

DE STEREOISOMERIE DER WIJNSTEENZUREN IN VERBAND
MET DE COMPLEXVORMING MET BOORZUUR.

2587.

DE STEREOISOMERIE DER WIJNSTEENZUREN IN VERBAND MET DE COMPLEXVORMING MET BOORZUUR

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETEN-
SCHAP AAN DE TECHNISCHE HOOG-
SCHOOL TE DELFT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS, Ir. C. L. VAN DER
BILT, HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING
DER ELECTRO-TECHNIEK, VOOR EEN
COMMISSIE UIT DEN SENAAT TE VER-
DEDIGEN OP WOENSDAG 18 JUNI 1924,
DES NAMIDDAGS TE 3 URE DOOR

JAN COOPS,

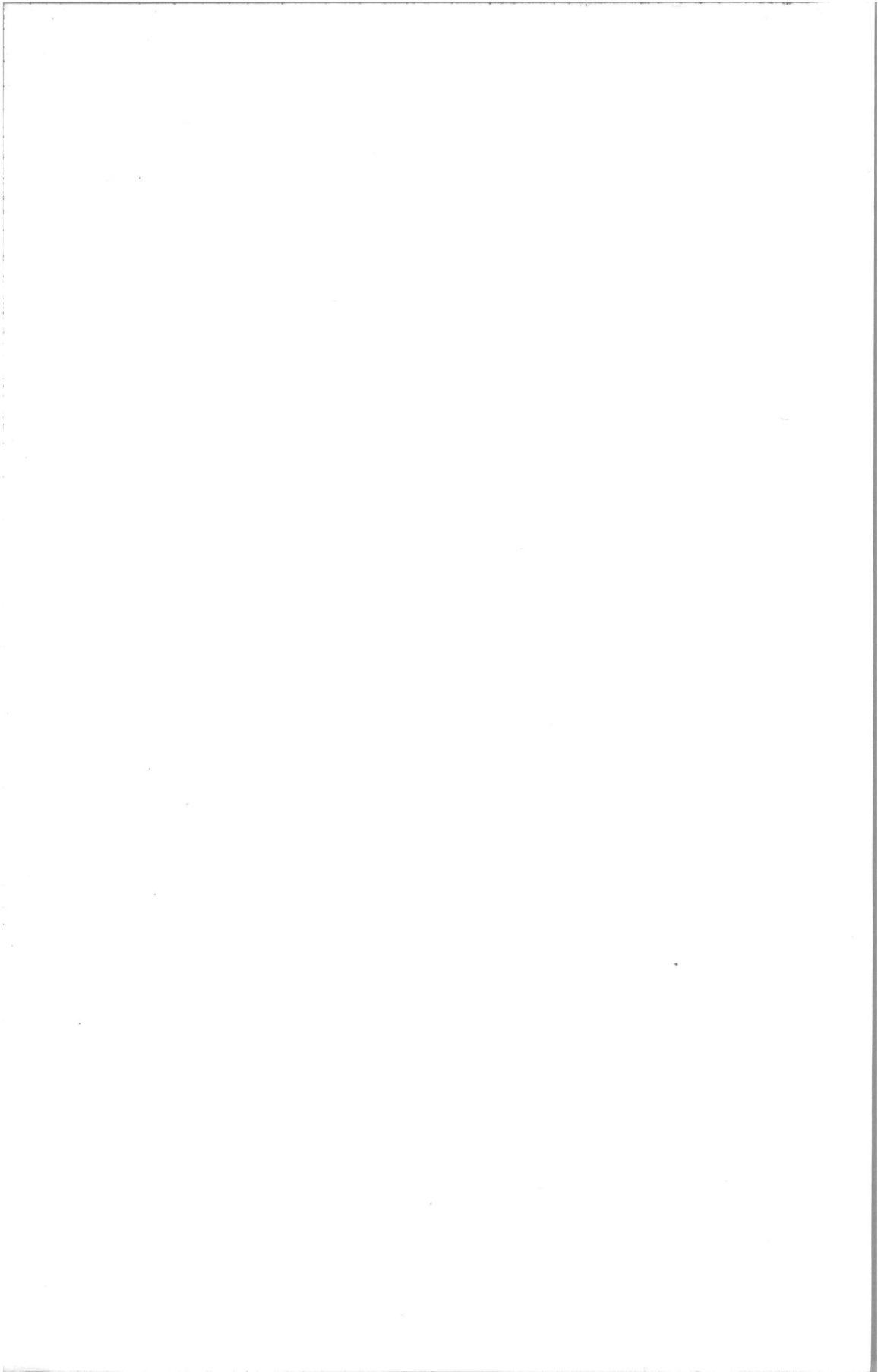
SCHEIKUNDIG INGENIEUR, GEBOREN TE
AMSTERDAM

BOEKHANDEL & DRUKKERIJ W. D. MEINEMA — DELFT



1020 2 45

Aan mijn Ouders



Bij het voltooiën van dit proefschrift grijp ik gaarne de gelegenheid aan, U, Hooggeleerden der Technische Hoogeschool, wier onderwijs ik mocht genieten mijn welgemeenden dank te betuigen.

In de eerste plaats geldt dit U, Hooggeleerde *Böeseken*, hooggeachte Promotor, voor alles wat ik onder Uw leiding heb mogen leeren. Met groote welwillendheid zijt Gij mij steeds tegemoet getreden.

De jaren, die ik als Uw assistent heb mogen werkzaam zijn, zullen mij ten allen tijde in aangename herinnering blijven.

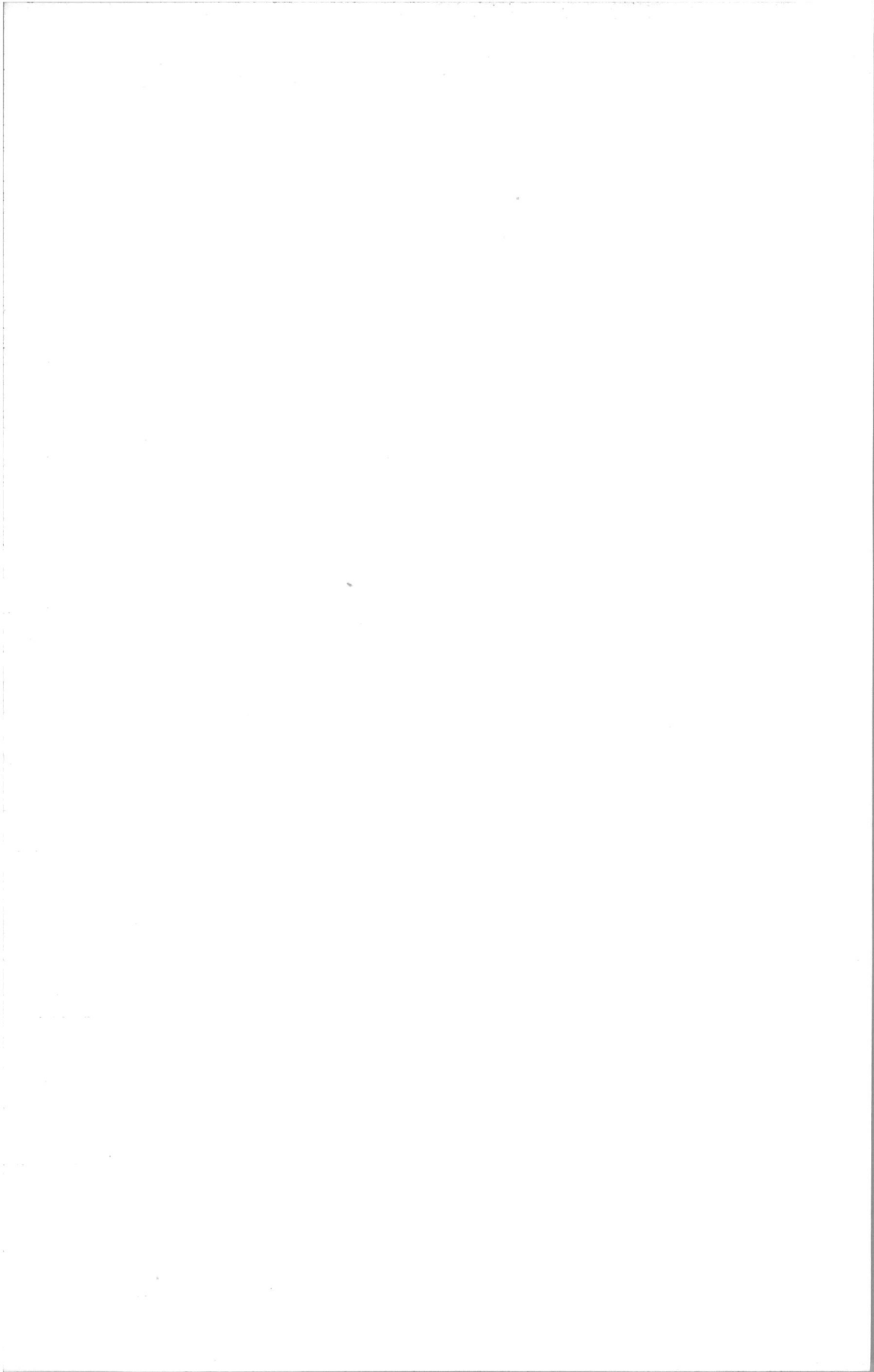
Uw colleges en practica, Hooggeleerde *van Iterson*, hebben altijd een bijzondere bekoring voor mij gehad.

U, Hooggeleerde *ter Meulen*, ben ik ten zeerste erkentelijk voor hetgeen ik van U in mijn eerste studiejaren mocht leeren.

Ook Uw onderricht, Hooggeleerde *de Haas*, zoowel in de collegezaal als in het laboratorium, heb ik steeds op hoogen prijs gesteld.

Van af deze plaats wensch ik ook mijn oprechte dank te uiten jegens U, Hooggeleerde *Verkade*, voor de door mij zeer gewaardeerde voorlichting en medewerking, welke ik van U, in het bijzonder bij de bewerking van het tweede gedeelte van mijn proefschrift, mocht ondervinden.

Tenslotte wensch ik ook een woord van dank te spreken tot de bestuurderen van het *Hoogewerff-fonds* voor de wijze waarop zij alle wenschen ingewilligd hebben, inzake verbetering en uitbreiding van het aan den Staat geschonken instrumentarium ter bepaling van verbrandingswarmten, welke toestellen voor dit onderzoek gediend hebben.



INHOUD.

INLEIDING	Blz. 15
---------------------	------------

HOOFSTUK I.

DE BEREIDINGSWIJZEN DER ONDERZOCHE VER-
BINDINGEN EN HUN ELECTRISCH GELEIDINGS-
VERMOGEN IN WATER EN IN 0,5 M. BOORZUUR.

§ 1. <i>De α-oxypolycarbonzuren.</i>	
a. Wijze van uitvoering der metingen.	17
b. Bereidingswijzen en metingen.	
1. Tartronzuur	23
2. Methylnartronzuur	25
3. Aethyltartronzuur.	27
4. l. Appelzuur	29
5. Citroenzuur.	31
6. d. Wijnsteenzuur	32
7. l. Wijnsteenzuur	34
8. Druivenzuur	36
9. Antiwijnsteenzuur.	38
§ 2. <i>Enkele derivaten dezer α-oxypolycarbonzuren.</i>	
a. Wijze van uitvoering der metingen.	41
b. Bereidingswijzen van en metingen aan enkele esters en diamiden dezer zuren	
1. l. Appelzure diaethylester.	44
2. l. Appelzuur diamide	46
3. d. Wijnsteenzure dimethylester	47
4. „ diaethylester	48
5. „ di. n. propylester	49

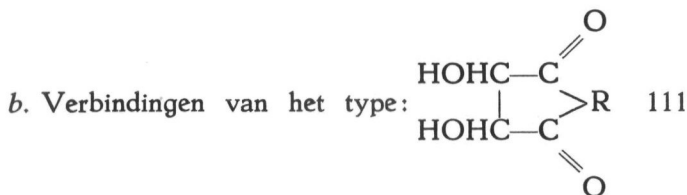
	Blz.
6. Antiwijnsteenzure dimethylester	50
7. " diaethylester	51
8. d. Wijnsteenzuurdiamide	52
9. Antiwijnsteenzuurdiamide	53
10. d. Diaethyltartramide.	54
11. Anti-diaethyltartramide.	55
c. Bereidingswijzen en geleidingsvermogens van enkele wijnsteenzuurimiden.	
1. Literatuuroverzicht	55
2. Anti-methyltartramide	57
3. d. Methyltartramide	62
4. Anti-aethyltartramide	63
d. Bereidingswijzen en geleidingsvermogens van enkele dimethoxy-barnsteenzuurverbindingen.	
1. d. Dimethoxy-barnsteenzure dimethylester .	68
2. d. Dimethoxy-barnsteenzuur	69

HOOFDSTUK II.

BESPREKING VAN DE RESULTATEN.

- § 1. *Boorzuur en de polyoxyverbindingen in het algemeen.*
- De eischen waaraan de structuur eener organische verbinding moet voldoen, opdat haar geleidingsvermogen bij toevoeging van boorzuur zal toenemen 71
 - De factoren, welke de intensiteit der reactie beïnvloeden 72
 - De meest waarschijnlijke verklaring voor deze werking 72
 - De conclusies, welke getrokken kunnen worden over de stoffen, die deze werking in meerdere of mindere mate te voorschijn roepen 72
- § 2. *Boorzuur en de α -oxycarbonzuren.*
- Het aantal moleculen oxyzuur in de complexe verbindingen op één mol. boorzuur aanwezig . 83

b. Het moleculair geleidingsvermogen van geconcentreerde oplossingen van α -oxycarbonzuren in 0,5 m. boorzuur	83
c. De invloed van substituenten aan het α -C-atoom op de stabiliteit van de borocomplexen, ontstaan uit 1 mol. boorzuur en 1 mol. oxyzuur .	83
I. Tartronzuur en zijn homologen.	92
II. De reeks glycolzuur, appelzuur en citroenzuur	95
III. <i>Böesekens</i> verklaring voor alkyl-gesubstitueerde glycolzuren	96
IV. Groepsinvloed naast rotatiebemoelijkning en afstandswijziging	97
d. De complexvorming bij de stereoisomere wijnsteenzuren en hun derivaten	101
I. Het geleidingsvermogen van d.-, l.- en dl.-wijnsteenzuur in 0.5 m. H_3BO_3	101
II. De geleidingsvermogens van d.- en a. wijnsteenzuur in 0.5 m. H_3BO_3	102
III. Het verband tusschen de ruimtegroepeering en de dissociatieconstanten van de stereoisomere wijnsteenzuren, hun boorzuurcomplexen, alsmede van andere α α' gesubstitueerde stereoisomere barnsteenzuurderivaten	104
§ 3. Boorzuur en de neutrale wijnsteenzuurderivaten .	107
a. Verbindingen van het type: COR-CHOH-CHOH-COR	108



HOOFDSTUK III.

DE VERBRANDINGSWARMTEN VAN DE WIJNSTEENZUREN EN VAN ENKELE HUNNER DERIVATEN.

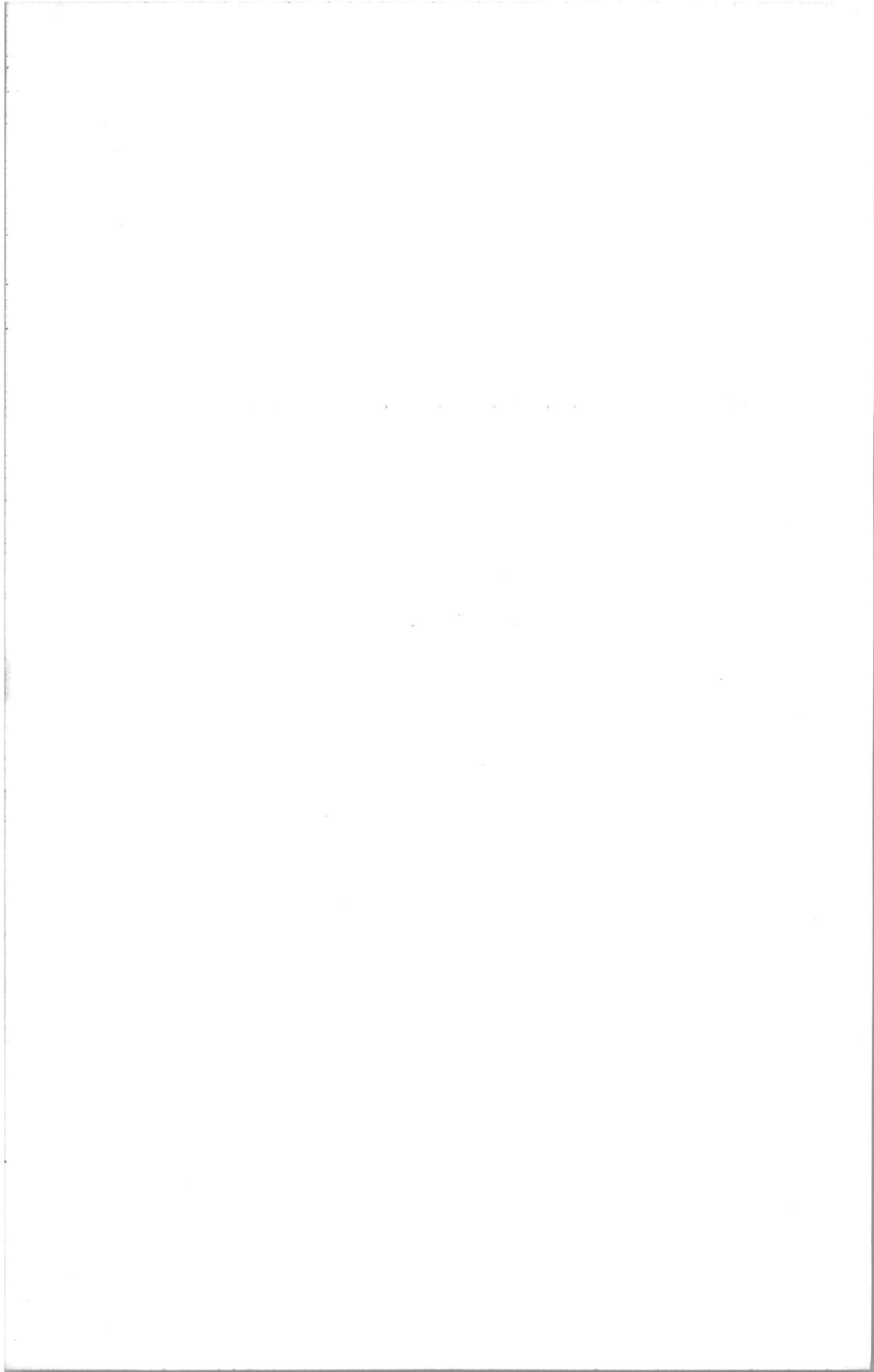
§ I.	<i>Inleiding</i>	113
§ II.	<i>Wijze van uitvoering der bepalingen</i>	114
§ III.	<i>De warmte-capaciteit van het systeem</i>	118
§ IV.	<i>De verbrandingswarmten der wijnsteenzuren (d., dl. en a.)</i>	119
§ V.	<i>De verbrandingswarmten der bitartraten</i>	126
	a. Ammoniumbitartraten (d., dl. en a.)	126
	b. Methyl-ammoniumbitartraten (d. en dl.)	128
	c. Aethyl- " " (d. en dl.)	131
	d. Phenyl- " " (d. en dl.)	133
	e. Benzyl- " " (a. en dl.)	134
§ VI.	<i>De verbrandingswarmten der tartrimiden</i>	136
	a. Methyl-tartrimide (dl.)	137
	b. Aethyl- " (d., dl. en a.)	138
	c. Phenyl- " (d. en dl.)	141
	d. Benzyl- " (d., dl. en a.)	144
§ VII.	<i>De verbrandingswarmten der wijnsteenzuurdi-</i>	
	<i>amiden</i>	149
	Wijnsteenzuurdiamiden (d. en a.)	
	" " diaethylamiden (d. en a.)	
	Overzicht	152

HOOFDSTUK IV.

BESPREKING DER BEPAALDE VERBRANDINGSWARMTEN.

§ I.	De verschillen tusschen de verbrw. der drie stereoisomere wijnsteenzuren	154
§ II.	Diezelfde verschillen bij de bitartraten	158

§ III. Diezelfde verschillen bij de imiden en diamiden .	160
§ IV. De verschillen tusschen de verbrw. der imiden en bitartraten (de ringsluitingsenergie).	162
§ V. De groepswaarden bij de sterisch gelijk geconstitueerde termen der drie reeksen van onderzochte verbindingen.	164
§ VI. De verschillen tusschen de zuren eenerzijds en de bitartraten en de amiden anderzijds	173
SAMENVATTING	178



INLEIDING.

Bij het kiezen van een onderwerp voor mijn proefschrift heb ik gevolg gegeven aan het verzoek van *Prof. Böeseken* nadere gegevens te verschaffen over de wisselwerking tusschen boorzuur en de α -oxypolycarbonzuren, teneinde den invloed van het invoeren van bepaalde groepen in deze zuren niet alleen kwalitatief, doch zoo mogelijk ook quantitatief na te gaan. De homologe tartronzuren en de reeks glycol-, appel- en citroenzuur werden hiervoor gekozen. Tevens hoopte *Prof. Böeseken* materiaal te kunnen verzamelen over den bouw van de moleculen in de ruimte door toepassing van de boorzuurmethode op de stereoisomere wijnsteenzuren, hun esters en diamiden.

De alkylgesubstitueerde cis-trans-isomere wijnsteenzuur-imiden heb ik in mijn onderzoek betrokken, teneinde aan deze lichamen opnieuw de juistheid te demonstreeren van *Böeseken's* conclusie, dat alleen dicht bijeen gelegen hydroxylgroepen in staat zijn een sterkzuur boriumcomplex te doen ontstaan.

Het resultaat van de toepassing van de boorzuurmethode op verbindingen met open ketens voerde tot het bestaan van een afstootende werking tusschen gelijke atoomgroepen.

In verband met deze werking verwachtte ik, dat van isomere verbindingen, diegene de grootste energie-inhoud zou bezitten, waarbij gelijke groepen door den bouw van het molecule gedwongen worden bijeen te blijven, hetgeen mogelijk in de verbrandingswarmten van dergelijke isomeren tot uiting zou kunnen komen.

Inderdaad bleek van de bovengenoemde cis-trans-isomere tartrimiden, het cis-isomeer steeds de grootste verbrandingswarmte te hebben.

Verder heb ik ook de verbr.w. der stereoisomere wijnsteen-
zuren en enkele hunner diamiden bepaald, alsmede die van
sommige bitartraten. Het doel, dat ik hierbij nastreefde,
was het verkrijgen van zoo betrouwbaar mogelijke cijfers.

Later, indien meerdere gegevens bekend zullen zijn over
de werking van groepen op elkaar, zal het misschien mogelijk
blijken de samenhang op te sporen tusschen deze verbrandings-
warmten — al of niet gecombineerd met oploswarmten —
en de structuur dezer isomeren.

HOOFDSTUK I.

De bereidingswijzen der onderzochte verbindingen en hun electrisch geleidingsvermogen in water en in 0.5 m. boorzuur.

§ I. De polyoxycarbonzuren.

a. Wijze van uitvoering der metingen.

Ten einde den invloed van boorzuur op het geleidingsvermogen dezer zuren vast te stellen, werd van een reeks verdunningen van elk zuur in water het geleidingsvermogen bepaald. De uit deze geleidingsvermogens berekende dissociatieconstanten dienden tevens als criterium voor de zuiverheid van het gebruikte preparaat.

Vervolgens werd voor eenzelfde reeks verdunningen het geleidingsvermogen bepaald, nadat aan de oplossing tevens een 0.5 grammol. boorzuur per liter was toegevoegd.

Het voor het oplossen der diverse stoffen gebruikte water had een eigen geleidingsvermogen van $1.5 - 2.0 \times 10^{-6}$ K.H. eenheden en werd verkregen door langzame destillatie van reeds gedestilleerd water in het door *Washburn*¹⁾ beschreven toestel, hetwelk geheel van Jenaglas geconstrueerd was en waarbij een krachtige luchtstroom door de destilleerende vloeistof gezogen werd, welke luchtstroom van te voren in meerdere waschfleschjes met zwavelzuur en in een 3 Meter lange buis, gevuld met natronkalk en afgesloten door een laag watten, bevrijd werd van ammoniak, koolzuur en stof. Alleen de

¹⁾ *E. W. Washburn*, J. Am. Chem. Soc. 39, 235 (1917). Zie ook voor hetzelfde onderwerp: *H. J. Wieland*, *ibid.* 40, 131 (1918); *R. Bourdillon*, J. Chem. Soc. 103 (1913); *W. R. Bousfield*, *ibid.* 87, 740 (1905).

middenfractie van elke destillatie werd voor de geleidingsvermogen-bepalingen gebruikt.

Ten einde bij enkele minder gemakkelijk verkrijgbare zuren materiaal te sparen, werden de oplossingen met verdunningen van 1—16 liter per grammolecule gemaakt in gewogen maatkolfjes van 10 of 20 cm³ welke, nadat zij tot de streep gevuld waren, opnieuw werden gewogen.

Van elk dezer verdunningen werd de concentratie bepaald door titratie van een, in een gesloten weegfleschje afgewogen hoeveelheid vloeistof, met op barnsteen zuur gestelde ± 0.1 n. bariet onder toevoeging van phenolphthaleïne als indicator.

Door deze wijze van concentratie-bepaling werden de fouten, aan het gebruik van kleine pipetten voor geconcentreerde oplossingen verbonden, vermeden.

De verdunningen van 16—4096 liter per grammol. werden verkregen door achtereenvolgens 25 cm³ van de oplossing $V = 16$ met behulp van geijkte pipetten en maatkolfjes tot resp. 50, 100 en 200 cm³ te verdunnen, waarna dezelfde bewerkingen met de laatste oplossing (n.l. die van 200 cm³) herhaald werden.²⁾

Van deze reeks van meer verdunde oplossingen werden de concentraties bepaald door titratie van de drie eerste verdunningen (n.l. $V = 16, 32$ en 64).

De oplossingen werden, teneinde concentratieverandering te voorkomen, bewaard in uitgestoomde Jena Erlenmeyers, afgesloten met geparaffineerde kurken.

De thermostaat, op de bekende wijze uitgerust, was gedurende de metingen afgeregeld op $25^{\circ}.0 \pm 0^{\circ}.05$.

Het voor de geleidingsvermogen-bepalingen gebruikte weerstandsvat werd geijkt met behulp van $2 \times$ uit water, daarna $1 \times$ uit water-alcohol gekristalliseerd chloorkalium, hetwelk door zwak verhitten in een blanke platina kroes gedroogd was.

Voor het specifiek geleidingsvermogen van de verdun-

²⁾ P. E. Verkade, Proefschrift, Delft 1915, blz. 31; Rec. trav. chim. 35, 82 (1915).

ningen 1 grammol. KCl op 50 en 100 liter werden de (intusschen eenigermate verouderde) waarden van *Kohlrausch* ³⁾ n.l. resp. 2768×10^{-6} en 1412×10^{-6} KH, vermeerderd met het eigen geleidingsvermogen van het, voor het oplossen gebruikte water, ingezet.

De weerstandsbepaling van de oplossingen geschiedde op de gebruikelijke wijze met de brug van Wheatstone met wisselstroom van geringe intensiteit en hooge frequentie en een symmetrische telefoon van geringe inwendige weerstand als nulinstrument.

De meetlat van de brug droeg een één M. lange gecalibreerde platinadraad, waarvan de fout nergens meer dan 0.5 mm. bedroeg.

De weerstandsbank was een bij 15° C. geijkt exemplaar, geleverd door de firma Hartmann en Braun met bifilair gewonden spoelen, in totaal 11000 Ω bevattende.

Als stroombron diende een inductorium, gevoed door een 2 Volt accumulator en voorzien van een condensator ter verbetering van het minimum.

Het specifiek geleidingsvermogen van een oplossing werd bepaald uit het gemiddelde van meerdere aflezingen bij verschillende rheostaat-weerstanden, welke evenwel ter verhooging van de nauwkeurigheid steeds zóó gekozen werden, dat de aflezingen op de meetlat tusschen 400 en 600 mm. lagen.

Voor het geleidingsvermogen van het voor het oplossen gebruikte water werd bij het onderzoek der zuur-oplossingen geen correctie aangebracht ⁴⁾.

De dissociatieconstanten werden berekend volgens de formule van *Ostwald*:

$$K = \frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)V}.$$

³⁾ De afwijkingen van de waarden van *Kohlrausch* in het spec. geleidingsvermogen van bovenstaande KCl-oplossingen, door *Kraus* en *Parker*, J. Amer. Chem. Soc. 44, 2422 (1922) geconstateerd, zijn zoo gering, dat bij de door mij bereikte nauwkeurigheid omrekening overbodig is.

⁴⁾ *Lundén*, Samml. Chem. Techn. Vorträge XIV ¹/₃ pag. 11.

Het moleculair geleidingsvermogen bij oneindige verdunning met water van 25° werd ontleend aan de tabel voorkomende in: *H. Lundén, Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen*, pag. 9.

De met deze grenswaarden berekende dissociatieconstanten zijn meestal voor een ruimer verdunningsgebied constant dan die, welke onder toepassing der door *Ostwald*⁵⁾ gegeven waarden berekend zijn.

Voor de bepaling van den invloed van boorzuur op het geleidingsvermogen der zuren in water werden de afgewogen zuren in 0.5 m. boorzuur opgelost tot dezelfde concentraties, als bij de bepaling der dissociatieconstanten het geval was geweest.

De meer geconcentreerde oplossingen daarentegen ($V = 1 - V = 16$) werden gemaakt door afwegen van oxyzuur en boorzuur of door verdunning eener bekende zuur-oplossing met water na toevoeging van zooveel boorzuur als noodig was om de oplossing 0.5 m. te houden.

De overige oplossingen werden verkregen door verdunning met 0.5 m boorzuoroplossing, daar hier niet, gelijk bij de meer geconcentreerde oplossingen, voor contractie viel te vreezen.

Ook hier werden de van te voren bereide oplossingen in het water der thermostaat voorgewarmd en in de volgorde van verdund naar meer geconcentreerd gemeten; bij deze volgorde worden storingen door absorbtie der zuren aan de met Pt-zwart bedekte electroden zooveel mogelijk voorkomen.

Het spreekt van zelf dat vat en electroden voor iedere meting meerdere malen met de te meten vloeistof werden uitgespoeld; indien het beschikbare vloeistofvolume hiertoe ontoereikend was, werden zij herhaaldelijk met geleidingsvermogenwater gereinigd en, na omwasschen met over kalk gedestilleerde alcohol, met behulp van een krachtige luchtstroom gedroogd.

⁵⁾ *Ostwald—Luther, Physiko-Chemische Messungen*, 3e Aufl. pag. 482.

Voor het geleidingsvermogen van het boorzuur zelf werd geen correctie aangebracht, daar in de meeste oplossingen (vooral in de meer geconcentreerde) de dissociatie van het boorzuur ($K^{25} = 6,6 \times 10^{-10}$)⁶⁾ door de vrij sterke organische zuren geheel teruggedrongen was⁷⁾.

Voor de dissociatievermindering van het onveranderde deel van het organische zuur, veroorzaakt door mediumwijziging tengevolge van de aanwezigheid van het boorzuur, werd evenmin een correctie aangebracht, daar eensdeels deze werking inhaerent is aan het boorzuur, anderdeels de concentratie van het onveranderde deel altijd en de grootte van de depressie zeer vaak onbekend is.

De voor ieder zuur in water verkregen resultaten zijn opgenomen in de achter de gegevens betreffende hunne bereiding geplaatste tabellen.

De eerste kolom dezer tabellen (v) geeft steeds de verdunning in liters per grammolecule aan. Daar deze cijfers verkregen zijn door titratie bedraagt de nauwkeurigheid, daarom alleen al, niet veel meer dan $\pm 3 \text{ ‰}$. De verdunningen zijn daarom tot 4 cijfers afgerond, waarbij het laatste, en bij de grootere verdunningen, tengevolge van de onvermijdelijk bij het maken dier verdunningen optredende fouten, ook het vóórlaatste cijfer alleen als rekendecimaal eenige waarde heeft.

De tweede kolom (C) geeft de concentratie aan in grammoleculen per liter.

De derde kolom bevat de waargenomen specifieke geleidingsvermogens in reciproke ohms. De brugaflezingen kunnen, zelfs bij een zeer scherp minimum, aanleiding geven tot

⁶⁾ *H. Lundén*, Journ. Ch. physique, 5, 574 (1907). Deze uit hydrolysemetingen gevonden waarde is beter dan die door *J. Walker*, Z. f. phys. Chem. 32, 137 (1900) uit geleidingsvermogen-bepalingen berekend, nl. 17×10^{-10} bij 18°.

⁷⁾ Ook bij de meer verdunde oplossingen heb ik geen correctie voor het H_3BO_3 aangebracht, tengevolge van de onzekerheid betreffende de grootte dezer correctie.

fouten van 5 ‰. De geleidingsvermogens zijn daarom eveneens in niet meer dan 4 cijfers aangegeven, waarbij dus de beide laatste cijfers altijd onzeker zijn.

De vierde kolom bevat het met μ_v aangeduide moleculaire geleidingsvermogen der oplossingen, de vijfde de dissociatiegraad α_v en eindelijk de zesde de hieruit berekende waarde van K^{25} , de dissociatieconstante in water van 25°.

De tabellen voor de metingen in 0.5 m. boorzuur bevatten zoowel de vermeerdering in het specifieke, als in het moleculaire geleidingsvermogen.

De laatste grootheid heeft alleen eenige beteekenis indien in de oplossing geen boorzuranionen voorkomen, hetgeen alleen voor sterk zure oplossingen waarschijnlijk is. Voor de meer verdunde oplossingen heb ik daarom in de tabellen het moleculair geleidingsvermogen weggelaten. De grens $\pm 300 \times 10^{-6}$ KH-eenheden, die ik hierbij aangehouden heb, is natuurlijk geheel willekeurig.

b. Bereidingswijzen van en metingen aan α -oxy-polycarbonzuren.

1. Tartronzuur.

Bij 40 g ($\frac{1}{4}$ mol.) malonzure diaethylester werd langzaam 40 g broom gedruppeld. Na geringe verwarming zette de reactie in en verliep dan verder vanzelf onder warmteontwikkeling en broomwaterstof-vorming.

Indien de malonester niet verwarmd werd, duurde het geruimen tijd voor de eerste druppel broom weggenomen was. De inwerking van chloor heeft hetzelfde verloop.⁸⁾

Daarna werd, ter wegname van de grootste hoeveelheid broomwaterstof, gedurende enkele uren een droge luchtstroom doorgeleid, waarna het residu (een lichtgele olie) in vacuum gedestilleerd, 56 g broommalonzure diaethylester opleverde.

Kpt_{9 mm}: 118°—122°. (Temp. van het bad 135°—140°). Rendement 92 %.

Onder omschudden en afkoelen werd nu aan deze ester verdunde kali (3 mol.) toegevoegd⁹⁾ en na afloop van de eerste reactie zóólang op het waterbad verwarmd tot de vloeistof ten opzichte van phenolphthaleïne neutraal reageerde. Hierna werd de gevormde alcohol afgedampt en aan de kokende vloeistof een overmaat warme bariumchloride-oplossing toegevoegd, tengevolge waarvan het bariumtartronaat uitkristalliseerde. Na afkoeling werd dit zout afgezogen en bij 110° gedroogd.

0.4058 g $\rightarrow$ 0.3120 g BaSO₄ : 45.2 % Ba.

0.3068 g $\rightarrow$ 0.2358 g BaSO₄ : 45.2 % Ba.

C₃H₂O₅Ba. 2 $\frac{1}{2}$ H₂O bevat 45.7 % Ba.

⁸⁾ Conrad en Guthzeit, Ber. 13, 600 (1880); ibid 15, 605 (1882); Ruhemann, ibid., 26, 2356 (1893).

⁹⁾ Dezelfde omzetting is met Ag₂O uitgevoerd door Schmöger, J. pr. Ch. [2] 14, 81 (1876); Petriew, Ber. 11, 415 (1878) en met Ba(OH)₂ door Bischoff en Hausdörfer, A. 239, 126 (1887).

Het zout werd ontleed met de berekende hoeveelheid zwavelzuur (per gram zout 0.338 g H_2SO_4 d = 1.84) en de oplossing na affiltreeren van het bariumsulfaat boven zwavelzuur in vacuum geconcentreerd. De van een kleine hoeveelheid lichtgele stroop scherp afgezogen kristallen verloren boven H_2SO_4 in vacuum hun kristalwater en werden daarna $2 \times$ uit een mengsel van aceton en benzol omgekristalliseerd.

Smpt: $159^\circ.5$ (onder ontleding.)

Fenton ¹⁰⁾ geeft op: $158^\circ - 159^\circ$ voor het watervrije zuur. 0.1009 g neutraliseerden $26,33 \text{ cm}^3$ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0.0639 n.

Aeq. gew.: 60.0. Berekend : 60.0.

Met dit zuur werden de volgende waarden gevonden:

TABEL 1.

$\mu_\infty = 383.$					
V	C	x	μ_v	α_v	K^{25}
1.996	0.5010	0.01853	36.97	9.65	—
3.992	2505	1291	51.53	13.5	—
7.982	1253	0.008795	70.20	18.4	—
15.97	0.06262	5849	93.38	24.4	4.9×10^{-3}
31.93	3131	3803	121.4	31.7	4.6
63.86	1566	2501	159.7	41.7	4.7
127.7	0.007831	1582	202.1	52.8	4.6
255.4	3915	0.0009593	245.0	64.0	4.5
510.8	1958	5662	289.3	75.5	4.6
1022	0.0009785	3197	326.6	85.3	4.7
2044	4892	1733	354.1	92.5	5.5
4088	2446	0.0000919	375.4	98.0	11.9

gemiddeld: $K^{25} = 4.7 \times 10^{-3}$

¹⁰⁾ Fenton, J. Chem. Soc. 73. 74 (1898).

Deze waarde is in vrij goede overeenstemming met die van *Skinner*¹¹⁾ voor tartronzuur n.l. 5×10^{-3} ($\mu_{\infty} = 380$).

TABEL 2.

$\alpha_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 29.4 \times 10^{-6}$					
V	C	α	$\Delta\alpha$	μ_v	$\Delta\mu_v$
1.996	0.5010	0.03218	0.01365	64.22	27.2
3.992	2505	1907	0.00616	76.13	24.6
7.984	1253	1158	278	92.44	22.2
15.97	0.06262	0.007011	1162	111.9	18.5
31.93	3131	4313	0.000510	137.2	16.3
63.86	1566	2711	210	173.2	15.8
127.7	0.007831	1680	0.000098	214.6	13.5
255.4	3915	1006	47	257.0	12.5
510.8	1958	0.0005800	0.00000138	296.3	7.0
1022	0.0009785	3304	107	337.6	17.9
2044	4892	1863	130	—	—
4088	2446	1073	154	—	—

2. Methyltartronzuur.

Op dezelfde wijze als boven in de malonester werd in monomethylmalonester het α -H-atoom door broom vervangen.

Kpt_{20 mm} van de broomester : 122° – 124° ¹²⁾ (Badtemperatuur 150°).

Rendement der bromering : 89 %.

Het methyltartronzuur, met 70 % rendement hieruit door achtereenvolgende behandeling met kali, BaCl₂ en H₂SO₄

¹¹⁾ S. *Skinner*, J. Chem. Soc. 73. 483 (1898).

¹²⁾ S. *Ruhemann*, Ber. 26. 2356 (1893) geeft voor het Kpt_{15 mm} : 115° – 118° .

op de bovenbeschreven wijze verkregen, smolt na kristallisatie uit aceton-benzol bij 138° onder ontleding.

0.1297 g methyltartronzuur neutraliseerden $22.55 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}_2$ opl. 0.0856 n.

Aeq. gew. gevonden: 67.0, berekend: 67.0.

TABEL 3.

$\mu_{\infty} = 380.$					
V	C	κ	μ_v	α_v	K^{25}
0.9868	1.013	0.01791	17.67	0.0465	2.3×10^{-3}
2.005	0.4988	1487	29.80	784	3.3
4.022	2486	1104	44.39	0.117	3.8
8.145	1228	0.007657	62.37	164	4.0
15.90	0.06289	5349	85.04	224	4.1
31.80	3145	3566	114.1	300	4.1
63.60	1597	2337	148.6	391	4.0
127.2	0.007862	1493	189.8	500	3.9
254.4	3931	0.0009280	236.0	621	4.0
508.8	1965	5466	278.1	732	3.9
1017	0.0009833	3121	317.6	836	4.2
2035	4914	1682	342.3	901	4.0
4070	2457	0.0000902	366.9	966	6.6

Gemiddeld: $K^{25} = 4.0 \times 10^{-3}$.

TABEL 4.

$\kappa_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 29.4 \cdot \times 10^{-6}$.					
V	C	κ	$\Delta\kappa$	μ_v	$\Delta\mu_v$
0.9868	1.013	0.07080	0.05287	69.86	52.19
2.005	0.4988	4624	3137	92.69	62.83
4.022	2486	2694	1590	108.4	64.0
8.145	1228	1511	0.00745	123.1	60.7
15.90	0.06289	0.008566	3217	136.2	51.2
31.80	3145	4906	1318	156.0	41.9
63.60	1597	2675	0.000538	182.8	34.2
127.2	0.007862	1716	223	218.2	28.5
254.4	3931	1006	0.000078	256.0	20.0
508.8	1965	0.0005912	446	300.7	22.8
1017	0.0009833	3370	249	342.9	25.3
2035	4914	1870	188	—	
4070	2457	1094	192	—	

3. Aethyltartronzuur.

Uit 44 g monoaethylmalonester en 37.5 g broom werd 56.5 g monobroomaethylmalonester verkregen. Rendement 91 % dus.

Kpt_{16mm}: 127°—130°. (badtemperatuur 150°—155°)¹³).

Na verzeeping van de broomester door langzame toevoeging van 35.8 g kaliumhydroxyde in 170 cm³ water en koken tot neutrale reactie, werd 50 g BaCl₂ · 2 aq. in 200 cm³ kokend water opgelost, toegevoegd en direct daarna tot op de helft van het volume ingedampt, waarna het Ba-aethyltartronaat (wegende luchtdroog 55 g) uitkristalliseerde. Dit Ba-zout is in warm water goed oplosbaar.

Voor het barium-gehalte van het bij 110° gedroogde zout werd resp. gevonden: 44.6 en 44.8 %.

(Voor C₅ H₆ O₅ Ba. aq.: 45.7 % Ba.)

¹³) S. Ruhemann, l.c. geeft voor het kpt_{10mm}: 125°.

Aan 29 g van het zout werd $5.2 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($d = 1.84$) met water tot 50 cm^3 verdund toegevoegd, waarop na filtratie werd ingedampt, nadat van te voren sporen Ba^{++} of SO_4^{--} uit het filtraat door resp. H_2SO_4 of $\text{Ba}(\text{OH})_2$ toevoeging verwijderd waren. 10 g ruw zuur kristalliseerde uit.

Na drogen boven zwavelzuur werd het zuur uit aceton-benzol gekristalliseerd, waarna het bij 124° smolt onder ontleding.

Het in de literatuur ¹⁴⁾ genoemde smeltpunt: $115^\circ - 116^\circ$ van het bij 60° in vacuüm ontwaterde zuur, zal vermoedelijk door een ook bij die temperatuur reeds bestaande geringe ontleding te laag geweest zijn.

Het zuur was zeer hygroscopisch.

0.1893 g neutraliseerden $29.60 \text{ cm}^3 \text{ Ba}(\text{OH})_2$ 0.0856 n.

Aeq. gew.: 74.6. Berekend voor het watervrije zuur: 74.0.

TABEL 5.

$\mu_\infty = 378.$					
V	C	κ	μ_v	α_v	K^{25}
2.000	0.5000	0.01568	31.36	0.0830	3.8×10^{-3}
4.060	2453	1153	46.83	0.124	4.3
8.124	1231	0.008257	67.08	178	4.7
15.79	0.06333	5953	93.98	249	5.2
31.57	3167	3965	125.2	331	5.2
63.15	1584	2578	162.8	431	5.2
126.3	0.007918	1634	206.4	546	5.2
252.6	3959	1003	253.4	671	5.4
505.2	1980	0.0005835	294.8	780	5.5
1010	0.0009901	3309	334.3	884	6.7
2020	4951	1808	363.7	962	12
4040	2475	0.0000926	374.4	990	25

Gemiddeld: $K^{25} = 5.2 \times 10^{-3}$

¹⁴⁾ Guthzeit, A. 209. 233-238 (1881); Bischoff en Hausdörfer, *ibid.* 239. 126 (1887); Bisschoff en Hausdörfer, Ber. 24. 2012 (1891); Conrad en Brückner, *ibid.* 24. 2999 (1891); Brunner, M. 14. 124 (1893).

TABEL 6.

