

Det Kgl. Danske Videnskabernes Selskab.

Mathematisk-fysiske Meddelelser. **III**, 7.

**BENZOE- OG TOLUYLSYRERNES
ABSOLUTE AFFINITET
OVERFOR EEN OG SAMME BASE**

AF

H. N. K. RØRDAM



KØBENHAVN

**HOVEDKOMMISSIONÆR: ANDR. FRED. HØST & SØN, KGL. HOF-BOGHANDEL
BIANCO LUNOS BOGTRYKKERI**

1920

Bestemmelsen af den absolute Affinitet ved Reaktionen mellem organiske Forbindelser støder i de fleste Tilfælde paa store experimentelle Vanskeligheder, og har saavidt mig bekendt kun fundet Sted i et enkelt Tilfælde, nemlig BRØNSTEDS¹ Bestemmelse af den krystallinske Omdannelse: *d*-Kaliumhydrotartrat → Kaliumhydroracemat. Imidlertid vil saadanne Bestemmelser, hvor de direkte eller indirekte lader sig udføre, være egnede til at give et Indblik i de organiske Forbindelsers energetiske Bygning, hvor man ellers har maattet lade sig nøje med at søge dette opnaaet ved at undersøge Reaktionshastigheder.

Saaledes ikke mindst ved Substitutioner i Benzolmolekulet, en af de vigtigste Kilder til Løsningen af Problemet om Benzolkærnens Bygning. De mange mer eller mindre sikre Substitutionsregler er alle baserede paa den »Lethed« (Hastighed) hvormed Substituenten indføres eller udtages i de forskellige Stillinger i Molekulet, og kan derfor kun give usikre Oplysninger om den Kraft, hvormed de enkelte Atomere er bundne til hinanden, idet Spørgsmaalet om ukendte katalytiske Virkninger, der sikkert spiller en fremragende Rolle netop ved Benzolkærnens Reaktionen, ganske kan forrykke Billedet.

Ved Bestemmelsen af den absolute Affinitet eller Æn-

¹ Affinitetsstudier X. D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter. 7. Række, Afd. XII, 6 (1915).

dringen i fri Energi har man derimod et paalideligt Maal for den Kraft, hvormed de enkelte Atomer fastholdtes under de forskellige Forhold og i de forskellige Stillinger, og altsaa et Middel til at faa et klarere Indblik i Molekylets Bygning.

Imidlertid er Udsigterne til direkte experimentelle Bestemmelser paa dette Omraade som før nævnt ret ringe, medens man derimod, naar der foreligger tilstrækkeligt Materiale af thermiske Maalinger, der i de fleste Tilfælde ikke vil støde paa større Vanskeligheder, vil finde maaske det allerfrugtbareste Felt for Anvendelsen af det Nernst'ske Theorem, Thermodynamikens 3. Hovedsætning, netop ved Beregningen af Ændringen af fri Energi ved organiske Processer.

I det følgende har jeg, som en Indledning til Studier over Benzolkærnens energetiske Forhold, behandlet et specielt Tilfælde, hvor det er muligt direkte at maale Indflydelsen paa Ændringen i fri Energi af Indførelsen af een og samme Gruppe, Methyl, i ortho-, meta- og para-Stillig.

Resultatet viste, at Affiniteten overfor een og samme Base (Sølvilte) var størst for Benzoesyre, lidt lavere for *m*- og *p*-Toluylsyre og betydelig mindre for *o*-Toluylsyre, et Resultat, der staar i Modstrid med OSTWALDS¹ Bestemmelse af disse Syrers Styrke, idet han ved Ledningsevnebestemmelser fandt, at *o*-Toluylsyre var dobbelt saa stærk en Syre som Benzoesyre: »Durch den Eintritt des Methyls an die Orthostelle ist merkwürdigerweise die Konstante der Benzoessäure auf ihren doppelten Wert gestiegen«.

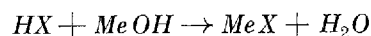
For *m*- og *p*-Syrens Vedkommende er mine Resultater derimod i Overensstemmelse med Ostwalds.

At en Metylgruppe vilde formindske Fenylnradikalets

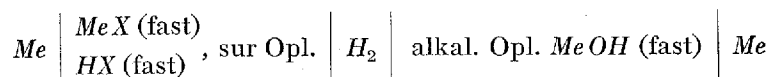
¹ Z. ph. Ch. 3, 241 (1889).

elektronegative Karakter og i saa Henseende virke stærkest i ortho-Stilling er i Virkeligheden jo ogsaa langt mere stemmende med alle vore andre Erfaringer end den af Ostwalds Bestemmelser fremgaaede Virkning vilde være.

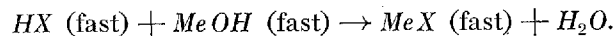
Ændringen i fri Energi ved den fuldstændig forløbende Proces mellem de rene Stoffer efter Skemaet



kan maales direkte ved Elementkombinationen:



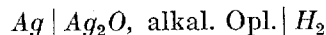
hvor *Me* betyder et Metal og *HX* en Syre, idet den elektromotorisk virksomme Proces i den samlede Kombination er:



Til den elektrometrisk maalte Affinitet maa dog føjes en Korrektion, nemlig det Arbejde, der kræves for at bringe 1 Mol Vand fra det Damptryk, der findes over Opløsningen i »Base-Elementet« til Damptrykket af rent Vand af samme Temperatur, hvilket kan ske ved Extrapolation af den maalte elektromotoriske Kraft.

De to Elementer, Syre-Elementet og Base-Elementet maalttes hver for sig.

I. Undersøgelse af Elementet:



Til Base valgte jeg Sølvite, fordi de organiske Syrers Sølvsalte i Reglen er tungtopløselige, normale og vandfri. Noget lignende gælder Merkurosaltene, men Merkurooxydet selv er ustabil og daarligt defineret. Med Sølvite havde

jeg derimod Haab om et godt Resultat, idet der i Ostwald-Luthers »Hand- und Hilfsbuch« hedder, efter at Elektroden Hg, HgO er anført som anvendelig til Maalinger i alkaliske Opløsninger, »auch die analoge Silberkombination ist gut definiert (Pockorny)«.

Elementets elektromotoriske Kraft kan forudberegnes af Sølviltets Dissociationsspænding, som er maalt af LEWIS¹ og af Knaldgaselementets elektromotoriske Kraft, som er ret nøjagtig kendt gennem BRØNSTEDS² og NERNST u. WAR-TENBERGS³ Arbejder.

Direkte Maalinger af Elementet eller af Elektroden Ag, Ag_2O findes kun i sparsomt Tal og stemmer ikke godt indbyrdes. Paa det ovennævnte Sted i Ostwald-Luthers Haandbog angives Spændingen af Elektroden Ag, Ag_2O imod $1 n$ Natron til 0,655 Volt, altsaa naar Brintelektroden bruges som 0-Punkt: 0,380 (25° C.).

Beregningen paa Grundlag af Sølviltets Dissociationsspænding og Knaldgaselementet fører imidlertid til et andet Resultat. LEWIS har af sine Maalinger ved højere Temperaturer extrapoleret Dissociationsspændingen ved 25° C. til

$$p_{25} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ Atm.}$$

som han mener kan være beheftet med en Fejl paa højst et Par Procent.

