

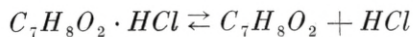
OM DIMETHYLPYRONHYDROKLORID

AF

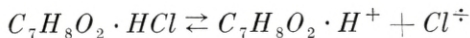
H. N. K. RØRDAM

Baade Syrer, Baser og neutrale Metalsalte danner med iltholdige organiske Stoffer Additionsforbindelser, Oxoniumforbindelser, hvori Ilten antages at virke tetravalent. Det er imidlertid navnlig Additionsforbindelser med Syrer, der har været Genstand for Interesse og nærmere Undersøgelser, og det er blevet almindeligt at kalde disse Forbindelser Oxonium-»Salte«, idet man tillægger Iltatomet svage basedannende Egenskaber i Analogi med Svovl- og Fosforatomet i Triæthylsulfoniumjodid og Tetræthylfosfoniumjodid. Hvor Oxoniumforbindelser omtales, sker det ofte under Overskrifter som: »Om Iltatomets basiske Egenskaber« og lign.

Det er ikke Hensigten her at gennemgaa det allerede meget store Materiale, der foreligger paa Oxoniumforbindelsernes Omraade, omend en kritisk Revision paa mange Punkter kunde synes i høj Grad ønskelig; Formaalet med dette Arbejde er kun at undersøge Berettigelsen af Betegnelsen »Salte« ved at afgøre, om der i vandig Opløsning af et Oxoniumsalt (f. Ex. Dimethylpyronhydroklorid) foruden Adskillelsen i Komponenter:



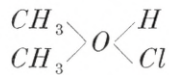
tillige finder elektrolytisk Dissociation af den uspalte Del Sted:



Dette er nemlig hidtil ikke godtgjort, og det experimentelle Bevis for Berettigelsen af at kalde Forbindelserne Salte har derfor hidtil manglet.

Jeg skal i Korthed nævne, hvad der i denne Henseende er gjort.

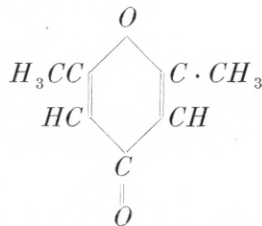
Allerede FRIEDEL¹ fremstillede en Forbindelse af Methylæter og Saltsyre, som imidlertid var meget ubestandig og ikke kunde isoleres i analyseren Tilstand. Den koger ved $\div 3^\circ$ til $\div 1^\circ$ C og skulde have Formlen:



Det var imidlertid først COLLIE og TICKLE's² Additionsforbindelser af Dimethylpyron med Syrer, der i større Grad henledte Opmærksomheden paa denne Art af Forbindelser, hvis Antal snart steg overordentlig. Som det typiske og mest bearbejdede af disse vil jeg her holde mig til Dimethylpyronhydrokloridet.

I Modsætning til Friedels ubestandige Forbindelse er dette et vel defineret Stof, der krystalliserer godt, dels uden, dels med 2 Molekyler Krystalvand, og er meget holdbart i Luften.

Dimethylpyronets Formel er:

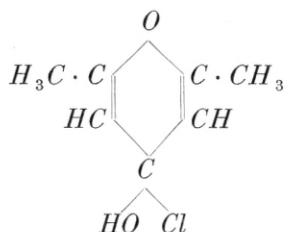


Hydrokloridet $C_7H_8O_2 \cdot HCl$ opløses i Vand under Sønderdeling i Komponenterne, men denne Sønderdeling er ikke fuldstændig. I hele sit Forhold minder Forbindelsen om et

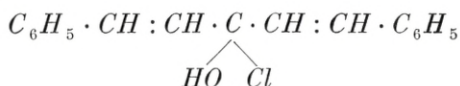
¹ Bull. (2) 24. 160.

² J. chem. soc. Trans. 1899. 710.

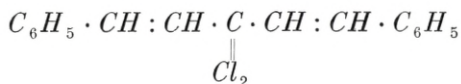
Salt af en svag Base med en stærk Syre. Det er hidtil ikke lykkedes at fastslaa Hydrokloridets Konstitution ved Hjælp af syntetiske Metoder, det er ved Betragtning af dets Egenskaber, at man har ment at kunne bevise, at Additionen af Klorbrinten har fundet Sted ved et Iltatom, idet dette har udviklet to sekundære Valenser af basisk Natur. At Additionen skulde være sket ved en af Kulstofdobbeltbindingerne maa vel nok ogsaa anses for udelukket, da en Fraspaltning af Klorbrinte i vandig Opløsning i saa Fald sikkert ikke vilde finde Sted. Vanskeligere bliver det derimod at afgøre, om ikke Additionen har fundet Sted ved Karbonylgruppen under Dannelse af en Klorhydrin:



Paa den ene Side synes saadanne Halogenhydriner, der har Halogen og Hydroxyl bundet til samme Kulstofatom i Almindelighed enten slet ikke at kunne existere eller dog være meget ubestandige, paa den anden Side kender man eet Exempel paa en saadan utvivlsom Klorhydrin, der er ganske overordentlig bestandig, nemlig STRAUSS og CASPARI'S¹ Dicinnamenylklorkarbinol:



