° anvendte jeg tidligere et Vandbad med konstant Niveau, hvortil hørte et Laag forsynet med Huller til Anbringelse af Kolberne. Vandets Kogepunkt vil her selvfølgelig variere med det ydre Tryk, hvorfor jeg for at opnaa Resultater, der kunde sammenlignes, maatte indskrænke mig til kun at arbejde paa saadanne Dage, paa hvilke Luftrykket kun afveg lidt fra Middeltrykket. For at undgaa denne Ulempe har jeg ved de fleste af de Forsøg, der nedenfor skulle omtales, anvendt et Vandbad af Kobber med fast og lufttæt tilloddet Laag, i hvilket findes 2 Huller, hvori ved



Hjælp af Propper lufttæt kunde indsættes i det ene et i Tiendedele Grader inddelt Thermometer, i det andet et tilbagegaaende Svalerør. Endvidere er anbragt fast i Laaget 7 Staalrør med Bund, der naa til c. 1 Cm. fra Bunden af Vandbadet; dettes samt Laagets indvendige og Staalcylindrenes udvendige Flader ere stærkt fortinnede. Staalcylindrene tjene til at optage Kolberne

med de alkoholiske Opløsninger og indeholde saameget Kvægsølv, at Kolberne, naar disse nedsættes i Cylindrene, hvor de fastholdes ved Hjælp af en Prop, omgives til lidt over Halsens Begyndelse af et Lag af c. 1 Mm. Kvægsølv. Forsøg med

aabne Kolber, der indeholdt en Vædske af omtrent samme Varmefylde som Alkohol (Amylacetat) og forsynede med Thermometer, viste, at der ikke var nogen kendelig Forskel paa den Tid, der medgik til Opvarmning fra Stuetemperaturen til 100° her og ved umiddelbar Nedsætning i kogende Vand, medens andre, mindre godt varmeledende Vædsker i Stedet for Kvægsølv — Olje o. lign. — betydeligt forøgede den Tid, der medgik til Opvarmningen.

For indenfor visse Grænser at være uafhængig af det ydre Lufttryk blev det Indre af Vandbadet gennem Svalerøret lufttæt forbunden med en Glas cylinder som vist paa foranstaaende Tegning. Glas cylinderen, hvis Højde er ca. 45 Cm., er fyldt med Vand omtrent indtil Udvidelsen foroven og er forsynet med en Prop med tre Gennemboringer; gennem de to gaa korte, knæbøjede Rør, gennem den tredje et c. 80 Cm. langt, lige Glasrør, der naar omtrent til Bunden af Cylinder glasset. Det ene af de to knæbøjede Rør er i Forbindelse med det Indre af Vandbadet, det andet kan gennem et T-Rør sættes i Forbindelse med en stor Glasflaske, der tjener som Trykregulator og som atter kan sættes i Forbindelse med Sugerens eller Blæserens fra en almindelig Vandluftpumpe. Ved Lufttryk over Middeltrykket tilvejebringes Forbindelse med Sugerens. Paa den aabne Gren af T-Røret er et kort Stykke Kautschukslange med en Hoffmann'sk Klemskrue, og ved at lukke denne mere eller mindre fast kan tilvejebringes et passende Undertryk over Vandet i Vandbadet; ved lavere Lufttryk tilvejebringes paa lignende Maade et passende Overtryk, idet Trykflasken sættes i Forbindelse med Blæserens. I Virkeligheden kan man med denne simple Anordning indenfor de Grænser af Variation i Lufttrykket, som Vandtrykmaaleren tillader at udjævne — med de anvendte Dimensioner c. 735—785 Mm. — indstille Kogepunktet saa nøjagtigt paa 100° , at det timevis ikke afviger $\frac{1}{20}^\circ$ derfra. En Variation i Lufttrykket, som den anførte, vilde bevirke en Kogepunkts-

differens af c. 1°,8, hvilket vilde foraarsage en ret betydelig Fejl i Bestemmelsen af Reaktionshastigheden.

Den her beskrevne Anordning kan naturligvis ogsaa benyttes til andre (indifferente) Vædsker end Vand, hvor det drejer sig om at holde Badets Kogepunkt konstant, uafhængig af det ydre Luftryk.

Ætherificering af Klorbrinte.

De følgende Forsøg ere alle udførte ved 100° C.

I Tabellerne betyder:

V Antal Liter af Alkohol, der indeholder 1 Gr.-Mol. af Syren;

t Tiden i Minutter;

P det til 10 Ccm. af Opløsningen forbrugte Antal Ccm. af Barytvand før Forsøget;

$P-x$ det samme efter t Minutter;

k er beregnet af $10^3 \times \frac{1}{t} \frac{P}{P-x}$;

k' " " " $10^4 \times \frac{1}{t} \frac{x}{(P-x)P}$.

Tabel 1. Klorbrinte i Methylalkohol.