$\kappa_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 29.4 \times 10^{-6}$.					
V	C	κ	$\Delta \kappa$	μ_v	$\Delta \mu_v$
2.000	0.5000	0.05063	0.03495	101.3	69.9
4.060	2463	3016	1863	122.4	75.6
8.124	1231	1660	0.00834	134.8	67.7
15.79	0.06333	0.009823	3870	155.1	61.1
31.57	3167	5276	1311	170.5	45.3
63.15	1584	3063	0.000485	193.4	30.6
126.3	0.007918	1795	161	226.7	20.3
252.6	3959	1058	0.000055	267.3	13.9
505.2	1980	0.0006125	290	309.4	14.6
1010	0.0009901	3460	151	—	—
2020	4951	1922	114	—	—
4040	2475	1081	155	—	—

4. *l. Appelzuur.*

Een preparaat afkomstig uit de verzameling der T. H. werd na boven H_2SO_4 gedroogd te zijn uit aceton-benzol omgekristalliseerd. Het als een zeer fijn kristalpoeder verkregen produkt was sterk hygroscopisch. Na drogen in vacuum boven P_2O_5 was het smpt : 100° .

0,1340 g werden geneutraliseerd door $23.42 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}_2$ 0.0856 n.

Aeq. gew. berekend: 67.0, gevonden: 66,8.

De afwijking tusschen de gevonden waarde en de berekende bedraagt $\pm 3\%$ en is dus te klein om te mogen besluiten tot de aanwezigheid van een spoor glycolide, hetwelk trouwens in warm water weer zou hydrolyseeren¹⁵⁾ en dus voor het beoogde doel niet zou storen.

¹⁵⁾ Walden, Ber. 32. 2707 (1899).

Met dit preparaat verkreeg ik bij de metingen de volgende resultaten:

TABEL 7.

$\mu_{\infty} = 380$					
V	C	κ	μ_v	α_v	K^{25}
9.976	0.1002	0.002279	22.74	0.0598	3.82×10^{-4}
19.91	0.05023	1593	31.72	835	3.82
39.94	2503	1103	44.05	0.116	3.80
79.81	1252	0.0007553	60.28	157	3.75
159.6	0.006260	5153	82.24	216	3.74
319.2	3130	3452	110.2	290	3.71
638.5	1565	2279	145.5	383	3.72
1277	0.0007825	1461	186.6	491	3.71
2554	3913	0.0000909	232.2	611	3.76
5108	1957	534	237.0	719	[3.6]

Gemiddeld: $K^{25} = 3.76 \times 10^{-4}$.

De laatste constante wijkt te veel van het gemiddelde af, wat door de hoge verdunning en het daardoor onzekere moleculaire geleidingsvermogen voldoende verklaard wordt.

*Ostwald*¹⁶⁾ geeft: $K^{25} = 3.95 \times 10^{-4}$ ($\mu_{\infty} = 373$).

De afwijking tusschen beide constanten wordt voor een deel verklaard door het verschil in de voor het grensgeleidingsvermogen aangenomen waarden.

Hetzelfde zuur opgelost in 0.5 m. H_3BO_3 gaf de volgende resultaten:

¹⁶⁾ *Ostwald, Z. f. phys. Chem.* 3, 371 (1889).

TABEL 8.

$\kappa_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 28.0 \times 10^{-6}$.					
V	C	κ	$\Delta\kappa$	μ_v	$\Delta\mu_v$
9.976	0.1002	0.005727	0.003448	57.13	34.39
19.91	0.05023	3197	1604	63.65	31.92
39.94	2503	1887	0.000784	75.37	31.32
79.81	1252	1167	412	93.14	32.86
159.6	0.006260	0.0007539	2386	120.3	38.1
319.2	3130	4701	1249	150.1	39.9
638.5	1565	2981	0.0000702	190.3	44.8
1277	0.000782	1898	437	242.4	55.8
2554	391	1160	251	—	—

5. Citroenzuur.

Het handelszuur werd éénmaal uit water omgekristalliseerd, gedroogd in vacuüm boven zwavelzuur, daarna opgelost in watervrije warme aceton en met warme benzol tot kristallisatie gebracht. Na drogen boven fosforpentoxyde in vacuüm werd het zuur voor de hieronder volgende metingen gebruikt. 0.0960 g werden geneutraliseerd door 23.4 cm³ Ba(OH)₂ 0.0639 n.

Aeq. gew. berekend: 64.0, gevonden: 64.2.

TABEL 9.

$\mu_\infty = 376$.					
V	C	κ	μ_v	α_v	K ²⁵
20.18	0.04955	0.002243	45.26	0.120	8.17 × 10 ⁻⁴
40.42	2418	1535	62.05	165	8.07
80.84	1237	1046	84.56	225	8.07
161.7	0.006184	0.0006954	112.4	299	7.89
223.4	3092	4584	148.2	394	7.94
646.8	1546	2962	191.6	510	8.18
1294	0.0007728	1842	238.4	634	8.48
2588	3864	1101	284.9	758	9.16
5176	1977	0.0000649	336.0	894	14.5

gemiddeld K²⁵ = 8.1 × 10⁻⁴.

Deze waarde ligt tusschen die van *Walden* ¹⁷⁾ ($8,2 \times 10^{-4}$ $\mu_{\infty} = 374$) en die van *J. Walker* ¹⁸⁾ ($8,0 \times 10^{-4}$ voor $\mu_{\infty} = 374$).

Met ditzelfde preparaat verkreeg ik in 0.5 m. H_3BO_3 de volgende resultaten:

TABEL 10.

$\kappa_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 28.0 \times 10^{-6}$.					
V	C	κ	$\Delta\kappa$	μ_v	$\Delta\mu_v$
20.18	0.04955	0.005938	0.003695	119.8	74.5
40.42	2418	3282	1627	132.7	70.6
80.84	1237	1914	0.000868	154.7	70.1
161.7	0.006184	1143	548	184.8	72.4
323.4	3092	0.0006910	233	223.5	75.3
646.8	1546	4064	110	262.9	71.3
1294	0.0007728	2303	0.0000461	298.0	59.6
2588	3864	1280	179	—	—
5176	1977	0.0000749	100	—	—

6. d. *Wijnsteenzuur.*

Het zuur uit den handel werd $3\times$ uit weinig water omgekristalliseerd, daarna fijn gepoederd en gezeefd (B. 50) en langen tijd boven H_2SO_4 gedroogd.

0.1502 g neutraliseerden $31.35 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}_2$ 0.0639 n.

Aeq. gew. berekend: 75.0, gevonden: 75.0.

¹⁷⁾ *P. Walden*, Z. f. phys. Chem. 10. 568 (1892).

¹⁸⁾ *J. Walker*, J. Chem. Soc. 61. 708 (1892). Zie ook: *Noyes en Johnston*, J. Am. Chem. Soc. 31. 996 (1909).

TABEL 11.

$\mu_{\infty} = 379$					
V	C	κ	μ_v	α_v	K^{25}
1.000	1.000	0.01009	10.09	0.0266	7.3×10^{-4}
16.00	0.06250	0.002792	44.67	0.118	9.8
32.00	3125	1917	61.34	162	9.8
64.00	1563	1303	83.39	220	9.7
128.0	0.007812	0.0008782	112.4	297	9.8
256.0	3906	5791	148.2	391	9.8
512.0	1953	3728	190.9	504	10.0
1024	0.0009766	2349	240.5	635	10.8
2048	4883	1430	292.9	773	12.8
4096	2441	0.0000846	346.4	914	23.8

gemiddeld: $K^{25} = 9.8 \times 10^{-4}$.

Deze waarde sluit zich aan bij die van *W. Ostwald*¹⁹⁾: 9.7×10^{-4} en bij die van *P. Walden*²⁰⁾: 9.7×10^{-4} beide voor μ_{∞} 378.

De tweede dissociatietrap wordt hier reeds bij de dissociatiegraad $\alpha = \pm 0.50$, optredend bij de verdunning $V = 512$, merkbaar.

Hetzelfde preparaat gaf in 0.5 m. H_3BO_3 de volgende resultaten:

¹⁹⁾ *W. Ostwald*, Z. f. phys. Chem. 3, 372 (1889).

²⁰⁾ *P. Walden*, Ber. 29, 1699 (1896).

TABEL 12.

$\kappa_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 28.0 \times 10^{-6}$.					
V	C	κ	$\Delta \kappa$	μ_v	$\Delta \mu_v$
1.000	1.000	0.06537	0.05528	65.37	55.28
16.00	0.06250	0.006949	0.004157	111.2	66.5
32.00	3125	3964	2047	126.9	65.6
64.00	1563	2357	1054	150.8	67.4
128.0	0.007812	1426	0.000548	182.5	70.1
256.0	3906	0.0008813	3022	226.7	78.5
512.0	1953	5420	1692	277.5	86.6
1024	0.0009766	3294	0.0000945	337.3	96.8
2048	4883	1958	528	—	—
4096	2441	1158	312	—	—

7. l. *Wijnsteenzuur*.

Voor de bereiding van dit zuur heb ik het voorschrift van *Marckwald*²¹⁾ gevolgd.

Aan een kokende oplossing van druivenzuur (1 mol) in water, welke bij kamertemperatuur bijna verzadigd was, werd $\frac{1}{2}$ mol. cinchonine toegevoegd. Het bij afkoeling uitkristalliseerende l. cinchoninebitartraat werd in warm water opgelost en met overmaat ammoniak bedeed. Na afzuigen van het in vlokken afgescheiden cinchonine werd de oplossing met azijnzuur zwak zuur gemaakt en met een groote overmaat kokende BaCl_2 -oplossing neergeslagen. Het afgescheiden l. Ba-tartraat werd op de hieronder voor druivenzuur aangegeven wijze op het vrije zuur verwerkt.

Het zuur werd gereinigd door drie kristallisaties uit weinig water en boven H_2SO_4 gedroogd.

0.2015 g werden geneutraliseerd door $33.00 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}_2$, 0,0813 n.

Aeq. gew. gevonden : 75.0, berekend : 75.0.

²¹⁾ *Marckwald*, Ber. 29, 42 (1896). Vgl.: *Bremer*, ibid. 13, 352 (1880) en *Chwolles*, ibid. 31, 783 (1898).

TABEL 13.

$\mu_{\infty} = 379.$					
V	C	κ	μ_v	α_v	K^{25}
16.00	0.06250	0.002808	44.93	0.119	9.9×10^{-4}
32.00	3125	1928	61.70	163	9.9
64.00	1563	1310	83.84	221	9.8
128.0	0.007812	0.0008775	112.4	296	9.8
256.0	3906	5765	147.6	390	9.7
512.0	1953	3735	191.2	505	10.0
1024	0.0009766	2321	237.7	627	10.3
2048	4883	1426	222.0	771	12.7
4096	2441	0.0000849	347.8	918	24.9

gemiddeld: $K^{25} = 9.8 \times 10^{-4}$.

De dissociatieconstante is dus gelijk aan die voor d. wijnsteen- en druivenzuur (z.o.).

In 0,5 m. H_3BO_3 gaf dit preparaat de volgende resultaten:

TABEL 14.

$\kappa_{H_3BO_3} = 28.0 \times 10^{-6}.$					
V	C	κ	$\Delta\kappa$	μ_v	$\Delta\mu_v$
16.00	0.06250	0.006929	0.004121	110.9	66.0
32.00	3125	3950	2022	126.4	65.7
64.00	1563	2333	1023	149.3	65.5
128.0	0.007812	1416	0.000538	181.2	68.8
256.0	3906	0.0008771	3006	224.5	76.9
512.0	1953	5423	1688	277.7	86.5
1024	0.0009766	3274	0.0000953	335.3	97.6
2048	4883	1961	535	—	—
4096	2441	1155	306	—	—

De veranderingen van het geleidingsvermogen van 0.5 m. H_3BO_3 -oplossingen bij toevoeging van aequivalente hoeveelheden d. en l. wijnsteen zuur zijn dus binnen de onderzochte concentratiegrenzen practisch dezelfde.

8. Druivenzuur.

Voor de bereiding van groote hoeveelheden druivenzuur en antiwijnsteen zuur noodig voor het verdere deel van dit onderzoek bleek mij de methode van *Winther*²²⁾ de meest geschikte.

900 g ruw d. wijnsteen zuur (6 mol.) opgelost in 1200 g H_2O werd in een 12 l Pyrex rondkolf, voorzien van een terugvloeikoeler, gevoegd bij 2400 g kaliumhydroxyde in 2400 g water. (Bij toevoeging van vast wijnsteen zuur aan de kalioplossing kan alleen bij zeer krachtig roeren oververhitting van de visceuze oplossing voorkomen worden). Na 4 uur koken aan een terugvloeikoeler viel in een proefje der vloeistof na aanzuren en affiltreren van een spoor kiezelzuur zelfs na toevoeging van boorzuur geen optische activiteit meer te constateeren. De afgekoelde vloeistof werd geneutraliseerd door onder krachtig roeren uit een kraantrechtter, welks steel onder het vloeistofoppervlak uitkwam, salpeterzuur ($d = 1.4$) te laten toevloeien. Na ontleding van het in de oplossing steeds aanwezige carbonaat werd de vloeistof met verdunde kali ten opzichte van phenolphthaleïne nauwkeurig geneutraliseerd en vervolgens door toevoeging van een afgewogen hoeveelheid ijs zijn het wijnsteen zuur in de zure kaliumzouten overgevoerd, tengevolge waarvan bij afkoeling het kalium-dl.bitartraat naast groote hoeveelheden kaliumnitraat uitkristalliseerde. Uit de afgefilterde kristal massa werd het laatste zout weg gewasschen door haar te overgieten met en op te roeren in veel kokend water en vervolgens te laten bekoelen en af te zuigen.

²²⁾ *Ch. Winther*, Z. f. phys. Chem. 56, 486, 719 (1906). Zie ook: *Holleman Rec. trav. chim.* 17, 83 (1898); *Bösesken*, ibid. 17, 224 (1898).

Het aldus gezuiverde dl.bitartraat werd geneutraliseerd en de kokende met azijnzuur zwak aangezuurde oplossing na filtratie met een groote overmaat kokende BaCl_2 -oplossing onder krachtig roeren geprecipiteerd.

Het aanvankelijk volumineus precipiteerende Ba-zout van dl. wijnsteenzuur, dat zich spoedig in een goed gekristalliseerd, zwaar poeder omzette, werd bij 110° gedroogd en met een geringe overmaat verdund zwavelzuur ontleed. De vloeistof werd gedurende een uur onder roeren op het waterbad verwarmd ten einde de omzetting volledig te doen verlopen, vervolgens gefiltreerd en op een klein volume ingedampt.

Het bij afkoeling uitkristalliseerende druivenzuur werd daarna $1 \times$ uit water omgekristalliseerd en gedroogd bij 90° in vacuum boven P_2O_5 ten einde het kristalwater volkomen te verwijderen.

0.2129 g werden geneutraliseerd door $34.90 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}_2$ 0.0813 n.

Aeq. gew. gevonden : 75.0, berekend : 75.0.

De opbrengst aan $1 \times$ omgekristalliseerd zuur bedroeg $\pm 40\%$.

TABEL 15.

$\mu_\infty = 379.$					
V	C	κ	μ_v	α_v	K^{25}
1.000	1.000	0.01009	10.09	0.0266	7.3×10^{-4}
16.00	0.06250	0.002800	44.80	0.118	9.9
32.00	3125	1925	61.60	163	9.9
64.00	1563	1308	83.71	221	9.8
128.0	0.007812	0.0008788	112.5	297	9.8
256.0	3906	5787	148.1	391	9.8
512.0	1953	3741	191.5	505	10.1
1024	0.0009766	2351	240.8	635	10.8
2048	4883	1423	291.4	769	12.2
4096	2441	0.0000843	345.4	911	22.8

gemiddeld : $K^{25} = 9.8 \times 10^{-4}$.

De dissociatieconstante is dus gelijk aan die van d. en van l. wijnsteen zuur, ook voor de meest geconcentreerde oplossing. Dit is in overeenstemming met de resultaten van *Ostwald* ²³⁾ en met die van *Jones en Jacobson* ²⁴⁾.

In 0,5 m. H_3BO_3 verkreeg ik de volgende resultaten:

TABEL 16.

$\alpha_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 28.0 \times 10^{-6}$.					
V	C	α	$\Delta\alpha$	μ_v	$\Delta\mu_v$
1.000	1.000	0.06334	0.05325	63.34	53.25
16.00	0.06250	0.006971	0.004171	111.5	66.7
32.00	3125	3958	2033	126.7	65.1
64.00	1563	2342	1034	149.9	66.2
128.0	0.007812	1427	0.000548	182.7	70.2
256.0	3906	0.0008803	3016	225.4	77.3
512.0	1953	5401	1660	276.5	85.0
1024	0.0009766	3294	0.0000943	337.3	96.5
2048	4883	1961	538	—	—
4096	2441	1172	329	—	—

9. Antiwijnsteen zuur.

Dit zuur werd gelijktijdig met druivenzuur uit rechtswijnsteen zuur bij het verhitten met kaliloog verkregen.

Het filtraat van het weinig oplosbare kalium-dl. bitartraat werd geneutraliseerd en de kokende oplossing met een groote overmaat warme BaCl_2 -oplossing neergeslagen. Het aldus verkregen, meestal lichtgeel gekleurde Ba-antitartraat werd na uitwasschen met warm water in verdund warm zoutzuur opgelost; de oplossing werd gefiltreerd, waarna onder krachtig roeren in de kokende vloeistof het Ba-zout door middel van

²³⁾ *Ostwald*, Z. f. phys. Chem. 3, 372 (1899).

²⁴⁾ *Jones en Jacobson*, Am. chem. Journ. 40, 396 (1908).

geconcentreerde ammoniak opnieuw werd geprecipiteerd, terwijl er zorg voor gedragen werd dat de vloeistof zwak zuur bleef reageeren. Het zich eerst in vlokken afscheidende zout rekristalliseerde spoedig en was dan volkomen wit. Na drogen bij 110° werd het in veel warm water gesuspenderde barium-antitartraat met de uit een analyse berekende hoeveelheid geconcentreerd zwavelzuur ontleed (per gram gedroogd zout was hiertoe meestal $0.182 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4 \text{ d} = 1.84$ noodig).

Wanneer de omzetting na enkele uren verwarmen op het waterbad onder roeren beeindigd was, werden uit het filtraat sporen zwavelzuur of sporen van een bariumzout (vermoedelijk Ba-bitartraat) verwijderd door toevoeging van kleine porties bariumhydroxyde of verdund zwavelzuur.

De vloeistof werd daarna op het waterbad tot stroopdikte ingedampt. Bij afkoeling kristalliseerde het antiwijnsteen zuur na krassen van de glaswand als een uiterst fijn poeder onder aanzienlijke warmteontwikkeling uit. Het rendement van deze bereidingswijze bedroeg 20—30% van het in bewerking genomen d. wijnsteen zuur.

Na 2 kristallisaties uit weinig water (op 100 g zuur $\pm$ 70 g water) werd het zuur boven H_2SO_4 in vacuum gedroogd. Daar het antiwijnsteen zuur zijn molecule kristalwater uiterst lastig verliest, werd voor de geleidbaarheidsmetingen een waterhoudend preparaat gebruikt.

TABEL 17.

$\mu_{\infty} = 379.$					
V	C	κ	μ_v	α_v	K^{25}
1.063	0.9407	0.008115	8.63	0.0228	5.0×10^{-4}
2.127	4702	6247	13.29	351	6.0
4.253	2351	4527	19.25	508	6.4
8.505	1176	3169	26.97	711	6.4
17.01	0.05879	2225	37.86	999	6.5
16.85	5935	2246	37.85	999	6.6
33.70	2967	1548	52.17	0.138	6.5
67.94	1472	1056	71.14	189	6.5
135.9	0.007358	0.0007143	97.52	257	6.6
271.8	3679	4756	129.3	341	6.5
543.6	1840	3096	168.3	444	6.5
1087	0.000920	1850	201.1	531	[5.5]
2174	460	1173	255.0	673	6.4
4348	230	0.0000711	309.0	815	8.3

gemiddeld: $K^{25} = 6.5 \times 10^{-4}$.

(De waarde 5.5×10^{-4} is als te sterk afwijkend niet in het gemiddelde opgenomen).

Bischoff en Walden ²⁵⁾ vinden 6.0×10^{-4} ($\mu_{\infty} = 380$).

TABEL 18.

$\kappa_{H_3BO_3} = 29.3 \times 10^{-6}$					
V	C	κ	$\Delta\kappa$	μ_v	$\Delta\mu_v$
1.063	0.9407	0.06207	0.05395	65.98	57.35
2.127	4702	3625	3000	77.10	63.81
4.253	2351	2036	1583	86.59	67.34
8.505	1176	1085	0.007681	92.28	65.31
17.01	0.05879	0.005972	3747	101.6	63.7
16.85	5935	6017	3771	101.4	63.5
33.70	2967	3343	1795	112.7	60.5
67.94	1472	1922	0.000866	130.6	59.5
135.9	0.007358	1162	448	157.9	60.4
271.8	3679	0.0007241	2485	196.8	67.5
543.6	1840	4576	1480	248.7	80.4
1087	0.000920	2841	0.0000991	308.8	107.7
2174	460	1802	629	—	—
4348	230	1086	375	—	—

²⁵⁾ *Bischoff en Walden*, Ber. 22, 1820 (1889).

§ 2. *Invloed van 0.5 m. boorzuoroplossing op het geleidingsvermogen van enkele derivaten dezer α -oxypolycarbonzuren.*

a. *Wijze van uitvoering der metingen.*

Teneinde uit te maken welke groepen in het molecule der α -oxycarbonzuren voor de werking op het boorzuur aansprakelijk gesteld konden worden, heb ik die werking bij enkele hunner esters, amiden, imiden en methoxyverbindingen nagegaan.

De voor dit doel gebruikte preparaten werden herhaalde malen door destillatie of kristallisatie gezuiverd totdat het geleidingsvermogen hunner oplossing in water bij voortgezette reiniging niet merkbaar meer verminderde, waaruit evenwel nog niet volgt, dat de hieronder opgegeven geleidingsvermogens daarom beschouwd mogen worden als gevolg van de ionensplitsing der onderzochte stoffen zelf. Het is zeer wel mogelijk en voor enkele preparaten zelfs zeer waarschijnlijk, dat de waargenomen geleidingsvermogens afkomstig waren van moeilijk verwijderbare sporen van vreemde stoffen.

De zuivering der preparaten is evenwel in elk geval steeds zoover voortgezet tot het eigen geleidingsvermogen in waterige oplossing van de te onderzoeken stof zoo gering was dat dit zeker geen zoo sterk storende werking zou kunnen uitoefenen dat het te verwachten resultaat daardoor vertroebeld zou kunnen worden.

Daar zoowel bij de esters, amiden en imiden in water van 25° verzeeping en dus toename van het geleidingsvermogen met den tijd te verwachten was, werd in deze gevallen uit een reeks van waarnemingen, na verschillende tijdsinter-

vallen verricht, het geleidingsvermogen op het oogenblik van oplossen geextrapoleerd.

Tot dit doel werden de oplossingen gemaakt door in een droog maatkolfje (van 10 of 25 cc) een afgewogen hoeveelheid van de stof in geleidingsvermogenwater van 25° op te lossen, aan te vullen tot de streep en na doorschudden onmiddellijk in de op 25° in de thermostaat voorgewarmde droge cel te brengen.

Het drogen der cel geschiedde in een krachtige koolzuur-arme luchtstroom na voorafgaande grondige reiniging der elektroden met geleidingsvermogenwater en uitwasschen met over kalk gefractioneerde alcohol. Op deze wijze gereinigde cellen vertoonen een voor dit doel voldoende constante capaciteit.²⁶⁾

Na enkele minuten (3—5) was de cel op temperatuur en konden de aflezingen geschieden.

Daar de verzeepingssnelheid van de meeste der onderzochte stoffen (na voldoende zuivering) zeer gering bleek te zijn, leverde de extrapolatie geen moeilijkheden op.

Teneinde met de door mij gebruikte brug van Wheatstone (maximum compensatie-weerstand 11000 Ω) behoorlijk afleesbare instellingen op het midden der meetlat te verkrijgen diende de vloeistofweerstand zoo klein mogelijk te zijn. Dit heb ik eenerzijds bereikt door tamelijk geconcentreerde oplossingen der te onderzoeken stoffen te gebruiken ($V = 5$, $C = 0,2$), anderzijds door de capaciteit van het vat klein te maken. (0,0697). Dit laatste werd bereikt door de platina-electroden slechts 3 mm van elkaar te plaatsen. Hoewel hierdoor de grenzen van de vloeistof-weerstanden, waarbinnen de capaciteit constant blijft, dichter tot elkaar komen²⁷⁾ was het vat voor het beoogde doel zeer goed bruikbaar, daar de weerstanden van de te meten vloeistoffen metterdaad weinig uiteenliepen.

²⁶⁾ Henry C. Parker, J. Am. Chem. Soc. 45, 1366 (1923).

²⁷⁾ Henry C. Parker, loc. cit.

Hoewel het geleidingsvermogen van de meeste der gebezigde oplossingen slechts $4-10 \times$ die van het voor het oplossen gebruikte water bedroeg heb ik een, zeker noodzakelijke, correctie voor het eigen geleidingsvermogen van het water weggelaten, daar dit geleidingsvermogen voornamelijk door koolzuur veroorzaakt werd, waarvan de dissociatie voor een deel door de H-ionen afkomstig van de stof zelf of van de verontreinigingen (welke meestal van zuren aard waren) teruggedrongen zal zijn geworden, tengevolge waarvan de grootte der vereischte correctie onbekend was.

De oplossingen in 0.5 m. boorzuur werden op overeenkomstige wijze als die in water gemaakt en gemeten.

De vereischte hoeveelheid boorzuur, in een agaat mortier gepoederd, werd in een op het maatkolfje passenden vultrechter, voorzien van een ingeslepen stop met steel, afgewogen, nadat de benoodigde hoeveelheid der te onderzoeken stof reeds in het kolfje gebracht was. Door het stopje te lichten kon het boorzuur in het kolfje gespoeld worden en gelijktijdig met de daarin reeds aanwezige stof oplossen.

Evenmin als bij de bepaling van het geleidingsvermogen in water, was ik ook hier niet gerechtigd de gevonden waarden met het *volle* eigengeleidingsvermogen van het oplosmiddel te corrigeeren, reden waarom ik ook hier een dergelijke correctie weggelaten heb. Behalve de dissociatierugdringing door een gelijknamig ion, wordt hier ook het medium gewijzigd, welke wijziging door verandering van de diëlectrische constante, door wijziging van de viscositeit en door mogelijke verandering in de hydratatietoestand van de boorzuurionen en moleculen het eigengeleidingsvermogen kan beïnvloeden.

Na de beschrijving der gevolgde bereidingswijzen van de esters, amiden en imiden heb ik de voor ieder der behandelde stoffen gevonden geleidingsvermogens in water en in 0.5 m. boorzuur in de verschillende stadia van zuiverheid in

een tabel vereenigd, terwijl alleen van de definitieve metingen ook in een afzonderlijk tabelletje de brugaflezingen in mm. zijn opgenomen naast de tijd in minuten, welke er bij iedere aflezing verstreken was sinds het oogenblik van oplossen; deze tabel bevat tevens de uit deze gegevens geëxtrapoleerde brugstand voor dit oogenblik.

b. Bereidingswijzen en metingen.

1. l. Appelzure diaethylester.

50 g appelzuur opgelost in 50 g absolute alcohol, waarin 1 % droog zoutzuurgas was gebracht, werden gedurende 4 uur gekookt; onmiddellijk daarna werd afgedestilleerd en in vacuum gefractioneerd.²⁸⁾ Het destillaat (1) werd in 4 fracties opgevangen, n.l. van $K_{pt\ 17\ u.m.}$: $132^{\circ} - 134^{\circ}$ (I), $134^{\circ} - 136^{\circ}$ (II), $136^{\circ} - 138^{\circ}$ (III) en $138^{\circ} - 142^{\circ}$ (IV).

Van ieder dezer fracties werd het geleidingsvermogen in water en in $\frac{1}{2}$ m. boorzuur bepaald.

De minst geleidende fracties (II en III) werden vereenigd en opnieuw gefractioneerd (2).

De middenfractie hiervan opnieuw $2 \times$ gefractioneerd (4), gaf na herhaalde destillatie (5) slechts een betrekkelijk geringe vermindering van het geleidingsvermogen te zien. Gezien deze geringe teruggang en het duidelijk ontbreken van een geleidingsvermogen-vermeerdering (zie onderstaande tabel), zag ik van verdere destillatie af. Het laatste destillatieproduct gaf $n_D^{25^{\circ}} = 1.4340$.

²⁸⁾ Reitter, Z. f. physik. Chem. 28, 135 (1901).

TABEL 19.

dest.	fract.	kookpunt	druk	V	$\kappa \times 10^6$ in water	$\kappa \times 10^6$ in 0.5 m. boorz.
1.	I	132°–134°	17 mm	5	250	287
	II	134°–136°	„	„	211	247
	III	136°–138°	„	„	211	245
	IV	138°–142°	„	„	2660	3276
2.	midden	135.5°–136.5°	18 mm	5	125	—
3.	„	136° ²⁹⁾	„	„	71.7	75.7
4.	„	136°	„	„	46.2	—
5.	„	136°	„	5	39.7	49.8

TABEL 20.

Appelzure diaethylester in:	Tijd: →	0'	5 à 6'	10 à 11'	15 à 16'	20 à 21'
Afleringen op de meetlat:						
water	11000 Ω	587	593	594	599	603
	10000 Ω	565	571	572	577	581
	8000 Ω	510	516	517	522	526
0.5 m. boorzuur	11000 Ω	641.5	642.5	645.5	647.5	
	10000 Ω	619.5	621	623.5	625.5	
	8000 Ω	566	567	570	572	
	6000 Ω	494	495	498	500	

Capaciteit van de cel: 0.3062.

Geleidingsvermogen van 0.5 m boorzuur = 29.0×10^{-6} K.H.

²⁹⁾ E. Fischer en Speier, Ber. 26, 3255 (1895) geven voor het kookpunt bij 12 mm. van de appelzure diaethylester: 129.2°–129.6°.

Uit Tabel 19 blijkt duidelijk dat de appelzure diaethyl-ester de dissociatiegraad van het boorzuur *niet* vergroot.

2. 1. Appelzuurdiamide.

Gevolgd werd ter bereiding van dit diamide de methode van *Pasteur*³⁰⁾, nader beschreven door *John Mc Crae*³¹⁾.

Uit de absoluut alcoholische oplossing van de 1. appelzure diaethylester scheidde zich gedurende drie dagen na de verzadiging met droog ammoniakgas een harde zich aan de wand van het glas vastzettende kristalkorst van het diamide af. Na 3 maal omkristalliseeren uit absolute alcohol was het smeltpunt 157°—158°.³²⁾

De geleidingsvermogens na de 2 laatste kristallisaties zijn in de volgende tabel vereenigd.

TABEL 21.

Kristallisatie	Verdunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur	Δ ³³⁾
4	5	34.4	53.4	— 9.6
5	5	29.1	44.0	— 13.7

Extrapolatie van het geleidingsvermogen voor het oogeblik van oplossen was hier overbodig, daar gedurende een uur bij geen der oplossingen verandering in het geleidingsvermogen te constateeren viel.

³⁰⁾ *Pasteur*, Jahresber. 1851. 411.

³¹⁾ *John Mc. Crae*, J. Chem. Soc. 83, 1324 (1903).

³²⁾ *Lutz*, C. 1900 II 1013 geeft smpt: 156°—157°.

³³⁾ $\Delta = [\kappa \text{ in } 0.5 \text{ m. boorzuur} - \kappa \text{ in water} - \kappa_{\text{H}_3\text{BO}_3}] \times 10^6$ waarin $\kappa_{\text{H}_3\text{BO}_3} = 28,6 \times 10^{-6}$. Hoewel aan deze depressie geen absolute waarde toegekend kan worden heb ik de getallen opgenomen ter demonstreering van het ontbreken van een positieve werking.

In verband met de geringe vermindering van het geleidingsvermogen bij de laatste kristallisatie en het duidelijk ontbreken van een geleidingsvermogenvermeerdering heb ik afgezien van een verdere reiniging van het preparaat.

3. d. *Wijnsteenzure dimethylester.*

Door een oplossing van 50 g rechtswijnsteenzuur in 50 g absolute methylalcohol, welke in de koude met droog zoutzuurgas verzadigd was, werd 24 uur na de bereiding gedurende een uur een droge luchtstroom gevoerd, teneinde het grootste deel van het zoutzuur weg te nemen. Daarna werd het oplosmiddel onder verminderden druk (uit een waterbad) afgedestilleerd. Het residu werd daarna weer op dezelfde wijze met methylalcohol en zoutzuur behandeld en de gevormde ester eindelijk in vacuum gefractioneerd.

Kpt_{12 mm}: 152°—153° ³⁴⁾ $n_D^{24.8^\circ} = 1.5532$.

Kpt_{8 mm}: 146°—147°.

Opbrengst na eerste destillatie 44 g.

De ester werd pas na geruimen tijd vast.

De na de diverse destillaties verkregen geleidingsvermogens zijn in de volgende tabel vereenigd.

TABEL 22.

Destillatie	Verdunning	$\kappa \times 10^6$ in water	$\kappa \times 10^6$ in 0.5 m. boorzuur ³⁵⁾	Δ
1	10	456	636	—
3	5	59.0	89.0	+ 3.2
5	5	8.7	47.4	+ 10.9

³⁴⁾ *Anschtz en Pictet*, Ber. 13, 1176 (1880). $\left\{ \begin{array}{l} \text{kpt}_{760 \text{ mm}} 280^\circ. \\ \text{,, } 23 \text{ ,, } 163^\circ. \\ \text{,, } 12 \text{ ,, } 158^\circ.5. \end{array} \right.$

³⁵⁾ $\kappa \cdot 10^6$ van 0.5 m. boorzuur = 27.8.

TABEL 23.

d. dimethyl- tartraat in:	tijd in minuten →	0	8	12	14	16	18	20	22
Water	10000 Ω	356	(355)	362	363	364	365	367	368
0,5 m. boorzuur	5000 Ω	599	(597)	599	599	599			
	4000 Ω	545	(542)	545	545	545			
	3000 Ω	472	(470)	472	472	472			

Capaciteit: 0.1580.

Deze ester bevordert dus de dissociatie van het boorzuur. Verdere reiniging van het preparaat scheen mij overbodig toe. De verzeepingssnelheid in de boorzuoeroplossing is blijkbaar geringer dan die in zuiver water.

4. d. Wijnsteenzure diaethylester.

Deze ester ³⁶⁾ werd op dezelfde wijze als de overeenkomstige dimethylester verkregen.

De volgende tabel geeft het destillatieschema weer.

De laatste destillatie deed het geleidingsvermogen in water niet meer afnemen.

TABEL 24.

dest.	fractie	kookpunt ³⁷⁾	druk	verd.	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in ³⁸⁾ 0.5 m. boorz.	Δ
3.	a	161°—162°	17 mm	5	61.4	87.7	— 1.7
	b	162°—163.5°	"	"	66.7	—	
	c	163.5°—164.5°	"	"	416.	—	
4.	a	161°—162°	"	"	17.7	—	
	b	162°—163°	"	"	10.2	47.4	+ 9.2
5.	midden	162.5°	"	"	10.3	47.4	+ 9.1

³⁶⁾ Anschütz en Pictet, Ber. 18, 1399 (1887); Landolt, A. 189, 324 (1877).; Frankland en Mc Crae, J. Chem. Soc. 73, 310 (1898).

³⁷⁾ Anschütz en Pictet (loc cit.) geven Kpt_{11 mm}: 157°.

³⁸⁾ κ van de 0.5 m. boorzuoeroplossing = 28.0×10^{-6} K.H.

TABEL 25.

d. diaethyl- tartraat in:	tijd in minuten →	0	3 à 3.5	6 à 6.5	9 à 9.5	12 à 12.5	15 à 15.5
water	11000Ω	423	(422.5)	425	426	427	428
	9000Ω	374.5	(373)	376.5	377.5	378.5	380
0.5 m. boorz.	5000Ω	600	(599)	601.5	603	604	605
	4000Ω	546	(545)	547.5	549	550	550.5
	3000Ω	473.5	(473)	475.5	476.5	477.5	478

Capaciteit = 0.1580.

Deze ester blijkt een geleidingsvermogen-vermeerdering te geven. Het geringe verschil van deze Δ met die van de rechtswijsteezsure dimethylester valt binnen de mogelijke fout.

5. d. Wijnsteenzure di. n. propylester.

De bereidingswijze dezer ester was gelijk aan die der methyl- en aethylester.

Rendement na eenmalige destillatie 90 %.

Onderstaande tabel geeft het destillatieschema aan:

TABEL 26.

dest.	fractie	kookpunt	druk	verd.	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur ³⁹⁾	Δ
1.	midden	172°—178°	18 mm	5	280	—	
	a	174°—175°	"	"	135	—	
2.	b	175°—176°	"	"	35.5	57.6	—5.9
	c	176°—177°	"	"	73.5	—	
3.	midden	175.5°—176°	"	"	9.9	44.9	+7.0

³⁹⁾ κ van de 0.5 m. H_3BO_3 -opl. = 28.0×10^{-6} K.H.

TABEL 27.

d.di.n.propyl- tartraat in:	tijd in min. →	0	3 à 3.5	5 à 5.5	7 à 7.5	10 à 10.5	12 à 12.5	15 à 15.5	20 à 20.5
water	11000Ω	255	280	295	309	321	—	332	—
	10000Ω	238	264	280	295	303	—	312	—
	11000Ω	255	—	295	308	322	328	332	341
	10000Ω	238	—	281	291	303	308	313	320
0.5 m. boorz.	10000Ω	607	610	612 ⁵	—	617 ⁵	—	620	—
	9000Ω	559 ⁵	562 ⁵	565	—	567 ⁵	—	572 ⁵	—
	7000Ω	497	500	502 ⁵	—	507 ⁵	—	510	—

Capaciteit = 0.3187.

Ook deze ester blijkt de dissociatie van het boorzuur te verhoogen.

De verzeeping verloopt in de boorzuoeroplossing minder snel dan in water alleen.

6. Antiwijnsteenzure dimethylester.

Ook deze ester werd volgens de methode van Anschütz⁴⁰⁾ bereid uit door verhitting op 60° boven P₂O₅ in vacuum watervrij gemaakt antiwijnsteenzuur en ter reiniging 1 × gefractioneerd gedestilleerd. Daar het hooge smeltpunt (± 111° voor de 1 × gedestilleerde ester) en het uitblijven van onderkoeling aanleiding gaf tot verstopping van de afvoerbuiss van de fractioneerkolf, zuiverde ik deze ester verder door een driemaal herhaalde sublimatie bij 100° in het vacuum van een waterstraalluchtpomp, onder overleiden van een zwakke, door zwavelzuur gedroogde luchtstroom.

Ook deze stof zuiverde ik door destillatie en sublimatie, inplaats van door kristallisatie uit benzol, daar bij de laatste methode deze hygroscopische ester minder gemak-

⁴⁰⁾ Anschütz, Ber. 21, 518 (1888).

kelijk te beschermen zou zijn tegen wateropname uit de vochtige lucht.

Smpt.: $113^{\circ}.5 - 114^{\circ}.0$.

Markwald en Karczay⁴¹⁾ en Berner⁴²⁾, verkregen deze ester door inwerking van methyljodide op het in benzol gesuspenderde zilverzout van antiwijnsteenzuur. Zij vonden voor het smeltpunt resp. 111° en 114° .

TABEL 28.

Sublimatie	Verdunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur ⁴³⁾	Δ
1	5	79.0	—	—
3	5	18.6	45.6	-1.8

De weerstand van de oplossingen bleef hier gedurende meer dan 20 min. onveranderd, zoodat extrapolatie overbodig was.

Hoewel deze ester geen vergrootende werking op de boorzurdissoctatie uitoefent, is eenige werking toch niet uitgesloten, daar bij het ontbreken van elke reactie een sterkere depressie door mediumverandering te verwachten zou zijn. (Vgl. appelpzure diaethylester.)

7. Antiwijnsteenzure diaethylester.

Deze op overeenkomstige wijze gemaakte diaethylester⁴⁴⁾ (Smpt.: 54°) werd ter zuivering $6 \times$ gedestilleerd, waarbij steeds een kleine voor- en naloop werd afgezonderd.

⁴¹⁾ Marckwald en Karczay, Ber. 42, 1518 (1909).

⁴²⁾ E. Berner, Tidsskrift for Kemi. 1919.

⁴³⁾ κ van de 0.5 m. H_3BO_3 opl. = 28.8×10^{-6} K.H.

⁴⁴⁾ Anschütz, loc. cit.

TABEL 29.

dest.	kookpunt ⁴⁵⁾	druk	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur ⁴⁶⁾	Δ
2	149°—150°	9 mm	78.0	—	—
3	149°—150°	9 „	57.9	61.2	— 25.5
4	149°.5	9 „	48.0	53.8	— 23.0
6	149°.5	9 „	16.1	39.0	— 5.9

Ook hier was na 25 min. geen verandering in de weerstand van de oplossingen van het product der 6^e destillatie te bemerken.

De geleidingsvermogen-vermindering, door deze ester veroorzaakt, is aanmerkelijk grooter dan die door de anti-dimethylester bewerkt.

8. d. Wijnsteenzuurdiamide (d. Tartramide).

Uit een bij 0° met droge ammoniak verzadigde oplossing van d. wijnsteenzure diaethylester in absolute alcohol kristalliseerde na 24 uur staan bij 0° het d. tartramide, in den vorm van een zeer vast aan den glaswand hechtende kristalkorst. Door opnieuw de oplossing bij 0° met ammoniak te verzadigen en te laten kristalleeren is het rendement der omzetting tot 100 % op te voeren.

Het d. tartramide is in de meeste oplosmiddelen (behalve in water en in pyridine) slecht oplosbaar.

Ter reiniging werd het diamide eerst herhaaldelijk uit groote hoeveelheden alcohol omgekristalliseerd. Later bleek de verzeepingssnelheid zoo gering, dat omkristalliseeren uit verdunde alcohol zeer goed mogelijk was. Ik voegde daartoe aan de kokende alcohol, waarin het tartramide gesuspenderd was, zooveel druppels water toe, tot alles opgelost was. Bij afkoeling kristalliseerde het diamide dan in harde glinsterende naalden uit.

⁴⁵⁾ *Anschütz*, loc. cit. $kpt_{14\text{ mm}}$: 156°.

⁴⁶⁾ κ van de 0.5 m. boorzuoopl. = 28.8×10^{-6} K.H.

Smpt. van het 6 × op deze wijze omgekristalliseerde preparaat: 208°.5 — 209°.0, onder ontleding. Het in de literatuur ⁴⁷⁾ genoemde smpt.: ± 195° is dus te laag.

TABEL 30.

Kristallisatie	Verdunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorz.	Δ
1	5	53.0	—	—
3	5	22.9	—	—
6	5	5.6	141,5	+108.0

Zelfs na 3 uur was de weerstand van de oplossing der stof in 0.5 m. boorzuur niet veranderd, terwijl het geleidingsvermogen van de oplossing in zuiver water langzaam toenam en wel gedurende de eerste 20 min. met ongeveer 2 %.

Het d. tartramide versterkt dus de boorzurddissociatie aanzienlijk.

9. Antiwijnsteenzuurdiamide. (a. Tartramide).

Het op volkomen gelijke wijze verkregen antitartramide smolt na 6 kristallisaties uit verdunde alcohol bij 187°, onder geringe ontleding.

TABEL 31.

Krist.	Verdunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorz.	Δ
3	5	15.0	—	—
6	5	7.6	73.2	+ 35.7

⁴⁷⁾ *Desmondèsir*, Ann. 80, 303 (1851); *Grote*, Ann. 130, 202 (1864); *Frankland, Wharton en Aston*, J. Chem. Soc. 79, 266 (1901); *Frankland en Ormerod*, J. Chem. Soc. 83, 1342 (1903).

Een ander preparaat, 5 × uit absolute alcohol gekristalliseerd, gaf de volgende waarden:

TABEL 32.

Krist.	Verdunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur	Δ
1	5	46.5	—	—
2	5	42.5	—	—
5	5	17.6	80.0	+ 33.6

Het geleidingsvermogen van deze oplossingen veranderde niet gedurende 20 min. Het geringe verschil in de dissociatieverandering van het boorzuur, door de beide preparaten te weeg gebracht, hangt misschien samen met het grotere eigengeleidingsvermogen van het laatste preparaat.

10. d. Diaethyltartramide.

Dit door *Frankland en Slator*⁴⁸⁾ beschreven diamide lost aanzienlijk beter in warme alcohol op dan het ongesubstitueerde diamide. Na 3 maal kristalliseeren uit 96 %-ige alcohol was het smpt.: 215°.0 — 215°.5 [210°], onder ontleding. *Frankland en Slator* l.c. geven: 210° — 211°.

TABEL 33.

Krist.	Verdunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur	Δ
1	5	11.5	—	—
3	5	5.1	126.6	+ 91.6

Geen spoor van weerstandsverandering was gedurende 20 min. waarneembaar.

De vergrootende werking op de boorzuurdisassociatie is iets geringer dan die van het optisch actieve ongesubstitueerde diamide.

⁴⁸⁾ *Frankland en Slator*, J. Chem. Soc. 83, 1349 (1903).

11. *Anti-diaethyltartramide.*

Na $2 \times$ kristalliseeren uit alcohol smolt het uit kleurlooze lange verviltende naalden bestaande preparaat bij $170.^{\circ}5 - 171.^{\circ}0$, zonder ontleding.

