

Reaktionshastigheden ved Methylætherdannelsen.

Af =

Emil Petersen.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidensk. og mathem. Afd. VII. 10.

Kjøbenhavn.

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

1894.

Leist

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskabs Skrifter,

6^{te} Række.

Naturvidenskabelig og matematisk Afdeling.

	Kr.	Øre
I , med 42 Tavler, 1880—85	29.	50.
1. Prytz, K. Undersøgelser over Lysets Brydning i Dampe og tilsvarende Vædsker. 1880	"	65.
2. Boas, J. E. V. Studier over Decapodernes Slægtskabsforhold. Med 7 Tavler. Résumé en français. 1880	8.	50.
3. Steenstrup, Jap. 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. Colding, A. Nogle Undersøgelser over Stormen over Nord- og Mellem-Europa af 12 ^{te} —14 ^{de} Novb. 1872 og over den derved fremkaldte Vandflod i Østersøen. Med 23 Planer og Kort. Résumé en français. 1881	10.	"
5. Boas, J. E. V. Om en fossil Zebra-Form fra Brasiliens Campos. Med et Tillæg om to Arter af Slægten Hippidion. Med 2 Tavler. 1881	2.	"
6. Steen, A. Integration af en lineær Differentialligning af anden Orden. 1882	"	50.
7. Krabbe, H. Nye Bidrag til Kundskab om Fuglenes Bændelorme. Med 2 Tavler. 1882	1.	35.
8. Hannover, A. Den menneskelige Hjerneskals Bygning ved Anencephalia og Misdannelsens Forhold til Hjerneskallens 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 Hjerneskallens 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 Hjerneskallens Primordialbrusk. Med 1 Tavle. Extrait et explic. des planches en français. 1884	1.	30.
11. Lehmann, A. 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.
II , med 20 Tavler, 1881—86	20.	"
1. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 1 ^{ste} Afhandling. Med 6 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1881	3.	15.
2. Lorenz, L. Om Metallernes Ledningsevne for Varme og Elektricitet. 1881	1.	30.
3. Warming, Eug. Familien Podostemaceae. 2 ^{den} Afhandling. Med 9 Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1882	5.	30.
4. Christensen, Odin. Bidrag til Kundskab om Manganets Ilter. 1883	1.	10.
5. Lorenz, L. Farvespredningens Theori. 1883	"	60.
6. Gram, J. P. Undersøgelser ang. Mængden af Primitiv under en given Grænse. Résumé en français. 1884	4.	"
7. Lorenz, L. Bestemmelse af Kviksølvsejlers elektriske Ledningsmodstande i absolut elektromagnetisk Maal. 1885	"	80.
8. Traustedt, M. P. A. Spolia atlantica. Bidrag til Kundskab om Salperne. Med 2 Tavler. Explic. des planches en français. 1885	3.	"
9. Bohr, Chr. 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 Absorptionsmeter. Med 2 Tavler. 1886	1.	70.
11. Thiele, T. N. Om Definitionerne for Tallet, Talarterne og de tallignende Bestemmelser. 1886	2.	"
III , med 6 Tavler, 1885—86	16.	"
1. Zeuthen, H. G. Keglesnitlæren i Oldtiden. 1885	10.	"
2. Levinsen, G. M. R. Spolia Atlantica. Om nogle pelagiske Annulata. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
3. Rung, G. Selvregistrerende meteorologiske Instrumenter. Med 1 Tavle. 1885	1.	10.
4. Meinert, Fr. De eucephale Myggelarver. Med 4 dobb. Tavler. Résumé et explic. des planches en français. 1886	6.	75.

Reaktionshastigheden ved Methylætherdannelsen.

Af

Emil Petersen.

D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturvidenskabelig og matematisk Afd. VII. 10.

Kjøbenhavn.

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

1894.

Indhold.

	Side
Indledning	439.
Ætherdannelsens Theori	443.
Metoder og Apparater	450.
Experimentelle Data	455.
Resultater	474.

Indledning.

Spørgsmaalet om Syrernes relative Styrke hører til de i Kemien tidligst rejste. Det er imidlertid først i den nyere Tid, at det er lykkedes at finde Metoder, ved hvilke man har kunnet maale Forholdet nøjagtigt og udtrykke det ved bestemte Talværdier. Den første Løsning af denne Opgave skyldes J. Thomsen¹⁾, idet han ad thermokemisk Vej bestemte det Forhold, hvori to Syrer dele en Base i vandig Opløsning, og derved erholdt et Maal for, hvad han benævnedes Syrernes «Aviditet». Senere genoptog navnlig W. Ostwald disse Bestræbelser, idet han ad forskellige Veje søgte at bestemme Syrernes relative Styrke, nemlig dels ad volumkemisk Vej²⁾, dels ved Hjælp af Lysbrydningsevnen³⁾, hvorved — paa en enkelt Undtagelse nær — fandtes Tal, der stemte udmærket overens med de af Thomsen fundne, dels paa forskellig Maade ved Hjælp af den af Guldberg og Waage formulerede Theori for den kemiske Massevirkning. Saaledes undersøgte han Indvirkningen af Syrernes Opløsninger paa i Vand uopløselige Salte⁴⁾; endvidere Omdannelsen af Acetamid til Eddikesyre og Ammoniak, Dekompositionen af Methylacetat⁵⁾ og Inversionen af Rørsukker⁶⁾ under Indvirkning af forskellige Syrer. Ved disse Forsøg bestemtes Forholdet mellem de for de enkelte Syrer ejendommelige Konstanter i Guldberg-Waages Ligning, Syrernes Hastighedskonstanter eller Reaktionskoefficienter, hvilket Forhold skulde være lig med Kvadratroden af Forholdet mellem Delingskoefficienterne eller Aviditeten i de førstnævnte Forsøg⁷⁾.

¹⁾ Poggendorffs Annalen **91**, p. 95 (1854); **138**, p. 65 og 497 (1869); Therm. Unters. I. p. 97 ff.

²⁾ Pogg. Ergänz. **154** (1876); Journal für praktische Chemie [2], **16**, p. 385 og 408 [1877]; [2], **18**, p. 328 (1878).

³⁾ Journ. prakt. Ch. [2], **18**, p. 342 (1878).

⁴⁾ Ibid. [2], **19**, p. 470 (1879); [2] **22**, p. 251 og 517 (1880); [2], **28**, p. 494 (1883); [2], **29**, p. 49 og 52.

⁵⁾ Ibid. [2], **28**, p. 449 (1883).

⁶⁾ Ibid. [2], **29**, p. 385 (1884).

⁷⁾ Ogsaa andre Metoder ere i enkelte Tilfælde bragte i Anvendelse; de anføres her for Fuldstændigheds Skyld. Müller (Pogg. Ergänz. **6**, p. 123 (1873)) bestemte kolorimetrisk Forholdet mellem Salt-syre og Svovlsyre ved Dekomposition af Ferriacetat; Settegast (Wied. Ann. **7**, p. 242 (1879))

Det har nu vist sig, at der imellem de ved disse forskellige Forsøg bestemte, relative Reaktions- eller (som de senere benævnedes) Affinitetskonstanter i det hele og store er saa god en Overensstemmelse, at man maa antage, at Syrerne i fortyndet vandig Opløsning udøve deres forskellige Virkninger med en Styrke, der maales ved én og samme, for hver Syre ejendommelig Koefficient. De Undtagelser herfra, som Forsøgene frembyde, kunne tvangløst forklares dels ved de forskellige Forsøgsomstændigheder — Variation af Temperatur og Koncentration — dels for enkelte Methoder ved Indflydelsen af Side-reaktioner, der vanskeligt kunne beregnes.

En betydelig forøget Interesse erholdt disse Forsøgsresultater, da det viste sig, at der mellem Reaktionsevnen og Syrernes Ledningsevne for den elektriske Strøm i fortyndet vandig Opløsning findes en gennemgaaende Parallelismus¹⁾, der i mange Tilfælde stiger til fuldstændig Proportionalitet²⁾. Vel voxer «den molekulære Ledningsevne» betydeligt med Fortyndingen; men at det samme er Tilfældet med Reaktionsevnen og det meget nær i samme Grad, blev snart efter paavist for adskillige Syrer³⁾. Under Forudsætning af denne Proportionalitets almindelige Gyldighed erholdtes derved gennem Maaling af Ledningsevnen en almindelig og særdeles bekvem og nøjagtig Methode til Bestemmelse af Syrernes relative Styrke, en Methode, der snart i udstrakt Grad blev benyttet af Ostwald⁴⁾, og senere af andre. Det lykkedes Ostwald at finde en Formel, der gav et nøjagtigt Udtryk for Forandringen af den molekulære Ledningsevne med Koncentrationen⁵⁾, i alt Fald for fortyndede Opløsninger af énbasiske, organiske Syrer, for hvilke Formlen er bleven bekræftet i et meget stort Antal af Tilfælde, og det blev derved muligt at finde et af Koncentrationen uafhængigt Maal for disse Syrers relative Affinitet.

Til disse vægtige Bidrag til Belysning af Syrernes Forhold i vandig Opløsning føjedes snart efter et tredje Forhold. Af Undersøgelserne over Frysepunktsdepressionen og over Dampspændingsformindskelsen i Opløsninger fremgik det, at Syrerne (ligesom Salte og Metalhydroxyder) i vandig Opløsning ikke udøve de nævnte Virkninger i samme Grad som indifferente, organiske Stoffer og ej heller i samme Grad som Syrerne selv opløste i forskellige andre Vædske, idet Depressionen af Frysepunktet og Formindskelsen af Dampspændingen for samme molekulære Mængde er større end for andre Stoffer, for

Dekompositionen af neutralt Kaliumkromat med Syrer, hvis Grad bestemtes fotometrisk; Jellet (Trans. Roy. Irish. Akad. **25**, 371, cit. fr. Ostwalds Lehrbuch d. allgemeinen Ch. II (1887) p. 771) anvendte Drejningen af Polarisationsplanet og endelig Wiedemann (Wied. Ann. **5**, p. 45 (1878)) de magnetiske Forhold.

¹⁾ Se først Arrhenius: Bihang till K. Sv. Vet. Akad. Handl. 8, No. 13 og 14 (1884).

²⁾ Journ. prakt. Ch. [2], **30**, p. 93 (1884).

³⁾ Ibid. [2], **31**, p. 307 (1885).

⁴⁾ Ibid., Aargange 1884—1886; Zeitschr. f. phys. Ch., Bd. I, II og III.

⁵⁾ Zeitschr. f. phys. Ch., Bd. II, p. 36.

hvilke den som bekendt fandtes konstant for samme Opløsningsmiddel, og ligeledes større end for Syrerne i andre Opløsningsmidler, for hvilke den for andre Stoffer er uafhængig af det opløste Stof. Afvigelsen fandtes at være størst for de stærkeste Syrer og at aftage med Syrernes Reaktionsevne, medens den som denne voxede med Fortyndingen, saa at ogsaa disse Forhold i Rækken af Syrerne forløbe ganske parallelt.

Om nogen Proportionalitet kan der her ikke være Tale uden nærmere hypothetisk Antagelse af Aarsagen til Parallelismen. Som bekendt er en Hypothese til ensartet Forklaring af de tre nævnte, forskellige, men parallelt forløbende Forhold fremsat under Navn af «den elektrolytiske Dissociationstheori». Denne Hypothese er endnu ikke naaet til almindelig Anerkendelse. Derimod maa det vistnok antages, at følgende Slutninger, der ikke have andre theoretiske Forudsætninger end Gyldigheden af Guldberg-Waages Theori, men forøvrigt kun ere et Udtryk for de ved Forsøgene vundne Resultater, ikke ville møde Modsigelse:

1) Syrernes Virkningsevne i vandig Opløsning bestemmes af en for hver Syre specifik Konstant, Reaktions- eller Hastighedskoefficienten, der er uafhængig af Reaktionenens Art.

2) Reaktionskoefficienten og den molekulære Ledningsevne ere — for fortyndede Opløsninger af énbasiske Syrer — proportionale for samme Koncentration.

3) Begge Forhold have derfor sandsynligvis samme Aarsag, der maa søges i Syrernes ejendommelige molekulære Tilstand i vandig Opløsning, saaledes som denne giver sig tilkende ved Frysepunkts- og Dampspændingsanomalierne. —

Forsaavidt som det maaske kunde synes, at Udtrykket «molekular Tilstand» kunde involvere en hypothetisk Antagelse, bemærkes følgende. Begrebet «Molekyle» var indtil for kort Tid siden strengt taget indskrænket til Stofferne i luftformig Tilstand. Borttager man fra Begrebet alt hypothetisk Indhold, bliver det simpelthen et andet Udtryk for Damptætheden: «ét Grammolekyle» bliver Benævnelsen paa den Vægtmængde af en Luftart, der indtager samme Rumfang som 32 Gr. Ht. Giver man Begrebet større Udstrækning, kan det kun ske ved at indføre en hypothetisk Antagelse: Atom- og Molekulartheorien, og kun ved denne var det muligt ved en Analogislutning, hvis Berettigelse naturligvis var ubevislig, om end ikke usandsynlig, at anvende Begrebet paa Vædske og faste Legemer; de theoretiske Slutninger om disses molekulære Beskaffenhed havde derfor altid en ringere Værdi end de for Luftarternes Vedkommende gældende. Ved Undersøgelserne af Frysepunkts- og Dampspændingsforholdene for Opløsninger er det imidlertid bleven muligt ogsaa for Stofferne i opløst Tilstand at anvende Begrebet Molekyle som blot Definition, uden al hypothetisk Betydning. Et Grammolekyle af et Stof er da den Vægtmængde, der f. Ex. i 1 Kgr. Vand frembringer en Frysepunktsdepression af $1^{\circ},89$ C., i 1 Kgr. Æther forhøjer Kogepunktet $2^{\circ},11$ C., fordi disse Virkninger i det langt overvejende Antal af Tilfælde frembringes af

den Mængde, der i luftformig Tilstand vilde indtage samme Rumfang som 32 Gr. Ilt. Denne Definition er vel paa Grund af Methodernes Ufuldkommenhed mindre exakt, men er i Princippet ligesaa berettiget for opløste Stoffer, som den tidligere for Luftarter.

