

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE EVENWICHTEN  
WELKE BIJ BÖESEKEN'S CONFIGURATIEBEPALINGS-  
METHODE VOOR GLYKOLEN EN OXYZUREN  
EEN ROL SPELEN

BIJDRAGE TOT DE KENNIS VAN DE  
EVENWICHTEN WELKE BIJ BÖESEKEN'S  
CONFIGURATIEBEPALINGSMETHODE  
VOOR GLYKOLEN EN OXYZUREN  
EEN ROL SPELEN

PROEFSCHRIFT, TER VERKRIJGING  
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN  
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN  
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE  
DELFT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR  
MAGNIFICUS, DR. ING. IR. H. S. HALLO,  
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING  
DER ELECTROTECHNIEK, VOOR EEN  
COMMISSIE UIT DEN SENAAAT TE  
VERDEDIGEN OP DONDERDAG 11  
JUNI 1931, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR  
DOOR

NICOLAAS VERMAAS

SCHEIKUNDIG INGENIEUR

GEBOREN TE SCHIEDAM



NAAMLOOZE VENNOOTSCHAP W. D. MEINEMA, DELFT

1021 240



AAN MIJN OUDERS

De voltooiing van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid een hartelijk woord van dank te richten tot allen, die tot mijn wetenschappelijke vorming hebben bijgedragen.

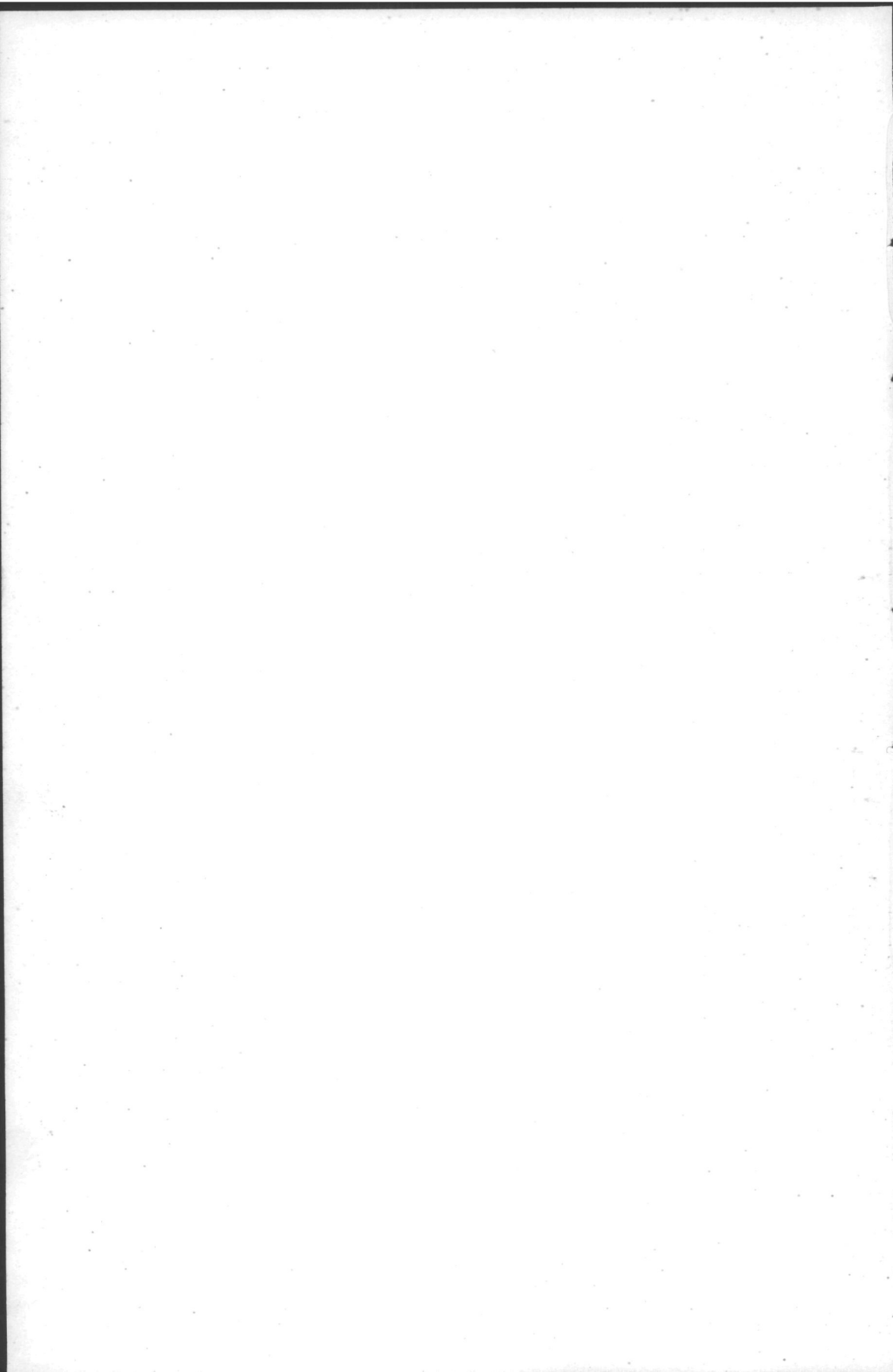
Hooggeleerde Böeseken, Hooggeachte Promotor, U ben ik in het bijzonder ervoor erkentelijk, dat Gij mij toegestaan hebt te arbeiden aan een onderwerp, dat U zoo na aan het hart ligt.

Aan dat in mij gestelde vertrouwen, aan al wat ik gedurende den loop mijner studie van U mocht leeren, alsook aan Uwe voortdurende aandacht en belangstelling voor mijn werk, zal ik steeds de meest dankbare herinnering bewaren.

U, Hoogleeraren van de Afdeelingen der Algemeene Wetenschappen en der Scheikundige Technologie, betuig ik mijn oprechten dank voor Uwe leiding bij mijn studie. In het bijzonder geldt deze dank U, Hooggeleerde Van Nieuwenburg: de invloed, dien Uwe wetenschappelijke leiding gedurende de twee eerste jaren mijner studie op mij gehad heeft, zal mij steeds bijblijven.

U, Zeergeleerde Cohen en U anderen, die ik op den weg mijner studie ontmoette, ben ik erkentelijk voor Uwe constante sympathieke belangstelling.

Aan U, Küchlin, komt een afzonderlijk woord toe van waardeering voor Uw medeleven met al wat mijn studie betrof.



# INHOUD.

---

## HOOFDSTUK I.

Inleiding . . . . .	11
A. Historie . . . . .	11
B. Over het organisch bestanddeel der verbindingen	13
C. Over de factoren, die van invloed zijn op de reacties.	14
D. Over het boorzuur in de verbindingen . . . . .	14
E. De complexe boorzuurverbindingen, beschouwd als onderdeel van de groote groep der alkoxozuren. Over de bestendigheid dezer verbindingen . . . . .	17

## HOOFDSTUK II.

Afdleiding van een bruikbaar reactieschema uit de onderscheidene typen van afgezonderde verbindingen. Vergelijking van Böeseke's Configuratiebepalingsmethode met andere gelijksoortige methoden	21
--	----

## HOOFDSTUK III.

Eenige feiten, die de aanname der primaire reactie steunen . . . . .	32
--	----

## HOOFDSTUK IV.

Oriënteerende metingen betreffende de ionen-evenwichten . . . . .	37
---	----

## HOOFDSTUK V.

Meting en berekening van $K_2$ en $K_1$ voor polyalcoholen . . . . .	43
--	----

## HOOFDSTUK VI.

Meting en berekening van $K_2$ en $K_1$ voor oxyzuren	56
---	----

## HOOFDSTUK VII.

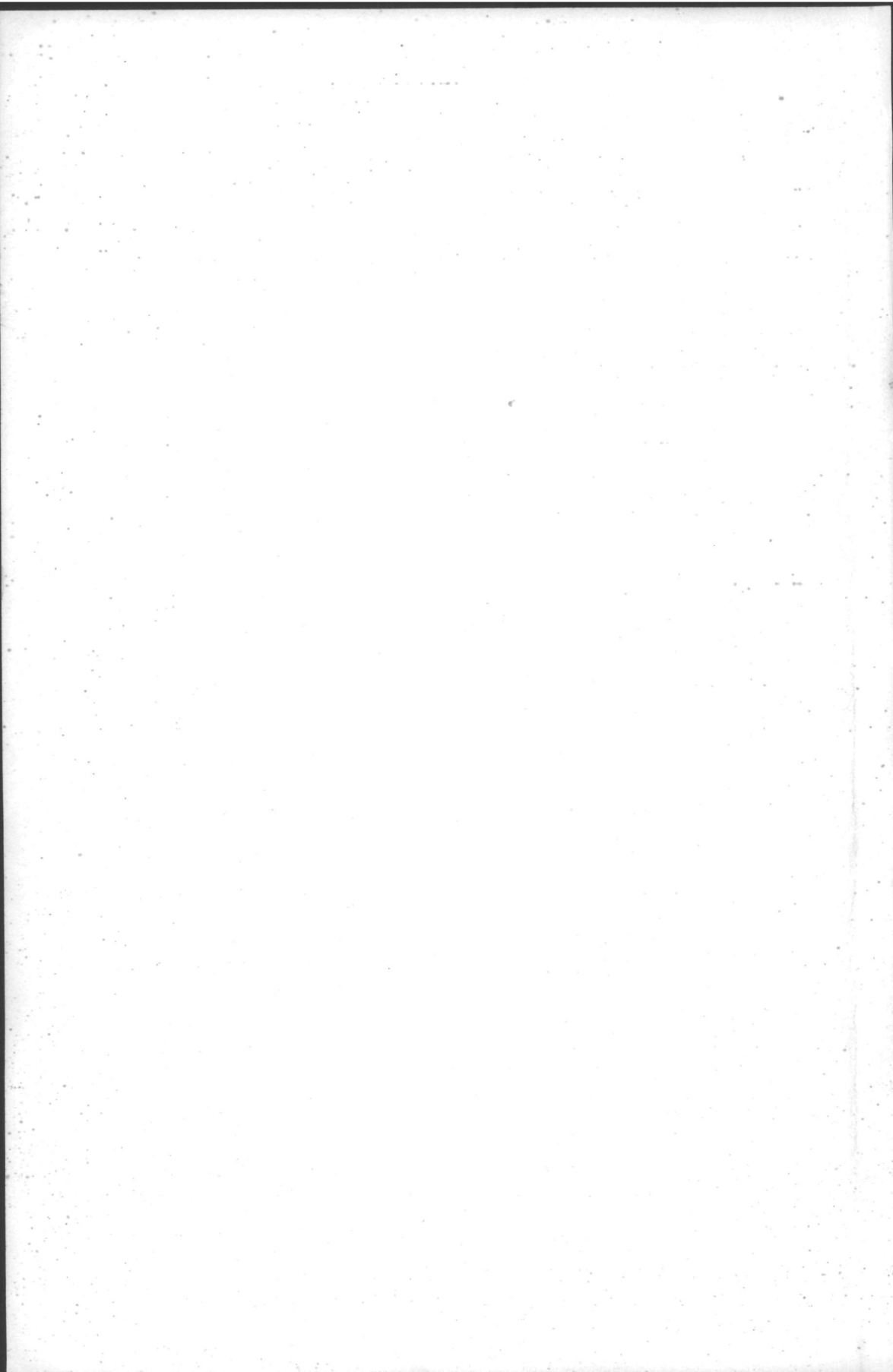
Toetsing van de verkregen resultaten door berekening van metingen van vroegere onderzoekers . .	72
---	----

## HOOFDSTUK VIII.

De methode van meten der waterstofionenconcentraties . . . . .	81
--	----

## HOOFDSTUK IX.

Samenvatting en bespreking der resultaten . . .	84
---	----



# HOOFDSTUK I.

## INLEIDING.

### A. *Historie.*

De eerste der vele onderzoekers, die zich hebben bezig gehouden met het gedrag van boorzuur en van de boorzure zouten ten opzichte van meerwaardige alcoholen, was Vignon<sup>1)</sup>. In 1874 wees hij op de sterke rechtsdraaiing van gepolariseerd licht, wanneer waterige oplossingen van manniet en borax samengevoegd worden. Bouchardat<sup>2)</sup> vestigde er een jaar later de aandacht op, dat deze sterke rechtsdraaiing waarschijnlijk het gevolg was van een verbinding der twee opgeloste stoffen. In 1878 merkte Klein<sup>3)</sup> op, dat bij samenvoeging van erythriet, dulciet, laevulose of glucose met borax een vrij zuur ontstond. Hij verkreeg een zure reactie met lakmoes en koolzuurontwikkeling by toevoegen van sodaoplossing. Zelfs bij verdunning van het manniet-borax-zuur tot op een concentratie van 1/20000 verkreeg hij een zure reactie met lakmoes.

Klein waagde zich aan de eerste verklaring: hij veronderstelde het bestaan van zuuresters, die meer alkali zouden verbruiken, dan die welke in het borax aanwezig is. Nadat Senier en Lowe<sup>4)</sup> het gedrag van borax met glycerine bestudeerd hadden, ontdekte Dunstan<sup>5)</sup> in 1882 dezelfde verschijnselen met guajacol, pyrogallol en saligenine. Tevens vond hij, dat bij temperatuursverhooging het zuur in sterkte teruggedrongen werd en zelfs t. o. v. lakmoes geheel verdween. In 1883<sup>6)</sup> verklaart hij, zonder verdere experimenteele

<sup>1)</sup> C.r. 78 1874 148.

<sup>2)</sup> C.r. 80 1875 120.

<sup>3)</sup> C.r. 86 1878 826 en C.r. 99 1884 144.

<sup>4)</sup> J. ber. 1878 524.

<sup>5)</sup> J. ber. 1882 647.

<sup>6)</sup> J. ber. 1883 858.

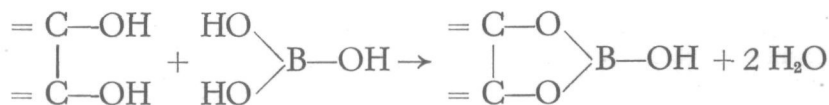
onderzoekingen, de verschijnselen door boorzure aethers aan te nemen. Alleen Klein zag kans verbindingen af te zonderen, en wel met alcohol uit de waterige oplossing van manniet en bariumboraat. Het waren evenwel twee kristallijne zouten, uit welke hoedanigheid niet veel te besluiten viel.

In 1890 bestudeerde Magnanini<sup>1)</sup> de verhooging van het geleidingsvermogen van verschillende manniet-boorzuur-oplossingen, alsook van wijnsteenzuur-boorzuuroplossingen. Met de wet van Guldberg en Waage trachtte hij te bewijzen, dat er een verbinding van drie moleculen boorzuur en één molecuul manniet bestaat.

Later publiceert Magnanini<sup>2)</sup> onderzoekingen over het gedrag van zuren met boorzuur en vindt daarbij, dat in het bijzonder oxyzuren werkzaam zijn.

Ook langs anderen weg, door de bepaling der vriespuntsdaling concludeert hij tot het bestaan van een verbinding van manniet en boorzuur.

De eerste onderzoeker die een vruchtbare hypothese uitsprak wat den aard der verbindingen betrof, was Van 't Hoff, die in zijn boek: „Die Lagerung der Atome im Räume” aangaf, dat het borium een zoodanig element was, dat het met zuurstof en koolstof een vijftring zou kunnen vormen:



De verhooging van het geleidingsvermogen zou dan te wijten zijn aan zulk een soort verbindingen.

Naast enkele andere onderzoekers zijn het later hoofdzakelijk Böeseken en zijn leerlingen geweest, die door een uitgebreid onderzoek hebben vastgesteld, welke de factoren zijn, die de verhooging van het geleidingsvermogen veroorzaken en beïnvloeden; de conclusies, waartoe zij kwamen, zullen in het volgende in het kort worden weergegeven.

