

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **I**, 1.

EXPERIMENTALUNDERSØGELSER
OVER
GNIDNINGSELEKTRICITETENS
OPRINDELSE. VI

AF

C. CHRISTIANSEN



KØBENHAVN

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

BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI

1917.

§ 1. Indledning. Det har i flere Henseender stor Interesse at undersøge om isomere Forbindelser har samme Ballitet eller ikke. J. J. THOMSON¹ er den første, der har søgt at besvare det Spørgsmaal ved at undersøge de tre Dioxybenzoler Pyrocatechin, Resorcin og Hydrochinon. Han fandt, at de to førstnævnte havde samme Ballitet som Vand, medens Hydrochinon havde en meget kraftigere Virkning. Jeg har dernæst optaget dette Spørgsmaal (IV, S. 303, Oversigterne for 1912), undersøgt de samme isomere Forbindelser og fundet, at de alle tre havde forskellig Ballitet. Sammensteds har jeg meddelt Maalinger af Balliteten for Blandinger af Kaliumchlorid paa den ene Side med Propylalkohol og Isopropylalkohol, paa den anden Side med Butylalkohol og Isobutylalkohol. De to sidstnævnte forholdt sig ganske ens, medens der var nogen Forskel paa de to førstnævnte.

Der trænges saaledes i høj Grad til nye Forsøg for at bringe Klarhed i denne Sag; Vanskeligheden herved laa navnlig i at tilvejebringe selve de isomere kemiske Forbindelser. I den Anledning henvendte jeg mig til Professor A. CHRISTENSEN, som altid har vist disse Undersøgelser megen Interesse, og bad ham hjælpe mig dermed. Han gik med stor Beredvillighed ind derpaa, hvorfor jeg herved bringer ham min bedste Tak. I det følgende vil jeg meddele Udbyttet af de Forsøg, jeg har foretaget med det Materiale, jeg paa denne Maade er kommen i Besiddelse af. Som man vil

¹ Phil. mag. (5). T. 37. S. 341. 1894.

faa at se, er det saare langt fra, at Opgaven er løst; det er i Grunden kun ret enkeltstaaende Resultater, der er fundne, men jeg har dog ment, at det var værd at offentliggøre dem; de vil dog altid kunne være til Vejledning ved videregaaende Undersøgelser.

§ 2. Vinsyre. Jeg skal først meddele Forsøgene over Vinsyrens Forhold. Denne Syre forekommer i fire Modifikation, som beskrives saaledes i S. M. JØRGENSEN's organiske Kemi, 2. Udg. 1906, S. 122.

1. Almindelig Vinsyre, der drejer Polarisationsplanet til højre (*d*-Vinsyre).
2. Antivinsyre, der drejer det lige saa stærkt til venstre (*l*-Vinsyre).
3. Druesyre, der er en Forbindelse af lige Mol Højre- og Venstrevinsyre og derfor ikke drejer Polarisationsplanet.
4. Optisk uvirksom Vinsyre (Mesovinsyre), der heller ikke drejer Polarisationsplanet, men ikke saaledes som Druesyren kan spaltes til Højre- og Venstrevinsyre.

Forsøgene gav følgende Resultater:

	Alene	Bl. med $\frac{2}{1}$ m Al- kohol	Bl. med $\frac{2}{1}$ -n. NaCl
<i>d</i> -Vinsyre $\frac{1}{10}$ m.	0,5	42,2	— 1,8
<i>l</i> -Vinsyre -	0,5	43,0	— 1,8
Druevinsyre -	0,5	44,2	— 1,8
Mesovinsyre -	0,5	47,2	— 1,8
Natriumlorid -	—	50	—
Vand	4	—	— 1,6

Heraf ses:

1. At disse Syrer i vandig Opløsning har en meget ringe ballisk Virkning, staar altsaa de uorganiske Syrer nærmest.

2. Det samme fremgaar ogsaa af, at de ved at blandes med NaCl giver et Udslag, der ikke er kjendelig forskelligt fra det, som Vandet giver ved at blandes med NaCl.

3. Dette stemmer ogsaa med, at det Udslag, de giver ved at blandes med Alkohol, er meget stort, ikke meget forskelligt fra det, som NaCl giver.

4. Balliteten for Blandinger af Vinsyrerne med Alkohol vokser langsomt, naar man gaar ned i Tabellen. Det er derfor muligt, at der kan være nogen Forskel paa Syrernes Ballitet. Dog synes det mig betænkeligt at fastslaa dette paa Grundlag af de foreliggende Forsøg, der tagne tilsammen nærmest peger i Retning af, at Vinsyrerne er aballiske.

Efter at disse Forsøg var gjorte, henstod Opløsningen i 9 Maaneder. Der var da dannet lidt Skimmel i *d*-Vinsyre, megen Skimmel i de tre andre. Opløsningerne selv gav nu alle Udslaget 0; blandede med 2 m. NaCl var Udslaget — 1. *d*-Vinsyre blandet med 2 m. Alkohol gav Udslaget 46, de 3 andre 50. Skimmeldannelsen havde altsaa ikke haft nogen videre Indflydelse paa deres Ballitet; de var stadig aballiske.