V	t	P	$P-x$	k	k'
13	11	46,95	31,15	37,30	9,82
"	21	"	22,45	35,13	11,07
"	31	"	16,8	33,25	12,33
"	42	"	12,7	31,13	13,66
"	51	"	10,4	29,56	14,50
"	61	"	8,4	28,21	16,00
"	72	"	7,1	26,24	16,60
28,4	15	21,6	14,0	28,91	16,76
"	25	"	10,65	28,29	19,04
"	35	"	8,5	26,65	20,39
"	45	"	6,85	26,11	22,15
"	55	"	5,7	24,23	23,48
"	65	"	4,85	22,98	24,60
"	75	"	4,1	22,16	26,35
100	15	6,1	4,6	18,82	35,64
"	25	"	3,9	17,87	36,99
"	35	"	3,35	17,12	38,45
"	45	"	2,95	16,14	38,90
"	55	"	2,7	14,82	37,53
"	70	"	2,3	13,93	38,69
"	85	"	1,9	13,72	42,63

Tallene i 5te Spalte vise, at Forsøgene ikke tilfredsstillende Ligningen for en Reaktion af 1ste Orden. Da man maaske kunde formode, at der her forelaa et Tilfælde af Autokatalyse, er i sidste Spalte beregnet Værdierne af „Konstanten“ for en Reaktion af 2den Orden; men de fundne Værdier vise Uholdbarheden af denne Formodning.

Ved Forsøgene til Bestemmelse af Reaktionshastigheden ved Ætherdannelsen med Anvendelse af Klorbrinte som Katalysator dannes en i Forhold til Klorbrintemængden betydelig Mængde Vand. Virkningen heraf paa Klorbrintens Omdannelseshastighed blev derfor undersøgt.

Tabel 2. Klorbrinte i Methylalkohol med Tilsætning af forskellige Vandmængder.

$$V = 100.$$

	t	P	$P-x$	k
HCl + 5 H ₂ O	15	6,2	4,9	15,69
—	30	"	3,9	15,45
—	45	"	3,2	14,70
HCl + 10 H ₂ O	15	6,4	5,25	13,20
—	30	"	4,25	13,64
—	45	"	3,65	12,48
HCl + 20 H ₂ O	15	7,9	6,6	11,99
—	30	"	5,6	11,47
—	45	"	4,8	11,07
HCl + 40 H ₂ O	15	6,4	5,5	10,10
—	30	"	4,75	9,94
—	45	"	4,35	8,58
HCl + 80 H ₂ O	15	6,05	5,5	6,36
—	30	"	4,9	7,03
—	45	"	4,45	6,83
HCl + 160 H ₂ O	15	6,0	5,8	2,26
—	30	"	5,35	3,82
—	45	"	5,05	3,88

Som man paa Forhaand kunde vente aftager Reaktionshastigheden ved Tilsætning af Vand, for større Vandmængder meget betydeligt. I de til Bestemmelse af Reaktionshastigheden for Ætherdannelsen af en Række af organiske Syrer tidligere anstillede Forsøg vil, naar Halvdelen af Syremængden er ætherificeret, den dannede Vandmængde i Forhold til 1 Mol. Klorbinte være:

$$\text{for } V = 10, Q = 1 - 5 \dots 230 - 46 \text{ H}_2\text{O}$$

$$\text{„ } V = 5, Q = 1 - 5 \dots 460 - 92 \text{ H}_2\text{O}$$

Det saaledes under selve Processen dannede Vand vil da aabenbart i høj Grad trænge Omdannelsen af Klorbrinten tilbage og gøre dens virkende Masse tilnærmelsesvis konstant.

Lignende Forhold er funden for Hastigheden ved Ætherificeringen af Klorbrinte i Æthylalkohol:

Tabel 3.* Klorbrinte i Æthylalkohol.

V	t	P	$P-x$	k
8,6	16	26,7	23,7	7,50
"	31	"	20,9	7,90
"	42	"	19,0	8,10
"	57	"	17,05	7,87
"	87	"	13,7	7,67
"	102	"	12,3	7,60
"	117	"	11,0	7,60
15,8	33	14,5	11,5	7,02
"	51	"	10,1	7,09
"	65	"	9,15	7,08
"	90	"	7,7	7,03
29,4	15	7,9	7,1	7,12
"	30	"	6,4	7,02
"	50	"	5,55	7,06
"	65	"	5,05	7,04
"	90	"	4,25	6,89
"	106	"	3,75	7,03
"	125	"	3,35	6,82

V	t	P	$P-x$	k
50	17	11,95	10,6	7,05
"	30	"	9,65	7,13
"	45	"	8,55	7,44
"	60	"	7,7	7,33
"	82	"	6,7	7,06
"	91	"	6,2	7,38
"	105	"	5,7	7,05
100	16	6,2	5,5	7,49
"	29	"	5,0	7,42
"	44	"	4,45	7,54
"	60	"	3,95	7,51
"	79	"	3,45	7,42
"	94	"	3,05	7,55
"	109	"	2,8	7,29

Værdierne for k vise her tilfredsstillende Konstans, hvorfor det maa antages, at *Omdannelsen af Klorbrinte i Æthylalkohol forløber som en Reaktion af 1ste Orden*. Endvidere ses det, at *Hastigheden* — indenfor Forsøgsgrænserne — *er uafhængig af Koncentrationen*.

Tilsætning af Vand fremkalder ogsaa her en betydelig Formindskelse af Reaktionshastigheden.