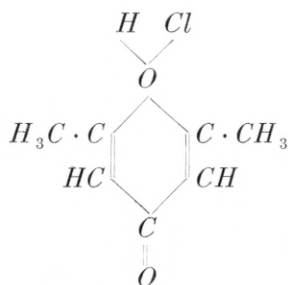
der dannes ved Behandling af Dibenzalacetone's Ketoklorid:



¹) Ber. 40. 2689.

med fugtigt Sølvilte, hvorved kun eet Kloratom ombyttes med Hydroxyl, medens det andet i den derved dannede Klorkarbinol er saa fast bundet, at det meget vanskelig fraspaltes selv ved Kogning med Alkalier. Det er saaledes ikke muligt ved Analogislutninger at afgøre dette Spørgsmaal. BAEYER og VILLIGER¹ har vist, at hverken Acetylklorid eller Fosforpentaklorid har nogen Indvirkning paa Dimethylpyronhydroklorid, som de derfor mener ikke kan indeholde nogen Hydroxylgruppe, saaledes som Klorhydrin-formlen forlanger. Herimod anfører GOMBERG og CONE², der anser Hydrokloridet for en Klorhydrin, at hverken Fenylylhydrazin eller Hydroxylamin har nogen Indvirkning paa det fri Dimethylpyron, som dog utvivlsomt indeholder en Karbonylgruppe.

De sædvanlige Reaktioener svigter altsaa her og kan ikke give nogen Oplysning om Konstitutionen. I Almindelighed antager man, at det er Æteriltatomet og ikke Karbonyliltatomet, der er tetravalent, men noget afgørende herfor foreligger ikke. Dimethylpyronhydrokloridet faar da Formlen:



Tanken om Iltatomet's basiske Natur syntes mange saa tiltalende, at man i udstrakt Maalestok og ofte uden tilstrækkelig Grund har benyttet denne Forklaringsmaade, selv hvor nærtbeliggende Aminogrupper skulde synes mere egnede til at iværksætte en Binding af Syre, men samtidig er man

¹ Ber. 34. 3612.

² Ann. 376. 217.

ogsaa blevet mere opmærksom paa, at Iltatomets sekundære Valenser maa være af amfoter Natur, idet de ligesaavel kan binde Baser som Syrer.

Af Modstandere af Oxoniumtheorien er det med Styrke fremhævet, at et fælles Træk hos alle Oxoniumforbindelser er en mer eller mindre udpræget Ubestandighed i Sammenknytningen af Komponenterne, saaledes at de snarest maatte regnes til Molekylforbindelser, idet det hævdes, at f. Ex. Syren i Dimethylpyronsaltene skulde være bundet paa samme Maade som Krystalvand (ikke Konstitutionsvand), med andre Ord, at Syren var tilstede som »Krystalsyre«.

For at bevise at Oxoniumforbindelserne er virkelig atomistiske Forbindelser har man da ved fysisk-kemiske Metoder søgt at godtgøre, at Syreforbindelserne er Salte. Disse Undersøgelser har imidlertid hidtil ikke været overbevisende, men da de mange Steder i Litteraturen anføres som absolut afgørende, og da dette Forhold netop har været Anledningen til nærværende Undersøgelser, skal jeg gaa lidt nærmere ind paa dem. Jeg skal indskrænke mig til at omtale WALDEN's og COEHN's Undersøgelser, der forekommer mig at være nogle af de betydningsfuldeste.

WALDEN'S¹ Undersøgelser omfatter i Hovedsagen følgende:

1. Dimethylpyronets Indflydelse paa Birationen af Druesukker.

Resultat: Der var ingen maalelig Hydroxyljonkoncentration, altsaa ingen paaviselig Base i Opløsningen.

2. Fordelingskoefficienten for Pikrinsyre mellem Benzol og Vand med og uden Tilsætning af Dimethylpyron. Det viste sig, at i koncentrerede Opløsninger fandt en Forbindelse Sted mellem Syren og Pyronet. Nogen Konstant kunde ikke beregnes. Pikrinsyren er imidlertid ikke nogen heldig valgt Syre, idet man af dens Forbindelse med Dimethylpyron ikke a priori kan slutte til Dimethylpyronets

¹) Ber. 34. 4185.

basiske Karakter, da Pikrinsyre ogsaa danner Forbindelser med Kulbrinter (aromatiske).

3. Undersøgelse af Frysepunktsdepressionen for vandige Opløsninger af Dimethylpyron alene og af Dimethylpyron + Saltsyre.

4. Bestemmelse af Ledningsevnen for vandige Opløsninger af Pikrinsyre alene og Pikrinsyre + Dimethylpyron.

Disse to Forsøgsrækker viste, at en Del af Syren (Pikrin — resp. Saltsyren) var bundet, idet Frysepunktsdepressionen resp. Ledningsevnen var mindre, end hvad man kunde beregne af Summen af de opløste Molekyler, men dette vil jo ogsaa være Tilfældet, selv om Hydrokloridet (resp. Pikratet) kun er spaltet i Komponenterne, uden at her tillige finder elektrolytisk Dissociation Sted.