At Syrerne i Æther ere i normal, i Vand i ikke-normal Molekulartilstand, behøver da ikke at udtrykke andet og mere, end at de opløste i Æther bevirke en normal Dampspændingsformindskelse, i Vand derimod en abnorm Frysepunktsdepression. Som bekendt vise ogsaa mange Stoffer i luftformig Tilstand «abnorm» Damptæthed, og en fra den i de fleste Tilfælde gældende Regel afvigende. Hvorledes saadanne Anomalier skulle forklares, af hvad Art altsaa den molekulære Abnormtilstand er, kan naturligvis ikke forstås uden at tage hypotetiske Forudsætninger til Hjælp. Anvendelsen af Atomtheorien og dens Konsekvenser hertil er nu imidlertid for opløste Stoffer ligesaa berettiget som for Luftarter.

De ovenstaaende Sætninger og Bemærkninger, der jo ingenlunde indeholde noget nyt, er der her kun benyttet Lejligheden til at fremføre for — ogsaa af Hensyn til eventuelle senere Publikationer — at antyde, hvor efter Forf.s Mening Grændsen mellem Theori og Kendsgerning og for Anvendelsen af den førstnævnte bør drages. —

De ovenfor omtalte Experimentalundersøgelser behandle, som det er naturligt, Syrernes Forhold i vandig, i Reglen fortyndet vandig Opløsning. Netop for denne maa det jo antages, at Syrerne befinde sig i en ejendommelig, fra den vandfri Tilstand og fra Tilstanden i andre Opløsningsmidler forskellig Tilstandsform, der, hvorledes man nu end vil opfatte denne, uden Tvivl er Aarsagen saavel til Reaktionsevnen som til Ledningsevnen¹⁾. Det har derfor forekommet mig at være af ikke ringe Interesse at undersøge Syrernes Egenskaber under Forhold, ved hvilke den af Vand bevirkede Tilstandsændring enten slet ikke eller i langt ringere Grad fandt Sted, f. Ex. i et Opløsningsmiddel, om hvilket der paa Forhaand er Grund til at formode, at Tilstandsformen vil være en anden end i vandig Opløsning. Jeg har dertil valgt Alkohol, foreløbigt Methyl- og Æthylalkohol, og af forskellige Grunde. At for det første Forholdene i alkoholisk Opløsning ere væsentlig forskellige fra dem, der finde Sted i vandig Opløsning, fremgaar bl. a. af en Undersøgelse over Neutralisationsvarmen af nogle Syrer i Alkohol, som jeg tidligere har udført²⁾, idet det ved disse har vist sig, at den tilnærmelsesvise Lighed i Størrelsen af Neutralisations-

¹⁾ At den vandige Opløsning (af Salte, Syrer og Baser) frembyder en ejendommelig Ensartethed og ligesom den luftformige Tilstand tillader at samle Stoffernes forskellige Egenskaber under almindelige Synspunkter, er allerede forinden de nævnte Undersøgelser udtalt af J. Thomsen, der slutter 1ste Bind af «Thermochemische Untersuchungen» saaledes: «Den foreliggende Undersøgelse fører til den Slutning at den vandige Opløsning af Stofferne indeholder disse i en Tilstand, der ligesom den luftformige paa den simpleste Maade lader Stoffernes fysiske Egenskaber træde frem og tillader en umiddelbar Sammenligning af disse». — Smlgn. ogsaa Therm. Unters., Bd. I, p. 427.

²⁾ Vidensk. Selsk. Skr., 6. Række, naturv. og math. Afd. VII, 7, p. 326.

varmen, der for mange Syrer, f. Ex. de til den nævnte Undersøgelse benyttede, finder Sted i vandig Opløsning — og uden Tvivl staar i Forbindelse med de øvrige, for denne Tilstand ejendommelige Forhold — i Alkohol forsvinder og giver Plads for en betydelig Ulighed. Paa den anden Side vise Undersøgelser af Ledningsevnen, at alkoholiske Opløsninger¹⁾ af Stoffer, der i Vand ere Elektrolyter, ogsaa kunne have en vis Ledningsevne, om end langt ringere end den vandige Opløsning. Det turde derfor nu være betimeligt at forsøge, hvorvidt man ledet af Resultaterne fra den vandige Opløsning kunde nærmere belyse Forholdene i saadanne Opløsningsmidler.

Til en Begyndelse har jeg da forsøgt at finde numeriske Værdier for den relative Styrke eller Reaktionsevne af Syrerne opløst i Methylalkohol. Til Bestemmelse af Reaktionsevnen i Alkohol frembyder sig særligt to Veje: man kan benytte den partielle Sønderdeling, enten saaledes, at begge Syrerne danne i Alkohol opløselige Salte med Metallet eller kun den ene. Jeg har saaledes forsøgt at bestemme Ligevægtsforholdet mellem Kaliumbitartrat og saadanne Syrer i alkoholisk Opløsning, der danne i Alkohol opløselige Kaliumsalte. Forsøget mislykkedes imidlertid ganske paa Grund af Ætherdannelsen, der vel for de anvendte Syrer hver for sig var umærkelig ved almindelig Temperatur, selv efter adskillige Timers Henstand, men som aabenbart ved deres Vexelvirkning kunde naa en Størrelse, der gjorde Forsøget paa acidimetrisk at bestemme den partielle Sønderdelings Grad ganske umuligt.

Jeg var derfor henvist til at vælge den anden af de to Veje til Undersøgelens Formaal: at benytte selve Ætherdannelsen af Syrerne og ved Bestemmelsen af Reaktions-hastigheden ved denne at vinde et Maal for Syrernes relative Evne i saa Henseende.

Ætherdannelsens Theori.

Forholdene ved Ætherdannelsen have som bekendt gentagne Gange været gjort til Genstand for omfattende Undersøgelser, nemlig først af Berthelot og Péan de St. Gilles²⁾ og senere af Menschutkin³⁾. Ved de førstnævntes klassiske Undersøgelser bestemtes Grændsen for Ætherdannelsen ved Indvirkning af 1 Ækvivalent Syre paa 1 Ækvivalent Alkohol eller paa flere Ækv. Alkohol, og det blev vist, at medens denne Grændse

¹⁾ Særligt methylalkoholiske, sé Ref. i Journ. chem. soc., Aarg. 1893, p. 151 og Zeitschr. f. phys. Ch. Bd. 10, p. 782—89.

²⁾ Ann. de chim. et phys. [3], T. 65, p. 385 (1862); T. 66, p. 5 og 110 (1862); T. 68, p. 225 (1863).

³⁾ Liebigs Ann., Bd. 195, p. 334 (1879); Bd. 197, p. 193 (1879); Ann. de chim. et phys. [5], T. 20, p. 289 (1880); T. 23, p. 14 (1881); T. 30, p. 81 (1883).

kun varierer meget lidt med Temperaturen og ligeledes for de forskellige Syrer har meget nærliggende Værdier, paavirket den betydeligt af Forholdet mellem Mængden af Syre og Alkohol saaledes, at den voxer med Mængden af det sidstnævnte. For Reaktionshastigheden ved Ætherdannelsen have imidlertid disse Forfattere ikke saalidt som senere Menschutkin fundet exakte Værdier. Til Bestemmelse af Reaktionshastigheden opstillede Berthelot¹⁾ følgende Formel:

$$dy = k \left(1 - \frac{y}{l}\right)^2 dx,$$

hvor y er den efter Tiden x dannede Æthermængde (i Ækvivalenter pr. Rumfangsenhed), l den i Ligevægtstilstanden dannede og k den for hver Syre specifikke Konstant. Udtrykket aftager med voxende y og bliver Nul for $y = l$; men, som Forf. selv gør opmærksom paa, det samme vil være Tilfældet med en uendelig Mængde andre Funktioner.

Dette første Forsøg paa et matematisk Udtryk for Ætherdannelsen kunde, som det allerede er bleven udtalt²⁾, alene af den Grund ikke være korrekt, at Processen, som Forf. selv har vist, er reciprok og begrændset, ikke ensidigt forløbende.

Menschutkin indførte senere for Reaktionshastigheden den i 1 Time omdannede Syremængde, hvad der naturligvis ligesaa lidt kan gøre Fordring paa at være mere end en ufuldkommen Tilnærmelse.

De fleste af de af de nævnte Forf. anstillede Forsøg ere udførte med lige Ækv. Syre og Alkohol. Dog have Berthelot og Péan de St. Gilles ogsaa, som nævnt, i adskillige Forsøg varieret Forholdet, bl. a. ladet 1 Ækv. Syre virke paa flere, indtil 50 Ækv. Alkohol og fundet, at derved Grændsen for Ætherdannelsen forhøjes, saa at den ved Forholdet 1:50 er fuldstændig, og hele Syremængden er ætherificeret. Senere viste van't Hoff³⁾, at disse Forsøg vare stemmende med, hvad der kan udledes af Guldberg-Waages Theori. Ifølge denne vil, hvis 1 Ækv. Syre virker paa n Ækv. Alkohol i Ligevægtstilstanden, have:

$$k(1-x)(n-x) = k'x^2,$$

hvor x er den ætherificerede Mængde, k og k' de to modsatte Processers Hastigheds-koefficienter. Forholdet mellem disse er for en stor Mængde Syrer fundet uafhængig af Temperaturen meget nær ved $k:k' = 4:1$, hvilket tillader i ovenstaaende Ligning at bestemme x , der bliver:

$$x = \frac{2}{3} (1 + n \div \sqrt{n^2 - n + 1}),$$

¹⁾ Ann. de chim. et phys. [3], T. 66, p. 110.

²⁾ Ostwalds Lehrbuch II. (1887), p. 584.

³⁾ Ber. d. deutsch. Gesellsch., Bd. 10, p. 669 (1877).

x vil med voxende n nærme sig til 1 (∴ Ætherdannelsen fuldstændig), hvilken Værdi theoretisk dog først naas for $n = \infty$.

Ved dette Forhold bliver det muligt at opstille Udtryk for Hastigheden ved Ætherdannelsen, der med tilstrækkelig Nøjagtighed svarer til, hvad der under passende Forsøgsomstændigheder kunde lade sig bestemme experimentelt. Jeg har forsøgt dette paa to Maader, dels ved direkte Ætherdannelse, dels ved, hvad der i Modsætning dertil passende kan benævnes indirekte Ætherdannelse.

Direkte Ætherdannelse. Ved en saadan optræder 4 forskellige Stoffer: Syre, Alkohol, Æther og Vand. Benævnes Antallet af Ækvivalenter i Rumfangsenheden af disse Stoffer respektive P , Q , P' og Q' , endvidere den efter t Minutter ætherificerede Mængde x , er efter Massevirkningsteorien:

$$\frac{dx}{dt} = k(P-x)(Q-x) - k'(P'+x)(Q'+x),$$

hvor k og k' betyde de to modsatte Processers Hastighedskoefficienter. Dersom intet Æther eller Vand oprindeligt er tilstede, altsaa $P' = Q' = 0$, faar Udtrykket Formen:

$$\frac{dx}{dt} = k(P-x)(Q-x) - kx^2.$$

Ligningen kan til Integration skrives saaledes:

$$\frac{dx}{(P-x)(Q-x) - \frac{k'}{k}x^2} = kdt.$$

Nu fremgaar det af Berthelots og Péan de St. Gilles Maalinger, saavelsoom af van't Hoff's Beregninger, at Forholdet $k':k$ for forskellige Syrer uafhængigt af Temperaturen, Trykket og Forholdet mellem P og Q er meget nær lig $\frac{1}{4}$; hvis endvidere 1 Ækv. Syre virker paa n Ækv. Alkohol, altsaa $Q = nP$, kan Ligningen skrives:

$$\frac{dx}{x^2 - \frac{4}{3}(n+1)Px + \frac{4}{3}nP^2} = \frac{3}{4}kdt.$$

Sættes nu:

$$\frac{2}{3}(n+1 + \sqrt{n^2 - n + 1}) = a$$

$$\frac{2}{3}(n+1 - \sqrt{n^2 - n + 1}) = b,$$

faar Ligningen Formen:

$$\frac{dx}{(x-aP)(x-bP)} = \frac{3}{4}kdt,$$

der integreret giver:

$$\frac{1}{P(a-b)} (l(x-aP) - l(x-bP)) = \frac{3}{4}kt + C,$$

hvor C er Integrationskonstanten, til hvis Bestemmelse man kan sætte $t = 0$, der giver $x = 0$ og

$$C = \frac{1}{P(a-b)} (l(aP) - l(bP)),$$

hvilket indsat i Ligningen giver:

$$\frac{1}{P(a-b)} \cdot l \frac{(x-aP)b}{(x-bP)a} = \frac{3}{4}kt$$

eller

$$\frac{1}{P(a-b)} \cdot l \frac{P - \frac{x}{a}}{P - \frac{x}{b}} = \frac{3}{4}kt.$$

Sættes heri

$$\frac{3}{4} P(a-b)k = K,$$

bliver

$$K = \frac{1}{t} \cdot l \frac{P - \frac{x}{a}}{P - \frac{x}{b}},$$

hvilket Udtryk egner sig til at prøves experimentelt, idet det altsaa ved vekslede t skal forblive konstant.