Tabel 4. Klorbrinte i Æthylalkohol med Tilsætning af forskellige Vandmængder.

$$V = 100.$$

	t	P	$P-x$	k
HCl + 5H ₂ O.....	15	7,45	6,8	6,09
—	30	"	6,25	5,86
—	45	"	5,85	5,37
HCl + 10H ₂ O.....	15	7,85	7,4	3,94
—	34	"	6,7	4,66
—	45	"	6,4	4,43
—	61	"	5,9	4,68

	t	P	$P-x$	k
HCl + 20 H ₂ O	15	7,85	7,45	3,49
—	30	"	7,1	3,35
—	45	"	6,6	3,85
—	60	"	6,15	4,07
HCl + 40 H ₂ O	15	7,85	7,6	2,16
—	30	"	7,3	2,42
—	45	"	6,8	3,19
—	60	"	6,5	3,15
HCl + 160 H ₂ O	15	7,7	7,6	0,87
—	30	"	7,5	0,88
—	45	"	7,4	0,88
—	60	"	7,25	1,00

Theori for en katalytisk Proces med aftagende Katalysator.

For at kunne beregne den Indflydelse, som Omdannelsen af Klorbrinte ved dens Anvendelse som Katalysator udøver paa den katalytisk paaskyndede Ætherificering maatte man foruden Værdien af Reaktionskonstanten for Klorbrintens Omdannelse kende dennes Relation til Tiden under Indvirkning af Vanddannelsen ved Ætherificeringen. Forsøgene tillade ikke nogen nøjagtig Bestemmelse heraf; men de følgende theoretiske Betragtninger kunne dog give en tilnærmelsesvis rigtig Forestilling om Forholdet.

For en Reaktion af 1ste Orden med konstant Katalysator gælder, som bekendt, for Hastigheden:

$$\frac{dx}{dt} = kQ(P-x) \dots \dots \dots (1)$$

eller integreret:
$$k = \frac{1}{Qt} \ln \frac{P}{P-x},$$

hvor P er den oprindelige Mængde af det Stof, der omdannes ved Processen, x det efter Tiden t omdannede, k Reaktionskonstanten og Q Mængden af Katalysatoren.

Aftager Mængden af Katalysatoren ved Omdannelse under Processen med en Hastighed, der ligeledes svarer til en Reaktion

af 1ste Orden — hvilket er Tilfældet med Klorbrinte i Æthyl-alkohol — og betyder y den efter Tiden t omdannede Mængde, k' Reaktionskonstanten, er

$$\frac{dy}{dt} = k'(Q - y) \dots \dots \dots (2)$$

og Ligning (1) faar Formlen

$$\frac{dx}{dt} = k(Q - y)(P - x) \dots \dots \dots (3)$$

Ved Ætherificering med Klorbrinte som Katalysator er imidlertid k' ikke konstant, men aftager med voxende t . Sættes i første Tilnærmelse:

$$k' = \frac{A}{t}$$

hvor A er en Konstant, bliver Ligning (2)

$$\frac{dy}{dt} = \frac{A}{t}(Q - y)$$

eller integreret:

$$Q - y = Bt^{\div A},$$

hvor B er en Konstant.

Indsættes dette i Ligning (3), faas:

$$\frac{dx}{dt} = kBt^{\div A}(P - x)$$

eller integreret:

$$\frac{kB}{1 - A} t^{1 \div A} = l \frac{P}{P - x}$$

eller, hvis

$$\frac{kB}{1 - A} = K$$

$$\underline{\underline{Kt^{\div A} = \frac{1}{t} l \frac{P}{P - x}}}$$

For meget smaa Værdier af A , som indenfor ikke for store Tidsrum her paa Grund af Vanddannelsen ville indtræde, nærmer t^{-A} sig til 1, og Ligningen faar tilnærmelsesvis den almindelige Form for en Reaktion af 1ste Orden.

Reaktionshastighed ved Æthylætherdannelsen.

For at prøve Brugbarheden af Klorbrinte som Katalysator i æthylalkoholisk Opløsning og eventuelt sammenligne de her fundne Værdier for Syrernes Reaktionskoefficienter med dem, jeg tidligere har funden for Methylalkohol, har jeg bestemt Reaktionshastigheden ved Ætherdannelsen af de 6 første fede Syrer i et stort Overskud af Æthylalkohol med Tilsætning af afmaalte Mængder af Klorbrinte. Afmaalingen heraf fandt Sted ligesom tidligere¹⁾ ved Draabetælling. Da Reaktionshastigheden er mindre i Æthylalkohol, anvendtes her en noget stærkere Opløsning af Klorbrinte, nemlig en halvnormal ($V = 2000$ Ccm.); 1 Ccm. af denne indeholdt ved 18° C. 75,4 Draaber, og 1 Draabe af Opløsningen til 15 Ccm. af Opløsningen betegnes $Q = 1$. Ved Sammenligning af de fundne Reaktionskonstanter med dem, der tidligere ere fundne i Methylalkohol, maa disse sidste multipliceres med²⁾:

$$\frac{4215,9 \times 73,2}{2000 \times 75,4} = 2,0464.$$

De undersøgte fede Syrer bleve rensede ved gentagen partiel Frysning (Myresyre, Eddikesyre) eller ved brudt Destillation og Renheden kontrolleret gennem en nøjagtig Molekylarvægtsbestemmelse³⁾.

I de nedenfor anførte Tabeller have Bogstaverne den sædvanlige Betydning; k er beregnet af $10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$.

Det vil ses, at i Forsøgsrækkerne med samme Koncentration af Klorbrinte er k nogenlunde konstant, men at der her aldeles ikke er Tale om Proportionalitet mellem Hastigheden og Mængden af Katalysatoren; en tilfredsstillende Forklaring paa denne Undtagelse har jeg ikke funden.

¹⁾ Vidensk. Selsk. Skr. 6. Række. VII. 10, p. 453.