Af Forsøgene 3. og 4. beregner Walden de Hydrolysekonstanter, jeg har sammenstillet i nedenstaaende Tabel under K^I og K^{II}

	K^I	K^{II}	K^{III}
	0.648	0.59	0.72
	0.373	0.45	0.60
	0.340	0.53	0.62
		0.50	0.52
Middel:	0.45	0.52	0.61

Disse Konstanter er beregnede under Forudsætning af elektrolytisk Dissociation. Af Hydrolysekonstanten finder Forf. derpaa en Basekonstant af Formlen:

$$K_{hydrolyse} = \frac{\text{Vandets Dissociationskonstant}}{\text{Basens Dissociationskonstant}}$$

Af Overensstemmelsen mellem de ad to forskellige Veje fundne Hydrolysekonstanter (og følgelig ogsaa Dissociationskonstanter) kan man imidlertid i dette Tilfælde ikke slutte tilbage til Forudsætningens Rigtighed (elektrolytisk Dissociation), thi ogsaa en Hydrolysekonstant beregnet under For-

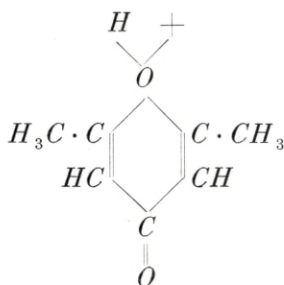
udsætning af, at der udelukkende finder Spaltning i Komponenterne Sted, er af samme Størrelseorden, og de enkelte Værdier viser ligesaa god indbyrdes Overensstemmelse som K^I og K^{II} . Jeg har af Forsøgene under 4. beregnet denne Række Konstanter og opført dem i Tabellen under K^{III} .

5. Ledningsevnen af Dimethylpyron i flydende Svovlsyrling. Der viste sig her en med Fortyndingen voxende mol. Ledningsevne, der kan tyde paa Tilstedeværelsen af et Salt.

6. Ledningsevnen af Dimethylpyron og af Tribromeddikesyre i Acetonitril, dels hver for sig, dels begge sammen. Hver for sig ledede de kun daarlig, sammen betydelig bedre, men den molekulære Ledningsevne aftog med Fortyndingen.

Det ses, at der i disse Undersøgelser er Ting, der kan tyde paa en Saltdannelse, men noget sikkert Bevis giver de ikke. Det er derfor ikke rigtigt, naar der i nyere Oversigter over den moderne organiske Kemi, f. Ex. i HENRICH: »Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der organischen Chemie« (S. 237), findes anført, at Waldens Arbejder har bevist, at Forbindelserne af Dimethylpyron med Syrer er virkelige Salte.

COEHN¹ har ved Overføringsforsøg søgt at vise, at der i en Opløsning af Dimethylpyron i stærk Saltsyre (20 %) findes Jonen:



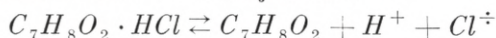
¹ Ber. 35. 2673.

Han fandt, at der skete en Overføring til Kathoderummet af Dimethylpyron, men i det første af de to Forsøg, Forf. anstillede, var Elektroderummene afspærrede fra den øvrige Del af Opløsningen ved Pergamentmembraner, og det var derfor ikke udelukket, at der havde fundet en elektrisk Endosmose Sted. Dette foranledigede Coehn til at anstille et andet Forsøg uden Anvendelse af Membraner.

Efter Elektrolysen skiltes Elektroderummenes Indhold fra den øvrige Vædske, og der tilsattes Fosforwolframsyre, der fælder Dimethylpyron. Det udskilte Bundfald isoleredes eller vejedes ikke, men Forf. siger, at man umiddelbart kunde se, at der var mere Bundfald i Kathoderummet end i Anoderummet. Udeladelsen af Vejning eller anden Bestemmelse af Bundfaldet berøver dette Arbejde dets Betydning, men desuden har bl. andre COEHN¹ selv vist, at ogsaa Ikke-Elektrolyter forskydes af den elektriske Strøm. I Saltsyre vandrer saaledes Rørsukker til Kathoden, uden at samtidig Ledningsevnen af Saltsyren ændres mere end minimalt og kun saameget, som følger af Ændringen af Opløsningens Viskositet.

Jeg havde tænkt at prøve paa at afgøre Spørgsmaalet ved at maale Klorjonkoncentrationen og Brintjonkoncentrationen i vandig Opløsning af Hydrokloridet. Dersom der kun finder Adskillelse i Komponenterne Sted, maatte Brintjonkoncentrationen være = Klorjonkoncentrationen, da begge Joner i saa Fald kun hidrører fra den frigjorte Syre.

Dersom Forbindelsen er et Salt, maa Klorjonkoncentrationen være større end Brintjonkoncentrationen, idet der foruden de Klorjoner, der hidrører fra den frigjorte Saltsyre og som altsaa svarer til Brintjonerne:



ogsaa maa være Klorjoner, til hvilke der svarer Dimethylpyronjoner:

¹ Z. f. Elektrochemie 1909. 652.



Klorjonkoncentrationen kan bestemmes elektrometrisk med tilstrækkelig Nøjagtighed ved Maaling af Spændingen af en Kalomel-Kviksølvelektrode imod Opløsningen.

Hvorvidt Brintjonkoncentrationen vilde kunne bestemmes elektrometrisk kunde ikke forud vides, da Angivelserne i Litteraturen om Dimethylpyronets Bestandighed overfor Reduktionsmidler (Brintelektroden) er modsigende.