TABEL 34.

Krist.	Verdunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur	Δ
1	5	9.7	—	—
2	5	7.4	89.6	+ 52.3

Ook bij geen dezer oplossingen veranderde het geleidingsvermogen gedurende de metingen.

De vergrooting der boorzuurdissoctatie door dit glycol veroorzaakt overtreft die welke door het overeenkomstige ongesubstitueerde diamide bewerkt wordt.

c. Bereidingswijze en geleidingsvermogen van enkele wijnsteenzuurimiden.

1. *Literatuuroverzicht.*

Teneinde een vergelijking te kunnen maken tusschen de dissociatievermeerderende werking op boorzuur van de wijnsteenzure esters en diamiden (welke werking — gelijk nader zal blijken — door de glycolfunctie dezer verbindingen veroorzaakt wordt) en van een aan deze stoffen zoo veel mogelijk gelijk systeem, waarbij echter de vrije draaibaarheid van de beide asymmetrische C-atomen is opgeheven en de stand der beide hydroxylgroepen is vastgelegd, heb ik de werking van enkele wijnsteenzuurimiden op boorzuur nagegaan.

Uit het actieve- en het racemische zuur zal, behoudens intramoleculaire omlegging bij de ringsluiting, resp. een actief en een racemisch imide ontstaan, dus steeds een stof met transstandige hydroxylgroepen; daarentegen zal uit het antiwijnsteenzuur een imide met hydroxylgroepen in cis-stand ontstaan.

Enkele N-gesubstitueerde imiden waren reeds terloops door *Ladenburg*⁴⁹⁾, *Wende*⁵⁰⁾, *Meissner*⁵¹⁾ en *Frankland en Slator*⁵²⁾ onderzocht.

*Ladenburg*⁵³⁾ trachtte de omzetting van coniïne-hydrochloride in isoconiïne-hydrochloride door destillatie met zink en water te verklaren door een cis-trans verplaatsing van het waterstofatoom van de stikstof ten opzichte van de ortho-propylgroep in de piperidinekern, (bij welke verklaring het stikstofatoom dus al gedacht werd de top van een viervlak en de aan de stikstof gebonden groepen de hoekpunten van het grondvlak van dat viervlak te vormen). Zoekende naar meerdere voorbeelden van een dergelijke nieuwe isomerie bij andere stikstofderivaten, meende *Ladenburg* in de d. wijnsteen-zuurimiden geschikt materiaal daarvoor gevonden te hebben.

De door *Ladenburg* door verhitting van het methyl- en aethylammonium d. bitartraat onder afsplitsing van water verkregen d. wijnsteen-zuur-methyl- en -aethylimiden, bleken goed gekristalliseerde, sterk rechts draaiende verbindingen te zijn.

Ladenburg vond bij deze verbindingen, evenmin als zijn leerling *Wende* (l.c.) bij de methyl-, aethyl- en phenylimiden, spoor van een isomeer, hetgeen geen verwondering behoeft te verwekken, daar, indien in andere gevallen de bedoelde isomerie al mag bestaan, de beide isomeren der hier besproken stoffen door wenteling over 180° om de as, gaande door het N-atoom en door het midden van de verbindingsslijn der beide asymmetrische C-atomen, tot bedekking zijn te brengen, dus identiek zijn.

In aansluiting aan het werk van *Ladenburg* en *Wende* trachtte *Meissner* (l.c.) enkele anti-imiden te maken. Hij slaagde hierin alleen bij het benzylimide, aangezien hij meende,

⁴⁹⁾ *Ladenburg*, Ber. 29, 2710 (1896).

⁵⁰⁾ *Wende*, Ber. 29, 2719 (1896).

⁵¹⁾ *Meissner*, Ber. 30, 1574 (1897).

⁵²⁾ *Frankland en Slator*, J. Chem. Soc. 83, 1355 (1903).

⁵³⁾ *Ladenburg*, Ber. 26, 854 (1893).

dat alleen gekristalliseerde bitartraten voor de imide-bereiding bruikbaar waren.

Frankland en Slator (l.c.) beschrijven een verbinding, verkregen door gedurende 4 uur 1 deel wijnsteenzuur met 2 deelen aniline op 180° te verhitten, het residu te extraheeren met kokend water, in te dampen en te laten kristalliseeren. Het uitkristalliseerende product, door hen voor „tartranil” (Smpt.: 225°) gehouden, is vermoedelijk het d. phenylamidowijnsteenzuur geweest, zooals uit het hieronder volgende zal blijken.

Van de anti-imiden als cis-diolen met 5-ringstructuur vermoedde ik, in verband met het door *Böeseke en van Loon*⁵⁴⁾ bij de cis-cyclopentaaen en cis-hydrindeendiolen geconstateerde, een aanzienlijke stijging van het boorzuurgeleidingsvermogen, terwijl van de actieve en racemische imiden geen vermeerdering viel te verwachten.

De benzyl- en phenylimiden losten zeer weinig in koud water op, waarom ik trachtte de methyl- en aethyl-anti-imiden te verkrijgen, welke, gezien het door *Ladenburg* c.s. betreffende het gedrag der overeenkomstige actieve verbindingen medegedeelde, veel meer in water oplosbaar zouden zijn.

Echter is het mij tot heden nog alleen gelukt het anti-aethylimide in zuiveren toestand af te zonderen

2. Anti-methyltartrimide.

In een gewogen destilleerkolf werd aan een geconcentreerde oplossing in water van een afgewogen hoeveelheid anti-wijnsteenzuur (1 mol.) een 33 %-ige alcoholische methylamine-oplossing (1 mol.) toegevoegd. De oplossing werd daarna in vacuum voorzichtig drooggedampt, waarbij zij in een dikke

⁵⁴⁾ *Böeseke en van Loon*, Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. 26, 1268; 27, 5 en 28, 213.

kleurlooze stroop overging, welke gedurende langen tijd in vacuum boven fosforpentoxyde op 140° — 145° ⁵⁵⁾ verhit werd. Nadat de vereischte gewichtsvermindering (overeenkomende met het verlies van 2 mol. water) was bereikt, werd de inmiddels donkerbruin gekleurde stroop door schudden in veel koude absolute alcohol opgelost, waarbij een geringe hoeveelheid lichtbruine stroop achterbleef, bestaande uit in absolute alcohol onoplosbaar bitartraat. [Ook het door directe precipitatie van een abs. alcoholische antiwijnsteen-zuuroplossing met methylamine verkregen bitartraat had dezelfde consistentie; pas na 2 weken staan in vacuum boven H_2SO_4 kristalliseerde het tot een harde buitengemeen hygroscopische massa (Smpt.: $\pm 75^{\circ}$).] Na concentratie der absoluut alcoholische oplossing kristalliseerde uit hoeveelheden, overeenkomende met 30 g bitartraat, (welke 24 g imide zouden kunnen geven), 10,9 g lichtbruin poeder, hetgeen na $2 \times$ kristalliseeren uit abs. alc. een uit kleurlooze naalden bestaand preparaat leverde. Het smeltp. dezer stof: 158.8° — 159.0° [158.5°] komt overeen met het door *Wende* (*l.c.*) voor dl. methyltartrimide opgegeven smeltpunt nl.: 158° — 159° .

Alle pogingen om uit het bruine dikvloeibare residu (dat zeer goed oplosbaar was in water, alcohol, aethylacetaat en ijsazijn en slecht in benzol, chloroform, ligroïne en aether) het anti-methyltartrimide te doen kristalliseeren waren vruchteloos.

De wijnsteenzuurimiden reageeren met koude verdunde alkaliën langzaam; pas bij verwarming laten zij zich met phenolphthaleïne als indicator scherp titreeren als éénbasische zuren.

0.3205 g van het bovengenoemde bij 158.8° — 159.0° smeltende product neutraliseerden in de warmte 25.86 cm^3 $\text{Ba}(\text{OH})_2$, opl. van 0.0856 n.

Aeq. gew. gevonden: 144.8. Berekend: 145.0.

⁵⁵⁾ Bij lagere temperaturen gaat de waterafsplitsing uiterst langzaam, mede als gevolg van de dikvloeibaarheid der massa.

Ter nadere identificatie van de bij $158^{\circ}.8-159^{\circ}.0$ smeltende stof werd het geleidingsvermogen in water en in 0.5 m. boorzuur bepaald. Zooals in verband met het smelpunt verwacht werd, veroorzaakte het product geen geleidingsvermogen-vermeerdering. De in water langzaam verlopende ringopening vond in tegenwoordigheid van boorzuur bijna niet meer plaats. Verder werd de identiteit met dl-methylimide, gemaakt uit methylamine-dl.bitartraat, door een onveranderd mengsmelpunt vastgesteld.

TABEL 35.

Krist.	Verdunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur	Δ
2	5	12.4	38.1	- 3.1

TABEL 36. ⁵⁶⁾

dl-methyltar- trimide in water	0'	8'	10'	20'	30'	40'	50'	60'	122'	185'
$\kappa \cdot 10^6$	12,4	13,4	13,6	15,1	16,8	17,8	18,8	19,7	25,4	30,7

Door de verhitting heeft dus in elk geval in een deel van het preparaat omlegging van een der hydroxylgroepen plaats gehad, gelijk bewezen is door het uitblijven van een dissociatievermeerderende werking op boorzuur van het bij $158^{\circ}.8-159^{\circ}.0$ smeltende product, welke conclusie mogelijk gemaakt werd door het gelijke gedrag van het optisch actieve methylimide (zie pag. 62), waarvan de trans-stand der OH-groepen krachtens zijn optische activiteit onomstootelijk vast stond, alsook door de krachtige dissociatievergrootende werking van een preparaat van anti-aethyltartrimide, verkregen uit aethylamine-anti-bitartraat.

⁵⁶⁾ Op de verzeepingssnelheid der imiden hoop ik binnenkort terug te komen.

In welke phase der imidevorming de omlegging heeft plaats gegrepen zal moeilijk uit te maken zijn.

Omlegging als bitartraat of als amidozuur zou overeenkomst vertoonen met de isomerisatie van d-wijnsteenzuur⁵⁷⁾ en derivaten (b.v. van cinchonine zouten⁵⁸⁾ en esters) door verhitting op hooge temperatuur (170°-175°) tot druivenzuur en antiwijnsteenzuur, resp. hun derivaten, waarbij, in het geval van aanwezigheid van water en van kaliloog door *Böesecken*⁵⁹⁾ en later door *Winther*⁶⁰⁾ het antiwijnsteenzuur als tusschenproduct is aangetoond, welk zuur zich dan naar gelang van de temperatuur meer of minder volledig in druivenzuur omzet.

Omlegging nadat ringsluiting heeft plaats gehad is echter eveneens mogelijk.

*Meissner*⁶¹⁾ constateerde dat uit benzylamine-antibitartraat bij verhitting op 180° uitsluitend het druivenzuurimide ontstond (Smpt.: 167°)⁶²⁾. Verhitting op 160°—165° bracht de verhouding druivenzuur-imide: anti-imide (Smpt.: 126°) op 2:1 en zelf vond ik dat verhitting op 110°—115° uitsluitend anti-imide levert.

Eenzelfde invloed van de temperatuur heb ik bij het anti-aethyltartramide gevonden.

Van de hypothesen, voor de verklaring van de racematie opgesteld, voldoen er voor de omlegging der imiden slechts twee: ten eerste die, waarbij het verlies van optische activiteit wordt toegeschreven aan intermediaire enoliseering, welke hypothese is gegeven ter verklaring van het feit, dat amandelzuur en phenyl p-toluylazijnzuur *zeer vlot* daarentegen β -phenyl β -methylpropionzuur en atrolactinezuur *niet* geïnactiveerd

⁵⁷⁾ *Jungfleisch*, Bull. soc. chim. 18, 201 (1872).

⁵⁸⁾ *Pasteur*, Compt. rend. 37, 162 (1853).

⁵⁹⁾ *Böesecken*, Rec. trav. chim. 17, 224 (1898).

⁶⁰⁾ *Winther*, Z. f. phys. Chem. 56, 719 (1906).

⁶¹⁾ *Meissner*, Ber. 30, 1574 (1897).

⁶²⁾ Verhitting op 110° en na afloop der reactie op, 180° gaf hetzelfde resultaat.

worden, de beide laatsten n.l. als resp. geen asymmetrie en geen H- aan het α -C-atoom dragend.⁶³⁾

Verder wordt deze hypothese nog gesteund door de waarneming van *Dakin*⁶⁴⁾ dat van de actieve hydantoïnen alleen die met een H-atoom aan het α -C-atoom gemakkelijk hun activiteit verliezen.

(Ingevolge deze hypothese zou dus het s.-dimethylwijnsteenzuur en zijn derivaten volkomen stabiel moeten zijn bij verwarming en het actieve monomethylwijnsteenzuur zou dus door verhitting niet volledig geïnactiveerd kunnen worden, daar het zich geheel of gedeeltelijk in het isomere actieve zuur zou omzetten.)

Ten tweede geeft ook *Werners*⁶⁵⁾ voorstelling een bevredigend inzicht in de imide-omkeering. Volgens *Werner* kunnen nl. de valentierichtingen van een asymmetrisch C-atoom onder bepaalde omstandigheden (b.v. bij hoge temperatuur) in één plat vlak komen, waarna er even veel kans bestaat, voor het ontstaan van een d- als voor een l-molecule.

Toch is deze hypothese in de meeste gevallen wel zeer vaag, daar zij zonder verdere hulphypothesen niet verklaart, waarom in sommige gevallen racematie optreedt, in andere niet. Het is b.v. bij de genoemde actieve zuren zonder meer niet duidelijk waarom alléén inactivering kan optreden wanneer er aan het asymmetrische α -C-atoom een H-atoom gebonden is.

De waarschijnlijkheid van de door *James en Jones*⁶⁶⁾ opgeworpen mogelijkheid, dat wijnsteenzuur zijn activiteit zou kunnen verliezen door achtereenvolgens afsplitsing en opname van water door de glycolgroep onder intermediaire vorming van een al of niet geëmoliseerd keto-zuur — welke hypothese

⁶³⁾ *Rothe*, Ber. 47, 843 (1914); *McKenzie and Widdows*, J. Chem. Soc. 107, 702 (1915). Zie ook; *O. Aschan*, Ber. 46, 2162 (1913).

⁶⁴⁾ *Dakin*, J. Am. chem. Soc. 44, 48 (1910).

⁶⁵⁾ *Werner*, Stereochemie, blz. 48.

⁶⁶⁾ *James and Jones*, J. Chem.Soc. 101, 1158. (1912).

gegrond was op het ontstaan van koolzuur en brandigdruivenzuur als afbraakproducten van hydroxyfumaarzuur bij verhitting van wijnsteen zuur in water in toegesmolten buizen op 170° — is hier uiterst gering in verband met de omstandigheden waaronder de imide-vorming werd uitgevoerd, n.l. door verhitting van het droge bitartraat boven 100° in een door fosforpentoxyde gedroogd vacuum.

3. d. *Methyltartride*.

Het methyllumonium d. bitartaat op de bij het voorgaande preparaat beschreven wijze verkregen, kristalliseerde, in tegenstelling met het anti-bitartraat, bij het indampen der oplossing uit. Het zout werd gedurende ± 8 uur in vacuum boven fosforpentoxyde verhit op 140° — 145° , waarbij het na korten tijd door ontleding smolt. (Smpt. in capillair: 170° , bij snel verhitten.) Tegen het einde van het proces — wanneer de gewichtsvermindering overeenkwam met het verlies van 2 mol. water — werd het reactieproduct weer vast.

De harde bruine massa werd fijngewreven en in een Soxhlet-huls gedurende een dag met benzol geextraheerd — waardoor een hoeveelheid bruingekeurde stof werd weggenomen — en na ontkleuring met beenderkool uit abs. alcohol gekristalliseerd.

Smpt. eerste fractie: 167° — 170° (onscherp). Aequivalent gewicht door titratie bepaald: 143.7. Theoretisch: 145, dus nog bijna 1 % te laag.

Na $3 \times$ kristalliseeren uit absolute alcohol was het smpt.: 177° — 178° [175°]⁶⁷⁾. 0.3020 g neutraliseerden bij 100° $24.35 \text{ cm}^3 \text{ Ba(OH)}_2$ opl. 0.0856 n. bij 100° . Aeq. gew.: 145.0.

Voor de moleculaire rotatie in abs. alc. werd gevonden: 1.43715 g in 200 cm^3 abs. alc.: $\alpha_D^{20} = 2^{\circ}.91$ voor $l. = 2 \text{ dm}$, dus $[\alpha]_D^{20} = 202^{\circ}.5$ en $[M]_D^{20} = 293^{\circ}.6$.

Hierna werd het geleidingsvermogen in water en in 0.5 m. boorzuur bepaald.

⁶⁷⁾ Ladenburg, l. c. Smpt. d. Methyltartride: 178° .

TABEL 37.

Krist.	Verdunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorz.	Δ
4	5	29.7	49.0	- 9.1

TABEL 38.

Tijd →	0'	5'	10'	15'	20'	30'	40'	50'	60'	90'	160'	200'
$\kappa \cdot 10^6$ in water	29.7	30.4	31.0	31.5	32.2	33.2	33.9	34.4	35.3	37.0	40.6	48.0
$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur . . .	49.0	49.1	49.4	49.9	50.0	50.7	51.2	51.4	51.9	52.9	55.4	57.5

Het actieve trans-methylimide verhoogt dus het geleidingsvermogen van boorzuur niet.

De verzeepingssnelheid in water ⁶⁸⁾ is gelijk aan die voor het inactieve imide. De toename van $\kappa \cdot 10^6$ in resp. 185' en 200' bedraagt in beide gevallen ± 18.3 K. H. eenheden.

4. *Anti-aethyltartrime.*

Het aethylamine-antibitartraat ging bij indampen van de waterige oplossing in een kleurloze taaie stroop over, welke in vacuum boven fosforpentoxyde verhit werd op $110^\circ - 115^\circ$, totdat uit de smelt geen waterdampbellen meer ontweken. Gewoonlijk bedroeg de gewichtsvermindering iets meer dan de theoretische. Na afkoeling duurde het meerdere dagen voor kristallisatie optrad.

Het residu werd door schudden opgenomen in zeer veel

⁶⁸⁾ De vrij groote vermindering in het boorzur geleidingsvermogen welke hier, in tegenstelling met het bij het inactieve methylimide gevondene, optreedt, heeft vermoedelijk zijn oorsprong te danken aan de mindere graad van zuiverheid van dit actieve imide.

koude absolute alcohol, waarbij het imide naast allerlei ontledingsproducten in oplossing ging. Het eventueel onomgezette bitartraat bezonk na enkele uren staan als een half weke massa (Bij direct oplossen in weinig warme alcohol versmeert het bij afkoeling mede zich afscheidende bitartraat het kristallisatieproduct).

Uit de tot op een klein volume (1 deel alcohol op 1 deel opgeloste stof) ingedampde oplossing, welke met warme benzol tot een begin van troebeling werd bedeed, kristalliseerde $\pm 30\%$ van het oorspronkelijke residu als een bruin poeder uit. Door indamping van het alcohol-benzolmengsel en toevoeging van een nieuwe hoeveelheid benzol is het rendement met $\pm 10\%$ te verbeteren.

Verhitting van grotere hoeveelheden ineens drukte het rendement.⁶⁹⁾

Verwarming boven 130° deed veel druivenzuur-aethylimide (Smpt.: 178° — 179°) ontstaan, welke stof bij verhitting boven 150° hoofdproduct werd.⁷⁰⁾

Smpt. van het ruwe anti-imide: 115° — 120° .

Ter verwijdering van sporen druivenzuurimide werd het ruwe product $2 \times$ gefractioneerd gekristalliseerd uit absolute alcohol, waarbij steeds een kleine eerste fractie met een onscherp smeltpunt (128° — 130°) werd afgezonderd, welke fractie het weinig in koude alcohol oplosbare druivenzuur-aethylimide bevatte. Daarna werd het uit lichtroode kristalschubben bestaande preparaat nog $3 \times$ gekristalliseerd uit benzol met juist zooveel absolute alcohol als nodig was om het materiaal in de warmte op te lossen. Zelfs na deze kristallisaties vertoonden de eenigszins vettig aanvoelende kristallen een rose schemering.

Smpt.: $122^\circ.0$.

0.3105 g opgelost in kokend water neutraliseerden 22.72 cm^3 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ opl. 0.0856 n. Aeq. gew.: 158.9. Berekend: 159.0

⁶⁹⁾ Porties van 20—30 g bitartraat gaven het beste rendement.

⁷⁰⁾ Het anti-imide hoopte zich dan in de niet tot kristallisatie te brengen moederloogen op.

Het anti-aethylimide loste zeer goed op in water, alcohol en pyridine, zeer weinig in benzol, aether en petroleumaether.

Het geleidingsvermogen in water en in 0.5 m. boorzuur is in de volgende tabellen weergegeven.

TABEL 39.

Krist.	Ver- dunning	$\kappa \cdot 10^6$ in water	$\kappa \cdot 10^6$ in 0.5 m. boorzuur	Δ
6	5	6,4	737.0	702.6

TABEL 40.

tijd	0'	5'	10'	15'	20'	25'	30'	35'	40'	45'
$\kappa \cdot 10^6$ in water	6,4	8.3	10.4	12.7	14.4	15.8	16.5	18.6	19.5	21.2

De weerstand van de boorzuoeroplossing veranderde niet.

De hydratatiekromme van dit anti-aethylimide (zie fig. 1 pag. 66) heeft een veel steiler verloop dan die van het dl-methylimide en van het ter vergelijking opgenomen d-aethyltartrimide.

Het bestaan van een complexeverbinding van dit cis-diol met boorzuur is niet dubieus.

De geringe verzeepingssnelheid van de meeste der onderzochte stoffen in boorzuoerpl. weerlegt de onderstelling, dat de verzeeping van het imide, met groote snelheid geschiedend, juist afgelopen zou zijn vóór de eerste meting, dus binnen 5 min.

Hoewel er, ingevolge de door *Ladenburg* e. a. onderstelde valentierichtingen bij een verzadigd driewaardig stikstofatoom, van de antitartrimiden twee optisch inactieve, onplitsbare, isomeren denkbaar zijn, heb ik tot heden zoowel bij het aethyl- als bij het benzyylimide steeds slechts één stof gevonden.⁷¹⁾

⁷¹⁾ Vergelijk: *J. Meisenheimer en M. Schütze*, Ber. 56, [B] 1353 (1923).

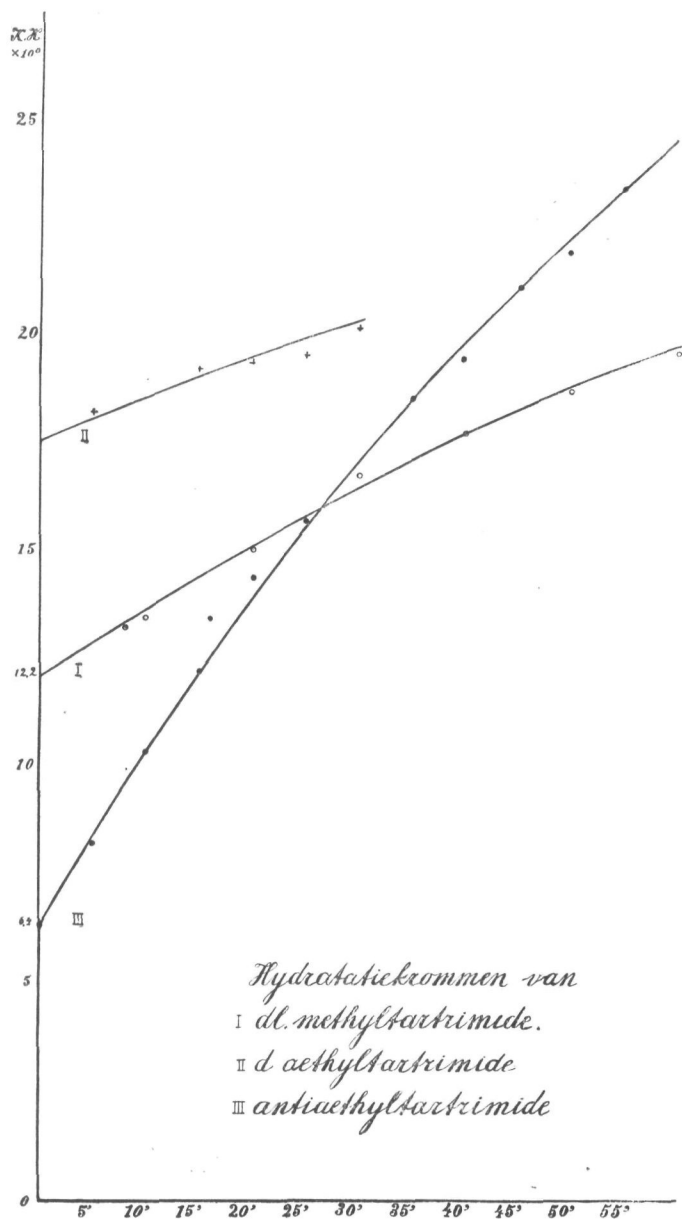
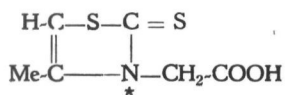


Fig. 1.

De gevolgde pyrogene bereidingswijze kan hier evenwel oorzaak zijn, dat alleen het meest stabiele isomeer is ontstaan.

[In dit opzicht is meer succes te verwachten van N-houdende ringsystemen zonder asymmetrische C-atomen en van zoodanige structuur, dat door het afwijken van de derde affiniteitsrichting van het N-atoom uit het vlak der beide anderen (en dus tevens het eenige symmetrievlak van het molecule), „moleculaire asymmetrie” optreedt. Beide optische antipoden hebben dan gelijk bestaansrecht, en zullen, ingeval de antipoden niet onmiddellijk in elkaar overgaan, wanneer zij dus eenige stabiliteit bezitten, door kristallisatie met een actieve stof gescheiden kunnen worden. ⁷²⁾]

⁷²⁾ Hoewel een enkele poging in deze richting door *Groth* en *Holmberg* [Ber. 56, 289 (1923)] ondernomen n.l. de splitsing van het :



in optische antipoden niet met succes is bekroond, blijft de kans bestaan, dat er ringsystemen zijn waarbij een dergelijke splitsing wel mogelijk is.

d. Bereidingswijze en geleidingsvermogen van enkele methoxy-verbindingen.

1. d. *Dimethoxy-barnsteenzure dimethylester.*

Deze, door *Purdie en Irving* ⁷³⁾ beschreven ester, werd op de door hen aangegeven wijze bereid.

Bij 50 g d. wijnsteenzure dimethylester, opgelost in 240 g ICH_3 , werd in kleine hoeveelheden 200 g bij 100° tot constant gewicht gedroogd zilveroxyde gebracht.

Na toevoeging van de helft van het oxyde werd de massa met 250 cm^3 , met zwavelzuur gereinigde benzol verdund. Na 4 uur koken aan een terugvloeikoeler werd de vloeistof van het AgI scherp afgezogen en het residu herhaalde malen met benzol uitgewasschen. Na het zich uit de troebele benzolische oplossing afzettende water uit een scheitrechter afgelaten te hebben, werd de benzol door een Vigreux-opzet afgedestilleerd en de achterblijvende ester in vacuum gefractioneerd.

Kookpunt van het begin tot het einde: 132° bij 12 mm (temp. van het oliebad: 155°).

Van de vloeibaar blijvende ester verkreeg ik 54 g; het rendement was derhalve 93 %.

Na een 2^{de} vacuumdestillatie was de draaiing van het polarisatievlak bij 15° :

$$\alpha_D^{15} = +103.38 \quad l = 1.00 \quad d_{40}^{15} = 1.1728 \quad [\alpha]_D^{15} = +88^\circ.1.$$

Purdie en Irving (l.c.) vinden:

Kookpunt: 132° bij 12 mm. Rendement: 85 %

$$\alpha_D^{60} = +93^\circ.48 \quad l = 1.001 \quad d_{40}^{60} = 1.1317 \quad [\alpha]_D^{60} = +82^\circ.52$$

Hun ester werd vast en smolt dan bij 51° .

⁷³⁾ *Purdie en Irving*, J. Chem. Soc. 79, 957 (1901).

TABEL 41.

Destillatie	Verdunning	$\times 10^6$ in water	$\times 10^6$ in 0.5 m. boorzuur	Δ
2	5	9.4	28.4	— 9.0

TABEL 42.

tijd →	0'	3'	4'	6'	8'	10'	12'	20'	30'
$\times 10^6$ in water	9.4	10.4	10.8	11.2	11.8	12.6	13.2	15.5	18.5
$\times 10^6$ in boorz.	28.4	28.5	28.9	29.5	29.9	30.1	30.4	31.7	33.6

Het ontbreken van een geleidingsvermogen-vermeerdering bij boorzuurtoevoeging is voor dit dimethoxy-glycol zeer duidelijk.

De verzeepingssnelheid is ook hier in de boorzuurhoudende oplossing aanzienlijk minder, dan in de oplossing in zuiver water.

2. d. Dimethoxy-barnsteenzuur.

Door verzeeping met 10 $\frac{0}{0}$ -ige kali van d. dimethoxy-barnsteenzure dimethylester, aanzuren en langdurig continu extraheeren met aether, werd dit zuur verkregen.

Na omkristallisatie, achtereenvolgens uit water en uit aceton, smolt de ruitvormig gekristalliseerde stof bij $150^{\circ}.8$ — $151^{\circ}.0$ [$150^{\circ}.0$]. *Purdie en Irving* (l.c.) geven 151° als smeltpunt.

0.1112 g neutraliseerden 19.55 cm³ Ba(OH)₂ opl. 0.0639 n.

Aeq. gew. gevonden: 89.0. Berekend: 89.0.

Het geleidingsvermogen in water en in 0.5 m. boorzuuroplossing is in de onderstaande tabellen vereenigd.

TABEL 43.

$\mu_{\infty} = 376.$					
V	C	κ	μ_v	α_v	K^{25}
1.996	0.5010	0.008929	17.82	0.0474	11.8×10^{-4}
3.992	2505	6665	26.61	708	13.5
7.984	1252	4848	38.71	0.103	14.8
15.97	0.06262	3392	54.17	144	15.2
31.94	3131	2329	74.39	198	15.3
63.88	1565	1583	101.1	269	15.5
127.8	0.007825	1040	132.9	354	15.2
255.6	3912	0.0006809	174.0	463	15.6
511.2	1956	4322	220.9	601	17.7
1022.	0.000979	2669	272.8	726	18.8
2044.	489	1609	328.5	874	29.5

Gemiddeld: $K^{25} = 15.3 \times 10^{-4}$.

De methyleering der beide hydroxylgroepen van het wijnsteen-
zuur heeft dus de dissociatieconstante ruim $1.5 \times$ groter
gemaakt.

TABEL 44.

$\kappa_{H_3BO_3} = 28.8 \times 10^{-6}.$					
V	C	κ	$\Delta \kappa$	μ_v	$\Delta \mu_v$
1.996	0.5010	0.008340	-0.000589	16.64	-1.18
3.992	2505	6315	350	25.21	-1.40
7.984	1252	4523	325	36.11	-2.60
15.97	0.06262	3180	203	50.78	-3.34

Daar de geleidingsvermogenvermindering welke bij dit zuur
door boorzuurtoevoeging optreedt, overtuigend aangetoond
was met de 4 bovenstaande verdunningen, heb ik afgezien
van het meten van hoogere verdunningen.

HOOFDSTUK II.

Bespreking van de resultaten.

§ I. Boorzuur en de polyoxyverbindingen in het algemeen.

Alvorens uit het, in het vorige hoofdstuk gegeven cijfermateriaal conclusies te trekken omtrent den aard der stoffen, waarvan het geleidingsvermogen in water en in 0.5 m. H_3BO_3 -oplossing is gemeten, acht ik het gewenscht de wisselwerking tusschen deze laatste stof en verschillende organische stoffen (polyoxyverbindingen) aan een nadere beschouwing te onderwerpen.¹⁾

Deze reactie kan zich, gelijk bekend is, demonstreeren in een wijziging van den zuurgraad, in een wederzijdsche vermeerdering der oplosbaarheid en tenslotte in een vergrooting van de optische activiteit, in zooverre natuurlijk de met boorzuur samengebrachte stof daartoe aanleiding geeft.

Van deze drie is de wijziging van den zuurgraad, in het onder leiding van *Prof. Böeseken* te Delft verrichte onderzoek, bijna uitsluitend gebruikt voor het constateeren van de bedoelde werking. Daar verschillende electrolyten in 0.5 m. H_3BO_3 -oplossing een geringer geleidingsvermogen vertoonen dan in water alleen, wijst een aanzienlijke vermeerdering van dit vermogen dus zeker op een inwerking.²⁾

Hierbij dient gelet te worden op:

a. De eischen, waaraan de structuur eener organische

¹⁾ Voor de literatuur betreffende complexvorming van boorzuur met organische verbindingen verwijs ik naar de, door *Prof. Böeseken* gegeven, volledige samenvattingen: Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. 26, 3 (1917); Rec. trav. chem. 40, 553 (1921); Ch. Weekblad 19, 207 (1922), alsmede naar: *Couvert*, Diss. Delft 1921.

²⁾ In hoeverre een vermindering van het geleidingsvermogen, gepaard gaande met een vermeerderde rotatie of oplosbaarheid, op een inwerking kan wijzen zal nader worden besproken.

verbinding moet voldoen, opdat de genoemde werking met stelligheid kan worden verwacht.

- b. De factoren, welke de intensiteit der reactie beïnvloeden.
- c. De meest waarschijnlijke verklaring voor deze werking.
- d. De conclusies, welke getrokken kunnen worden over de stoffen, die deze werking in meerdere of mindere mate te voorschijn roepen.

a. De eischen, waaraan de structuur van een organische verbinding moet voldoen, ten einde na toevoeging van boorzuur een verhoogd geleidingsvermogen der waterige oplossing te verkrijgen, laten zich afleiden uit de talrijke onderzoekingen van *Prof. Böseken* l.c. over dit onderwerp. Deze eischen hebben betrekking op:

- 1. Den aard en het aantal van de vereischte groepen.
- 2. De plaatsing van deze groepen in het molecule.
- 3. De stand, welke deze groepen in de ruimte ten opzichte van elkaar moeten innemen.

1. De verbindingen moeten minstens bevatten: 2 hydroxyl-groepen; één hydroxyl- en één carbonylgroep; één carbonyl- en één carboxylgroep of twee carboxyl- of carbonyl-groepen.

2. Daar in het algemeen alleen de α -oxy en α -ketozuren, de 1.2-diolen en 1.2-diketonen en van de dicarbonsuren alleen het oxaalzuur een duidelijke positieve werking vertoonen, is het dus, zoo niet noodzakelijk, dan toch hoogst wenschelijk, dat de beide werkzame groepen zoo dicht mogelijk bij elkaar zijn geplaatst.

3. Vertoonen, zoo ver tot heden onderzocht, alle α -oxy- en α -ketozuren een positieve werking, de 1.2-diolen blijken alleen werkzaam te zijn, wanneer de bouw van het molecule de beide hydroxylgroepen noodzaakt in elkaars nabijheid te blijven, zooals dat b.v. het geval is voor 5-ringsystemen (cis-1.2-cyclopentaandiolen, cis-1.2-indaandiolen, α -tartrimiden etc.) en voor ortho-benzolderivaten (pyrocatechine en substitutiepro-

ducten), waarbij de stand der hydroxylgroepen vastgelegd is door de ringstructuur.

Ontbreekt een dergelijke dwang geheel of gedeeltelijk zooals het geval is in verbindingen met open ketens — bij de vicinale glycolen dus — en mogelijk ook in verzadigde ringsystemen, met 6 of meer C-ringatomen, dan manifesteert de werking van het boorzuur zich minder duidelijk of blijft zelfs geheel uit.

Behalve bij de α -oxyzuren en bovengenoemde 1.2-diolen (glycolen), treedt de reactie met boorzuur ook in bij het salicylzuur — een β -oxyzuur dus — en bij enkele 1.3-glycolen. Maar voor deze verbindingen is het zeer waarschijnlijk dat de beide werkzame groepen tot elkaar gebracht worden — of door de benzolring, — of door de aan het middelste C-atoom gehechte groepen.

Een organische verbinding zal dus stellig met boorzuur reageeren, wanneer het vast staat, dat twee der onder a. 2. genoemde groepen in het molecule in elkaars onmiddellijke nabijheid voorkomen.

(Dat de beide werkzame groepen door draaiing om een C-C-binding in elkaars nabijheid kunnen worden gebracht, is op zich zelf niet voldoende).

Deze conclusie is, in verband met het groote aantal waarnemingen waarop zij berust, zeker niet te gewaagd.

b. De factoren, welke de intensiteit der reactie beïnvloeden zijn:

1. De temperatuur van de oplossing.
2. De concentraties der beide op elkaar werkende stoffen.
3. De aard van de inwerkende stof.

1. Door verschillende onderzoekers ³⁾ is er op gewezen dat de zuurgraad van een dergelijke, boorzuur bevattende oplossing bij verwarming nadert tot die van een gelijkgeconcentreerde oplossing onder dezelfde omstandigheden, maar

³⁾ voor boorzuurmanniet b.v. door *Magnanini*, Gazz. chim. ital. 21, II. 134 (1891); zie ook: *Agno en Valla*, Gazz. chim. ital. 43, II. 163 (1913).

zonder boorzuur, dus afneemt, om bij afkoeling weer tot de oude waarde terug te keeren.

Donath en Mayrhofer ⁴⁾ bemerkten dat een met manniet zuurgemaakte boraxoplossing bij verwarming alkalisch wordt om bij afkoeling weer zuur te worden.

De werking neemt dus bij verwarming af en is blijkbaar zoowel in een zuur als in een alkalisch medium mogelijk.

2. Vermeerdering van de werking bij verhooging van de concentratie van de organische stof (en een gelijkblijvende boorzuurconcentratie) is algemeen geconstateerd. Voor sommige stoffen (α -ketozen, oxaalzuur) komt de reactie alleen bij groote concentraties in een vermeerdering van het geleidingsvermogen tot uiting. Evenzoo geeft vergrooting van de boorzuurconcentratie, hoewel in minder sterke mate, vermeerdering van de intensiteit.

Door *Magnanini* (l.c.) is dit aangetoond voor α -oxyzen, door *Agno en Valla* (l.c.) voor manniet en door *Bösesen* (l.c.) voor 1,2.-dioxybenzolderivaten alsmede voor verschillende suikers, o.a. fructose.

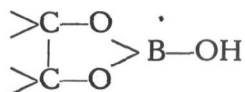
3. De intensiteit van de werking hangt ten nauwste samen met de aanwezighe, voor een positieve werking noodzakelijke, groepen terwijl het overige deel van het molecule slechts van secundaire beteekenis is. De stoffen, waarbij een dezer groepen een carboxylgroep is, geven de vermeerdering van het geleidingsvermogen als maatstaf nemend, onbetwist de meest intensieve werking. Als voorbeeld van een der overige positiefwerkende stoffen diegene kiezend, welke het grootste effect oplevert n.l. het anti-aethyltartride, waarbij, door boorzurtoevoeging aan 0,2 m. oplossing een vermeerdering van $\pm 700 \times 10^{-6}$ K.H. eenheden intreedt, blijkt deze werking toch nog van een geheel andere orde van grootte te zijn dan die, welke bij het corresponderende zuur in eenzelfde concentratie optreedt, n.l. $\pm 15000 \times 10^{-6}$ K.H.

⁴⁾ Z. anal. Chem. 20, 379 (1881).

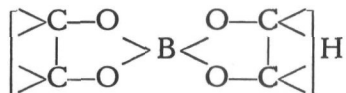
c. De verklaring door *Magnanini*⁵⁾ voor deze werking gegeven, n.l. het ontstaan van gemakkelijk dissocierende complexe verbindingen tusschen boorzuur en hydroxylhoudende stoffen, waarbij dan aan deze verbindingen een sterk zuur karakter toegeschreven werd, is op den achtergrond geraakt door de formuleering van *Van 't Hoff*⁶⁾ volgens wien de zure verbinding — tevens oorzaak van de vermeerdering van het rotatie-vermogen — uit een cyclische boroester met een vrije OH-groep aan het boriumatoom zou bestaan, welke ringvormige verbinding gedacht werd te ontstaan onder waterafplitsing.⁷⁾

*Grün*⁸⁾ in aansluiting met de resultaten door hem verkregen bij het onderzoek van metaalcomplexen van verschillende glycolen en suikers⁹⁾ heeft zich in het geval boorzuurmanniet tegen de esterformule uitgesproken. In de plaats daarvan denkt hij zich een verbinding waarin de manniet moleculen door nevenvalenties aan het „boorzuur radicaal” gebonden zijn en in dien toestand complexe anionen vormen.

Eindelijk hebben in den laatsten tijd *Böeseke* en *Hermans*¹⁰⁾ onderstelt dat er naast een zwakzure verbinding:



ook een verbinding met een 5-waardig boriumatoom gevormd zal worden van de structuur:



Deze laatste verbinding stellen zij aansprakelijk voor de

⁵⁾ *Magnanini*, Atti. acad. Lincei. 6, 260, 411, 457, (1890); Gazz. chim. ital. 20, I, 428, 441, 443, 543 (1890); 21, II 134, 215 (1891); Z. f. phys. Ch. 6, 58 (1890); 9, 230 (1892); 11, 281 (1893).

⁶⁾ Lagerung der Atome im Raume, 3e Aufl. p. 90.

⁷⁾ *Böeseke*, Rec. trav. chim. 40, 556, 1921.

⁸⁾ *Grün*, Monatsh. für chem. 37, 409—423 (1916).

⁹⁾ *Grün*, Ber. 41, 3465—78 (1908), *ibid.*, 43, 1291—98 (1910), Monatsh. für chem. 37, 409—423 (1916).

¹⁰⁾ *Böeseke*, Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. 26, 97—111 (1923).

vermeerdering van het geleidingsvermogen. Het bestaan van dit type verbindingen is bewezen door meerdere vertegenwoordigers er van af te zonderen.

Deze structuurformule is voor het disalicyloboorzuur bevestigd door splitsing in optische antipoden met behulp van strychnine.¹¹⁾

Hoewel de juiste structuur der sterk zure complexen voor de beteekenis van het boorzuur als middel tot configuratiebepaling van ondergeschikt belang is, wensch ik er hier toch even de aandacht op te vestigen dat, indien bovenstaande verbindingen de oorzaak zouden zijn van de sterk zure reactie der waterige oplossing, deze verbindingen een geheel afzonderlijke plaats zouden innemen.

Immers bij beide typen met resp. 3- en 5-waardig borium heeft in eerste instantie het zeer zwakke boorzuur een cyclische verbinding moeten vormen met twee ester-bindingen.

Het zou nu zonder meer wel zeer merkwaardig zijn dat:

- a. deze bindingen in verdund waterige oplossing zouden ontstaan,
- b. niet alleen bij aanwezigheid van een zeer groote H^+ -concentratie,
- c. doch ook in een alkalisch milieu, terwijl de gelijk geconstitueerde verbindingen van het type $B(OAlk)_4X$, waarin X een der alkalimetalen voorstelt, in water zeer snel en volledig verzeepen¹²⁾;
- d. daarbij zou de esterificatie van het zwakke boorzuur in een zeer korten tijd, ook bij geringe H^+ -concentraties tot stand moeten komen, (de evenwichtstoestand moeten bereiken), daar nooit een spoor is gevonden van een toename van het geleidingsvermogen van een dergelijke oplossing met den tijd.

Het onder a, b en c genoemde zou desnoods nog te verklaren zijn met het argument, dat de cyclische esters tot de

¹¹⁾ Meulenhoff, Diss. Delft 1924.

¹²⁾ Copeau, Compt. rend. 127, 719-722 (1898). Livio Cambi, Atti acad. Lincei. Roma, [5] 23, I, 244-52.

zeer sterke zuren kunnen behooren, zoodat er bij het evenwicht slechts zeer weinig van gevormd behoeft te worden. Voor sommige α -oxy- en α -keto-zuren is dit laatste evenwel moeilijk aan te nemen, gezien de geweldige geleidingsvermogen-vermeerdering, welke hier bij boorzuur toevoeging kan optreden ¹³⁾.

Een dergelijke redeneering kan echter geen verklaring geven voor het onder d. genoemde.

Aan alle moeilijkheden wordt, althans voorloopig, tegemoet gekomen door te onderstellen dat het complex opgebouwd is uit 1 mol. boorzuur en een of meer moleculen der organische stof, tezamen gehouden door nevenvalenties tusschen het B-atoom en de beide O-atomen uit de twee voor de positieve werking noodzakelijke zuurstofhoudende groepen.

Het met groote snelheid ontstaan van een dergelijke verbinding in water — b. v. reeds gedurende het oplossen der componenten — zoowel bij aanwezigheid van H' als OH' onderstelt slechts een zekere mate van onverzadigdheid van het driewaardige B-atoom en van het tweewaardige O-atoom, welke laatste voldoende bekend is.

De additieneiging en tot op zekere hoogte ook de onverzadigdheid van het driewaardige borium is door Copeaux (l.c.) aan de triaethylester geconstateerd, welke ester met 1 mol NaOC_2H_5 een goed gekristalliseerde verbinding gaf, welke verbinding pas bij verhitting boven 200° verkoolde en ook met $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ niet in reactie te brengen was, reden waarom C. er de structuur $\text{NaB}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ aan toekende.