<sup>1)</sup> Z. Ph. Ch. 6 1890 58.

<sup>2)</sup> Z. Ph. Ch. 9 1892 230 en 11 1893 281.

B. Over het organisch bestanddeel der verbindingen.

Voor het veroorzaken van een positieve werking op het geleidend vermogen van een waterige oplossing van boorzuur komen alleen in aanmerking die verbindingen, die een stel dicht bij elkaar gelegen OH-groepen in het molecuul bezitten.

Deze verbindingen vindt men in het algemeen onder de 1-2-diolen, 1-oxy-2-oxo-verbindingen, 1-2-di-ketonen, de  $\alpha$ -oxy- en de  $\alpha$ -keto-zuren. Ook het 1-2-dicarbonzuur (oxaalzuur) geeft een positief resultaat.

Voor de keto-verbindingen neemt men of een enolisatie of wel een hydratatie aan. De voorstanders der enolisatie wijzen op het verschil in de toename van het geleidend vermogen van pyrodruivenzuur en trimethylpyrodruivenzuur:

	c	$\Delta \times 10^6$
pyrodruivenzuur	$\frac{1}{2}$	16600
trimethylpyrodruivenzuur	$\frac{1}{2}$	900

Doch het feit, dat het laatste zuur toch nog een toename van het geleidend vermogen geeft, wijst weer op een hydratatie.

Terwijl alle tot nog toe onderzochte  $\alpha$ -oxyzuren en  $\alpha$ -keto-zuren de verhooging van het geleidend vermogen vertoonen, is dit niet het geval met de 1-2-diolen. Deze zijn alleen werkzaam, indien de bouw van het molecuul daartoe aanleiding geeft: zoo zijn cis-1-2- en orthohydroxylgroepen aan resp. 5-ringsystemen en aan benzolderivaten steeds in gunstige positie: voorts kan een opéénhooping van OH-groepen bepaalde paren in een gunstigen toestand dwingen, b.v. bij de polyalcoholen.

Indien een dergelijke dwang geheel of gedeeltelijk ontbreekt, dan openbaart zich de verhooging van het geleidend vermogen minder of kan zelfs geheel uitblijven.

In enkele gevallen, wanneer de bijzondere bouw van het molecuul daartoe aanleiding geeft, kunnen ook  $\beta$ -oxyzuren en 1-3-diolen verhooging van het geleidingsvermogen geven.



Zooals reeds lang geleden door Böeseken werd ingezien, had men hier een uitnemend hulpmiddel verkregen voor de configuratiebepaling van diolen, oxyzuren, ketozuren e.a. Fraaie resultaten, zoowel op het gebied der ingewikkelder ring-systemen, alsook op het gebied der suikerchemie zijn hiervan het gevolg geweest <sup>1)</sup>.

C. *Over de factoren, die van invloed zijn op de reacties.*

Reeds in 1881 merkten Donath en Mayrhofer <sup>2)</sup> en Dunstan <sup>3)</sup> op, dat bij temperatuursverhoging een door manniet zuur geworden boraxoplossing t. o. v. lakmoes alkalisch werd, om bij afkoeling wederom zuur te worden. Magnanini <sup>4)</sup> toonde reeds aan, dat vergroting van de boorzuurconcentratie minder vermeerdering van het geleidend vermogen ten gevolge had dan vergroting van de concentratie van de diolcomponent.

De grootte van de verhoging van het geleidend vermogen hangt voorts ten nauwste samen met de in het molecuul aanwezige groepen. Zoo vond Meulenhoff <sup>5)</sup>, dat bij het pyrocatechine door een nitrogroep op de 3- of 4-plaats, de verhoging van het geleidend vermogen aanzienlijk ver-groot werd.

Voorts is b.v. de werking bij de oxyzuren van een andere orde van grootte dan die bij de gunstige diolen.

D. *Over het boorzuur in de verbindingen.*

Over de constitutie der boorzuren en van het boorzuur in zijn organische verbindingen is een diepgaande studie verricht door Hermans <sup>6)</sup>. Evenals enkele vroegere onderzoekers vermocht Hermans eenige niet zure boorzuurverbindingen af te zonderen van diolen, die geen verhoging van de geleidbaarheid vertoonen in de waterige oplossing van boorzuur. Tevens kon hij van eenige diolen, die wel die

<sup>1)</sup> Diss. COUVERT, VERSCHUUR, HERMANS, MEULENHOF, COOPS, MAAN e. a.

<sup>2)</sup> Z. Anal. Ch. 20 1881 379.

<sup>3)</sup> J. ber. 1882 647.

<sup>4)</sup> Z. Ph. Ch. 6 1890 58.

<sup>5)</sup> Diss. MEULENHOF Delft 1924.

<sup>6)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 83.

verhooging gaven, mono- en di-kaliumzouten afzonderen. De buitengewoon groote verhooging van het geleidingsvermogen schreef hij echter toe aan de di-diol-boorzuren, waarvan hij eveneens (voor eenige oxyzuren) de zouten bereidde<sup>1)</sup>.

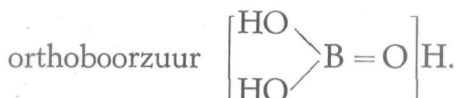
Hermans neemt aan, dat in deze zure verbindingen het borium vijfwaardig is, n.l. het atoom heeft één ionogene en vier gelijkwaardige niet ionogene bindingen.

De laatste vier valenties zijn ruimtelijk tetraëdrisch gerangschikt, zooals Meulenhoff bewees door splitsing van het strychnine-zout van boor-disalicylzuur in optische isomeren<sup>2)</sup>.

Uit deze gegevens stelde Hermans de volgende werkhypothese op<sup>3)</sup>:

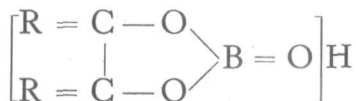
Hij neemt aan dat de niet-zure verbindingen van boorzuur in het algemeen derivaten zijn van het neutrale tri-hydroxyborium, dat behalve in water, in het bijzonder in organische oplosmiddelen als zoodanig voorkomt. De zure verbindingen zijn alle afgeleid van vijfwaardig borium met koördinatiegetal 4.

Voor metaboorzuur schrijft hij  $[O = B = O]H$  en voor



Tot de organische derivaten van het trihydroxyborium behooren de trialkylboor-verbindingen  $R_3B$ , het triacetyl- en het tribenzoyl-boorzuur, en de esters  $(RO)_3B$  afgeleid van de alcoholen ROH.

De zwakzure verbindingen van boorzuur met 1-2- en 1-3-glykolen zullen derivaten zijn van orthoboorzuur:

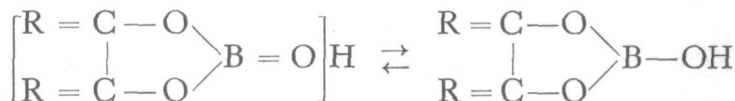


<sup>1)</sup> Bij algemeene beschouwingen wordt in het vervolg, evenals hierboven, de organische component kortweg „diol” genoemd, waaronder dus zowel glykolen als oxyzuren e. a. begrepen worden.

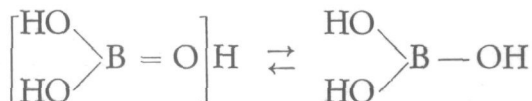
<sup>2)</sup> Diss. MEULENHOFF, Delft 1924 en Z. An. All. Ch. 142 1925 373.

<sup>3)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 83.

Evenals het orthoboorzuur in waterige oplossing in evenwicht is met het neutrale trihydroxyborium, zal dit zuur in waterige oplossing in evenwicht zijn met zijn 3-waardigen tautomeren vorm:

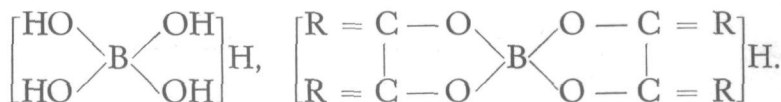


Daar dit evenwicht, evenals dat van orthoboorzuur:



sterk naar rechts verschoven ligt, zal het eigenlijke sterke zuur zich, evenals het orthoboorzuur, als een zwak zuur openbaren.

Hermans neemt nu aan, dat deze verbindingen een neiging hebben om zich met een tweede molecuul van de dioxyverbinding te verbinden onder vorming van derivaten van het in vrijen toestand onbestendige, veel sterkere tetrahydroxyboorzuur:



Voor deze verbindingen is een overgang naar een tautomeren vorm met 3-waardig borium niet mogelijk; volgens Hermans is dit de oorzaak van het feit, dat deze zuren zich als zeer sterk openbaren.

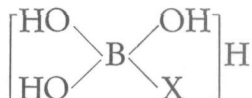
Van het tetrahydroxyboorzuur kan men ook de voor het eerst door Copaux en Cambi<sup>1)</sup> uit de boorzure triëster en natriumalcoholaat bereide verbindingen van het type NaB(OR)<sub>4</sub> afgeleid denken.

Eveneens past in dit schema de verklaring door Böeseken en Coops<sup>2)</sup> gegeven voor de sterke daling van het geleidend vermogen van oplossingen van anorganische zuren met boorzuur. Zij nemen aan, dat de sterke neiging van het tetra-

<sup>1)</sup> C.r. 127 1898 721 en Atti Linc. 23 I 1914 244.

<sup>2)</sup> R. 45 1926 413.

hydroxy-boorzuur om in zijn ion de hydroxylgroepen door andere negatieve groepen te vervangen, zich ook uitstrekt tot de anorganische zuren. Door het ontstaan van verbindingen van type:



wordt de concentratie van het anorganische zuur verminderd, waarvoor een wat minder sterk zuur in de plaats komt.

Eenige onderdelen van deze door Hermans opgestelde werkhypothese zullen in den loop van dit onderzoek niet geheel juist blijken te zijn. Hierop wordt nader teruggekomen in Hoofdstuk IX.

*E. De complexe boorzuurverbindingen, beschouwd als onderdeel van de groote groep der alkoxozuren.*

*Over de bestendigheid dezer verbindingen.*

Het hierboven vermelde, door Hermans opgestelde schema mocht dan vóór Hermans niet voor borium bekend zijn, voor verschillende andere elementen waren dergelijke evenwichten wel degelijk bekend.

Naast de zuurstof- of oxo-zouten, zouten ontstaan door vereeniging van twee of meer oxyden,



kende men reeds lang de hydroxyzouten, zouten ontstaan door verbinding van twee of meer metaalhydroxyden.

Hierbij verbindt zich, analoog aan de vorming der oxozouten, het hydroxyde van het electropositievere element aan het centraalatom van het minder sterk positieve hydroxyde, b.v.



De oplosbaarheid van b.v. het neutrale aluminiumhydroxyde en zinkhydroxyde (stoffen analoog aan  $\text{B}(\text{OH})_3$ ) in

alkalien, is volgens Pfeiffer <sup>1)</sup> en Heyrowsky <sup>2)</sup> toe te schrijven aan de vorming van hydroxozouten, b.v.



De hydroxozuren, waarvan deze zouten afgeleid zijn, zijn in het algemeen in vrijen toestand niet bestendig, maar vallen gemakkelijk uiteen in water en neutraal metaalhydroxyde, evenals Hermans dit voor het tetrahydroxyboorzuur aanneemt.

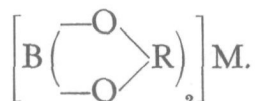
Meerwein en Bersin <sup>3)</sup> hebben nu door een uitvoerig onderzoek bewezen, dat ook metaalcoholaten en orthozure esters, ook wel alkoxyden genaamd, zich met elkaar tot zouten kunnen vereenigen, die wat hun samenstelling en constitutie aangaat volkomen overeenkomen met de hydroxyzouten en daarom door hen alkoxyzouten genoemd werden.

Deze alkoxyzouten hebben de algemeene formule:



en zijn in een vrijwel willekeurig aantal te bereiden. Ook hier wordt het zwakker positieve, meer zure metaalatom het centraalatom van het ion.

Wat het borium betreft behooren tot de alkoxyzouten niet alleen de verbindingen van het type  $[\text{B}(\text{OR})_4]\text{Na}$ , afgezonderd voor ROH: methyl-, aethyl-, propyl-, benzyl-alcohol, phenol e. a., doch natuurlijk ook de verbindingen van het di-diol-type van Hermans, met algemeene formule:



Wat de bestendigheid der alkoxyzouten aangaat, merken Meerwein en Bersin op, dat deze grooter is, naarmate het verschil in electrochemisch karakter der beide alkoxyden grooter is. De grootere bestendigheid uit zich in de alcoholische oplossing door de grootte der alcoholytische splitsing. Zeer stevige verbindingen zijn b.v.



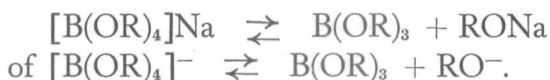
<sup>1)</sup> B. 40 1907 4042.

<sup>2)</sup> Chem. News 125 1923 198 en Soc. 117 1920 1013.

<sup>3)</sup> A. 476 1929 120 en 484 1930 1.

Deze lossen in absoluten alcohol met t. o. v. thymolphtaleïne neutrale reactie op.

Nu hangt volgens Meerwein en Bersin de stabiliteit der alkoxozouten niet alleen af van den aard van het centraal-atoom, doch ook in hooge mate van den aard der alkoxylo-groepen: alkali-boor-methylaten reageeren in alcoholische oplossing neutraal t. o. v. thymolphtaleïne, doch de complexe alcoholaten der hoogere alcoholen, in het bijzonder die der secundaire alcoholen, zijn in hooge mate alcoholytisch gesplitst:

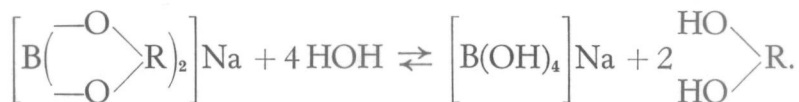


Volgens Meerwein en Bersin is dit verschijnsel niet het gevolg van sterische verhoudingen, daar de alkaliboor-benzylaten niet alcoholytisch gesplitst worden: zij zijn eerder van meening, dat de aciditeit van den alcohol voor de ligging van het evenwicht van voorname beteekenis is. Hoe grooter de aciditeit van den alcohol is, des te meer zullen bovenstaande evenwichten naar links verschoven liggen.

Alle alkoxozouten van type  $[\text{B}(\text{OR})_4]\text{Na}$ , bestendig in absoluten alcohol, ontleden, in water gebracht, vrijwel geheel in alcohol en de hydroxozouten.



Dit evenwicht is dus sterk naar rechts verschoven. Voor geschikte diolen ligt echter, blijkens de afzondering der zouten uit de tamelijk verdunde oplossing, dit evenwicht zeer veel gunstiger:



Het ligt zooals ook uit de volgende hoofdstukken zal blijken, voor sommige diolen zelfs sterk naar links verschoven.

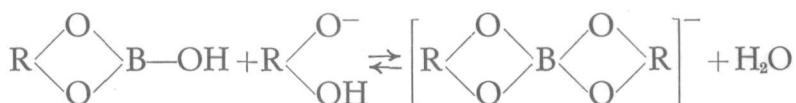
Waar in het bovenstaande de plaatsing van de complexe boorzuur-diol-verbindingen in de groep der alkoxozouten aannemelijk gemaakt is, moet men dus ook, naar analogie

van de door Meerwein en Bersin verkregen resultaten, bij de bestudeering van dit evenwicht, behalve dan met den stand der OH-groepen en met andere factoren, ook nog rekening houden met de aciditeit van het diol. Men zou betreffende de groote bestendigheid der boorzuurverbindingen van  $\alpha$ -oxy-zuren, geneigd zijn te denken aan de bijzonder groote aciditeit der betreffende hydroxylgroepen.