FEIST¹ angiver, at Zinkstøv og Eddikesyre er uden Indvirkning paa Dimethylpyron; COLLIE² udtaler, at Dimethylpyron næppe reduceres af de sædvanlige Reduktionsmidler. BAEYER og PICCARD³ mener, at det er lykkedes dem at gennemføre en Reduktion med Zink og Iseddike under Til sætning af lidt Saltsyre, idet de iagttog, at der under visse Omstændigheder fremkom en violet Farve, som endnu lettere fremkom ved Behandling med Magnium. Det viste sig imidlertid ved Forsøg, jeg anstillede, at Dimethylpyron reduceres af Brintelektroden, saa at den elektrometriske Methode maatte opgives.

Efter SØRENSEN⁴ tillader en kolorimetrisk Brintjonbestemmelse kun en Nøjagtighed paa ± 0.1 paa Brintjonexponenten ($= \div \log [H^+]$). I en $0.1 n$ Opløsning er Hydrolysegraden af Dimethylpyronhydrokloridet ifølge Waldens Forsøg ca. 0.85. Regner man, at Saltsyren er fuldstændig dissocieret i en $0.1 n$ Opløsning, saa vil det altsaa her dreje sig om at bestemme Differensen mellem to Brintjonexponenter, der højst kan blive:

$$\log 0.1 \div \log 0.085 = 0.07$$

¹ Ann. 257. 273.

² J. chem. soc. 85. 973.

³ Ann. 334. 209.

⁴ »Über die Messung und Bedeutung der Wasserstoffjonenkonzentration bei biologischen Processen« S. 428.

med andre Ord: den Størrelse, der skal bestemmes, er af samme Størrelseorden som Fejlen. Den kolorimetrisk Methode kan derfor ikke anvendes.

En nøjagtigere Methode har man i Maalingen af Katalysen af Æthyldiazoacetatets Forsæbning, men denne Methode er, som BREDIG og RIPLEY¹ har vist, udelukket, naar der blot findes et Spor af Klorjon.

Jeg opgav derfor at maale Brintjonkoncentrationen. Men man kan gaa en anden Vej.

En Dimethylpyronhydrokloridopløsning og en Saltsyre, hvis Klorjonkoncentration er den samme, vil have samme mol. Ledningsevne, dersom der kun finder Adskillelse af Komponenterne Sted. Er der derimod tillige elektrolytisk Dissociation tilstede, saa vil den molære Ledningsevne af Dimethylpyronhydrokloridopløsningen være mindre end den mol. Ledningsevne af Saltsyren, thi Klorjonkoncentrationen er ligestor begge Steder, men i Pyronopløsningen er en Del af de hurtig vandrende Brintjoner erstattede af de meget langsommere vandrende Dimethylpyronjoner. Tydeligst vil dette vise sig ved grafisk Afbildning af Forsøgsresultaterne. Afsætter man den elektrometrisk maalte Klorjonkoncentration som Abscisse og den tilhørende molære Ledningsevne som Ordinat, vil man faa een fælles Kurve for Pyronopløsningen og for Saltsyren, dersom der kun sker Adskillelse i Komponenterne. Finder der derimod tillige elektrolytisk Dissociation af den udspaltede Del Sted, vil man faa to adskilte Kurver, af hvilke Saltsyrens ligger højest. De vil løbe sammen i det Punkt, der angiver Ledningsevnen for Saltsyre ved uendelig Fortynding (Klorjonkoncentration = 0), og fjærne sig mere og mere fra hinanden med voxende Koncentration.

¹ Ber. 40. 4015.

Ifølge det foranstaaende bestod mine Forsøg i elektrometrisk Klorjonbestemmelser og Maalinger af Ledningsevne. De til Maalingerne anvendte Opløsninger af Dimethylpyronhydroklorid (i det følgende forkortet til D-Opløsninger) fremstilledes ved Opløsning af en paa analytisk Vægt afvejet Mængde krystalliseret $C_7H_8O_2 \cdot HCl, 2H_2O$. Hydrokloridet fremstilledes af Kahlbaums Dimethylpyron, der opløstes i den nøjagtig afmaalte, ækvivalente Mængde Saltsyre. Opløsningen inddampedes derpaa ved $35^\circ C$ indtil begyndende Krystallisation, afkøledes i Is, hvorefter de udskilte Krystaller frasugedes skarpt paa Planfilter og tørredes derpaa i Luften paa Lertallerkener. Det saaledes vundne Hydroklorid var fine, naaleformede snehvide Krystaller, der smelter ved $80-83^\circ C$; naar de henligger frit i Luften, afgiver de lidt af deres Krystalvand, hvorfor det er nødvendigt at analysere Produktet, naar man af den afvejede Mængde vil beregne Opløsningens Styrke. Det er dog ikke meget, det drejer sig om. Analysen af det Hydroklorid, jeg anvendte, gav: 18.21% *Cl*; beregnet for $C_7H_8O_2 \cdot HCl, 2H_2O$: 18.08% *Cl*.

Ved Fremstillingen gaar det ikke an at inddampe paa kogende Vandbad, da Krystallerne saa bliver svagt gulfarvede som Tegn paa begyndende Dekomposition. Kahlbaums Hydroklorid viser saadanne gule Pletter i Krystallerne; dette var Grunden til, at jeg selv fremstillede det.