§ 3. Chlorpropionsyre. Professor A. CHRISTENSEN har endvidere overladt mig vandige Opløsninger af α -Monochlorpropionsyre, β -Monochlorpropionsyre og Propionsyre. Alle 3 Opløsninger var 1 m.

Dato	Blandet med $\frac{2}{1}$ -n. NaCl	m_b			
		$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{64}$
5. Maj 1915	Propionsyre	113	101	52	11,5
26. - -	—	106,5	94	52	15
5. - -	α -Monochlorpropionsyre	68,5	37	14	2,5
26. - -	—	12,5	11	6	0,5
5. - -	β -Monochlorpropionsyre	—13	—27	—13,5	—5,5
26. - -	—	—21,5	—27,5	—14	—6
2. Okt. —	—	—20,5	—22	—9	—3

Heraf ses:

1. At Propionsyre har en meget større Ballitet end de to Chlorsubstitutioner, hviklet ogsaa var at vente.

2. At α -Forbindelsen er positiv, medens β -Forbindelsen er negativ.

3. At β -Forbindelsen holder sig nogenlunde uforandret i Tidens Løb, medens α -Forbindelsens Ballitet aftager stærkt.

For nærmere at undersøge dette Forhold tilberedtes ny Opløsning af α -Forbindelsen. Den var ogsaa 1 m.

Dato	Blanding med $\frac{2}{1}$ -n. NaCl	m_b					
		$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$
2. Sept. 1915	α -Monochlorpropionsyre	30	19,5	14	9	5,5	5,5
28. - -	—	-20	-14	-25	1	3	0

Det har altsaa ikke været en Tilfældighed, at Balliteten aftager med Tiden. Professor A. CHRISTENSEN har meddelt mig følgende Oplysninger angaaende den benyttede α -Chlorpropionsyre: Præparatet var leveret fra Schuchardts Fabrik, Görlitz.

Opløsningen indeholdt ikke Klorion. Dens Koncentration blev bestemt ved alkalimetrisk Titrering. Klorindholdet blev bestemt efter Forsæbning, det stemte med den alkalimetriske Titrerings Resultat, og Præparatet syntes saaledes at være rent. — Man kunde tænke sig Nedgangen i Balliteten ved Henstand begrundet i, at Syren omdannedes til β -Klorpropionsyre. At dette imidlertid ikke kan være sket viste sig ved, at Ledningsevnen ikke aftog ved Henstand, hvilket maatte finde Sted ved Omdannelse til den langt svagere (mindre ioniserede) β -Syre. Nogen Dannelse af Klorion fandt ikke Sted ved Henstand. —

Det kunde maaske tænkes, at en flygtig Urenhed var tilstede; thi den aromatiske Lugt, Opløsningen havde, tabte sig ved Opvarmning. Vi underkastede derfor en $\frac{1}{2}$ m Opløsning en brudt Destillation paa Vandbad. Destillatet, der havde en aromatisk Lugt, kalder jeg *D* (Duften). Det fyldtes op til samme Rumfang, som den oprindelige Opløsning havde, og den tilbageblevne Vædske, *R*, fyldtes ligeledes op til dette Rumfang; den havde en sur Lugt. Jeg undersøgte nu paa sædvanlig Maade Balliteten af *D* og *R* og fandt derved følgende Resultat:

Blanding med $\frac{2}{1}$ -n. NaCl	m_b				
	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$
α -Chlorpropionsyre <i>D</i>	3	1,5	0	2	»
— <i>R</i>	— 13,2	— 5,5	1	3	1,5
— <i>B</i>	— 13	— 4	1,5	3	»

Af Forsøgsrække *D* fremgaar, at Opvarmning i Vandbad har samme Virkning paa α -Syren som længere Tids Henstand. Man kunde da tænke sig, at den balloelektriske Kraft fandtes i »Duften« *D*; dette kan dog næppe være Tilfældet, thi i saa Fald maatte *D* have haft en større Virkning paa Ballometret end den fundne. Dette stemmer ogsaa med den under *B* anførte Forsøgsrække, som angiver Udslagene for Blanding af 4 ccm 2 m NaCl med 2 ccm 1 m gammel α -Chlorpropionsyre og 2 ccm af »Duften« *D*. Her er der ingen Virkning at mærke af »Duften«.

§ 4. Oxysmørsyre. Professor A. CHRISTENSEN overlod mig Opløsninger af α - og β -Oxysmørsyre med den Bemærkning, at α -Syren sikkert var ren, medens der kunde være nogen Tvivl om β -Syrens Godhed.

Blanding af $\frac{1}{2}$ -n. Oxysmørsyre med Elektrolyt-
opløsninger.