Door den grooten invloed van de aciditeit van de alcoholen op de bestendigheid der alkoxozouten, zou men ook de mogelijkheid in overweging kunnen nemen, dat men hier te maken heeft met een gedeeltelijke ionenreactie:



Voor de reactie van boorzuur met diolen zou men dan kunnen schrijven:



Zie hierover in Hoofdstuk II.

Bij de beschouwing van de vergrooting van de stabiliteit der alkoxozouten door de spiraanstructuur in het ion begeeft men zich, al zal de ruimtelijke configuratie wel één der allerbelangrijkste factoren zijn, op een zoodanig speculatief terrein, dat er dan ook hier niet nader op ingegaan zal worden.

## HOOFDSTUK II.

### AFLEIDING VAN EEN BRUIKBAAR REACTIE- SCHEMA UIT DE ONDERSCHIEDENE TYPEN VAN AFGEZONDERDE VERBINDINGEN.

### VERGELIJKING VAN BÖESEKEN'S CONFIGURATIEBEPALINGSMETHODE MET ANDERE GELIJKSOORTIGE METHODEN.

Alhoewel in het vorige hoofdstuk gebleken is, dat men tot op heden de verhooging van het geleidingsvermogen hoofdzakelijk toeschreef aan de sterk zure di-diol-boorzuurverbindingen, en dat men dus reeds een verklaring voor de verschijnselen had gevonden en zich een beeld van de reacties had gemaakt, dient toch eerst, teneinde den gang en de resultaten van het hier te beschrijven onderzoek scherper te kunnen beschouwen, een preciezer en juister omljnd reactieschema te worden opgesteld, dan tot nog toe geschied is.

De afgezonderde boorzuurverbindingen laten zich in vier groepen indeelen:

A. Boorzuurverbindingen van diolen, welke voor het meerendeel het geleidingsvermogen niet of slechts weinig verhoogen:

2-4-dimethylpentaan-2-4-diol-boorzuur,  
2-4-dimethylhexaan-2-4-diol-boorzuur,  
pentaan-2-4-diol-boorzuur,  
pinakon-boorzuur <sup>1)</sup>,  
mannito-boorzuur <sup>2)</sup>,

<sup>1)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 83.

<sup>2)</sup> J. Ch. Soc. 99 1911 1078.



cis-cycloheptaan-1-2-diol-boorzuur <sup>1)</sup>,  
phenylcyclopentaaan-cis-1-2-diol-boorzuur <sup>2)</sup>).

Boorzuurverbindingen van diolen, die met boorzuur verhooging van het geleidingsvermogen geven:

B. Zouten van éénbasische mono-diol-boorzuren: van  
cis-cylohexaan-1-2-diol-boorzuur,  
cis-cycloheptaan-1-2-diol-boorzuur,  
cis-1-2-tetrahydronaphtaline-boorzuur,  
phenyl-glykol-boorzuur <sup>3)</sup>,  
1-methylcyclopentaaan-cis-1-2-diol-boorzuur,  
1-methylcyclohexaan-cis-1-2-diol-boorzuur,  
phenylcyclopentaaan-cis-1-2-diol-boorzuur <sup>2)</sup>,  
borosalicylzuur <sup>4)</sup>,

C. Zouten van tweebasische mono-diol-boorzuren: van  
cis-cyclopentaaan-1-2-diol-boorzuur,  
cis-cyclohexaan-1-2-diol-boorzuur <sup>3)</sup>,

D. Zouten van éénbasische di-diol-boorzuren: van  
dipyrocatechine-boorzuur,  
boor-di-citroenzuur,  
boor-di-salicylzuur <sup>3)</sup>,  
di-3-nitropyrocatechine-boorzuur,  
di-4-nitropyrocatechine-boorzuur <sup>4)</sup>,  
boor-di-*a*-oxy-isoboterzuur <sup>5)</sup>,  
dipyrogallolboorzuur <sup>6)</sup>,  
dichloropyrocatechineboorzuur <sup>7)</sup>).

Deze onderscheiding in vier typen vindt men ook in de bereidingswijze terug: de verbindingen van type A. werden afgezonderd uit geconcentreerde oplossingen van boorzuur en diol; de verbindingen van type B. en C. werden met overmaat geconcentreerde kaliloog uit geconcentreerde boor-

<sup>1)</sup> R. 41 1922 312.

<sup>2)</sup> Diss. MAAN, Vlaardingen 1928.

<sup>3)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 83.

<sup>4)</sup> Diss. MEULENHOF, Delft 1924.

<sup>5)</sup> R. 45 1926 919.

<sup>6)</sup> R. 44 1925 159.

<sup>7)</sup> R. 44 1925 759.

zuur-diol-oplossingen neergeslagen, waarbij doorgaans eerst hoofdzakelijk het mono-kaliumzout en bij verdere toevoeging van geconcentreerde kaliloog voornamelijk het di-kaliumzout neersloeg.

De verbindingen van type D. werden alle verkregen uit meer verdunde oplossingen, waarin nauwkeurig werd zorg gedragen voor de verhouding alkali : boorzuur : diol = 1 : 1 : 2. Onder deze omstandigheden werd het grootste rendement verkregen <sup>1)</sup>).

Door Hermans is nu bewezen, dat de verbindingen van type A. in waterige oplossing in evenwicht met boorzuur en vrij diol bestaan (vriespuntsdalingsmetingen aan waterige 2-4-dimethylpentaan-2-4-diol-boorzuuroplossingen) <sup>2)</sup>. Tevens gelooft Hermans bewezen te hebben, dat aan deze verbindingen een ringstructuur toegeschreven moet worden: hij kon n.l. bovengenoemde verbinding niet acetyleren.

Waar nu Meulenhoff <sup>3)</sup> door de afzondering van optisch actieve isomeren de ringstructuur bewees voor de zouten van groep D., lag het voor de hand, dat Hermans deze ook aannam voor de verbindingen gerangschikt onder B. en C.

Uit het feit nu, dat verbindingen van boorzuur met ongunstige diolen alleen in groep A. gevonden worden en dat daarvan geen zouten bereid konden worden, laten zich enkele belangrijke gegevens afleiden:

Hermans neemt aan (zie Hoofdstuk I), dat verbindingen met 3-waardig borium niet zuur zijn, terwijl verbindingen met 5-waardig borium uitgesproken zure eigenschappen hebben. Nu maken bij het 5-waardig borium, de vier niet-ionogene tetraëdrisch georiënteerde bindingen allicht kleinere hoeken (109°) met elkaar dan de valentierichtingen van het zuiver 3-waardige borium (waarschijnlijk 120°). Deze laatste hebben bovendien misschien groter bewegingsvrijheid dan de eerste.

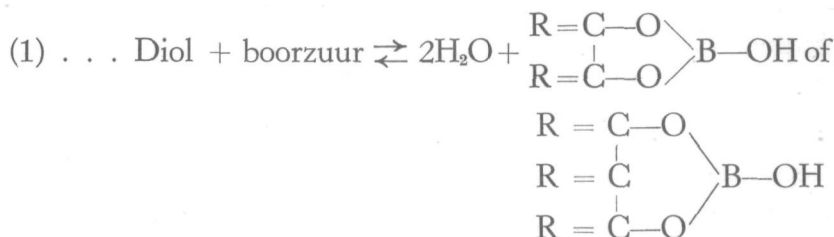
Men kan van deze hypothese uitgaande nu veronderstellen,

<sup>1)</sup> R 37 1918 184.

<sup>2)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 83.

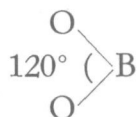
<sup>3)</sup> Diss. MEULENHOF, Delft 1924 en Z. An. All. Ch. 142 1925 373.

dat in het algemeen ieder 1-2- of 1-3-diol, dat een fractie moleculen met gunstige OH-groepen bezit, in staat is met boorzuur een neutrale, niet ionogene ringverbinding met 3-waardig borium te vormen. Deze neutrale boorzuurverbindingen zijn hierboven ondergebracht in groep A.



Dat vrijwel ieder 1-2- en 1-3-diol in meerdere of mindere mate tot de vorming van deze verbindingen in staat zal zijn, blijkt uit de waarnemingen van Hermans, die o. a. ook aanwijzingen voor het bestaan dezer verbindingen kreeg bij het gewone aethyleenglykol en het tri-methyleenglykol<sup>1)</sup>.

Het algemeene vereischte voor het tot stand komen dezer ringen is dus, dat de twee hydroxylzuurstofatomen niet verder van elkaar verwijderd zijn, dan aangegeven wordt door de schematische voorstelling:



Onder de ringen van deze verbindingen kan men nu twee soorten onderscheiden, n.l.

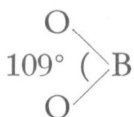
1e. ringen, waarin de twee hydroxylzuurstofatomen zoover van elkaar verwijderd zijn en moeten blijven, dat vernauwing van de bindingsrichtingen van het borium *niet* mogelijk is. Het borium vertoont dan geen neiging om in de tetraëdrische valentiegroeping te komen, en de verbindingen zullen geen zure eigenschappen bezitten.

2e. ringen, waarin door de bijzondere eigenschappen van het diol, de hydroxylzuurstofatomen elkaar *wel* dichter kunnen naderen, waardoor de tetraëdrische valentiegroeping moge-

<sup>1)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 83.

lijk wordt. Verbindingen met deze ringen zullen niet het eindproduct der reactie vormen doch zullen met water of met een nieuw molecule diol reagerende, in de zure verbindingen met 5-waardig borium kunnen overgaan.

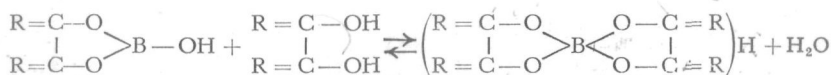
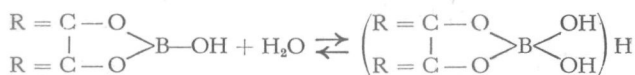
Het algemeene vereischte voor het tot stand komen der zure verbindingen is dus, dat de twee hydroxylzuurstofatomen elkaar zoo dicht kunnen naderen als aangegeven wordt door de schematische voorstelling:



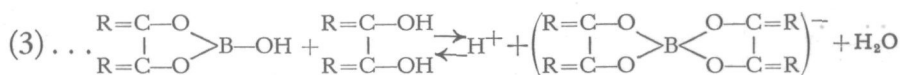
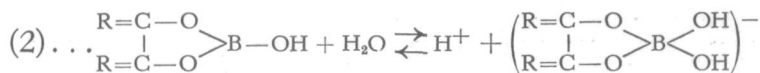
De groepen 1 en 2 zijn natuurlijk niet scherp te scheiden: men kan een geleidelijken overgang tusschen beide soorten verbindingen constateeren.

Tot groep 1 behooren de minder gunstige 1-2- en 1-3-diolen, tot groep 2 de gunstige 1-2-diolen, voor welke een vereischte is, dat de twee hydroxylzuurstofatomen met de twee koolstofatomen in één vlak liggen, en verder de gunstige 1-3-diolen, voor welke b.v. een voorwaarde is, dat de drie koolstofatomen met één hydroxylzuurstofatoom in één vlak liggen, terwijl tevens het andere hydroxylzuurstofatoom door één of andere oorzaak dicht bij het eerste ligt (salicylzuur).

De vorming van de zure verbindingen met 5-waardig borium komt tot stand, of door opname van een molecuul water, of door opname van een nieuw molecuul diol:

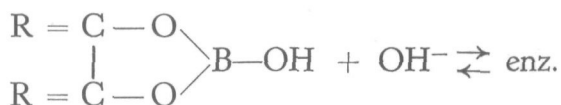


Böeseken veronderstelt, dat deze zuren van anorganisch karakter, m. a. w. zeer sterk gedissocieerd zijn. Van dat gezichtspunt bekeken blijkt men dus practisch hoofdzakelijk te maken te hebben met de volgende evenwichten:



Deze evenwichten zijn analoog aan die van koolzuur en ammoniak: ook hier zal men wel kunnen volstaan met de pseudodissociatieconstanten dezer zuren.

Naar aanleiding van het in Hoofdstuk I besprokene zou men bovenstaande reacties ook als gedeeltelijke ionenreacties kunnen schrijven:

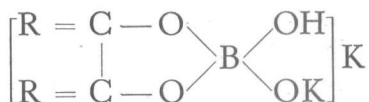


Echter wordt hierdoor het door een vergelijking toch al gebrekkig voorgestelde beeld der reactie weinig verhelderd.

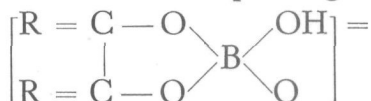
Door toevoeging van  $\text{OH}^-$ -ionen, waardoor protonen worden weggenomen, worden de evenwichten naar rechts verschoven. Hieruit volgt, wáárom de kaliumzouten van groep B. konden worden afgezonderd door toevoeging van geconcentreerde KOH aan verzadigde waterige diol-boorzuuroplossingen. Voor de afzondering van zouten van type D. waren, zoals reeds vermeld werd, nauwkeuriger gedefinieerde omstandigheden noodig.

Evenals uit  $\text{KH}_2\text{BO}_3$ -oplossingen door toevoeging van KOH,  $\text{K}_2\text{HBO}_3$ -oplossingen ontstaan door onttrekking van een proton aan het  $[\text{B}(\text{OH})_4]^-$ -ion, kan ook aan de ionen van de verbindingen van type B. door verdere toevoeging van geconcentreerde KOH nog een proton onttrokken worden. In dat geval ontstaan de di-kalium-mono-diol-boorzure zouten van groep C., aan welke Hermans de volgende formule toeschrijft <sup>1)</sup>:

<sup>1)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 83.



Men zou beter, meer in overeenstemming met de eigenschappen van het zout in oplossing, kunnen schrijven:



Aan de ionen van de zouten van type D. kan natuurlijk geen proton meer worden onttrokken: terwijl dus de mono-diolboorzuren meerbasische zuren zijn, zijn de di-diolboorzuren strikt éénbasisch.

Hermans neemt voor de ionen van groep B. de formule



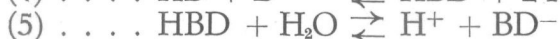
in overweging. De tweede schrijfwijze verdient de voorkeur, eenerzijds, omdat zij de mogelijkheid biedt tot onttrekking van een proton en tot de verklaring van de zouten van groep C., anderzijds omdat vele van deze zouten één molecuul chemisch gebonden water bezitten, dat lastiger dan het kristalwater te verwijderen is, o. a. het monokaliumzout van phenylglykolboorzuur<sup>1)</sup>, van 1-methylcyclopentaaan-cis-1-2-diolboorzuur en van 1-methylcyclohexaaan-cis-1-2-diolboorzuur<sup>2)</sup>.

In het kort kan men zich van de werking van diol op boorzuur de volgende voorstelling maken:

Een waterige oplossing van boorzuur en een minder gunstig diol wordt vrijwel alleen beheerscht door evenwicht (1), verkort geschreven:



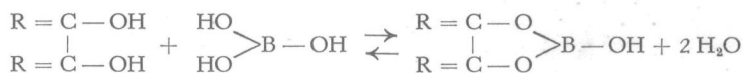
Een waterige oplossing van boorzuur en een gunstig diol wordt beheerscht door de evenwichten (1), (2) en (3), of wel door:



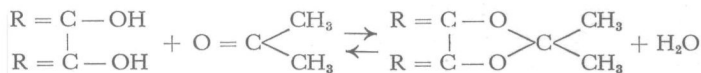
<sup>1)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 83.

<sup>2)</sup> Diss. MAAN, Vlaardingén 1928.