Til Bestemmelserne er anvendt fortyndede Opløsninger, altsaa stort Overskud af Alkohol, nemlig dels 1 Gr. Ækv.-Syre i 5 Liter Methylalkohol eller c. 124 Gr. Ækv. ($n = 124$), hvorved

$$\begin{aligned} a &= 165,7 \\ b &= 0,998, \end{aligned}$$

dels 1 Gr.-Ækv. Syre i 10 Liter Methylalkohol, der giver $n = 248$ og

$$\begin{aligned} a &= 331,0 \\ b &= 0,999. \end{aligned}$$

I begge disse Tilfælde kan man uden paa nogen Maade at indføre nogen Unøjagtighed, der overskrider Grænsen for Forsøgsfejlene, sætte $\frac{x}{a} = 0$ og ligeledes i alle Tilfælde $\frac{x}{b} = x$; Forskellen mellem de sidstnævnte Størrelser beløber sig ved Titreringsbestemmelserne for de undersøgte Syrer til i det højeste 0,03 Ccm. Derved bliver Reaktionsligningen til

$$K = \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x},$$

eller Ligningen for en «Reaktion af 1ste Orden».

Nøjagtigheden af Beregningen af Værdierne af a og b afhænger af Rigtigheden af, at $k':k = 1:4$ eller at Grænsen for Ætherdannelsen er nøjagtigt lig $\frac{2}{3}$; det vil senere blive paavist, at mindre Afvigelser herfra dog ikke udøve nogen væsentlig Indflydelse paa Resultatet.

Til Sammenligning af Forsøgene ved forskellige Koncentrationer maa det erindres, at:

$$K = \frac{3}{4} P(a-b)k, \text{ hvor } a-b = \frac{4}{3} \sqrt{n^2 - n + 1}.$$

Derved bliver, idet Indices betegner Fortyndingen i Liter pr. Ækv. Syre,

$$\frac{K^{10}}{K^5} = \frac{k^{10} \cdot 247,5}{k^5 \cdot 247,0} = 1,002 \frac{k^{10}}{k^5},$$

en Forskel, der ligeledes falder indenfor Grænsen for Forsøgsfejlene. —

Foruden Gyldigheden af Massevirkningsloven fordres der for, at Udtrykket $\frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$ skal forblive konstant, at visse Betingelser ere opfyldte, nemlig:

1) at Reaktionsevnen, α : Størrelsen af K , er uafhængig af Koncentrationen; da nemlig under Forsøget Syrens Koncentration stadig aftager, vil, hvis derved dens Tilstandsform forandres saaledes, at Reaktionsevnen bliver en anden, Værdien af K naturligvis variere i samme Retning, og Forskellen vil blive mærkeligere, jo videre Ætherdannelsen skrider frem, altsaa — ceteris paribus — størst for de stærkeste Syrer i samme Tid.

2) For de flerbasiske Syrer kommer dertil endvidere den Betingelse, at de forskellige Carboxylgrupper enten have samme Styrke, hvorved vil dannes udelukkende normal Ætherart, eller at den enes er forsvindende sammenlignet med den andens, hvorved opstaar sur Ætherart. Ere ingen af disse Betingelser opfyldte, vil den ene Gruppe ætherificeres hurtigere end den anden, der dog ogsaa reagerer mærkeligt, hvad der vil bevirke, at Hastigheden aftager.

Forøvrigt maa jeg allerede her bemærke, at det ikke er lykkedes at finde tilstrækkeligt experimentelt Bevis paa Rigtigheden af de udviklede theoretiske Forudsætninger, idet den forventede Konstans af Udtrykket $\frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$ i nogle Tilfælde slet ikke, i andre kun tilnærmelsesvis indtræder. Naar jeg dog har gennemført Forsøgene for en Række af Syrer, er det dels, fordi der i Reglen kan opstilles rimelige Formodninger om Aarsagen til Afvigelsen, dels fordi man i flere Tilfælde dog kan erholde en tilnærmelsesvis rigtig Bestemmelse af Reaktionshastighedens Størrelse.

For en stor Del af de vigtigste Syrer, saaledes for de fede Syrer (undt. Myresyre) og ligeledes vistnok for de fleste aromatiske Syrer lader den direkte Ætherdannelsen sig imidlertid ikke benytte til Maaling af Reaktionshastigheden ved de Temperaturer (66° og

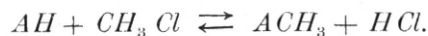
100°), som jeg af Grunde, der senere ville blive nævnte, har ment at burde anvende, fordi den ved disse Temperaturer for de nævnte Syrers Vedkommende er altfor lille. Jeg har derfor i disse Tilfælde benyttet en anden Methode:

Indirekte Ætherdannelse. Kender man to Syrer A og A' , der ere af en saadan Natur, at Reaktionshastigheden for A er forsvindende lille i Sammenligning med A' -s, og sættes til Opløsningen af Syren A i Alkohol en ganske ringe Mængde af den Ætherart, Syren A' danner med Alkoholen, vil Ætherdannelsen af A foruden at finde Sted direkte tillige foregaa paa Bekostning af A' -s Æther, idet dennes virkende Masse er meget ringe i Forhold til A -s. Er nu den Hastighed, hvormed denne indirekte Dannelse af A -s Æther foregaa, betydelig i Sammenligning med den direkte Dannelse af samme, altsaa denne indenfor en vis Tid næsten umærkelig, vil, naar Forsøget ikke udstrækkes over denne Tid, Processen væsentlig foregaa mellem A , A' , Alkoholen og dennes Æthere med A og A' .

En Syre af denne Beskaffenhed i Forhold til de ovenfor nævnte Syrer med ringe Hastighed er f. Ex. Klorbrinte. Det er let ved Forsøg at overbevise sig om, at Tilsætning af kun et Spor af Klormethyl eller Klorbrinte til Opløsningen af en Syre i Methylalkohol er i Stand til at fremskynde Syrens Ætherdannelse meget betydeligt¹⁾. Dette kan næppe foregaa paa anden Maade end derved, at Syren ætherificeres paa Bekostning af Klormethyl, idet den frigjorte Klorbrinte atter af Alkoholen omdannes til Klormethyl, og at den førstnævnte Proces foregaa betydeligt hurtigere end den direkte Ætherdannelse. Til exakt Formulering af dette Forhold kunne vi i Ligningen:

$$\frac{dx}{dt} = k(P - x)(Q - x) - k'x^2$$

lade P betyde den oprindelige Syremængde (i Ækv. pr. Rumfangsenhed), Q Mængden af Klormethyl og x den efter Tiden t ætherificerede Syremængde; k er da Koefficienten for den Hastighed, hvormed Syren dekomponerer Klormethyl, k' for den, hvormed omvendt Klorbrinte dekomponerer Syrens Æther. Fraset Tilstedeværelsen af Alkoholen have vi da her — indenfor de nævnte Grændser for Forholdet mellem Mængden af de to Syrer — en reciprok Proces (A betyder her Syresten):



Nu er imidlertid: 1) Mængden af $CH_3 Cl$ meget ringe; 2) den frigjorte HCl i Berøring med en meget stor Mængde af Methylalkohol og 3) Reaktionshastigheden ved Klorbrintens direkte Ætherdannelse i sig selv særdeles stor og yderligere fremskyndet ved de to først-

¹⁾ Som bekendt benyttes Tilledning af Klorbrinte ogsaa ved Fremstilling af mangfoldige Ætherarter; dog er dens Virkning paa Grund af dens større Mængde herved i alt Fald delvis en anden.

nævnte Forhold. Dette vil bevirke, at den frigjorte HCl «strax», α : i en i Forhold til ovenstaaende Proces forsvindende lille Tid, omdannes til Klormethyl. Mængden af denne forbliver altsaa konstant lig Q ; den Proces, der udtrykkes i ovenstaaende Ligning læst fra højre til venstre falder bort, og dermed bliver sidste Led i Ligningen for Reaktionshastigheden, kx^2 lig Nul, saa at Ligningen faar den simple Form:

$$\frac{dx}{dt} = k(P-x)Q,$$

der integreret giver

$$-l(P-x) = kQt + C,$$

hvor C er Integrationskonstanten, til hvis Bestemmelse som sædvanligt sættes $t = 0$ og $x = 0$, hvorved:

$$C = -lP,$$

$$k = \frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}.$$

For experimental at prøve denne Lignings Rigtighed kan man da forsøge, hvorvidt k forbliver konstant dels ved vekslede t og uforandret Værdi af Q , dels saaledes, at saavel Q som t varierer.

Ved Ætherdannelsen opstaar samtidigt Vand, der selvfølgelig indvirker dekomponerende paa Ætheren. Den derved bevirkede Formindskelse i Hastigheden vil imidlertid, indtil $\frac{2}{3}$ af Syren er ætherificeret, ikke blot opvejes men overgaas af den direkte Ætherdannelse, om hvilken det er forudsat, at den i den Tid, Forsøget varer, er umærkelig ringe. Derimod er det ikke let at forudse, hvorvidt den opstaaede Vandmængde vil indvirke paa den indirekte Proces, om den f. Ex. vil forringe Gendannelseshastigheden af Klormethyl eller forandre selve Hastigheden for dennes Sønderdeling af Syren. Om sligt finder Sted, ville imidlertid Forsøgene kunne oplyse.

Førøvrigt er naturligvis foruden de nævnte Forudsætninger de samme Betingelser, der ovenfor ere nævnte under den direkte Ætherdannelse, nødvendige for at k skal forblive konstant. I saa Henseende skal jeg her kun bemærke, at jeg har anstillet Forsøgene over den indirekte Ætherdannelse kun med enbasiske Syrer og at det for disse har vist sig, at Hastigheden ikke eller kun i mindre Grad er forskellig ved de undersøgte Koncentrationer.

I det hele har der ved Forsøgene, der ere udførte ved forskellige Temperaturer og Koncentrationer dels med konstante Værdier af Q , dels saaledes, at saavel Q som t varierer, vist sig en særdeles god Overensstemmelse mellem Theori og Erfaring, saa at Methoden er vel egnet til at benyttes i det tilsigtede Øjemed.

Methoder og Apparater.

Kun faa organiske Syrer vise, opløste i Methyl- eller Æthylalkohol, ved almindelig Temperatur nogen mærkelig Forandring af Opløsningens Titer i Løbet af flere Timer; en Undtagelse danne Myresyre og Oxalsyre, men ogsaa for disse er Hastigheden ved almindelig Temperatur dog kun meget ringe. Til Maaling af Hastigheden kræves derfor Opvarmning.

Forøgelsen af Hastigheden med Temperaturen er for alle Syrer meget betydelig, hvorfor det til nøjagtig Maaling er nødvendigt at holde Temperaturen ganske konstant under Forsøget. Til Opnaaelse heraf er valgt to Temperaturer, der let lade sig holde konstante i længere Tid, nemlig 66° og 100° C. Vel frembyde højere Temperaturer end disse ved den forøgede Hastighed i flere Tilfælde bedre Betingelser for Maalingen; men af Hensyn til Sammenligningen med andre fysiske Egenskaber, der vanskeligt lade sig undersøge ved højere Temperaturer end selve Alkoholens Kogepunkt, er dette og tillige til Bestemmelse af Temperaturkoefficienterne Vandets Kogepunkt valgt.

Den til Forsøgene benyttede Methylalkohol var Kahlbaums fuldstændigt acetonfrie¹⁾ Præparat, der leveres næsten absolut vandfrit. Til fuldstændig Afvanding blev Alkoholen henstillet med brændt Kalk i 24 Timer, dernæst opvarmet dermed i c. 2 Timer under tilbagegaaende Afsvaling og sluttelig afdestilleret over Kalken under Beskyttelse mod Luftens Fugtighed.

De fleste af de anvendte Syrer hidrørte ligeledes fra Kahlbaums Fabrik. Hvad Valget af Syrer angaar, har jeg begrændset mig til forholdsvis faa af de vigtigere organiske, en- og flerbasiske Syrer, idet det forekom mig af særlig Betydning for disse at prøve Methodernes Anvendelighed ved mere indgaaende Undersøgelse af de enkelte Syrer og om muligt at fastslaa paalidelige Værdier for den relative Reaktionsevne. Paa Forhaand udelukkede ere saadanne Syrer, der delvis dekomponeres ved Ætherdannelsen, f. Ex. Haloidsubstitutionsprodukter af de fede Syrer, og ligeledes saadanne, der ikke kunne fremstilles i fuldkommen vandfri Tilstand.

Syrerne bleve paa forskellige Maader, hvorom nærmere senere, rensede og fuldstændigt afvandede. Til Undersøgelse af, hvorvidt det sidste er opnaaet, anvendtes Vejnings-titrering (med Barytvand eller Natron).

Til Forsøgene afvejedes Syren med en Nøjagtighed af 1 Centigr. og opløstes i den afmaalte Mængde Alkohol; for vandsugende Syrer foregik dette saaledes, at et lille Glas med indsleben Prop, der indeholdt Methylalkohol, blev tareret paa Vægten, en Syremængde svarende omtrent til den ønskede hurtig anbragt deri og vejat, hvorefter Opløsningen blev fortyndet op til det efter den ønskede Koncentration beregnede Volumen.