Det er umiddelbart indlysende, at den elektromotoriske Kraft af Elementet



er = *EMK* af Knaldgaselementet ÷ *EMK* af Elementet:



¹ Z. ph. Ch. 55, 449 (1906). ² Z. ph. Ch. 65, 84 og 744 (1909). ³ Z. ph. Ch. 56, 544 (1906).

og *EMK* af dette er atter

$$= \frac{0,0591}{4} \cdot \log \frac{1}{5 \cdot 10^{\div 4}} = 0,049 \text{ Volt.}$$

LEWIS selv beregner (loc. cit.) heraf og af BÖTTGERS¹ ved Ledningsevneaaalinger fundne Tal for Ionkoncentrationen i en mættet Opløsning af Sølvilte, *EMK* for Knaldgaselementet og kommer herved til Værdien:

$$1,217 \text{ Volt.}$$

Denne Værdi er betydelig lavere end de af BRØNSTED og NERNST u. WARTENBERG (loc. cit.) fundne:

$$1,227 \text{ Volt (Br.)}$$

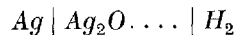
$$1,225 \text{ — (N. u. W.)}$$

og Lewis' lave Værdi har man hidtil antaget hidrørte fra Beregningsmaadens Usikkerhed. Det vil imidlertid af det følgende fremgaa, at Grunden ikke ligger i Beregningsmaaden men deri, at Sølvilte ved de Temperaturer, hvor Lewis' Dissociationsspændinger er maalt, ikke er identisk med det almindelige fældede, men er en ved højere Temperaturer stabil Form, som er forskellig fra det fældede, der er den stabile Form ved Stuetemperatur.

Antager man Middeltallet

$$1,226 \text{ Volt}$$

som den rigtige *EMK* for Knaldgaselementet, bliver *EMK* af Elementet



altsaa:

$$1,177 \text{ Volt.}$$

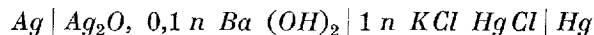
LUTHER u. POCKORNY² har forsøgt at maale dette Element direkte, idet de udfældede Sølviltet elektrolytisk paa

¹ Z. ph. Ch. 46, 521 (1903). ² Z. anorg. Ch. 57, 290 (1908).

en Sølvelektrode og efter at have afbrudt Strømmen maalte Polarisationsspændingen i 1 *n* og 0,1 *n* Natron mod en Brintelektrode. De fandt, at Spændingen forandrede sig saa meget med Tiden, at nøjagtige Maalinger ikke lod sig udføre, dog stemmede Begyndelsesværdierne i 1 *n* og 0,1 *n* Natron overens med faa Millivolts Afvigelse og gav Middelværdien

$$1,172 \text{ Volt ved } 25^\circ.$$

ABEGG u. COX¹ har maalt Elementet



og finder at dets *EMK* er 0,111 Volt. De anslaa Diffusionspotentiallet til 0,01 Volt; ved Hjælp af Hendersons Formel beregnes det til 0,008 Volt, og Elementet uden Diffusionspotential har altsaa *EMK* = 0,103 Volt.

Sølvelektrodens Spænding mod Opløsningen er altsaa:

$$0,103 + 0,285 = 0,388 \text{ Volt.}$$

Spændingen af en Brintelektrode mod 0,1 *n* Baryt er ifølge mine Forsøg = ÷ 0,752 Volt og *EMK* af Elementet *Ag, Ag₂O*—0,1 *n* Baryt, *H₂* skulde herefter altsaa være 1,140 Volt, en Værdi der ikke stemmer med Luther og Pockornys eller med Knaldgaselementet, men derimod med mine i det følgende anførte Maalinger.

Fælder man Sølvilte i Kulden ved Tilsætning af fortyndet Natron til en Opløsning af Sølvnitrat, faar man et groft, sortbrunt Bundfald, som hurtigt sætter sig tilbunds, medens hele den ovenstaaende Vædske er graagul uklar af et fint opslemmet Bundfald, der holder sig svævende i flere Timer.

¹ Z. phys. Ch. 46, 1 (1903).

Da Fremstillingen af Sølviltet og dets Forhistorie i det hele taget ikke er omtalt ved de foran omtalte Maalinger (undt. for det elektrolytisk udfældedes Vedkommende) antog jeg, at de indbyrdes afvigende Angivelser af Sølv, Sølvilte-Elektrodens Potential mulig hidrørte fra, at der ved Fremstillingen ikke var taget Hensyn til de to ovennævnte meget forskellige Kornstørrelser, saaledes at den graagule Del af Bundfaldet maaske i eet Tilfælde var fjærnet, idet Bundfaldet var rensset ved Dekantering, i et andet Tilfælde var frafiltreret sammen med den grovere Del, maaske ogsaa for en Del kunde skyldes forskellig Belysning, hvorfor jeg søgte at fremstille et saa ensartet Produkt som muligt ved en langvarig og omhyggelig Slemning, samt ved at holde virksomt Lys ude, saavel under Fældningen som overhovedet under alt videre Arbejde med Sølviltet.

Da endvidere Tørringen af Sølviltet kan have Indflydelse paa dets Egenskaber, tørredes det slemmede Bundfald slet ikke, men opbevaredes under Vand.

Imidlertid fandt ogsaa andre Behandlingsmaader Anvendelse, som det vil ses af det følgende.

A. Sølvilte fældet i Kulden (Stuetemperatur), rensset ved langvarig Slemning, opbevaret under Vand.

Virksomt Lys og CO_2 fuldstændig udelukket.

Fremgangsmaaden ved Fremstillingen var følgende: 20 gr Natronhydrat (af Natrium) opløstes i 200 cm^3 CO_2 -frit Vand i et stort brunt Glas, der var forsynet med en Prop, hvori et Natronkalkrør og et Glasrør, som naaede omtrent til Bunden, og som kunde skydes op og ned. Gennem dette Rør sugedes en Opløsning af 68 gr $AgNO_3$ i 200 cm^3 Vand ind, idet Glasset samtidig bevægedes stærkt for at faa en god Sammenblanding. Det sidst omtalte Glasrør var ved et

T-rør forbundet med en stor Flaske med CO_2 -frit Vand og med et nedadgaaende Rør, hvorved det kunde virke som en togrenet Hævert, hvorigennem Væsken over Sølville kunde trækkes af; gennem T-rørets anden Gren kunde derefter atter rent Vand fyldes paa. Saasnart Hovedportionen af det grove, mørke Bundfald havde sat sig tilbunds, blev den ovenstaaende uklare graagule Vædske trukket af, og saaledes fortsattes med Slemningen saalænge, indtil Vaskevandet var frit for Nitratreaktion og derefter yderligere 8 Gange, hvorved opnaaedes, at Bundfaldet efter Omrystning med nyt Vaskevand satte sig meget hurtig tilbunds, alle Partikler med tilsyneladende samme Hastighed uden at efterlade opslemmede Partikler i den ovenstaaende fuldstændig klare Vædske. Det saaledes rensede Sølville forblev nu under Vand i det samme brune Glas, indtil det skulde bruges. Overføringen til Elektrodekarrene skete i Mørkkammer.