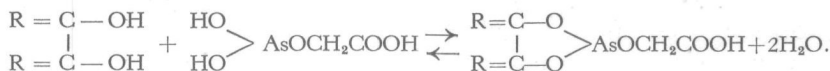
De primaire reactie



maakt nu den indruk vergelijkbaar te zijn met de reacties die aan de aceton- en de arsonazijnzuurevenwichten ten grondslag liggen, n.l. <sup>1)</sup> <sup>2)</sup>)



en



Immers de afzondering der verbindingen (type A.) van boorzuur met vrij ongunstige diolen als het pentaan-2-4-diol, 2-4-di-methylpentaan-2-4-diol en het 2-4-di-methylhexaan-2-4-diol, gaat volkomen parallel met de afzondering der acetonverbindingen van aethyleenglykol, propaan-1-2-e.d. diol en met het positieve resultaat der arsonazijnzuurmethode toegepast op eveneens ongunstige diolen, vergel.:

	acet. meth. K <sub>18</sub>	ars. az. meth. L <sub>s</sub>
aethyleenglykol	0.14	0.200
1-2-propaandiol	0.44	0.206

Bij Böeseken's configuratiebepalingsmethode wordt nu niet de primaire, met de aceton- en de arsonazijnzuurevenwichten vergelijkbare reactie gemeten: bij de bepaling van de verhooging van het geleidend vermogen meet men de toename van de concentratie der ionen in de oplossing en wel hoofdzakelijk de toename der waterstofionenconcentratie. Deze waterstofionenconcentratie is het gevolg van de reacties (2) en (3).

<sup>1)</sup> Diss. HERMANS, Delft 1924 en Z. Phys. Ch. 113 1924 337.

<sup>2)</sup> J. f. Pr. Ch. 120 1928 179, 122 1929 121, 124 1930 191 en 129 1931 1.

De bepaling van de verhooging van het geleidend vermogen geeft dus een fijner differentiatie dan met de aceton- of de arsonazijnzuurmethode mogelijk is.

De configuratie der OH-groepen moet voor een positief effect bij de bepaling van de verhooging der geleidbaarheid aan nauwer begrensde voorwaarden voldoen, dan die benodigd voor een positief effect bij de beide andere methoden.

Even dient naar voren gebracht te worden, dat een scherper vergelijking der drie methoden niet goed mogelijk is, daar bij de acetonmethode b.v. de concentratie van het aceton relatief grooter is dan die van het boorzuur in waterig en die van het arsonazijnzuur in azijnzuur milieu, zoodat de kans op het ontstaan eener verbinding aanmerkelijk grooter is.

Hermans geeft dan ook aan, dat men een positieven invloed op het geleidingsvermogen kan verwachten, indien voor een diol  $K_{18} > \pm 0.5$  is <sup>1)</sup>.

Een van de uitzonderingen op dezen regel is het monochloorhydrine met  $K_{18} = 0.28$  en  $\Delta \times 10^6 = +7.6$ . Hermans wijt deze onregelmatigheid aan het chloor, dat door zijn invloed op de dissociatieconstanten der zuren, de positie der OH-groepen te gunstig doet uitkomen. Hij ziet door het ontbreken der zuren, welke van te veel factoren afhankelijk zijn, in de acetonmethode een voordeel.

De arsonazijnzuurmethode onderscheidt zich van de beide andere, doordat de reikwijdte van de valenties van het arseen waarschijnlijk grooter is, dan die van het borium en de koolstof. Englund <sup>2)</sup> geeft op voor den afstand C—O 1.42 A.E., en voor As—O 1.9—2.0 A.E.

Aan den gunstigen stand der OH-groepen worden niet zulke strenge eischen gesteld. Dit blijkt uit de resultaten verkregen bij verschillende isomeren:

---

<sup>1)</sup> Diss. HERMANS, Delft 1924.

<sup>2)</sup> B. ENGLUND J. f. Pr. Ch. 120 1928 179, 122 1929 121, 124 1930 191, 129 1931 1.



	boorzuur	aceton K <sub>18</sub>	arson- azijnzuur L <sub>s</sub>
hydrobenzoïne racem.	pos.	8.56	0.480
meso.	neg.	0.44	0.360
cyclohexaan-1-2-diol-cis	neg.	0.16	0.420
-trans	neg.	0.00	0.087
cyclopentaaan-1-2-diol-cis	pos.	10	0.375
-trans	neg.	—	0.034
hydrindeen-1-2-diol-cis	pos.	10.7	0.485
-trans	neg.	—	0.050

Een voordeel van de arsonazijnzuurmethode is, dat de grens tusschen gunstig en ongunstig anders gelegen is dan bij de beide andere methoden. Zoo is b.v. bij de cyclohexaan-cis- en trans-diolen met de arsonazijnzuurmethode een scherpe onderscheiding mogelijk, terwijl met de andere methoden slechts weinig zeggende resultaten verkregen werden.

Uit de evenwichten (4), (5) en (6) (pag. 27) laten zich de volgende evenwichtsconstanten afleiden:

$$K_a = \frac{[\text{HBD}]}{[\text{HB}] \times [\text{D}]}, \quad K_b = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{BD}^-]}{[\text{HBD}] \times [\text{H}_2\text{O}]}$$

$$K_c = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{BD}_2^-] \times [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HBD}] \times [\text{D}]}$$

In  $K_a$  is de voor niet te geconcentreerde oplossingen constant te nemen  $[\text{H}_2\text{O}]^2$  opgenomen.

Uit de laatste twee vergelijkingen volgt:

$$(7) \dots \frac{[\text{BD}_2^-]}{[\text{BD}^-]} = \frac{K_c}{K_b} \times \frac{[\text{D}]}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Daar de  $\text{H}_2\text{O}$ -concentratie in verdunde oplossingen constant te nemen is, blijkt dus te allen tijde de verhouding der di-diol- en der mono-diol-boorzuurionen-concentratie

recht evenredig te zijn met de concentratie van het vrije diol.

Betrekkingen tusschen alleen de ionenconcentraties en de concentraties van het vrije boorzuur en diol, vindt men als volgt:

$$(8) \dots [H_2O] \times K_a \times K_b = K_1 = \frac{[H^+] \times [BD^-]}{[HB] \times [D]}$$

$$(9) \dots \frac{K_a \times K_c}{[H_2O]} = K_2 = \frac{[H^+] \times [BD_2^-]}{[HB] \times [D]^2}$$

Hieruit volgt:

$$(10) \dots \frac{[BD_2^-]}{[BD^-]} = \frac{K_2}{K_1} \times [D]$$

$K_2$  en  $K_1$  zou men evenals  $K_b$  en  $K_c$  pseudodissociatieconstanten kunnen noemen.

## HOOFDSTUK III.

### EENIGE FEITEN DIE DE AANNAME DER PRIMAIRE REACTIE STEUNEN.

Uit het feit, dat neutrale ringverbindingen (type A.) afgezonderd zijn voor eenige ongunstige diolen als het 2-4-pentaandiol e. a. en uit het feit, dat door Hermans aanwijzingen zijn verkregen voor het bestaan dezer verbindingen bij het gewone aethyleenglykol en het trimethyleenglykol, laat zich afleiden (zie vorig Hoofdstuk), dat men deze verbindingen ook mag verwachten, zoo niet moet aannemen, voor de gunstige diolen. De veel bestreden afzondering van het mannietboorzuur van Fox en Gauge<sup>1)</sup> steunt deze aanname.

De hoeveelheid van deze soort verbindingen zal, blijkens de afzondering in geconcentreerde boorzurdioloplossingen, tamelijk groot zijn, allicht veel grooter dan de kwantiteit der andere als negatieve ionen voorkomende reactieproducten, daar in de meeste gevallen de waterstofionenconcentratie, welke gelijk is aan de som van de concentraties der negatieve ionen, in verhouding tot de molariteit van het boorzuur en het diol nog zeer klein is.

Er zijn nu twee manieren om de hoeveelheid der ontstane verbinding HBD (zie vorig Hoofdstuk) te bepalen, waaruit men dan de evenwichtsconstante

$$K_a = \frac{[\text{HBD}]}{[\text{HB}] \times [\text{D}]}$$

kan berekenen:

- 1e. door de bepaling der oplosbaarheidscurve van boorzuur en een diol bij een bepaalde temperatuur.
- 2e. door kryostatische metingen.

<sup>1)</sup> J. Ch. Soc. 99 1911 1078.

In de literatuur worden eenige dergelijke metingen gevonden, waaraan hier de volgende berekeningen vastgeknoopt worden:

1e. De oplosbaarheidsmetingen in het systeem manniet-boorzuur-water, verricht door Hermans<sup>1)</sup>.

Indien  $m_1$  en  $b_1$  de molconcentraties zijn van resp. een verzadigde manniet- en een verzadigde boorzuuroplossing, en  $m$  en  $b$  de geanalyseerde concentraties van het manniet en het boorzuur in een willekeurige oplossing, ongerekend dus verbindingen, dan is de concentratie der verbinding, indien manniet op den bodem ligt,  $v = m - m_1$ , en indien boorzuur de bodemcomponent is,  $v = b - b_1$ . De concentraties van het vrije manniet en boorzuur zijn dan in de twee genoemde gevallen resp.  $m_1$  en  $b - v$ , en  $m - v$  en  $b_1$ . De constante laat zich voor de twee gevallen berekenen uit resp.:

$$K_a = \frac{v}{m_1 (b - v)} \quad \text{en} \quad K_a = \frac{v}{b_1 (m - v)}$$

Hermans voerde zijn metingen uit bij 25° C, waarbij  $m_1 = 0.972$  en  $b_1 = 0.906$ .

bodemcomp.	geanalyseerd		m	b	v	K <sub>a</sub>
	%mann.	%HBO <sub>2</sub>				
manniet	20.8	2.28	1.14	0.52	0.17	0.50
„	24.7	5.13	1.36	1.17	0.39	0.51
„	25.4	5.40	1.39	1.23	0.42	0.53
„	25.4	5.68	1.39	1.30	0.42	0.49
boorzuur	11.5	4.68	0.632	1.07	0.16	0.38
„	17.2	5.07	0.945	1.16	0.25	0.39
„	20.0	5.28	1.10	1.20	0.29	0.40
„	22.5	5.52	1.24	1.26	0.35	0.43
manniet en boorzuur	25.1	5.70	1.38	1.30	0.39—0.41	0.44—0.47

<sup>1)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 111.

De oplosbaarheid van het vrije boorzuur schijnt evenals dat het geval is met andere alcoholen, ook met manniet iets af te nemen, gezien de met de mannietconcentratie opklimmende waarden van  $K_a$ . Het vrijwel constant zijn van  $K_a$  bij de toch tamelijk varierende concentraties van het manniet en het boorzuur, is een bewijs voor de deugdelijkheid van de berekening en voor het — zij het dan ook in oplossing — bestaan van de verbinding.

De mogelijkheid is dan ook groot, dat Fox en Gauge haar toch bij een gelukkig getroffen temperatuur in handen gekregen hebben.

2. Dergelijke metingen aan manniet-boorzuur-oplossingen bij 25° C, waren vóór Hermans reeds verricht door Mueller en Abegg<sup>1)</sup>. Alhoewel hun metingen allerminst zulk een betrouwbaren indruk maken als die van Hermans, zullen ze toch hier berekend en vermeld worden:

bodemcomp.	m	b	v	$K_a$
boorzuur	0.790	1.007	0.109	0.18
„	0.810	1.015	0.117	0.19
„	0.945	1.029	0.131	0.18
„	1.585	1.136	0.238	0.20

Het wekt verbazing, dat ook hun metingen een constante, zij het van die van Hermans verschillende,  $K_a$  geven.

3. Kryostatische metingen aan pyrocatechine-boorzuur-oplossingen werden uitgevoerd door Meulenhoff<sup>2)</sup>. Wanneer de analytische concentraties van het pyrocatechine en het boorzuur, ongerekend dus verbindingen, resp. p en b zijn, en de concentratie van de gevormde verbinding v is, dan zijn de concentraties van het ongebonden pyrocatechine en

<sup>1)</sup> Z. Phys. Ch. 57 1907 529.

<sup>2)</sup> Diss. MEULENHOF, Delft 1924.

boorzuur resp.  $p - v$  en  $b - v$ . Bij de bepaling der vriespuntsdaling meet men de concentratie der deeltjes, dus  $(p - v) + (b - v) + v = p + b - v$ . Uit het verschil der gemeten en — ongeacht verbindingen — berekende vriespuntsdaling is dus de concentratie  $v$  van de verbinding te vinden. Hiervoor moet eerst de daling voor 1 mol opgeloste stof voor die bepaalde concentratie benaderd worden, door de gesommeerde vriespuntsdalingen van pyrocatechine- en boorzuur-oplossingen van die concentratie te delen door hun gesommeerde concentraties. De berekende vriespuntsverlaging werd verkregen door sommeering van vriespuntsverlagingen, afzonderlijk uitgevoerd aan boorzuur- en pyrocatechineoplossingen. De constante  $K_a$  werd berekend uit:

$$K_a = \frac{v}{(p - v)(b - v)}$$

p	b	Verlagingen		Verschil	Verlaging voor 1 mol	v	$K_a$
		berek.	waargen.				
1.000	0.250	2°350	2°257	0°093	1°88	0.050	0.26
0.500	0.250	1°452	1°408	0°044	1°94	0.023	0.21
0.250	0.250	0°995	0°974	0°022	1°99	0.011	0.20

Wanneer Meulenhoff's metingen nu zoo nauwkeurig zouden zijn, dat aan het verschil tusschen de berekende en de waargenomen vriespuntsdaling, hetwelk maar enkele honderdsten van een graad bedraagt, waarde gehecht zou mogen worden, dan blijkt dat ook hier de  $K_a$  voor een groote variatie in de pyrocatechineconcentratie constant is en tevens van een zelfde orde van grootte als bij het manniet.

4. Kryoskopische metingen aan een waterige 2-4-dimethylpentaan-2-4-diolboorzuuroplossing zijn verricht door Hermans <sup>1)</sup>. Uit zijn metingen blijkt, dat de  $K_a$  voor dit

<sup>1)</sup> Z. An. All. Ch. 142 1925 83.

ongunstige diol groter is dan voor de bovenberekende gunstige diolen. De gemakkelijke afzondering dezer verbinding liet zulks trouwens reeds verwachten.

Van  $a$  mol verbinding dissocieert in waterige oplossing  $x$  mol, waarbij dus  $x$  mol diol en  $x$  mol boorzuur ontstaan. Uit de vriespuntsdaling vindt men  $a - x + 2x = a + x$ . De vermeerdering der concentratie is dus gelijk aan de gedissocieerde fractie der verbinding.

$K_a$  laat zich berekenen uit:

$$K_a = \frac{a - x}{x^2}.$$

a	Verlagingsen		Verschil	x	a - x	$K_a$
	berek.	waargen.				
0.154	0°287	0°500	0°213	0.115	0.039	3.0
0.140	0°260	0°453	0°193	0.104	0.036	3.3

Van dit ongunstige diol is dus de  $K_a$  6- tot 10-maal groter dan die van de gunstige diolen, manniet en pyrocatechine.

## HOOFDSTUK IV.

### ORIËNTEERENDE METINGEN BETREFFENDE DE IONENEVENWICHTEN.

Zoals in Hoofdstuk II gebleken is, zal in iedere waterige oplossing van boorzuur en een gunstig diol de verhouding van de concentraties der didiolboorzuur- en der monodiolboorzuurionen evenredig zijn met de concentratie van het vrije diol en met de verhouding der constanten  $K_2/K_1$ , vergel. (10).

Om zich nu nader te kunnen oriënteren moeten 3 mogelijkheden onder de oogen gezien worden:

1.  $K_2/K_1$  is zoo groot, dat bij een diolconc. van 0.1—0.5 mol practisch alleen  $BD_2^-$ -ionen optreden.