²⁾ Ibid. p. 454.

³⁾ Ibid. p. 456 ff.

Tabel 5. Myresyre i Æthylalkohol.

 $T = 100^\circ$. $V = 10$.

Q	t	P	$P-x$	k
0	15	39,0	38,1	1,56
"	45	"	36,2	1,66
"	75	"	34,6	1,60
"	105	"	32,7	1,68
"	135	"	31,2	1,65
0,1 ¹⁾	10	39,05	38,1	24,64
"	25	"	36,8	23,73
"	41	"	36,05	26,35
"	55	"	34,4	23,05
"	70	"	33,4	22,33
1	6	39,0	22,2	94,7
"	10	"	14,4	99,6
"	15	"	9,0	97,8
1	15	39,0	9,5	94,2
0,8	30	"	5,8	79,4
0,6	40	"	5,85	79,05
0,3	50	"	23,7	33,2
0,1	61	"	33,8	23,5

Forsøgene vise, sammenholdte med de følgende, at Myresyrens Reaktionsevne ved Ætherdannelsen her, ligesom i Methylalkohol, er betydeligt større end de andre fede Syrers.

I de følgende Tabeller ere de iagttagne Værdier af P og $P-x$ korrigerede i Forhold til den tilsatte Klorbrintemængde.

Tabel 6. Eddikesyre i Æthylalkohol.

 $T = 100$. $V = 10$.

Q	t	P	$P-x$	k	Middel
2	10	60,23	51,83	7,51	7,77
"	25	"	41,23	7,58	
"	35	"	35,03	7,74	
"	45	"	28,83	8,19	
"	55	"	25,48	7,82	
5	10	60,80	41,00	7,88	7,83
4	20	"	32,50	7,83	
3	30	"	30,40	7,70	
2	40	"	32,30	7,91	

¹⁾ I 15 Ccm. 1 Draabe af en Opløsning, fremstillet ved Fortynding af den halvnormale til tyvendedelnormal.

Tabel 7. Propionsyre i Æthylalkohol.
 $T = 100. V = 10.$

Q	t	P	$P-x$	k	Middel
3	15	60,20	46,70	5,64	} 5,40
"	25	"	39,90	5,48	
"	35	"	33,95	5,46	
"	45	"	29,90	5,18	
"	55	"	25,40	5,23	
5	10	59,80	45,70	5,60	} 5,52
4	20	"	37,60	5,80	
3	30	"	37,00	5,33	
2	40	"	39,00	5,34	

Tabel 8. Smørsyre i Æthylalkohol.
 $T = 100. V = 10.$

Q	t	P	$P-x$	k	Middel
3	15	38,77	32,87	3,67	} 3,59
"	30	"	27,70	3,74	
"	45	"	23,80	3,62	
"	60	"	20,50	3,54	
"	75	"	18,15	3,37	
6	15	39,00	27,40	3,83	} 3,59
5	30	"	22,34	3,71	
4	45	"	20,82	3,49	
3	60	"	20,65	3,53	
2	75	"	23,39	3,41	

Tabel 9. Isosmørsyre i Æthylalkohol.
 $T = 100. V = 10.$

Q	t	P	$P-x$	k	Middel
3	15	39,25	35,55	2,20	} 2,15
"	30	"	32,10	2,23	
"	45	"	29,31	2,16	
"	60	"	26,85	2,11	
"	75	"	24,75	2,05	
6	15	39,47	32,15	2,28	} 2,17
5	30	"	28,38	2,20	
4	45	"	26,72	2,17	
3	60	"	27,12	2,09	
2	75	"	28,69	2,13	

Tabel 10. Valerianesyre i Æthylalkohol.

 $T = 100. V = 10.$

Q	t	P	$P-x$	k	Middel
3	15	39,00	33,30	3,51	} 3,37
"	30	"	28,55	3,47	
"	45	"	24,70	3,38	
"	60	"	21,55	3,30	
"	75	"	19,00	3,20	
6	15	39,30	28,80	3,45	} 3,34
5	31	"	23,00	3,46	
4	45	"	21,50	3,35	
3	60	"	22,19	3,17	
2	75	"	24,10	3,26	

Det vil ses, at for alle fem Syrer er den i sidste Spalte angivne Størrelse tilfredsstillende konstant; Processen forløber som en Reaktion af 1ste Orden, og Reaktionskonstanten lader sig bestemme for den vilkaarligt indførte Værdi af Q . Hastigheden er tilnærmelsesvis proportional med Q ; dog ses i Forsøgsrækkerne med samme Værdi af Q (med Undtagelse af Eddikesyren) en ringe Aftagen af k med voxende t , overensstemmende med hvad ovenfor er udviklet.

Forholdet til de tidligere for Hastigheden ved Ætherdannelsen i Methylalkohol fundne Reaktionskonstanter ses af følgende Sammenstilling, hvor Tallene for Methylalkohol ere multiplicerede med 2,0464 (se p. 52); for Myresyre er angivet de lidt usikre Tal, der gælde for Hastigheden uden Katalysator:

	Methylalkohol	Æthylalkohol
Myresyre	c. 22(?)	1,6
Eddikesyre	54,2	7,8
Propionsyre	44,2	5,5
Smørsyre	23,7	3,6
Isosmørsyre	19,6	2,2
Valerianesyre	8,6	3,5

Det ses, at med Undtagelse af de to sidstnævnte Syrer indbyrdes er Rækkefølgen den samme i begge Alkoholer; skøndt Undersøgelsen foreløbig kun omfatter to Alkoholer, tør

det vel i Almindelighed betegnes som sandsynligt, at *Syrernes Reaktionsevne ved Ætherdannelsen i alkoholiske Opløsninger er forskellig og kan udtrykkes ved en for hver Syre karakteristisk Koefficient*, hvis Størrelse varierer med Alkoholens Natur.