¹⁾ Selv et Spor af Acetone kan paavises ved Hjælp af Jodoformreaktionen.

Efter at Opløsningens Temperatur var bragt til at være den i Lokalet herskende, blev dens Titer bestemt derved, at der ved Hjælp af en Pipette udtoges c. 10 Ccm. til Titring. Pipetten var forsynet med en fin Spids og havde 2 Mærker, et foroven og et forneden, hvorved undgaas den Unøjagtighed, der foraarsages ved, at altid lidt bliver tilbage i Spidsen, naar hele Pipettens Indhold udtømmes. At denne Afmaaling giver tilstrækkelig relativ Nøjagtighed fremgaar af nedenstaaende Vejninger af Vandmængder, afmaalte med en af de anvendte Pipetter:

10,1504 Gr.

1734 -

1382 -

1504 -

1388 -

1432 -

1364 -

1494 -

1484 -

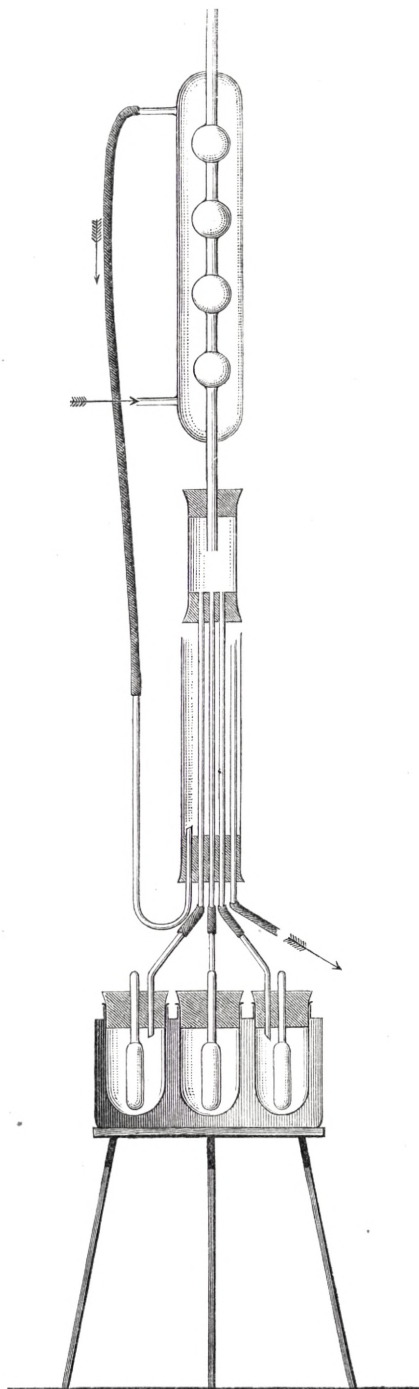
1406 -

Gennemsnit: 10,1469 Gr. $\left\{ \begin{array}{l} + 0,0265 \\ - 0,0105 \end{array} \right.$

Opløsningen blev derpaa titreret ved Hjælp af Barytvand eller for Syrer, der danne uopløselige Bariumsalte, med muligst kulsyrefri Natron med Fenoftaleïn (for Myresyre og Oxalsyre Lakmos) som Indikator. Styrken af Barytvandet eller Natronopløsningen var c. $\frac{1}{3}$ af Syreopløsningens, d. v. s. for de to undersøgte Koncentrationer: 1 Gr.-Ækv. Syre i 5 og i 10 Liter Alkohol resp. c. $\frac{1}{15}$ og c. $\frac{1}{30}$ normal. Opløsningerne vare fuldstændigt beskyttede mod Luftens Kulsyre. Burettespidsens Diameter var saaledes, at 1 Draabe svarede til c. $\frac{1}{30}$ Ccm.

Forsøgene udførtes ved Hjælp af smaa Kolber af Jenaer Normalglas, der rummede c. 15 Ccm. og vare forsynede med en snever Hals. At Glasset ikke i nogen mærkelig Grad angribes af Syreopløsningen selv ved Opvarmning til 100° i flere Timer fremgaar bl. a. deraf, at Opløsningerne af flere Syrer, for hvilke den direkte Ætherdannelse i den nævnte Tid er forsvindende, ikke viste nogen mærkelig Aftagen af Titeren. Kolberne fyldtes saavidt med Opløsningen, at denne under Opvarmningen næsten naaede til Halsens Begyndelse. Efter Fyldningen blev Halsen tilsmeltet for Blæselampen.

Til Bestemmelse af Hastigheden ved 100° blev 5 eller 6 af de saaledes tilberedte Kolber samlede i en med Huller forsynet Kobberplade, i hvilken de befæstedes i samme



Højde ved Hjælp af Korkpropper. Derpaa nedsattes de samtidigt i et Vandbad med kogende Vand og konstant Niveau, idet Klokkeslettet i Indsætningsøjeblikket noteredes. I Vandbadet, der var fyldt til c. 1 Cm. fra Randen, naaede Kolberne saa langt ned, at Vandet stod ganske lidt over den Højde, hvortil Indholdet i Kolben ved Varmeudvidelsen stillede sig; omtrent samme Sted begyndte Korkproppen, ovenover hvilken Kolbehalsen aldeles ikke bliver varm. Ved disse Forholdsregler indskrænkes det «skadelige Rum», der for de flygtige Syrer fremkommer paa Grund af Syrens Fordampning, idet den i Dampform reagerer langt hurtigere paa Alkoholen, til det mindst mulige.

Efter Forløbet af en passende Tid, der noteres, udtages den Kolbe, hvis Indhold skal undersøges, og anbringes strax i en større Mængde Vand af Værelsets Temperatur. Den Tid, der forløber, forinden Kolben med Indhold antager denne, er den samme som den, der forud medgik for at opvarme den fra Stuetemperaturen til 100° , saa at begges Virkning ophæve hinanden. Naar Afkølingen er opnaaet, afbrydes Spidsen af Kolbehalsen og ved Hjælp af Pipetten udtages samme Rumfang som før, der titreres paa samme Maade. I hver Forsøgsrække anvendtes til alle Bestemmelser samme Pipette, der hver Gang rensedes og tørredes ved Afskylning med Alkohol og Æther og Gennemsugning af Luft.

Til Bestemmelse af Hastigheden ved 66° anvendtes et Apparat, hvis Indretning ses af hestaaende Tegning. 4 Glascyliindre ($80 \times 34^m/m$) med rund Bund forsynedes med tætsluttende Propper med dobbelt Gennemboring, en central til Halsen af Reagenskolben, en anden til et svagt bøjet Glasrør. I Cylindrene anbringes saa meget Methylalkohol, at det staar lidt op over Indholdet i Reagenskolben. De

fire Cylindre samles ved en med Huller forsynet Kobberplade i et Vandbad med Vand, hvis Temperatur holdes nogle Grader under Kogepunktet. Dampene af den kogende Alkohol ledes gennem de bøjede Glasrør til hver sit af 4 vertikale Rør, der befinde sig i et Svaleapparat. Rørene udmunde lige ved Overfladen af en Prop, gennemboret med 4 Huller, og Proppen befæstes i et kort, vidt Glasrør, der atter staar i Forbindelse med et Allihnsk Svalerør. Svalevandet gaar i den ved Pilene antydede Retning. Ved denne Anordning forbliver Mængden af Methylalkohol i Cylindrene saa godt som uforandret under Forsøget. Naar dette skal afsluttes, fjærnes Cylinderen med Kolben fra Vandbadet og nedsættes i Vand af Stuetemperaturen; efter Afkølingen foregaar Titringen som før.

Forsøgene med den indirekte Ætherdannelse ere udførte paa ganske samme Maade; ejendommelig er her kun den Maade, hvorpaa de forskellige Mængder af Klormethyl er tilsat.

Til Fremstilling af en Opløsning af Klormethyl i Methylalkohol lededes ren og tør Klorbrinte i afkølet Methylalkohol. Derved erholdtes en Opløsning, hvori Klormængden bestemtes ved at tildryppe en afvejnet Mængde (c. 12 Gr.) til en kogende Opløsning af Kaliumhydroxyd. Efter nogen Tids Kogning overmættedes Opløsningen med Salpetersyre og derpaa tilsattes et Overskud af c. $\frac{1}{10}$ normal Sølvnitratopløsning, hvorefter Overskudet heraf bestemtes ved Titring med Rhodanammonium (Volhards Methode). Derved fandtes, at

35,45 Gr. Klor indeholdtes i 1116,9 Gr. Opløsning.

Da Vægtfylden af Opløsningen er 0,7948 (ved 18° C.), svarer 1116,9 Gr. til 1405,3 Ccm. Af denne Opløsning afmaales et bestemt Rumfang, hvortil sattes det dobbelte Rumfang Methylalkohol, saa at Indholdet af Klor blev $\frac{1}{3}$ af den oprindelige Opløsnings (1 Gramatom i 4215,9 Ccm.).

Af disse Opløsninger toges atter til Forsøgene bestemte Mængder, der tilsattes Opløsningen af Syren i Alkohol. For ikke mærkelig at forandre Koncentrationen af denne foretoges Afmaalingen af Klormethylopløsningen ved Draabetælling, hvortil benyttedes et Glasrør, 14 Cm. langt, $\frac{4}{m}$ i Diameter og i den ene Ende udtrukket til en fin Spids. Omtrent midt paa Røret anbragtes et Mærke, til hvilken Højde Kloropløsningen blev suget op ved Draabetællingens Begyndelse. At det er muligt paa denne Maade at erholde en nogenlunde nøjagtig Afmaaling af minimale Mængder fremgaar af nedenstaaende Angivelser af Vægten af bestemte Antal af Draaber, afvejede i et Glas med indsleben Prop.

10 Draaber . . .	0,1114 Gr.	—	1 Draabe . . .	0,01114 Gr.
10 — . . .	0,1106	-	1 — . . .	0,01106
5 — . . .	0,0546	-	1 — . . .	0,01092
5 — . . .	0,0546	-	1 — . . .	0,01092
5 — . . .	0,0558	-	1 — . . .	0,01116
4 — . . .	0,0444	-	1 — . . .	0,01110
3 — . . .	0,0325	-	1 — . . .	0,01083
3 — . . .	0,0319	-	1 — . . .	0,01063
2 — . . .	0,0211	-	1 — . . .	0,01055
2 — . . .	0,0212	-	1 — . . .	0,01060
2 — . . .	0,0212	-	1 — . . .	0,01060
				Gennemsnit: 0,01086 Gr. $\left\{ \begin{array}{l} + 0,00030 \\ - 0,00031 \end{array} \right.$

1 Ccm. indeholder altsaa 73,2 Draaber.

Betegnes 1 Draabe af den mest fortyndede af de to ovenfor nævnte Opløsninger sat til 15 Ccm. af Syreopløsningen: Koncentrationen 1, altsaa (se S. 448) $Q = 1$, endvidere v det Antal af Liter, der indeholder 1 Gramatom Klor, er:

$$\text{For } Q = 1 \dots v = 4632 \text{ Liter.}$$

I Forsøgene er anvendt Koncentrationer fra $Q = 1$ til $Q = 24$ (i et enkelt Tilfælde $Q = 30$), idet for større Koncentrationer end $Q = 6$ er benyttet den mest koncentrerede af de to Kloropløsninger. I Opløsninger af denne store Fortyndingsgrad vil alt Klor være tilstede som Klormethyl, i alt Fald øjeblikkelig omdannes dertil ved Opvarmning til 66° eller 100° . Den derved dannede Vandmængde er ganske forsvindende i Sammenligning med den, der opstaar ved Ætherificering af Syren.

Forsøgene ere nu, som forhen nævnt, udførte dels saaledes, at Koncentrationen af Klormethyl er varieret ligesom Tiden, dels saaledes, at den er holdt konstant. I første Tilfælde kunde det nemlig indtræffe, at Udtrykket $\frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$ forbliver omtrentlig konstant, selv om Hastighedskoefficienten varierer lidt med den fremadskridende Ætherdannelse. Naar nemlig, som det vil være naturligt, Forsøgene udføres i Rækkefølgen med aftagende Q , kan det hændes, at Produktet Qt i alle Forsøg bliver omtrent det samme, φ : Ætherdannelsen er omtrent lige vidt fremskreden; derfor ere Forsøg anstillede ogsaa med konstant Værdi af Q .