Livio Cambi (l.c.) heeft dergelijke verbindingen gemaakt met de metalen Li-, K- en Ca-, welke meestentijds kristalalcohol bevatten. Zoowel de metalen als de oxyalkylgroepen waren in alcoholische oplossing door resp. andere metalen en oxyalkylgroepen te verdringen.

Grün (l.c.) heeft verbindingen afgezonderd van metaboraten met twee en drie moleculen manniet, sorbiet, etc.

Ook in de halogeen verbindingen komt de additieneiging van het borium tot uiting; deze toch vereenigen zich met aminen en nitrillen tot additieverbindingen.

¹³⁾ b.v. voor methylaethylglycolzuur en voor pyrodruivenzuur. Vgl. o.a. Böeseken, Rec. trav. chim. 40, 579 (1921).

dingen, welke vervolgens overgaan in het zeer stabiele B N. Aan Johnson ¹⁴⁾ is het gelukt enkele van dergelijke verbindingen met diverse nitrillen af te zonderen.

De additieverbinding van boortrifluoride en alcohol valt bij verhitting uiteen in HF en B F₂ (OC₂ H₅) ¹⁵⁾.

Het sterkste argument voor de onverzadigdheid van het driewaardige borium leveren tenslotte de door Böeseken en Hermans (l.c.) afgezonderde zuren met een 5-waardig B-atoom.

Behalve dat de additie formule voor de borocomplexen de vier bovengenoemde bezwaren ondervangt, biedt zij m.i. nog enkele voordeelen n.l.:

1. De hulphypothese dat de COOH-groep altijd en de CO-groep van de α -ketozuren als ook die van de 1.2-diketonen alleen bij voldoende concentratie van de oplossing gehydrateerd zijn, wordt overbodig. Deze hypothese was eertijds noodzakelijk, daar ondersteld werd, dat alleen in de ruimte dicht bij elkaar zich bevindende *hydroxylgroepen* een cyclische boro-ester konden vormen, terwijl tevens aangenomen werd, dat hydroxylgroepen elkaar afstootten zoodat alleen bij volledige hydratatie van de groepen COOH- en CO- steeds twee aan naburige C-atomen gelegen hydroxylgroepen in deze stoffen bijeen zouden zijn en dus tot complexvorming in staat.

Wanneer nu evenwel het complex tot stand kan komen door restvalenties van O-atomen, is het niet meer noodzakelijk van deze atomen te veronderstellen, dat zij eerst door opname van water in hydroxylgroepen overgaan.

2. Het ontstaan en het uiteenvallen van het complex vindt in de additieformule een eenvoudiger voorstelling dan in de esterformuleering. Volgens de laatste is zoowel voor het ontstaan als voor het ontleden van ieder complexmolecule steeds weer de afgifte of de opname van 2 (of 4) moleculen water noodig. Additie zal daarentegen plaats kunnen vinden indien de beide O-atomen voldoende dicht

¹⁴⁾ Johnson, Journ. of Phys. Chem. 16, 128 (1912).

¹⁵⁾ Gasselin, Ann. Chim. Phys. [7] 3, 14—42 (1892).

tot elkaar naderen om te kunnen samenwerken, terwijl het complex zal dissocieeren indien die beide O-atomen zich zoover van elkaar verwijderd hebben, dat de samenwerking ophoudt.

3. *Böeseken en Hermans* (l.c.) zoeken in de valentie-vermeerdering van het borium (van 3 tot 5) de verklaring voor de vermeerdering van de aciditeit, welke in vele gevallen bij toevoeging van boorzuur aan polyoxyverbindingen optreedt. Een additie van moleculen met „zure” groepen (-COOH, -OH enz.) aan het boriumatoom onderstelt eveneens een valentievermeerdering van dat atoom en zal dus, volgens eenzelfde redeneering als boven, vergrooting van den zuurgraad veroorzaken. Het is nu zeer voor de hand liggend aan te nemen, dat de zuursterkte van de complexen zal toenemen naar mate aan het borium atoom meerdere moleculen met dergelijke „zure” groepen gehecht worden. Ingeval van complexvorming met organische zuren, zal het geheel van den aard van het zuur afhangen of reeds het eerste, dan wel pas een complex met meerdere organische moleculen sterker zuur zal zijn dan het geaddeerde molecule op zich zelf reeds is. Daar de hoogere complexen voornamelijk in de meer geconcentreerde oplosingen gevormd zullen worden, zal dus bij sommige zuren de reactie met boorzuur zich alleen dan in een geleidingsvermogen vermeerdering uiten, indien de concentratie van het organische zuur een voor dat zuur bepaalde waarde te boven gaat.

Inderdaad is dit laatste voor het oxaalzuur, voor verschillende α -ketozuren alsmede voor alle α -diketonen geconstateerd ¹⁶⁾.

[Oplosbaarheidsverandering en rotatiebeïnvloeding zullen, in geval die waarde voor de concentratie van het zuur, tengevolge van geringe oplosbaarheid niet te bereiken is, het bestaan van een reactie tusschen die stof en H_3BO_3 waarschijnlijk kunnen maken.]

¹⁶⁾ *Böeseken* (l.c.).

Een formulering voor de complexvorming, welke het bestaan van meerdere complexen van toenemende zuursterkte toelaat, geeft dus een ongedwongen verklaring voor het gedrag dezer zuren.

— Tenslotte wil ik er op wijzen, dat de additieverbindingen met 1 en 2 mol. der organische polyoxyverbinding, onder daartoe geschikte omstandigheden, water zullen verliezen en overgaan in de echte cyclische esters met resp. drie en vijfwaardig borium.

d. De door *Prof. Böeseken* ingevoerde configuratiebepalingsmethode voor hydroxylhoudende stoffen met behulp van de complexvorming met boorzuur, steunt op de, uit het aanzienlijke feitenmateriaal afgeleide algemeene conclusie, dat, slechts indien twee of meer dezer groepen aan naburige C-atomen gelegen, in elkaars onmiddellijke nabijheid voorkomen, complexvorming optreedt, welke zich dan, tenminste indien de waterige oplossing voldoende geconcentreerd is, steeds uit in een vermeerdering van het geleidingsvermogen. De stoffen welke zich leenen voor de toepassing dezer methode zijn tot twee groepen terug te brengen n.l.:

- I. Diegene, waarvan de stand der bij de complexvorming werkzame groepen door den bouw van het molecule zoodanig is gefixeerd, dat er slechts keus is tusschen één stand, waarbij complexvorming zéker zal optreden en een of meerdere standen, waarbij die vorming van te voren reeds buiten gesloten is.

Tot deze groep behooren zeker de fraaiste toepassingen der methode; b.v. de onderscheiding van ortho-dioxybenzol-derivaten en aromatische ortho-oxycarbonsuren van hun meta- en para-isomeren. Evenzoo kunnen de alifatische α -oxy en α -ketozuren van alle andere alifatische oxy- en ketozuren op deze wijze onderscheiden worden. Hetzelfde geldt voor de 1.2-cis-diolen ter onderkenning van hun trans-isomeren, mits de OH-groepen

aan een C-5-ringsysteem gehecht zijn of aan een dergelijk systeem met 4 C- en één N- of O-atoom ¹⁰⁾. Tevens kunnen op deze wijze plaatsgrijpende of plaatsgehad hebbende omleggingen van hydroxylgroepen vervolgd en geconstateerd worden (b.v. inversie, mutorotatie, isomerisatie, enz.).

- II. De tweede groep omvat die verbindingen, welke de starre structuur van die van de eerste groep geheel of gedeeltelijk missen, zoodat van te voren geen of slechts vaag gedefinieerde standen voor de bij de complexvorming betrokken groepen zijn aan te wijzen.

Het optreden van een vermeerdering van het geleidingsvermogen duidt nu slechts aan, dat de beide groepen voldoende dicht bijeen kunnen komen. Alvorens eenig verband te zoeken tusschen de grootte dezer vermeerdering en de structuur der toegevoegde stof, dient overwogen dat genoemde vermeerdering van verschillende factoren afhankelijk is. In een dergelijke oplossing kunnen n.l. meerdere complexen van verschillende samenstelling en zuursterkte naast elkaar bestaan. Het meest voor onderlinge vergelijking geschikt zullen dus gelijk geconcentreerde oplossingen zijn en in het bijzonder die, waarvoor het aannemelijk te maken is, dat zij slechts één soort complexe moleculen bevatten. De waargenomen vermeerdering is nu een functie o. a. van de electrolytische dissociatie-constante van het uitgangproduct en van die van het complex in dat medium alsmede van de ontledingsconstante van dat complex.

Slechts in zeer bijzondere gevallen en dan nog wel met behulp van enkele speculatieve onderstellingen zal het wellicht mogelijk zijn deze drie constanten in afzonderlijke cijfers weer te geven.

Waar zulks in 't algemeen niet mogelijk is zegt een verschil in geleidingsvermogenvermeerdering alleen dan iets over de neiging tot complexvorming, indien het waarschijnlijk

¹⁰⁾ Böeseken (l.c.); Zie ook dit proefschrift pag. 59.

is, dat en de dissociatieconstanten van de uitgangsprogramkten en die van de verkregen complexen, in de beide met elkaar vergeleken gevallen, gelijk zijn.

Hoewel hierover nooit absolute zekerheid te verkrijgen is, zullen opvolgende termen van sommige homologe reeksen, alsmede verschillende stereoisomere verbindingen, bij benadering althans, aan dezen eisch voldoen.

Tusschen de vormingsconstante van een complex en de samenstelling van het opgenomen organische molecule zal zeker verband bestaan. Hierbij dient evenwel overwogen te worden, dat de toestand waarin de organische stof in een boorzuur oplossing aanwezig is, niet gelijk behoeft te zijn aan die in een zuiver waterige oplossing en zeker niet zijn zal, indien onder energie uitwisseling een deel van een dergelijk open ketenderivaat in een sterk zuur ringvormig complex overgegaan is.

Het komt mij mede om deze reden gewenscht voor, het door geleidingsvermogenmetingen verkregen inzicht in de verschillen in complexvorming van de onder II genoemde stoffen (dus die met open ketens) voorloopig terug te brengen tot verschillen in de stabiliteit der complexen. Het zoeken naar een verband tusschen die eerstgenoemde verschillen en de percentages van de voor complexvorming op een bepaald oogenblik geschikte moleculen van een, zich zeer waarschijnlijk toch reeds in een abnormale toestand (tenminste ten opzichte van die in water) bevindende organische stof, teneinde uit dat verband weer een betrekking op te sporen tusschen die percentages en het aanwezig zijn van bepaalde groepen in de moleculen, zal steeds onder het grootste voorbehoud dienen te geschieden. *)

*) *Hermans*, Diss. Delft 1924

§ 2. Boorzuur en de α -oxycarbonzuren.

Uit de cijfers vermeld in § 1b van Hoofdstuk 1 laten zich gegevens afleiden over:

- a. het aantal moleculen oxyzuur, in de complexe verbindingen op één mol. boorzuur aanwezig.
- b. het moleculair geleidingsvermogen van geconcentreerde oplossingen van α -oxycarbonzuren in 0,5 m. boorzuur.
- c. den invloed van substituenten aan het α -C-atoom op de stabiliteit van de borocomplexen, bestaande uit 1 mol. boorzuur en 1 mol. oxyzuur,
- d. de complexvorming bij de stereoisomere wijnsteenzuren.

a. In verband met de in § 1 van dit hoofdstuk aangegeven voorstelling over het wezen der complexvorming, was bij de alifatische α -oxyzuren het ontstaan van meerdere complexen te verwachten. Een aanwijzing in deze richting leverde reeds het door *Baudron* ¹⁷⁾ besproken boortriwijnsteenzuur van de samenstelling $B(OH)_3 \cdot 3C_4H_6O_6$ en het trikaliumzout van dit zuur, alsmede vooral de door *Böeseken* e.s. (l.c.) in den laatsten tijd afgezonderde verbindingen, ontstaan uit 1 mol. boorzuur en resp. 1 en 2 mol. van verschillende aromatische stoffen.

Steunende op het feit dat boorzuur zich met manniet, fructose etc. ¹⁸⁾ als een eenwaardig zuur laat titreeren is het waarschijnlijk dat bovenbedoelde complexen, ten minste in geconcentreerde oplossingen, als éénbasische zuren gedissocieerd zijn. Door titratie laat zich dit natuurlijk niet bewijzen, temeer nog daar dan het complex in zijn componenten uiteenvalt ¹⁸⁾. Daar de boorzuur oplossing altijd 0.5 m. was, be-

¹⁷⁾ G. Baudron, *Ann. Chim. Phys.* [7] 19, 536 (1900).

¹⁸⁾ Mellon and Morris, *Ind. and Eng. Chem.* 16, 123. (1924).

hoefde ik geen rekening te houden met eventuele verschillen in de hydratatietoestand van het boorzuur ¹⁹⁾, welke bij grotere concentraties kunnen optreden,

Het organische zuurmolecule door Z en het boorzuur door B voorstellende, was er een evenwicht te verwachten tusschen B, Z, BZ, BZ₂ en misschien BZ₃.

Daar de complexen zoowel met hun ontledigingsproducten als met hun ionen in evenwicht zullen zijn, kunnen de volgende evenwichten optreden:



enz.



enz.

Het evenwicht (0) kan in de sterk zure oplossing der α -oxyzuren (behalve voor zeer groote verdunningen) zonder bezwaar verwaarloosd worden.

Ten einde nu van oplossingen met weinig oxyzuur iets nader te weten te komen, heb ik ondersteld dat de massawerkingswet hier van toepassing is en dat in deze oplossingen de concentraties van BZ₂, BZ₃ en hun anionen, alsmede van eventueel voorkomende meerbasische anionen te verwaarloozen klein zijn. Voor geringe oxyzuur-concentraties kan de boorzuoroplossing dan als een homogeen medium opgevat worden.

De schijnbare dissociatieconstante (S) in dit medium is af te leiden uit de vergelijkingen voor de evenwichten (I), (II) en (III).

De concentratie van het niet in complexe toestand aan-

¹⁹⁾ Travers, Journ. of the Indian Institute of Science, Febr. 1914.
Myers, J. Chem. Soc. 111, 172-179 (1917).

wezige boorzuur stel ik daartoe voor door (B) en de totale concentratie, die het oxyzuur zou hebben indien in de oplossing niet tevens boorzuur aanwezig was, door C.

De concentraties van de overige moleculen en ionen in de oplossing aanwezig, zijn nu voor te stellen als gedeelten van die van C.

Ter aanduiding van deze partieele concentraties heb ik het symbool der betreffende stof tusschen rechte haken geplaatst, zoodat dus:

$$[Z]C + [Z']C + [BZ]C + [B'Z]C = C$$

$$\text{of} \quad [Z] + [Z'] + [BZ] + [B'Z] = 1$$

Uit (I), (II) en (III) volgt evenzoo:

$$C [H'] [Z'] = [Z] K \quad (1)$$

$$C [H'] [BZ'] = [BZ] K_1 \quad (2)$$

$$(B) \cdot [Z] = [BZ] V \quad (3)$$

waarin K en K_1 respectievelijk de dissociatieconstante van het vrije zuur en die van het complex BZ_1 voorstelt en V de evenwichtsconstante is voor de ontleding van dat complex in zijn componenten. De dissociatiegraad bedraagt nu $[H']$, zoodat:

$$S = \frac{C [H']^2}{1 - [H']} \quad (4)$$

Samentelling van (1) en (2) geeft:

$$C [H'] \{ [Z'] + [BZ'] \} = [Z] K + [BZ] K_1$$

$$C [H']^2 = [Z] K + [BZ] K_1 \quad (5)$$

Volgens (3) is:

$$[BZ] = \frac{(B) [Z]}{V}, \text{ zoodat (5) overgaat in:}$$

$$C [H']^2 = \frac{[Z]}{V} \{ KV + (B) K_1 \}. \quad (6)$$

Door vermeerdering van de beide leden van (3) met $[Z]V$ ontstaat:

$$[Z] \{ (B) + V \} = V \{ [BZ] + [Z] \} = V \{ 1 - [H'] \}$$

waaruit volgt:

$$1 - [H'] = \frac{[Z]}{V} \{ (B) + V \}. \quad (7)$$

Substitutie van (6) en (7) in (4) geeft:

$$S = \frac{KV + (B) K_1}{V + (B)} = K \frac{V + (B) \frac{K_1}{K}}{V + (B)} \text{ of } = K_1 \frac{\frac{K}{K_1} V + (B)}{V + (B)} \quad (8)$$

Indien de boorzuurconcentratie veel grooter is dan die van het oxyzuur, dus zeker aanzienlijk grooter dan die van het complex, wordt (B) practisch gelijk aan de totale boorzuurconcentratie en tengevolge daarvan zal S voor verdunde oplossingen der zuren constant moeten zijn. Bij vergrooting van de oxyzuurconcentratie zal (B) kleiner worden, en daar K_1 grooter is dan K, (indien er tenminste sprake is van een geleidingsvermogenvermeerdering) zal de waarde van S, uit dien hoofde kleiner moeten worden.

Verder laat zich uit bovenstaande formule (8) afleiden dat zoowel voor $(B) = 0$ als voor $V = \infty$, S gelijk is aan K.

Voor het denkbeeldige geval $(B) = \infty$, mits V niet tevens gelijk is aan ∞ , wordt $S = K_1$ en indien V en (B) beide zeer groot zijn, doch $\frac{V}{(B)}$ een eindige waarde V' heeft, gaat (8) over in

$$S = \frac{V' K + K_1}{V' + 1} \quad 21)$$

de formule voor de schijnbare dissociatieconstante van twee met elkaar in evenwicht zijnde vormen van een zuur of een base. ²²⁾

Aan het al of niet constant zijn van S kan nu de geldigheid der gemaakte onderstellingen getoetst worden.

Voor de berekening van S heb ik gebruik moeten maken

²¹⁾ Deze formule geschreven als:

$$S = K \frac{\frac{V}{(B)} + \frac{K_1}{K}}{\frac{V}{(B)} + 1}$$

is ook van toepassing op zuren of basen die in water opgelost, in evenwicht zijn met een hydraat met 1 mol. H_2O . Indien nu K_1 , de dissociatieconstante van het hydraat, grooter is dan K, diezelfde constante van het zuur met 1 mol. minder water, zal S (nu de gewone dissociatieconstante van het zuur in water), indien (B) de waterconcentratie voorstelt, bij toenemende concentratie van het zuur, dus bij afnemende waterconcentratie moeten dalen, met K als grenswaarde.

²²⁾ Lundén, Samml. chem. u. chem. techn. Vortr. Bd. 14 (1900).

van de door mij verrichte geleidingsvermogen-metingen in 0,5 m. H_3BO_3 , daarbij onderstellende dat het moleculair-geleidingsvermogen bij oneindige verdunning van alle voorkomende mengsels $Z + BZ$ zoo weinig van dat zelfde vermogen van zuiver Z zal afwijken, dat het steeds gelijk aan dat voor zuiver Z genomen kan worden. Immers het grootste deel van dat vermogen zal op rekening komen van het H -ion en de zeer gedeeltelijke vervanging van Z' door BZ' zal slechts een geringe verandering teweegbrengen, waardoor dus tevens ook elke wijziging in het percentage BZ' een te verwaarloozen verandering van het moleculair geleidingsvermogen bij oneindige verdunning zal ten gevolge hebben.

Verder heb ik ondersteld, dat ook hier de dissociatiegraad d.w.z. de verhouding van de H -ionen concentratie tot de totale zuur concentratie gelijk is aan $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$.

De onderstaande tabellen bevatten de aldus berekende waarden van $S \cdot 10^4$ bij verschillende concentraties voor enkele α -oxycarbonzuren.

V	Glycol- zuur ²³⁾ $K_{25} \cdot 10^4 = 1,54$	Amandel- zuur ²⁴⁾ 4.3	Tartron- zuur 47	Me-tartron- zuur 40	d. Wijn- steen-zuur 9.8	a. Wijn- steen-zuur 6.5
1		167		420	376	342
2		116	169	392		255
4		74	124	283		166
8	2.6	43	96	191		96
16	2.3	26	76	126	80	61
32	2.2	17	63	90	55	39
64	2.1	13	60	70	43	28
128	2.0	10	56	61	37	23
256	2.0	7,7	54	55	36	23
512	2.0	7,7	52	60	42	24
1024		[6,6]?	64	82	68	37

²³⁾ Böeseken en Kalshoven, Rec. trav. chim. 37, 131 (1918).

²⁴⁾ Böeseken en van der Ent, ibid. 37, 180 (1918).

v	10	20	40	80	160	320	640	1280
Appelzuur $K^{25} = 3,8 \cdot 10^{-4}$	26,7	16,9	12,3	10,0	9,2	8,1	7,8	8,8
Citroenzuur $K^{25} = 8,2 \cdot 10^{-4}$		74	48	36	29	27	25	24

De waarden van $S \cdot 10^4$ voor deze zuren zijn in de bijgaande grafische voorstellingen (fig. 2 en 3, pag. 89 en 90) tegen de verdunning in liters uitgezet.

Hoewel de waarden van $S \cdot 10^4$ allerm minst constant zijn, blijkt toch dat zij voor verdunningen grooter dan ± 128 tot een constant bedrag naderen om pas bij zeer groote verdunningen weer een weinig te stijgen, hetgeen of door het optreden van boorzuuranionen of van den tweeden dissociatietrap der dicarbonzuren voldoende verklaard kan worden. (Bij glycol- en amandelzuur ontbreekt deze stijging.)

Bij verdunningen van 128—1 stijgt de waarde van S , het sterkst voor die van 10—1.

Dit verloop van S wijst dus uit, dat voor grootere concentraties de gemaakte onderstellingen onjuist zijn. Op grond van die onderstellingen was immers hier juist een kleinere waarde van S te verwachten dan voor de meer verdunde oplossingen.

De meest voor de hand liggende verklaring is nu, dat in deze geconcentreerde oplossingen complexe verbindingen aanwezig zijn, opgebouwd uit meerdere moleculen oxyzuur.

Behalve dat van deze verbindingen een grootere zuursterkte te verwachten is, zal hun optreden ook ten gevolge hebben, dat de door mij berekende waarde van het moleculair geleidingsvermogen voor deze oplossingen en dus ook die van S te groot zijn, daar het aantal grammoleculen zuur nu daalt beneden de voor de berekening gebruikte waarde, welke gebaseerd was op de aanname dat elk zuuranion uit slechts één mol. oxyzuur ontstaan was.

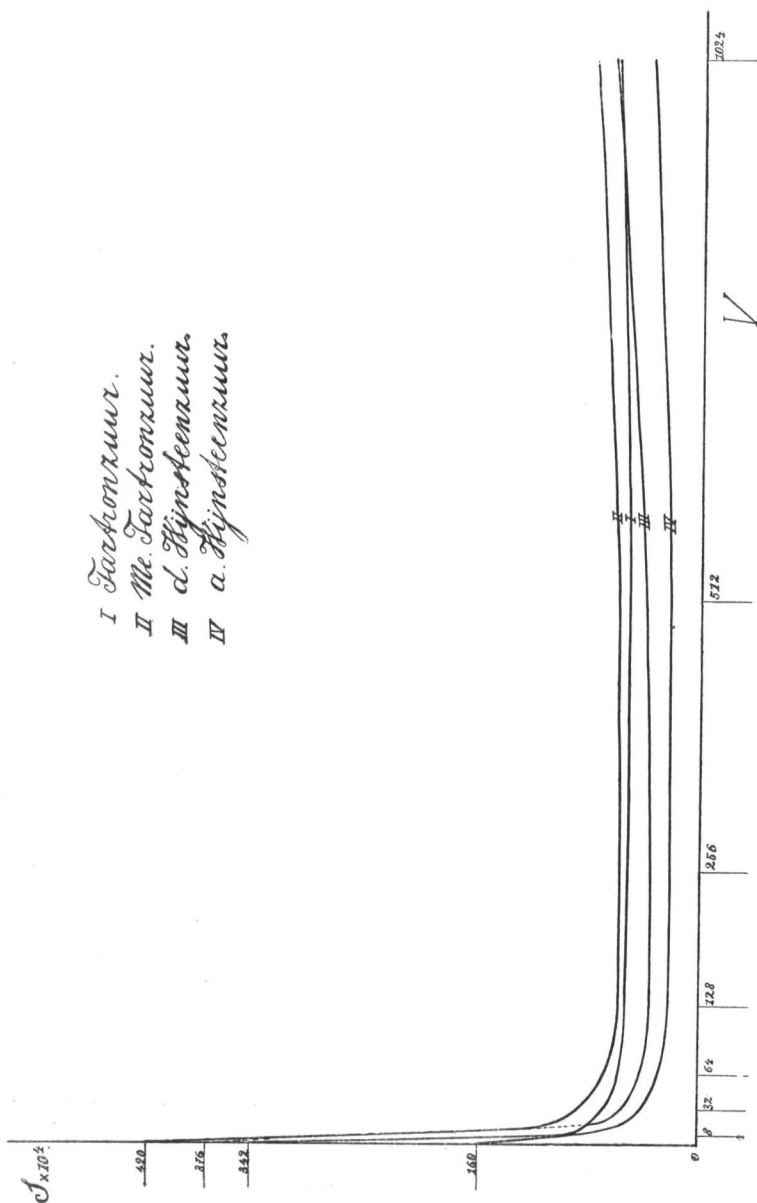


Fig. 2.

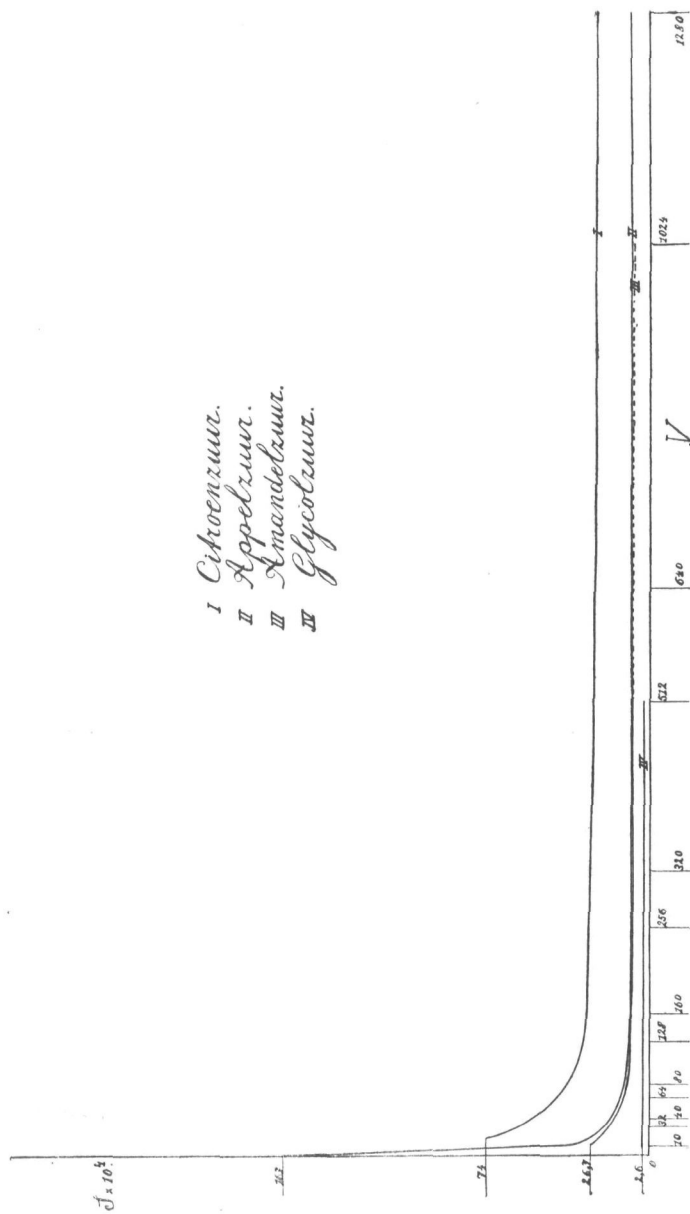


Fig. 3.

De *plotselinge* richtingsverandering der kromme is te verklaren uit het feit dat de concentraties der hoogere complexen evenredig zijn met hoogere machten van de oxyzuurconcentratie, zoodat dus, indien tenminste de vormings-constanten van die hoogere complexen niet van een andere orde van grootte zijn dan die van het eerste complex (BZ), over een bepaald verdunningstraject practisch naast het vrije oxyzuur alleen het complex BZ zal optreden.

Voor α -oxycarbonsuren met geen of een geringe tweede dissociatieconstante zal het wellicht mogelijk zijn bij groote verdunningen een constante waarde voor S te bereiken, zoodat dan dus het zuur practisch alleen in evenwicht is met het eerste complex.

Wanneer het nu tevens mogelijk is voor drie verschillende boorzuurconcentraties (B_1 , B_2 en B_3) drie, over een zelfde verdunningstraject constante waarden voor S (S_1 , S_2 en S_3) te vinden zal de formule:

$$S = \frac{KV + (B)K_1}{V + (B)}$$

drie onafhankelijke vergelijkingen met drie onbekende (n.l. V, K en K_1) leveren.

Het spreekt van zelf dat B_1 , B_2 en B_3 zoodanig gekozen dienen te worden, dat het boorzuur zelf niet gepolymeriseerd is en tegelijk de H_3BO_3 -concentratie die van het zuur toch steeds aanzienlijk overtreft, zoodat (B) steeds gelijk aan B genomen kan worden.

De nauwkeurigheid, van de op deze wijze te berekenen constanten, zal afhankelijk zijn van hun onderlinge verhoudingen en zal zeker niet veel meer mogelijk maken dan een bepaling van de orde van grootte dier constanten.

Tenslotte geven de waarden van S bij groote verdunningen voor verschillende complexen, weliswaar onder een zeker voorbehoud, een maatstaf ter vergelijking van de stabiliteit der betreffende complexen met één molecule organisch zuur, gelijk bij de bespreking van tartronzuur en zijn homologen nader zal blijken.

b. In figuur 4 zijn de waarden van het mol. geleidingsvermogen μ uitgezet tegen $\sqrt[n]{C}$. Terwijl de aldus verkregen krommen voor de oplossingen in water en in 0.5 m. boorzuur voor groote verdunningen bijna evenwijdig zijn, naderen die krommen bij de boorzuurhoudende oplossingen voor groote concentraties van het oxyzuur tot meer of minder hellende rechte lijnen.

Het geleidingsvermogen van dergelijke mengsels bij die concentraties is dus voor te stellen door:

$$\frac{\kappa}{aC} + \frac{\sqrt[n]{C}}{b} = 1 \text{ of door: } \kappa = aC - \frac{a}{b} C^m$$

waarin a, b en m constanten zijn, waarvan de twee eerste afhankelijk zullen zijn van den aard van het oxyzuur, terwijl, daar n grooter is dan 1, m tusschen 1 en 2 gelegen zal zijn.

Uit het convergeeren en het elkaar snijden dezer lijnen voor verschillende zuren in 0.5 m. boorzuur volgt met zekerheid, dat er tusschen de zuursterkte van de oplossingen met hoogere complexen en van die der bijbehorende vrije zuren, geen eenvoudig verband bestaat.

c. De invloed van substituenten aan het α -C-atoom.

I. Tartronzuur en zijn homologen.

Daar *malonzuur* ²⁵⁾ slechts een zeer geringe en *dimethylmalonzuur* ²⁶⁾ in 't geheel geen geleidingsvermogen-vermeerdering met boorzuur geeft, houdt de complexvorming bij de *tartronzuren* ²⁷⁾ zeker verband met de aanwezigheid van de α -standige OH-groep.

Hoewel de dissociatieconstanten van tartronzuur, methyl- en aethyl-tartronzuur slechts zeer weinig verschillen, (resp. 4.7, 4.0 en 5.2×10^{-3}) geven de beide laatste zuren — dus

²⁵⁾ Rec. trav. chim. 36, 169 (1917).

²⁶⁾ ibid. 39, 180 (1920).

²⁷⁾ Zie tabel 1—6, blz. 23—30.

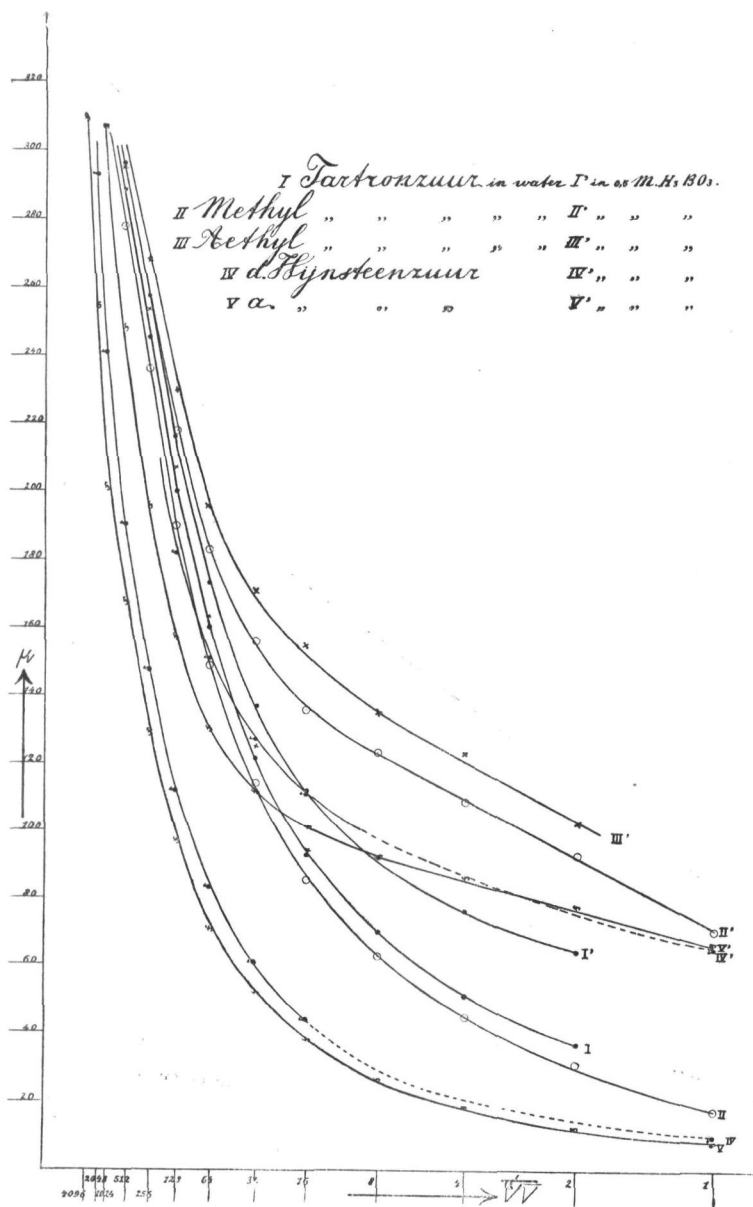


Fig. 4.

ook het zwakkere methyl-tartronzuur — een krachtiger werking dan het tartronzuur zelf, welke sterkere werking duidelijk spreekt uit de verschuivingen, die de krommen voor de mol. geleidingsvermogens dezer zuren ondergaan, indien boorzuur toegevoegd wordt. (Zie fig. 4).

Ook in de schijnbare dissociatieconstanten der eerste complexen zijn verschillen waar te nemen. Voor tartronzuur is n.l. de laagste waarde uit het bijna horizontale deel der S-V lijn: $\pm 5.2 \times 10^{-3}$, dus $\pm 1.1 \times$ die van het vrije zuur. Voor methyltartronzuur is bij dezelfde concentratie $S = \pm 5.6 \times 10^{-3}$ of $1.4 \times$ die van het zuur en voor aethyltartronzuur evenzoo: $1.7 \times$ die van het zuur.

Volgens de voor de schijnbare dissociatieconstante van het 1^e complex afgeleide betrekking:

$$S = \frac{KV + (B)K_1}{V + (B)}$$

zal de breuk:

$$\frac{S}{K} = \frac{\frac{V}{(B)} + \frac{K_1}{K}}{\frac{V}{(B)} + 1}$$

zoowel van V, als van de verhouding K_1/K afhankelijk zijn (indien (B) constant is).

Daar K_1/K grooter is dan 1, wat hier, gezien de geleidingsvermogenvermeerdering zeker het geval is, zal — indien deze breuk bij de bovenstaande homologe zuren eenzelfde waarde heeft — een toename van de verhouding S/K wijzen op een afname van V, dus op een toename van de bestendigheid van het complex.

Evenzoo beduidt, in geval K_1/K afneemt, maar niet kleiner wordt dan 1, een toename van S/K , een afname van V, dus ook een toenemende bestendigheid van het complex.

Alleen voor die gevallen, waarbij K_1/K toeneemt, is er met zekerheid geen verband aan te wijzen tusschen S/K en V.

Hoewel K in deze formule de dissociatieconstante van het oxyzuur in 0,5 m. boorzuur voorstelt, mag wel aangenomen worden, dat er tusschen deze constante en die van hetzelfde

zuur in water een eenvoudig verband bestaat, zoodat uit de bovengenoemde verhoudingsgetallen, te weten voor het tartronzuur 1,1 en voor het methyltartronzuur 1,4 en voor het aethyltartronzuur 1,7, met vrij groote waarschijnlijkheid besloten mag worden, dat invoering aan het α -C-atoom van een methylgroep en in nog sterkere mate van een aethylgroep, stabiliseerend werkt op het tartronzuur-boorzuurcomplex.²⁸⁾

II. De reeks glycolzuur, appelzuur en citroenzuur.

Het verschil in de intensiteit van de werking met boorzuur van glycolzuur²⁹⁾ en de daarmee door vervanging van de beide α -H-atomen door de groep $-\text{CH}_2\text{-COOH}$ samenhangende stoffen, appelzuur³⁰⁾ en citroenzuur³¹⁾, is niet uitsluitend op rekening te stellen van een verschil in stabiliteit der complexe zuren, daar de zuursterkten der vrije oxyzen daarvoor te veel uiteenloopen (resp.: 1,54, 4,78 en $8,5 \times 10^{-4}$).

De schijnbare dissociatieconstante van het eerste complex bedraagt bij deze drie zuren resp. 2,0, 7,8 en 24×10^{-4} en de verhouding S/K neemt dus eveneens toe (nl. 1,2, 2,1 en 2,9).

Alleen indien de verhoudingen tusschen de zuursterkten dezer drie complexen en de bijbehorende vrije zuren (dus: K_1/K) bij deze drie stoffen weer ongeveer aan elkaar gelijk zijn³²⁾,

²⁸⁾ Böeseken, Rec. trav. chim. 40, 579 (1921). De aldaar als maatstaf voor de complexwerking gebruikte waarde n.l.: $\Delta\mu.10$ gecorr. (waarbij $\mu = \frac{\kappa}{C.10^3}$) bedraagt voor de drie tartronzuren resp.: 300, 650 en 700. Deze waarden komen dus overeen met de meeste in die tabel voor α -oxyzen met secundaire- en tertiaire α -C-atomen opgenomen waarden.

²⁹⁾ Rec. trav. chim. 37, 131 (1918).

³⁰⁾ Dit proefschrift blz. 29—31. De grootte van $\Delta\mu.10$ gecorr. is ook bij appelzuur en citroenzuur in overeenstemming bevonden met $\Delta\mu.10$ gecorr. waargenomen bij andere α -oxyzen met een secundair- en tertiair- α -C-atoom. Zie: Rec. trav. chim. 40, 579 (1921).

³¹⁾ ibid. blz. 31 en 32.

³²⁾ Het behoeft nu geen verder betoog dat ook, indien de verhoudingen K_1/K bij deze drie zuren in de bovengenoemde volgorde tot 1 naderen, toenemende waarden van de breuk S/K in water, dus wellicht ook die van S/K in H_3BO_3 (zie vorige pag.) alleen door een vermindering van V, dus door een stabilisatie van het complex verklaard kan worden.

mag uit deze cijfers besloten worden dat de vervanging van een α -H-atoom door de groep $-\text{CH}_2\text{COOH}$ een stabiliserende werking op het complexe zuur uitoefent.

III. Een zelfde toename van de bestendigheid der α -glycol-zuurcomplexen bij invoering van verschillende andere groepen aan het α -C-atoom is door *Prof. Böeseken*²⁹⁾ geconstateerd.

De door *Böeseken* (l. c.) hiervoor gegeven verklaring onderstelt:

1. De carboxylgroep is volledig gchhydrateerd, onafhankelijk van de concentratie van het zuur.
2. De hydroxylgroepen aan naburige C-atomen gehecht (vooral 1 en 4: zie fig. 5) stooten elkaar zoodanig af, dat zij die C-atomen om hun verbindingslijn in tegen-gestelde zin trachten te doen wentelen.

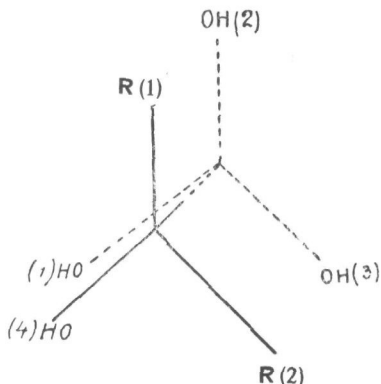


Fig. 5.

3. De hydroxylgroepen van de carboxylgroep (vooral dus 2 en 3) oefenen een aantrekkende werking uit op de aan het α -C-atoom gebonden groepen R_1 en R_2 ³³⁾.

³³⁾ *Prof. Böeseken* heeft mij er uitdrukkelijk op gewezen dat hij de bovenstaande verklaring alléén voor alkylgesubstitueerde glycolzuren wenscht toe te passen, daar zij bij de α -aryl-glycolzuren een aantrekking tussen phenyl- en hydroxylgroepen zou vereischen, welke laatste werking zeker zeer onwaarschijnlijk is

4. Deze aantrekkende werking van die twee hydroxylgroepen op de groepen R_1 en R_2 neemt toe naarmate die groepen groter worden.

Ingevolge deze laatste onderstelling zullen de aan de complexvorming deelnemende OH-groepen (dus 1 en 4) de twee C-atomen bij het glycolzuur over een grooteren hoek kunnen doen draaien dan bij een mono- of di-gesubstitueerd glycolzuur, tengevolge waarvan op hun beurt deze hydroxylgroepen bij het glycolzuur meer zullen kunnen uitwijken dan bij een α -alkylgesubstitueerd α -oxyzuur.

IV. Beschouwing van de stabiliteit van het complexemolecule voert tot een eenigszins algemeener beeld.

De stabiliteit van het complex zal, in verband met de daarvoor gegeven formuleering als additie-verbinding, in hoofdzaak afhangen van het samenwerken en dus van het bij elkaar blijven der O-atomen uit de groepen 1 en 4. Elke actie die aanleiding geeft tot vergrooting van den afstand dezer atomen, onverschillig of zij uit het molecule zelf voortkomt, dan wel van buiten af, zal verandering van de stabiliteit van het eenmaal gevormde complex tengevolge hebben.

Een dergelijke actie zal steeds een verschikking van de groepen uit de, in de figuur ³⁴⁾ aangegeven stand, met zich brengen.

Deze verschikking kan zijn:

- 1^o. zoodanig, dat de hoeken tusschen de bindingsrichtingen van eenzelfde C-atoom *niet* gewijzigd worden en wel doordat er optreedt:
 - a. een afstandsverandering tusschen de atomen van den complexen ring.
 - b. een rotatie om de C-C-binding.
- 2^o. zoodanig, dat die hoeken aan een of aan beide ring-C-atomen *wel* van grootte veranderen.

³⁴⁾ Hydratatie van de carboxylgroep is niet noodzakelijk voor de volgende redeneering.

Over het onder 1a. genoemde valt niet meer te zeggen, dan dat hierop het medium, het overige deel van het molecule en de temperatuur van invloed zullen zijn.

Het met 1b. bedoelde is door *Böeseken* (l.c.) voor het glycolzuur en zijn α -alkylderivaten met behulp van de bovengenoemde onderstellingen nader uitgewerkt.

Maar ook een tijdelijke verschikking onder verlies van de normale groepeerings mag m.i. niet over het hoofd gezien worden. Zonder haar zijn, naar het mij voorkomt, vele chemische reacties — b.v.: groepsverwisselingen aan naburige C-atomen, enolisaties, etc. — niet mogelijk, alleen al, omdat de normale valentierichtingen van twee naast elkaar gelegen C-atomen, geen enkel punt gemeen hebben.

Ik stel mij daarom voor, dat ieder atoom of iedere atoomgroep, aan een C-atoom gebonden, een zekere mate van bewegingsvrijheid heeft rond de normale bindingsrichting van dat C-atoom en dat de grootte van die vrijheid mede bepaald wordt door de overige drie groepen aan dat centrale C-atoom gebonden — of juist — dat de hoeveelheid energie, noodig om een bindingsrichting van die normale richting over een bepaalde hoek in een of andere richting³⁵⁾ te doen uitwijken, afhankelijk zal zijn van de aan dat C-atoom gebonden groepen³⁶⁾.

Door het invoeren van bepaalde atoomgroepen zal het nu mogelijk kunnen zijn, dat in een vlak ringsysteem slechts een geringe „spanningsenergie” aanwezig is, tengevolge waarvan een dergelijk systeem — volgens de gangbare opvatting —

³⁵⁾ Voor elke richting zal in het algemeen voor eenzelfde uitwijking, vooral ingeval van ongelijkheid der overige groepen, een andere energiehoeveelheid noodig zijn.