Reaktionsevne ved Saltannelsen.

Ved Undersøgelser i den nyere Tid er, som bekendt, funden, at Syrernes Reaktionsevne i vandig Opløsning for samme Koncentration kan udtrykkes ved en Koefficient, der for de allerfleste Syrers Vedkommende har tilnærmelsesvis samme relative Størrelse ved en Række af meget forskellige Processer, i hvilke Syrerne enten selv deltage eller virke som Katalysatorer. Da det vilde have betydelig Interesse at undersøge, om lignende Forhold genfindes i andre Opløsningsmidler, har jeg forsøgt at bestemme de ovenfor nævnte fede Syrers Reaktionsevne i alkoholisk Opløsning ved den Proces, der nærmest kan sammenlignes med Ætherdannelsen, nemlig Saltannelsen, specielt Dannelsen af Syrernes normale Natriumsalte. Jeg har dertil benyttet den af OSTWALD¹⁾ først anvendte volumkemiske Methode, idet jeg ved en Række af nøjagtige Vægtfyldebestemmelser har bestemt Rumfangsændringerne ved den partielle Sønderdeling i alkoholisk Opløsning af de fede Syrers Natriumsalte med *Dikloreddikesyre*, og omvendt Rumfangsændringerne ved den partielle Sønderdeling af dikloreddikesurt Natron med de fede Syrer. Valget af Dikloreddikesyren er begrundet i, at jeg ved en tidligere Undersøgelse²⁾ har funden, at Dikloreddikesyrens Neutralisationsvarme i alkoholisk Opløsning er betydeligt — c. 30 pCt. — større end de fede Syrers (Eddikesyrens og Smørsyrens); det var da sandsynligt, at lignende gjaldt for andre fysiske Forhold ved Neutralisationen, f. Ex. Rumfangsændringen.

¹⁾ Journ. für prakt. Ch., N. F. Bd. 16, p. 385.

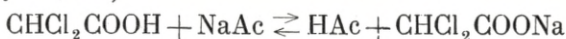
²⁾ Vidensk. Selsk. Skr. 6. R., VII, 7, p. 329.

Betegner:

- v_1 Rumfangsændringen ved Indvirkning af 1 Mol. Dikloreddikesyre paa 1 Mol. af de fede Syrerers Natriumsalte;
- v_2 Rumfangsændringen ved Indvirkning af 1 Mol. af de fede Syrer paa 1 Mol. dikloreddikesurt Natron;
- z samtlige Sidevirkninger ved Processen (Rumfangsændringer ved Indvirkning af de frie Syrer paa deres Natriumsalte) og
- x den Brøkdelen af 1 Mol. af de fede Syrerers Natriumsalte, der sønderdeles af 1 Mol. Dikloreddikesyre, er som bekendt:

$$x = \frac{v_1 - z}{v_1 - v_2}.$$

Betegnes Reaktionskonstanterne i den reciproke Proces (Ac = Syreresten):



henholdsvis k for Processen fra højre til venstre, k' for den modsatte Proces, er

$$k = k' \frac{(1-x)^2}{x^2}$$

og man kan saaledes bestemme den relative Værdi af k for de forskellige Syrer.

For paa denne Maade at erholde brugbare Resultater maa Bestemmelserne af Rumfangsændringerne udføres med den størst mulige Nøjagtighed. Til Vægtfyldebestemmelserne benyttedes et Pyknometer med indslebet Thermometer inddelt i Femtedele Grader. Bestemmelserne udførtes ved 20° C., ved hvilken Temperatur Pyknometret indeholder til Mærket 45,9505 Gr. Vand. Er Vægten af den alkoholiske Opløsning ved samme Temperatur A , Opløsningens Molekylarvægt (ρ : den Vægtmængde i Gram, der indeholder 1 Gr.-Mol. af det opløste Stof) M , beregnes Molekylarrumfanget i Ccm. af:

$$\frac{45,9505 \times M^1)}{A}$$

¹⁾ Idet 1 Gr. Vand ved 20° sættes lig 1 Ccm.; ved Division med 1,0017 vilde faas Rumfanget i sande Ccm.; men til Bestemmelse af Rumfangsændringerne er dette uden Betydning.

Ved Bestemmelserne nedsattes Pyknometret, hvis Temperatur var lidt under 20° , i en stor Vandbeholder med avtomatisk Røreapparat; Vandet i Beholderen kunde ved Paahældning af koldere eller varmere Vand bringes paa nøjagtigt 20° . Ved Siden af Pyknometret anbragtes i Vandbadet et i Tyvendedele Grader inddelt Thermometer, der forinden var sammenlignet nøjagtigt med Pyknometrets Thermometer. Naar dette havde antaget samme Temperatur, forblev Pyknometret endnu c. 5 Minutter i Badet, hvorefter Vædsken i Kapillarrøret fjærnedes til Mærket, Pyknometret optoges, aftørredes og vejedes hurtigt. Mellem hver Bestemmelse tørredes Pyknometret ved almindelig Temperatur.