Til Forsøg med forskellig Koncentration af Klormethyl kan man gaa saaledes frem, at man i Reagenskolberne afmaaler nøjagtigt 15 Ccm. af Syreopløsningen i hver og dertil sætter forskellige Mængder, altsaa et forskelligt Antal Draaber af Klormethyl-Opløsningen; en Tilsætning af indtil 10 Draaber, φ : c. 0,14 Ccm. forandrer ikke Syrens Koncentration

væsentligt. Bedre undgaas dog Unøjagtigheden ved Draabetællingen i den enkelte Forsøgsrække ved en Fremgangsmaade, der bedst oplyses gennem et Exempel. Vil man — som hyppigt i de i næste Afsnit omtalte Forsøg — fremstille 5 Opløsninger, hvis Koncentrationer af Klormethyl forholde sig som 5:4:3:2:1, altsaa med Tilsætning af 5, 4, 3, 2 og 1 Draabe til 15 Ccm. af Opløsningen, kan man gaa saaledes frem:

Til 45 Ccm. af Syreopløsningen sættes 15 Draaber CH_3Cl -Opløsning:	$Q = 5.$
- 12 — heraf sættes 3 Ccm. Syreopløsning	$Q = 4.$
- 9 — — 6 — —	$Q = 3.$
- 6 — — 9 — —	$Q = 2.$
- 3 — — 12 — —	$Q = 1.$

Hvad Nøjagtigheden af Forsøgene angaar bemærkes det, at Grænsen for Forsøgsfejlene er meget forskellig i de forskellige Tilfælde. Medens selve Titreringen med Forbruget af samme Mængde Baryt- eller Natronopløsning kan udføres med samme, ret betydelige Nøjagtighed, vil en Fejl i Aflæsning af Forsøgstiden faa større Indflydelse, jo kortere Tiden er. I Almindelighed gælder det, at en regelmæssig Af- eller Tiltagen af Værdien af det Udtryk, der ifølge Theorien skulde forblive konstant, tyder paa, at enten de theoretiske Forudsætninger eller de i forrige Afsnit nævnte Betingelser ikke ere tilstede, medens dette maa antages at være Tilfældet, naar Udtrykket svinger uregelmæssigt om en Middelværdi uden at fjerne sig for stærkt derfra.

Experimentelle Data.

I de Tabeller, der indeholdes i dette Afsnit, betyde:

T den Temperatur, ved hvilken Forsøget er anstillet;

V Koncentrationen af Syren i Methylalkohol, v : det Antal Liter af denne, i hvilke er opløst 1 Gr.-Ækv. af Syren;

t Forsøgets Varighed i Minutter;

Q Koncentrationen af Klormethyl;

P det forbrugte Antal Ccm. Barytvand eller Natronlud til Indholdet af den anvendte Pipette for Forsøget;

$P-x$ samme efter Tiden t . Medens $P-x$ altid betegner den direkte lagttagelse, er ved den indirekte Ætherdannelse P beregnet af lagttagelsen og det tilsatte Rumfang af Klormethylopløsningen.

$\frac{P}{P-x}$ bliver altsaa Forholdet mellem Koncentrationen af fri Syre (Antal Ækv. pr. Rumfangs-
enhed) efter Forløbet af 0 og af t Minutter.

I sidste eller næstsidste Spalte i Tabellerne er opført Udtrykket $\frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$ eller for den indirekte Ætherdannelse $\frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$, der for at undgaa for mange Decimaler er multipliceret med 10^3 ; yderligere er, efter den Nøjagtighed, der maa tillægges Forsøgene, tilføjet 1 eller 2, undertiden 3 Decimaler. Middelværdien af Udtrykket er kun beregnet, hvor det svinger uregelmæssigt om denne, ikke hvor regelmæssig Aftagen finder Sted.

Enbaiske Syrer.

Myresyre. Syren blev afvandet ved partiel Frysning, der gentoges, indtil Vejningstitreringen gav Molekularvægten 46,03.

Der fandtes ved direkte Ætherdannelse:

$$T = 100^\circ$$

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$
5	7	30,35	25,55	24,6
	16	"	20,6	24,2
	22	"	17,9	24,0
	30	"	14,8	23,8
	38	"	13,1	22,1
10	5	34,4	30,8	22,1
	16	"	25,75	18,1
	28	"	21,3	17,1
	36	"	19,2	16,3
	46	"	17,0	15,3

$$T = 66^\circ$$

V	t	P	P-x	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$
5	20	29,6	24,6	9,3
	37	"	21,2	9,0
	53	"	19,0	8,4
	77	"	16,3	7,8
10	15	32,45	29,7	6,9
	33	"	27,15	5,4
	53	"	25,85	4,3
	70	"	24,1	4,3

Det ses, at Hastigheden er forholdsvis betydelig; for $v = 5$ og $T = 100^\circ$ er i $\frac{1}{2}$ Time over Halvdelen af Syremængden ætherificeret. Et Blik paa Tallene i sidste Spalte viser imidlertid, at Udtrykket der ikke forbliver konstant, men aftager regelmæssigt.

Det har ikke været mig muligt at finde nogen tilfredsstillende Forklaring paa denne Uoverensstemmelse mellem Theori og Erfaring. Vel synes Hastigheden at aftage noget med stigende Fortynding, hvad der jo vil bevirke en Aftagen af Konstanten indenfor hver Forsøgsrække, men dog næppe i den Grad, som Forsøgene udvise. En anden Aarsag til Uoverensstemmelsen kunde tænkes at være indeholdt i Urigtigheden af den Forudsætning, der S. 445 er gjort ved Beregningen af a og b i Ligningen for Reaktionshastigheden, nemlig at $k':k = 1:4$. Da Forholdet ikke er bleven særlig bestemt for Myresyre og Methylalkohol, har jeg for at prøve, hvorvidt Reglen ogsaa gælder i dette Tilfælde, foretaget følgende Forsøg. Ækvivalente Mængder af Myresyre og Methylalkohol bleve blandede, og med Blandingen beskikkedes tre af de sædvanlige smaa Glaskolber, der efter Tilsætning opvarmedes i længere Tid til 100° . Efter 4 Timers Forløb udtoges en af Kolberne og Indholdet af fri Syre bestemtes ved nøjagtig Afvejning af c. 1 Gr. (i Methylalkohol i tillukket Beholder) og Titring med c. $\frac{1}{13}$ normalt Barytvand. Paa samme Maade undersøgte Indholdet af de to andre Kolber efter resp. 8 og 12 Timers Forløb. Der fandtes:

Efter 4 Timer	67,70	} 67,66 pCt. Syre ætherificeret.
	67,62	
— 8 —	68,44	} 68,58 —
	68,72	
— 12 —	68,54	} 68,60 —
	68,62	
	68,64	

Heraf ses, at Grændsen for Ætherdannelsen er lidt over $\frac{2}{3}$ af Syremængden. Sættes nu i Ligningen S. 445

$$\frac{1}{1 - \frac{k'}{k}} = \frac{k - k'}{k} = c,$$

bliver
$$b = \frac{c}{2} \left(n + 1 - \sqrt{n^2 + 2n + 1 - \frac{4}{c}n} \right),$$

hvoraf for
$$\frac{k'}{k} = \left(\frac{314}{686} \right)^2$$

$$n = \begin{cases} 124 \\ 248 \end{cases}$$

$$b = 0,999,$$

saa at den højere Grændse for Ætherdannelsen aldeles ikke gør det mindre berettiget at sætte $\frac{x}{b} = a$.

En nøjagtig Bestemmelse af Hastighedskonstantens Størrelse er saaledes her ikke mulig. Sættes den — til Sammenligning med andre Syrer — for de forskellige Koncentrationer og Temperaturer lig med den først fundne Værdi af Udtrykket $\frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$, kunne Tallene selvfølgelig kun betragtes som tilnærmelsesvise Minimumsværdier.

Eddikesyre. Syren fremstilledes vandfri ved at fryse en større Mængde (c. 7 Kgr.) partielt og af det faste udtage c. 500 Gr., der ved gentagen partiel Frysning gav c. 100 Gr., for hvilke ved Vejningstitreringen fandtes Molekularvægten 59,95.

Først forsøgte at bestemme Hastigheden ved direkte Ætherdannelse, hvorved fandtes:

$$T = 100^\circ$$

V	t	P	P-x	$10^3 \cdot \frac{1}{t} l \frac{P}{P-x}$
10	91	42,15	41,2	0,25
	176	"	40,5	0,23
	250	"	39,8	0,23
	266	"	39,7	0,23
	267	"	39,7 ¹⁾	0,23
	334	"	39,3	0,21

Overensstemmelsen mellem Tallene i sidste Spalte er vel ved et Tilfælde bedre, end det kan ventes af den Nøjagtighed, Forsøgene tillade; men det maa dog erkendes, at Reaktionshastigheden er for ringe til at kunne bestemmes med synderlig stor procentisk Nøjagtighed.

¹⁾ Kolbens Indhold af samme Opløsning, men indsat senere end de øvrige Kolber.

Derimod har den indirekte Ætherdannelse vist sig særdeles brugbar, saaledes som det fremgaar af følgende Forsøgsresultater:

$$T = 100^{\circ}$$

V	Q	t	P	P-x	$10^3 \cdot \frac{1}{t} l \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} l \frac{P}{P-x}$	Middel
5	6	5,5	26,45	12,3	139,21	23,20	23,5
	5	13,5	26,47	5,2	120,68	24,14	
	4	18,5	26,50	4,7	93,47	23,37	
	3	21	26,53	6,2	69,22	23,07	
	2	31	26,55	6,1	47,49	23,15	
5	5	22	39,5	3,0	117,17	23,43	23,3
	4	30	39,6	2,3	94,87	23,72	
	3	39	39,65	2,5	70,87	23,62	
	2	49	39,7	4,3	45,36	22,68	
	1	59	39,8	10,3	22,91	22,91	
5	2	11	26,55	15,75	47,47	23,74	23,0
	"	19	"	11,0	46,38	23,19	
	"	27	"	7,4	47,32	23,66	
	"	35	"	5,5	44,98	22,49	
	"	43	"	4,0	44,02	22,01	
10	5	5	34,45	17,55	134,89	26,98	26,6
	4	10	34,48	11,95	105,96	26,49	
	3	15	34,52	8,8	80,40	26,80	
	2	25	34,55	9,3	52,50	26,25	
10	2	6,5	34,55	24,55	52,57	26,28	26,4
	"	13	"	17,3	53,21	26,61	
	"	20	"	11,8	53,02	26,51	
	"	29	"	7,55	52,44	26,22	
10	1	7,5	34,6	28,5	26,47	26,47	26,4
	"	14,5	"	23,7	26,09	26,09	
	"	34	"	14,0	26,61	26,61	
	"	47	"	10,0	26,41	26,41	

$$T = 66^{\circ}$$

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} l \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Ql} l \frac{P}{P-x}$	Middel
5	5	15	31,18	16,0	44,48	8,90	9,0
	4	25	31,20	12,2	37,56	9,39	
	3	34	31,22	12,45	27,04	9,01	
	2	46	31,25	14,15	17,22	8,61	
10	5	10	42,0	26,9	44,56	8,91	8,9
	4	18	42,04	22,2	35,48	8,87	
	3	27	42,08	21,05	25,66	8,55	
	2	34	42,12	22,45	18,51	9,25	

Et Blik paa Tallene i næstsidste Spalte viser, at disse for hver Koncentration af Syren svinge uregelmæssigt om en Middelværdi uden at fjerne sig mere derfra end de uundgaaelige Forsøgsfejl medfører. Sættes Værdien for $V = 5$, $Q = 1$ til Gennemsnittet af de tre første Forsøgsrækkers Middelværdi eller 23,3, for $V = 10$ paa samme Maade til 26,5, ere de største Afvigelser herfra resp. $\left\{ \begin{matrix} +0,8 \\ -1,3 \end{matrix} \right\}$ og $\left\{ \begin{matrix} +0,5 \\ -0,4 \end{matrix} \right\}$. For Forsøgene ved 66° ere Afvigelserne vel ikke absolut set større, men den procentiske Nøjagtighed dog paa Grund af Hastighedens Formindskelse adskilligt mindre. Alligevel vise Tallene Lovens Gyldighed ogsaa ved denne Temperatur, ligesom man af den kan beregne en ret paalidelig Værdi for Forholdet mellem Hastigheden ved de to Temperaturer.

Af Forsøgene ses endelig, at Hastigheden forandrer sig noget med Koncentrationen, men i modsat Retning af den, hvori Forandringen maa antages at finde Sted for Myresyrens Vedkommende; det samme genfindes ved de højere Led af de fede Syrers Række.

Hvis man turde antage, at ogsaa Hastigheden ved den direkte Ætherdannelse var bestemt med tilstrækkelig Nøjagtighed ved de ovenfor nævnte Forsøg, vilde man derved kunne beregne Forøgelsen i Hastighed ved Tilsætning af Klormethyl, eller Forholdet $k:K$ (se S. 446 og 449), der for $Q = 1$ vilde blive 115,2 ($V = 10$). Selv om dette Tal ikke kan gøre Fordring paa at besidde nogen stor Nøjagtighed, er det dog altid interessant, at Tilsætning af et saa ringe Spor af Klormethyl, som svarer til et Grammolekyle i 4632 Liter eller c. $\frac{1}{463}$ af Syremængden (for $V = 5$ c. $\frac{1}{926}$) er i Stand til at gøre Hastigheden over 100 Gange saa stor.

Propionsyre. Syren blev rektificeret, idet der opsamledes særskilt, hvad der gik over ved uforandret Temperatur ($138^{\circ},0$ ved $757^m/m$), hvorved beholdtes en Syre, hvis Molekularvægt ved Vejningstitrering bestemtes til 73,98.