Elektrolyt	α	β
2-n. Natriumchlorid	47	125
1-n. Svovlsyre	38	120
$\frac{1}{2}$ -n. Natron	8	130
Vand	25	102

β -Syrens. ballolytiske Virksomhed er altsaa flere Gange større end α -Syren. Mærkeligt er det, at der ikke er noget Tegns til, at β -Syren kan neutraliseres af Natron.

Med samme Præparat af α -Syren, men et nyt af β -Syren anstilledes følgende Forsøg.

Blanding af Oxysmørsyre med 2-n. Natriumchlorid.

	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$	$\frac{1}{128}$	$\frac{1}{256}$	$\frac{1}{512}$	0
α	48	34	20	9,5	3	—	—	—	—	— 1
β	—	125	> 125	108	75	40	20	8	3	— 1

Der er herefter ingen Grund til at tvivle om Renheden af det først anvendte β -Syre-Præparat.

Da $\frac{1}{8}$ -n. α -Syre og $\frac{1}{128}$ β -Syre giver samme Virkning, vil den i V, S. 548 definerede Ballitetsgrad være næsten 16 Gange saa stor for β - som for α -Syren.

§ 5. Chlor- og Bromsubstitutioner. Nogle af de Præparater, som Professor A. CHRISTENSEN har overladt mig kan benyttes til Besvarelse af Spørgsmaalet, om Chlor- og Bromsubstitutioner har samme Indflydelse paa Balliteten.

	m_b						
	$\frac{1}{1}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{8}$	$\frac{1}{16}$	$\frac{1}{32}$	$\frac{1}{64}$
Chloralhydrat Juni 1915	— 93,5		— 93		— 64		— 23,5
Bromalhydrat - - - - -	— 83		— 97		— 61		— 16,5
Chloralhydrat Marts 1916....	— 77	— 84	— 74	— 58	— 35	— 18	— 9,5
Bromalhydrat - - - - -	— 72	— 85	— 83	— 61	— 31	— 12,5	— 5
Monochloreddikesyre Maj 1915	— 31,5		— 14,5		— 5,5		— 1,5
Monobromeddikesyre - - -	— 40,5		— 22,5		— 7		— 3
Monochloreddikes. Marts 1916	— 22,5	— 17	— 11,5	— 6			
Monobromeddikes. - - -	— 26	— 20	— 12,5	— 7			

Herefter er der ikke stor Forskel paa Virkningen af de to Substitutioner. Det samme Resultat er tidligere fundet, se IV, S. 550. Med Hensyn til Chloralhydrat henvises til Forsøgene med Opløsninger af et Præparat fra KAHLBAUM (V, S. 554, Oversigterne 1915).

Af α -Syre har jeg endvidere fra Prof. A. CHRISTENSEN modtaget α -Monobromsmørsyre og α -Monobromvalerianesyre; de har givet følgende Balliteter.

Blanding med $\frac{2}{1}-n$. NaCl	m_b							
	$\frac{1}{6}$	$\frac{1}{10}$	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{80}$	$\frac{1}{160}$	$\frac{1}{320}$	$\frac{1}{640}$
Smørsyre	150,5		81		19			
$\frac{7}{5}$ 15, α -Monobromsmørsyre ..	58,5		30		5,5			
$\frac{10}{11}$ 15, — ..	54,5		31		5,5			
$\frac{14}{3}$ 16, — ..		48	30	13	4			
Valerianesyre		158,5		65		13,5		1
$\frac{8}{5}$ 15 α -Monobromvalerianesyre		127		53		10,5		0
$\frac{14}{3}$ 16 —		154	80	56	24		7,5	

Medens α -Chlorpropionsyrens Ballitet aftager stærkt ved Henstand, er der næppe nogen Forandring for de to her behandlede α -Syrer at paavise. Man tør sikkert sige, at nylavede α -Haloidsustituter af Propion-, Smør- og Valerianesyre giver en betydelig positiv Ballitet, der dog er mindre end de oprindelige Syrers Ballitet.

Af V, S. 553 ses af Forsøg anstillede med Præparater, som jeg skylder Professor E. BILLMANN, at Blandinger af $\frac{1}{10}$ m α -Monobromsmørsyre og $\frac{2}{1}-n$. NaCl gav Udslaget 48,5, identisk med det ovenfor fundne, medens $\frac{1}{10}$ α -Isobromsmørsyren gav 59.

Af V, S. 552 ses, at tilsvarende Blandinger med α -Monobromravsyre og Isopropylbrommalonsyre gav henholdsvis —10,3 og —3,5.

Dette Arbejde er udført i Institutet for almindelig Patologi, hvis Direktør Hr. Professor C. J. SALOMONSEN jeg her ved bringer min Tak.

Af samme Forfatter er tidligere offentliggjort følgende:

Experimentalundersøgelser over Gnidningselektricitetens Oprindelse:

I.	D. Kgl. D. Vid. Selsk. Oversigt,	1894,	189—219.
II.	—	—	— 1909, 581—601.
III.	—	—	— 1911, 209—244.
IV.	—	—	— 1912, 269—316.
V.	—	—	— 1915, 639—577.