Elementglassene var U-rør, der var farvede med Aurantia-kollodium og indpakkede i flere Lag Staniol. Grenene var 3 cm vide og 12 cm høje, den buede Del, der forbandt dem, var kun 0,7 cm vid. Den ene Gren var lukket med en Gummiprop, der bar 4 Brintelektroder (platinerede Platinplader) samt Til- og Afledningsrør for Brinten. Den anden Gren var ligeledes lukket med en Prop, hvori var indsat et Reagensglas, der naaede omtrent helt ned til den indsnævrede Del af U-røret. Reagensglasset var lukket med en Prop, hvori var anbragt 4 Glasrør, med indsmeltede Platintraade, som var galvanisk forsølvede, og som hvilede mod Reagensglassets Bund. I Reagensglassets Side var der ca. 1,5 cm over Bunden blæst to Huller af en Diameter paa ca. 1,2 cm. Fyldningen af Elementet foregik paa følgende Maade: først anbragtes Sølvelektroderne i Reagensglasset,

derpaa fyldtes Sølviltet, der havde staaet 24 Timer med den Opløsning, der skulde bruges, igennem Reagensglassets Sidehuller paa i saa højt et Lag, at de forsøvede Platintraade var fuldstændig dækkede. Derpaa anbragtes Reagensglasset i U-røret, hvis Midtergren var fyldt med rent, tørt Sand, og endelig anbragtes Proppen med Brintelektroderne. Derefter ledes en langsom Brintstrøm gennem Elementet (den Prop, som bar Reagensglasset, havde et Glasrør til Brug ved Brintgennemledningen og Indsugningen af Opløsningen; dette Rør lukkedes strax, naar Elementet var fyldt). Sluttelig sugedes Elementopløsningen (Barytvand) ind til en passende Højde.

Søvelektroderne prøvedes forinden ved at maale Spændingen mod Sølvnitratopløsning. Som Eksempel anføres følgende Maalinger af Elementet:

$Ag AgNO_3\text{-Øpl.} 2,5 n \text{ Nitratopl.}^1 0,1 n KCl, HgCl Hg$		
Ag-Elektrode Nr. 1	gav: 0,4008 V.	Middeltal: 0,4009 V.
—	- 2 — : 0,4012 -	største Afvigelse fra
—	- 3 — : 0,4011 -	Middeltallet 0,0005 V.
—	- 4 — : 0,4004 -	

Elektroder, der gav større Afvigelser, kasseredes.

Brintelektroderne kontrolleredes ligeledes hyppig, de stemmede i Reglen overens paa 0,0002 Volt. Brinten udvikledes i et Kipps Apparat af Zink og fortyndet Svovlsyre, vaskedes med fortyndet Svovlsyre, derpaa med fortyndet Natron, med alkalisk Pyrogallol og sluttelig med den samme Opløsning, som fandtes i Elementet. Vaskeflasken med denne sidste Opløsning og Elementet selv var

$\left. \begin{array}{l} 195,49 \text{ gr } KNO_3 \\ 48,36 \text{ gr } NaNO_3 \end{array} \right\} \text{ i } 1 \text{ L.}, \text{ hvilket giver en Opløsning, hvori An-} \\ \text{ionens og Kationens Vandringshastigheder er lige store, hvorved en bedre} \\ \text{Elimination af Diffusionspotentiallet opnaas end ved at benytte en stærk} \\ \text{Opløsning af } KNO_3 \text{ alene.}$

anbragt i Vandthermostat, hvis Temperatur ikke varierede over $0,1^\circ$.

Barometerstanden noteredes, men er ikke anført, da dens Variationer i intet Tilfælde gav Anledning til større Korrektioner end $0,0003$ Volt, hvad der ingen Rolle spiller ved Siden af de Forskelligheder, som de enkelte Elektroder opviste; de opførte Tal er Middeltal hver af 4 Maalinger overfor forskellige Brintelektroder, hvis indbyrdes Overensstemmelse ovenfor er anført.

Middeltallene af samtlige Maalinger er kun angivet med Millivolt, da dette synes Maksimum af, hvad de maalte Spændinger yder af Nøjagtighed, til Trods for al anvendt Omhu ved Sølvtets Fremstilling, Opbevaring og Anvendelse.

Tabel 1.

 $t = 25,0^\circ$.

Barytens Konc.	0,211 <i>n</i>	0,198 <i>n</i>	0,0446 <i>n</i>
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1502 V.	1,1473 V.	1,1433 V.
— - 2	1,1468	1,1467	1,1434
— - 3	1,1430	1,1463	1,1430
— - 4	1,1552	1,1467	1,1430
Middeltal...	1,149	1,147	1,143 Volt.

Tabel 2.

 $t = 0,0^\circ$.

Barytens Konc.	0,198 <i>n</i>	0,0446 <i>n</i>
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1534 V.	1,1507 V.
— - 2	1,1535	1,1515
— - 3	1,1535	1,1515
— - 4	1,1533	1,1515
Middeltal...	1,153	1,151 Volt.

Tabel 3.

 $t = 16,7^\circ$.

Barytens Konc.	0,198 <i>n</i>	0,0446 <i>n</i>
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1489 V.	1,1484 V.
— - 2	1,1485	1,1490
— - 3	1,1482	1,1487
— - 4	1,1485	1,1485
Middeltal...	1,149	1,149 Volt.

Tabel 4.

 $t = 38,5^\circ$.

Barytens Konc.	0,198 <i>n</i>	0,0446 <i>n</i>
Ag-Elektrode Nr. 1	1,1461 V.	1,1410 V.
— - 2	1,1457	1,1405
— - 3	1,1449	1,1405
— - 4	1,1452	1,1404
Middeltal	1,146	1,141 Volt.

Naar der ses bort fra Elementet med 0,211 *n* Baryt, er Overensstemmelsen mellem de enkelte Ag-Elektroder god, men Variationen af den elektromotoriske Kraft med Koncentrationen er meget større end teoretisk forklarligt. Den skyldes jo Opløsningens Damptryksændring, idet det ved den elektromotorisk virksomme Proces dannede Stof er Vand. Ændringen i Damptrykket fra den højeste anvendte Koncentration til Koncentrationen 0 kan tilnærmelsesvis beregnes af Formlen:

$$\frac{\Delta p}{p} = \frac{n_1}{n_2}$$

hvor *p* er Opløsningsmidlets Damptryk og n_1 Antallet af opløste Molekyler i n_2 Molekyler Opløsningsmiddel. Hvis 0,211 *n* Baryt var fuldstændig dissocieret, vilde man, idet $p = \text{ca. } 24 \text{ mm Hg}$, faa:

$$\Delta p = 0,17 \text{ mm,}$$

der vilde medføre en Ændring i *EMK*, som under disse Forhold overhovedet vilde være umærkelig. Det synes derfor ikke berettiget ved en Extrapolation at ville finde Elementets *EMK* ved Koncentrationen 0, mere berettiget er det at bruge de maalte *EMK* ved Koncentrationen 0,0446 og som *EMK* for Elementet

	<i>Ag</i> <i>Ag</i> ₂ <i>O</i> , Vand <i>H</i> ₂			
altsaa <i>t</i> =	0°	17°	25°	39°
<i>EMK</i> =	1,151	1,149	1,143	1,141 Volt.