³⁶⁾ Een onderzoek naar de in een dubbele binding opgehoopte energie zal hierover enig licht kunnen brengen, b.v. voor de verschillen in de verbrw. van aethaan-aethyleen en dezelfde verschillen bij hun s. di- en tetra-halogen-, alkyl-, phenyl- etc. derivaten.

stabiel zal zijn, dan in het geval, dat die groepen ontbraken en er dus een grootere ringspanning aanwezig was.

Teneinde nu het gemakkelijk vormen — of juist, het ontstaan onder geringe energie-opname — van een dergelijk ringsysteem eenigzins aanschouwelijk te maken, wil ik de onderstaande figuren nader toelichten.

Figuur 6 stelt het C-atoom voor, gebonden aan de groepen P, Q, R en S en in fig. 7 zijn de valentierichtingen CQ, CR

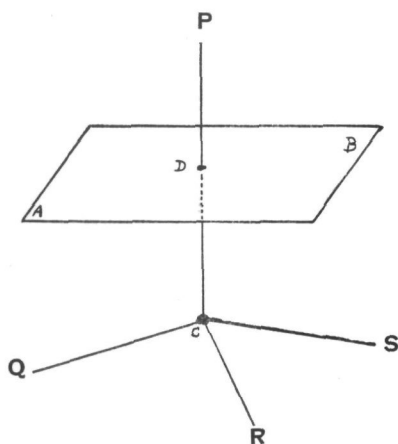


Fig. 6.

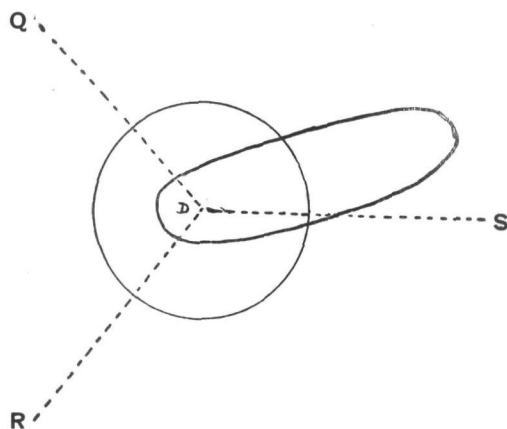


Fig. 7.

en CS geprojecteerd op het vlak AB, loodrecht staande in het punt D op de normale valentierichting PC. Bij toevoering van een willekeurige hoeveelheid energie (dU) aan het atoom P, zal het punt D, dus de doorsnijding van PC met het vlak AB, zich kunnen bewegen binnen de ruimte besloten door een driezijdig symmetrische kromme (ter vereenvoudiging in de figuur door een cirkel voorgesteld) indien de atomen of groepen Q, R en S volkomen gelijk zijn en binnen een

grillige, aan een zijde meer uitgerekte kromme, indien die atomen alle ongelijk zijn ³⁷⁾).

Ingevolge deze hypothese zal het mogelijk kunnen zijn dat het atoom P, onder den invloed van ongelijke groepen Q, R en S, zich in een bepaalde richting (b.v. naar S) gemakkelijker kan bewegen dan in eenige andere richting, zonder dat de normale (meest stabiele) groepeerings daarvoor een *blijvende* verandering behoeft te ondergaan.

Alleen vastlegging door ringbinding zal een blijvende verandering te voorschijn roepen, maar dan ook onder opname van energie.

De daarbij opgenomen hoeveelheid zal o.m. afhankelijk zijn van de aan de ring gehechte atomen en atoomgroepen.

De door Thorpe c.s. ³⁸⁾ gevonden stabiliseerende werking van alkylgroepen op C-3-ringsystemen wordt door deze hypothese op bevredigende wijze weergegeven.

Tenslotte wil ik er op wijzen, dat deze hypothese de vraag onberoerd laat of, ingeval er aan een C-atoom ongelijke groepen gebonden zijn, de hoeken tusschen de bindingsrichtingen van dat atoom in de meest stabiele of juist in den meest energiearmen toestand, alle gelijk zijn aan $109^{\circ} 28'$, dan wel daarvan verschillen. Het komt mij voor, dat deze kwestie op de tot heden bewandelde wegen bezwaarlijk definitief op te lossen is. Meerdere kennis van de bouw van het C-atoom en van het, dat atoom omringende veld is daarvoor zeker vereischt.

Eenzelfde effect kan ook het invoeren van substituenten aan het α -C-atoom van het glycolzuur hebben, zoodat de complexvormende hydroxyl- en carboxylgroepen in hun bewegingsvrijheid éézijdig belemmerd worden, bijeengehouden

³⁷⁾ Het spreekt van zelf, dat deze lijnen van gelijke potentiaal van oogenblik tot oogenblik aan secundaire veranderingen onderhevig zullen zijn tengevolge van bewegingen der groepen Q, R en S, alsmede door veranderingen in de omgeving van het molecule.

³⁸⁾ Thorpe c.s., J. Chem. Soc. 123, 113, 1206, 1683 (1923).

dus, tengevolge waarvan het complexe ringsysteem een zekere mate van stabiliteit verkrijgt.

Welke dezer drie werkingen nu — afstandsverandering, rotatiebemoeilijking, dan wel de boven geschetste vrijheidsbelemmering — in elk speciaal geval overheerscht, vermag ik niet uit te maken.

d. De complexvorming bij de stereoisomere wijnsteen-zuren.

I. Het geleidingsvermogen van d.-, l.- en dl. wijnsteen-zuur in 0.5 m. H_3BO_3 .

De vermeerdering van het geleidingsvermogen door boor-zuur-toevoeging aan gelijk geconcentreerde oplossingen van d.-, l.- en dl. wijnsteen-zuur ³⁹⁾ teweeggebracht, is bij deze drie zuren binnen de waarnemingsfout gelijk.

Een dergelijk gedrag was voor de *optische antipoden* van te voren te verwachten. Het uitblijven van een noemenswaardig verschil in de werking van H_3BO_3 op een één-molaire druiven-zuur- en een even geconcentreerde d. wijnsteen-zuuroplossing bij 25° wijst op een groote overeenkomst tusschen de oplossingen dezer beide laatste zuren onder deze omstandigheden. ⁴⁰⁾

In Hoofdstuk IV § I van dit proefschrift wordt uit de literatuur over dit onderwerp en deels ook uit de daar besproken verbrandingswarmten etc. waarschijnlijk gemaakt, dat, zelfs in zeer geconcentreerde oplossingen bij lagere temperaturen dan de boven genoemde, het druiven-zuur voor een zeer groot deel, zoo al niet practisch geheel, gesplitst is in de actieve componenten.

³⁹⁾ Zie blz. 32 en volgende.

⁴⁰⁾ Deze gelijkheid was reeds door *Böeseken en van der Ent*, Rec. trav. chim. 37, 181 (1918) voor d.- en dl. wijnsteen-zuur geconstateerd. De aldaar, onder: Dilution V, in de tabel vermelde cijfers, hebben betrekking op $1/nor$ -maliteit tengevolge waarvan $V \times A$ moet zijn 64000 in plaats van 32000 en dus de werking van wijnsteen-zuur die van alle andere α -oxyzen met een secundair α -C-atoom verre overtreft.

Zoolang echter de wijze niet bekend is,⁴¹⁾ waarop de eventueele polymerisatie van de actieve moleculen in het kristal tot stand komt, mag uit het gelijke gedrag van druivenzuur en wijnsteen zuur ten opzichte van H_3BO_3 nog niet besloten worden, dat er geen dubbelmoleculen in oplossing voorkomen. Behalve dat zij door de boorzuurtoevoeging ontleed kunnen worden, bestaat ook de mogelijkheid, dat de dubbelmoleculen even gemakkelijk complexen van dezelfde zuursterkte kunnen vormen als de actieve zuren, terwijl ten laatste het percentage zoo gering kan zijn, dat hun aanwezigheid geen invloed heeft op de complexvorming van de monomere moleculen.

Omgekeerd zou een duidelijk verschil in de werking van boorzuur met oplossingen van druivenzuur en d.- en l. wijnsteen zuur een afdoend bewijs geleverd hebben voor het bestaan van polymere moleculen in oplossing.

II. De geleidings-vermogens van d.- en a. wijnsteen zuur in 0.5 m. H_3BO_3 .

De geleidingsvermogenvermeerderingen, welke bij boorzurtoevoeging aan wijnsteen zuuroplossingen optreden, overtreffen verre die, welke gelijk geconcentreerde oplossingen van andere oxyzuren met een secundair α -C-atoom geven, gelijk door Böeseken is gedemonsteerd aan de waarden voor de grootheid $\Delta \mu$. 10. gecorr.⁴²⁾.

⁴¹⁾ W. T. Astbury, J. Chem. Soc. 104, 219 (1923). Ook het X-stralen-onderzoek heeft tot heden geen doorslaand bewijs geleverd voor het bestaan van dubbel-moleculen in het druivenzuurkristal.

⁴²⁾ Böeseken, Rec. trav. chim. 40, 579 (1921).

De in deze mededeeling voor d- en a-wijnsteen zuur opgenomen waarden, resp.: 733 en 659, zijn door Prof. Böeseken berekend uit gegevens aan dit proefschrift ontleend. Deze getallen zijn tweemaal groter dan die, welke gevonden zijn voor de meeste andere α -oxyzuren met een secundair α -C-atoom, (b.v. appelzuur: 340, amandelzuur: 372, etc.).

Het gebruik van deze empirische grootheid dient evenwel met de noodige reserve te geschieden. Immers, deze grootheid heeft betrekking op oplossingen bij concentraties (16—128), waarvoor het nu zeer waarschijnlijk geworden is,

De verklaring hiervoor is door *Böeseken (l.c.)* gezocht in de aanwezigheid eener dubbele α -oxyzuurgroepeering in elk molecule wijnsteenzuur.

Dat de oorzaak van deze afwijking niet gelegen is in het glycolkarakter of in de dicarbonzuurfunctie, blijkt daaruit, dat indien beide COOH- of beide OH- groepen resp. door esterificatie en amideering of door alkyleering weggenomen worden, het resterende molecule een geringe of in het geheel geen geleidingsvermogenvermeerdering met H_3BO_3 geeft. (Zie de tabellen 22—34.)

Ook uit de bij de tartronzuren en bij de reeks glycol-, appel- en citroenzuur ingevoerde breuk S/K , (de verhouding van de schijnbare dissociatieconstante van het complexe zuur tot de dissociatieconstante van het oxyzuur in water), is een grootere stabiliteit van het complex af te leiden.

Deze verhoudingen bedragen n.l. voor d.- en a. wijnsteenzuur resp. $\frac{36}{9.8} = 3.6$ en $\frac{23}{6.5} = 3.5$ en zijn dus bijna $2 \times$ groter dan diezelfde breuk voor appelzuur (2.1) en ook groter dan die voor citroenzuur (2.9). Wanneer ik nu onderstel, dat de verhoudingen ($K_1/K_{\text{in H}_3\text{BO}_3}$) tusschen de diss.-constanten van de 1e complexen en die van de vrije oxyzuren in 0.5 m. boorzuur voor de beide wijnsteenzuren bijna gelijk zijn en ik neem verder aan dat de onderlinge ligging der bovenstaande verhoudingsgetallen ($\text{S/K}_{\text{in water}}$) overeenkomt met die van $\text{S/K}_{\text{in H}_3\text{BO}_3}$, dan wijzen bovenstaande getallen volgens de formule:

$$\frac{\text{S}}{\text{K}_{\text{in H}_3\text{BO}_3}} = \frac{\frac{\text{V}}{\text{B}} + \frac{\text{K}_1}{\text{K}}}{\frac{\text{V}}{\text{B}} + 1}, \text{ aan:}$$

dat er naast elkaar meerdere complexen in voorkomen; verder bevat zij een geheel onzekere correctie (van vaak meer dan 10% van het geheele bedrag) voor de depressie, welke het geleidingsvermogen van het vrije oxyzuur in 0.5 m. boorzuur zal ondervinden en ten slotte varieren de bedragen voor verschillende concentraties van eenzelfde zuur soms zooveel, dat het nemen van een gemiddelde in drie decimalen zeker niet altijd gewettigd is.

1^o, dat de stabiliteitsconstante van het wijnsteenzuur-complex aanzienlijk grooter is dan die van het appelzuurcomplex en 2^o, dat die constanten voor de d.- en a. wijnsteenzuur-complexen even groot zijn.

Beide conclusies zijn in overeenstemming met wat volgens de formules dezer zuren was te verwachten; immers beide wijnsteenzuren bevatten de dubbele oxyzuurgroepering en de groepen aan het α -C-atoom, in de complexe ring opgenomen, zijn bij beide stereoisomeren gelijk.

III. Het verband tusschen de ruimtegroepering en de dissociatieconstanten van de stereoisomere wijnsteenzuren, hun boorzuurcomplexen, alsmede van andere $\alpha\alpha'$ -gesubstitueerde stereoisomere barnsteenzuurderivaten.

Daar alleen in de ruimtegroepering bij deze stereoisomere zuren het eenige essentiele verschil gelegen is, zullen alle verschillen bij deze isomeren, zoowel in chemische als in physische eigenschappen, terug te brengen moeten zijn tot dat verschil in de ruimtegroepering.

Wanneer ik nu zal trachten met behulp van enkele voorloopig experimenteel moeilijk te bewijzen onderstellingen een dergelijk verband op te sporen, ben ik er mij zeer wel van bewust, daarmee een geheel speculatief terrein te betreden. Met deze poging beoog ik dan ook geenszins een exacte redeneering te leveren, doch alleen te doen zien op welke wijze, indien er voldoende gegevens over de werking van groepen op elkaar bekend zullen zijn, een dergelijk verband te leggen is.

De onderstellingen, waarvan ik uitga, zijn:

1. Gelijke groepen stooten elkaar af. (De aantrekkende of afstootende werking tusschen ongelijke groepen moet ik, als volkomen onbekend, voorloopig buiten beschouwing laten).

2. De afstooting tusschen H-atomen is kleiner dan die tusschen de overige, in bovenstaande zuren aanwezige, gelijke atoomgroepen, terwijl de afstooting tusschen de carboxyl-groepen die tusschen alle andere gelijke groepen overtreft.

3. De aanwezigheid van z.g. „zure groepen” (OH , C_6H_5 , COOH) in de nabijheid van een carboxylgroep geeft aanleiding tot vergrooting van de dissociatieneging van die carboxylgroep. Evenzoo heeft aanwezigheid van een alkylgroep vermindering van de zuursterkte van die groep tengevolge.

De drie groepen aan de beide asymmetrische C-atomen duid ik aan met a , b en c resp. a' , b' en c' ; nu zal de eerste onderstelling, toegepast op de groepen a en a' (waartusschen de sterkste afstooting bestaat), aan de moleculen de tendenz toekennen voor die groepen a en a' de fumaarzuurstand aan te nemen. De afstooting tusschen de groepen b en b' en c en c' zal, ieder voor zich, een zelfde effect hebben. Voor alle anti-isomeren zullen deze drie werkingen samengaan. Daar immers kunnen alle drie paren groepen zich tegelijk diametraal ten opzichte van de centrale C-atomen opstellen, dus zoo ver mogelijk van elkaar.

Bij de actieve en splitsbare vormen is een dergelijke regelmatige ruimtevulling niet mogelijk. Indien de groepen b en b' liggen aan de linkerzijde van het vlak, gaande door de beide centrale C-atomen en de in fumaarzuurstand gedachte groepen a en a' , zullen de groepen c en c' aan de rechterzijde van dat vlak liggen.

Nu zullen b en b' zoowel als c en c' trachten de centrale C-atomen in tegengestelden zin te doen wentelen.

Het gevolg zal steeds zijn, dat de afstooting tusschen één van deze paren zal overheerschen en dat bv. de groepen a en b' , alsmede a' en b dichter bij elkaar komen (indien $b - b' > c - c'$).

Daar volgens de tweede onderstelling de afstooting tusschen de H-atomen de geringste is, zal dus de afstand tusschen een α -standige COOH -groep en een β -standige OH -groep in het d-wijnsteenzuur geringer zijn dan in het antiwijnsteenzuur.

Evenzoo zal de carboxylgroep in de actieve of splitsbare s-dialkyl- of diaryl-barnsteenzuren in de meest stabiele toestand de β -alkyl- of de β -arylgroep in zijn nabijheid hebben.

Volgens de derde onderstelling zal dit tengevolge hebben, dat, zoowel het optisch actieve wijnsteenzuur als het actieve s-diphenylbarnsteenzuur, sterker zuur zal zijn dan het corresponderende anti-isomeer waarbij de „zure groepen” verder uit elkaar liggen.

Evenzoo is het te verwachten, dat de optisch actieve of splitsbare s-dialkylbarnsteenzuren zwakkere zuren zullen zijn dan hun anti-isomeren, daar in de laatste moleculen de β -standige alkylgroep veel verder van de α -COOH-groep verwijderd is. ⁴³⁾

Hoewel het resultaat dezer redeneering met de onderstaande dissociatieconstanten in goede overeenstemming is, levert deze overeenkomst bij 4 paren isomeren daarom nog niet het bewijs voor de juistheid der redeneering.

		$K^{25} \cdot 10^4$	
		dl.	a.
wijnsteenzuur		9.8	6.5
α α' dimethylbarnsteenzuur ⁴⁴⁾		1.24	1.96
α α' diaethyl	„ „	2.0	2.45
α α' diphenyl	„ „	2.6	2.0

Tenslotte wil ik er op wijzen dat het boven afgeleide verband ook in overeenstemming is met de onderstelling dat de boorzuurcomplexen van d-, dl- en l-wijnsteenzuur sterker zuur zijn, dan het boorzuurcomplex van antiwijnsteenzuur.

Immers de β -standige OH-groep (diegene nl., welke niet in de complexe ring is opgenomen) is in het optisch actieve complex op kortere afstand van het boriumatoom verwijderd dan in het antizuurcomplex.

⁴³⁾ Volgens eenzelfde redeneering is het te verwachten dat, indien de afstooting tusschen de alkylgroepen alle andere werkingen verre overheerscht, de actieve zuren daarentegen de grootste dissociatieconstanten zullen hebben.

⁴⁴⁾ Bone en Sprankling, J. Chem. Soc. 77, 668 (1900).

§ 3. Boorzuur en de neutrale wijnsteenzuurderivaten.

Daar de werking van deze verbindingen op H_3BO_3 , gelijk nader aangetoond zal worden, aan hun glycolfunctie te danken is en uit het onderzoek van *Böeseken* en *Hermans* (l.c.) gebleken is, dat er tusschen boorzuur en sommige glycolen meerdere verbindingen kunnen bestaan, was ook bij de bovenstaande echte glycolen hetzelfde te verwachten.

Alleen *Agno* en *Valla* l.c. hebben getracht de vormingsconstante en de electr. dissociatieconstante van een complexe verbinding afzonderlijk te bepalen. Uit oplosbaarheidsbepalingen van manniet in boorzuoeroplossingen en van boorzuur in mannietoplossingen meenden zij, met behulp van de zeer onwaarschijnlijke onderstelling dat het verschil van de oplosbaarheid in een dergelijk medium en in water gelijk is aan de complexconcentratie, te kunnen afleiden, dat zich, in het door hen onderzochte concentratiegebied, met ieder molecule boorzuur slechts één molecule manniet verbindt.

Zij pasten daartoe op de onderzochte stelsels de massawerkingswet toe, onderstellende dat de vereeniging plaats had resp. tusschen 1 mol. manniet en 1 mol. boorzuur, 1 en 2, 1 en 3, 2 en 1, 3 en 1 etc. — en bevonden, dat de verhouding 1 op 1 de minst varieerende waarden voor de evenwichtsconstante gaf, daarbij ook nog over het hoofd ziende, dat er in de oplossing meerdere complexen van verschillende samenstelling gelijktijdig kunnen bestaan. De door hen uit H^+ -concentratiemetingen (methode *Bredig*) berekende electr. dissociatieconstanten van het complex 1 : 1, varieerden dan ook van 0.562×10^{-5} tot 8.44×10^{-5} en waren bijna evenredig met de mannietconcentraties (voor deze uitersten resp. 0.0885 en 0.7, bij boorzuurconcentraties van 0.0875 en en 0.35).

De door mij bij de α -oxyzuren gevolgde methode is bij de meeste glycolen niet bruikbaar. Het bepalen van de schijnbare dissociatieconstante van het 1^e complex zal immers, evenals bij de oxyzuren, alleen mogelijk zijn bij zeer geringe glycol-

en veel grootere boorzuurconcentraties. Eerst dan zullen er practisch twee zuren naast elkaar bestaan, zoodat de waarden van S gelijk worden aan:

$$\frac{K_0 V + K_1(B)}{V + (B)}$$

en dus tot een constant bedrag naderen. In deze, op dezelfde wijze als die op blz. 84 e. v. afgeleide formule, is K_0 de dissociatieconstante van het boorzuur in dit milieu, V de ontledingsconstante van het complex, (B) de concentratie vrij boorzuur (welke dus dan weer gelijk is aan de totale H_3BO_3 -concentratie) terwijl K_1 de electr. dissociatieconstante van het 1^e complex voorstelt.

Onder deze omstandigheden echter zijn de geleidingsvermogens van de meeste glycolen zoo gering, dat S uit die geringe vermogens niet meer met eenige zekerheid te berekenen is ⁴⁵⁾.

Teneinde daarom de werking van deze niet-electrolyten voldoende duidelijk en toch voor dezelfde soorten van verbindingen onderling vergelijkbaar te maken, heb ik hen steeds in een even hooge concentratie (0,2 m.) met 0.5 m. H_3BO_3 samen gebracht.

Verder heb ik mij beperkt tot derivaten van d.- en antiwijnsteen-
zuur, de beide belangrijkste stereoisomeren.

a. Verbindingen van het type: COR-CHOH-CHOH-COR.

Teneinde vast te stellen dat de complexvorming bij de wijnsteen-
zure esters en amiden uitsluitend aan de glycolfunctie der moleculen moet worden toegeschreven en niet tevens veroorzaakt wordt door samenwerking van een hydroxyl- en een carbonylgroep, waarbij de laatste in oplossing al of niet gehydrateerd gedacht kan worden, heb ik van te voren het geheel ontbreken van een geleidingsvermogen-
vermeerdering geconstateerd bij boorzuurtoevoeging aan de

⁴⁵⁾ De door *Meulenhoff*, Proefschrift Delft (1924) onderzochte aromatische nitrodiolen zullen voor de berekening van S vermoedelijk wel geschikt zijn.

overeenkomstige appelzuurderivaten (zie tabel 19 en 21). Voor de complexvorming van bovengenoemde neutrale wijnsteenzuurderivaten is de aanwezigheid van beide hydroxylgroepen dus noodzakelijk, hetgeen ten overvloede blijkt uit het ontbreken van elke positieve werking bij de dimethoxy-barnsteenzuurverbindingen.

In de onderstaande tabel heb ik de verandering van het geleidingsvermogen bij boorzuurtoevoeging, verminderd met het volle eigengeleidingsvermogen van die 0.5. m. oplossing (Δ) voor de stereoisomere wijnsteenzuurverbindingen van bovenstaand type vereenigd.

	Δ d.	Δ a.
dimethyltartraat	+ 10.9	— 1.8
diaethyl „	+ 9.1	— 5.9
dipropyl „	+ 7.0	—
tartramide	+ 108.0	+ 35.7
diaethyltartramide	+ 91.6	+ 52.3

Uit deze cijfers volgt dat:

- 1^o. alle actieve stoffen grootere vermeerderingen geven dan de bijbehorende anti-isomeren,
- 2^o. de vermeerderingen der amiden zijn aanzienlijk grooter dan die der esters,
- 3^o. de laatste zijn zoo gering, dat een duidelijke invloed van den aard van de alcoholgroep niet met zekerheid valt te constateeren,
- 4^o. terwijl de vermeerdering van het d. diamide door invoering van de C_2H_5 -groep afneemt, stijgt die van het anti-diamide met een bijna gelijk bedrag.

1^o. De verklaring van het 1^e punt volgt onmiddellijk uit de structuur van het complex zelf. Immers alle actieve derivaten geven een complexen ring met trans-standige COR-groepen,

terwijl daarentegen de anti-isomeren ringen geven met COR-groepen in cis-stand.

Weer aannemende, dat de gelijke groepen COR-elkaar afstooten, zullen de anticomplexen om die reden reeds minder stabiel moeten zijn dan de actieve complexen met trans-standige groepen.

Hoewel altijd de mogelijkheid blijft bestaan dat de waargenomen verschillen geheel op rekening van het verschil in zuursterkte der complexen moeten komen, is dit voor dergelijke moleculen, welke zoo groote overeenkomst vertoonen als deze, zeker onwaarschijnlijk.

Daarbij zal onder 4^o ook blijken, dat deze laatste wijze van verklaring niet toereikend is, het gedrag dezer stereoisomere verbindingen volledig weer te geven.

2^o. Het merkwaardige verschil in de intensiteit van de werking der esters en amiden kan al weer een gevolg zijn van een verschil in zuursterkte der complexen.

Waarschijnlijker acht ik het evenwel, dat de, bij de oxyzuur-complexen uitvoerig beschreven groepsinvloed, ook hier een rol speelt.

De stabiliteit van de diamidcomplexen immers kan grooter zijn dan die der estercomplexen, indien slechts de aan de beide centrale C-atomen gehechte, gesubstitueerde, carboxylgroepen aan de complexvormende hydroxylgroepen in het eerste geval minder bewegingsvrijheid toestaan dan in het laatste.

3^o. Het derde punt behoeft uiteraard geen bespreking.

4^o. Het zeer duidelijke verschil tusschen de ongesubstitueerde diamiden en de di-aethylamiden laat zich zeer eenvoudig weergeven door de onderstelling, dat de afstooting tusschen de CONH₂-groepen grooter is, dan die tusschen de CONHC₂H₅-groepen. Deze onderstelling ligt voor het grootste deel reeds in de algemeene aanname opgesloten, dat gelijke groepen elkaar afstooten. Immers wordt een derge-

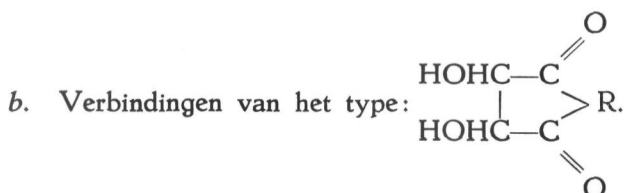
lijke werking aangenomen, dan zal zij voor verschillende groepen ook moeten verschillen in intensiteit.

Het trans-complex wordt nu minder stabiel, het cis-complex daarentegen minder labiel.

Deze vermindering in afstooting tusschen de CONH_2 -groepen bij substitutie van alkylgroepen aan het N-atoom kan zeer wel samengaan met — en gevolg zijn van — een verandering van het chemisch karakter der amidogroep in electropositieve richting.

Verandering van den zuurgraad der amidocomplexen tengevolge van de alkyleering der amido-groepen zou bij beide isomeren zoo al niet geheel parallel, dan toch zeker in denzelfden zin moeten verlopen.

Juist het verschillende effect van de invoering der aethyl-groep bij beide isomeren, levert dus een krachtig argument vóór de afstootingshypothese en tegen de aanname, dat de waargenomen verschillen uitsluitend aan het ontstaan van boorzuurcomplexen van verschillende zuursterkten moet worden toegeschreven.



Teneinde een indruk te verkrijgen over den invloed van de vrije beweeglijkheid der beide moleculehelften om de C-C-binding bij de neutrale wijnsteenzuurverbindingen met open keten, heb ik gezocht naar geschikte wijnsteenzuurderivaten, waarbij die beweeglijkheid door 5-ringsluiting geheel, of althans voor het grootste deel, opgeheven is. De eenige daarvoor in aanmerking komende lichamen waren de tartrimiden, waarvan enkele vertegenwoordigers terloops beschreven waren (zie Hoofdstuk III § VI).

Dat de antitartrimiden als 1.2-cis-diolen een duidelijke

positieve werking geven, terwijl de actieve en racemische imiden het geleidingsvermogen van H_3BO_3 verminderen, levert een bewijs te meer voor de juistheid van *Böseskens* conclusie, dat alleen dicht bijeen gelegen OH-groepen complexen met H_3BO_3 kunnen vormen.

De werking tusschen de carbonyl- en de hydroxyl-groep is ook hier uitgesloten, daar de actieve imiden geen vermeerdering geven.

De juistheid van de zoo even genoemde conclusie komt hier bijzonder duidelijk uit, daar aan de structuur van het onderzochte stel isomeren, tengevolge van hun bereidingswijze en van de optische activiteit van één van hen, geen twijfel mogelijk is.

De vermeerderende werking van het anti-aethyl-tartramide overtreft verre die van de 1.2-diolen met 5-ringstructuur welke bij vergelijkbare concentraties onderzocht zijn ⁴⁶⁾. Of dit op rekening moet komen van de acidificeerende werking der beide naburige CO-groepen dan wel of 't het gevolg is van een grootere bestendigheid der imidecomplexen, valt voorloopig niet uit te maken. Indien de electr. dissociatieconstanten van de imide- en van de diamidecomplexen niet sterk varieren, neemt de bestendigheid van de boorzuurcomplexen dus aanzienlijk toe indien twee van de groepen, gebonden aan de beide C-atomen welke in de complexe ring opgenomen worden, aan elkaar gekoppeld zijn; m. a. w. als de beweeglijkheid van de deelen van het complexe molecule ten opzichte van elkaar verminderd wordt, of anders gezegd, indien alle glycol moleculen in een voor complexvorming gunstige stand gebracht zijn.

⁴⁶⁾ *Bösesken*, Rec. trav. chim. 40, 562 (1921).

HOOFDSTUK III.

De verbrandingswarmten van de wijnsteenzuren en van enkele hunner derivaten.

§ I. *Inleiding.*

Met het bepalen van verbrandingswarmten beoogde ik gegevens te verzamelen over de werking van groepen op elkaar, teneinde de, in het vorige hoofdstuk herhaaldelijk gebezigde onderstelling, dat gelijke groepen elkaar afstooten, langs dezen weg meerderen steun te verleen; immers, bestaat een dergelijke afstooting, dan is het zeer voor de hand liggend, dat van moleculen met een starre ringstructuur en twee vicinaal daar aan geplaatste groepen in cis- of trans-stand, diegene met de cis-groepeering de hoogste verbrandingswarmte zal hebben, indien tenminste het ringvlak voor het overige deel van het molecule tevens vlak van symmetrie is.

Min of meer geschikte objecten hiertoe waren, wat de structuur betreft, de wijnsteenzuur- en de dimethoxy-barnsteenzuurimiden, de di-acetylwijnsteenzuuranhydriden, alsmede de stoffen, welke door ringsluiting tusschen symm.-ketonen en de glycolgroep van de wijnsteenzuren of van hun carboxyl-gesubstitueerde derivaten kunnen ontstaan.

Voorloopig heb ik mij beperkt tot de cis-trans-isomere tartrimiden, eensdeels omdat hierbij cis-trans-isomerie optreedt tusschen hydroxylgroepen, voor welke groepen vele malen de onderstelling is geuit, dat zij elkaar zullen afstooten, anderdeels omdat ik de beschikking had over enkele, zeer

zuivere preparaten van deze verbindingen, welke preparaten voor het boorzuuronderzoek gediend hadden. *)

Tevens heb ik de verbrandingswarmten bepaald der stereo-isomere wijnsteenzuren en van enkele hunner diamiden, teneinde ook deze isomerie van een nieuwe zijde te belichten.

Voor het verkrijgen van een goeden samenhang tusschen de beide soorten van isomere verbindingen, heb ik ook de, met de onderzochte imiden corresponderende bitartraten, op voorslag van *Prof. Verkade*, in mijn onderzoek betrokken.

§ II. *Wijze van uitvoering der bepalingen.*

De voor dit onderzoek gebruikte toestellen waren dezelfde als die, welke voor het bepalen der verbrw. van saccharose ¹⁾ gediend hebben.

Sommige verbrandingen zijn nog uitgevoerd in het, slechts in enkele onderdeelen hiervan afwijkende, calorimetrische systeem, zooals het gediend heeft voor het bepalen van de verhouding der verbrw. van benzöezuur en naftaline ²⁾.

Voor een nauwkeurige beschrijving van deze toestellen en van de wijze van uitvoering der bepalingen zij naar de desbetreffende mededeelingen verwezen. Voor enkele verbindingen was het evenwel noodzakelijk de aldaar beschreven methoden eenigszins te wijzigen.

Een aantal van de onderzochte stoffen, n.l. die met een zeer lage calorische waarde (b.v. wijnsteenzuur, druivenzuur, e.a.), werden als poeder verbrand, in de, voor sommige suikerverbrandingen reeds gebruikte, hooge dikwandige platina kroes (22.2 g) daar zij, in den vorm eener pastille in het gebruikelijke schaalte (van 1.8 g platina) zelfs bij opvoering van den zuur-

*) Daar bij de imiden de mogelijkheid à priori nog niet uitgesloten is, dat de, aan het stikstofatoom gebonden groep, welke niet in den ring is opgenomen, storend kan werken, hoop ik eerlang gegevens te kunnen verstrekken over vicinale cis-trans-diolen met 5-ringstructuur, waarbij een dergelijke storende werking geheel buitengesloten is.

¹⁾ *Verkade en Coops*, Rec. trav. chim. 42, 205 (1923).

²⁾ *Verkade, Coops en Hartman*, Rec. trav. chim. 41, 241 (1922).

stofdruk tot 35 atm., ontoelaatbare hoeveelheden kool of half verkoolde stof (0.5—1.0 mg) achterlieten. Daar de warmtecapaciteit van den kroes nu grooter was, koelde hij vermoedelijk minder snel af, waardoor blijkbaar de volledigheid van het verbrandingsproces bevorderd werd.

Aan *Matignon*³⁾ gelukte het de groote hoeveelheid kool⁴⁾ (soms zelfs 10 mg), door pastilles van ureumderivaten met lage verbrw. geproduceerd, aanmerkelijk te verminderen door, inplaats van het gewone kroesje van de bombe van *Berthelot*, juist een zeer dun vlak platina plaatje te gebruiken, tengevolge waarvan een betere zuurstoftoetreding en daardoor een sneller verloopende verbranding bereikt werd.

Dit plaatje was, volgens een particuliere mededeeling van *Matignon*, daarbij nog geperforeerd teneinde betere zuurstof toetreding te verzekeren. Bij het gebruik van een dergelijk plaatje voor de, door mij onderzochte stoffen, deed zich het bezwaar voor, dat, of de stof tijdens de verbranding door de perforatie ontsnapte, of het platinablikje doorsmolt.

Bij preparaten met zeer geringe verbrw. (b.v. bij wijnsteen-zuur) drenkte ik, indien de brandende katoendraad niet in staat was de stof te ontsteken, dat deel van de draad, dat met de materie in aanraking zou komen, van te voren in gesmolten naftaline. Indien de stof als poeder werd verbrand ontstak de naftaline de bovenste laag van de stof en indien de materie gepastilleerd was, werd de pastille geheel omhuld door de naftalinevlam, welke uit het nu op den bodem van het kroesje geplaatste en tot een lus geknoopte katoendraadje ontstond.

Dezelfde wijze van ontsteking heb ik ook met succes toegepast bij vele stoffen met hoogere verbrw. (tot 4500 cal. per g). Hoewel een voldoende hoeveelheid katoendraad in staat was deze stoffen te doen ontbranden, werd het regelmatig

³⁾ *Matignon*, Ann. Chim. Phys. [6] 28, 74 (1893).

⁴⁾ De verklaring door *Matignon* (l.c.) voor het ontstaan van de kool gegeven, n.l. snelle afkoeling als gevolg van de groote warmtecapaciteit der kroes, is zeker niet juist.

verloop der verbranding bevordert door een krachtige ontsteking met behulp van een „Initialzündner“. De fout, veroorzaakt door verdamping van de naftaline in de bom voor de ontsteking, valt zeker ver binnen de waarnemingsfout. Voor een pastille van 0.36540 g is vroeger reeds aangetoond, dat onder gelijke omstandigheden ± 0.15 mg vervluchtigt en dus mogelijk niet volledig verbrandt, waardoor in 't ongunstigste geval een fout van 0.3‰ veroorzaakt kan worden⁵⁾. Voor de als hulpstof gebezigde hoeveelheden (5–10 mg) zal dus zeker, hoewel hier de verhouding van oppervlak en inhoud iets ongunstiger is dan voor een pastille van naftaline, bedoelde fout veel kleiner zijn.

Stikstofhoudende verbindingen met lage verbrw. (b.v. de amm. bitartraten) produceerden zelfs in 35 atm. zuurstof een, merkwaardiger wijze bijna altijd gelijk, percentage cyaangas, herkenbaar aan den geur der verbrandingsproducten, alsook aan de te lage, hoewel bij eenzelfde preparaat overeenstemmende, resultaten.

Het ontstaan van dit gas werd voorkomen door de gewogen pastille te drenken met blanke vloeibare paraffine van nauwkeurig bekende verbrandingswarmte ($11075 \text{ cal}_{15^{\circ}}$ per gram (lucht)). Op de in het schaalte op een kort stukje katoendraad rustende pastille — welke tot dit doel zoo poreus mogelijk werd gehouden — bracht ik met behulp van een druppelfleschje enkele (3 à 4) druppels paraffine-olie. Elke druppel woog ± 30 mg en leverde dus bij de verbranding ± 330 cal. Nadat het nu opnieuw gewogen schaalte in de armatuur der bom was geplaatst, werd het even boven de pastille uitstekende stukje katoen opgevangen in een lus van een tweede stukje katoendraad, waarvan het uiteinde in de gloeispiraal geschoven was. Op deze wijze was het mogelijk de pastille door de katoendraad met de gloeispiraal in contact te brengen, zonder kans te loopen door aanraking van het met olie gedrenkte stukje draad ook maar een spoor van de paraffine te verliezen.

⁵⁾ Rec. trav. chim. 41, 273 (1922).

Tengevolge van het gebruik van een hulpstof werd het aantal wegingen met één vermeerderd en daar nu de fout in het verschil van twee achtereenvolgende wegingen stellig kleiner was dan 0.1 mg, werd dus bij het gebruik van paraf. olie een nieuwe fout ingevoerd, kleiner dan 1.1 cal, of 0.25 ‰ van de totaal ontwikkelde warmte. Bij het gebruik van naftaline was deze fout $< 0.22 \text{ ‰}$.

Al stond paraffineolie, wat het effect der weegfouten betrof, als hulpstof bij naftaline dus niet ten achter, toch werd de nauwkeurigheid der bepaling door het gebruik der olie eenigermate verminderd. Immers, van de ± 4300 , bij iedere verbranding ontwikkelde calorieën, kwamen ± 1300 (voor 4 druppels) op rekening van de olie, onder de aanname dat de paraffine steeds volledig verbrandde, welke onderstelling, door de resultaten met olie alléén verkregen, volkomen gewettigd werd.

Alle fouten, in de temperatuurstijging en in de correcties samen, werden dus berekend op ± 3000 cal. inplaats van op ± 4300 , waardoor dus de afwijking in het resultaat $\pm 1.4 \times$ grooter werd. (De stijging in de procentische weegfout van de stof zelf is, vooral bij lage verbrw., zóó gering, dat zij geheel wegvalt ten opzichte van de zooeven genoemde foutenbron).

Deze geringe nauwkeurigheidsvermindering woog evenwel niet op tegen het groote voordeel van volledige verbranding.

Het drenken met paraffine-olie is ook gebleken een afdoend middel te zijn tegen de moeilijkheid, welke zich voordeed bij het verbranden van stoffen met een hoog smeltpunt (boven 150° à 200°).

Dergelijke stoffen n.l. deponeerden zeer vaak roet aan den wand van de bom, soms zelfs bedekten zij het deksel volledig met gedeeltelijk verkoold materiaal, terwijl de pastille, half verbrand, uit het schuitje geslingerd werd en in het water uitdoofde.

De door *Matignon*⁶⁾ in dergelijke gevallen toegepaste

⁶⁾ *Matignon*, Ann. Chim. Phys. [6] 28, 176 (1893).

kunstgreep, n.l. het stoffijn poederen van de materie voor het pastilleeren, faalde bij de hoogsmeltende phenyl- en benzyl-imiden.

Na het drenken in paraffine-olie waren dergelijke stoffen in 23 atm. zuurstof volledig te verbranden.

Het is interessant dat, behalve het smeltpunt, ook de habitus der stof van invloed is op de neiging tot onvolledig verbranden.

Roetvorming kwam het meeste voor bij preparaten met een wollig uiterlijk. Poederen, alsook verwarmen van de stof voor het pastilleeren, bracht hierin geen verandering.

Harde goed gevormde kristallen van eenzelfde verbinding gaven daarentegen meestal geen moeilijkheden.

§ III. *De warmtecapaciteit van het systeem.*

De warmtecapaciteit van het systeem met thermometer 274 en een gasvulling, ontstaan uit 23 atm. zuurstof, bedroeg na verbranding van ± 0.67 g benzoëzuur: **2803.8 cal.₁₅[°]**⁷⁾ en die van het systeem met thermometer 275 onder dezelfde omstandigheden: **2800.3 cal.₁₅[°]**.

Zonder verbrandingsproducten en met 23 atm. zuurstof⁸⁾ bedroeg dus de warmtecapaciteit resp.: **2803.5** en **2800.0**.⁹⁾

Als basis voor de thermische ijkning heeft benzoëzuur gediend, met een verbrw. van 6324 cal.₁₅[°], de intusschen door de derde conferentie van de „Union internationale de la chimie pure et appliquée”, te Lyon in 1922 gehouden, aangenomen internationale standaardwaarde.

Correcties in de warmtecapaciteit zijn aangebracht voor:

1. De bij de verbranding weggenomen zuurstof en de daarvoor in de plaats tredende verbrandingsproducten.
2. Voor de bij sommige verbrandingen meer aanwezige zuurstof. Voor 35 atm. (dus 12 atm. meer) bedroeg deze correctie + 0.8 cal.

⁷⁾ Rec. trav. chim. 41, 265 (1922).

⁸⁾ Rec. trav. chim. 42, 209 (1923).

⁹⁾ Reparatie van een der poolklemmen, waarbij 2 g ijzer verloren ging bracht deze waarde bij een aantal verbr. op **2799.8 cal.₁₅[°]**.

3. Voor de bij sommige verbrandingen gebruikte zwaardere platinakroes (± 20 g platina meer, correctie dus $+0.6$ cal.).

De aanvangstemperatuur van het calorimeterwater werd steeds zóó geregeld, dat de eindtemperatuur $20^{\circ}.9-21^{\circ}.0$ werd. (Bij slechts enkele oudere bepalingen met therm. 274 is hieraan minder aandacht geschonken.)

Hierdoor werd drieërlei voordeel bereikt, nl.:

1. De temperatuurscoëfficiënt van de calorie was over het gebruikte temperatuurstraject te verwaarloozen klein (bij $\pm 21^{\circ}.0$ is zij nul).^{a)}
2. De invloed van den temperatuurscoëfficiënt van den calorimeter met toebehooren werd volledig geëlimineerd, daar begin- en eindtoestand steeds dezelfde waren, als die bij de thermische ijking.
3. Met den temperatuurscoëfficiënt van de verbrandingswarmte¹⁰⁾ behoefde eveneens geen rekening gehouden te worden.

§ IV. De verbrandingswarmten der wijnsteenzuren.

Teneinde een temperatuurstijging van het calorimetriscbe systeem van $\pm 1^{\circ}.5$ te verkrijgen was het noodig $\pm 2,3$ g wijnsteenzuur te verbranden.

Volgens de vergelijking: $2\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6 + 5\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, werd de warmtecapaciteit van het systeem door de verbrandingsproducten van 150 g (1 mol) wijnsteenzuur met

^{a)} A. Bartoli en E. Stracciati, Cim. (3) 32, 19, 97, 215 (1892); ibid. 34, 64—67 (1893).

E. Lüdín, Die Abhängigkeit der specifischen Wärme des Wassers von der Temperatur. Inaugural-Dissert. Uster-Zürich (1895).

¹⁰⁾ De afhankelijkheid van de verbrandingswarmte van de temperatuur volgt uit het feit, dat de warmtecapaciteit van de te verbranden stof en de daarvoor benodigde hoeveelheid zuurstof bijna nooit gelijk is aan die van de daaruit verkregen verbrandingsproducten.

Voor de meeste stoffen is die coëfficiënt van de orde van grootte van $0.1 \text{ }^{\circ}/_{100}$.

68 cal. vergroot; bij verbranding van de bovengenoemde hoeveelheid zuur bedroeg de toename dus 1.05 cal.

Ter voorkoming van het achter blijven van veel roet in het schaalte werden alle verbrandingen van deze zuren in de zware platinakroes uitgevoerd. De correctie in de warmtecapaciteit, voor dat platina aan te brengen, bedroeg + 0.6 cal. De poedervormige stof werd in de kroes licht aangestampt teneinde verstuiwing te voorkomen. Naftaline aan de katoendraad was noodzakelijk voor het inleiden der ontsteking. De zuurstofdruk bedroeg 23 of 35 atm.

a. d. Wijnsteenzuur.