Tilberedningen af Opløsningerne skete ved nøjagtig Afvejning; Alkoholen vejedes med en Nøjagtighed af 1 Ctgr., Saltene og Syrerne med en Nøjagtighed af 0,1 Mgr. Særlig Vægt blev lagt paa Fremstillingen af rene Præparater. Angaaende Rensningen af de fede Syrer henvises til det ovenfor (p. 52) nævnte. Dikloreddikesyren var fra Kahlbaums Fabrik; den viste ved Bestemmelse ved Vejningstitrering med Barytvand Molekylarvægten 129,07 (beregnet 128,92) og indeholdt et yderst ringe, lige netop paaviseligt Spor af Klorioner.

Natriumsaltene blev fremstillede enten af de i Handelen gaaende „rene“ Præparater eller — for dikloreddikesurt og isosmørsurt Natrons Vedkommende — ved at neutralisere en Opløsning af de rene Syrer i Alkohol med en klar, alkoholisk Opløsning af rent Natriumhydroxyd. Præparaterne bleve alle, nogle gentagne Gange, omkrystalliserede af Alkohol; for Natriumsaltene af Isosmørsyre og Valerianesyre, der ere meget letopløselige, anvendtes absolut Alkohol.

De saaledes rensede Salte undersøgte paa følgende Maade: en afvejnet Mængde blev tørret ved 100° C. indtil konstant Vægt og opvarmedes derpaa forsigtigt i en rummelig Platindigel over en Spiritusflamme; tilsidst gives Glødhede. Resten, i hvilken det ikke er nødvendigt at bortbrænde Kullet, bringes

over i en Kolbe, i hvilken er afvejet et Overskud af nøjagtigt bestemt Saltsyre, og efter Bortkogning af Kulsyren bestemmes Overskuddet af Saltsyren ved Vejningstitrering med Barytvand; af de fundne Data beregnes Molekylarvægten af Saltene. Der fandtes:

	Funden:	Beregnet:
Eddikesurt Natron	82,25	82,09
Propionsurt Natron	96,05	96,09
Smørsurt Natron	110,30; 110,13	110,11
Isosmørsurt Natron	110,04	110,11
Valerianesurt Natron	124,69; 124,59	124,12

Til Bestemmelserne af Vægtfylden og Rumfangsændringerne er for Syrernes Vedkommende benyttet Opløsninger, der i 2,5 Kilogr. indeholdt 1 Gr.-Mol. af Syren, for Saltenes Vedkommende Opløsninger, der i 5 Kilogr. indeholdt 1 Gr.-Mol., dog med Undtagelse af propionsurt Natron, hvis Tungtopløselighed ikke tillod større Koncentration end 1 Gr.-Mol. i 8 Kilogr. Opløsning. For smørsurt Natron er med Koncentrationen 1 Gr.-Mol. i 5 Kilogr. Opløsning ved 20° C. Mætningspunktet lidt overskredet; men ved umiddelbart før Opløsningen benyttes at opvarme den forsigtigt under Omrystning opløser det udskilte Salt sig, og ved Afkøling til 20° C. faas en overmættet Opløsning, der holder sig fuldkommen klar i tilstrækkelig lang Tid til Udførelsen af Bestemmelserne.

I de følgende Tabeller betegner v Opløsningens Molekylarvægt i Gram, medens Rumfanget betegner Molekylarrumfanget i Ccm.; en positiv Rumfangsændring betegner en Udvidelse, en negativ omvendt en Sammentrækning.

Tabel 11. Rumfang af Syrerne.

	Rumfang	Middel
Eddikesyre	3112,1 3111,9	3112,0
Propionsyre	3136,0 3136,0	3136,0
Smørsyre	3112,9 3112,9	3112,9
Isosmørsyre	3115,0 3114,8	3114,9
Valerianesyre.....	3111,6 3111,6	3111,6
Dikloreddikesyre	3004,9 3004,7	3004,8

Tabel 12. Rumfang af Natriumsaltene.

	Rumfang	Middel
Eddikesurt Natron	6245,1 6245,3	6245,2
Propionsurt Natron	10048,0 10047,8	10047,9
($v = 8000$)		
Smørsurt Natron	6241,7 6241,7	6241,7
Isosmørsurt Natron	6245,1 6245,3	6245,2
Valerianesurt Natron	6245,0 6244,95	6245,0
Dikloreddikesurt Natron ..	6167,3 6167,1	6167,2
($v = 5000$)		
Dikloreddikesurt Natron ..	9946,0 9945,8	9945,9
($v = 8000$)		

Tabel 13. Rumfang af Blandinger af Dikloreddikesyre og de fede Syrers Natriumsalte.

	Rumfang	Middel	Rumfang før Blanding	Rumfangsændring
Dikloreddikesyre	9282,6	9282,6	9250,0	+ 32,6
+ eddikesurt Natron	9282,6			
Dikloreddikesyre	13084,0	13084,0	13052,7	+ 31,3
+ propionsurt Natron	13084,0			
Dikloreddikesyre	9278,4	9278,2	9246,5	+ 31,7
+ smørsurt Natron	9278,0			
Dikloreddikesyre	9283,8	9283,7	9250,0	+ 33,7
+ isosmørsurt Natron	9283,6			
Dikloreddikesyre	9280,7	9280,6	9249,8	+ 30,8
+ valerianesurt Natron	9280,5			

Tabel 14. Rumfang af Blandinger af de fede Syrer og dikloreddikesurt Natron.