2.  $K_2/K_1$  is zoo klein, dat bij een diolconc. van 0.1—0.5 mol alleen  $BD^-$ -ionen aanwezig zijn.

3.  $K_2/K_1$  heeft een zoodanige waarde, dat bij bovenstaande diolconcentraties beide soorten ionen in gelijkwaardige concentraties aanwezig zijn.

Deze drie mogelijkheden kunnen aan de praktijk getoetst worden op de volgende wijze:

1. In een boorzuurdioloplossing van dit type is



te stellen. Hierbij worden dus de  $BD^-$ -ionen en de boorzuur-anionen  $B^-$  verwaarloosd. Dit laatste is geoorloofd, daar de oplossingen sterk zuur zijn ( $p_H < 7$ ).!

Daar de  $H^+$ -ionenconcentratie, molair uitgedrukt altijd nog klein is, is de  $BD_2^-$ -ionenconcentratie te verwaarloozen t. o. v. de hoeveelheid vrij boorzuur en diol, en mag men voor de HB- en de D-concentratie de totaal- of aanvangsconcentraties van het boorzuur en het diol nemen, mede omdat ook de HBD-concentratie zeer klein is. Voor een oplossing, waarin  $[HB] = 0.1$  mol en  $[D] = 0.1$  mol en



waarvoor  $K_a = 0.4$  (zie Hoofdstuk III), is  $[HBD] = 0.004$  mol; dus slechts 4 % van het boorzuur en het diol is aanwezig als HBD.

Volgens (9):

$$[D]^2 \times [HB] \times K_2 = [H^+] \times [BD_2^-] = [H^+]^2.$$

Voor een aantal oplossingen met gelijke boorzuurconcentratie, doch met varierende diolconcentratie, geldt dus:

$$K \times [D]^2 = [H^+]^2 \text{ of } [D]/\sqrt{K} = [H^+] \text{ of}$$

$$\log [D] + C = \log [H^+] = -p_H.$$

Indien nu van één oplossing de diolconc. = D en de  $p_H = p_1$  en van een andere de diolconc. = aD en de  $p_H = p_2$ , dan is:

$$\begin{array}{rcl} \log D + C & = & -p_1 \\ \log D + \log a + C & = & -p_2 \end{array}$$

door aftrekking:  $\log a = -\Delta p_H.$

2. In dit geval  $[H^+] = [BD^-].$

Op dezelfde wijze als hierboven, vindt men dan

$$\frac{1}{2} \log a = -\Delta p_H.$$

3. Het is gemakkelijk in te zien, dat bij een gelijkwaardig mengsel van  $BD_2^-$ - en  $BD^-$ -ionen,  $-\Delta p_H$  tusschen  $\log a$  en  $\frac{1}{2} \log a$  in moet liggen.

Om nu te vinden, welke der drie bovengeschetste toestanden in overeenstemming is met de werkelijkheid, werden de waterstofionenconcentraties gemeten van oplossingen, waarin zich naast 0.1 mol boorzuur, wisselende hoeveelheden diol bevonden. Op de wijze van meten wordt nader teruggekomen in Hoofdstuk VIII.

#### Potentiometrische metingen.

Stof	boorz. : diol	$p_H$	$-\Delta p_H$	$\log a$
fructose	1 : 4	3.01	0.59	0.60
	1 : 1	3.60		
	1 : 3	3.16	0.44	
mannitaan	1 : 3	2.39		0.76
	1 : 0.5	3.15	0.78	

Colorimetrische metingen.

Stof	boorz. : diol	p <sub>H</sub>	-Δp <sub>H</sub>	log a
fructose	1 : 3	3.15	0.79	0.78
	1 : 0.5	3.94		
mannitaan	1 : 3	2.43	0.78	0.78
	1 : 0.5	3.21		
manniet	1 : 3	2.92	0.72	0.78
	1 : 0.5	3.64		
id. boorz. 0.025 mol.	1 : 3	3.93	0.80	0.78
	1 : 0.5	4.73		

Uit deze metingen blijkt dus, dat steeds  $-\Delta p_H$  ongeveer gelijk is aan  $\log a$ , m. a. w. dat  $K_2/K_1$  zoo groot is, dat in de oplossing vrijwel alleen  $BD_2^-$ -ionen voorkomen.

$$\text{Uit: } \frac{K_2}{K_1} = \frac{[BD_2^-]}{[BD^-]} \times \frac{1}{[D]}$$

kan men gissen, dat  $K_2/K_1 > 50$  voor de onderzochte polyolen.

Dit resultaat is nog op andere wijze te bevestigen, en wel door potentiometrische titratie van boorzuur-diol-oplossingen met KOH. Indien geen complexe zuren zouden ontstaan, zou men de titratiekromme van boorzuur vinden; men vindt evenwel een titratiekromme, welke voor gunstige diolen vrijwel geheel beneden  $p_H = 7$  gelegen is, waarbij zich dus in de oplossing zoo goed als geen boorzuuranionen kunnen bevinden, doch wel ionen van sterker zuren.

Indien men zorgt, dat de diolconcentratie tijdens de titratie aanzienlijk blijft, dan zal de verhouding  $\frac{[BD_2^-]}{[BD^-]}$  zoodanig blijven, dat men de  $BD^-$ -conc. verwaarloozen mag t. o. v. de  $BD_2^-$ -conc.

Over het gedeelte der titratiekromme, dat beneden  $p_H = 7$  is gelegen, zal men ook de boorzuuranionen mogen verwaarloozen, waardoor men krijgt:

a = toegevoegd KOH, b = aanvangsconc. van het boorzuur, d = aanvangsconc. van het diol.

H'-conc. t. o. v. K' Nieuwankms.

$$[BD_2^-] = [K^+] = a \text{ (positieve = negatieve ionen)}$$

$$[HB] = b - [BD_2^-] = b - a$$

$$[D] = d - 2[BD_2^-] = d - 2a$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \times [BD_2^-]}{[HB] \times [D]^2} = [H^+] \times \frac{a}{(b - a)(d - 2a)^2}$$

$$C = \log \frac{a}{(b - a)(d - 2a)^2} - p_H = \log m - p_H$$

Het verschil tusschen bovenstaande logaritmie en de  $p_H$  zal dus constant moeten zijn.

Men doet beter uit C niet  $K_2$  te berekenen, daar deze door de verwaarloozing der  $BD^-$ -ionen (zie Hoofdstuk V) toch te hoog uit zal vallen.

Immers eigenlijk is

$$a = [BD_2^-] + [BD^-]$$

$$[HB] = b - [BD_2^-] - [BD^-] = b - a$$

$$[D] = d - 2[BD_2^-] - [BD^-] = d - 2a + [BD^-].$$

De fout in  $[D]$  is niet groot door de relatief groote waarde van  $d$ , in  $[HB]$  wordt geen fout gemaakt. Alleen van belang is de fout in den teller van de logaritmie, waar inplaats van  $a - [BD^-]$ ,  $a$  genomen wordt; daar evenwel door het vrij weinig varieeren van  $d$ , de  $BD^-$ -conc. tamelijk evenredig met de  $BD_2^-$ -conc. toeneemt, komt de fout meer in de absolute waarde van  $K_2$  tot uiting dan in het constant zijn van C.

Deze titratiekrommen werden bepaald voor fructose, manniet en mannitaan. Bij alle drie was  $b = 0.0923$  mol en werd  $10 \text{ cm}^3$  der oplossing getitreerd met  $0.923$  mol. KOH. Voor de methode van meten, zie Hoofdstuk VIII.

fructose  $b : d = 1 : 4$ .

cm <sup>3</sup> KOH	p <sub>H</sub>	log m	C
• 0.131	4.04	0.10	—3.94
0.166	4.20	0.24	—3.96
0.212	4.34	0.39	—3.95
0.345	4.72	0.75	—3.97
0.487	5.04	1.08	—3.96
0.642	5.41	1.46	—3.95
0.810	5.90	1.95	—3.95

manniet  $b : d = 1 : 4$ .

cm <sup>3</sup> KOH	p <sub>H</sub>	log m	C
0.212	4.15	0.39	—3.76
0.368	4.59	0.81	—3.78
0.527	4.96	1.18	—3.78
0.659	5.27	1.50	—3.77
0.818	5.72	1.98	—3.74

mannitaan  $b : d = 1 : 3$ .

cm <sup>3</sup> KOH	p <sub>H</sub>	log m	C
0.150	3.20	0.45	—2.75
0.250	3.51	0.80	—2.71
0.350	3.79	1.08	—2.71
0.500	4.17	1.47	—2.70
0.640	4.54	1.85	—2.69
0.800	5.06	2.38	—2.68

Uit deze metingen blijkt dus, dat C vrij constant is. Dit resultaat is in overeenstemming met het aan de alkalivrije oplossingen verkregene.

$K_2/K_1$  schijnt dus zoodanig groot te zijn, dat bij een conc. van vrij diol van 0.1 — 0.6 mol. het  $BD_2^-$ -ion het  $BD^-$ -ion overheerscht.

In dit Hoofdstuk werd dus het bewijs geleverd voor het bestaan der  $BD_2^-$ -ionen. Tevens werden eenige gegevens verkregen betreffende de verhouding  $K_2/K_1$ , die de algemeene oplossing van het probleem der ionenevenwichten, welke in het volgende Hoofdstuk wordt uitgewerkt, te stade zullen komen.

## HOOFDSTUK V.

### METING EN BEREKENING VAN $K_2$ EN $K_1$ VOOR POLYALCOHOLEN.

In het vorige hoofdstuk waren de diolconcentraties met zoodanige zorg gekozen, dat door de betrekking (10) de  $BD_2^-$ -ionen in de meerderheid waren boven de eventueele  $BD^-$ -ionen, waardoor het bestaan der  $BD_2^-$ -ionen bewezen kon worden.

Het bestaan der  $BD^-$ -ionen kan nu onmiddellijk worden aangetoond door een titratiekromme, verkregen door potentiometrische titratie van 10 cm<sup>3</sup> van een oplossing van 0.1 mol. boorzuur en 0.1 mol. diol met 1.0 mol.  $KBO_2$ , nader te beschouwen. Voor zoowel fructose en manniet, als voor eenige andere polyolen blijkt, wanneer 0.650 cm<sup>3</sup>  $KBO_2$  zijn toegevoegd, de  $p_H \pm 7$  te zijn.

Daar slechts 10 cm<sup>3</sup> 0.1 mol. diol aanwezig is, of 1 mg-aequivalent, kan in de oplossing slechts maximaal 0.5 mg-aequiv.  $BD_2^-$ -ionen ontstaan; 0.650 mg-aequiv.  $B^-$ -ionen zijn toegevoegd, dus — indien geen  $BD^-$ -ionen aanwezig zouden zijn, en het gunstigste geval zich voordeed, dat er kwantitatief  $BD_2^-$ -ionen gevormd waren, — zou er nog 0.150 mg-aequiv.  $B^-$ -ionen over moeten zijn of de  $[B^-]$  zou minimaal 0.015 moeten wezen. Dit kan niet, daar het feit dat de  $p_H = 7$ , het volgende leert:

$$K = \frac{[H^+] \times [B^-]}{[HB]} = 6 \times 10^{-10} \text{ of } [B^-] = \frac{[HB]}{[H^+]} \times 6 \times 10^{-10}.$$

Aan de HB-conc. (0.1 mol.) is niets door de reacties veranderd, daar de toegevoegde  $B^-$ -ionen alleen gedeeltelijk in  $BD_2^-$  veranderd en niet verdwenen zijn, dus

$$[B^-] = 6 \times 10^{-4} = \pm 0.0006.$$

Er moeten dus behalve  $BD_2^-$ -ionen nog andere ontstaan

zijn, en dit kunnen wel niet anders dan  $BD^-$ -ionen zijn en wel in tamelijk aanzienlijke hoeveelheid.

Bovenstaande berekening geeft tevens twee gegevens, die voor de verdere berekeningen van het grootste belang zijn:

1. Bij een conc. aan vrij boorzuur van 0.1 mol. is beneden  $p_H = 7$  de concentratie der  $B^-$ -ionen te verwaarlozen t.o.v. de concentraties der andere ionen.

2. Indien men een 0.1 mol. boorzuoroplossing, waarin een zekere conc. aan diol, met  $KBO_2$  titreert, blijft gedurende de titratie de concentratie van het vrije boorzuur constant; immers steeds is de totaalconc. van de toegevoegde  $B^-$ -ionen gelijk aan de conc. van de toegevoegde  $K^+$ -ionen, welke als totaalconc. der positieve ionen ( $H^+$ -ionen zijn te verwaarlozen) weer gelijk is aan de som van de concentraties der negatieve ionen:

$$[K^+] = [BD_2^-] + [BD^-] + [B^-].$$

Daar het borium in de negatieve ionen aequivalent is met het toegevoegde borium, is van het van den beginne af aanwezige boorzuur niets verbruikt bij de reacties.

Deze gegevens in aanmerking nemende, kan men voor de titratie van een boorzurdioloplossing met  $KBO_2$  de volgende vergelijkingen opstellen:

$$(11) \dots K_2 = \frac{[H^+] \times [BD_2^-]}{[HB] \times [D]^2}$$

$$(12) \dots K_1 = \frac{[H^+] \times [BD^-]}{[HB] \times [D]} \quad \text{Zie Hoofdstuk II: (9) en (8).}$$

$$(13) \dots d \text{ (aanvangsconc. diol)} = 2[BD_2^-] + [BD^-] + [D].$$

Daar de conc. van de positieve ionen = de conc. van de negatieve ionen, en het aantal positieve ionen = de conc. van het toegevoegde  $KBO_2$  a, is

$$(14) \dots a = [BD_2^-] + [BD^-]$$

(bij alle metingen was de  $H^+$ -conc. t.o.v. a te verwaarlozen).

$$(15) \dots b \text{ (aanvangsconc. boorzuur)} = [HB]$$

In deze vijf vergelijkingen zijn bekend: a, b, d en  $[H^+]$ , onbekend:  $K_2$ ,  $K_1$ ,  $[BD_2^-]$ ,  $[BD^-]$ ,  $[D]$ , en  $[HB]$ .

Na eliminatie der laatste 4 onbekenden houdt men de volgende betrekking tusschen  $K_2$  en  $K_1$  over:

$$K_1 = \frac{a[H^+] - K_2b[D]^2}{b[D]}, \text{ waarin}$$

$$(16) \dots [D] = \frac{-[H^+] + \sqrt{[H^+]^2 + 4bK_2(d - a)[H^+]}}{2K_2b}$$

In het vorige hoofdstuk is gebleken, dat men, indien de conc. van het vrije diol nog tamelijk groot is, de  $BD^-$ -ionen kan verwaarloozen t.o.v. de  $BD_2^-$ -ionen en zoo doende de  $K_2$  kan benaderen. Het is niet geraden deze  $K_2$  speciaal te meten in een geconcentreerde dioloplossing, daar dan wellicht het milieu te sterk veranderd is. Beter is het  $K_2$  te berekenen uit het begin van dezelfde titratie, waaruit men later  $K_1$  hoopt te vinden. Door de verwaarloozing der  $BD^-$ -ionen zal  $K_2$  dan echter te hoog uitvallen, doch men kan later daarmee rekening houden. De  $K_2$  wordt bij de titratie met  $KBO_2$  als volgt berekend:

$$[HB] = b, [BD_2^-] = a, [D] = d - 2a, \text{ zoodat (11)}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \times a}{b \times (d - 2a)^2}$$

Tijdens de titratie, waarbij  $[D]$  afneemt en daardoor  $[BD^-]$  t.o.v.  $[BD_2^-]$  toeneemt, zal  $K_2$  grooter moeten worden. Dit blijkt uit de volgende metingen:

10 cm<sup>3</sup> 0.1 mol. fructose en 0.1 mol. boorzuur werden potentiometrisch getitreerd met 1.0 mol.  $KBO_2$ :

cm <sup>3</sup> $KBO_2$	p <sub>H</sub>	$K_2$
0.072	4.958	$1.08 \times 10^{-4}$
0.112	5.174	1.25
0.152	5.355	1.39
0.191	5.526	1.49
0.240	5.736	1.64



$K_2$  zal dus in werkelijkheid kleiner moeten zijn dan  $1.08 \times 10^{-4}$ . Hoeveel kleiner  $K_2$  is, is, al kende men ook  $K_1$ , niet precies te berekenen, daar juist in het allereerste deel der titratie het electrolytgehalte der oplossing zeer sterk stijgt en dus een voor dat deel benaderde waarde voor  $K_2$  niet zou gelden voor het middenstuk der titratiekromme.