Het wijnsteenzuur uit den handel werd door kristallisatie uit weinig water ontdaan van de grootste hoeveelheid minerale verontreinigingen en lichtgeel gekleurde ontledingsproducten. Kristallisatie uit aceton — waarin het wijnsteenzuur bij gelijktijdige toevoeging van weinig water in de warmte goed oplost — deed wel het aschgehalte van het zuur aanzienlijk dalen, doch veroorzaakte tevens een verontreiniging met aceton-condensatieproducten, gelijk bleek, zoowel uit de abnormaal hooge verbrandingswarmte van het product, als uit de geur en de geringe troebeling, welke de oplossing van dit preparaat in warm water vertoonde. Door filtratie dezer warme waterige oplossing waren deze producten gemakkelijk te verwijderen.

De preparaten werden, na voorloopig in vacuum boven zwavelzuur of fosforpentoxyde gedroogd te zijn, in een agaat mortier gepoederd en door een zijden zeef (B-50.) gehaald, waarna zij opnieuw op dezelfde wijze gedroogd werden. Teneinde nu het bewijs te leveren¹¹⁾, dat de aldus behandelde preparaten tenslotte werkelijk droog waren,

¹¹⁾ De verbrandingswarmte zelve is de beste contrôle op de zuiverheid van de preparaten. De, door verschillende auteurs hiertoe gebezigde elementaire analyse is, wat de vereischte graad van nauwkeurigheid betreft, hiervoor beslist ontoereikend.

werden zij, nadat een gedeelte voor enkele verbrandingen afgezonderd was, gedurende 2 of meer uren in vacuum boven fosforpentoxyde op 90° — 100° verhit en het aldus behandelde materiaal opnieuw verbrand.

De volgende preparaten werden gebruikt:

No.	Behandeling	Aschgehalte ¹²⁾ in ‰
1	2 × uit water, gedroogd op 90° — 100° boven P_2O_5	0.56
2	2 × uit water, 1 × uit aceton, 1 × uit water, daarna 2 dagen gedroogd in vacuum op P_2O_5	0.15
2a	als 2, maar gedroogd op P_2O_5 bij 90° — 100°	
3	3 × uit water, gedroogd op P_2O_5 in vacuum .	0.07
3a	als 3, maar 2 uur „ „ „ bij 90° — 100°	
3b	„ 3, maar 6 uur „ „ „ bij 90° — 100°	
4	alle voorgaande preparaten tezamen opnieuw 1 × uit water	0.04

¹²⁾ Berekend uit de gewichtsvermeerdering van de platina kroes tengevolge van de verbranding.

TABEL 1. d. Wijnsteen zuur.

Preparaat No.	Gewicht stof in g	Totale correctie ¹³⁾ in cal. ₁₅ ^o	Eind- temperatuur	Afgelezen stijging	Stralings- correctie	Gecorri- geerde st.	Warmte- capaciteit	Verbr.w. in cal. ₁₅ ^o /gram.	Gem. verbr.w. per prep.
1	2.33660	128.8	21.0	1.5635	0.0040	1.5815	2802.2	1841.5	—
2	2.28720	160.4	20.9	5415	35	5590	2801.4	39.5	—
2a	2.31200	133.3	21.0	5465	50	5655	„	39.3	—
3	2.40650	107.0	21.0	5995	55	6195	„	40.7	—
3a	2.36990	116.3	20.9	5810	45	6000	„	42.2	1841.8
„	2.47055	94.7	21.2	6380	45	6575	„	41.5	
3b	2.31480	116.6	20.9	5400	90	5630	„	41.5	—
4	2.30305	101.9	20.9	5310	50	5500	„	41.2	1840.6
„	2.34150	115.5	20.9	5590	65	5795	„	40.0	
		Gem.: 21.0					Gem.: 1840.8		

Middelbare afwijking van het gemiddelde ¹⁴⁾: $0.33 \text{ cal} = 0.18 \text{ }^{\circ}/_{00}$

Grootste „ „ „ „ : $1.5 \text{ }^{\circ} = 0.82 \text{ }^{\circ}/_{00}$

b. Druivenzuur.

Het door meerdere kristallisaties uit water gereinigde druivenzuur ¹⁵⁾ werd gedurende 3 uur bij 90° — 100° in vacuüm

¹³⁾ Ten einde de tabellen met niet te veel cijfers te overladen zijn onder totale correctie samengevat de correcties voor: katoen, hulpstof, ontsteking, salpeterzuur en koolresidu. Zie: Rec. trav. chim. 41, 265 (1922).

¹⁴⁾ Met de middelbare afwijking van het gemiddelde is bedoeld: $\sqrt{\frac{\sum f^2}{n(n-1)}}$, waarin f de afwijking van het gemiddelde en n het aantal gelijkberekende waarnemingen voorstelt.

¹⁵⁾ Het druivenzuur was gemaakt uit d. wijnsteen zuur door verhitting met kali volgens de door Winther, Z. f. phys. Chem. 56, 488, 719 (1906) aangegeven methode, waarbij alleen voor de precipitatie inplaats van loodsuiker, BaCl₂ was gebruikt, terwijl het in vrijheid stellen van het zuur met de berekende hoeveelheid zwavelzuur plaats vond. Zie pag. 36.

boven fosforpentoxyde gedroogd, nadat het van te voren gepoederd en gezeefd (B 30) was.

De duplo verbrandingen van ieder preparaat zijn uitgevoerd met opnieuw gedurende eenige uren op dezelfde wijze gedroogd materiaal.

De gebruikte preparaten waren als volgt gereinigd:

No.	Behandeling	Aschgehalte
1	2 × uit water en gedroogd als boven.	0.06—0,00 ⁰ / ₀₀
2	2 × „ „ , 1 ^e fractie, gedroogd als boven.	
3	2 × „ „ , 2 ^{de} fractie, „ „ „ .	
4	4 × uit water en gedroogd als boven.	

TABEL 2. dl. Wijnsteenzuur.

Preparaat No.	Gewicht stof in g	Totale correctie in cal. ₁₅ ^o	Eind- temperatuur	Afgelezen stijging	Stralings- correctie	Gecorrigeerde stijging	Warmte capaciteit	Verbr.w. in cal. ₁₅ ^o /gram.	Gem. verbr.w. per prep.
1	2.33190	71.3	21.1 ^o	1.5270	0.0045	1.5455	2802.2	1826.6	1827.5
1a	2.31595	146.6	21.1	5445	50	5635	2.2	8.4	
2	2.30170	96.7	20.9	5165	45	5345	2.2	6.2	1825.8
2a	2.30470	91.6	20.9	5190	15	5340	2.2	5.4	
3	2.29980	107.0	21.1	5175	55	5365	1.4	5.1	1826.4
3a	2.31425	101.2	21.0	5275	40	5455	2.2	7.6	
4	2.31645	123.8	21.0	5395	30	5560	1.4	8.3	1827.6
4a	2.31895	128.0	21.1	5405	35	5580	1.4	6.9	
		Gem.: 21.0 ^o					Gem.: 1826.8		

Middelbare afwijking van het gemiddelde: 0.44 cal. = 0.24⁰/₀₀

Grootste „ „ „ „ : 1.7 „ = 0.93⁰/₀₀

c. *Antiwijnsteenzuur.*

Dit zuur, volgens de methode van *Winther*¹⁶⁾ verkregen, werd door herhaalde kristallisaties uit weinig water gezuiverd, daarna in vacuum boven fosforpentoxyde gedroogd (waarbij tevens het molecule kristalwater ontweek), gepoederd en gezeefd (B. 50) en vervolgens opnieuw in vacuum gedroogd, eventueel onder verwarming.

Alleen indien de laatste sporen zwavelzuur met bariet zorgvuldig weggenomen waren (en wel uit een verdunde oplossing van het antiwijnsteenzuur, omdat het BaSO_4 uit de geconcentreerde oplossing van dat zuur in water slechts langzaam en onvolledig kristalliseert), gelukte het door kristallisatie uit water preparaten te verkrijgen, die, ook bij langdurig drogen op hoge temperatuur, het juiste equivalent gewicht behielden. Bij aanwezigheid van sporen zwavelzuur daalde dit daarentegen al spoedig beneden de voor antiwijnsteenzuur berekende waarde.

Voor de verbrandingen werden de volgende preparaten gebruikt:

No.	Behandeling	Asch- gehalte in $\frac{0}{100}$
1	meerdere malen uit water gekr., gedroogd in vacuum op P_2O_5	0.08
2	2 × uit water, gedroogd bij 60° in vacuum op P_2O_5	0.02
2a	als 2, maar 4 uur verhit op 90° „ „ „ „	—
3	2 × uit water, gedroogd bij 100° „ „ „ „	0.6
4	3 × „ „ , in vacuum op P_2O_5 zonder verwarming	0.08
4a	als 4, maar 4 uur verhit op 90° in vacuum boven P_2O_5	—

¹⁶⁾ *Winther*, l. c.

TABEL 3. Antiwijnsteenzuur.

Preparaat No.	Gewicht stof in g	Totale correctie in cal. ₁₅ ^o	Eind- temperatuur	Afgelezen stijging	Stralings- correctie	Gecorri- geerde st.	Warmte- capaciteit	Verbr.w. in cal. ₁₅ ^o /gram.	Gem. verbr.w. per prep.
1	2.30675	100.4	21.0	1.5375	0.0045	1.5555	2802.2	1846.1	1845.8
"	2.29900	123.7	20.8	5395	45	5580	"	45.2	
"*)	1.58930	1328.2	20.8	5000	75	5210	"	46.1	
2	2.35045	105.7	21.0	5660	45	5845	"	44.7	1844.1
2a	2.33530	134.8	21.0 ⁵	5635	65	5840	"	43.0	
"	2.35270	97.2	20.9 ⁵	5645	50	5835	"	44.7	
3	2.32805	114.6	20.9	5545	55	5740	"	45.3	1845.1
"	2.30315	108.7	21.0	5350	55	5545	"	44.1	
"	2.34720	29.8	20.9	5335	65	5540	"	45.9	
4	2.34105	76.6	20.9 ⁵	5475	60	5675	"	43.5	1844.5
4a	2.34215	90.2	20.9	5560	45	5745	"	45.3	
"	2.35905	106.6	20.9 ⁵	5710	60	5910	"	44.7	
		Gem.: 20.9 ⁵						Gem.: 1844.9	

Middelbare afwijking van het gemiddelde: 0.28 cal. = 0.16 ^o/₁₀₀.

Grootste " " " " : 1.9 cal. = 1.0 ^o/₁₀₀.

Verbrandings- warmte van	per gram in cal. ₁₅ ^o		per mol. ¹⁸⁾ (vacuum) in KG cal. ₁₅ ^o	
	lucht	vacuum ¹⁷⁾	V constant	P constant
d. wijnsteenzuur	1840.8 ± 0.3	1839.8	276.0 ± 0.05	275.1
dl. "	1826.8 ± 0.4	1825.8	273.9 ± 0.06	273.0
a. "	1844.9 ± 0.3	1843.9	276.6 ± 0.05	275.7

waaruit volgt: $\Delta (d - dl) = 2.1 \pm 0.1$ Cal.

$\Delta (a - d) = 0.6 \pm 0.1$ "

$\Delta (a - dl) = 2.7 \pm 0.1$ "

*) De aldus aangeduide verbranding is uitgevoerd met een, in paraffine-olie gedrenkte, pastille. De totale correctie is dientengevolge aanzienlijk groter dan die van een der andere verbrandingen.

¹⁷⁾ Voor de omrekening op vacuum is het door *Perkin* bepaalde s. g. van d.- en dl. wijnsteenzuur gebruikt. *Perkin*, J. Chem. Soc. 51, 366 (1892).

¹⁸⁾ Berekend met nauwkeurige atoomgewichten.

§ V. *De verbrandingswarmten der bitartraten.*

a. Ammoniumbitartraten.

De bereiding dezer bitartraten geschiedde door een oplossing in water van het betreffende zuur nauwkeurig met geconcentreerde ammoniak tegenover methylorange te neutraliseeren en daarna aan de kokende oplossing een even groote hoeveelheid van het zuur, eveneens in kokend water opgelost, toe te voegen en te laten afkoelen.

De aldus verkregen d.- en dl. bitartraten waren, tengevolge van hun groot kristallisatievermogen, na één rekristallisatie uit kokend water volkomen zuiver. Van beide stoffen werden twee onderling onafhankelijke preparaten, na poederen en drogen in vacuum boven fosforpentoxyde, voor de verbrandingen gebruikt.

Beide bitartraten zijn zeer stabiele lichamen. Eerst bij verhitting op 200° ontleden zij, zonder van te voren te smelten.

Daar het amm. antibitartraat in koud water goed oplosbaar is, werd het vaste antiwijnsteen zuur met geconcentreerde ammoniak geneutraliseerd en na toevoeging van een tweede gelijke hoeveelheid vast zuur, werd de verkregen oplossing tot op $\frac{2}{3}$ van het volume ingedampt, waarna, bij afkoeling en krassen van den wand met een glasstaaf, het bitartraat onder warmteontwikkeling uitkristalliseerde.

Smpt.: 167° .

$5.720 \text{ mg} \rightarrow 0.409 \text{ cm}^3 \text{ N}_2 \text{ gecorr. (} 17^{\circ} \text{ en } 754 \text{ mm).}$

$\text{C}_4 \text{ H}_9 \text{ O}_6 \text{ N}$ berekend: $\text{N} = 8.38 \%$,

gevonden: $\text{N} = 8.35 \%$.

Van twee onafhankelijke preparaten werden de 1^{ste} fracties éénmaal uit water omgekristalliseerd. (Preparaat 1 en 2).

Daarna werden beide vereenigd met de eveneens nog $1 \times$ uit water omgekristalliseerde 2^{de} fracties, waarna alles tezamen nog éénmaal uit water werd omgekristalliseerd (preparaat 3). Alle preparaten werden gedroogd in vacuum op fosforpentoxyde.

De d.- en dl. bitartraten, als pastille met naftaline in de

zware kroes in 35 atm. O₂ verbrand, gaven goed overeenstemmende resultaten, hoewel aan de verbrandingsgassen een duidelijke cyaangeur waarneembaar was. Bij toepassing van de paraffineolie-methode bleken deze resultaten evenwel, door onvolledige verbranding, 2 ⁰/₁₀₀ te laag te zijn geweest:

Correctie in de warmtecapaciteit voor de verbrandingsproducten van ± 1.47 g ammoniumbitartraat: 0.87 cal. en voor die van 0.12 g paraffine-olie (onder aanname van de benaderingsformule (CH₂)_n): 0.15 cal.

TABEL 4. Amm. d. bitrartraat.

Preparaat No.	Gewicht stof in g	Eind- temperatuur	Totale correctie in cal. ₁₅ ^o	Afgelezen stijging	Stralings- correctie	Gecorri- geerde st.	Warmte- capaciteit	Verbr.w. in cal. ₁₅ ^o /gram.	Gem. verbr.w. per prep.
1	1.45660	20.9	1338.7	1.5255	0.0045	1.5435	2802.2	2050.3	2051.2
„	1.46120	21.0	1340.1	1.5295	45	1.5480	„	51.5	
„	1.46480	20.9	1333.8	1.5285	60	1.5485	„	51.7	
2	1.45710	21.1	1345.1	1.5265	65	1.5465	„	2051.0	2050.0
„	1.46620	21.0	1355.8	1.5375	45	1.5560	„	49.3	
„	1.47425	20.9	1352.6	1.5420	50	1.5610	„	49.7	
Gem.: 21.0							Gem.: 2050.6		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 1.3 cal. = 0.65 ⁰/₁₀₀

Middelbare „ „ „ „ : 0.4 „ = 0.20 ⁰/₁₀₀

TABEL 5. Amm. dl. bitartraat.

1	1.47955	21.0	1355.8	1.5395	0.0070	1.5605	2802.2	2039.1	2037.2
„	1.47110	21.0	1364.5	1.5340	75	1.5555	„	35.5	
„	1.46545	20.9	1341.3	1.5245	55	1.5440	„	37.1	
2	1.47100	20.9	1364.1	1.5355	65	1.5560	„	2036.8	2037.6
„	1.46770	20.9 ⁵	1337.2	1.5275	35	1.5445	„	37.8	
„	1.45780	21.1	1338.6	1.5175	70	1.5380	„	38.2	
Gem.: 21.0							Gem.: 2037.4		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 1.9 cal. = 0.95 ⁰/₁₀₀

Middelbare „ „ „ „ : 0.51 „ = 0.25 ⁰/₁₀₀

TABEL 6. Amm. antibitrartraat.

1	1.46675	21.0	1302.4	1.5150	0.0080	1.5365	2802.2	2047.6	
„	1.46505	20.9 ⁵	1374.4	1.5440	40	1.5620	„	49.6	2049.1
„	1.46570	20.9	1356.9	1.5355	75	1.5565	„	50.1	
2	1.46225	20.9	1359.7	1.5375	40	1.5555	„	2051.0	
„	1.46805	20.7 ⁵	1362.9	1.5365	80	1.5585	„	46.5	2049.1
„	1.47485	21.0	1338.6	1.5355	70	1.5565	„	49.8	
3	1.46465	21.1	1314.9	1.5190	70	1.5395	„	2047.7	
„	1.46510	21.1	1341.6	1.5280	85	1.5505	„	49.9	2048.4
„	1.47105	20.9	1341.3	1.5340	55	1.5535	„	47.5	
Gem.: 20.9 ⁵							Gem.: 2048.9		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.4 cal. = 1.2 ‰

Middelbare „ „ „ „ : 0.56 „ = 0.28 ‰

Verbrandings- warmte van	per gram in cal. ₁₅ ^o lucht.	per mol. (vacuum) ¹⁹⁾ in K.G. cal. ₁₅ ^o	
		V constant	P constant
d. amm. bitartraat	2050.6 ± 0.4	342.4 ± 0.07	341.7
dl. „ „	2037.4 ± 0.5	340.2 ± 0.08	339.5
a. „ „	2048.9 ± 0.6	342.1 0.09	341.4

waaruit volgt:

$$\Delta(d - dl) = + 2.2 \pm 0.2 \text{ Cal.}$$

$$\Delta(a - d) = - 0.3 \pm 0.2 \text{ „}$$

$$\Delta(a - dl) = + 1.9 \pm 0.2 \text{ „}$$

b. Methylamm. bitartraten (d. en dl.).

Deze bitartraten werden gemaakt door aan een oplossing van het watervrije zuur in warme absolute alcohol iets minder dan de berekende hoeveelheid 33 ‰ige methylamine-oplossing, eveneens in absolute alcohol, in eens toe te voegen;

¹⁹⁾ Voor de berekening der „moleculaire verbrandingswarmten” zijn de „atoomgewichten in de lucht” (*Schoorl*, Chem. Weekblad. 15, 547 (1918)) gebezigd, waardoor een voor dit doel voldoende nauwkeurige omrekening op vacuum bereikt werd.

de vloeistof snel door te roeren en daarna door krassen van de glaswand de kristallisatie in te leiden.

De zoo verkregen kristallen — wollige goed gevormde naalden — werden afgezogen en uitgewasschen met warme alcohol, waarbij zorg gedragen werd dat zij geen water konden opnemen, voorloopig gedroogd, gepoederd (B 50) en ten laatste in vacuum boven fosforpentoxyde definitief gedroogd. Het methylamm.dl.bitartraat absorbeerde gretig water, hetgeen eenmaal opgenomen, moeilijk te verwijderen bleek, zoodat omkristalliseeren van deze stof niet wel doenlijk was. Ik heb hier daarom bij uitzondering volstaan met het verbranden van twee afzonderlijke, op de boven beschreven wijze gemaakte preparaten, waardoor de garantie voor de volkomen zuiverheid van deze stof iets geringer is, dan voor die van de overige verbindingen.

Van het methylamm.d.bitartraat werden twee preparaten verbrand, die beide twee maal uit (verschillende hoeveelheden) verdunde alcohol waren gekristalliseerd.

Ook deze preparaten waren op de gebruikelijke wijze gedroogd.

Beide bitartraten lossen goed op in water, weinig daarentegen in alle andere oplosmiddelen.

Het overeenkomstige antibitartraat, op dezelfde wijze gemaakt, precipiteerde als een alcoholhoudende stroop, die na langdurig staan in vacuum boven gecon. zwavelzuur kristalliseerde tot een harde stralige massa (smpt.: $\pm 75^\circ$), welke door hare buitengewone hygroskopische ongeschikt was voor de bepaling der verbr. warmte.

Correctie voor de verbrandingsproducten in de warmtecapaciteit aangebracht: 0,94 cal.

De verbrandingen geschieden in 23 atm. O_2 , met naftaline als hulpstof. Behalve bij de met $^\circ$ gemerkte verbrandingen van Tabel 8, waar pastilles werden gebruikt, is de stof steeds als poeder verbrand.

TABEL 7. Methylamm. d. bitartraat.

Preparaat No.	Gewicht stof in g	Eind- temperatuur	Totale correctie in cal. ₁₅ ^o	Afgelezen stijging	Stralings- correctie	Gecorrigeerde stijging	Warmte capaciteit	Verbr.w. in cal. ₁₅ ^o /gram	Gem. verbr.w. per prep.
1	1.49850	19.9 ^o	130.1	1.5310	0.0030	1.5455	2805.0	2806.1	2807.4
"	1.51360	20.3	93.7	1.5340	35	1.5490	"	2808.7	
2	1.53145	19.9	92.9	1.5515	35	1.5665	"	2808.5	2809.5
"	1.52725	20.0	95.5	1.5485	45	1.5645	"	2810.8	
"	1.55540	20.2	96.1	1.5775	25	1.5920	"	2800.2	
Gem. : 20.0 ^o ₅							Gem. : 2808.7		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.6 cal = 0.93 ^o/₀₀

Middelbare " " " " : 0.76 " = 0.27 ^o/₀₀

TABEL 8. Methylamm. dl. bitartraat.

1	1.55200	20.2 ^o	91.5	1.5670	0.0005	1.5795	2805.0	2795.7	2796.8
1 ^o	1.47640	19.9	109.0	1.4965	40	1.5120	2804.4	2797.8	
2 ^o	1.49060	20.1	79.9	1.4985	70	1.5170	"	2800.1	2799.2
2 ^o	1.57460	20.3	87.8	1.5875	30	1.6025	"	2798.3	
Gem. : 20.1 ^o							Gem. : 2798.0		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.3 cal = 0.82 ^o/₀₀

Middelbare " " " " : 0.90 " = 0.32 ^o/₀₀

Verbrandingswarmte van	Per gram in cal. ₁₅ ^o lucht	Per mol.	
		V constant	P constant
Methylamm, d. bitartraat	2808.7 ± 0.8	508.4 ± 0.1	508.0
" dl. "	2798.0 ± 0.9	506.4 ± 0.2	506.0

waaruit volgt:

$$\Delta (\text{d.} - \text{dl.}) = 2.0 \pm 0.3 \text{ Cal.}$$

c. *Aethylamm.bitartraten* (d. en dl.).

Beide bitartraten werden gemaakt door aan een warme oplossing van het zuur in 96 %ige alcohol iets minder dan de berekende hoeveelheid 33 %ige aethylamine opl. in alcohol (Kahlbaum) in eens toe te voegen. Nadat de vloeistof snel doorgeroerd was, werd de kristallisatie van het bitartraat ingeleid door de wand van het glas te krassen.

De na bekoeling afgezogen kristalmassa werd, na herhaaldelijk uitwasschen met 96 %ige alcohol, in een groot volume van die alcohol gebracht, waarna er zoo lang water werd bij gedruppeld, totdat het bitartraat in de kokende vloeistof geheel opgelost was. Door langzaam afkoelen, in een met watten geïsoleerd bekeerglas, ontstonden goed gevormde kristallen.

Van het d.bitartraat zijn drie afzonderlijke preparaten gebruikt, die ieder eenmaal als boven aangegeven omgekristalliseerd waren uit verdunde alcohol van verschillende concentratie.

Van het dl.bitartraat was het eerste en het derde preparaat uit verdunde alcohol, het tweede daarentegen uit een groot volume 96 %ige alcohol gekristalliseerd.

Het drogen geschiedde, na poederen, in vacuum op P_2O_5 .

Het overeenkomstige antibitartraat, op dezelfde wijze gemaakt, precipiteerde als een zeer hygroscopische stroop, die geen neiging tot kristallisatie vertoonde. Ook wanneer de aanwezigheid van water zorgvuldig vermeden werd, was het bitartraat halfweek en niet voldoende te zuiveren.

Correctie voor de verbrandingsproducten in de warmtecapaciteit aangebracht: 0,85 cal.

TABEL 9. Aethylamm. d. bitartraat.

1	1.29125	20.3	84.6	1.5850	0.0050	1.6020	2804.3	3413.7	3413.8
„	1.28725	20.3	89.5	1.5840	30	1.5990	„	13.9	
2	1.28045	20.2	99.8	1.5790	40	1.5950	„	3415.3	3414.2
„	1.26480	20.3	116.1	1.5645	45	1.5805	„	13.2	
3	1.26220	21.0	120.5	1.5590	70	1.5800	2801.4	3411.3	3411.5
„	1.25380	21.0	151.5	1.5610	60	1.5810	„	11.6	
Gem.: 20.5							Gem.: 3413.2		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.1 cal = 0.61 ‰

Middelbare „ „ „ „ : 0.62 „ = 0.18 ‰

TABEL 10. Aethylamm. dl. bitartraat.

Preparaat No.	Gewicht stof in g	Eind- temperatuur	Totale correctie in cal. ₁₅ ^o	Afgelezen stijging	Stralings- correctie	Gecorrigeerde stijging	Warmte capaciteit	Verbr.w. per gram. cal. ₁₅ ^o	Gem. verbr.w. per prep.
1	1.28455	20.2	107.1	1.5805	0.0040	1.5965	1804.3	3401.9	3400.6
„	1.28740	20.2	92.4	1.5760	55	1.5935	2804.3	3399.3	
2	1.25220	21.0	98.6	1.5365	50	1.5555	2801.4	3401.2	3400.6
„	1.26745	21.0	127.9	1.5660	40	1.5840	2801.4	3400.1	
„	1.25760	21.0	113.3	1.5485	45	1.5670	2801.4	3400.6	3403.4
3	1.29240	20.1	82.5	1.5805	55	1.5975	2804.3	3402.8	
„	1.26180	20.2	101.9	1.5515	50	1.5680	2804.3	3404.0	
Gem.: 20.5							Gem.: 3401.4		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.6 cal = 0.75 ‰

Middelbare „ „ „ „ : 0.61 „ = 0.18 ‰

Verbrandingswarmte van	Per gram in cal. ₁₅ ^o lucht	Per mol.	
		P constant	V constant
Aethylamm. d. bitartraat	3413.2 ± 0.6	665.5 ± 0.1	665.4
„ dl. „	3401.4 ± 0.6	663.2 ± 0.1	663.1

waaruit volgt: $\Delta (d - dl) = 2.3 \pm 0.2 \text{ Cal.}$

d. *Phenylamm. bitartraten* (d. en dl.).

Deze bitartraten, verkregen door aan een kokende 96^o/_oige alcoholische oplossing van het betreffende zuur de theoretische hoeveelheid versch gedestilleerde aniline toe te voegen, zetten zich uit de door oxydatie zwak geel gekleurde oplossing bij afkoeling in fraai gevormde nagenoeg kleurloze kristallen af.

Ook hier is het dl. bitartraat aanzienlijk minder oplosbaar dan het actieve isomeer. Aan het licht kleuren beide zich geel. Zuivering vond plaats door kristallisatie uit 96^o/_oige alcohol (preparaat 1 en 2 zoowel voor d. als dl.), uit verdunde alcohol (preparaat 3 van dl. bitartraat, ontstaan door 1 en 2 tezamen om te kristalliseeren.) en ten slotte uit water alleen (preparaat 3 van d. bitartraat). Het aniline-antibitartraat, op dezelfde wijze gemaakt, ontleedde bij omkristalliseeren in verschillende richtingen, waarbij al naar gelang der omstandigheden producten met hogere of met lagere verbrandingswarmten ontstonden.

De anilinebitartraten werden, zoowel in den vorm van poeder als van pastilles, in 23, 30 en 35 atm. O₂ verbrand, waarbij naftaline aan de katoendraad voor regelmatige ontsteking zorgde.

Correctie in de warmtecapaciteit voor de verbrandingsgassen aangebracht: 0.55 cal.

TABEL 11. *Phenylamm. d. bitartraat*.

		19.4	143.4	1.6630	0.0055	1.6805	2804.6	4442.3	
1	1.02870								
„	0.98510	21.0	102.6	1.5800	45	1.5990	2800.9	4442.2	4442.2
2	0.95805	20.5	113.2	1.5435	35	1.5585	2804.6	4444.2	
„	0.95245	20.4	100.4	1.5295	35	1.5445	2804.6	4442.5	4443.5
3	0.96928	21.1	98.4	1.5530	55	1.5725	2800.5	4441.9	
„	0.95660	20.9	84.9	1.5275	60	1.5475	2801.1	4442.1	4442.0
	Gem.: 20.6						Gem.: 4442.6		

Grootste afwijking van het gemiddelde : 1.6 cal. = 0.36^o/_o

Middelbare „ „ „ „ : 0.35 „ = 0.08^o/_o

(De beide laatste verbrandingen zijn uitgevoerd in een platina-kroes van ± 9.4 g.

TABEL 12. Phenylamm. dl. bitartraat.

1	1.01390	20.3	85.5	1.6185	0.0035	1.6340	2804.6	4435.4	4435.1
"	0.98105	20.9	121.5	1.5795	35	1.5970	2800.4	4434.7	
2	1.03200	20.3	95.4	1.6465	65	1.6655	2804.6	4433.7	4433.6
"	0.98545	20.3	47.0	1.5590	45	1.5750	2804.0	4433.7	
3	0.98850	20.9	95.3	1.5770	75	1.5990	2801.1	4434.7	—
Gem.: 20.5							Gem.: 4434.4		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 1.0 cal. = 0.23 ‰

Middelbare " " " " : 0.32 " = 0.05 ‰

Verbrandingswarmte van	Per gram in cal. ₁₅ ^o lucht	Per mol.	
		V constant	P constant
Phenylamm. d. bitartraat	4442.6 ± 0.35	1079.4 ± 0.09	1079.3
" dl. "	4434.4 ± 0.32	1077.4 ± 0.09	1077.3

waaruit volgt:

$$\Delta(d-d) = 2.0 \pm 2.0 \text{ Cal.}$$

e. Benzylamm. bitartraten (dl. en a.).

Het benzylamm. d. bitartraat kristalliseert uit water in lange, tot bundels gegroepede, waterhoudende naalden, welke in vacuum boven fosforpentoxyde slechts zeer langzaam verweeren. Op deze wijze gemaakte preparaten vertoonden dan ook verschillende verbrandingswarmten. Geringe verwarming veroorzaakte echter tevens waterafsplitsing en imidevorming.

Bij kristallisatie uit alcohol (zoowel uit absolute als uit waterhoudende) werd het verviltingsproces der dan zeer fijne en lange naaldjes zoo sterk, dat de kristalliseerde vloeistof, onafhankelijk van het volume en de wijze van afkoeling, de consistentie van een gelatineuze massa verkreeg. Bij het afzuigen en drogen van de geleiachtige massa ontstonden uiterst samenhangende vellen waaruit het oplosmiddel alleen te verwijderen was onder omstandigheden waarbij imidevorming

te duchten was. Ook van deze preparaten was de verbrw. afhankelijk van de bereidingswijze.

Het *benzylamm. dl. bitartraat*, op dezelfde wijze gemaakt als de *anilinebitartraten*, werd, nadat het uit de 96 %ige alcoholische oplossing (waarin het zeer weinig oploste) was neergeslagen, door opkoken onder watertoevoeging in oplossing gebracht.

Bij langzame afkoeling kristalliseerde het als lange naalden (zonder verviltig!) die, na poederen, gedroogd werden in vacuum op fosforpentoxyde (preparaat 1). Omkristalliseeren van preparaat 1 uit verdunde alcohol leverde preparaat 2.

Het *benzylamm. antibitartraat*, verkregen door samenbrengen van alcoholische oplossingen van benzylamine en antiwijnsteenzuur, werd uit weinig water (waarin het zeer goed oploste) omgekristalliseerd. De 1^{ste} en 2^{de} fractie diende, na nog 1 × uit water omgekristalliseerd te zijn, als 1^{ste} en 2^{de} preparaat.

Het derde preparaat, zonder gebruikmaking van alcohol verkregen, werd, na ontkleuring met norit, nog 1 × uit water gekristalliseerd. Ook deze bitartraten kleuren zich, aan het licht blootgesteld, langzamerhand geel.

Van deze preparaten werden uitsluitend pastilles verbrand in 23 of 35 atm. O₂, zoowel met- als zonder naftalinetoevoeging.

Correctie aangebracht in de warmtecapaciteit voor de verbrandingsproducten: 0.53 cal.

TABEL 13. Benzylamm. dl. bitartraat.

		°		°	°	°			
1	0.92230	21.0	123.2	1.5985	0.0070	1.6195	2801.1	4784.9	4784.7
„	0.91020	21.0	29.0	1.5430	85	1.5655	2800.3	4784.5	
2	0.90360	20.8	112.4	1.5615	85	1.5840	2801.1	4785.9	4785.8
„	0.90950	21.0	96.8	1.5680	65	1.5890	2801.1	4787.3	
„	0.90745	20.9	30.0	1.5395	75	1.5610	2800.3	4784.1	
Gem.: 20.9 ⁵							Gem.: 4785.3		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2,0 cal. = 0.42 %

Middelbare „ „ „ „ : 0,58 „ = 0.12 %

TABEL 14. Benzylamm. a. bitartraat.

1	0.90390	21.0	82.5	1.5570	0.0055	1.5765	2800.3	4792.8	4792.6
„	0.89295	20.9	107.0	1.5470	50	1.5660	2801.1	4792.5	
2	0.91155	20.9	91.4	1.5735	50	1.5925	„	4793.4	4791.9
„	0.91090	20.9	107.0	1.5750	70	1.5960	„	4790.3	
3	0.90625	21.0	109.6	1.5705	45	1.5890	„	4790.4	4790.7
„	0.90690	20.9	84.9	1.5615	60	1.5815	„	4791.4	
Gem.: 20.9							Gem.: 4791.7		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 1.7 cal. = 0.35 ⁰/₁₀₀

Middelbare „ „ „ „ : 0.54 „ = 0.11 ⁰/₁₀₀

Verbrandingswarmte van	Per gram in cal. ₁₅ ^o lucht	Per mol.	
		V constant	P constant
Benzylamm. dl. bitartraat	4785.3 ± 0.6	1229,8 ± 0.15	1229,9
„ anti „	4791.7 ± 0.5	1231.4 ± 0.13	1231,5

waaruit volgt:

$$\Delta (a - dl) = 1.6 \pm 0.3 \text{ Cal.}$$

§ VI. De verbrandingswarmten der wijnsteenzuur-imiden.

Van deze groep van lichamen waren tot heden slechts enkele vertegenwoordigers terloops beschreven en wel de d.- en dl. methyl- en aethylimiden ¹⁹⁾ en de dl.- en anti-benzyltartrimiden. ²⁰⁾

Het, door *Frankland en Slaton* ²¹⁾ als d. tartranil beschreven product, is vermoedelijk het d. anilidowijnsteenzuur geweest afgaande op het smeltpunt en de bereidingswijze.

Als bereidingswijze werd de door *Ladenburg c. s.* (l. c.) gevolgde weg gekozen, bestaande uit wateronttrekking aan de bitartraten door verhitting. Door de verhitting in vacuum

¹⁹⁾ *Ladenburg*, Ber. 29, 2710 (1896). Dit proefschrift blz. 55 e. v.

²⁰⁾ *Meissner*, Ber. 30, 1574 (1897).

²¹⁾ *Ladenburg*, Ber. 26, 854 (1893).

²²⁾ *Frankland en Slater*, J. chem. Soc. 83, 1355 (1903).

uit te voeren boven een krachtig droogmiddel bleek het mogelijk de reactie bij lager temperatuur te doen plaats vinden dan waarbij *Ladenburg c. s.* werkten, dus bij temperaturen beneden het smeltpunt der bitartraten, tengevolge waarvan het rendement aanzienlijk steeg en ook ongewenste omleggingen — bv. de overgang van de anti- in de dl.-vorm — geheel of gedeeltelijk vermeden kon worden.

Het feit, dat de actieve bitartraten aanzienlijk gemakkelijker reageerden dan de racemische, zoowel als het uitblijven van eenige reactie (behoudens diepergaande ontleding bij zeer hoge temperatuur) bij de amm. bitartraten, is, gelijk nader zal blijken, in overeenstemming met de voor deze verbindingen gevonden verbrw.

Van de methyl-imiden is alleen het dl.-isomeer verbrand, daar het anti-imide niet af te zonderen was en het d. imide moeilijk te zuiveren bleek van het altijd als nevenproduct gevormde druivenzuur-imide.

Evenmin is het mij tot heden gelukt het anti-phenylimide in volkomen zuiveren toestand te verkrijgen doordat het bijbehorende bitarraat bij verhitting tegelijkertijd onder anilineafsplitsing in andere richtingen ontleedde.

a. dl. Methyltartramide ²³⁾.

Het voor de beide eerste verbrandingen gebruikte preparaat was na de benzolextractie 4× uit absolute alcohol omgekristalliseerd. Smpt.: 159°—160° [155°] ²⁴⁾.

Kleine naalden, goed oplosbaar in water ²⁵⁾, in warme alcohol en in pyridine, weinig in koude alcohol en zeer weinig in benzol.

Micro-elementair analyse gaf:

11.076 mg → H₂O : 5.128 mg; CO₂ : 17.012 mg.

13.009 „ → H₂O : 5.640 „ ; CO₂ : 20.082 „

7.038 „ → 0.587 cm³ N₂ (19°, 759 mm.)

²³⁾ Voor de bereidingswijze dezer stof zie blz. 58 en 59.

²⁴⁾ *Wende, l.c.* Smpt. dl.methyltartramide : 157°—158°.

²⁵⁾ *Wende, l.c.* noemt het dl.methyltartramide weinig oplosbaar in water.

$C_5H_2O_4N$: berekend: C: 41.36 %; H: 4.87 %; N: 9.66 %
 gevonden: C: { 41.89 %; 41.97 %; H: { 5.14 %; 4.82 %; N: 9.74 %

Het bovengenoemde preparaat diende, na nog 1 × kristalliseeren uit abs. alcohol en drogen boven P_2O_5 in vacuum, voor de 3 laatste verbr.

De volmaakt overeenstemmende verbrandingswarmten der beide preparaten bewijst de zuiverheid. De verbranding van de gepastilleerde stof in 35 atm. O_2 werd ingeleid met behulp van naftaline aan het tot een lus geknoopte uiteinde der katoendraad. Correctie in de warmtecapaciteit voor de verbruikte O_2 en de ontstane verbrandingsgassen: 0.62 cal.

TABEL 15. dl. Methyltartrimide.

1	1.23435	20.9	126.2	1.5970	0.0050	1.6165	2801.2	3566.2	3566.0
„	1.20555	21.0	143.9	1.5655	65	1.5860	„	3565.8	
2	1.21240	20.9	130.2	1.5700	60	1.5900	„	3566.2	3565.2
„	1.21720	20.9 ⁵	143.8	1.5795	70	1.6005	„	3565.2	
„	1.21935	20.9	108.0	1.5700	60	1.5900	„	3564.2	
Gem.: 20.9 ⁵							Gem.: 3565.5		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 1.3 cal = 0.36 %

Middelbare „ „ „ „ : 0.37 „ = 0.10 %

Verbrandingswarmte van	Per gram in cal. ₁₅ ^o lucht	Per mol.	
		V constant	P constant
dl. methyltartrimide	3565.5 ± 0.4	516.9 ⁵ ± 0.06	516.5

b. Aethylimiden. (d., dl. en a.).

De bereidingswijze van het d.- en dl.- aethylimide was volkomen gelijk aan die der methyltartrimiden (zie blz. 57—63).

Smpt. d. aethyltartrimide: 174° — 175°. ²⁶⁾

„ dl. „ „ „ : 174° — 175°. ²⁷⁾

Mengsmeltpunt : 159° — 161°.

²⁶⁾ Ladenburg, l.c. Smpt. dl-aethyltartrimide: 171°—174°.

²⁷⁾ Wende, l.c. Smpt. dl-aethyltartrimide: 179°.

Bij de smelttemperatuur zijn dus beide stoffen niet identiek. Uit dit feit alléén mag daarom nog niet geconcludeerd worden, dat het racemische imide ook bij 20° een racemische verbinding is, daar het bestaan van een dergelijke verbinding zeer goed alleen boven een bepaalde temperatuur mogelijk is, zooals dit bij het Na-NH₄-racemaat het geval is ²⁸⁾).

Van het d.aethylimide werden de als volgt gezuiverde preparaten gebruikt:

- 2 × uit abs. alcohol gekristalliseerd: No. 1.
 6 × " " " " No. 2 ²⁹⁾.
 5 × " " " " No. 3.
 3 × uit abs. alcohol-benzol: No. 4.

De nummers 1, 1^a en 2, werden als poeder in 23 atm. O₂ verbrand, de overige als pastille in 30 atm. O₂ (No. 3^a bij 23 atm.). (Bij de nummers 3 en 4 werd een platina kroes van 9.5 g gebruikt waardoor de warmtecapaciteit met 0.2 cal. vermeerderd werd). Correctie voor de verbrandingsproducten: 0.58 cal.

TABEL 16. d. Aethyltartrimide.

1	1.04035	17.9	44.7	1.5640	0.0065	1.5810	2804.6	4219.2	4220.0
1 ^a	1.01680	18.2	48.4	1.5340	35	1.5475	"	4220.8	
2	1.02275	18.5	45.4	1.5380	85	1.5565	"	4223.8	
3	0.97550	20.8	31.5	1.4630	55	1.4815	2801.1	4221.5	4221.0
3 ^a	0.99855	20.9	35.2	1.5010	30	1.5175	2800.3	4220.4	
4	0.96115	21.1	28.5	1.4405	60	1.4595	2801.1	4223.8	
								Gem.: 4221.6	

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.4 cal. = 0.57 ‰

Middelbare " " " " : 0.76 " = 0.18 ‰

²⁸⁾ Een fysisch-chemisch onderzoek van het dl-aethyltartrimide, volgens de methode van *Bruni en Finzi* l.c., alsmede de bepaling van eventuele overgangspunten is zeer gewenscht.

²⁹⁾ Dit preparaat had voor de geleidingsvermogen-bepalingen gediend.

Van het dl. aethyltartrime worden de als volgt gezuiverde preparaten voor de verbrandingen gebruikt:

2 × uit abs. alcohol-benzol gekristalliseerd: No. 1.

2 × " " " " : No. 2.

na benzol extractie 3 × uit alc. benzol " : No. 3.

TABEL 17. dl. Aethyltartrime.

1	0.99145	20.9	29.9	1.4875	0.0035	1.5045	2801.1	4220.5	4220.0
1*	0.98700	20.9	107.2	1.5060	60	1.5255	2800.3	4219.6	
2	0.98205	20.9	27.6	1.4725	30	1.4890	2801.1	4219.0	4221.0
2*	1.01910	21.0	111.1	1.5590	35	1.5765	2800.3	4222.9	
3*	1.01545	21.0	116.9	1.5530	50	1.5720	2801.1	4221.2	4221.0
3*	1.02730	21.1	124.6	1.5715	70	1.5925	2801.1	4221.0	
Gem.: 21.0							Gem.: 4220.7		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.2 cal. = 0.52 ‰

Middelbare " " " " : 0.56 " = 0.13 ‰

Bovenstaande verbrandingen zijn uitgevoerd met pastilles in resp. 30, 23, 30, 23, 35 en 35 atm. O₂.

Voor de bereiding van het anti-aethyltartrime zie blz. 63.

De voor de verbrandingen gebruikte preparaten waren, buiten het daar genoemde (No. 1), als volgt gezuiverd:

2 × uit alcohol-benzol gekristalliseerd: No. 2.

hetzelfde prep. opnieuw uit alc.-benzol: No. 3.

en tenslotte 5 × uit absolute alcohol: No. 4.

TABEL 18. Anti-aethyltartrime.

1	1.02370	17.6	43.2	1.5450	0.0045	1.5595	2804.6	4240.0	4232.7
2	1.01880	21.0	35.4	1.5335	45	1.5515	2801.1	4231.0	
2*	1.00825	21.0	97.5	1.5400	50	1.5590	2801.1	4234.4	
3	1.02830	21.0	30.3	1.5460	55	1.5655	2800.3	4233.8	
4*	1.03170	19.3	61.0	1.5605	65	1.5780	2804.6	42.305	
Gem.: 4231.9									

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.5 cal. = 0.59 ‰

Middelbare " " " " : 0.90 " = 0.21 ‰

De verbr. van prep. 2 zijn bij 35 atm. de overige bij 23 atm. O₂ uitgevoerd.

De in tabel 17 en 18 met * voorziene nummers zijn met behulp van naftaline ontstoken.