B. Sølvilte fældet ved spredt Dagslys i kogende Vædske, tørret i Exsiccator og derefter ved ca. 90° i $2\frac{1}{2}$ Time under Gennemledning af CO_2 -fri Luft.

Sølvillet analyseredes og viste et Indhold af

92,69 % Ag,

medens man af Formlen Ag_2O beregner:

93,10 % Ag.

Af dette Sølvilte byggedes et Element med 4 Ag-Elektroder og 4 Brintelektroder ganske som de foregaaende. Da dette Sølvilte ikke som ved de foregaaende Elementer havde staaet i Berøring i længere Tid med Vædsken, maalttes det med Mellemrum flere Gange itræk; det svingede snart op snart ned, som det ses af Tabellen:

Tabel 5.

Tid efter Opbygn.	1 T. 45 M.	3 T.	5 T.	27 T.
Middeltal af 4 og 4 Elektroder....	1,1459 V.	1,1482 V.	1,1450 V.	1,1490 V.

Slutningsværdien stemmer med det tilsvarende Element med slemmet Sølvilte.

C. Sølvilte, der har været ophedet til $310^{\circ} C$.

Det samme Præparat, som anvendtes til det foregaaende Element, ophededes i 1 Time til 310° i en Kolbe paa Oliebad. Derpaa byggedes et Element Mage til det sidst omtalte, men med 0,045 *n* Baryt; det maalttes efter 24 Timers Forløb og gav Middeltal:

Tabel 6.

Ag-Elektrode Nr. 1	1,1449 V.
—	- 2 1,1428
—	- 3 1,1433
—	- 4 1,1419
	Middeltal...	1,143 Volt,

hvilket stemmer med det tilsvarende Element i Tabel 1.

D. Sølvilte fældet i Elektrodekarret og maalt i selve den Vædske, hvori det er fældet.

Det i de foregaaende Elementer anvendte Sølvilte var paa den ene eller anden Maade rensed og skilt fra den Vædske, hvori det var fældet. For at undgaa de forskellige Behandlingsmaaders Indflydelse paa Sølviltet prøvede jeg nu at fælde det i selve Elektrodekarret. Da Fældningen skete ved Sammenblanding af fortyndede Opløsninger af Natron og Sølvnitrat, kunde der i den derved fremkomne Vædske ikke anvendes Brintelektroder; Elektrodekarret var derfor forsynet med et Hævertrør, hvorved Forbindelsen med en $0,1 n$ Kalomelektrode (gennem en $2,5$ eller $1,25 n$ Nitrat-Opløsning) kunde etableres. Den nærmere Indretning var følgende:

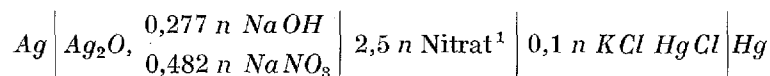
Elektrodekarret bestod af et $3,5$ cm vidt og 10 cm højt Cylinderglas, forsynet med en Gummiprop, hvori 4 Glasrør med indsmeltede Platintraade samt et Hævertrør og et Natronkalkrør. Platintraadene var galvanisk forsølvede og hvilede mod Cylinderglassets Bund, naar Proppen var sat i. Hævertrøret var udvendig trukket ud i en Spids, indvendig naaede det ned til ca. 2 cm fra Bunden og var der forsynet med to Indsnævringer med en indbyrdes Afstand af $1,5$ cm, hvorved der dannedes et Kammer, der fyldtes med hygroskopisk Vat for at tilbageholde ophvirvlet Sølvilte, naar Vædsken, ved at der med en Gummibold trykkes Luft igennem Natronkalkrøret, bragtes til at fylde Hævertrøret.

Da foreløbige Maalinger syntes at vise, at Elementets *EMK* varierede temmelig meget med Tiden, maalttes samme Element mange Gange, som det vil ses af det efterfølgende. Fra det blev bygget, stod det hele Tiden i Thermostat.

Element a.

Cylinderglasset var farvet med Aurantiakolloidium og indsvøbt i Staniol. Fældningen skete uden Adgang af virksomt Lys og CO_2 ved Stuetemperatur, ved Sammenblanding af omtrent lige store Rumfang 0,96 *n* $AgNO_3$ -Opl. og 1,52 *n* Natron. Vædsken analyseredes: 0,277 *n* m. H. t. $NaOH$ og 0,482 *n* m. H. t. $NaNO_3$.

I nedenstaaende Tabel betyder de anførte Tal *EMK* at Elementet:



Tabel 7.

Tid.....	10 Min.	12 Min.	16 Min.	36 Min.	1 T. 30 M.
Elektrode Nr. 1...	0,0307 V.	0,0318 V.	0,0327 V.	0,0356 V.	0,0419 V.
— - 2...	0,0297	0,0314	0,0327	0,0358	0,0428
— - 3...	0,0325	0,0331	0,0331	0,0339	0,0371
Middeltal...	0,031	0,032	0,033	0,035	0,041

Tid.....	2 T. 30 M.	3 T. 53 M.	8 T. 43 M.	23 T.	28 T.	42 T.
Elektrode Nr. 1...	0,0425	0,0425	0,0413	0,0356	0,0347	0,0336
— - 2...	0,0432	0,0432	0,0432	0,0378	0,0372	0,0356
— - 3...	0,0356	0,0351	0,0318	0,0267	0,0260	0,0277
Middeltal...	0,041	0,040	0,039	0,033	0,033	0,032

Tid.....	73 T. 18 M.	97 T. 30 M.	101 T.	120 T.	148 T.
Elektrode Nr. 1...	0,0330	0,0325	0,0297	0,0348	0,0379
— - 2...	0,0350	0,0333	0,0297	0,0345	0,0371
— - 3...	0,0249	0,0301	0,0297	0,0346	0,0381
Middeltal...	0,033	0,032	0,030	0,035	0,038

Dernæst maalttes en Brintelektrode i en Opløsning, der var

0,277 *n* m. H. t. $NaOH$
og 0,482 *n* m. H. t. $NaCl$.

$\left. \begin{array}{l} 195,49 \text{ gr } KNO_3 \\ 48,36 \text{ gr } NaNO_3 \end{array} \right\} \text{ i 1 L. se Noten Side 11.}$

Maalingen fandt Sted overfor en 0,1 *n* Kalomelektrode, idet der var indskudt en 2,5 *n* Nitratopl. Elementets *EMK* (Middeltal af 4 Enkeltektroder) var:

$$1,112 \text{ Volt.}$$

Altsaa, idet Middeltallet af Middeltallene i Tabel 7 er 0,035, findes den elektromotoriske Kraft af Elementet:

$$\begin{aligned} & Ag | Ag_2O \dots | H_2 \\ & = 1,112 + 0,035 = 1,147 \text{ Volt} \end{aligned}$$

som Middeltal, medens den laveste Værdi giver:

$$1,112 + 0,025 = 1,137 \text{ Volt}$$

og den højeste giver:

$$1,112 + 0,043 = 1,155 \text{ Volt.}$$

Jeg byggede et nyt Element ved Sammenblanding af 50 cm³ 1,00 *n* *AgNO*₃ og 100 cm³ 1,00 *n* *NaOH*. Fældenningen fandt Sted i spredt Dagslys, Elektrodekarret var af klart Glas.