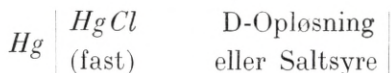
Styrken af den Saltsyre, i hvilken jeg bestemte Klorjonkoncentration og Ledningsevne, bestemtes ved Vejningsanalyse. 20 cm^3 fældedes med et lille Overskud af Sølvnitrat, det udskilte Klorsølv reduceredes ved Glødning i Brintstrøm og gav:

1.1932 gr Sølv

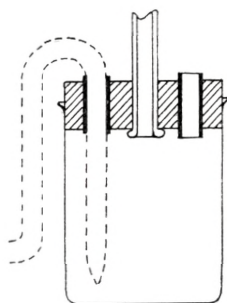
hvoraf Saltsyrens Normalitet = 0.4424.

Af denne Saltsyre fremstilledes de svagere ved Fortynding (Geissler Pipetter).

Til Maalingen af Klorjonkoncentrationen byggedes for hver Fortynding 4 Halvelementer af Typen:



De henstod i ca. 18 Timer (fra Kl. 4 Eftm. til næste Form. Kl. 10) og maalttes derpaa ved Kompensationsmetoden imod en 0.1 *n* Kalomelelektrode, idet der successivt var indskudt en 3.5 *n* *KCl*-Opløsning og en 1.75 *n* *KCl*-Opløsning til Elimination af Diffusionspotentialaet. Under Maalingerne var Elementerne anbragt i Thermostat, hvis Temperatur ikke



varierede mere end 0.1° C. Der anvendtes ikke Maaletraad, men en Præcisionsmodstandskasse med Modstande fra 0.1 Ω til 5000 Ω . Som Nulinstrument tjente et meget følsomt Ampèremeter, hvis Inddelinger (ca. 1 mm/m) svarede til ca. 2×10^{-8} Amp. (indre Modstand = 1120 Ω). Tiendele af Inddelingen kunde med Lethed aflæses. Indtil Maalingen fandt Sted, var

Halvelementernes Hævertrør stukket ned i et lille Præparatglas med Prop, indeholdende samme Opløsning som Halvelementet for at forhindre Koncentrationsændring ved Fordampning. Undertiden maalttes de strax efter Opbygningen, og det viste sig derved, at de i Reglen strax var konstante; naar de som Regel først maalttes næste Dag, var det af Mangel paa Tid. Til Ophængningen i Thermostat er det praktisk at benytte ovenstaaende Apparat, som bestaar af et Bægerglas (Højde 9.5 cm, Bredde 5.0 cm) med en tæt-sluttende Gummiprop. I denne findes en Rundkreds af Huller, hvori er fastsat korte Stykker Glasrør af en saadan indvendig Diameter, at Halvelementernes Hævertrør bekvemt kan føres ned igennem dem, som antydnet paa Tegningen. Det hele bæres af et stærkt Glasrør (i Midten af

Proppen), der fastspændes i en Klemme. Bægerglasset var sænket saa langt ned i Thermostaten, at Vandoverfladen kun stod nogle faa Millimetre under Proppens Overkant. Jeg anvendte tre saadanne Bægerglas. I det ene, der var tomt, hængte Halvelementerne før Maalingerne for at antage Thermostatens Temperatur, i de to andre var der henholdsvis $3.5 n$ *KCl*-Opløsning og $1.75 n$ *KCl*-Opløsning. Man kan med denne Opstilling hurtig foretage mange Maalinger efter hinanden.

I nedenstaaende Tabeller I og II er Resultaterne samlede henholdsvis for D-Opløsninger og for Saltsyre. Under $[Cl\div]$ er opført den af Spændingen beregnede Klorjonkoncentration. Af den Nernst'ske Formel for det for Diffusionspotentialiet befriede Potential:

$$\pi = \frac{RT}{0.4343 \varepsilon} \log \frac{c_1}{c_2}$$

hvor c_1 er Klorjonkoncentrationen i D-Opløsningen (eller Saltsyren), c_2 Klorjonkoncentrationen i $0.1 n$ *KCl*-Opløsningen, faas ved $19^\circ.8 C$

$$\log [Cl\div] = \frac{\pi}{0.0581} + \log 0.085.$$

Tabel I (D-Opløsninger; $t = 19^\circ.8$).
 π (Middeltal af 4 Elementer).

Opløsningens Koncentr.	indskudt		extrapoleret	$[Cl\div]$
	$3.5 n$ <i>KCl</i>	$1.75 n$ <i>KCl</i>		
$0.3750 n$	0.0372 Volt	0.0428 Volt	0.0316 Volt	0.2974
$0.2813 n$	0.0289 —	0.0342 —	0.0236 —	0.2227 x
$0.1969 n$	0.0218 —	0.0263 —	0.0175 —	0.1667 x
$0.09646 n$	0.0045 —	0.0079 —	0.0011 —	0.0888
$0.06608 n$	$\div 0.0048$ —	$\div 0.0019$ —	$\div 0.0077$ —	0.0627
$0.02500 n$	$\div 0.0291$ —	$\div 0.0270$ —	$\div 0.0312$ —	0.0247

Tabel II (Saltsyre; $t = 19^{\circ}.8$).
 π (Middeltal af 4 Elementer).