Det forsøgte at maale Hastigheden ved direkte Ætherdannelse, hvorved fandtes i 10 Forsøg Værdier for Udtrykket $\frac{1}{t} l \frac{P}{P-x}$, der varierede uregelmæssigt, men meget be-

tydeligt omkring Middelværdien $10^{-3} \times 0,19$, der derfor heller ikke kan tillægges nogen synderlig Nøjagtighed. Derimod erholdtes brugbare Resultater ved den indirekte Ætherdannelse, hvorved fandtes:

$$T = 100^{\circ}$$

V	Q	t	P	P-x	$10^3 \cdot \frac{1}{t} l \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} l \frac{P}{P-x}$	Middel
5	5	7,5	33,76	16,5	95,42	19,08	18,8
	4	14,5	33,79	11,4	74,94	18,74	
	3	24	33,80	8,9	55,60	18,53	
	2	31	33,84	10,4	38,06	19,03	
5	2	8	25,85	19,2	37,18	18,59	18,5
	"	16	"	14,1	37,91	18,96	
	"	25	"	10,1	37,81	18,90	
	"	31	"	8,3	36,64	18,32	
	"	52	"	5,9	35,19	17,60	
10	6	6	33,73	15,65	128,53	21,42	21,6
	5	13	33,76	8,2	108,86	21,77	
	4	21	33,80	5,35	87,78	21,95	
	3	29	33,82	5,2	64,57	21,52	
	2	35	33,85	7,5	43,06	21,53	
10	2	8,5	33,35	22,9	44,22	22,11	21,5
	"	16,5	"	16,3	43,99	21,70	
	"	25,5	"	10,9	43,86	21,93	
	"	34	"	7,9	42,96	21,18	
	"	41,5	"	5,5	43,43	21,72	

$$T = 66^{\circ}$$

5	5	15	31,37	18,6	34,84	6,97	6,7
	4	25	31,4	16,0	27,42	6,86	
	3	38	31,42	15,0	21,09	7,23	
	2	52	31,45	16,8	13,81	6,96	
10	5	15	33,27	18,4	39,49	7,90	7,7
	4	24	33,30	16,35	29,64	7,41	
	3	32,5	33,33	15,9	22,77	7,59	
	2	47	33,35	15,8	15,89	7,95	

Ogsaa her stemme Tallene i næstsidste Spalte ret godt overens for den samme Koncentration af Syren; ligesom for Eddikesyren tiltager Hastigheden med Fortyndingen.

Smørsyre (normal). Syren var fremstillet af normalt Æthylbutyrat. Den overgik næsten fuldstændigt ved 163° og gav ved Molekularvægtbestemmelsen 87,97.

Ved den indirekte Ætherdannelse fandtes :

$$T = 100^\circ$$

V	Q	t	P	P-x	$10^3 \cdot \frac{1}{t} l \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Q} l \frac{P}{P-x}$	Middel
5	5	10	30,78	16,8	60,55	12,11	11,76
	4	18	30,80	13,3	46,65	11,66	
	3	28	30,82	11,5	35,21	11,74	
	2	42	30,85	11,55	23,39	11,70	
	1	49	30,90	17,5	11,60	11,60	
5	2	11	34,4	26,7	23,04	11,52	11,55
	"	21	"	21,1	23,28	11,64	
	"	30	"	16,9	23,69	11,85	
	"	40	"	13,7	23,02	11,51	
	"	50	"	11,2	22,44	11,22	
10	6	9	34,33	17,95	72,05	12,01	11,63
	5	19	34,36	11,25	58,77	11,75	
	4	28	34,40	9,7	45,21	11,30	
	3	38	34,42	8,9	35,60	11,87	
	2	49	34,44	11,5	22,39	11,20	
	"	11	"	26,6	23,48	11,74	
	"	20	"	21,45	23,67	11,84	
	"	29	"	17,8	22,76	11,38	
"	39	"	14,0	23,08	11,54		

$$T = 66^\circ$$

5	5	10	30,78	24,65	22,20	4,44	4,5
	4	21	30,80	20,7	19,16	4,79	
	3	31	30,82	20,6	12,98	4,33	
	2	37	30,85	21,9	9,14	4,57	
10	5	10	34,36	27,6	21,91	4,38	4,2
	4	19	34,40	25,1	16,98	4,25	
	3	25	34,42	25,4	12,15	4,05	
	2	31	34,44	26,5	8,45	4,23	

Ogsaa her er Overensstemmelsen mellem Tallene i næstsidste Spalte tilfredsstillende; i Modsætning til de to foregaaende Syrer findes ingen mærkelig Forskel i Hastigheden ved de to Koncentrationer.

Isøsmørsyre. Af denne Syre blev ved Destillationen opsamlet særskilt, hvad der gik over ved 154—156°; dette Destillat blev atter rektificeret, hvorved den største Del overgik uforandret ved 155° (760,5 $\frac{m}{m}$) og gav ved Bestemmelsen af Molekularvægten 87,87; gentagen Rektifikation frembragte ingen Forandring i disse Forhold.

Resultatet af Forsøgene over den indirekte Ætherdannelse var følgende:

$$T = 100^{\circ}$$

V	Q	t	P	P-x	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$	Middel
5	5	7	31,23	23,7	39,41	7,88	7,7
	4	15	31,25	19,7	30,76	7,69	
	3	27	31,27	17,0	22,51	7,52	
	2	36	31,30	18,0	15,37	7,69	
	1	47	31,35	22,0	7,54	7,54	
5	2	10,5	25,75	21,8	15,86	7,93	
	"	20,5	"	18,7	15,61	7,86	
	"	30	"	16,2	15,45	7,73	
	"	43	"	13,6	14,86	7,43	
	"	52	"	12,0	14,68	7,34	
10	6	9	32,64	19,3	58,38	9,73	9,7
	5	10	32,67	20,1	48,56	9,71	
	4	19	32,70	15,5	39,29	9,82	
	3	28	32,73	14,5	29,07	9,69	
	2	39	32,75	15,3	19,51	9,76	
10	1,8 ¹⁾	15	32,75	25,3	17,21	9,56	9,5
	"	27	"	20,7	17,00	9,44	
	"	34	"	18,0	17,60	9,78	
	"	43	"	15,6	16,86	9,36	

$$T = 66^{\circ}$$

5	5	11	30,27	25,35	16,12	3,22	3,1
	4	21	30,3	23,7	11,70	2,93	
	3	34	30,32	22,3	9,04	3,01	
	2	50	30,36	21,95	6,48	3,24	
10	5	11	32,67	26,85	17,84	3,57	3,4
	4	21	32,70	25,0	12,79	3,20	
	3	29	32,73	25,0	9,29	3,10	
	2	46	32,75	23,7	7,03	3,52	

¹⁾ 9 Draaber Klormethylopløsning (fortyndet) sat til 75 Ccm. Syreopløsning.

For $V = 5$ og Q (konstant) = 2 aftager Værdien af k regelmæssigt, men dog kun i ringe Grad; iøvrigt er Overensstemmelsen mellem Værdierne indenfor hver Forsøgsrække tilfredsstillende. Ogsaa for denne Syre er Hastigheden større i den mere fortyndede Opløsning.

Valerianesyre (normal). Syren blev rektificeret ved gentagen Destillation, hvorved sluttelig erholdtes et Produkt, der overgik uforandret ved 184° ($758^{\text{m/m}}$). Molekularvægten bestemtes til 101,97. Bestemmelsen af Reaktionshastigheden ved den indirekte Ætherdannelse gav følgende:

$$T = 100^\circ$$

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{i} \cdot l \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$	Middel
5	5	8	32,12	27,8	18,06	3,61	3,6
	4	16	32,14	25,4	14,71	3,68	
	3	28	32,16	23,6	11,05	3,68	
	2	40	32,20	23,85	7,51	3,75	
	1	54	32,25	26,9	3,36	3,36	
5	2	10	27,15	25,25	7,26	3,63	3,6
	"	21	"	23,3	7,28	3,64	
	"	31	"	21,7	7,23	3,62	
	"	44	"	19,9	7,06	3,53	
	"	54	"	18,7	6,70	3,35	
10	6	10	32,64	25,4	24,73	4,12	4,2
	5	18	32,67	22,4	20,97	4,19	
	4	28	32,70	20,4	16,85	4,21	
	3	38	32,73	20,1	12,83	4,28	
	2	48	32,75	22,3	8,01	4,01	
10	2,8	10	32,73	29,1	11,76	4,20	4,2
	"	20	"	25,85	11,80	4,21	
	"	30	"	22,9	11,91	4,25	
	"	40	"	20,2	11,49	4,10	

$$T = 66^\circ$$

10	6	14	32,64	29,6	6,98	1,16	1,2
	5	29	32,67	27,2	6,32	1,26	
	4	44	32,70	26,4	4,86	1,22	
	3	58	32,73	26,95	3,35	1,12	
10	5	15	31,03	28,1	6,61	1,32	1,4
	4	30	31,05	26,2	5,65	1,41	
	3	45	31,08	25,85	4,10	1,37	
	2	60	31,1	26,4	2,73	1,37	

Af Undersøgelserne over de 6 fede Syrer fremgaar det, at Hastigheden aftager med stigende Molekularvægt, fra Myresyre til Eddikesyre i særdeles høj Grad. For Myresyrens Vedkommende aftager den med stigende Fortynding, for de øvrige (undtagen Smørsyre) voxer den med denne. For alle Syrerne stiger Hastigheden betydeligt med Temperaturen.

Glycolsyre. En fuldstændig Tørring af denne Syre opnaas bedst ved lang Tids Henliggen i Exsiccator over koncentreret Svovlsyre. Efter 4—5 Ugers Forløb var Vægttabet ved yderligere Henliggen i 2 Døgn kun ubetydeligt. Vejningstitreringen gav ved at opløse i Vand og koge, til en fuldstændig klar Opløsning erholdes, Molekularvægten lidt under 76, hvilket skyldes Dannelsen af en ringe Mængde Anhydrid. Dette er uopløseligt i Methylalkohol og kan fraskilles ved hurtig Filtrering af en koncentreret Opløsning, der derefter fortyndes op til det forønskede Rumfang.

Til Bestemmelse af Reaktionshastigheden benyttedes direkte Ætherdannelse, hvorved fandtes:

$$T = 100^{\circ}$$

V	t	P	P-x	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$
5	15	28,2	27,15	2,53
	45	"	25,1	2,59
	75	"	23,5	2,43
	107	"	22,0	2,32
	129	"	21,1	2,25
10	15	24,6	24,2	1,09
	59	"	23,1	1,07
	114	"	21,8	1,06
	132	"	21,4	1,06
	152	"	21,0	1,04

Det ses, at Udtrykket i sidste Spalte i hver Forsøgsrække aftager lidt, hvilket utvivlsomt skyldes den betydelige Forringelse af Hastigheden, der her (som for Myresyren) finder Sted med stigende Fortynding. Sættes det for $V = 5$ til 2,6, for $V = 10$ til 1,1, begaas næppe nogen Fejl af stor Betydning.

Mælkesyre. Denne Syre, som det vilde være af Interesse at undersøge, lykkedes det mig ikke trods adskillige Forsøg at erholde i helt vandfri Tilstand, hvorfor jeg maatte renoncere paa Bestemmelsen af dens Reaktionshastighed.

Af enbaiske Syrer har jeg desuden undersøgt 4 Syrer af Bengolgruppen, for hvilke Hastigheden ved Ætherdannelsen er betydeligt ringere end for nogen af de i det foregaaende omtalte Syrer. Disse 4 Syrer — Benzoësyre, Salicylsyre, Ortho- og

Paratoluylsyre — give ligesom flere andre aromatiske Syrer (Gallussyre, Pikrinsyre) ved Opvarmning af deres Opløsning i Methylalkohol til 100° i flere Timer ingen mærkelig Forandring af Opløsningens Titer. Ved Tilsætning af Klormethyl faar derimod Hastigheden en maalelig Størrelse. Dog er det nødvendigt her at anvende længere Tid og større Mængder af Klormethyl. Saaledes er anvendt en Koncentration heraf svarende til fra $Q = 3$ til $Q = 30$, d. v. s. fra 1 til 10 Draaber af den mere koncentrerede Opløsning af Klormethyl i 15 Ccm. af Syreopløsningen. Det har vist sig, at indenfor disse Grændser er Udtrykket $\frac{1}{t} \cdot l \cdot \frac{P}{P-x}$ fuldstændig proportionalt med Q . At der gives en Maximumsgrænse for Koncentrationen af Klormethyl, overfor hvilken Proportionaliteten ikke længere finder Sted, kan paa Forhaand indses; men hvor denne ligger, er vanskeligt at afgøre. Betingelsen for Proportionaliteten er aabenbart den, at den frigjorte Klorbrinte atter omdannes til Klormethyl i en Tid, der er forsvindende lille sammenlignet med Ætherdannelsens Hastighed; men da Dekompositionen af Klormethyl af Syren foregaar successivt, synes det rimeligt at antage, at Mængden af Klormethyl til en vis, temmelig høj Grad er uden Betydning for Proportionalitetens Gyldighed. Til en experimental Undersøgelse heraf frembyder særligt Salicylsyren gode Betingelser.

Benzoësyre. Den syntetisk fremstillede Syre blev rensed ved Omkrystallisation af Vand og fuldstændigt tørret over Svovlsyre. Ved Forsøgene fandtes:

$$Q = 100^{\circ}$$

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \cdot \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot l \cdot \frac{P}{P-x}$	Middel
5	15	31	30,38	26,4	4,530	0,302	0,30
	12	46	30,4	25,8	3,567	0,297	
	9	61	30,42	25,9	2,637	0,293	
	6	81	30,45	26,2	1,856	0,309	
	3	101	30,5	27,85	0,900	0,300	
5	15	30	25,7	22,4	4,581	0,305	
	"	45	"	21,0	4,488	0,299	
	"	60	"	19,8	4,347	0,290	
	"	76	"	18,85	4,121	0,275	
	"	90	"	18,0	3,957	0,264	
10	24	27	32,1	26,65	6,892	0,287	0,28
	21	47	32,11	24,3	5,930	0,282	
	18	67	32,14	23,0	4,994	0,278	
	15	95	32,17	21,7	4,145	0,276	
	12	114	32,2	21,8	3,422	0,285	
10	15	19	32,17	29,7	4,204	0,280	0,28
	"	40	"	27,0	4,370	0,291	
	"	60	"	24,9	4,269	0,285	
	"	79	"	23,3	4,086	0,272	

For $V = 5$, Q (konstant) = 15 aftager Tallene i næstsidste Spalte regelmæssigt, dog ikke betydeligt; forøvrigt er Overensstemmelsen gennemgaaende saa god, som Forsøgenes Nøjagtighed tillader.