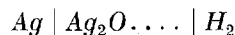
Element b.

Tid.....	25 T.	49 T.	73 T.
Elektrode Nr. 1...	0,0355	0,0348	0,0340
— - 2...	0,0355	0,0348	0,0341
— - 3...	0,0341	0,0329	0,0331
— - 4...	0,0343	0,0332	0,0335
Middeltal..	0,035	0,034	0,034

Den tilsvarende Brintelektrodes Opløsning fremstilledes ved Sammenblanding af 50 cm³ 1,00 *n* *NaOH* med 50 cm³ 1,00 *n* *NaCl* og 50 cm³ Vand. Spændingen af det af Brintelektrode, 2,5 *n* Nitrat og 0,1 *n* Kalomelektrode bestaaende Element var:

$$1,118 \text{ Volt.}$$

EMK af Elementet:



bliver altsaa herved:

$$1,118 + 0,034 = 1,152 \text{ Volt.}$$

Et nyt Element bygget ganske som det sidste af 50 cm³ 1,00 *n* *NgNO*₃ og 100 cm³ 1,00 *n* *NaOH*, men i Mørkkammer og i aurantifarvet staniolomviklet Cylinderglas.

Element c

maalt kun efter	24 Timer
Elektrode Nr. 1	0,0215 V.
— - 2	0,0221
— - 3	0,0219
Middeltal	0,022 Volt,

Da denne Værdi er betydelig lavere end det tilsvarende Element b, byggedes for at konstatere, om Forskellen skyldtes Lysets Indvirkning, en nøjagtig Gentagelse af Element c, med fuldstændig Udelukkelse af virksomt Lys.

Element d.

Tid	20 M.	19 T. 30 M.	44 T. 30 M.	68 T. 30 M.	121 T. 30 M.
Elektrode Nr. 1	0,0174	0,0149	0,0186	0,0203	0,0209
— - 2	0,0241	0,0149	0,0221	0,0206	0,0201
— - 3	0,0170	0,0252	0,0171	0,0189	0,0215
Middeltal	0,020	0,018	0,019	0,020	0,021
Tid	166 T.	188 T.	216 T.	236 T.	
Elektrode Nr. 1	0,0175	0,0175	0,0176	0,0171	
— - 2	0,0187	0,0201	0,0212	0,0201	
— - 3	0,0212	0,0223	0,0231	0,0202	
Middeltal	0,019	0,020	0,021	0,019 Volt.	

Med den tilsvarende Brintelektrode faas altsaa *EMK* af Elementet

$$Ag | Ag_2O . . . | H_2 \\ = 1,118 + 0,020 = 1,138 \text{ Volt.}$$

Forskellen mellem denne og den af Element b ved Dagslys fundne *EMK* tør imidlertid ikke regnes som beroende paa Lysets Virkning, men maa henregnes til de sædvanlige lunefulde Variationer, som Maalingerne med dette Sølvilte udviser, idet efterfølgende Element, der i alle

Henseender var en Gentagelse af Element d, men hvor Fældningen og alle Maalinger fandt Sted i spredt Dagslys, gav en ganske lignende Værdi.

Element e.					
Tid	30 M.	3 T.	23 T.	51 T.	71 T.
Elektrode Nr. 1...	0,0194	0,0193	0,0173	0,0185	0,0176 V.
- 2...	0,0230	0,0218	0,0201	0,0209	0,0203
- 3...	0,0235	0,0229	0,0195	0,0199	0,0191
- 4...	0,0197	0,0187	0,0193	0,0201	0,0191
Middeltal...	0,021	0,021	0,019	0,020	0,019

Elementer af denne under Afsnit D opførte Art med Sølvilte fældet i Elektrodekarret og uden nogen Art af Rensning er altsaa daarligere definerede end de med slemmet eller frafiltreret Sølvilte. I intet Tilfælde synes Lyset at have nogen Virkning af Betydning overfor de tilsyneladende tilfældige Svingninger, der fremkommer selv ved saa vidt mulig ensartet Behandling. Dog er der ingen Tvivl om, at alle de maalte Spændinger grupperer sig om et Punkt, der ligger langt lavere end den Værdi, som kan beregnes af Knaldgaselementet, og som Luther og Pockorny har faaet med elektrolytisk udfældet Sølvilte. Jeg forsøgte derfor at foretage nogle Maalinger af denne Art.

E. Elektrolytisk udfældet Sølvilte.

Sølviltet udfældedes ved med en Spænding paa 1,190 Volt at sende en Strøm paa 0,013 Amp. igennem 1,00 n Natron, idet Anoden var den sædvanlige Sølvelektrode, og Katoden var platineret Platinplade, hvorover der lededes Brint (sædvanlig Brintelektrode). Forsøget udførtes i Thermostat ved 25° og i spredt Dagslys.

Efter 10 Minutters Forløb afbrødes Strømmen og Polarisationsspændingen maalt til:

1,1705 Volt.

Derpaa elektrolyseredes Atter i 20 Min. Polarisations-
spændingen var derefter

1,1713 Volt.

Elektrolysen fortsattes nu i 3 Timer. Strax efter Afbryd-
ningen af Strømmen var Polarisationspændingen:

	1,1765 Volt
9 Min. senere.....	1,1727 —
15 — —	1,1710 —
20 — —	1,1699 —
31 — —	1,1675 —
46 — —	1,1646 —
14 Timer —	1,0989 —

Forsøget gentoges med et nyt Element ganske som det
første. Efter 16 Min.s Strøm var Polarisationspændingen:

	1,1773 Volt
2 Min. senere.....	1,1746 —

Atter elektrolyseret i 50 Min., afbrudt:

Spændingen var straks..	1,1777 Volt
4 Min. senere.....	1,1748 —
9 — —	1,1727 —

Disse Maalinger viser, at der ved Elektrolyse dannes et
Sølvite, som ved almindelig Temperatur er ustabil, men
som maa være stabilt ved højere Temperatur, idet de
maalte Polarisationspændinger sammen med Lewis' Disso-
ciationspændinger (maalte ved 302—445° C.) giver samme
Værdi for Knaldgaselementets elektromotoriske Kraft som
de paa Side 4 anførte, af Nernst u. Wartenberg og af Brøn-
sted bestemte.

Af den højeste af de ved ovenstaaende Forsøg fundne
Spændinger findes nemlig for Knaldgaselementet:

$$EMK_{25} = 1,1777 + 0,049 = 1,227 \text{ Volt.}$$

Nernst u. Wartenberg fandt som nævnt . . .	1,225 Volt
Brønsted	— . . . 1,227 —

Omend det foregaaende har vist, at fældet Sølvilte ikke giver noget veldefineret Potential, men at dets Egenskaber er afhængige af Rensningsmaaden og andre Forhold, saa fremgaar det dog utvivlsomt, navnlig af mine Maalinger med slemmet Sølvilte, der falder nær sammen med ABEGG og Cox' foran citerede Bestemmelse, at det ved Fældning dannede Sølvilte er en fra det elektrolytiske forskellig Modifikation, som i Modsætning til det elektrolytiske har sit stabile Omraade ved almindelig Temperatur.