Saltsyrens Koncentr.	indskudt		extrapoleret	$[Cl^{\div}]$
	3.5 <i>n</i> <i>KCl</i>	1.75 <i>n</i> <i>KCl</i>		
0.4424 <i>n</i>	0.0415 Volt	0.0493 Volt	0.0336 Volt	0.3219
0.3318 <i>n</i>	0.0339 —	0.0412 —	0.0265 —	0.2432
0.2212 <i>n</i>	0.0236 —	0.0295 —	0.0177 —	0.1694 \times
0.1769 <i>n</i>	0.0172 —	0.0228 —	0.0115 —	0.1395 \times
0.1327 <i>n</i>	0.0110 —	0.0158 —	0.0062 —	0.1117 \times
0.1106 <i>n</i>	0.0074 —	0.0116 —	0.0032 —	0.0963
0.04430 <i>n</i>	\div 0.0143 —	\div 0.0121 —	\div 0.0165 —	0.0442
0.02210 <i>n</i>	\div 0.0307 —	\div 0.0287 —	\div 0.0326 —	0.0233

Det extrapolerede Potential og Klorjonkoncentrationen er afbildet grafisk ved Kurverne π og $[Cl^{\div}]$ paa Figur I og II. Imellem Punkterne er Kurverne trukket saa kontinuerlig som muligt ved Hjælp af en bøjelig Kurvelineal. De med \times mærkede Værdier af $[Cl^{\div}]$ i Tabel I og II er beregnede ikke af den extrapolerede Værdi for Spændingen, men af Kurvens.

Ledningsevnen maalt for Dimethylpyronhydrokloridopløsningernes Vedkommende dels ved $18^{\circ}.0$ C, dels ved $19^{\circ}.8$ C; under $A_{19.8}$ er de med \times mærkede direkte maalt, de andre beregnede af Temperaturkoefficienten. For Saltsyrens Vedkommende er Ledningsevnen kun maalt ved $19^{\circ}.8$. Igennem de derved bestemte Punkter er Kurven trukket i saa nøje Overensstemmelse som muligt med $18^{\circ}.0$ -Kurven, hvis Værdier er taget efter Kohlrausch u. Holborn: Leitfähigkeit der Elektrolyte. I Tabellen er de direkte maalte Værdier mærkede med \times .

Ledningsevnerne er afbildede paa Fig. I og II ved Kurverne A ; den øverste gælder for $19^{\circ}.8$, den nederste for $18^{\circ}.0$ C.

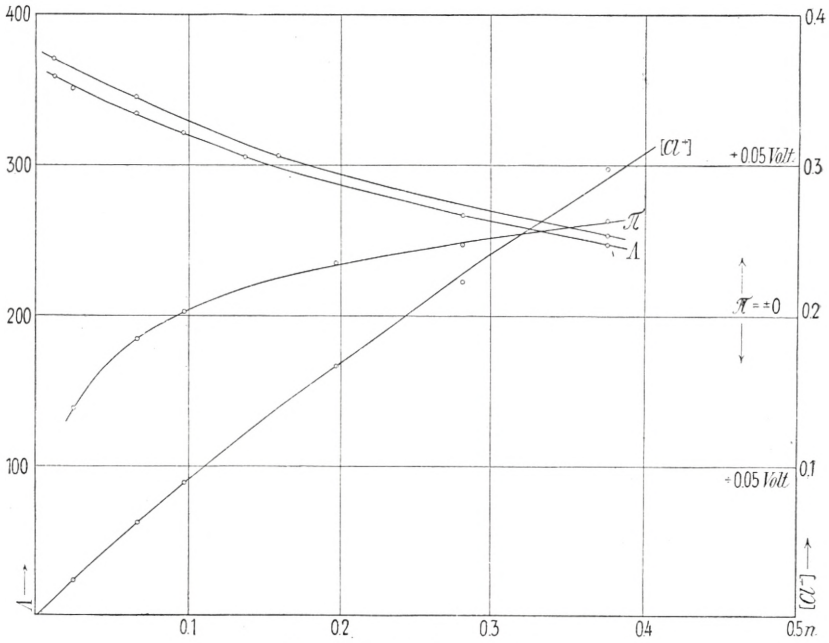


Fig. I. (D-Opløsninger).

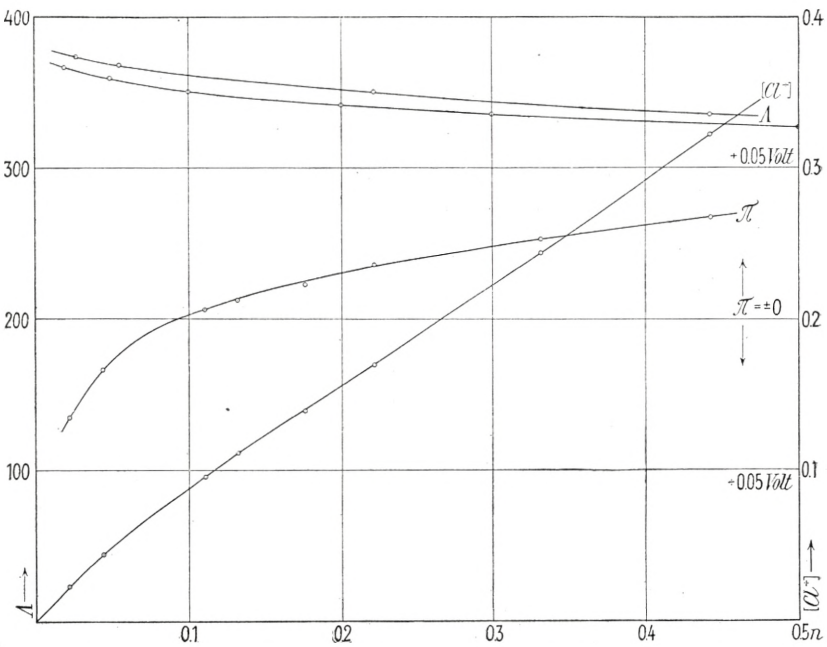


Fig. II. (Saltsyre).