For ogsaa her at prøve Konstitutionens Indflydelse paa Hastigheden, er denne bestemt for Para- og Ortho-Toluylsyre. Efter Omkrystallisation af Præparaterne (fra Kahlbaum) bestemtes Smeltepunkterne, hvorved fandtes:

for Ortho-Toluylsyre 102—103° C.
- Para-Toluylsyre 174° -

Undersøgelserne angaaende Hastigheden ved Ætherdannelsen gave følgende Resultater:

Para-Toluylsyre.

$$T = 100^\circ$$

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Ql} \cdot l \frac{P}{P-x}$	Middel
5	24	31	29,10	24,1	6,081	0,253	0,25
	21	57	29,13	21,6	5,247	0,250	
	18	90	29,15	19,5	4,467	0,248	
	15	120	29,19	19,4	3,405	0,227	
5	15	34	25,0	21,9	3,894	0,260	0,24
	"	63	"	19,5	3,944	0,263	
	"	83	"	18,4	3,697	0,242	
	"	99	"	17,7	3,489	0,233	
	"	115	"	17,0	3,354	0,224	
10	24	26	31,7	27,15	5,960	0,249	0,24
	21	60	31,73	23,3	5,147	0,245	
	18	90	31,75	21,7	4,229	0,235	
	15	120	31,78	21,0	3,334	0,230	
	12	139	31,80	21,4	2,850	0,238	
10	12	30	31,80	28,9	3,187	0,266	0,26
	"	60	"	26,1	3,292	0,274	
	"	90	"	24,3	2,989	0,249	
	"	110	"	22,9	2,885	0,249	

Ortho-Toluylsyre.

$$T = 100^{\circ}$$

V	Q	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$	Middel
5	24	25	30,2	28,5	2,318	0,097	0,095
	18	65	30,24	27,0	1,744	0,095	
	15	90	30,28	26,6	1,441	0,096	
	12	114	30,3	26,7	1,110	0,093	
10	24	29	33,82	32,2	1,692	0,071	0,075
	21	66	33,86	30,4	1,634	0,078	
	18	95	33,90	29,75	1,375	0,076	
	15	125	33,95	29,4	1,133	0,076	
	12	158	34,0	29,55	0,888	0,076	
10	18	45	33,90	32,0	1,282	0,071	0,072
	"	90	"	29,9	1,395	0,077	
	"	135	"	28,5	1,285	0,071	
	"	179	"	27,1	1,251	0,070	

Det ses, at for Para-Syren er Hastigheden (for $V = 10$) c. 3 Gange saa stor som for Ortho-Syren; den synes for den sidstnævnte at aftage noget med stigende Fortynding. Med Undtagelsen af Forsøgene for $V = 5$ for Para-Toluylsyren finder Uoverensstemmelsen mellem Tallene i næstsidste Spalte i Reglen først Sted i 3die Decimal, saa at den 2den maa antages at være nogenlunde paalidelig.

Salicylsyre. Af alle de nærmere undersøgte Syrer er for denne Syre Hastighedscoefficienten ved Ætherdannelsen mindst, 17—1800 Gange mindre end for Eddikesyren; dog lader den sig ved den indirekte Ætherdannelse bestemme saaledes, at Fejlen næppe overskrider nogle faa Enheder i 3die Decimal i Udtrykket for $10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$, saaledes som det fremgaar af de nedenfor anførte Forsøg:

$$T = 100^{\circ}$$

V	Q	t	P	P-x	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$	$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$	Middel
5	30	60	30,34	29,6	0,412	0,014	0,016
	24	164	30,40	28,5	0,394	0,016	
	18	202	30,45	28,7	0,293	0,016	
	12	248	30,50	28,95	0,204	0,017	
	6	308	30,55	29,6	0,103	0,017	
10	24	72	32,53	31,8	0,315	0,013	0,015
	18	159	32,60	31,1	0,296	0,016	
	15	268	32,7	30,55	0,254	0,017	
	12	337	32,75	30,7	0,183	0,015	
10	21	90	32,56	31,6	0,323	0,015	0,014
	"	152	"	31,1	0,302	0,014	
	"	214	"	30,7	0,275	0,013	
	"	247,5	"	30,3	0,302	0,014	

Middeltallet af de 3 Forsøgsrækker er 0,015, de største Afvigelser $\pm 0,002$; naturligvis kan paa Grund af Tallets ringe Størrelse den procentiske Nøjagtighed ikke være særdeles stor.

Flerbaiske Syrer.

For alle de i det følgende omtalte flerbaiske Syrer er Hastigheden betydeligt større end for de undersøgte enbaiske, naar Myresyren og Glycolsyren undtages, hvorfor til deres Undersøgelse er anvendt den direkte Ætherdannelse. Imidlertid viser det sig ogsaa her, at Udtrykket $\frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$ i flere Tilfælde ikke forbliver konstant, i enkelte Tilfælde endog aftager saa betydeligt med fremadskridende Ætherdannelse, at selv en tilnærmelsesvis Bestemmelse af Hastigheden er udelukket.

Oxalsyre. Denne Syre blev afvandet fuldstændigt ved Opvarmning af den krystalliserede, fint pulveriserede Syre paa Vandbad nogle Timer i en Porcellænskaal, over hvilken var anbragt en Tragt, hvorigennem ved Hjælp af en Aspirator blev suget en rask Luftstrøm. Den afvandede Syre blev prøvet ved at titrere en afvejet Mængde med en fortyndet Kaliumpermanganatopløsning, hvorved fandtes Ækivalentvægten 45,02.

Ved Forsøgene paa at bestemme Hastigheden fandtes:

$T = 100^\circ$				
V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$
5	10	24,4	18,8	26,2
	19	"	16,2	21,7
	26	"	14,6	19,8
	33	"	13,9	17,1
10	7	33,7	28,7	21,9
	17	"	23,6	21,0
	27	"	20,5	18,4
	37,5	"	18,1	16,6
	47	"	17,2	14,3
$T = 66^\circ$				
5	30	24,45	18,8	7,1
	54	"	17,3	6,4
	82	"	16,0	5,2

Forsøgene vise vel, at Hastigheden er betydelig, men tillade forøvrigt ikke at bestemme dens Størrelse, idet der ikke er Tale om en blot tilnærmelsesvis Konstans af Udtrykket i sidste Spalte.

Malonsyre. Syren blev tørret ved 100° C. Ved Titring fandtes 1 Ækv. = 51,94. Ved Forsøgene fandtes:

$T = 100^\circ$				
V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$
5	30	32,5	29,0	3,80
	60	"	26,6	3,34
	90	"	24,55	3,18
	138	"	22,65	2,82
10	32	33,8	28,9	4,87
	78	"	24,0	4,39
	90	"	23,2	4,18
	122	"	21,0	3,90
	138	"	20,1	3,77
$T = 66^\circ$				
5	30	39,4	38,3	0,94
	64	"	37,5	0,77
	97	"	36,0	0,68

Som ved Oxalsyren aftager Værdien af Udtrykket i sidste Spalte regelmæssigt.

Ravsyre. Syren blev rensed ved gentagen Omkrystallisation. Ved Forsøgene fandtes:

$$T = 100^{\circ}$$

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$
5	62	38,1	37,4	0,30
	122	"	36,75	0,30
	203	"	36,3	0,24
	256	"	35,75	0,25
	316	"	35,5	0,23
10	62	33,45	32,95	0,24
	119	"	32,55	0,23
	179	"	32,05	0,24
	237	"	31,65	0,23

Den ringe Hastighed tillader ikke nogen stor Sikkerhed i Bestemmelsen; dog kan det antages, at Hastighedskonstanten — absolut sét — ikke er meget forskellig fra 0,3 for $V = 5$ og 0,24 for $V = 10$.

Ifølge Berthelots og Péan de St. Gilles Undersøgelser er Grænsen for Ætherdannelsen af lige Ækvivalenter Ravsyre og Methylalkohol 66,1 pCt.; derefter bliver (se S. 444)

$$k':k = 0,263,$$

hvoraf beregnes for $n = 124$, $b = 0,997$, hvilket atter i den første af ovenstaaende Forsøgsrækker giver for $t = 316$,

$$\frac{x}{b} = 2,608,$$

saa at Forskellen mellem x og $\frac{x}{b}$ falder langt indenfor Grænsen for Forsøgsfejlene.

Æblesyre. Omdannelsen ved Opvarmning af denne Syre til Fumarsyre (og videre til Maleïnsyre og Maleïnsyreanhydrid), der i Reglen angives at finde Sted ved 130° , begynder efter min Erfaring ved langt lavere Temperatur, idet den er mærkelig allerede ved 100° . Til Tørring af Æblesyre anvendtes derfor en Temperatur af ikke over 80° , hvorved beholdtes en næsten vandfri Syre; ved Titring fandtes Vægten af 1 Ækv. = 67,91. Forsøgene over Ætherdannelsen gav følgende:

$$T = 100^\circ$$

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$
5	45	38,9	37,2	0,99
	90	"	35,6	0,99
	138	"	34,2	0,93
	180	"	32,9	0,93
	220	"	31,9	0,90
10	47	33,7	31,95	1,13
	96	"	30,7	0,97
	131	"	29,9	0,91
	162	"	29,2	0,89
	190	"	28,75	0,84

Hastighedskonstanten kan tilnærmelsesvis sættes til 1,0.

Vinsyre. Denne Syre er undersøgt i 3 forskellige Koncentrationer, idet det har vist sig, at Hastigheden forandres betydeligt med Koncentrationen, nemlig $V = 2$, $V = 5$ og $V = 10$.

For den førstnævnte Koncentration er $n = c \cdot 50$ (se S. 446), hvilket giver $b = 0,995$. Forsøgene ville vise, om den Korrektion i Værdien af x , der derved bør indføres, faar nogen Betydning. Der fandtes:

$$T = 100^\circ$$

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$	$P - \frac{x}{b}$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P - \frac{x}{b}}$
2	84	26,6	22,2	2,15	22,18	2,16
	144	"	19,6	2,12	19,56	2,135
	205	"	17,2	2,13	17,15	2,14
	240	"	16,0	2,12	15,95	2,13
	325	"	13,4	2,11	13,33	2,13
5	60	66,9	61,9	1,295		
	117	"	57,6	1,28		
	146	"	55,9	1,23		
	168	"	54,7	1,20		
	203	"	52,15	1,23		
10	71	18,8	17,9	0,69		
	130	"	17,3	0,64		
	185	"	16,7	0,64		
	246	"	16,2	0,61		
	310	"	15,65	0,61		

For $V = 2$ er i sidste Spalte opført Værdierne for $10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{1}{P-\frac{x}{b}}$ hvor $b = 0,995$; Forskellen mellem disse og de i 5te Spalte opførte Værdier falder ganske nær ved Grænsen for Forsøgsfejlene. Forøvrigt ses det, at Tallene i 5te Spalte indenfor hver Forsøgsrække forblive tilnærmelsesvis konstante; samtidigt ses en betydelig Formindskelse med voxende Fortynding.

Druesyre. Syren blev afvandet ved Opvarmning til 100° . Der fandtes 1 Ækv. = 74,04. Ved Forsøgene fandtes:

$$T = 100^\circ$$

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$
5	30	37,85	36,85	1,85
	69	"	34,5	1,84
	106	"	32,9	1,82
	161	"	31,2	1,21
	212	"	29,6	1,16
10	30	30,6	29,7	1,00
	60	"	28,85	0,98
	99	"	28,2	0,83
	126	"	27,45	0,86
	139	"	27,2	0,85

Hastigheden er for $V = 5$ næppe forskellig fra Vinsyrens, men synes at aftage mindre stærkt med stigende Fortynding.

Citronsyre. For ogsaa at prøve Formlen for en trebasisk Syrer er Citronsyren medtaget. Ved Opvarmning af Syren for at afvande den viste det sig, at den allerede ved $120-125^\circ$, yderligere ved henimod 150° farves stærkt brungul under begyndende Dekomposition. Imidlertid kan en fuldstændig Afvanding opnaas ved Opvarmning til $100-105^\circ$, hvorved Syren forøvrigt forbliver uforandret. Vejningstitreringen gav 1 Ækv. = 64,07. Ved Forsøgene fandtes:

$$T = 100^{\circ}$$

V	t	P	$P-x$	$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$
5	30	26,95	26,3	0,81
	90	"	25,5	0,62
	133	"	25,15	0,52
	184	"	24,7	0,47
	253	"	23,5	0,52
10	30	33,2	32,75	0,45
	71	"	32,15	0,45
	146	"	31,0	0,45
	278	"	29,5	0,43
	324	"	29,05	0,41

Hastighedskonstanten kan for $V = 10$ sættes tilnærmelsesvis til 0,5.

Resultater.