Omdannelsespunktet mellem de to Modifikationer kan bestemmes termodynamisk paa følgende Maade:

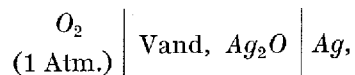
Gaar man ud fra de Side 13 opførte Bestemmelser af *EMK* for Elementet *Ag*, *Ag₂O*, Vand, *H₂*:

$$\begin{array}{r}
 t = \quad 0^{\circ} \qquad \qquad 39^{\circ} \\
 \text{EMK} = 1,151 \text{ V.} \qquad 1,141 \text{ V.}
 \end{array}$$

som de to, der har det største Temperaturinterval og derfor vil give den bedste Bestemmelse, og de af Nernst u. Wartenbergs Formel: $EMK = 1,232 \div 0,00085 (t \div 17)$ beregnede Værdier: for Knaldgaselementet

$$\begin{array}{r}
 t = \quad 0^{\circ} \qquad \qquad 39^{\circ} \\
 \text{EMK} = 1,246 \text{ V.} \qquad 1,214 \text{ V.,}
 \end{array}$$

faas Differenserne: $\div 0,095$ og $\div 0,073$, der som tidligere vist er = den elektromotoriske Kraft af Elementet:



for hvilket haves Formlen:

$$EMK = \div \frac{RT}{4} \cdot \log \frac{1}{p},$$

hvor p er Dissociationsspændingen af Sølviltet ved vedkommende Temperatur.

Indsættes heri de to Værdier $\div 0,095$ Volt og $\div 0,073$ Volt, faas for fældet Sølvilte Dissociationsspændingerne:

$$p_0 = 0,956 \times 10^{\div 7} \text{ Atm.}$$

$$p_{39} = 192,7 \times 10^{\div 7} \text{ Atm.}$$

Af Lewis' Maalinger finder man ved den af ham (loc. cit.) anvendte Beregningsmaade:

$$p_0 = 6,19 \times 10^{\div 5} \text{ Atm.}$$

$$p_{39} = 130,3 \times 10^{\div 5} \text{ Atm.}$$

Heraf kan ved Hjælp af Formlen:

$$A = RT \ln \frac{p}{P}$$

findes Omdannelsesaffiniteterne:

$$A_0 = 3534 \text{ kal.}$$

$$A_{39} = 2636 \text{ kal.}$$

For Affiniteten ved Processer mellem faste Stoffer gælder Nernsts Theorem; af Ligningen:

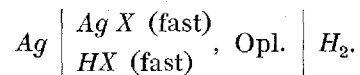
$$A = U_0 \div b \cdot T^2$$

findes da ved Indsætning af sammenhørende Værdier af A og T :

$$\text{Omdannelsestemperaturen } T = 405^\circ \text{ abs.}$$

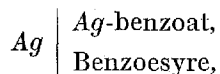
$$t = 132^\circ \text{ C.}$$

II. Maalinger af Elementer af Typen:



1. $HX =$ Benzoesyre.

Da Benzoesyre reduceres af Brint i Nærværelse af Platinsort, maalte jeg først Spændingen af Elektroden:



i en 0,406 *n* Eddikesyre, der ved flere Ugers Rotation i Termostat var bragt i Ligevægt med fast Sølvbenzoat og fast Benzoesyre, idet Elektrodens Spænding maalt over for en 0,1 *n* Kalomelelektrode med indskudt 2,5 og 1,25 *n* Nitratopl. til Elimination af Diffusionspotentialen. Søvelektroderne var Platintraade indsmeltede i Glasrør og galvanisk forsølvede. Pastaen af Benzoesyre og Sølvbenzoat var anbragt i smaa Poser af Silkegaze, der var bundet om Glasrørets nederste Ende, saa at den helt omgav Søvelektroden. Elektroderne var anbragte i en Gummiprop, som tillige bar et Hævertrør og et kort Rør, hvorigennem Luft trykkes ind, naar Hæverten skulde fyldes. Elektrodekarret og Rørene var af brunt Glas.

Resultaterne af Maalingerne var:

EMK (25°):

Element Nr.	2,5 Nitrat	1,25 Nitrat	extrapoleret
1	0,3631 V.	0,3620 V.	0,3642 V.
— - 2	0,3628	0,3618	0,3638
— - 3	0,3624	0,3618	0,3630
— - 4	0,3632	0,3623	0,3641
		Middeltal...	0,3638 V.

derpaa maalt Elementerne ved 0°, hvor de viste følgende Værdier:

Element Nr.	1,25 Nitrat	
1	0,3908 V.	
— - 2	0,3930	Maalinger med 2,5 <i>n</i> Nitrat
— - 3	0,3930	lod sig ikke udføre ved
— - 4	0,3917	denne Temperatur.
	Middeltal...	0,3921 V.

Opløsningens Koncentration ved 25° bestemtes ved Titrering af den roterede Opløsning. Der fandtes:

0,3928 *n* Syrekonzentration

0,0248 *n* Sølvsaltkonzentration.

Dissociationsgraden af Syren kan beregnes af Formlen

$$\alpha = \frac{k}{c},$$

hvor *k* er Eddikesyrens Dissociationskonstant og *c* er Saltkoncentrationen.

Herved faas

$$\alpha = \frac{0,000018}{0,025} = 0,00072.$$

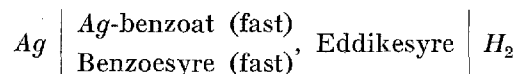
Brintionkonzentrationen er altsaa

$$0,3928 \cdot 0,00072 = 0,000283$$

og Spændingen af en Brintelektrode mod Opløsningen

$$= 0,0591 \cdot \log 0,000283 = \div 0,2097 \text{ Volt.}$$

Den elektromotoriske Kraft af Elementet



bliver altsaa = 0,3638 + 0,3367 + 0,2097 = 0,9102 Volt ved 25° C.

Denne Beregning gør imidlertid ikke Fordring paa nogen stor Grad af Nøjagtighed, bl. a. fordi den anvendte Formel for Brintelektrodens Potential ikke giver ganske korrekte Værdier over saa stort et Intervæl som det, her er Tale om. Den gode Overensstemmelse med den direkte maalte Værdi maa derfor skyldes Tilfældigheder.

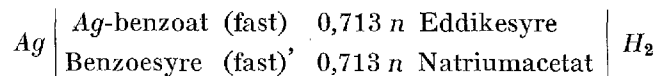
Direkte Maaling af Benzoesyre-Elementet

kunde udføres ved i Stedet for ren Eddikesyre at anvende Eddikesyre med Tilsætning af saa meget Acetat, at Brintionkonzentrationen ikke forandredes ved Berøringen med

Benzoesyre-Benzoatblandingen; en Overslagsregning viser, at en Blanding som den i nedenstaaende Element anvendte opfylder denne Fordring. Brintelektroden maalttes da i samme Eddikesyre-Acetatløsning uden nogen indskudt Nitratopløsning.