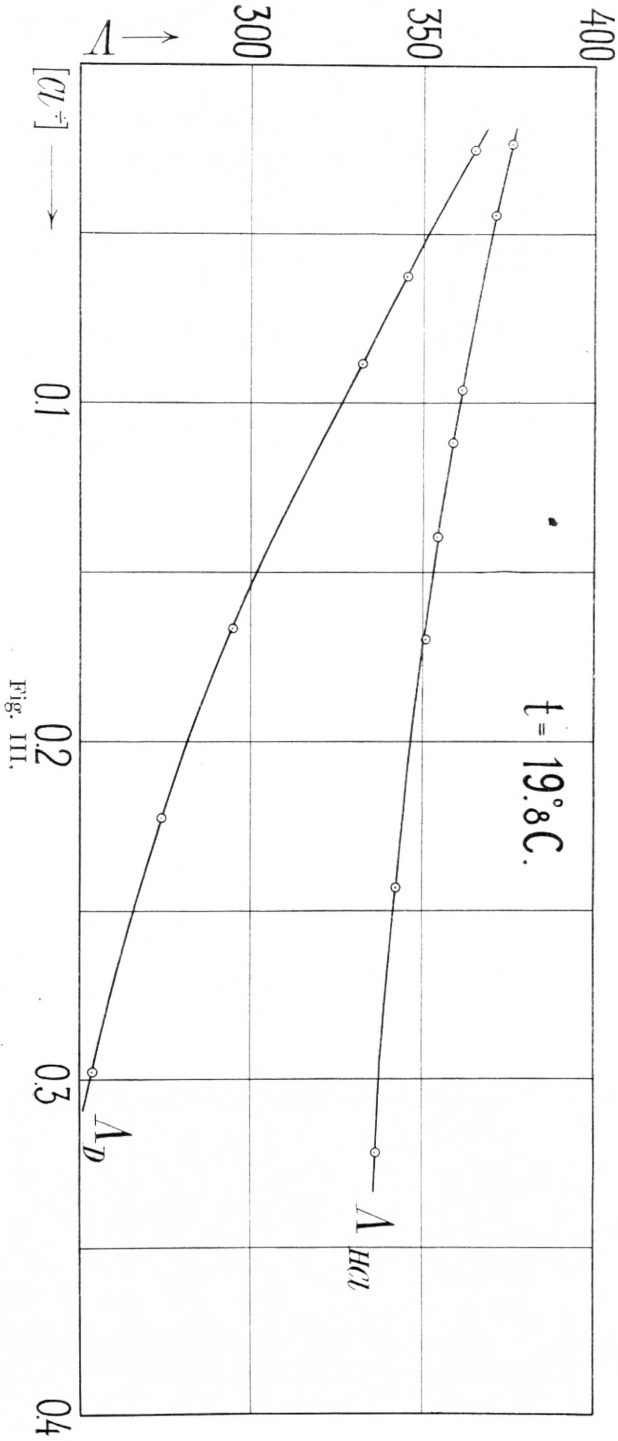


Fig. III.

Tabel III (D-Opl.).

Konc.	$A_{18^{\circ}.0}$	$A_{19^{\circ}.8}$
0.3750	247.2	253.4 x
0.2813	267.1	273.0
0.1969	289.8	294.5
0.1574	—	306.5 x
0.1378	305.9	314.8
0.0965	321.4	331.9
0.0661	334.5	345.0 x
0.0250	350.7	364.2
0.0125	358.5	370.5 x

Tabel IV (Saltsyre).

Konc.	$A_{19^{\circ}.8}$
0.4424	335.4 x
0.3318	341.8
0.2212	350.9 x
0.1769	354.0
0.1327	358.3
0.1106	361.0 x
0.0553	368.4 x
0.0443	370.7
0.0277	374.1 x
0.0221	375.7

Endelig er sammenhørende Værdier af Klorjonkoncentration og mol. Ledningsevne afbildede paa Fig. III henholdsvis for D-Opløsninger (Kurve A_D) og for Saltsyre (Kurve A_{HCl}). At disse Kurver har det Forløb, som ses af Figuren, nemlig løbende sammen i Punktet, der angiver den mol. Ledningsevne for Saltsyre med $[Cl^-] = 0$ og fjærende sig mere og mere fra hinanden med voxende Koncentration, afgiver som nærmere paavist i Indledningen et sikkert Bevis paa, at der i vandig Opløsning af Dimethylpyronhydroklorid foruden Adskillelsen i Komponenter tillige finder elektrolitisk Dissociation af den uspaltede Del Sted, saa at Dimethylpyronhydrokloridet er et virkeligt Salt.

Den Formel, hvorved Klorjonkoncentrationen er beregnet af Potentialet, gælder kun for fortyndede Opløsninger, da den er baseret paa Gaslovenes Gyldighed for det opløste Stof, og Klorjonkoncentrationen fremstilles derfor kun i sin absolute Værdi ved den Del af Kurverne, der svarer til Koncentrationer under $0.1 n$.