Methodernes Brugbarhed. Uagtet de to i det foregaaende omtalte Metoder til Bestemmelse af Reaktionshastigheden ved Ætherdannelsen, den direkte og den indirekte, ere theoretisk lige vel begrundede, vise de experimentelle Undersøgelser, at de ikke ere lige paalidelige i Anvendelsen, idet den direkte Methode er usikker og i flere Tilfælde ubrugbar. Af de tre enbaseriske Syrer, for hvilke den er bragt i Anvendelse, have kun de to givet brugbare Resultater, medens den tredje, Myresyren, viser afvigende Forhold, der vanskeligt kunne forklares tilfredsstillende¹⁾. Af de flerbasiske Syrer vise Oxalsyre og Malonsyre lignende Anomalier, medens for de øvrige Udtrykket $\frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$ dog forbliver til-

¹⁾ En Aarsag, som jeg her kun antyder, kunde tænkes at ligge i Myresyrens Flygtighed, hvorved Ætherdannelsen i det uundgaaelige «skadelige Rum» foregaar mellem Stofferne i Dampform. Ved et enkelt Forsøg foretoges direkte Ætherdannelselse af Eddikesyre ved 66° ($V = 2,5$) ved Kogning i aaben Kolbe. Denne rummede c. 300 Ccm., var fyldt c. $\frac{2}{3}$ og forsynet med tætssluttende Prop med dobbelt Gennemboring, en til et Allihns Svalerør, en anden til et snevert, galgeformig bøjet Rør, gennem hvilket Prøver til Titring kunde udtages. Derved fandtes for Udtrykket $10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$ Værdier, der i 3 Timer varierede fra 3,4 til 4,5, d. v. s. at over Halvdelen af Syren i denne Tid blev ætherificeret, medens Ætherdannelsen ved 66° i tilmeldte Kolber er næsten unærbkelig i samme Tid.

nærmelsesvis konstant, i alt Fald kunne Afvigelserne for disse forklares derved, at de S. 447 nævnte Betingelser ikke ere opfyldte. Men ogsaa for disse Syrers Vedkommende tillader Methoden dog ikke nogen stor Nøjagtighed i Bestemmelsen af den relative Hastighedscoefficiënt.

Derimod har den indirekte Methode vist sig vel anvendelig i alle de Tilfælde, hvor den er bleven benyttet, og vil rimeligvis kunne anvendes for alle svage enbaisiske Syrer, forsaavidt disse ikke dekomponeres partielt ved Ætherdannelsen. Ligeledes er der næppe nogen Grund til at tvivle om, at Methodens lader sig benytte ogsaa overfor andre Alkoholer, saa at den i det hele vil kunne faa en ret udstrakt Anvendelse ved Bestemmelsen af Syrernes relative Reaktionshastighed i alkoholiske Opløsninger.

Forsøgene over den indirekte Ætherdannelsen frembyde desuden et ret interessant Exempel paa Anvendelse af Massevirkningsloven; endelig er derigennem ydet et Bidrag til en theoretisk Forklaring af det Forhold ved Fremstillingen af de sammensatte Ætherarter ved Hjælp af Tilledning af Klorbrinte, der har en saa udstrakt praktisk Anvendelse.

Oversigt over Syrernes Hastighedskonstanter. Nedenfor meddeles en Oversigt over de relative Hastighedskonstanter saaledes som disse ere givne ved Udtrykkene $10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}$ og $10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$, resp. for den direkte og den indirekte Ætherdannelses-methode. For den første maa Tallene betragtes som tilnærmelsesvise, for de i Parenthes satte Syrer som usikre Minimumsværdier.

Direkte Ætherdannelsen.

$$10^3 \cdot \frac{1}{t} \cdot l \frac{P}{P-x}.$$

	$T = 100^\circ$	
	$V = 5$	$V = 10$
(Myresyre)	> 25	> 22)
Eddikesyre		0,23
Glycolsyre	2,6	1,1
(Oxalsyre)	> 26	> 22)
(Malonsyre)	> 3,8	> 4,9)
Ravsyre	0,3	0,24
Æblesyre	1	1
Vinsyre	1,3	0,7
Druesyre	1,3	(1,0?)
Citronsyre	(> 0,8?)	0,5

Indirekte Ætherdannelse.

$$10^3 \cdot \frac{1}{Qt} \cdot l \frac{P}{P-x}$$

	$T = 100^\circ$		$T = 66^\circ$	
	$V = 5$	$V = 10$	$V = 5$	$V = 10$
Eddikesyre	23,3	26,5	9,0	8,9
Propionsyre	18,7	21,6	6,7	7,7
Smørsyre	11,7	11,6	4,5	4,2
Isosmørsyre	7,7	9,6	3,1	3,4
Valerianesyre	3,6	4,2	1,2	1,4
Benzoësyre	0,30	0,28		
Para-Toluylsyre	0,25	0,25		
Ortho-Toluylsyre	0,095	0,075		
Salicylsyre	0,016	0,015		

Til Sammenligning mellem Tallene for den direkte og den indirekte Ætherdannelse haves uheldigvis kun den ene Syre, Eddikesyren, for hvilken Bestemmelserne have givet Forholdet $k:K = c. 115$, et Tal der, som nævnt, ikke kan gøre Fordring paa at besidde nogen særdeles stor Nøjagtighed.

Det viser sig, at Reaktionshastigheden ved Ætherdannelsen er højst forskellig for de forskellige Syrer. Hvis man antager Hastighedskonstanten for Myresyre ($V = 10$) at være 22 — som nævnt en Minimumsværdi — og hvis man endvidere turde antage Forholdet mellem Hastighedskonstanterne ved den indirekte og direkte Ætherdannelse at være tilstrækkelig nøjagtigt bestemt ved Forsøgene med Eddikesyre (hvilket dog som nævnt er meget tvivlsomt), vilde Hastighedskonstanten for Myresyre blive henimod 170000 Gange større end for den svageste af de undersøgte Syrer, Salicylsyren — et Tal, der naturligvis ikke kan gøre Fordring paa Nøjagtighed og som kun anføres for tilnærmelsesvis at give en Forestilling om den overordentlig store Forskel i Hastigheden. Og uden Tvivl findes der Syrer, hvis Hastighed er betydelig større end Myresyrens (som Haloidbrinterne) og andre, for hvilke den er adskilligt mindre end Salicylsyrens (f. Ex. Gallussyre, Pikrinsyre). Hastighedskoefficienten ved Ætherdannelsen er da en for de enkelte Syrer særdeles karakteristisk Konstant.

Indflydelse af Koncentrationen. Hvilke Egenskaber hos Syrerne der betinge disses saa forskellige Hastighed ved Ætherdannelsen, kan der selvfølgelig ikke uden videre-gaaende Undersøgelser i andre Retninger fremsættes begrundede Anskuelser om. Dog kan maaske Betragtningen af Koncentrationens Indflydelse paa Hastigheden give et Fingerpeg

i Retning af den Vej, man i saa Henseende kan følge. Indvirkningen af Koncentrationen viser sig at være meget forskellig. For nogle af de undersøgte Syrer (Glycolsyre, Vinsyre) aftager Hastigheden stærkt med stigende Fortynding, for andre i ringere Grad (Benzoësyre, Ortho-Toluylsyre, Ravsyre, Druesyre og rimeligvis Myresyre og Oxalsyre); for andre er atter Koncentrationen uden mærkelig Indflydelse (Smørsyre, Para-Toluylsyre, Salicylsyre, Æblesyre); endelig gives der Syrer, for hvilke Hastigheden omvendt voxer med Fortyndingen (Eddikesyre, Propionsyre, Isosmørsyre, Valerianesyre og rimeligvis Malonsyre). Dette tilsyneladende ganske regelløse Forhold synes dog at antyde, at Syrerne i methylalkoholisk Opløsning befinde sig i forskellig molekulær Tilstandsform, og at denne paavirkes paa uensartet Maade af Fortyndingen. En nærmere Undersøgelse af denne forskellige Tilstandsform vil da muligvis kunne bidrage til at belyse Aarsagen til den forskellige Hastighed.

Indflydelse af Temperaturen. I Modsætning til Koncentrationens Indflydelse viser Virkningen af en Temperaturforhøjelse sig at være ganske ensartet, idet for alle undersøgte Syrer Hastigheden uden Undtagelse voxer betydeligt med denne, hvad der allerede er bekendt fra tidligere Undersøgelser. Sammenligner man Forholdet mellem Hastighedskonstanterne ved 100° og 66° for de fede Syrer, viser der sig følgende:

	$k^{100^{\circ}} : k^{66^{\circ}}$	
	$V = 5$	$V = 10$
(Myresyre)	2,68	3,57)
Eddikesyre	2,59	2,98
Propionsyre	2,81	2,81
Smørsyre	2,60	2,71
Isosmørsyre	2,50	2,83
Valerianesyre	3,00	3,00

Med Undtagelse af Myresyren, for hvilken Tallene ere usikre, varierer Forholdet mellem 2,5 og 3,0, saa at for disse Syrer Hastighedskonstanten voxer i ikke meget forskellig Grad, naar Temperaturen forøges fra 66° til 100° . Det er da rimeligt at antage, at Aarsagen til Forandringen væsentligst maa søges i Forandring af Methylalkoholens molekulære Beskaffenhed med Temperaturen. En Undersøgelse af den Formindskelse i Methylalkoholens Dampspænding ved forskellige Temperaturer, der bevirkes af saadanne Stoffer, som i andre Opløsningsmidler give normal Dampspændingsformindskelse (eller normal Frysepunktsdepression) vil kunne vise, hvorvidt Molekularvægten af flydende Methylalkohol, afviger fra den til Formlen svarende og om den forandres med Temperaturen. Undersøgelser af denne Art, som jeg har paabegyndt og haaber senere at faa Lejlighed til at fuldføre, synes at bekræfte denne Formodning.

Indflydelse af Syrens Konstitution. Hvilken betydelig Indflydelse Syrens Konstitution udøver paa Ætherdannelsen, ses bl. a. af de 2 Par isomere Syrer. For Isosmørsyre er Konstanten for $V = 10$ c. $\frac{3}{4}$ af Smørsyrens, for Ortho-Toluylsyre c. $\frac{1}{3}$ af Para-Toluylsyrens. Derimod er den for Vinsyre og Druesyre for $V = 5$ vistnok meget nær den samme (ligesom i vandig Opløsning), men synes for Vinsyre at paavirkes mere af Koncentrationen end for Druesyre. Endvidere ses det i alle Tilfælde, at i homologe Rækker Hastigheden aftager med voxende Molekularvægt; men med Undtagelse af denne (ogsaa for den vandige Opløsning gyldige) Regel synes ingen Regelmæssighed i Konstitutionens Virkning at være gældende. Saaledes bevirker Substitutionen af OH for H i de to Tilfælde: Eddikesyre-Glycolsyre og Ravsyre-Æblesyre en Forøgelse af Hastigheden, for Æblesyre-Vinsyre ingen eller kun ringe Forandring, for Benzoësyre-Salicylsyre en betydelig Formindskelse.

Sammenligning med Reaktionsevnen i vandig Opløsning. Til bedre Oversigt over Forholdene er for begge Opløsningsmidler Hastighedskonstanten for Myresyre vilkaarlig sat til 10^4 , hvilket for Myresyre i Methylalkohol, hvis den for $V = 10$ sættes til 22, omtrentlig svarer til en Multiplikation med 4×115 . For den indirekte Ætherdannelse ere Tallene da multiplicerede med 4. I nedenstaaende Tabel ere Syrerne ordnede efter aftagende Hastighed ved Ætherdannelsen (for $V = 10$) og foruden denne i 3die Spalte anført Reaktionshastigheden for den vandige Opløsning, saaledes som denne er fundet dels ved Methylacetat-, dels ved Sukkerinversionsmetoden:

	I Methyl- alkohol.	I Vand.
Myresyre	10000	10000
Oxalsyre	(10000?)	121372
Malonsyre	(2200?)	20131
Glycolsyre	500	8562
Æblesyre	460	8300
Druesyre	460	17523
Vinsyre	320	17523
Citronsyre	230	11242
Ravsyre	110	3562
Eddikesyre	106,0	2614
Propionsyre	86,4	2321
Smørsyre	46,4	2282
Isosmørsyre	38,4	2189
Valerianesyre	16,8	
Benzoësyre	1,12	
Para-Toluylsyre	1,00	
Ortho-Toluylsyre	0,30	
Salicylsyre	0,06	

Det ses, at fra Druesyren til Valerianesyren er Rækkefølgen den samme for de to Opløsningsmidler, medens den for de foregaaende Syrer er forskellig. Glycolsyre og Æblesyre have dog i Methylalkohol ligesom i Vand tilnærmelsesvis samme Hastighed. Denne varierer for øvrigt gennemgaaende betydeligt mere for den alkoholiske end for den vandige Opløsning.

I det foreliggende Arbejde er gjort Begyndelsen til en Undersøgelse af Syrernes Forhold i alkoholisk Opløsning, idet der er bestemt den relative Reaktionsevne ved Ætherdannelsen for en Række af Syrer. Hvorvidt denne er den samme ved andre Processer i alkoholisk Opløsning, ved hvilke Syrerne kunne optræde (f. Ex. overfor Metalalkoholater), og om den staar i lignende Forhold til andre fysiske Egenskaber, som Reaktionsevnen i vandig Opløsning, er Spørgsmaal, som det er forbeholdt senere Undersøgelser at søge besvarede.

Til Udarbejdelse af nærværende Afhandling har jeg modtaget Understøttelse af Carlsbergfondet, for hvilken jeg herved benytter Lejligheden til at bringe Fondets Direktion min bedste Tak.