Der anvendtes den sædvanlige Form med ikke indfedtet Hane paa Hæverten. Hanen holdtes lukket for at forhindre Diffusion.

Det maalte Element var altsaa



Der maalttes følgende Værdier for den elektromotoriske Kraft:

	$B = 757 \text{ mm.}$	
$t = 25^\circ$		$\div 0,7^\circ$
0,9104 V.		0,9246 V.
0,9107		0,9246
0,9107		0,9242
0,9104		0,9242
Middeltal: 0,9106 Volt		0,9244 Volt

Værdien ved 25° stemmer indenfor Forsøgsfejlen fuldstændig med det indirekte maalte Element.

Med ganske samme Forsøgsanordning gav:

	$B = 779 \text{ mm.}$	
	$\div 1,6^\circ$	
$t = 25^\circ$		$\div 1,6^\circ$
0,9336 V.		0,9406 V.
0,9336		0,9446
0,9321		0,9446
0,9325		0,9402
0,9330 Volt		0,9425 Volt.

Korrektionen for Atmosfæretrykkets Afvigelse fra 760 beregnes af Formlen

$$\Delta EMK = \frac{0,0591}{2} \cdot \log \frac{760}{B}$$

og naar i dette Tilfælde Størrelsen

$$\div 0,0003 \text{ Volt,}$$

som bør medregnes. Altsaa faas for *o*-Toluylsyre-Elementet de korrigerede Værdier

$$\text{ved } 25^\circ: 0,9327 \text{ Volt} \quad \text{ved } \div 1,6^\circ: 0,9422 \text{ Volt}$$

m-Toluylsyre

$B = 758 \text{ mm.}$

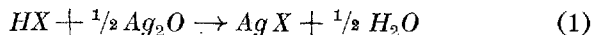
$t = 25^\circ$	$\div 0,5^\circ$
0,9141 V.	0,9321 V.
0,9143	0,9314
0,9137	
0,9137	
<hr/>	
0,9140 Volt	0,9318 Volt.

p-Toluylsyre

$B = 757 \text{ mm.}$

$t = 25^\circ$	$t = \div 0,7^\circ$
0,9137 V.	0,9357 V.
0,9122	0,9357
0,9122	0,9300
0,9137	0,9300
<hr/>	
0,9130 Volt	0,9329 Volt.

Ændringen i fri Energi ved den fuldstændig forløbende Proces



findes nu, som anført Side 2, af Differensen mellem den elektromotoriske Kraft for Elementet *Ag*, *Ag*₂*O*, Vand, *H*₂ og vedkommende »Syre-Element«.

Den fuldstændige Affinitet for Processen (1) bliver altsaa, naar

$HX = \text{Benzoesyre:}$

$$A_0 = (1,151 \div 0,924) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5230 \text{ kal.}$$

$$A_{25} = (1,143 \div 0,911) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5346 \text{ kal.}$$

$HX = o$ -Toluylsyre:

$$A_0 = (1,151 \div 0,942) \cdot 23044 \text{ kal.} = 4816 \text{ kal.}$$

$$A_{25} = (1,143 \div 0,933) \cdot 23044 \text{ kal.} = 4839 \text{ kal.}$$

$HX = m$ -Toluylsyre:

$$A_0 = (1,151 \div 0,931) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5070 \text{ kal.}$$

$$A_{25} = (1,143 \div 0,914) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5277 \text{ kal.}$$

$HX = p$ -Toluylsyre:

$$A_0 = (1,151 \div 0,932) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5047 \text{ kal.}$$

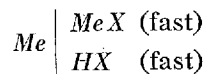
$$A_{25} = (1,143 \div 0,913) \cdot 23044 \text{ kal.} = 5300 \text{ kal.}$$

Ostwald har som nævnt i Indledningen ved Hjælp af Ledningsevnen fundet Dissociationskonstanterne for disse Syrer, men med det Resultat, at *o*-Toluylsyre var dobbelt saa stærk en Syre som Benzoesyre, *m*- og *p*-Toluylsyre lidt svagere end Benzoesyre. Hans Konstanter er:

Benzoesyre	0,00600
<i>o</i> -Toluylsyre	0,0120
<i>m</i> -Toluylsyre	0,00514
<i>p</i> -Toluylsyre	0,00515

Ændringen i fri Energi synes altsaa at give et bedre Indblik i Substituenters Indflydelse paa andre til Benzolkæernen knyttede Grupperes Karakter.

Til det foregaaende skal endnu føjes nogle Maalinger, som jeg tidligere havde udført med et andet Formaals for Øje, nemlig for at undersøge Anvendeligheden af den i Syreelementerne forekommende Kombination:



til elektrometrisk Bestemmelse af Brintionkoncentrationen i Opløsninger, der enten ikke taaler Berøring med den al-

mindelige Brintelektrode (f. Eks. Opløsninger, der indeholder Nitrater, Nitroforbindelser, organiske Forbindelser med aktive Dobbeltbindinger etc.) eller hvor den kalorimetriske Bestemmelsen enten ikke lader sig udføre (farvede Opløsninger) eller ikke giver tilstrækkelig Nøjagtighed.

Spændingen af en Elektrode af den ovennævnte Slags udtrykkes ved Ligningen

$$\pi = \frac{RT}{0,4343 \cdot F \cdot n} \cdot \log [Me^{n+}] + \pi_n,$$

hvor R , T , F og n har de sædvanlige Betydninger, og hvor π_n betyder det paagældende Metals Normalpotential.

For en Opløsning, der er i Ligevægt med det faste Salt MeX , har man

$$[Me^+] \cdot [X^{\pm}] = L_1$$

og paa samme Maade, da Opløsningen ogsaa er i Ligevægt med HX :

$$[H^+] \cdot [X^{\pm}] = L_2,$$

hvor L_1 og L_2 er Konstanter. Altsaa:

$$[Me^+] = [H^+] \cdot \frac{L_1}{L_2}$$

som indsat i Udtrykket for π giver

$$\pi = \frac{RT}{0,4343 F \cdot n} \cdot \log \frac{L_1}{L_2} [H^+] + \pi_n.$$

Af den maalte Spænding kan Opløsningens Brintionkoncentration beregnes, naar man kender Forholdet: $\frac{L_1}{L_2}$.

Ligningen kan ogsaa gives Formen:

$$\pi = \frac{RT}{0,4343} \cdot \log [H^+] + \pi_n$$

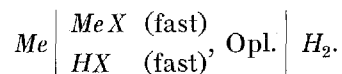
hvor π_n nu betyder den kombinerede Elektrodes »Normalpotential«, altsaa Spændingen mod en Opløsning, der har Brintionkoncentrationen 1.

I den Kombination, jeg undersøgte, var $HX =$ Kanel-syre og $Me = Ag$. Elektroderne opbyggedes paa tilsvarende Maade, som under de tidligere Syreelementer nævnt, og maales i Eddikesyré af forskellig Koncentration overfor en 0,1 n Kalomelelektrode med 2,5 eller 1,25 n Nitratopløsning indskudt til Elimination af Diffusionspotentiallet. Ved Indsættelse i Formlen af sammenhørende Værdier af π og $[H^+]$ (beregnet af Eddikesyre's Dissociationskonstant) fandtes de i Tabellen opførte Værdier for π_n . Af deres Middeltal beregnedes ved Hjælp af Formlen de i sidste Kolonne opførte $[H^+]$ (ber.), der ses at vise god Overensstemmelse med de af Dissociationskonstanten beregnede.