Voor eenige onder  $1.08 \times 10^{-4}$  liggende waarden voor  $K_2$  werd over het middengedeelte der titratiekromme  $K_1$  berekend (zelfde titratie als boven).

20° C.

cm <sup>3</sup> KBO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub>	K <sub>1</sub> voor		
		K <sub>2</sub> = 1.00 × 10 <sup>-4</sup>	K <sub>2</sub> = 0.95 × 10 <sup>-4</sup>	K <sub>2</sub> = 0.90 × 10 <sup>-4</sup>
0.152	5.355	—	2.2 × 10 <sup>-6</sup>	2.4 × 10 <sup>-6</sup>
0.191	5.526	—	2.2	2.4
0.240	5.736	2.1 × 10 <sup>-6</sup>	2.0	2.2
0.284	5.905	2.0	2.0	2.1
0.325	6.057	1.9	2.0	2.1
0.372	6.212	2.0	2.0	2.1
0.412	6.360	2.1	2.1	2.1
0.454	6.491	2.2	2.2	2.2
0.501	6.637	2.3	2.4	2.3
0.542	6.780	2.4	2.3	2.3
0.593	6.938	2.5	2.4	2.4
0.630	7.058	2.5	2.5	2.4

Voor  $K_2 = 0.90 \times 10^{-4}$  is het verloop van  $K_1$  nog slechts gering. Indien deze waarde voor  $K_2$  nu goed is, moet zij ook voldoen bij de berekening van  $K_1$  uit een titratie van een meer geconcentreerde oplossing.

Dus werden 10 cm<sup>3</sup> 0.2 mol. fructose en 0.1 mol. boorzuur met 1.0 mol. KBO<sub>2</sub> getitreerd:

20° C.

cm <sup>3</sup> KBO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub>	K <sub>1</sub> voor K <sub>2</sub> = 0.90 × 10 <sup>-4</sup>
0.330	5.162	3.4 × 10 <sup>-6</sup>
0.377	5.269	3.3
0.473	5.458	3.5
0.568	5.652	3.2
0.664	5.840	3.3
0.762	6.017	3.4
0.861	6.197	3.5
0.960	6.383	3.5

Ook hier blijkt K<sub>2</sub> over de geheele titratiekromme constant te wezen. Het kleine verschil in de waarden van K<sub>1</sub>, verkregen bij deze en bij de vorige titratie, vindt wellicht zijn oorzaak in het verschil in electrolytgehalte, dat in het eene geval door diffusie uit het tusschenelectrolyt in het meetvat groter kan zijn dan in het andere. Een kleine fout in het gemeten voltage kan groote verschillen in K<sub>1</sub> te weeg brengen: zoo geeft een fout van 2 m.v. in de meting een fout van 30 % in K<sub>1</sub> b.v.

cm <sup>3</sup> KBO <sub>2</sub>	° C.	Volts	p <sub>H</sub>	K <sub>1</sub> voor K <sub>2</sub> = 0.90 × 10 <sup>-4</sup>
0.330	20°0	0.5858	5.162	3.4 × 10 <sup>-6</sup>
0.330	20°0	0.5838	5.126	4.4 × 10 <sup>-6</sup>

Het feit, dat voor een waarde van K<sub>2</sub>, welke iets kleiner is, dan die welke uit het begin der titratie verkregen was, waarden voor K<sub>1</sub> werden verkregen, welke over de geheele titratiekromme onveranderlijk bleken te zijn, bewijst, dat het reactieschema, waarop de methode van rekenen gegrondvest is, voor deze verschijnselen volkomen bruikbaar is.

Gelijkwaardige resultaten werden verkregen met de berekeningen aan titratiekrommen van eenige andere polyolen, waarvan de waarnemingen nu volgen: de juiste waarde van K<sub>2</sub> werd gevonden, als hierboven beschreven is voor fructose.

0.2 mol. manniet en 0.1 mol. boorzuur met 1.0 mol.  $\text{KBO}_2$ :

$\text{cm}^3 \text{KBO}_2$	$\text{pH}$	$\text{K}_2$
0.100	4.402	$1.22 \times 10^{-4}$
0.251	4.915	$1.35 \times 10^{-4}$

De werkelijke  $\text{K}_2 < 1.22 \times 10^{-4}$ ; gevonden werd  $\text{K}_2 = 1.10 \times 10^{-4}$ .

0.2 mol. manniet en 0.1 mol. boorzuur met 1.0 mol.  $\text{KBO}_2$ .  
18° C.

$\text{cm}^3 \text{KBO}_2$	$\text{pH}$	$\text{K}_1$ voor $\text{K}_2 = 1.10 \times 10^{-4}$
0.350	5.159	$2.6 \times 10^{-6}$
0.447	5.383	2.7
0.550	5.605	2.5
0.650	5.834	2.3
0.750	6.042	2.4
0.850	6.263	2.5
0.950	6.482	2.5

0.1 mol. manniet en 0.1 mol. boorzuur met 1.0 mol.  $\text{KBO}_2$ .  
18.5° C.

$\text{cm}^3 \text{KBO}_2$	$\text{pH}$	$\text{K}_1$ voor $\text{K}_2 = 1.10 \times 10^{-4}$
0.247	5.673	$2.7 \times 10^{-6}$
0.345	6.059	2.4
0.446	6.421	2.5
0.550	6.774	2.5
0.650	7.105	2.7

0.2 mol. sorbiet en 0.1 mol. boorzuur met 1.0 mol.  $\text{KBO}_2$ .

$\text{cm}^3 \text{KBO}_2$	$\text{p}_\text{H}$	$\text{K}_2$
0.099	4.139	$2.24 \times 10^{-4}$

18.5° C.

$\text{cm}^3 \text{KBO}_2$	$\text{p}_\text{H}$	$\text{K}_1$ voor $\text{K}_2 = 2.11 \times 10^{-4}$
0.439	5.107	$3.7 \times 10^{-6}$
0.537	5.328	3.8
0.639	5.546	3.9
0.740	5.791	3.7
0.840	6.033	3.7
0.940	6.296	3.5

Bij het mannitaan doet zich de bijzonderheid voor, dat de verhouding  $\text{K}_2/\text{K}_1$  zoo groot is, dat over het eerste deel der titratie, waar nog aanzienlijk vrij diol aanwezig is, zich nog vrijwel geen  $\text{BD}^-$ -ionen in de oplossing bevinden, te weinig om eenigszins nauwkeurig  $\text{K}_1$  te berekenen, terwijl wanneer op de helft der titratie door het opraken van het diol wèl in aanzienlijke hoeveelheid  $\text{BD}^-$ -ionen ontstaan, de titratie-kromme zich afbuigt boven  $\text{p}_\text{H} = 7$ , waarbij de oplossing alkalisch wordt en men doordat  $\text{B}^-$ -ionen optreden,  $\text{K}_1$  niet op de gewone wijze kan berekenen. Slechts voor enkele tusschen deze kritieke gebieden liggende punten der titratie-kromme kon  $\text{K}_1$  berekend worden:

0.2 mol. mannitaan en 0.1 mol. boorzuur met 1.0 mol.  $\text{KBO}_2$ .

$\text{cm}^3 \text{KBO}_2$	$\text{p}_\text{H}$	$\text{K}_2$
0.145	3.437	$1.81 \times 10^{-3}$

18° C.

cm <sup>3</sup> KBO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub>	[D]	K <sub>1</sub> voor K <sub>2</sub> =1.60 × 10 <sup>-3</sup>	d - 2a
0.834	5.581	3.63 × 10 <sup>-2</sup>	—	3.32 × 10 <sup>-2</sup>
0.935	6.007	2.27 × 10 <sup>-2</sup>	4.2 × 10 <sup>-6</sup>	1.30 × 10 <sup>-2</sup>

0.1 mol. mannitaan en 0.1 mol. boorzuur met 1.0 mol. KBO<sub>2</sub>.

19° C.

cm <sup>3</sup> KBO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub>	[D]	K <sub>1</sub> voor K <sub>2</sub> =1.60 × 10 <sup>-3</sup>	d - 2a
0.413	5.757	2.04 × 10 <sup>-2</sup>	—	1.74 × 10 <sup>-2</sup>
0.509	6.442	0.95 × 10 <sup>-2</sup>	4.4 × 10 <sup>-6</sup>	—
0.642	7.194	—	—	—

In bovenstaande tabellen is met opzet de [D], de conc. van het vrije diol opgenomen, berekend uit formule (16), omdat men uit het verschil van deze en van de onder verwaarloozing van [BD<sup>-</sup>] berekende waarde van het vrije diol (d - 2a) kan zien hoe weinig BD<sup>-</sup>-ionen vóór het midden der titratie in de oplossing aanwezig zijn.

Bij bovenstaande metingen en berekeningen dienen toch nog eenige omstandigheden in het oog gehouden te worden.

1. Er is daarbij n.l. geen rekening gehouden met het optreden van het neutrale HBD. Dat de hoeveelheid van deze verbinding t. o. v. het vrije boorzuur en het vrije diol te verwaarlozen is, is aannemelijk gemaakt in het begin van Hoofdstuk IV.

2. Bij de beschouwing, welke de invloed van de electrolytconcentratie op de constanten is, valt direct in het oog, dat men in (13), (14) en (15) door de analytische concen-

traties a, b en d, analytische concentraties der ionen vergelijkt en dus ook naast de gemeten activiteit der  $H^+$ -ionen in formules (11) en (12) de analytische concentraties der  $BD_2^-$ - en der  $BD^-$ -ionen invult, inplaats van hunne activiteiten.

Stelt men de activiteit van de  $BD_2^-$ - en de  $BD^-$ -ionen resp.  $f_2[BD_2^-]$  en  $f_1[BD^-]$ , dan zijn dus de ware constanten  $C_2 = f_2K_2$  en  $C_1 = f_1K_1$ .

Neemt men aan hetgeen in Hoofdstuk V voor oxyzuren met een gewone titratie van een zuur met een base bewezen zal worden, dat over dat deel der bovenvermelde titraties, waaraan berekeningen zijn vastgeknoopt, de coëfficiënten  $f$  weinig zullen variëren, dan blijkt dus, dat het constant zijn van  $K_2$  en  $K_1$ , het standvastig zijn van  $C_2$  en  $C_1$  in zich sluit.

Het is mogelijk, doordat  $K_2$  en  $K_1$  bekend zijn, over de geheele titratie de concentraties der verschillende componenten te berekenen en in een grafiek als functie van de toegevoegde  $cm^3$   $KBO_2$  weer te geven. Hierdoor kan men een goed beeld krijgen van hetgeen bij de titratie gebeurt. Daar in het begin der titratie bij de aanzienlijke D-conc. hoofdzakelijk  $BD_2^-$ -ionen ontstaan, welke later bij geringere  $[D]$  gaan plaats maken voor  $BD^-$ -ionen, moet dus de curve voor de  $BD_2^-$ -conc. een maximum vertoonen. Dit maximum kan men als volgt berekenen:

Daar het geen zin heeft de grafiek voor elk gemeten diol afzonderlijk te berekenen, aangezien toch de constanten, waarvan men gebruik maakt te groot zijn, zal zij berekend worden voor een hypothetisch diol met  $K_2 = 2 \times 10^{-4}$  en  $K_1 = 4 \times 10^{-6}$ .

Uit de vergelijkingen:

$$2 \times 10^{-4} = \frac{[H^+] \times [BD_2^-]}{[HB] \times [D]^2}$$

$$4 \times 10^{-6} = \frac{[H^+] \times [BD^-]}{[HB] \times [D]}$$

$$d = 2[BD_2^-] + [BD^-] + [D]$$

$$a = [BD_2^-] + [BD^-] \text{ en}$$

$$b = [HB]$$

kunnen  $[H^+]$ ,  $[BD^-]$ ,  $[HB]$  en  $[D]$  geëlimineerd worden, waarna men overhoudt:

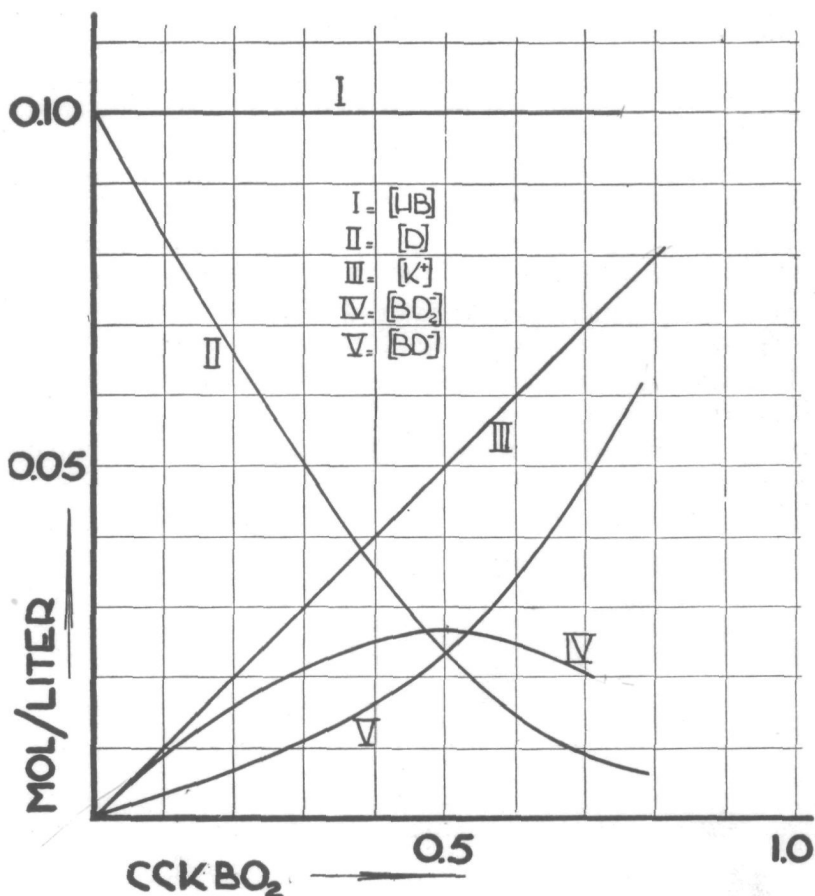
$$[BD_2^-]^2 - [BD_2^-] \{d + 0.02\} + ad - a^2 = 0.$$

Hieruit:

$$\frac{d[BD_2^-]}{da} = \frac{d - 2a}{d + 0.02 - 2[BD_2^-]}$$

De kromme voor  $[BD_2^-]$  als functie van  $a$ , vertoont dus een maximum voor  $d = 2a$  (zie grafiek 1).

Onafhankelijk van de concentratie van het vrije boorzuur bevat dus een oplossing de meeste  $BD_2^-$ -ionen bij de verhouding  $KBO_2 : \text{diol} = 1 : 2$ .



Grafiek 1.