Verbrandingswarmte van	Per gram (lucht) cal. ₁₅ ^o	Per mol. (vacuum) V constant K.G. cal. ₁₅ ^o	Per mol. (vacuum) P constant K.G. cal. ₁₅ ^o
d. aethyltartrimide	4221.6 ± 0.8	671.2 ± 0.1	671.1
dl. " "	4220.7 ± 0.6	671.3 ± 0.1	671.2
a. " "	4231.9 ± 0.9	672.8 ± 0.1	672.7

c. *Phenyltartrimiden (d. en dl.)*

Bij verhitting, zoowel van d.- als van dl. anilinebitartraat ³⁰⁾ in vacuum op 140°—145°, kleurden deze zouten zich geel en sinterden vervolgens tot een harde massa samen. Doordat bij de verhitting tevens een geringe aniline-afsplitsing optrad, was de gewichtsvermindering na het beëindigen der reactie iets meer dan de theoretische. Zoo verloren bv. 50 g bitartraat 8.0 in plaats van 7.4 g aan gewicht. Het dl.-bitartraat splitste aanzienlijk langzamer water af dan het actieve bitartraat. Het reactieproduct werd daarna gepoederd en gedurende enkele uren met warme benzol geëxtraheerd teneinde een hoeveelheid geelgekleurde producten weg te nemen. Ter verwijdering van onomgezet bitartraat werd het poeder met weinig water krachtig doorgeschud en na afzuigen met alcohol en aether uitgewasschen en gedroogd. De aldus behandelde stof (A) (Smpt. : 220°) was oplosbaar in veel warme alcohol (1 g in 400 cm³), in aethylacetaat en slechts gedeeltelijk in warme aceton. Bij oplossen in veel kokend water bleef ± 18 % achter, bestaande uit kleine naalden (B), welke weinig in warme alcohol, en nog minder in warme aceton oplosten.

³⁰⁾ Smpt. van d.- en dl. anilinebitartraat bij snel verhitten in een capillair resp. : 170°—177° en 179°—180°.

Terwijl het product A barietwater in de koude langzaam neutraliseerde, reageerde het product B, in alcoholisch-waterige oplossing, niet met koude bariet.

Voor een volledige scheiding bleek het meest geschikt opkoken met weinig aceton. Na omkristallisatie van B uit veel alcohol was het smpt.: 280° [275°], onder ontleding, welk smeltpunt bij verder omkristalliseeren niet meer veranderde.

Analyse resultaten:

0.1053 g $\rightarrow$ H₂O: 0.0572 g; CO₂: 0.2525 g
 waaruit volgt: H: 6.1 % C: 65 % N: 9.9 %
 berekend voor dianilide: H: 5.3 % C: 64 % N: 9.3 %
 „ „ phenylimide: H: 4.4 % C: 58 % N: 6.8 %

De weinig oplosbare stof (B) was dus krachtens deze analyse het wijnsteenzuur-dianilide.³¹⁾

Het licht geel gekleurde indamp-residu van de acetonische oplossing smolt, na kristallisatie uit abs. alcohol, bij 254° – 255° , zoowel voor de actieve vorm (C), als voor de racemische (D).

Deze stof loste in kokend water nu helder op en kristalliseerde bij afkoeling van een geconcentreerde oplossing voor een gering gedeelte uit.

0.2052) g neutraliseerden bij 100° $\left. \begin{matrix} 11.58 \\ 11.40 \end{matrix} \right\}$ cm³ Ba(OH)₂ 0.0856 n.
 0.2022)

Aeq. gew. gevonden: $\left\{ \begin{matrix} 207.0 \\ 207.2 \end{matrix} \right.$

„ „ berekend: 207.0 — (als éénbasisch zuur!)

0.1490 g $\rightarrow$ H₂O: 0.0552 g; CO₂: 0.3193 g

gevonden: H : 4.1 %; C: 58.4 %; N: 7.3 %

ber. v. C₁₀H₉O₄N.: H : 4.4 %; C: 58.0 %; N: 6.8 %

0.4590 g van de uit d. bitartraat verkregen stof in pyridine tot 100 cm³ opgelost, gaven:

$[\alpha]_D^{20} = 160^{\circ}$ $[M]_D^{20} = 331^{\circ}$ ³²⁾

³¹⁾ Frankland en Slator, l.c. geven als smeltpunt van d. wijnsteenzuur-dianilide: 250° . Vermoedelijk is dit product, naar het smeltpunt te oordeelen, het d. phenyltartrime geweest. (Zie boven.)

³²⁾ Frankland en Slator, l.c. vonden voor het in koud water en koude alcohol goed oplosbare product, dat zij verkregen door gedurende 4 uur 1 deel d. wijn-

Deze stoffen C en D waren dus de gezochte d- en dl-wijnsteenzuurimiden. Ook na herhaalde kristallisatie uit abs. alcohol veranderden de smeltpunten niet meer.³²⁾ De zeer volumineuze, sterk zilverglanzende, schubvormige kristallen, behielden daarbij tevens een lichtgele kleur.

Enkele preparaten dezer stoffen verbrandden steeds onder roetvorming, terwijl andere preparaten, uit meer compacte kristallen bestaande, slechts bij uitzondering roet gaven. Het drenken van poreuze pastilles met paraffineolie vertraagde de anders vaak explosief verlopende verbranding en voorkwam aldus roetvorming.

Van deze stoffen zijn de gebruikte preparaten verder nog als volgt gezuiverd:

Voor d. phenylimide: 4 × uit abs. alcohol. No. 1

5 × „ „ „ No. 2

6 × „ „ „ No. 3

Voor dl. phenylimide: 4 × uit abs. alcohol. No. 1

5 × „ „ „ No. 2

TABEL 19. d. Phenyltartrimide.

1	0.83835	21.0 ⁵	38.2	1.5630	0.0070	1.5840	2800.9	5246.5	
2	0.60540	21.0	1392.9	1.6110	60	1.6315	2800.1	5245.3	
„	0.81890	21.1 ⁵	120.4	1.5577	60	1.5770	„	5245.2	5246.1
„	0.82560	21.0	154.6	1.5815	65	1.6025	„	5247.8	
3	0.64245	20.9 ⁵	1002.5	1.5405	65	1.5610	„	5243.1	
„	0.64305	20.9	1028.1	1.5545	40	1.5725	„	5246.4	5244.8
Gem.: 21.0							Gem.: 5247.5		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.6 cal. = 0.50 ‰

Middelbare „ „ „ „ : 0.65 „ = 0.12 ‰

steenzuur met 2 deelen aniline op 180° te verhitten, extraheeren met kokend water, concentreeren en omkristalliseeren uit alcohol, als smeltpunt 225° bij $[M]_D^{20} = 271^\circ$ in 0.693 % oplossing in pyridine (in water $[M]_D^{20} = 236^\circ$). Door het langdurig koken met water gaat het anil voor een deel over in het anilidozuur, vandaar het onjuiste smeltpunt en de te geringe rotatie.

TABEL 20. dl. Phenyltartrimide.

1	0.81645	21.0	32.9	1.5215	0.0060	1.5415	2800.1	5246.4	5246.3
„	0.81695	21.1	116.8	1.5520	60	1.5720	„	5245.1	
„	0.83205	21.1	118.2	1.5800	70	1.6015	„	5247.5	
2	0.64630	21.0	1022.7	1.5550	70	1.5740	„	5245.5	5247.3
„	0.64220	20.9	1049.9	1.5600	45	1.5785	„	5249.1	
Gem.:		21.0					Gem.: 5247.3		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.4 cal. = 0.46 ‰

Middelbare „ „ „ „ : 0.72 „ = 0.14 ‰

Correctie aangebracht in de warmte-capaciteit voor de verbrandingsgassen etc.: + 0.4 cal., zoowel voor de verbr. met-, als zonder olietoevoeging (nl. die met een correctie > 1000 cal.)

Verbrandingswarmte van	Per gram (lucht) cal. ₁₅ ^o	Per mol. (vacuum) V constant K.G. cal. ₁₅ ^o	Per mol. (vacuum) P constant K.G. cal. ₁₅ ^o
d. phenyltartrimide	5245.7 ± 0.7	1085.8 ± 0.1	1085.7
dl. „	5246.7 ± 0.7	1086.0 ± 0.1	1085.9

d. Benzyltartrimiden (d. dl. en a.)

d. en dl. De waterafsplitsing, bij verhitting op 110°—120° in vacuum boven fosforpentoxyde, verliep ook bij het d.-benzylbitartraat weer vlotter dan bij het dl.-bitartraat³³⁾. Daar bij de laatste stof geen kans op ongewenschte omleggingen bestond, werd de reactie daarom bij 140°—145° uitgevoerd.

Daar na de benzolextracties proefjes van de residu's met koud water geschud daaraan nagenoeg geen zure reactie

³³⁾ Smpt.: d. benzylamm. bitartraat: 175°-176° } bij snel verhitten in een capillair.
Smpt.: dl. „ „ : 181°-182° }

mededeelden en ook in kokend water helder oplossen, werden de beide reactieproducten direct uit weinig abs. alcohol en benzol³⁴⁾ omgekristalliseerd, waarbij de middenfracties steeds alleen verder werden opgewerkt.

Smpt.: d.benzyltartrime: 198°—199° [195°] (ontleding).
Kleurlooze, sterk glanzende kristalschubben.

Smpt.: dl.benzyltartrime: $173^{\circ}-174^{\circ}$ [170°] (ontleding)³⁵).
Kristaluiserlijk gelijk aan dat van het actieve isomeer.

Beide stoffen zijn weinig oplosbaar in koud water en in organische oplosmiddelen, behalve in warme alcohol, aethylacetaat en pyridine.

In kokend water lossen zij evenwel goed op; zij zijn dan als éénbasische zuren met phenolphthaëline en bariet te titreeren.

Van beide stoffen³⁶⁾ heb ik meerdere volumieuze preparaten verkregen, die, of zeer onvolledig verbrandden (CO-vorming), of fijn verdeeld roet deden ontstaan. De door herhaalde kristallisaties verkregen preparaten waarmede de verbrandingswarmte-bepalingen, opgenomen in de navolgende tabellen zijn verricht, bestonden uit goed gevormde kristallen, welke steeds regelmatig verbrandden. Verbranding als poeder was, ook bij deze laatste preparaten, alleen mogelijk na toevoeging van paraffine-olie (d. imide No. 1^a en 1^b en dl. imide No. 1^a en 1^b), daar zonder deze hulpstof het poeder steeds half verkoold uit het kroesje werd geslingerd. Ten overvloede is van iedere stof ook een pastille met paraffine verbrand. De zuurstofdruk was steeds 35 atm. behalve bij d. imide No. 2^a en dl. imide No. 2^a waar met 23 atm. werd gewerkt.

De preparaten waren als volgt gezuiverd:

d. benzyl-tartramide:

na benzolextractie, 4 × uit abs. alcohol . . . : No. 1.

“ ” , 6 × “ ” “ ” . . : “ ” 2.

³⁴⁾ Door toevoeging van benzol bleef meer kleurstof in oplossing, dan in absolute alcohol alleen.

³⁵⁾ *Meissner*, Ber. 30, 1574, (1897): Smpt. dl.benzyltartramide: 173°.

³⁶⁾ Vooral van het hooger smeltende d. imide.

dl. benzyltartrimide:

na benzolextractie, 3 × uit abs. alc.-benzol en daarna

2 × uit abs. alc. : No. 1.

„ „ 3 × uit abs. alc.-benzol en daarna

3 × uit abs. alc. : No. 2.

Correctie voor de verbrandingsproducten etc.: 0.40 en 0.44
cal. resp. zonder en met paraffine.

TABEL 21. d. Benzyltartrimide.

1	0.77080	20.9 ⁵	38.5	1.5340	0.0070	1.5550	2800.9	5600.6	5601.3
1 ^a	0.54070	21.1 ⁵	1350.8	1.5415	75	1.5630	2801.5	5600.0	
1 ^b	0.55325	20.9	1352.1	1.5685	70	1.5895	2800.9	5603.3	
2	0.78165	21.1	34.4	1.5555	55	1.5750	2800.9	5599.8	5599.4
2 ^a	0.77645	21.0	28.7	1.5435	55	1.5630	2800.1	5599.6	
2 ^b	0.76480	20.9	37.0	1.5230	50	1.5420	2800.9	5598.8	
Gem.: 21.0							Gem.: 5600.4		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.9 cal. = 0.52 ‰

Middelbare „ „ „ „ : 0.64 cal. = 0.11 ‰

TABEL 22. dl. Benzyltartrimide.

1	0.76375	20.9	38.3	1.5220	0.0050	1.5405	2800.9	5599.4	5600.3
1 ^a	0.53560	20.9	1367.6	1.5375	75	1.5590	2801.5	5601.4	
1 ^b	0.55120	20.9	1338.8	1.5600	65	1.5805	2800.9	5602.3	
1 ^c	0.77940	21.0	34.3	1.5485	75	1.5700	2800.9	5598.0	5599.2
2	0.76360	20.9	32.0	1.5190	55	1.5380	2800.9	5599.6	
2 ^a	0.75625	20.9	26.2	1.5020	60	1.5215	2800.1	5598.9	
2 ^b	0.76070	20.9	30.4	1.5130	50	1.5315	2800.9	5594.1	
Gem.: 20.9							Gem.: 5599.8		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.5 cal. = 0.45 ‰

Middelbare „ „ „ „ : 0.57 cal. = 0.10 ‰

Antibenzyltartimide. *Meissner* l. c. verkreeg door verhitting op 150° — 165° uit het bij 160° smeltende antibenzylamine-bitartraat $\pm 33\%$ anti-imide, tegen $\pm 66\%$ druivenzuurimide, terwijl verhitting op 180° uitsluitend het dl. benzylimide deed ontstaan. Het lag dus voor de hand, ten einde de opbrengst te vergrooten, de reactie bij nog lager temperatuur uit te voeren. Bij langdurige verhitting op 105° — 110° , in vacuum boven P_2O_5 , ontstond dan ook inderdaad practisch geen druivenzuurimide meer.

Het residu werd met benzol geëxtraheerd, ten einde een donkerrood gekleurde stof weg te nemen. (Het licht gele product kleurde zich aan de lucht evenwel opnieuw roodbruin).

Het mengsel bevatte geen onomgezet bitartraat meer, doch loste evenmin als het ruwe phenylimide volkomen helder in veel kokend water op.

Daar het anti-imide in warme abs. alcohol in elke verhouding oploste, werd deze vloeistof, gemengd met totuol of benzol, voor de scheiding gebruikt.

Smelpunt van de weinig oplosbare stof na kristallisatie uit alcohol: 210° — 212° (205°).³⁷⁾

Teneinde het benzylimide van deze weinig oplosbare stof volkomen te scheiden, werd bij iedere kristallisatie een kleine 1^e fractie afgezonderd en het restant verder opgewerkt. Reeds na 2 dergelijke kristallisaties loste het product helder in water op en vertoonde bij titratie (in kokend water) het juiste aequivalent gewicht.

Smpt.: $123^{\circ}8$ — $124^{\circ}0$ [123°].

Kleurlooze, glanzende, volumineuze kristalschubben, in koud water en in de gebruikelijke organische vloeistoffen (behalve in alcohol, aethylacetaat en pyridine³⁸⁾ zeer weinig oplosbaar.

³⁷⁾ In hoeverre deze stof identiek was met het dl.- of antiwijnsteen-
dibenzylamide werd niet nagegaan.

³⁸⁾ Ook in kokende toluol lost dit imide merkbaar op.

De gebruikte preparaten zijn als volgt gezuiverd:

2×alc.	No. 1.
6×alc.-benzol	„ 2,
2×abs. alc., 1×alc.-totaol, 1×alc.-benzol	
hiervan 2 ^{de} fractie, 2×uit alc.-benzol	„ 3,
„ 3 ^{de} „ , 2× „ „ „	„ 4, *
hetzelfde preparaat opnieuw	
2×uit alc.-benzol	„ 5.
(dus in totaal 8×omgekristalliseerd.)	

Roetvorming kwam bij geen dezer preparaten voor. Alle verbrandingen zijn uitgevoerd, als pastille in 35 atm. O₂ (No. 1 in 23 atm. O₂), zonder hulpstof.

TABEL 23. Anti-Benzyltartrimide.

1	0.80285	21.1	28.2	1.5955	0.0095	1.6195	2800.1	5613.1	
2	0.77875	20.9	37.7	1.5560	45	1.5745	2800.9	5614.7	
3	0.77745	20.9	37.6	1.5515	55	1.5710	„	5611.4	
4	0.77895	21.1	33.7	1.5550	45	1.5735	„	5614.6	
5	0.78205	20.9 ^s	35.6	1.5615	50	1.5800	„	5613.2	5613.4
„	0.77400	20.9	37.1	1.5455	50	1.5645	„	5613.6	
Gem.: 21.0							Gem.: 5613.4		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.0 cal. = 0.35^o/₀₀
Middelbare „ „ „ „ : 0.49 cal. = 0.09^o/₀₀

Verbrandingswarmte van	Per gram in cal. ₁₅ ^o . lucht	Per mol (vacuum) in KG. cal. ₁₅ ^o .	
		V constant	P constant
d. benzyltartrimide	5600.4 ± 0.6	1237.7 ± 0.1	1237.8
dl. „	5599.8 ± 0.6	1237.6 ± 0.1	1237.7
a. „	5613.4 ± 0.5	1240.6 ± 0.1	1240.7

§ VII. *De verbrandingswarmten der wijnsteenzuurdiamiden.*

De bereidingswijzen van verschillende diamiden van d.- en van antiwijnsteenzuur zijn reeds besproken (zie blz. 52 e.v.).

Behalve de daar genoemde diamiden is ook het s.druivenzuur-diaethylamide verbrand. Deze stof werd verkregen door omzetting van druivenzure diaethylester met overmaat abs. alc.aethylamine-oplossing. Na afkoeling, van de door de reactie warm geworden vloeistof, kristalliseerde het diamide uit. Het werd gereinigd door kristallisatie uit abs. alcohol (waarin het in de warmte goed oplost).

Terwijl de drie diaethylamiden in warme alcohol goed oplossen, zijn de drie ongesubstitueerde diamiden in kokende alcohol zeer weinig oplosbaar. (Van de drie dimethylamiden is alleen het druivenzuurdiamide in alcohol weinig oplosbaar).

Van de ongesubstitueerde diamiden zijn de pastilles steeds in 35 atm. O₂ verbrand, na met paraffine te zijn gedrenkt, teneinde onvolledige verbranding te voorkomen. De correctie voor de verbrandingsproducten etc. was hier 0.75 cal.

De pastilles van de diaethylamiden zijn of met paraffineolie of met naftaline in 23 of 35 atm. O₂ verbrand.

Bovengenoemde correctie was nu 0.58 of 0.62 cal. (naft.).

De gebruikte preparaten waren als volgt behandeld:

Stof	Smeltpunt	Zuiveringswijze	Nummer v. h. preparaat
d. wijnsteenzuur-diamide	208°.5—209°.0 (ontleding)	3 × uit alcohol-water	1
		6 × „ „ „ ³⁹⁾	2
a. wijnsteenzuur-diamide	187°—187°.5 (ontleding)	2 × „ „ „ ³⁹⁾	1
		6 × „ „ „	2
d. wijnsteenzuur-diaethylamide	215°—215°.5 (ontleding)	1 × uit abs. alcohol	1
		2 × „ „ „	2
dl. wijnsteenzuur-diaethylamide		2 × „ „ „	1
		3 × „ „ „	2
a. wijnsteenzuur-diaethylamide	170°.5—171° geringe ontleding	1 × „ „ „	1
		2 × „ „ „	2

³⁹⁾ Deze preparaten hebben ook gediend voor de geleidingsvermogenbepalingen.

TABEL 24. d. Wijnsteenzuurdiamide.

1	1.05030	20.9 ⁵	1333.2	1.5400	0.0045	1.5585	2801.3	2887.4	2888.4
„	1.05070	21.0 ⁵	1367.2	1.5530	50	1.5720	„	2889.8	
2	1.05350	21.1	1379.4	1.5605	50	1.5795	„	2890.6	2890.3
„	1.05180	21.0 ⁵	1352.8	1.5500	40	1.5680	„	2889.9	
		Gem.: 21.0 ⁵					Gem.: 2889.4		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.0 cal. = 0.70 ⁰/₀₀

Middelbare „ „ „ „ : 0.68 „ = 0.23 ⁰/₀₀

TABEL 25. a. Wijnsteenzuurdiamide.

1	1.05215	20.9 ⁵	1323.8	1.5360	0.0060	1.5560	2801.3	2884.6	2884.4
„	1.05415	20.9 ⁵	1343.6	1.5435	75	1.5650	„	2884.2	
2	1.04730	20.9	1338.8	1.5360	65	1.5565	„	2884.9	2885.8
„	1.04225	21.0	1367.5	1.5415	70	1.5625	„	2886.8	
		Gem.: 20.9 ⁵					Gem.: 2885.1		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 1.7 cal. = 0.59 ⁰/₀₀

Middelbare „ „ „ „ : 0.57 „ = 0.20 ⁰/₀₀

TABEL 26. d. Wijnsteenzuurdiaethylamide.

1	0.63210	21.0	1045.1	1.5310	0.0050	1.5500	2800.3	5213.4	5212.3
„	0.82880	21.0 ⁵	68.5	1.5465	60	1.5665	2800.4	5210.4	
„	0.82580	21.1	95.6	1.5520	50	1.5710	2801.2	5213.2	
2	0.82550	21.0 ⁵	70.4	1.5415	60	1.5615	2801.2	5213.6	5214.8
„	0.83990	21.0	77.3	1.5735	40	1.5915	2801.2	5216.0	
		Gem.: 21.0 ⁵					Gem.: 5213.3		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 2.9 cal. = 0.56 ⁰/₀₀

Middelbare „ „ „ „ : 0.89 „ = 0.17 ⁰/₀₀

TABEL 27. dl. Wijnsteenzuurdiaethylamide.

1	0.63710	21.0	1033.4	1.5360	0.0045	1.5545	2801.2	5212.9	5213.5
„	0.83230	21.0 ⁵	107.2	1.5680	55	1.5875	„	5214.1	
2	0.83540	21.0	112.1	1.5770	45	1.5955	„	5215.6	5215.2
„	0.83680	20.9 ⁵	95.8	1.5735	40	1.5920	„	5214.8	
Gem.: 21.0							Gem.: 5214.3		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 1.4 cal. = 0.27 ^o/_{oo}

Middelbare „ „ „ „ : 0.57 „ = 0.11 ^o/_{oo}

TABEL 28. Anti wijnsteenzuurdiaethylamide.

1	0.83350	21.0 ⁵	97.2	1.5680	0.0060	1.5880	2801.2	5220.3	5219.7
„	0.84100	21.0 ⁵	98.3	1.5830	45	1.6020	„	5219.0	
2	0.63190	21.0 ⁵	1037.2	1.5285	55	1.5475	„	5218.7	5219.1
„	0.82810	21.0 ⁵	84.0	1.5545	45	1.5730	„	5219.5	
Gem.: 21.0 ⁵							Gem.: 5219.4		

Grootste afwijking van het gemiddelde: 1.1 cal = 0.21 ^o/_{oo}

Middelbare „ „ „ „ : 0.39 „ = 0.075 ^o/_{oo}

Verbrandingswarmte van	Per gram in cal. ₁₅ ^o . lucht	Per mol (vacuum) in KG. cal. ₁₅ ^o .	
		V constant	P constant
d. wijnsteenzuurdiamide	2889.4 ± 0.7	427.6 ± 0.1	427.0
a. „	2885.1 ± 0.6	427.0 ± 0.1	426.4
d. wijnsteen.z. diaethylamide	5213.3 ± 0.9	1063.5 ± 0.2	1064.1
dl. „	5214.3 ± 0.6	1063.7 ± 0.1	1064.3
a. „	5219.4 ± 0.4	1064.7 ± 0.1	1065.3

OVERZICHT.

stof	Q _p	stof	Q _p	stof	Q _p
d. Wijnsteen zuur	275.1				
dl. „	273.0				
a. „	275.7				
d. Amm. bitartraat	341.7			d. tartramide	427.0
dl. „	339.5				
a. „	341.4			a. „	426.4
d. Me. amm. bitartraat	508.0				
dl. „	506.0	dl. Me. tartrimide	516.5		
d. Ae. amm. bitartraat	665.4	d. Ae. tartrimide	671.1	d. diaethylamide	1064.1
dl. Ae. „	663.1	dl. „ „	671.2	dl. „	1064.3
		a. „ „	672.7	a. „	1065.3
d. Ph. amm. bitartraat	1079.3	d. Ph. tartrimide	1085.7		
dl. „	1077.3	dl. „ „	1085.9		
		d. Be. tartrimide	1237.8		
dl. Be. amm. bitartraat	1229.9	dl. „ „	1237.7		
a. „	1231.5	a. „ „	1240.7		

HOOFDSTUK IV.

Bespreking der bepaalde verbrandingswarmten.

Alvorens het onderling verband der in Hoofdstuk III vermelde verbrandingswarmten te bespreken, dienen zij met de door anderen voor diezelfde verbindingen gevonden waarden vergeleken te worden.

Van alle, voor dit onderzoek gebezigde stoffen was alleen het d. wijnsteenzuur door *Berthelot en Jungfleisch*¹⁾ en het druivenzuur door *Ossipof*²⁾ reeds verbrand.

Aan het door *Berthelot* gevonden getal ($Q_p = 281.1$ Cal.) mag slechts, als dateerend uit de eerste periode der thermochemie, historische beteekenis worden toegekend.

Het door *Ossipof* gebruikte materiaal, hem door anderen tot dit doel afgestaan, was aanvankelijk bestemd voor onderzoekingen met de bombe van *Louguinine*. Toen het onderzoek door uitwendige oorzaken te Parijs met de apparatuur van *Berthelot* moest worden voortgezet, diende O. zich tevreden te stellen met temperatuurstijgingen van minder dan 0.5° tengevolge van de grootere warmtecapaciteit van het calorimetrische systeem van *Berthelot*.

Het behoeft dan ook geen verder betoog, dat van het gemiddelde³⁾ van drie verbrandingen van bij 100° gedroogd druivenzuur (met een elementaire analyse als zuiverheidsbrevet voor het waterhoudende zuur), welke resultaten daarbij nog iets meer dan 0.5% uiteenloopen, geen gebruik gemaakt kan worden voor vergelijking met het, door mij voor druivenzuur

¹⁾ *Berthelot en Jungfleisch*, Ann. Chim. Phys. [5] 6, 511 (1875).

²⁾ *Iwan Ossipof*, Ann. Chim. Phys. [6] 20, 371 (1890).

³⁾ Druivenzuur: $Q_p = 278.7$ cal. Δ (d.-dl.) is dus volgens de gegevens van B. en O. 2.4 Cal. Zie: *Ossipof l.c.*

gevonden cijfer, te meer nog, daar alle gegevens voor het omrekenen op de tegenwoordige ijkingsbasis ontbreken.

Teneinde nu het onderling verband der gevonden verbrandingswarmten na te gaan, dienen de volgende punten nader besproken te worden:

- | | | |
|---|---|---|
| A. Stereoisomerie: | { | <ol style="list-style-type: none"> 1. De verschillen tusschen de verbr.w. derdriestereoisomere wijnsteenzuren. 2. De verschillen tusschen de verbr.w. der bitartraten. 3. De verschillen tusschen de verbr.w. der imiden en diamiden. |
| B. De samenhang tusschen de verschillende N-houdende stoffen onderling: | { | <ol style="list-style-type: none"> 4. De verschillen tusschen de verbr.w. der imiden en die der corresponderende bitartraten (de ringsluitings-energie dus). 5. De verbrandingswarmten van bepaalde groepen (de groepswaarden dus), volgende uit verschillen tusschen de sterisch gelijk geconstitueerde termen der drie reeksen van verbindingen. 6. De verschillen tusschen de zuren eenerzijds, de bitartraten en de diamiden anderzijds. |

§ 1. De verschillen bij de drie wijnsteenzuren.

$\Delta(d-dl) = 2.1 \pm 0.1 \text{ Cal.}$ $\Delta(a-d) = 0.6 \pm 0.1 \text{ „}$ $\Delta(a-dl) = 2.7 \pm 0.1 \text{ „}$	<i>Berthelot en Jungfleisch</i> ⁴⁾ hebben reeds aangetoond, dat er tusschen vast d. wijnsteenzuur en vast druivenzuur een verschil in energie-inhoud van 2,2 Cal. per mol. moet bestaan.
--	---

Zij vonden nl. voor de oploswarmten van d.- zoowel als van l. wijnsteenzuur: — 3.27 Cal. (zie onderstaande tabel). Menging van beide oplossingen gaf een onverzadigde druiven-

⁴⁾ Zie: *Perkin*, J. chem. Soc. 51, 367 (1887).

zuuroplossing, waarbij een warmte-effect van + 0.12 Cal. per mol. optrad. Werd nu een even geconcentreerde oplossing uit 2 mol. droog druivenzuur gemaakt, dan werden 10.84 Cal. opgenomen of 4.41 Cal. meer dan zoo even. Daar de beide oplossingen volkomen identiek waren, moest er dus tusschen druivenzuur — als monomeer beschouwd — en d. wijnsteen-
 zuur (of l.-) een verschil van 2.205 Cal. per mol. bestaan.

De oploswarmten van d.wijnsteen-
 zuur en van de beide vormen van druivenzuur zijn later, o. a. door *Pickering*⁵⁾ opnieuw bepaald. De cijfers van den laatsten komen met die van *B. en J.*, gezien de verschillende uitvoeringswijzen, goed overeen.

	<i>B. en J.</i> 1 mol. in 333 mol. H ₂ O bij 9°.7	<i>Pickering.</i> 1 mol. in 400 mol. H ₂ O bij 8°.77
d. wijnsteen- l. „	— 3.275 Cal. — 3.270 „	— 3.45 Cal. { — 3.447 — 3.461
dl. „ + H ₂ O	— 6.900 „	— 7.06 „ { — 7.012 — 7.078 — 7.079
dl. „ droog	— 5.420 „	— 5.67 „ { — 5.692 — 5.658
a. „ „	— 5.240 „	—

Daar de mengwarmte van oplossingen van d.- en l. wijn-
 steenzuur door *Pickering* niet is bepaald, kan het theoretisch
 verschil tusschen de verbr.w., van d. wijnsteen-
 zuur en druiven-
 zuur uit bovenstaande getallen niet met zekerheid berekend
 worden.

De vraag⁶⁾ naar het al of niet bestaan van druivenzuur-

⁵⁾ Zie: *Perkin*, l. c.

⁶⁾ *Berthelot en Jungfleisch*, *Ann. Chim. Phys.* [5] 4, 151 (1875).

moleculen in oplossing is door verbrandingswarmte-bepalingen niet nader tot een oplossing te brengen, daar hiervoor de kennis van dat verschil tusschen d. wijnsteenzuur en druivenzuur vereischt wordt met een nauwkeurigheid, welke de tot heden bereikbare foutgrens dezer bepalingwijze verre overschrijdt.

Nauwkeurige mengwarmte-bepalingen, vooral bij lage temperaturen, zullen m.i. nader tot de oplossing voeren.

Terwijl het energieverval tusschen d. wijnsteenzuur en druivenzuur bij oplossing in water practisch geheel verdwijnt, wordt het verschil tusschen a. wijnsteenzuur en d. wijnsteenzuur juist met 1.97 Cal. vermeerderd en wordt dus 2,6 Cal. onder die omstandigheden. (Hierbij is ondersteld, dat de bij 20° gevonden verschillen in de verbrw. ook bij 9.7 bestaan).

Het meest symmetrische lichaam heeft dus in oplossing een grooteren energie-inhoud dan het asymmetrische splitsbare. Bij alle voorbeelden van deze soort ruimte-isomerie, zoo ver tot heden bekend, blijkt deze regel op te gaan.

E. Berner⁷⁾ heeft gevonden:

Stof	Mol. verbrw. ⁸⁾ P. constant	Gemiddelde uit waarnemingen	Oploswarmte in veel alc. per mol. in KG. cal.	Energie verschil in oplossing
d. wijnsteenzure dimethylester	621.5 ± 0.2	10	- 5.738	2.6 ± 0.3
dl. " " ⁹⁾	621.0 ± 0.1	4	- 6.717	
a. " "	622.9 ± 0.2	7	- 6.907	
hydrobenzoïne (splitsbaar)	1724.6 ± 0.6	7	- 4.918	4.5 ± 1.5
iso " (anti)	1629.4 ± 0.9	5	- 4.576	

⁷⁾ E. Berner, Tidsskrift for Kemi N. ⁷/₈, 21 (1919).

⁸⁾ Dat aan deze cijfers de iets te hooge benzoëzuurwaarde van Fischer en Wrede (benzoëzuur = 6330 cal. (lucht)), ten grondslag ligt, doet hier niet ter zake.

⁹⁾ Wanneer bovenstaande cijfers voor d.- en dl.dimethylester volkomen juist waren, zou dus een verdunde alcoholische oplossing van druivenzure-ester per mol. 0.5 Cal. meer energie bevatten dan eenzelfde oplossing van de d.-ester.

In dezelfde richting liggen ook de verschillen bij de beide symm. dimethyl- en diaethylbarnsteenzuren ¹⁰⁾.

Het bovenstaande verschil tusschen den energie-inhoud van d.- en van a.-wijnsteenzuur oplossingen wordt nog iets sprekender, doordat er ook nog een gering verschil in de dissociatiewarmten van deze beide zuren zal bestaan, welke warmte voor het d.-zuur grooter zal zijn dan voor het a.-zuur, daar het laatste zwakker is.

De verklaring van het verschil in den energie-inhoud dezer isomeren in oplossing, moet zeker gezocht worden in de ruimtegroepeering. Het zoeken naar een dergelijk verband is ook hier alleen mogelijk met behulp van voorloopig geheel *speculatieve* onderstellingen, b.v. op de volgende wijze:

1⁰. gelijke groepen stooten elkaar af,

2⁰. voor de rotatie om de binding tusschen de beide centrale C-atomen is geen energie toe- of afvoer naar of van 't molecule noodig.

De „energie-inhoud” van de losse groep abcC- (waarin a, b en c de aan het asymm. C-atoom gebonden groepen voorstellen) zal zeker onafhankelijk zijn van het links, dan wel rechts georiënteerd zijn dezer groep. Bij de samenvoeging van twee dergelijke groepen, welke elkaars spiegelbeeld zijn, ontstaat nu een molecule met een grootere energieinhoud, dan bij samenvoeging van twee volkomen gelijke helften, of anders gezegd: de potentieele energie van twee spiegelbeeldhelften tenopzichte van elkaar is grooter, dan die van twee volkomen gelijke helften. Deze laatste conclusie wordt eenigermate begrijpelijk, indien de beide helften zoo op elkaar geplaatst gedacht worden, dat b.v. a en a' boven elkaar liggen. In het spiegelbeeld molecule liggen dan tevens b en b' en ook c en c' boven elkaar; in het actieve molecule daarentegen zal c dan boven b' en c' boven b gelegen zijn. Daar nu de afstooting tusschen b en b' in 't algemeen ongelijk zal zijn aan die tusschen c en c', zullen de sterkst werkende groepen in het actieve molecule in die stand verder van elkaar verwijderd zijn, dan in het overeenkomstige anti-molecule.

Dit nu is, in verband met wat door *Berthelot* c.s en ook door mij bij de zuren zelf (en ook bij de bitartraten, zie aldaar) is gevonden, zeer onwaarschijnlijk. Vermoedelijk zijn de verbrandingen met nog niet volkomen zuivere preparaten uitgevoerd, te meer, daar voor de bereiding dezer esters de omzetting van de betreffende Ag-zouten met CH₃I is gekozen, waardoor de mogelijkheid dat ook de OH-groepen voor een gering gedeelte gemethyleerd zijn geworden, niet geheel is uitgesloten. Dergelijke ester-mengsels zijn uiterst moeilijk volledig te scheiden.

¹⁰⁾ Voor nadere gegevens verwijs ik naar het eerlang te verschijnen proefschrift van den Heer *Hartman*, Delft.

Het is hier zeker de plaats er op te wijzen, dat het verschil d.wijnsteenzuur— a.wijnsteenzuur negatief is, terwijl het, ingevolge van den door *Stohmann*¹¹⁾ gevonden regel (van isomere zuren heeft diegene met de grootste dissociatieconstante ook de grootste verbrandingswarmte), positief diende te zijn, daar d.wijnsteenzuur aanzienlijk sterker is dan a.wijnsteenzuur.

Deze twee zuren vormen dus een uitzondering op deze volkomen empirische regel, welke in zeer veel gevallen juist gebleken is.¹²⁾

Daarentegen is de richting van de verschillen in overeenstemming met de 3^{de} regel door *Stohmann* (l. c.) opgesteld, volgens welke van isomere verbindingen diegene met het laagste smeltpunt (dus hier antiwijnsteenzuur, smpt.: 140°) de hoogste verbrandingswarmte heeft.¹³⁾

§ 2^o. De verschillen bij de stereo-isomere bitartraten.

	Δ (d-dl.)
Amm. bitartraat	2.2 ± 0.2
Me.-amm. „	2.0 ± 0.3
Ae.~ „ „	2.3 ± 0.2
Ph.~ „ „	2.0 ± 0.2
Be.~ „ „	— ¹⁴⁾

a. Uit nevenstaande getallen volgt dat het energiever-
schil dat het energiever-
schil het rechtsdraaiende en het in-
actieve splitsbare bitartraat binnen
de waarnemingsfout bij alle gelijk is
en ook gelijk aan het verschil bij
de vrije zuren. Hieruit volgt, dat
er bij de dl.bitartraten in de vaste
stof een andere bindingstoestand

bestaat dan bij de d. bitartraten. De onderstelling, dat evenals het druivenzuur ook de dl.bitartraten bij 20° uit racemische verbindingen bestaan, is dus zeker niet te gewaagd.

¹¹⁾ *Stohmann en Langbein*, Ber. Leipzig 44, 308 (1892).

¹²⁾ Ook door *Roth en Östling* (zie Tabellen *Landolt-Börnstein-Roth*) is een uitzondering op deze regel van *Stohmann* gevonden, en wel in het geval van het pinonzuur en het α . tanacetondicarbonzuur.

¹³⁾ Smpt. d. wijnsteenzuur: 170°; dl. wijnsteenzuur: 204°.

¹⁴⁾ Uit de wel is waar te veel varierende waarden voor d. benzylamm. bitartraat volgt toch, dat ook daar het verschil ± 2 Cal. bedraagt.

Voor het dl. amm. bitartraat was reeds door *Bruni en Finzi* ¹⁵⁾ langs anderen weg aangetoond, dat het bij 0° uit een racemische verbinding der optische antipoden bestaat.

Omgekeerd mag uit de gelijkheid van de verbrw. van een actieve stof en van het inactieve splitsbare isomeer, b.v. in het tot heden eenige bekende geval van dien aard, n.l. het d.- en dl. alanine ¹⁶⁾ nog niet besloten worden, dat de laatste stof een racemisch mengsel is.

De gelijkheid van deze vijf verschillen geeft tevens een aanwijzing, dat de racemische binding steeds op dezelfde wijze tot stand komt. Zoolang het echter niet vaststaat, dat het vormen van een racemischen binding bestaat in het vormen van dubbelmoleculen, zoowel in vaste, als in vloeibare (of opgeloste) toestand, heeft 't geen zin een formule op te stellen voor druivenzuur en derivaten waarin het bovenstaande verschil tot uiting komt.

b. Terwijl het antiwijnsteen zuur hooger verbr.w. heeft dan het actieve isomeer, overtreft de energie-inhoud van het actieve amm. bitartraat het overeenkomstige anti-bitartraat met een wel is waar klein, maar toch juist nog boven de waarnemingsfout gelegen bedrag (0,3 Cal.) Wanneer de „racematiewarmte” ook bij de benzylamm. bitartraten 2.1 Cal. bedraagt (z. b.), heeft ook daar het antibitartraat een geringere energie-inhoud (± 0.5 Cal.) dan het actieve isomeer.

Bij deze eenzijdig gesubstitueerde derivaten is het teekken van het verschil tusschen de d.- en anti-isomeren tegengesteld aan datzelfde verschil bij de zuren.

De vaste anti-bitartraten zullen in twee optische antipoden aanwezig moeten zijn, zoodat ook hier kans bestaat op de vorming van een racemische verbinding. Het uittreden der „racematiewarmte” bij het uitkristalliseeren van de anti-bitartraten kan dus misschien de gevonden omkeering veroorzaken.

¹⁵⁾ G. Bruni en F. Finzi, Gazz. chim. ital. 35, 111 (1905).

¹⁶⁾ Wrede, Z. f. phys. chem. 75, 92 (1910.)

§ 3. *De verschillen bij de stereo-isomere imiden en amiden.*

- a. Het verschil d.-dl. Zoowel bij de drie paren imiden, als bij de diaethylamiden is de verbrandingswarmte van den actieven vorm bij 20° gelijk aan die der racemische, tenminste binnen de waarnemingsfout. Waarschijnlijk zijn derhalve deze vier druivenzuurderivaten bij 20° racemische mengsels. Zijn het daarentegen verbindingen, dan moet hun vormingswarmte uit de antipoden, in tegenstelling met het bij de zuren en de bitartraten gevondene, uiterst gering zijn.

Volledige zekerheid kan verkregen worden door, naast bepaling van de smeltlijn,¹⁷⁾ ook alle boven 20° gelegen omkeerpunten, welke het bestaan van eventueele verbindingen kunnen begrenzen, op te sporen.

- b. Het verschil a.-d. De anti-imiden zijn tengevolge van hun ontstaanswijze *cis*-diolen, hetgeen o.m. bevestigd is door het gedrag van het aethyl-imide t. o. van boorzuur. Evenzoo zijn de optisch actieve en de racemische vorm *trans*-diolen. De eerste, de laagst smeltende, hebben grooter verbrandingswarmte dan de laatste, welke tevens uit minder symmetrisch gebouwde moleculen bestaan.¹⁸⁾

Bij de aethylimiden bedraagt het verschil 1.6 Cal. en bij de benzylimiden 2.9 Cal.¹⁹⁾

¹⁷⁾ De smeltlijnen van de Me.- en Ae.-imiden en van de diaethyl-amiden wijzen in tegenstelling met die der Ph.- en Be.-imiden op het bestaan van racemische verbindingen bij de smelt-temperaturen.

¹⁸⁾ Evenzoo heeft van de symm. dimethyl- en diaethylbarnsteenzuuranhydriden en van alle, tot heden te R'dam onderzochte, vicinale diolen, in zoo verre naast de betreffende groepen aan dezelfde C-atomen gelijke groepen aanwezig zijn, steeds diegene de hoogste verbrandingswarmte, waarbij de alkyl- of OH-groepen in *cis*-stand t.o. van elkaar geplaatst zijn, m. a. w. die met de meest symmetrische configuratie.

¹⁹⁾ Of hier werkelijk een invloed van de aan de N-gebonden groep aanwezig is, (b.v. in den zin van *Ladenburgs N-isomerie*), dan wel, dat het verschil in de verschillen aan een experimenteele fout moet toegeschreven worden, zal nader worden uitgemaakt.

Het dichter bijeenbrengen van de OH-groepen hoopt dus energie in de verbinding op en maakt haar tevens minder stabiel bij hoge temperatuur. (Zie bereidingswijze der anti-imiden.)

Waar deze energie-accumulatie plaats vindt — tussen de OH-groepen zelf — aan de hen dragende C-atomen — of door de geheele ring heen als een zekere „spanning”²⁰⁾, is zonder meer voorloopig niet uit te maken.

Deze stereoisomere imiden bevestigen dus opnieuw de door *Stohmann* (l.c.) reeds ontdekte regelmatigheden n.l.,

1. dat bij isomeren de verschillen in smeltpunt en verbrandingswarmte in tegengestelde richting liggen en
2. dat de minst stabiele vorm de hoogste verbrandingswarmte heeft.

- c. Het verschil a.—d. In overeenstemming met het feit, dat bij de diamiden. zoowel bij de wijnsteenzuren als bij hun methylesters, bij de symm. dimethyl- en diaethyl-barnsteenzuren evenals bij benzoïne—hydrobenzoïne de anti-vorm de hoogste verbrandingswarmte heeft, verwachtte ik hetzelfde ook bij de diamiden te zullen vinden. Ook uit de smeltpunten (zie pag. 149), welke voor de anti-diamiden lager gelegen zijn dan voor de actieve isomeren, viel, volgens den reeds genoemden regel van *Stohmann*, een zelfde ligging te voorspellen. Alleen de diaethylamiden bleken echter aan deze verwachting te voldoen. Daar is het verschil a.—d. = + 1.2 Cal. Bij de ongesubstitueerde diamiden daarentegen is het verschil = - 0.6 Cal.

Deze afwijking dient zeker met de abnormale onoplosbaarheid van deze stoffen in alcohol in verband geband gebracht te worden. De meest voor de hand liggende verklaring, dat beide verbindingen in een andere toestand in het kristal

²⁰⁾ Voor de laatste onderstelling pleit misschien het verschil in hydratatiesnelheid van de anti- en van d.- of dl.-imiden in water, welke snelheid voor de eerste aanzienlijk grooter is.

(Zie blz. 65 en 66).

aanwezig zijn dan de diaethylamiden, doet nu verwachten dat de oploswarmten in water (waarin beide goed oplossen) aanzienlijk verschillen zullen, waardoor ten minste in oplossing het anti-tartramide weer energetisch hooger zal komen te staan dan het d.tartramide.

Het onderzoek van de diamiden is op dit punt nog niet beëindigd.