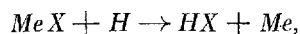
Tabel 8.

C:	EMK		extrapol.	π_π	H^+	π_n	H^+ (ber.)
	2,5 Nitrat	1,25 N					
1,114	0,3519 V.	0,3519 V.	0,3519 V.	+ 0,6886 V.	0,0045	+ 0,8275 V.	0,0048
0,557	0,3417	0,3417	0,3417	0,6784	0,0032	0,8262	0,0032
0,198	0,3276	0,3266	0,3286	0,6653	0,0019	0,8264	0,0019
0,149	0,3234	0,3234	0,3234	0,6601	0,0016	0,8249	0,0016
0,0991	0,3183	0,3181	0,3185	0,6552	0,0013	0,8252	0,0013
						Middeltal...	0,8260 V.

Den kombinerede Elektrodes Normalpotential kan imidlertid ogsaa, og lettere, findes direkte, nemlig ved Maaling af Elementet



Man ser nemlig let, at den elektromotoriske Kraft af dette Element er = det søgte Normalpotential. Den elektromotoriske Kraft er nemlig uafhængig af Elementopløsningens Koncentration, idet den strømgivende Proces, som før nævnt, er:



hvor i samtlige Stoffer indgaar med konstant Potential; naar Opløsningens Brintionkoncentration er = 1, er Brintelektrodens Spænding mod Opløsningen = 0; Elementets elektromotoriske Kraft altsaa = den kombinerede Elektrodes Spænding mod Opløsningen. Men da Elementets elektromotoriske Kraft i dette Tilfælde er = det søgte Normalpotential, maa den altid være det.

De i det foregaaende fundne *EMK* for Elementerne med Benzoesyre og med de tre Toluylsyrer angiver derfor tillige Normalpotentialerne for de deri anvendte Elektrodekombinationer, naar disse anvendes som reversible Brintelektroder til Bestemmelse af Brintionkoncentrationer. Navnlig i »Stødpudeblandinger« vil de være umiddelbart anvendelige, medens man for andre Opløsningers Vedkommende maa undersøge, om Forskellen mellem den oprindelig tilstedeværende Brintionkoncentration og den, der findes, naar Ligevægten med Blandingen af fast Syre og Salt har indstillet sig, er tilstrækkelig ringe, til at man kan se bort fra den. Dette beror foruden paa Opløsningens Indhold af Syrer og Salte navnlig paa den anvendte faste Syres Styrke i Forhold til de i Opløsning værende Syrers Styrke og paa dens Tungtopløselighed. I ikke altfor komplicerede Tilfælde vil en Overslagsregning kunne give Besked herom; i modsat Fald maa man ved orienterende Forsøg i Opløsninger med kendt $[H^+]$ skaffe sig Oplysning.

Da det for Kanelsyre-Elektroden fundne Normalpotential som vist er = den elektromotoriske Kraft af det til de tidligere Syreelementer svarende Kanelsyreelement, bliver den absolutte Affinitet for Dannelsen af 1 Mol. Sølvcinnamat af 1 Mol. fast Kanelsyre og $\frac{1}{2}$ Mol. Sølville (fældet).

$$A_{25} = (1,143 \div 0,826) \cdot 23044 = 7305 \text{ kal.}$$

Ostwald fandt (loc. cit.) for Kanelsyre Dissociationskonstanten:

0,00355

altsaa kun lidt over halvt saa stor som Benzoesyrens, medens den absolute Affinitet til Sølvilte for Kanelsyre er ca. 37 % større end for Benzoesyre. Da Forholdene saaledes har et ganske andet Udseende, naar Indflydelsen af Substituenten undersøges ved Hjælp af Ændringen i fri Energi, end naar Bedømmelsen sker udfra disse Syrers Ledningsevner i vandig Opløsning, vil det have Interesse at udvide disse Undersøgelser til andre Grupper.

Oversigt over Resultaterne.

Der er i dette Arbejde maalt de absolute Affiniteter mellem Sølvilte og en Gruppe aromatiske Syrer for at se, hvorledes Ændringen i fri Energi ved Reaktionen mellem et og samme Stof paa den ene Side og et Benzolderivat paa den anden Side paavirkes ved Substitution af et Brintatom i Benzolmolekylet i resp. *o*-, *m*- og *p*-Stilling, idet Ændringen i fri Energi maa antages at give et mere direkte Indblik i, hvorledes Substitutionen i de tre forskellige Stillinger paavirker de Kræfter, hvormed Benzolkæernen holdes sammen, end de sædvanlige paa andre Maader uledede Substitutionsregler.

1. Der er angivet en Metode til direkte elektrometrisk Bestemmelse af den absolute Affinitet mellem Syre og Base, og denne Metode er anvendt paa Reaktionen mellem Sølvilte og Benzoe-, *o*-, *m*- og *p*-Toluylsyre samt Kanelsyre.

Resultatet: at den absolute Affinitet ved den undersøgte Proces blev formindsket ved Indførelsen af Methyl i Benzolkæernen, og at denne Virkning var stærkest i *o*-Stilling, svagere og omtrent ens i *m*- og *p*-Stilling, er i Overens-

stemmelse med hele vort øvrige Kendskab til Virkningen af Indførelsen af Methylgruppen, men i direkte Modstrid med de ved Ledningsevnemaalinger (af Ostwald) fundne Styrker af de nævnte Syrer, idet Ledningsevnemaalingerne gav til Resultat, at Benzoesyrens Styrke skulde forøges til det dobbelte ved Indførelsen af Methyl i *o*-Stillingen. Kanel-syrens absolute Affinitet overfor Sølvilte viste sig at være ca. 37 % større end Benzoesyrens, medens Ledningsevne- maalinger havde givet til Resultat, at Benzoesyre skulde være omtrent dobbelt saa stærk som Kanelsyre.

2. Det er vist, at Sølvilte eksisterer i to Modifikationer:

a. det elektrolytisk udfældede, som er ustabil ved almindelig Temperatur, men stabilt ved højere Temperaturer.

b. det fældede Sølvilte, som er stabilt ved almindelig Temperatur, men ustabil ved højere Temperaturer.

Omdannelsespunktet beregnedes thermodynamisk til 132° C.

3. Knaldgaselementets elektromotoriske Kraft er udledet til 1,227 Volt ved 25° C. i Overensstemmelse med Nernst u. Wartenberg og Brønsted's Værdier.

4. Der er angivet en Metode til elektrometrisk Bestemmelse af Brintionkoncentrationen ved Hjælp af en reversibel Elektrode af 3. Orden, som kan anvendes, hvor den almindelige Brintelektrode er udelukket, og denne Metodes Brugbarhed er prøvet.

Polyteknisk Læreanstalts kemiske Laboratorium B. Februar 1920.