	Rumfang	Middel	Rumfang før Blanding	Rumfangsændring
Eddikesyre	9277,6	9277,5	9279,2	÷ 1,7
+ dikloreddikesurt Natron	9277,4			
Propionsyre	13080,1	13080,1	13081,9	÷ 1,8
+ dikloreddikes. Natron ¹⁾	13080,1			
Smørsyre	9278,5	9278,4	9280,1	÷ 1,7
+ dikloreddikesurt Natron	9278,3			
Isosmørsyre	9280,7	9280,7	9282,1	÷ 1,6
+ dikloreddikesurt Natron	9280,7			
Valerianesyre	9277,4	9277,3	9278,8	÷ 1,5
+ dikloreddikesurt Natron	9277,2			

1) V = 8000.

Tabel 15. Rumfang af Blandinger af de fede Syrer og deres Natriumsalte.

	Rumfang	Middel	Rumfang før Blanding	Rumfangsændring
Eddikesyre	9354,5	9354,5	9357,2	÷ 2,7
+ eddikesurt Natron	9354,5			
Propionsyre	13180,9	13180,9	13183,9	÷ 3,0
+ propionsurt Natron	13180,9			
Smørsyre	9352,4	9352,3	9354,6	÷ 2,3
+ smørsurt Natron	9352,2			
Isosmørsyre	9359,0	9358,9	9360,1	÷ 1,2
+ isosmørsurt Natron	9358,8			
Valerianesyre	9355,8	9355,7	9356,6	÷ 0,9
+ valerianesurt Natron	9355,6			

Tabel 16. Rumfang af Blandinger af Dikloreddikesyre og dikloreddikesurt Natron.

	Rumfang	Middel	Rumfang før Blanding	Rumfangsændring
Dikloreddikesyre ¹⁾	3014,7 3014,5	3014,6		
Dikloreddikesyre	9179,5	9179,4	9181,8	÷ 2,4
+ dikloreddikesurt Natron	9179,3			
Dikloreddikesyre	6096,5	6096,5	6098,2	÷ 1,7
+ $\frac{1}{2}$ dikloreddikes. Natron	6096,5			
Dikloreddikesyre	5069,3	5069,4	5070,3	÷ 0,9
+ $\frac{1}{3}$ dikloreddikes. Natron	5069,4			
Dikloreddikesyre	4556,0	4556,0	4556,4	÷ 0,4
+ $\frac{1}{4}$ dikloreddikes. Natron	4556,0			

1) Frisk tilberedt Opløsning.

Med Hensyn til den Nøjagtighed, der kan tillægges disse Bestemmelser, skal bemærkes følgende: enhver Bestemmelse er udført 2 Gange, og Uoverensstemmelsen mellem de enkelte Bestemmelser naar i et enkelt Tilfælde 0,4 Ccm., i de andre 0,2 Ccm. eller mindre. Et Forhold, der maaske kunde give Anledning til Tvivl om Forsøgenes Nøjagtighed, er følgende. Betegner:

V_A	Rumfanget af Dikloreddikesyren
$V_{A'}$	— - de fede Syrer
V_{AB}	— - dikloreddikesurt Natron
$V_{A'B}$	— - de fede Syrers Natriumsalte,

skulde selvfølgelig

$$V_{(AB+A')} = V_{(A'B+A)}.$$

Ligeledes skulde (se p. 57)

$$v_1 - v_2 = (V_{AB} - V_A) - (V_{A'B} - V_{A'}).$$

Ved at gennemgaa ovenstaaende Tabeller vil man imidlertid finde, at disse Fordringer i de fleste Tilfælde kun tilnærmelsesvis ere opfyldte. Aarsagen dertil er, at der ikke til alle Bestemmelser er anvendt de samme Opløsninger eller til Tilberedningen af alle Opløsningerne den samme Alkohol. Den betydelige Mængde af absolut Alkohol, der er medgaaet til Forsøgene, er ikke tilberedt ved samme Præparation, og de forskellige Præparater kunne med Hensyn til Vægtfylde variere lidt. Opløsningerne af Syrerne ere af Hensyn til Ætherdannelsen fremstillede umiddelbart før de skulde anvendes til Bestemmelserne; af denne Grund er f. Ex. den i Tabel 16 anvendte Opløsning af Dikloreddikesyre ikke identisk med den, som er benyttet til Bestemmelserne i Tabel 13, og Vægtfylden (se Tabel 11) heller ikke ganske den samme.

Men selvfølgelig ere alle *sammenhørende* Forsøgsrækker udførte med de samme Opløsninger; saaledes er f. Ex. til Bestemmelse af Rumfangsændringerne ved Indvirkning af de frie fede Syrer paa dikloreddikesurt Natron (Tabel 14) benyttet

de Opløsninger, hvis Vægtfylde — for Syreopløsningernes Vedkommende umiddelbart forinden — er bestemt ved Forsøgene i Tabel 11 og 12, og paa lignende Maade ved Bestemmelserne af Rumfangsændringerne ved Indvirkning af Dikloreddikesyre paa de fede Syrers Natriumsalte. Derved bliver følgende *Rumfangsændringerne*, paa hvilke det her alene kommer an, uberørte af de omtalte Uoverensstemmelser.