§ 4. *De verschillen tusschen de imiden en de bitartraten.*

dl. imide—dl. bitartraat	
Amm.	[+ 14.5 ± 1 Cal.]
Me.- „	+ 10.5 ± 0.3 „
Ae.- „	+ 8.1 ± 0.2 „
Ph.- „	+ 8.6 ± 0.2 „
Be.- „	+ 7.8 ± 0.2 „

Het eerste verschil uit nevenstaande tabel is berekend met behulp van de verbrandingswarmte van het tot heden nog niet geïsoleerde ongesubstitueerde druivenzuurimide, welke verbrw. is verkregen door extrapolatie (op tweeërlei wijze) uit de verbrw. der homologe imiden met behulp van groepswaarden (zie aldaar) van *Stohmann* en van

Fischer en Wrede voor C_6H_4 en C_2H_4 .

Tusschen deze verschillen en het rendement der imidevorming blijkt een merkwaardige overeenkomst te bestaan.

a. De ringsluiting blijft bij de amm. zouten geheel achterwege of juist gezegd, eischt een zoo hooge temperatuur, dat algeheele ontleding intreedt. De energiesprong is daar dan ook aanzienlijk grooter dan bij de overige ringsluitingen.

b. Het rendement ²¹⁾ bij de bereiding van het dl.Me-imide is kleiner en dat van het dl.Be-imide is grooter dan dat, van een der andere dl. imiden. Bij de eerste reactie moet dan ook 10.5, bij de tweede slechts 7,8 Cal. worden opgenomen.

c. De druivenzure zouten moeten hooger verhit worden om water af te splitsen dan de optisch actieve bitartraten. Bij de laatsten is de reactiewarmte dan ook steeds 2 Cal. kleiner, daar zij in het kristal reeds in den monomeren toestand aanwezig zijn en dus niet als de druivenzure bitar-

²¹⁾ Het rendement houdt verband met de temperatuur en de verhittingsduur.

traten eerst warmte moeten opnemen voor de dissociatie van het polymeer.

Hoewel allerlei andere factoren (bv. smelt- en overgangspunten) mede een rol zullen spelen, bestaat er een niet te miskennen verband tusschen de rendementen en de bovengenoemde verschillen.

De reactie kan gedacht worden in twee fasen te verlopen nl. bitartraat $\rightarrow$ zuuramide $\rightarrow$ imide.

Dat de vorming van een amide uit een ammoniumzout endotherm verloopt, is reeds uitvoering door *Berthelot*²²⁾ besproken en later door *Stohmann*²³⁾ bevestigd. Volgens *St.* (l. c.) vereischt de vorming van oxamide 2×4.8 Cal., die van malonamide 2×4.6 en tenslotte die van succinamide 2×3.5 Cal.

Ook de tweede reactie is endotherm, zoowel volgens *Stohmann*²³⁾, volgens *Matignon*²⁴⁾ als volgens *Fischer en Wrede*.²⁵⁾

De cijfers van *Fischer en Wrede* l. c. hebben betrekking op de vorming van diacipiperazinen²⁶⁾, dus op materiaal dat numeriek zeker niet met de imidevorming vergeleken kan worden.

De door *Matignon* l. c. gevonden verschillen bij een 4-tal ureumderivaten, zijn vrij onzeker, daar ieder cijfer het gemiddelde is van slechts twee, onderling aanzienlijk varierende waarden²⁷⁾.

De overgang succinanilzuur in phenylsuccinimide verloopt volgens *Stohmann* l. c. onder opname van 2 Cal.

²²⁾ *Berthelot*, *Thermochimie* I, 860; *Mechanique Chim.* I, 99; *Ann. Chim. Phys.* [5] 9, 348 (1876) en [6] 18, 40 (1889).

²³⁾ *Stohmann*, *Ber. Leipzig* 23 (40), 1 (1897).

²⁴⁾ *Stohmann*, l. c.

²⁵⁾ *Matignon*, *Ann. Chim. Phys.* [6] 28, 70, 289 en 498 (1898).

²⁶⁾ *Fischer en Wrede*, *Berl. Ber.* 1904, 687.

²⁷⁾ b.v. glycinanhydride—glycylglycine = 4,2 Cal.

parabaanzuur : 212.7 (var. 0.3 %)	hydantoine : 311.9 (var. 0.3 %)
oxaalzuur : 207.7 (var. 0.6 %)	hydantoinezuur : 308.4 (var. 0.5 %)
5,0 Cal.	3.5 Cal.

De vorming van barnsteenzuurphenylimide uit het zure zout verloopt dus zeker onder opname van een aantal calorieën van dezelfde orde van grootte, alsook noodig is voor de vorming van een actief tartrimide uit het corresponderende bitartraat.

§ 5. *De verschillen tusschen de termen onderling bij de drie reeksen: bitartraten, imiden en diamiden (homologie en groepswaarden).*

De drie reeksen vertoonen de volgende verschillen:

	bitartraten		imiden		diamiden	
	d.	dl.	d.	dl.	d.	a.
a. $\text{NH} - \text{NCH}_3$	166.3	166.0				
b. $\text{NCH}_3 - \text{NC}_2\text{H}_5$	157.4	157.1		154.7		
c. $\text{NH} - \text{NC}_2\text{H}_5$	323.7	323.1			318.6	319.0
d. $\text{NH} - \text{NC}_6\text{H}_5$	737.6	737.6				
e. $\text{NCH}_3 - \text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$		723.9		721.2		
f. $\text{NC}_6\text{H}_5 - \text{NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$		152.6	152.1	151.8		

Daar deze zes verschillen ook uit reeds vroeger door andere onderzoekers voor andere verbindingen verkregen getallenmateriaal afgeleid kunnen worden, verdienen zij afzonderlijke bespreking, teneinde na te gaan in hoeverre zij met die oude waarden overeenkomst vertoonen.

a. Voor dit groepsverschil bestaat het vergelijkingsmateriaal uit de verbrandingswarmten van de gasvormige en vloeibare aminen, bepaald door *Thomsen*²⁸⁾, *Muller*²⁹⁾, *Berthelot*³⁰⁾ en *Lemoult*³¹⁾ en uit die van verschillende

²⁸⁾ *Thomsen, Thermo-Chem. Untersuchungen IV, 130, 321, e.a.*

²⁹⁾ *Muller, Ann. Chim. Phys. (8) 20, 116 (1910).*

³⁰⁾ *Berthelot, Ann. Chim. Phys. (5) 23, 243, 252, (1881) Compt. rend. 89, 882 (1879).*

³¹⁾ *Lemoult, Ann. Chim. Phys. (8) 10, 395 (1907).*

stikstofverbindingen afkomstig van *Stohmann* c.s. en van *Matignon* (l.c.). De onderstaande tabellen bevatten de door hen bepaalde moleculaire verbrw. voor constante druk³²⁾.

	Th. (gas) Cal. ₁₈ ^o	Mu. (gas) Cal. ₁₈ ^o	Berth. (gas) Cal. ? ^o	Lem. (vloeib.) Cal. ? ^o
ammoniak	90.6	—	91.3	—
methylamine	258.3) 167.7	261.4) 166.8	— } 3×166.9	257.4) 161.5
di " "	420.5) 162.2	428.2) 165.5	— }	418.9) 162.7
tri " "	582.6) 162.1	593.7) 165.5	592.0	581.6) 162.7

Het cijfer voor trimethylamine (en wellicht ook dat voor dimethylamine) van *Thomsen* zal zeer waarschijnlijk door onvolledige verbranding (vorming van cyaan en CO) te laag zijn. Om grafiet-afscheiding te voorkomen moest *Th.* het trimethylamine met lucht mengen. Ook *Muller* en *Lemoult* hebben moeilijkheden gehad met deze stof.

De waarden van *Muller* zijn verkregen door verbranding van gasvormige aminen met 25% overmaat zuurstof. Nadat het amine in de geevacueerde bom was gebracht bij een bekende temperatuur en spanning werd de benodigde hoeveelheid O₂ toegelaten. (Deze zuurstof was slechts 89%ige en bevatte naast veel N₂ ook CO₂ en H₂). Het groote aantal correcties, bij deze wijze van werken noodzakelijk, verklaart dat de afwijking der uitersten van iedere, uit 5 tot 7 bepalingen bestaande serie 1 à 1.5% bedroeg. Daar echter bijzondere zorg aan het constateeren van de volledigheid van iedere verbranding besteed is, wijzen deze getallen toch met vrij groote zekerheid aan dat het groepsverschil gemiddeld 166 Cal. bedraagt.

Tot eenzelfde resultaat komt ook *Berthelot* voor het verschil ammoniak—trimethylamine.

De waarden van *Lemoult* zijn tengevolge van het gebruik van naftaline als ijkstof, met een hiervoor ingevoerde verbrw.

³²⁾ Berekend met nauwkeurige atoomgewichten.

van 9664 cal.? per gram (lucht?), zeker 0.5 % te hoog. Daar van de twee gebruikte thermometers, de graadwaarden wel niet gelijk geweest zullen zijn, (waarmee blijkbaar geen rekening is gehouden) en daarbij de herkomst der preparaten niet vermeld wordt, terwijl slecht kloppende titraties der aminen in een overmaat zuur niet pleiten voor de nauwkeurigheid der werkwijze of voor de zuiverheid der preparaten, kan aan de verschillen van *Lemoult* geen groot gewicht gehecht worden, temeer daar de aminen in toegesmolten buisjes met behulp van kamfer in 25 atm. O₂ werden verbrand, tengevolge waarvan zeer vaak C-afscheiding en onvolledige verbranding optrad, tenminste veel te lage resultaten werden verkregen.

	Q _p	Δ	
aniline	813.5	) 2 × 165.1	<i>Stohmann, Kleber en Langbein.</i> Z. f. phys. Chem. 6, 333 (1890).
dimethylaniline .	1143.8		
glycocol	234.7	) 166.8	<i>Stohmann en Langbein.</i> ³³⁾ Ber. Leipzig 43, 380 (1891).
sarkosin	401.5		
s. malonamid . .	358.8	) 2 × 163.1	<i>Stohmann en Haussmann.</i> Ber. Leipzig 49, 1 (1897).
s. dimethyl „ „ .	686.0		
parabaanzuur . .	212.7	) 2 × 163.0	<i>Matignon l. c.</i>
dimethyl „ „ . .	538.8		
theobromine. . .	846.3	) 170.6	„ „
coffeïne	1016.9		
ureum ³⁴⁾	151.5	) 2 × 164.8	„ „
s. dimethylureum .	481.0		
alloxantine . . .	584.7	) 4 × 164.0	„ „
tetramethylalloxaan	1240.6		

Aan het verschil der beide vloeibare aromatische basen, welke basen uiterst lastig volkomen te zuiveren en volledig

³³⁾ Zie ook: *Berthelot en André*, Ann. Chim. Phys. (6) 22, 1 (1891).

³⁴⁾ Ureum is verbrand door *Berthelot en Petit*. Ann. Chim. Phys. (6) 20, 1, 11, (1889). De vergelijking met dimethylureum is door *Matignon* zelf gemaakt.

te verbranden zijn, getuige de door *Stohmann* (en ook door anderen) verkregen wisselende uitkomsten, kan, mede door hun vrij aanzienlijke moleculaire verbrandingswarmte, geen groote waarde toegekend worden.

Bij het tweede verschil dient opgemerkt, dat *Stohmann* niets mededeelt over de volledigheid der verbranding, welke, volgens eigen ervaring vooral bij N-verb. met lage calorische waarden vaak — tenzij speciale voorzorgen worden getroffen — veel te wenschen overlaat, waardoor het verschil dus geflatteerd kan zijn ³⁵⁾. Daartegenover staat dat wij tot heden bij verschillende zuren aansluiting bij *Stohmann* hebben gevonden, ook voor dezulke met geringe verbrandingswarmte.

In geen geval echter kan ik met *Stohmann* meegaan, waar hij het verschil 166.8 voor „normaal” verklaart en daarom naar een verklaring zoekt voor het kleinere „dus abnormale” verschil tusschen de malonamiden, welke „afwijking” hij dan ook wil toeschrijven aan de groote „chemische energie” van het malonzuur.

Van de door *Matignon* gevonden verschillen hebben drie (waaronder juist de twee grootste ³⁶⁾) betrekking op stoffen met groote moleculaire verbr.warmten en zijn dus onzeker, temeer daar *Matignon* volstaan heeft met 2 verbrandingen van elke stof, welke daarbij onderling vaak veel verschilden (tot 0.8%).

Tevens valt het te betreuren, dat *M.* op geenerlei wijze aannemelijk heeft gemaakt, dat zijn preparaten zuiver en zijn verbrandingen volledig waren. Verder ontbreekt ook elk gegeven ter omrekening op de tegenwoordige basis.

Het bij de bitartraten gevonden verschil komt dus goed

³⁵⁾ *Fischer en Wrede* l.c. en ook *Wrede* [Z. f. phys. chem. 75, 92 (1910)] vinden beide voor glycol 977.7 KJ of 233.7 Cal.₁₅ (mech. w. aeq. = 4.184) en teneinde met de waarde van *Stohmann* vergelijkbaar te worden 233.0 Cal., na omrekening op benzoëzuur 6322 cal. (dit in navolging van F. en Wr. zelf), een nog lager waarde dus dan die van *Stohmann* (verschil 7 ‰).

³⁶⁾ Het verschil theobromine-coffeïne wordt door *M.* zelf als zeer onzeker (vermoedelijk te hoog) gebrandmerkt.

overeen met het verschil ammoniak-methylamine (gas) doch is vermoedelijk grooter dan dat tusschen verschillende vaste amiden en methylamiden.

b. $\text{NCH}_3\text{—NC}_2\text{H}_5$.

Het verschil, tusschen de waarden bij de bitartraten en bij de imiden voor de bovenbedoelde CH_2 groep gevonden, overtreft de afwijking, welke uit de middelbare afwijkingen te verwachten is (n.l. ± 0.5 Cal., tegen hier ruim 2.5 Cal.).

Q_p voor :	Th. (gas) Cal. ₁₈ [°]	Th. (vloeib.) Cal. ₁₈ [°]	Lem. (vloeib.) ³⁷⁾ Cal. ?
methylamine	258.3	248.4)?	257.4)
aethylamine	415.7)	401.4)?	410.6) .. 153.2
dimethylamine			418.9)
di aethylamine			726.5) 2×153.8
trimethylamine			581.6)
triaethylamine			1042.1) 3×153.5

Het verschil bij de bitartraten sluit zich weer volkomen aan bij het door *Thomsen* gevonden verschil tusschen de gasvormige aminen.

De verbrandingswarmten der vaste eenbasische zuren, amiden en aniliden nemen per CH_2 -groep volgens *Stohmann*³⁸⁾ met gemiddeld 156.6 Cal. toe. Alleen de verschillen tusschen de 1^e en de 2^{de} term dier reeksen (± 149 Cal.) en die tusschen de 2^{de} en de 3^{de} term (157,4 Cal.) maken hierop volgens *S.* een uitzondering.

De verbrandingswarmte der CH_2 groep bedraagt bij de door *Fischer en Wrede* l. c. onderzochte N-verb. steeds 156—157 Cal.₁₅[°].

³⁷⁾ De wijze waarop *Lemoult* (l. c.) de verbrandingswarmten der gasvormige aminen berekent uit die der vloeibare, n.l., door de + genomen verdampingswarmten der aminen daarvan af te trekken, typeert wel de nauwkeurigheid van dit onderzoek.

³⁸⁾ *Stohmann, Kleber, La en Off.*, Ber. Leipzig 45, 605 (1893).
Stohmann en Schmidt, Journ. pr. Ch. (2) 53, 354 (1896).

Ook *Richards en Davis* ³⁹⁾ vinden tusschen methyl-, aethyl- en propylalcohol (vloeib.) verschillen van $\pm 156 \text{ Cal}_{15}^{\circ}$.

Het eenige, wat de structuur betreft, met mijn geval volkomen overeenkomst vertoonende voorbeeld, is het door *Stohmann* ⁴⁰⁾ gevonden verschil ($2 \times 154.5 \text{ Cal.}$) tusschen s.diaethyl- (995.1) en s.dimethylmalonamide (686.0 Cal.)

Het verschil bij de imiden sluit zich hier numeriek volkomen bij aan.

c. $\text{NH}-\text{NC}_2\text{H}_5$.

Onderstaande tabel bevat het vergelijkingsmateriaal.

		Q_p	Δ	
aethylamine	gas	415.7)	325.0	<i>Thomsen</i> , l. c. ⁴¹⁾
ammoniak	"	90.7)		" "
aethylamine	"	409.7)	318.4	<i>Berthelot</i> , Ann. Chim. Phys.
ammoniak	"	91.3)		(5) 23 243, 252.
aethylamine	vl.	410.6)	315.9	" "
di " "	"	726.5)		<i>Lemoult</i> , l. c.
tri " "	"	1042.1)	315.6	" "
aniline	"	815.9)		" "
aethylaniline	"	1127.8)	311.9	" "
aniline	"	811.4)		<i>Stohmann en Hau.</i> , Ber.
diaethylaniline	"	1453.1)	2×321.3	Leipzig 49, 1 (1897).
malonamide	vast	358.8)		<i>Stohmann, Kl. en La.</i> , Z. f.
s.diaethyl "	"	995.1)	2×318.1	phys. Chem. 6, 338 (1890).
ureum	"	151.5)		<i>Stohmann en Hau.</i> , l. c.
aethylureum	"	472.2)	320.7	" " " "
				<i>Berthelot en Petit</i> , Ann.
				Chim. Phys. (6) 20, 113, 1889.
				<i>Matignon</i> , l. c. ⁴²⁾

³⁹⁾ *Richards en Davis*, J. Am. Chem. Soc. 42, 1599 (1920).

⁴⁰⁾ *Stohmann en Haussmann*, Ber. Leipzig 49, 1 (1897).

⁴¹⁾ *Thomsen* geeft voor de vl. aminen: $401.4 - 85.6 = 315.8 \text{ Cal}_{18}$.

⁴²⁾ De vergelijking dezer twee stoffen is van *Matignon* zelf.

Het verschil der bitartraten komt, als de som van de onder a en b genoemde verschillen, ook nu met *Thomsen's* waarde voor de gasvormige aminen overeen,

De verdampingswarmte van aethylamine volgens *Gauthier*⁴³⁾ op 6.58 Cal. aannemend, bestaat er tusschen *Lemoult's* waarde n.l. 417.2 Cal. en die van *Berthelot* (beide voor gasv.) NH_3 , een verschil van bijna 326 Cal.

In hoeverre de verbr.warmten van di- en triaethylamine door onvolledige verbranding (alsook door andere fouten) te laag zijn, is natuurlijk niet uit te maken.

Het verschil $2 \times 321,3$ door *Stohmann* tusschen aniline en diaethylaniline gevonden, is zeker betrouwbaarder dan dat van *Lemoult* tusschen aniline-aethylaniline (n.l. 312).

Het is zeker geen toeval, dat de waarde voor de invoering der C_2H_4 -groep aan het N-atoom der wijnsteenzuurdiamiden volkomen overeenkomt met dezelfde groeps waarde bij de malonamiden van *Stohmann* en zeer nabij het verschil ureum-aethylureum van *Matignon* gelegen is.

d. $\text{NH}-\text{NC}_6\text{H}_5$.

Een groot aantal (20 stuks) door *Stohmann en Haussmann*⁴⁴⁾ onderzochte mono- en diamiden en aniliden (ook de gemengde) van oxaal-, malon-, barnsteen- en pthaalzuur en van de beide laatste zuren ook de imiden en de phenylimiden, gaven als gemiddelde van 12 verschillen 730.3 Cal. voor de C_6H_4 groep.

Het gemiddelde verschil tusschen ureum, mono-, di- en tetraphenylureum bedroeg voor dezelfde groep evenzoo 730.6 Cal.

Fischer en Wrede l.c. vonden voor de overgang glyocol-anilinoazijnzuur 733.3 Cal._{15°} (na correctie op benzoëzuur: 731.1 Cal._{15°}), welke waarde volkomen bij die van *Stohmann* past.

De eenige afwijking, hoewel van zeer geringe beteekenis, vormen de door *Stohmann (l.c.)* onderzochte neutrale ammo-

⁴³⁾ *Gauthier*, Thèse de Pharm. 1888. Paris; *Thomsen* geeft: 14.3 Cal.

⁴⁴⁾ *Stohmann en Haussmann*, Ber. Leipzig 49, 1. (1897).

nium- en aniline-oxalaten en formiaten, alwaar het verschil gemiddeld 734.5 bedroeg.

De boven gevonden, eveneens 5 à 7 Cal. grootere groeps-waarden van de bitartraten (n.l. 737.6 Cal.), wijst dus met zekerheid aan, dat de reeks der N-gesubstitueerde ammoniumzouten niet parallel loopt met die der amiden en imiden.

e. $\text{NCH}_3\text{—NCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$.

Fischer en Wrede l.c. vonden tusschen dl. phenylalanine en dl. alanine een verschil van 3026.0 KI. of 723.4 Cal.₁₅°. Evenzoo bij dl. phenylglycocol en glycocol 723.3 Cal.₁₅° — en na omrekening op benzoëzuur 6324 cal.₁₅° — resp. 721.3 en 721.2 Cal.₁₅°.

*Stohmann, Kleber, Langbein en Offenhauer*⁴⁵⁾ vonden voor benzylmalonzuur—methylmalonzuur 723.7 Cal.

Uit de door *Stohmann*⁴⁵⁾ gevonden verschillen

formanilide — benzanilide = 714.9

mierenzuur (vast) — benzoëzuur = 712.7

benzol (vast) — diphenyl = 717.1

mag niet besloten worden dat de bedoelde groepswaarde 714.9 Cal. bedraagt, gelijk door *Stohmann l.c.* gedaan werd.

Bij alle drie paren stoffen is n.l. de phenylgroep gebonden aan een carboxylgroep of aan een, tot een 2^{de} benzolring behoorend, C-atoom, waardoor bovenstaande verschillen aan zeer specifieke groepsinvloeden onderworpen kunnen zijn en dus ongeschikt worden voor vergelijking met andere verschillen.

De gevonden verschillen komen geheel overeen met die van de drie eerste voorbeelden, ondanks de geringe overeenkomst in structuur welke deze verbindingen met de door mij onderzochte stoffen vertoonen.

Toch dient de aandacht er op gevestigd te worden, dat het verschil bij de bitartraten grooter is dan dat bij de imiden.

⁴⁵⁾ *Stohmann, Kleber, Langbein en Offenhauer*, Ber. Leipzig 45, 605 (1893).



Het ter vergelijking met dit groepsverschil geschikte feiten-materiaal is zeer beperkt en weinig betrouwbaar.

aniline	vl.	815.9)	154.9	Lemoult, l.c.
benzylamine	"	970.8)		" "
aniline	"	818.5)	150.1	Petit, Ann. Chim. Phys. (6)
benzylamine	"	968.6)		18, 149 (1889). Petit, l.c.
diphenylamine	vast	1538.1)	2×162.1	Lemoult, l.c.
dibenzylamine	"	1862.3)		

Verder is tot op zekere hoogte vergelijking mogelijk met de, door *Richards en Davis* (l.c.) voor de CH_2 -groep aan een benzolkern gebonden, gevonden waarden:

toluol — benzol : 153.3 Cal.₁₅°

xylol (o of m) — toluol : 154.4 "

xylol (p) — toluol : 150.6 "

mesityleen — xylol (m) : 151.6 "

Gem.: 152.5 Cal.₁₅°

Het bovenstaande groepsverschil bij de bitartraten en de imiden, binnen de waarnemingsfout gelijk, past numeriek goed bij het gemiddelde van *Richards en Davis*.

Alle verschillen samennemende, blijkt dus, dat de reeks der bitartraten voor de 2 eerste termen grootere verschillen aanwijst dan de beide andere reeksen.

Terwijl de imiden en diamiden parallel gaan met andere vaste amiden etc. sluiten de bitartraten zich, voor zoo ver is na te gaan, bij de vrije aminen in gastoestand aan.

Het divergeeren van de beide eerste reeksen (bitartraten en imiden) voor de beide laagste termen komt reeds tot uiting in de verschillende energie-sprongen tusschen de eerste termen dezer reeksen.

[Voor de berekening van de eerste dezer verschillen is

gebruik gemaakt van de theoretische verbrandingswarmte (353) van het druivenzuurimide, welke is gevonden als gemiddelde van de waarde 352.6 en 354.7. Deze eerste waarde was verkregen door de verbr.w. van het dl.Ae-tartrimide met 318.6 te verminderen; de tweede door van de verbr.w. van het dl.Ph.-tartrimide 731 Cal. af te trekken. De derde wijze van berekening zal in de volgende § ter sprake komen].

§ 6. *De verschillen tusschen wijnsteenzuur eenerzijds en de bitartraten, de diamiden en de imiden anderzijds.*

Tenslotte kan de positie der drie reeksen verbindingen tenopzichte van elkaar bepaald worden door de verschillen, welke hunne eerste termen met het corresponderende zuur vertoonen.

a. Het verschil bitartraat—zuur levert de verbrandingswarmte op van het hypothetische vaste amine na verlies van de neutralisatiewarmte.

Voor NH_3 bedraagt dit verschil bij de drie stereoisomeren resp.: 66.6; 66.5 en 65.7 Cal. en voor $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ evenzoo: 804.2 en 804.3 Cal.

Het aantal zouten met bekende verbrandingswarmte is beperkt tot één aniline en vijf ammoniumzouten.

*Stohmann*⁴⁶⁾ heeft gevonden:

Amm.formiaat—mierenzuur (beide vast) = 70.5 Cal. en evenzoo bij⁴⁷⁾:

Amm. zout van oxaalzuur	: 66.8
„ „ malonzuur	: 72.1 ⁴⁸⁾
„ „ barnsteenzuur	: 73.0
„ „ pthaalzuur	: 75.7
anilinezout van oxaalzuur	: 801.1

Het verschil bij de amm.bitartraten komt dus met dat van oxaalzuur overeen.

⁴⁶⁾ *Stohmann en Schmidt*, Ber. Leipzig 1895, 1.

⁴⁷⁾ *Stohmann en Hausmann*, Ber. Leipzig 1897, 1.

⁴⁸⁾ Waarbij voor malonzuur 206,5 Cal._{15°} is ingezet. (*Verkade en Hartman*, nog niet gepubliceerd).

b. Het verschil diamide—zuur bedraagt bij het wijnsteenzuur per NH_2 -groep 76.0 (en 75.4 voor het antizuur en diamide).

*Stohmann*⁴⁹⁾ heeft bij de vaste vetzuren gevonden:

azijnzuur	= 76.0	} Gem.: 75.9
propionzuur	= 75.8	
boterzuur	= 75.7	
valeriaanzuur	= 74.7	
laurinezuur	= 77.9	
myristinezuur	= 74.7	
palmetinezuur	= 74.5	
benzoëzuur	= 76.1	

en bij de volgende dicarbonzuren:⁵⁰⁾

oxaalzuur	= 71.6
malonzuur	= 76.2 ⁵¹⁾
barnsteenzuur	= 76.4
phtaalzuur	= 74.3

De getallen van *Stohmann* komen met de bovenstaande verschillen voor wijnsteenzuur volkomen overeen.

c. Uit het onderzoek van *Stohmann* en *Hausmann*⁵⁰⁾ volgt, dat de verbrandingswarmte van het zuuramide het gemiddelde is van die van het vrije zuur en van het diamide, bv.

	zuur		diamide		dianilide		zuuramide		zuuranilide	
							ber.	gev.	ber.	gev.
oxaalzuur	60.2	203.3	1665.8	131.8	132.1	863.1	863.1			
phtaalzuur	773.2	921.7	2383.2	847.5	(850.7?)	1578.2	1577.9			

Op dezelfde wijze is de verbr.w. van het d.wijnsteenzuur-monoamide: 351.1 en van het d.- en a. monoethylamide resp.: 669.6 en 670.5.

De overgang bitartraat $\rightarrow$ zuuramide zou dus verlopen onder opname van resp.: 9.4 en 4.2 Cal.

⁴⁹⁾ *Stohmann en Schmidt*, l. c.

⁵⁰⁾ *Stohmann en Hausmann*, l. c.

⁵¹⁾ Voor malonzuur = 206.5 Cal.

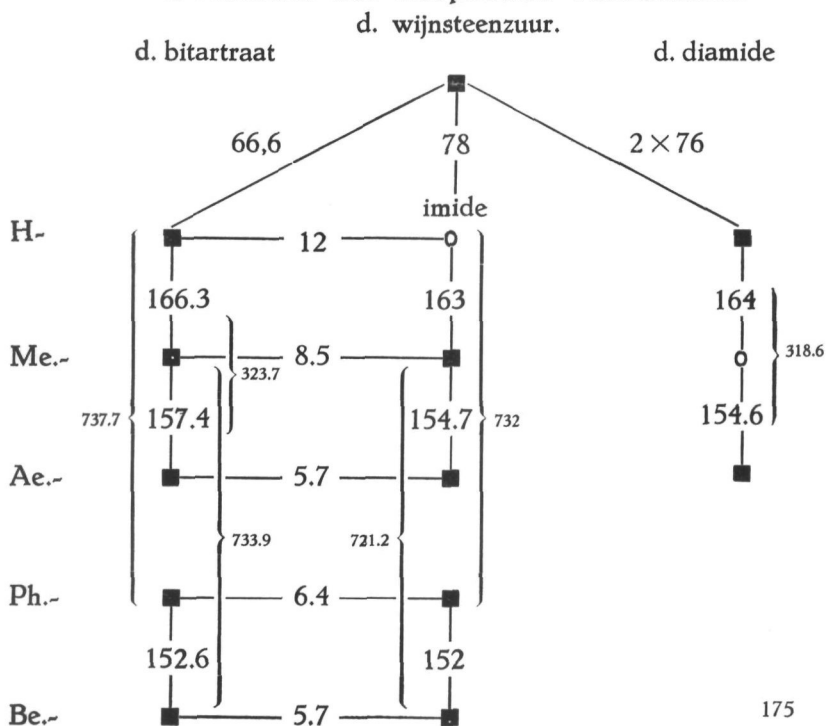
De overgang zuur Ae.amide $\rightarrow$ Ae.imide zou dus + 1.6 Cal. absorbeeren. Een zelfde warmte-absorbtie aannemende voor de vorming van het ongesubstitueerde imide, wordt de verbr.w. dezer stof dus 352.7 Cal. (of hoger), welke waarde met die uit de homologen berekend (nl. 352.6—354.7) goed overeenkomt. Voor het gemiddelde 353.5 wordt het verschil imide-zuur = $\pm$ 78 Cal.

Stohmann en Haussmann l.c. hebben gevonden:

{ barnsteenzuurimide—barnsteenzuur	= 81 Cal.
{ pthaalimide — pthaalzuur ⁵²⁾	= 77 Cal.
{ barnsteenzuurphenylimide—barnsteenzuur	= 811.5 Cal.
{ pthaalzuur „ „ — pthaalzuur ⁵²⁾	= 805.9 Cal.

Zoowel het theoretische verschil 78, als de waarde 810.6 (d. phenylimide—d. wijnsteenzuur), liggen dus binnen de gegevens van *Stohmann* (l.c.)

Overzicht der besproken verschillen.



⁵²⁾ Pthaalzuur = 773.2 Cal. (R'dam, nog niet gepubliceerd).

De besproken verschillen (van de d.wijnsteen- zuur derivaten) zijn in het vorenstaande schema opgenomen. De stippen duiden de onderzochte verbindingen aan, terwijl de kringen die stoffen voorstellen, waarvan de verbrandingswarmten uit andere gegevens zijn afgeleid.

Het eenige verschil van beteekenis doet zich voor bij de Amm.- en Me.-amm.bitartraten, die t. o. van de imiden en amid en, resp.: 6 en 3 Cal. te laag zijn.

Voor deze afwijking zijn twee verklaringen mogelijk:

1^o. Bij de zoutvorming van ammoniak en van methy lamine treedt een, in vergelijking met dezelfde werking bij de andere amin en, abnormaal groote hoeveelheid warmte uit.

Deze hoeveelheid zal tevens afhankelijk moeten zijn van den aard van het zuur.

2^o. Terwijl bij deze eerste verklaring de nadruk op het zoutkarakter der bitartraten wordt gelegd, berust de tweede op het feit, dat in de onderzochte gesubstitueerde bitartraten aan ieder N-atoom één C-atoom gebonden is, bij de amid en twee en tenslotte bij de imiden drie C-atomen.

Wanneer nu bij de eerste vervanging van een H-atoom van de groep NH_3 (of van NH_4) door een alkylgroep, etc. een andere energiehoeveelheid opgenomen wordt dan bij de 2^{de} of 3^{de} vervanging, zal dus het verschil mono-alkylamm.zout—amm.-zout gelijk moeten zijn aan het verschil in verbr.w. der betreffende amin en, en ongelijk aan de verschillen mono-alkylamide—amide en mono-alkylimide—imide.

Volgens bovenstaande cijfers zal dus de 1^e vervanging de meeste energie eischen. Ook *Thomsens* cijfers voor ammoniak en de drie methy lamine wijzen op een ongelijkheid in dezelfde richting (zie tabel).⁵³⁾ Moge de waarnemingen van *Thomsen* al onbetrouwbaar zijn tengevolge van salpeterzuurvorming en onvolledige verbranding, dan wijzen toch de verbrandingen van *Muller* (l. c.) in eenzelfde richting. Uitgaande van de hoogste verbr.w. van NH_3 , die van *Berthelot*

⁵³⁾ welke ongelijkheid door *Stohmann* geaccepteerd wordt, zie noot 54.

91.3 (*Thomsen* 90.6), worden de verschillen van de 1e, 2e en 3de CH_2 -groep volgens deze gegevens resp. 170.0, 166.8 en 165.5.

Het inwisselen van H-atomen van NH_3 , tegen het basisch karakter wijzigende groepen, kan volgens *Stohmann* ⁵⁴⁾ op dezelfde wijze aanleiding geven tot het opnemen van wisselende energiehoeveelheden:

Verbr.w. van vast NH_3	= 83.5 ⁵⁵⁾	
Glycolaminezuur	= 234.6	 151.1
di- " "	= 396.3	 161.7
tri- " "	= 560.0	 163.7

Het inbrengen van de eerste CH_2COOH -groep eischt dus minder energie, dan dat van een 2de of 3de dergelijke groep.

Of de laatste opvatting inderdaad de juiste is, zal door bepaling van de verbr.w. van diverse aminen en ammoniumzouten moeten blijken.

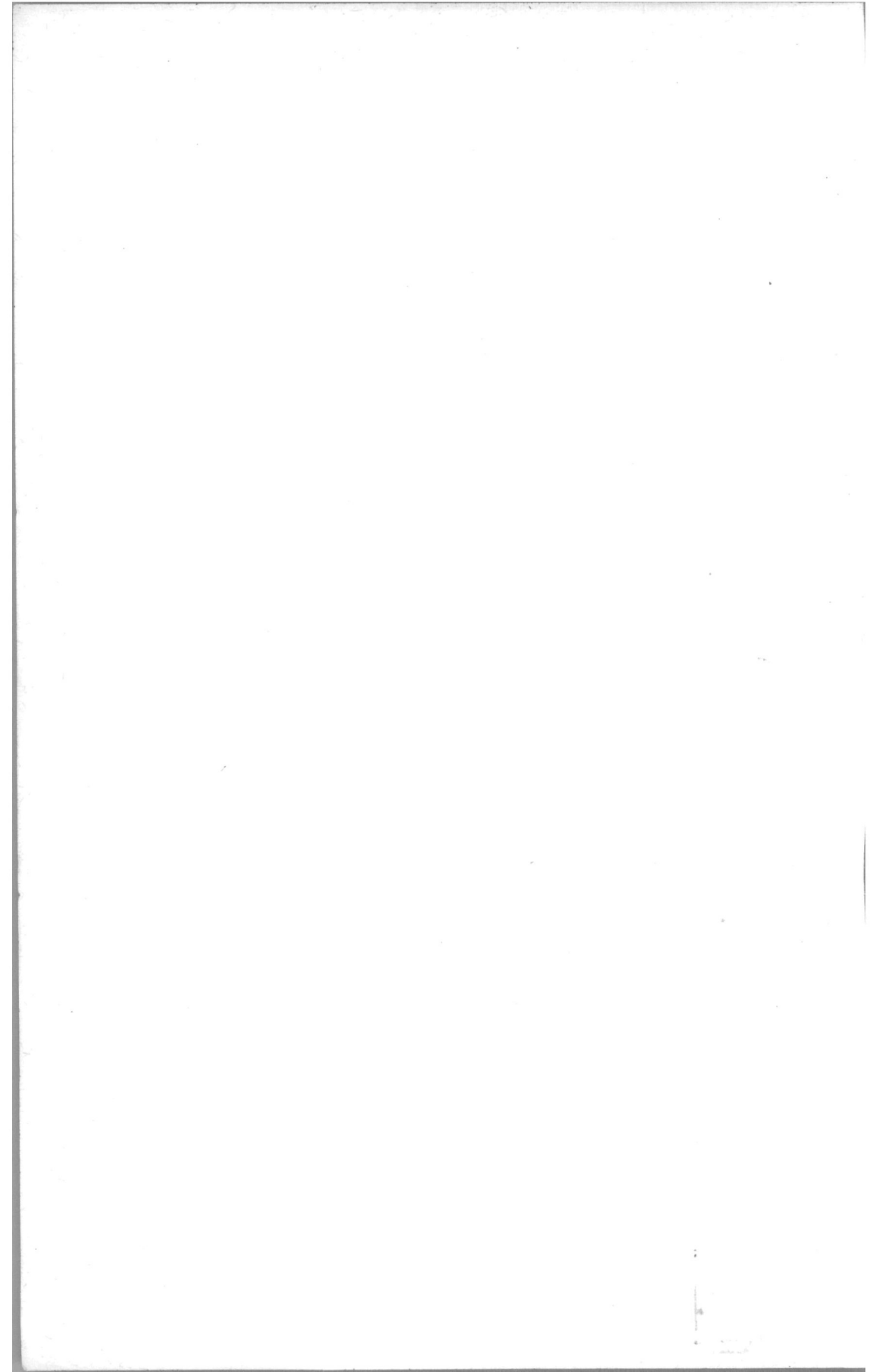
⁵⁴⁾ *Stohmann en Langbein*, Ber. Leipzig 1894, 49.

⁵⁵⁾ $90.6 - 5.1 - 2 = 83.5$ waarin 5.1 de verdampingswarmte van NH_3 bij 17° is (*Strombeck*) en 2 de benaderde smeltwarmte (*Massol*) van NH_3 voorstelt.

SAMENVATTING.

1. Als meest waarschijnlijke verklaring voor de vermeerdering van den zuurgraad, welke bij toevoeging van boorzuur aan sommige zuurstofhoudende organische verbindingen optreedt, werd het ontstaan van additieverbindingen aangewezen.
2. Aan de hand van de verkregen cijfers werd aangetoond hoe het mogelijk is, met behulp van enkele onderstellingen, uit de geleidingsvermogens van de α -oxyzuren in water en in boorzuuroplossing de electrolytische dissociatieconstanten en de ontledingsconstanten van de boorzuurcomplexen van elkaar te scheiden.
3. Voor de verklaring van den groepsinvloed op de ontledingsconstante dezer complexen, werd, naast een mogelijke rotatiebemoelijkking als gevolg van de aanwezigheid dezer groepen, ook gewezen op de mogelijkheid van een verandering van den afstand tusschen de atomen van den complexen ring en van een verandering van de „spanning” in die ring.
4. Voor de verklaring van de resultaten verkregen bij boorzuurtoevoeging aan de stereoisomere wijnsteenzuurderivaten was het noodig, een afstootende werking tusschen gelijke groepen aan te nemen.

5. De „racematiewarmte” (het verschil in de verbrw. tusschen het d.- en het dl.isomeer) bedraagt bij de wijnsteen-zuren en bij de onderzochte bitartraten steeds ± 2 Cal. per mol. en is dus tevens practisch gelijk aan het verschil tusschen de oploswarmten van wijnsteen-zuur en watervrij druiven-zuur.
6. De „energieinhoud” (de som van verbrandings- en oploswarmte) van een verdunde antiwijnsteen-zuuroplossing is grooter, dan die van een even geconcentreerde d.wijnsteen-zuuroplossing.
7. De verbr.w. der antibitartraten is kleiner dan die der isomere actieve bitartraten.
8. De amm.- en misschien ook de methylamm.bitartraten nemen, ten opzichte van hun homologen, een afzonderlijke plaats in.
9. De groepswaarden tusschen de overige onderzochte verbindingen komen overeen met de waarden welke door anderen gevonden zijn bij verbindingen van overeenkomstige samenstelling.
10. De tartrimiden met hydroxylgroepen in cis-stand hebben een grootere verbrandingswarmte, dan die met dezelfde groepen in cis-stand, hetgeen in overeenstemming is met het onder 4 genoemde resultaat.



STELLINGEN.

- I. De opvatting, dat de in water goed oplosbare reactieproducten van boorzuur met polyoxyverbindingen in hoofdzaak uit losse additieverbindingen bestaan, voert tot een eenvoudige voorstelling omtrent het ontstaan en het ontleden dezer complexen.
- II. Bij de berekening van de ontledingsconstante van het complex uit boorzuur-manniet bestaande, hebben *Ageno en Valla* de mogelijkheid over het hoofd gezien, dat er in eenzelfde oplossing meerdere complexen van verschillende samenstelling naast elkaar kunnen bestaan, mede tengevolge waarvan de door hen berekende electrolytische dissociatieconstante van het complex dan ook afhankelijk bleek te zijn van de concentraties der componenten.
Ageno en Valla, Gazz. chim. ital. 43, (2) 163 (1913).
- III. Uit het feitenmateriaal betreffende het vormen van C-ringsystemen door *Thorpe c.s.* tot heden verzameld, is geen conclusie te trekken over de hoeken tusschen de valentierichtingen van het C-atoom.
Thorpe c.s., Soc. 123, 112; 1206; 1683 (1923).
- IV. Hoewel de door *Stohmann* opgestelde regels voor de verbrandingswarmten van isomeren in vele gevallen van toepassing zijn, kan hun toch geen algemeene geldigheid worden toegekend.
Stohmann c.s., Ber. Leipzig. 44, 308 (1892).

- V. De bepaling van de verbrandingswarmten kan in vele gevallen een waardevolle aanwijzing omtrent de structuur van isomere verbindingen opleveren.
- VI. Het bestaan van isomere tropinen en tropylaminen is nog geen bewijs voor de aanwezigheid van een asymmetrisch N-atoom in die moleculen.
Cohen, Organic Chemistry, II, 276 (1917).
Willstätter en Müller, Ber. 31, 1212, 2655 (1898).
- VII. De quantitative omzetting van γ - γ -trichloorcrotonzuur door zwavelzuur in fumaarzuur en door voorzichtige reductie in vast crotonzuur bewijst nog niet, dat bij dit laatste zuur de methyl- en de carboxylgroep in trans-stand staan.
K. von Auwers, Ann. 423, 46 (1923).
idem Ber. 56 (B), 715, 733 (1923).
- VIII. De conclusie, waartoe het X-stralen onderzoek van eruca- en brassidinezuur door Müller en Shearer heeft geleid, dat nl. aan het brassidinezuur de trans-groepeering toekomt, is in overeenstemming, zoowel met het verschil in sterkte dezer zuren, als met het verschil in verbrandingswarmten.
Müller en Shearer, Soc. 123, 3156 (1923).
Boësen en van Loon, Kon. Akad. 21, 80 (1918).
Holde en Zadek, Ber. 56, 2052 (1923).
Stohmann en Langbein, Ber. Leipzig 42, 361 (1890).
- IX. Aan de onderstelling van Barnett en Cook, dat, van de door Holleman ter verklaring van de substitutie in de benzolkern aangenomen chinoïde tusschenproducten alleen de „transvorm” in staat zou zijn tot afsplitsing en er dus uitsluitend een benzolderivaat met twee verschillende groepen kan ontstaan bij invoering

van een tweede substituent, ligt een onbewezen aanname over het mechanisme van die afsplitsing ten grondslag. *Barnett en Cook*, *Rec. trav. chim.* 43, 262 (1924).

- X. Voor de bepaling van O_2 in lichtgas is het gebruik van fosfor te verkiezen boven dat van een pyrogallol-oplossing.
Holmes, *Ind. Eng. Chem.* 15, 357 (1923).
- XI. Het gebruik van calorimetrische werktuigen, niet toegerust met een Beckmann- of een weerstandsthermometer, is te ontraden.
Zie o.a.: *M. Padoa en B. Foresti*, *Gazz. chim. ital.* 53, 493 (1923).
- XII. Het is zeer gewenscht, dat bij internationale overeenkomst een bepaalde warmte-eenheid, b.v. de 15^0 calorie, als universeele eenheid wordt aangewezen.
- XIII. Evenzoo is het gewenscht, dat naast benzoëzuur een tweede stof als ijkstof bij internationale overeenkomst in de calorimetrie wordt ingevoerd.
- XIV. De beteekenis van den Utrechtenaar *J. H. van den Broek* voor de ontwikkeling van de gistingstheorie, is door *Cohen*, bij gelegenheid van de Pasteurherdenking te Rotterdam, zeer overdreven voorgesteld.
Cohen, *Chem. Weekbl.* 19, 508 (1922).
-