Voor eventueele afzondering van zouten van type  $MBD_2$ , zal men dus oplossingen moeten nemen, waarin alkali : boorzuur : diol = 1 : 1 : 2 (zie grafiek 1). Dat de pogingen daartoe tot dusver mislukt zijn, (behalve bij het pyrocatechine), zal men behalve aan de groote oplosbaarheid en aan het moeilijk kristalliseeren der zouten, ook moeten toeschrijven aan het feit, dat de conc. der  $BD_2^-$ -ionen zich nimmer, zelfs niet bij haar eigen maximum, belangrijk verheft boven de conc. der  $BD^-$ -ionen.

Daar blijktens de grafiek bij een kleiner verhouding van  $KBO_2$  : diol, b.v. 1 : 1, de  $BD^-$ -ionen de voornaamste rol spelen en de  $BD_2^-$ -ionen vrijwel verdwijnen, is het nu ook duidelijk, waarom de zouten van type  $MBD$  uit de geconcentreerde boorzuur-diol-oplossing bij toevoeging van geconcentreerde loog in sommige gevallen wèl afgezonderd konden worden.

*Het evenwicht glycerine-boorzuur.*

Ook van de glycerine, die slechts een verhooging van het geleidingsvermogen geeft van 8.7 (in half-molaire oplossingen) is het gelukt de twee constanten te meten.

Uit metingen van Rimbach en Ley<sup>1)</sup>, kon berekend worden, dat  $-\Delta p_H$  volkomen gelijk was aan  $\log a$  (zie Hoofdstuk IV).

boorzuur 0.5 mol.

boorzuur : glycerine	$p_H$	$-\Delta p_H$	$\log a$
1 : 5	3.44	0.68	0.70
1 : 1	4.12		
1 : 4	3.51	0.61	0.60
1 : 3	3.70		
1 : 1	4.12	0.42	0.48
1 : 2	3.80		
1 : 4	3.51	0.29	0.30

<sup>1)</sup> Z. Ph. Ch. 100 1922 400.



Omtrent de verhouding  $K_2/K_1$  valt evenwel uit deze metingen niet veel op te maken, daar in deze oplossingen de glycerineconcentratie tusschen 0.5 en 2.5 mol. varieerde. Uit (10) volgt n.l., dat bij deze diolconcentraties van gemiddeld 1.5 mol.  $K_2/K_1$  groter moet zijn dan 4, voor het geval de verhouding  $[BD_2^-]/[BD^-]$  groter is dan 6.

Om bij de titratie van een boorzuur-glycerine-oplossing met  $KBO_2$  de geheele titratiekromme in een zuur gebied te krijgen (om  $B^-$ -ionen te mogen verwaarlozen) werd een oplossing met een grotere boorzuur- (0.5 mol.) en een grotere diol-concentratie (0.3 mol.) dan bij de vorige metingen gekozen.

Uit het eerste gedeelte der titratie werd op de gewone wijze  $K_2$  berekend:

0.3 mol. glycerine en 0.5 mol. boorzuur met 1.0 mol.  $KBO_2$ .

cm <sup>3</sup> $KBO_2$	pH	$K_2$
0.043	5.280	$5.3 \times 10^{-7}$
0.096	5.621	$5.8 \times 10^{-7}$

Bij de berekening van  $K_1$  uit het vervolg van de titratiekromme met een waarde voor  $K_2 < 5 \times 10^{-7}$  bleek, dat de verhouding  $K_2/K_1$  ongeveer gelijk was aan 3. In een 0.3 mol. glycerineoplossing is dan volgens (10) de verhouding  $\frac{[BD_2^-]}{[BD^-]} = \pm 1$ . Hieruit volgt, dat bij de berekening van  $K_2$  uit het begin der titratie, in formule:

$$K_2 = \frac{[H^+] \times [BD_2^-]}{[HB] \times [D]^2}$$

de  $BD_2^-$ -conc. 2maal te groot genomen is, dus dat  $K_2$  in werkelijkheid ongeveer aan de helft van de hierboven gevonden waarde gelijk is.

Dit blijkt dan ook uit de tabel.

0.3 mol. glycerine en 0.5 mol. boorzuur met 1.0 mol.  $\text{KBO}_2$ ,  
 19° C.

$\text{cm}^3 \text{KBO}_2$	$\text{pH}$	$K_1$ voor $K_2 = 2.5 \times 10^{-7}$
0.196	5.955	$8.6 \times 10^{-8}$
0.243	6.076	8.9
0.290	6.161	8.9
0.340	6.259	8.6
0.387	6.326	8.9
0.436	6.397	8.9
0.485	6.465	8.9
0.540	6.518	9.1
0.637	6.625	9.0
0.735	6.720	9.0
0.833	6.816	8.5
0.930	6.884	9.0
1.030	6.962	9.2
1.125	7.040	9.3
1.322	7.181	9.5

Ook voor glycerine blijken dus de formules uit het reactieschema afgeleid, volkomen bruikbaar te zijn.

Bij de bovenstaande metingen is dus gebleken, dat  $K_2/K_1$  zeer verschillende waarden kan hebben: n.l. voor mannitaan  $\pm 360$ , voor fructose, manniet, sorbiet  $\pm 30-50$ , en voor glycerine  $\pm 3$ .

Indien deze waarden bij benadering ook gelden voor alkalivrije boorzuur-dioplossingen, dan volgt dus, dat de conc. van de oplossing, waarin zich evenveel  $\text{BD}_2^-$ -ionen als  $\text{BD}^-$ -ionen bevinden, voor mannitaan =  $\pm 0.003$ , voor fructose, manniet en sorbiet =  $\pm 0.02-0.03$ , en voor glycerine =  $\pm 0.3$  molair.

Hieruit blijkt dus duidelijk, dat het niet alleen de  $\text{BD}_2^-$ , doch ook de  $\text{BD}^-$ -ionen zijn, die de aanwezigheid van de, de geleidbaarheid verhoogende  $\text{H}^+$ -ionen veroorzaken. Zij doen dat in het bijzonder in verdunde oplossingen.

## HOOFDSTUK VI.

### METING EN BEREKENING VAN $K_2$ EN $K_1$ VOOR OXYZUREN.

In de twee voorgaande hoofdstukken is gebleken, dat het in Hoofdstuk II opgestelde reactieschema zich wat de polyolen betreft, volkomen aansluit aan de waarnemingen. De formules aan het schema ontleend, gaven, getoetst aan de metingen, het gewenschte resultaat. In dit Hoofdstuk zal het reactieschema aan de verschijnselen getoetst worden voor  $\alpha$ -oxyzuren. Het evenwicht is hier iets ingewikkelder door de belangrijke dissociatie der zuren zelve.

In de literatuur werden geen metingen gevonden, waaruit iets te berekenen viel betreffende de primaire reactie. Evenals voor polyolen in Hoofdstuk IV aannemelijk werd gemaakt, wordt ook hier aangenomen, dat de concentratie van het neutrale HBZ (bij de polyolen HBD) in verdunde oplossingen te verwaarlozen is t.o.v. de concentraties van het boorzuur HB en het vrije oxyzuur HZ.

Daar in den loop van het in dit Hoofdstuk beschreven onderzoek geen onregelmatigheden gevonden werden, welke toegeschreven zouden kunnen worden aan het verwaarlozen van HBZ, mag men deze verwaarloozing wel als toelaatbaar beschouwen.

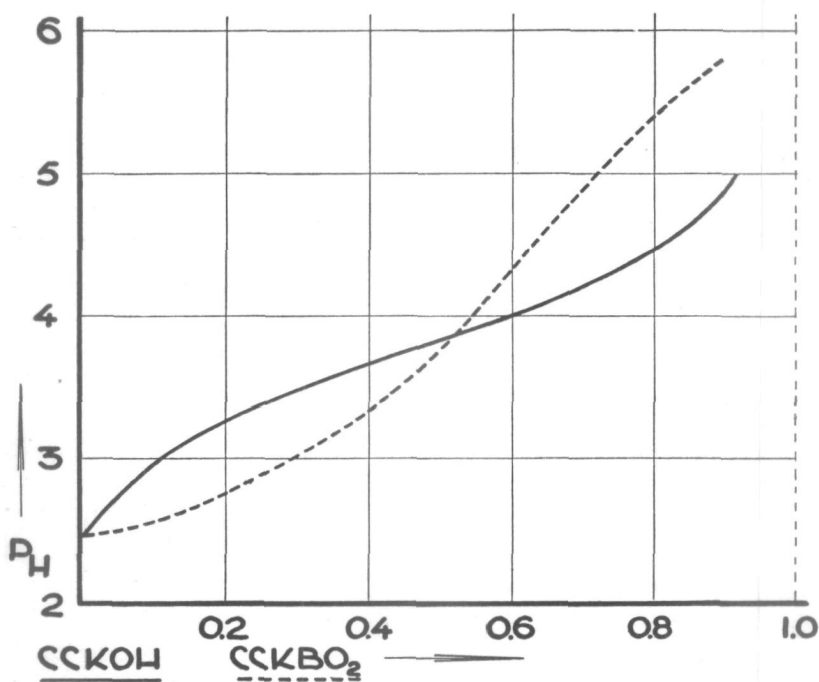
Niet werden, naar analogie van de meetmethode toegepast bij de polyolen, oxyzuur-oplossingen *met* boorzuur met  $KBO_2$  getitreerd — de abnormaal groote waterstofionenconcentratie zou aan de nauwkeurigheid der berekeningen afbreuk doen —, integendeel, hier werd oxyzuuroplossing *zonder* boorzuur met  $KBO_2$  getitreerd.

Voor een vrij sterk willekeurig zuur (geen  $\alpha$ -oxyzuur) zal er geenerlei verschil in de titratiekromme gevonden worden, hetzij men met KOH, dan wel met  $KBO_2$  titreert. Het boor-

zuur, dat bij de titratie met  $\text{KBO}_2$  ontstaat, zal zoozeer door de groote waterstofionenconcentratie in den ongedissocieerden toestand worden teruggedrongen, dat de  $p_H$  er zeer onbelangrijk door veranderen zal.

Wanneer daarentegen een gunstig  $\alpha$ -oxyzuur getitreerd wordt met  $\text{KBO}_2$ , blijkt de titratiekromme geheel anders te zijn, dan bij een titratie met  $\text{KOH}$ .

In het algemeen ligt de  $\text{KBO}_2$ -kromme over het eerste deel der titratie onder en over het overig deel der titratie boven de gewone  $\text{KOH}$ -titratiecurve. Zie grafiek 2 ( $\alpha$ -oxyisoboterzuur).



Grafiek 2.

Deze verschillen kunnen zoowel klein als groot zijn, zooals voor enkele oxyzuren en een enkel ketozuur in de volgende tabel zal blijken:

10 cm<sup>3</sup> 0.1 mol. oxyzuur werden getitreerd met 1.0 mol. KBO<sub>2</sub> of KOH.

naam zuur	KOH		KBO <sub>2</sub>		$\Delta p_H$
	cm <sup>3</sup>	p <sub>H</sub>	cm <sup>3</sup>	p <sub>H</sub>	
glykolzuur	0.302	3.253	0.295	3.252	0.00
	0.707	3.988	0.697	3.953	-0.04
$\alpha$ -oxyisoboterzuur	0.254	3.387	0.240	2.869	-0.52
	0.790	4.438	0.783	5.290	+0.85
cyclopentaaan- $\alpha$ -oxy-carbonzuur	0.267	3.562	0.267*	2.96*	-0.60
	0.792	4.581	0.790*	5.56*	+0.98
cyclohexaaan- $\alpha$ -oxy-carbonzuur	0.226	3.514	0.221*	2.83*	-0.68
	0.690	4.383	0.690*	5.35*	+0.97
pyrodruivenzuur	0.220	1.617	0.227	1.522	-0.10
	0.777	2.671	0.773	2.861	+0.19

De met \* gemerkte waarden waren teneinde de vergelijking gaver te doen zijn, verkregen door interpolatie uit twee nabij gelegen waarden.

De verschillen tusschen de zuren onderling zijn hier gelijksoortig aan die welke bij de bepaling van de verhooging van het geleidingsvermogen aan den dag treden:

naam zuur	$\Delta \times 10^6$ voor boorzuur = 0.500 mol. oxyzuur = 0.125 mol.
glykolzuur	+ 441
pyrodruivenzuur	+ 2970
$\alpha$ -oxyisoboterzuur	+11300

Dat bij de bepaling van de verhooging van het geleidingsvermogen het glykolzuur, in tegenstelling van het bij de hierboven vermelde metingen verkregen resultaat, een duidelijke werking vertoont, vindt wellicht zijn oorzaak in het

feit, dat bij de bepaling van het geleidingsvermogen de boorzuurconcentratie aanzienlijk veel grooter is dan uiteraard bij een titratie met  $\text{KBO}_2$  het geval kan zijn.

Aan de titratiekrommen van die zuren, waarvan de  $\text{KBO}_2$ -curve belangrijk afwijkt van de  $\text{KOH}$ -kromme, — waarbij dus de complexe zuren wellicht in groote concentratie zullen optreden, — kunnen nu eenige berekeningen worden vastgeknoopt, waaruit de evenwichtsconstanten dezer zuren bepaald kunnen worden.

Doordat het oxyzuur ook zelve gedissocieerd is,



heeft men hier dus één vergelijking en één onbekende méér dan bij de polyolen het geval was. Ook hier kan de dissociatie van het boorzuur en daardoor de concentratie der  $\text{B}^-$ -ionen, doordat de geheele titratiekromme in een zuur gebied ligt, t. o. v. de concentraties der andere componenten verwaarloosd worden.

De volgende vergelijkingen beheerschen dus de oplossing:

$$(17) \dots K_2 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{BZ}_2^-]}{[\text{HB}] \times [\text{HZ}]^2}$$

$$(18) \dots K_1 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{BZ}^-]}{[\text{HB}] \times [\text{HZ}]}$$

$$(19) \dots K_3 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{Z}^-]}{[\text{HZ}]}$$

$$(20) \dots a \text{ (totaal oxyzuur)} = 2[\text{BZ}_2^-] + [\text{BZ}^-] + [\text{Z}^-] + [\text{HZ}]$$

Door de kleine  $p_{\text{H}}$  mogen hier de  $\text{H}^+$ -ionen t.o.v. de kaliumionen niet verwaarloosd worden, in tegenstelling met het geval van de polyolen:

$$(21) \dots b + [\text{H}^+] = [\text{BZ}_2^-] + [\text{BZ}^-] + [\text{Z}^-]$$

(conc. van de positieve ionen = conc. van de negatieve ionen).

$$(22) \dots b \text{ (totaal boorzuur)} = [\text{BZ}_2^-] + [\text{BZ}^-] + [\text{HB}]$$

In deze zes vergelijkingen zijn bekend:  $K_3$  (te vinden op een later te bespreken wijze),  $a$ ,  $b$ ,  $[\text{H}^+]$ ,

onbekend:  $K_2$ ,  $K_1$ ,  $[\text{BZ}_2^-]$ ,  $[\text{BZ}^-]$ ,  $[\text{Z}^-]$ ,  $[\text{HZ}]$  en  $[\text{HB}]$ .

Door eliminatie der laatste vijf onbekenden houdt men een betrekking over tusschen  $K_1$  en  $K_2$ , n.l.

$$(23) \dots K_1 = \frac{[H^+]}{[HZ]} \times \frac{[H^+] \{2b - a + 2[H^+] + [HZ]\} - K_3[HZ]}{K_3[HZ] - [H^+]^2}$$

In deze vergelijking vulle men voor  $[HZ]$  de waarde in, welke men kan benaderen uit:

$$(24) \dots K_2 K_3 [HZ]^2 - K_2 [H^+]^2 [HZ]^2 + [H^+]^2 [HZ] - [H^+]^2 \{a - b - [H^+]\} = 0$$

Indien men  $K_2$  kende, zou men dus  $K_1$  kunnen berekenen. Ten gevolge van eenige bijzondere omstandigheden, welke nu eerst nader toegelicht zullen worden, kan men  $K_2$  vinden. Bij nadere beschouwing van de  $KBO_2$ -titratie-curve van een gunstig  $\alpha$ -oxyzuur (zie grafiek 2), blijkt deze, zooals hierboven reeds opgemerkt is, uit twee duidelijk door een knik met één buigpunt gescheiden deelen te bestaan.