Forsøgsfejlen paa Bestemmelsen af den molære Ledningsevne beløber sig til ca. $\pm 0.5\%$. Herved er ikke taget Hensyn til de Afvigelser, der kunde skyldes Ændringer i

Opløsningens Viskositet eller mulig i Opløsningsmidlets Dielektricitetskonstant, idet disse Ændringer, i det foreliggende Tilfælde, skønnes ikke at være af Betydning; paa Potentialet stammer Hovedfejlen fra Eliminationen af Diffusionspotentialiet; den vil, selv ved Koncentrationer under $0.1 n$, i Almindelighed ikke kunne regnes til mindre end ± 0.5 Millivolt¹, hvilket giver en Fejl i $[Cl^{\div}]$ paa ca. $\pm 2\%$ og maa, naar særlige Forholdsregler ikke træffes, snarest regnes til gennemsnitlig det dobbelte af denne Værdi. Det ses af Figuren, at Fejl af denne Størrelseorden er ganske uden Betydning for Kurvernes relative Beliggenhed.

For de højere Koncentrationers Vedkommende giver den anvendte Beregning vel ikke de absolut rigtige Værdier for Klorjonkoncentrationen, men dog Værdier, som kan bruges til Sammenligning, idet man maa gaa ud fra, at der til samme Klorjonkoncentration vil svare samme Potential, selv om Relationen mellem disse to Størrelser ikke er den ved Nernst's Formel angivne. Selve Spændingsbestemmelserne er ved Koncentrationerne over $0.1 n$ imidlertid usikre, idet Eliminationen af Diffusionspotentialiet her indfører en stadig voxende Fejl, men samtidig voxer Differensen mellem de til samme Klorjonkoncentration hørende Ledningsevner, som Figuren viser, saa overordentlig stærkt, at ogsaa her den indbyrdes Beliggenhed af Kurverne utvivlsomt er rigtig.

Da Forbindelsens Saltkarakter hermed er bevist, er samtidig Berettigelsen af Beregningen af en Basekonstant for Dimethylpyronet givet. WALDEN beregnede (loc cit) af sine Ledningsevnebestemmelser af Pikratet:

$$K_b = 2.4 \times 10^{-14}$$

ved Hjælp af BREDIGS² Tabel over Afstanden imellem den molære Ledningsevne af et Salt ved ∞ Fortynding og den molære Ledningsevne ved endelige Fortyndinger, idet han

¹ Bjerrum, Z. f. Elektrochem. **17**, 392.

² Z. phys. Ch. **13**. 191.

tillagde Dimethylpyronjonen Vandringshastigheden: 35 = Vandringshastigheden for organiske Baser af lignende Bygning (tertiære, ringformede med 18 Atomer i Molekylet).

Uden Anvendelse af Bredigs Tabel lader Dissociationskonstanten sig beregne, naar man kender baade Klorjonkoncentration og Ledningsevne for D-Opløsninger og for Saltsyre.

Sammenligner man den molære Ledningsevne af en D-Opløsning og en Saltsyre med samme Klorjonkoncentration, saa ser man, at Forholdet mellem Differensen δ mellem disse to Ledningsevner og den Differens, der vilde fremkomme, dersom al Brinten var bundet under Dannelse af Dimethylpyronjon, er

$$= \frac{\delta}{\gamma(A_H \div A_D)} = \text{Associationsgraden} = 1 \div \text{Hydrolysegraden.}$$

Altsaa Hydrolysegraden $\alpha = \frac{\gamma(A_H \div A_D) \div \delta}{\gamma(A_H \div A_D)}$, hvor A_H er Brintjonens Vandringshastighed, A_D er Dimethylpyronjonens Vandringshastighed, som jeg efter Walden sætter = 35. — γ er Dissociationsgraden af Saltsyren, og jeg forudsætter altsaa, at det uhydrolyserede Dimethylpyronhydroklorid vilde have samme Dissociationsgrad, hvilket ikke vil medføre nogen væsentlig Fejl.

Herved beregnes da følgende Værdier:

Opl.'s Konc.	α	Hydrolysekonstant
0.100	0.88	0.63
0.0661	0.92	0.68
0.0250	0.96	0.59

Middel: 0.63

hvoraf Dissociationskonstanten findes til

$$K_b = 1.9 \times 10^{-14}$$

af samme Størrelseorden som Waldens.

Til Slutning vil jeg blot fremhæve, at denne Undersøgelse intet afgør m. H. t. Dimethylpyronhydrokloridets Konstitution, om den er en Oxoniumforbindelse eller ej. Det er derfor min Hensigt at udstrække disse Undersøgelser til Forbindelserne af Syrer med Ætere, idet disses simple Bygning medfører, at Konstitutionen af Additionsforbindelserne er givet, dersom det kan godtgøres, at de er Salte, altsaa virkelige atomistiske Forbindelser.

Den experimentelle Del af dette Arbejde er udført paa Polyteknisk Lærestalts kemiske Laboratorium, hvis Bestyrer Hr. Prof. Dr. phil. J. N. Brønsted jeg herved bringer min bedste Tak for den Imødekommenhed, hvormed han har stillet de nødvendige Apparater og det anvendte Præparat til min Raadighed.

Kjøbenhavn, d. 12. Maj 1914.