Det fremgaar af Tabel 16, at Rumfangsændringerne ved Indvirkning af Dikloreddikesyren — af hvilken kun en lille Brøkdel vil være tilstede i fri Tilstand — paa dikloreddikesurt Natron ere saa smaa, at de forsvinder i Forsøgsfejlene. Ved Beregning af x efter Formlen p. 57 er for z indført de Brøkdele af Værdierne i Tabel 15, som svare til den uden Hensyn hertil omtrentlig beregnede Rest af Saltene ved den partielle Sønderdeling; ganske korrekt er denne Beregningsmaade vel ikke, men de Fejl, der derved begaas, ere forsvindende.

De saaledes beregnede Værdier af x — de Brøkdele af 1 Gr.-Mol. af de fede Syrers Natriumsalte, der i den alkoholiske Opløsning dekomponeres af 1 Gr.-Mol. Dikloreddikesyre — ere opførte her:

	x	k
Eddikesyre	0,955	2,22
Propionsyre	0,951	2,65
Smørsyre	0,954	2,33
Isosmørsyre	0,956	2,12
Valerianesyre	0,955	2,22

Det ses, at af alle fem Salte sønderdeles tilnærmelsesvis den samme Brøkdel, gennemsnitlig 95,4 pCt.

Under k er opført de deraf beregnede Værdier for Syrernes Reaktionskonstanter (se p. 57), idet Reaktionskonstanten for Dikloreddikesyren (k') er sat vilkaarligt lig 1000. Disse Tal kunne vel ikke gøre Fordring paa nogen stor procentisk Nøjagtighed, da en lille Fejl i Bestemmelsen af Rumfangsændringen

vil medføre en forholdsvis stor Fejl i Beregningen af k ; men de vise dog, at *Reaktionsevnen ved Dannelse af Natriumsaltene i alkoholisk Opløsning er tilnærmelsesvis den samme for alle fem Syrer*. Det er i alle Tilfælde meget langt fra, at der her fremtræder saadanne Forskelle, som ere fundne for Ætherdannelsens Vedkommende; og den almindelige Lov, som er funden for den vandige Opløsning — Ensheden af Reaktionskoefficienterne — mister sin Gyldighed ved Anvendelse af Alkohol som Opløsningsmiddel.

Til Sammenligningen mellem Reaktionsevnen ved Ætherdannelsen og ved Saltdannelsen kunde maaske bemærkes, at den første er bestemt ved 100° C., den sidste ved 20°, og at Koncentrationerne heller ikke i begge Tilfælde ere ganske de samme. Men jeg har tidligere ¹⁾ funden, at ved Ætherdannelsen i Methylalkohol er Syrernes relative Reaktionsevne tilnærmelsesvis uafhængig af Temperatur og Koncentration; og det er vel højst sandsynligt, at det samme er Tilfældet ved Æthylætherdannelsen.

Resultater.

De vigtigste Resultater af de i det foregaaende meddelte Undersøgelser ere følgende:

1. Dannelsen af Kloræthyl af Klorbrinte i fortyndet æthylalkoholisk Opløsning foregaar ved 100° C. med en maalelig Hastighed og overensstemmende med den af Massevirkningsloven afledede Ligning for en Reaktion af 1ste Orden.

I Methylalkohol er Processen mellem 1ste og 2den Orden uden at tilfredsstille nogen af de for disse gældende Ligninger.

Tilsætning af Vand formindsker i begge Alkoholere Reaktionshastigheden i meget høj Grad.

2. Ved Bestemmelsen af Reaktionshastigheden ved Ætherdannelsen af de fem fede Syrer: Eddikesyre, Propionsyre, Smørsyre, Isosmørsyre og Valerianesyre i stort Overskud af

¹⁾ Vidensk. Selsk. Skr. 6. Række, VII, 10, p. 476.

Æthylalkohol kan — ligesom tidligere vist for disse og andre Syrer i Methylalkohol — benyttes Tilsætning af en ringe Mængde af Klorbrinte som Katalysator.

At Hastigheden — indenfor de anvendte Grændser for Tid og Koncentration — forbliver tilnærmelsesvis proportional med den tilsatte Mængde af Klorbrinte maa antages at bero paa den i Forhold til Klorbrintemængden betydelige Mængde af Vand, der opstaar ved Ætherificeringen af den organiske Syre.

3. Processen ved Ætherdannelsen af de ovennævnte fede Syrer foregaar i et stort Overskud af Æthylalkohol overensstemmende med en Reaktion af 1ste Orden, saa at Forholdet mellem Reaktionskonstanterne for de enkelte Syrer lader sig bestemme.

4. Reaktionskonstanternes Størrelse viser sig, ligesom ved Methylætherdannelsen, meget forskellig for de forskellige Syrer. Med en enkelt Undtagelse er Rækkefølgen den samme i begge Alkoholer.

5. Ved Bestemmelse af den partielle Sønderdeling af Natriumsaltene af de fede Syrer med Dikloreddikesyre i æthylalkoholisk Opløsning er det vist, at Reaktionskonstanterne for de fem nævnte fede Syrer ved denne Proces — Saltdannelse — i Modsætning til Reaktionskonstanterne ved Ætherdannelsen have tilnærmelsesvis samme Størrelse.

6. Ved Indvirkning af 1 Mol. Dikloreddikesyre paa 1 Mol. af de fede Syrers Natriumsalte i æthylalkoholisk Opløsning dekomponeres af alle fem Salte c. 95,4 pCt.