Blijkbaar geschiedt over het eerste deel der titratie niet hetzelfde als over het tweede deel: wellicht komt over het tweede deel der titratiekromme een speciale reactie of de vorming van een bepaalde component in het bijzonder naar voren, welke zich over het eerste gedeelte vrijwel niet uitte.

Daar ook hier vergelijking (10) geldt:

$$(25) \dots \dots \frac{[BZ_2^-]}{[BZ^-]} = [HZ] \times \frac{K_2}{K_1}$$

ligt het voor de hand, dat naar analogie van het verloop der reacties bij de polyolen, ook hier eerst hoofdzakelijk  $BZ_2^-$ -ionen ontstaan. Wanneer nu halverwege de titratie  $[HZ]$  zeer klein wordt, zullen meer  $BZ^-$ -ionen gaan ontstaan. Uit het feit, dat hier in tegenstelling met de curve van de polyolen, een knik in de titratiekromme wordt waargenomen, kan men afleiden, dat het aanmerkelijk ontstaan der  $BZ^-$ -ionen hier meer op het midden der titratie dus minder geleidelijk aanvangt, dan bij de polyolen, waarbij dit over de geheele titratie geleidelijk verloopt (zie grafiek 1).

Daar dus hier de  $BZ^-$ -ionen eerst beginnen te ontstaan bij een kleinere concentratie aan vrije diolcomponent dan bij de polyolen, zal bij deze  $\alpha$ -oxyzuren  $K_2/K_1$  grooter zijn dan bij de onderzochte polyolen het geval was.

Veronderstelt men, dat  $K_2/K_1 = \pm 1000$ , zooals achteraf zal blijken waar te zijn, dan zal men over het eerste 2/5 deel der titratiekromme  $[BZ^-]$  mogen verwaarloozen t.o.v.  $[BZ_2^-]$ ; immers op een 2/5 deel der titratie is 0.4 cm<sup>3</sup> KBO<sub>2</sub> toegevoegd, is dus, indien (in het gunstigste geval) alleen BZ<sub>2</sub><sup>-</sup>-ionen ontstaan zijn, de concentratie van het vrije oxyzuur op zijn minst 0.02 mol. en daar ook nog Z<sup>-</sup>-ionen ontstaan zijn, in ieder geval > 0.02 mol. Hieruit volgt, dat (25)

$$\frac{[BZ_2^-]}{[BZ^-]} > 20$$

Over het eerste 2/5 deel der titratie mag men dus, indien  $\frac{K_2}{K_1} = \pm 10^3$  of  $> 10^3$ ,  $[BZ^-]$  verwaarloozen t.o.v.  $[BZ_2^-]$  en krijgt men uit (17), (19), (20), (21) en (22) vijf vergelijkingen met vijf onbekenden:

$$K_2 = \frac{[H^+] \times [BZ_2^-]}{[HB] \times [HZ]^2} \quad K_3 = \frac{[H^+] \times [Z^-]}{[HZ]}$$

$$a = 2[BZ_2^-] + [Z^-] + [HZ]$$

$$b + [H^+] = [BZ_2^-] + [Z^-]$$

$$b = [BZ_2^-] + [HB]$$

Onbekend zijn:  $K_2$ ,  $[BZ_2^-]$ ,  $[Z^-]$ ,  $[HZ]$  en  $[HB]$ . Door eliminatie der laatste vier onbekenden, krijgt men:

$$K_2 = \frac{\{K_3 + [H^+]\} \{b + [H^+]\} - K_3 a}{K_3 \{a - 2b - [H^+]\} - [H^+]^2} \times \frac{\{[H^+] - K_3\}^2}{[H^+]\{a - 2b - 2[H^+]\}^2}$$

Indien dus  $\frac{K_2}{K_1} = \pm 10^3$  of  $> 10^3$ , zal men over het eerste deel der titratiekromme uit bovenstaande verg.  $K_2$  en voor het verdere deel uit (23) en (24) met de gevonden waarde voor  $K_2$ ,  $K_1$  kunnen berekenen.

Voor  $K_3$  mag men voor deze berekeningen niet de zuivere in electrolytvrije oplossingen bepaalde dissociatieconstante gebruiken. Men werkt hier immers in oplossingen met een aanzienlijk electrolytgehalte, waardoor men niet met ana-



lytische concentraties, maar met activiteiten te doen krijgt.

Wanneer men nu 10 cm<sup>3</sup> oxyzuur 0.1 mol. met 1.0 mol. KOH potentiometrisch titreert, heeft men gedurende deze titratie electrolytconcentraties, welke nu wel wat bestanddeelen betreft niet gelijkwaardig, doch zeker kwantitatief gelijk zijn aan die bij de titratie met KBO<sub>2</sub>. De gemeten waterstofionenconcentraties zullen grooter zijn dan men uit de zuivere dissociatieconstante kan berekenen, en de laatste zal dan ook kleiner zijn dan de constante welke men uit de metingen berekent. De laatste moet men nu hier gebruiken, daar deze de constante is van het zuur, zooals het zich hier in het electrolytrijke milieu voordoet, n.l. sterker geworden, doordat men hier niet te maken heeft met de analytische concentraties der anionen, doch met hunne activiteit<sup>1)</sup>).

Men kan dus zonder al te groote fouten te maken voor de titratie van 10 cm<sup>3</sup> 0.1 mol. oplossing met KBO<sub>2</sub> de K<sub>3</sub> gebruiken, welke men berekenen kan uit de titratie van 10 cm<sup>3</sup> 0.1 mol. oplossing met KOH.

Indien b mol. KOH zijn toegevoegd, dan is dus, indien de aanvangsconcentratie van het oxyzuur = a,  $K_3 = \frac{[H^+] \times b}{a - b}$

indien men ten minste de waterstofionenconcentratie t.o.v. b mag verwaarloozen.

Indien dus de activiteit der Z<sup>-</sup>-ionen = f<sub>3</sub> × de analytische concentratie b, dan is dus de ware constante C<sub>3</sub> = f<sub>3</sub>K<sub>3</sub>. Indien de orde van grootte van de electrolytconcentratie niet te veel verandert, zooals b.v. het geval is, nadat bij de titratie de oplossing 0.01 mol. electrolyt bevat, dus na 0.100 cm<sup>3</sup> loog, dan varieert f<sub>3</sub> en dus K<sub>3</sub> tamelijk weinig, zooals uit de volgende tabel mag blijken:

---

<sup>1)</sup> Vergel. MICHAELIS: Die Wasserstoffionenconcentration, 2e druk, pag. 110.

10 cm.<sup>3</sup> 0.1 mol. glykolzuur met 1.0 mol. KOH.  
18° C.

cm <sup>3</sup> KOH	p <sub>H</sub>	K <sub>3</sub>
0.096	2.718	2.0 × 10 <sup>-4</sup>
0.199	3.028	2.3
0.303	3.253	2.4
0.398	3.431	2.5
0.502	3.607	2.5
0.605	3.780	2.5
0.707	3.988	2.5
0.808	4.229	2.5
0.911	4.601	2.6

Volgens deze metingen blijkt K<sub>3</sub> zoo weinig te varieeren over de geheele lengte der titratie, dat men voor de berekening van K<sub>2</sub> en K<sub>1</sub> het gemiddelde mag nemen van eenige waarden berekend uit het eerste deel, het midden en het laatste deel der titratie.

Welke is nu de invloed van de electrolytconcentratie op de constanten K<sub>2</sub> en K<sub>1</sub>? In vergelijkingen (20), (21) en (22) worden, indien men in vergelijking (21) de H<sup>+</sup>-ionen verwaarloost t.o.v. b, de ionenconcentraties analytisch geformuleerd. Waar in (18) en (19) echter de activiteiten behooren te worden ingevuld, teneinde de goede constanten te verkrijgen, of wel in plaats van [BZ<sub>2</sub><sup>-</sup>] en [BZ<sup>-</sup>] resp. f<sub>2</sub>[BZ<sub>2</sub><sup>-</sup>] en f<sub>1</sub>[BZ<sup>-</sup>], blijken dus de eigenlijke constanten C<sub>2</sub> en C<sub>1</sub> gelijk te zijn aan resp. f<sub>2</sub>K<sub>2</sub> en f<sub>1</sub>K<sub>1</sub>.

Aan het bewijs, dat door het constant zijn van K<sub>2</sub> en K<sub>1</sub> het reactieschema goed blijkt te zijn, doet de electrolytconcentratie niets af; immers evenals boven voor f<sub>3</sub> bewezen is, zullen ook f<sub>2</sub> en f<sub>1</sub> bij een kleine variatie van de orde van grootte der electrolytconcentratie wel vrij weinig veranderen. Indien echter in formule (21) de H<sup>+</sup>-ionenconcentratie aanzienlijk is nevens b, zullen door het optellen van de gemeten [H<sup>+</sup>], een activiteit, bij de analytische concentratie b, C<sub>2</sub> en C<sub>1</sub> niet gelijk zijn aan resp. f<sub>2</sub>K<sub>2</sub> en f<sub>1</sub>K<sub>1</sub>, dus ook niet even-

redig zijn met  $K_2$  en  $K_1$ , en zal men  $K_2$  en  $K_1$  niet op deze wijze mogen berekenen.

Nu volgen de berekeningen van  $K_2$  en  $K_1$  aan de titratiekrommen van die  $\alpha$ -oxyzuren, die door een groot verschil tusschen de  $KBO_2$ - en de KOH-curve blijk gaven van een aanzienlijke complexvorming.

Daar bij alle onderzochte zuren  $\frac{K_2}{K_1} = \pm 10^3$  was, waren dus de veronderstellingen juist en mochten de berekeningen worden toegepast.

Potentiometrische titraties van 10 cm<sup>3</sup> 0.1 mol.oxyzuuroplossing met 1.0 mol. KOH en  $KBO_2$ :

$\alpha$ -oxyisoboterzuur.

cm <sup>3</sup> KOH	p <sub>H</sub>	K <sub>3</sub>
0.254	3.387	$1.4 \times 10^{-4}$
0.525	3.894	1.4
0.790	4.438	1.4

16° C.

cm <sup>3</sup> $KBO_2$	p <sub>H</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>
0.147	2.664	2.3	
0.194	2.759	2.3	
0.240	2.869	2.2	
0.288	2.991	2.2	
0.336	3.119	2.4	
0.384	3.282	2.4	
0.532	3.934		$3.1 \times 10^{-3}$
0.582	4.225		3.1
0.630	4.502		3.3
0.731	5.308		3.2
0.783	5.290		3.3
0.836	5.523		3.6
0.887	5.781		3.7

cyclopentaan- $\alpha$ -oxycarbonzuur.

cm <sup>3</sup> KOH	p <sub>H</sub>	K <sub>3</sub>
0.267	3.562	1.00 × 10 <sup>-4</sup>
0.532	4.066	0.98
0.792	4.581	1.00

16° C.

cm <sup>3</sup> KBO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>
0.100	2.641	3.2	
0.144	2.724	2.7	
0.192	2.812	2.8	
0.239	2.901	3.3	
0.285	3.032	3.2	
0.331	3.154	3.2	
0.387	3.312	3.2	
0.616	4.644		3.8 × 10 <sup>-3</sup>
0.663	4.943		3.6
0.712	5.199		3.4
0.762	5.434		3.9
0.808	5.659		3.7
0.854	5.842		4.2

cyclohexaan- $\alpha$ -oxycarbonzuur.

cm <sup>3</sup> KOH	p <sub>H</sub>	K <sub>3</sub>
0.226	3.514	0.90 × 10 <sup>-4</sup>
0.537	4.104	0.91
0.690	4.383	0.92

15° C.

cm <sup>3</sup> KBO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>
0.150	2.713	3.9	
0.197	2.795	4.0	
0.246	2.895	4.1	
0.293	3.018	4.0	
0.343	3.166	4.3	
0.390	3.349	3.7	
0.530	4.178		2.3 × 10 <sup>-3</sup>
0.557	4.596		1.9
0.626	4.962		2.1
0.675	5.291		2.2
0.725	5.544		2.3
0.776	5.807		2.4
0.825	6.045		2.4

Het geval hierboven besproken, dat men, indien in formule (21) de gemeten waterstofionenconcentratie te groot wordt t.o.v.  $b$ , door optelling van ongelijksoortige concentraties, n.l. van een activiteit bij een analytische concentratie, ernstige fouten gaat maken, doet zich voor bij het methyl-aethyl- en het aethyl-propylglykolzuur.

Bij de drie zuren, waarvan de metingen hier boven vermeld werden, waren bij toevoeging van 0.15 cm<sup>3</sup> KBO<sub>2</sub>, de K<sup>+</sup>-ionenconcentratie =  $b = 15 \times 10^{-3}$  mol. en de waterstofionenconcentraties gemiddeld  $2.0 \times 10^{-3}$ , zoodat dus een klein verschil in [H<sup>+</sup>], in  $b + [H^+]$  niet veel te beteekenen had, daar de H<sup>+</sup>-ionen slechts 12% uitmaakten van de totale hoeveelheid positieve ionen.

Bij het aethylpropylglykolzuur, waar eenerzijds door de kleine hoeveelheid beschikbaar zuur, anderzijds om een kleinere waterstofionenconcentratie te verkrijgen, 10 cm<sup>3</sup> van een 0.05 mol. oplossing met 0.5 mol. KBO<sub>2</sub> getitreerd werd, was bij 0.20 cm<sup>3</sup> KBO<sub>2</sub> de [K<sup>+</sup>] =  $b = 10 \times 10^{-3}$  en de waterstofionenconcentratie nog  $2.8 \times 10^{-3}$  of 22% van de totale hoeveelheid positieve ionen.

Bij het aethylpropylglykolzuur is het dus raadzaam eerst  $K_2$  te gaan berekenen na toevoeging van  $0.30 \text{ cm}^3 \text{ KBO}_2$ , waar de  $[\text{H}^+] = \pm 10\%$  van de totale hoeveelheid positieve ionen.

Evenzoo mag men bij het methylaethylglykolzuur eerst wanneer  $0.232 \text{ cm}^3 \text{ KBO}_2$  1.0 mol. zijn toegevoegd,  $K_2$  gaan berekenen, daar vóór dat punt der titratie de  $[\text{H}^+]$  aanzienlijk meer bedraagt, dan 10% der gezamenlijke positieve ionen.

methylaethylglykolzuur.

$\text{cm}^3 \text{ KOH}$	$\text{pH}$	$K_3$
0.147	2.974	$1.85 \times 10^{-4}$
0.252	3.251	1.89
0.482	3.675	1.96
0.761	4.205	2.00

16° C.

$\text{cm}^3 \text{ KBO}_2$	$\text{pH}$	$K_2$	$K_1$
0.232	2.617	9.6	
0.291	2.740	9.4	
0.388	3.042	9.5	
0.427	3.248	9.2	
0.540	3.997		$4.4 \times 10^{-3}$
0.645	4.838		4.2
0.746	5.419		4.4

aethylpropylglykolzuur.

10  $\text{cm}^3$  0.05 mol. oplossing met 0.5 mol. KOH.

$\text{cm}^3 \text{ KOH}$	$\text{pH}$	$K_3$
0.202	2.98	$2.7 \times 10^{-4}$
0.518	3.58	3.0
0.780	4.11	3.1

18° C.

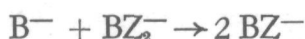
cm <sup>3</sup> KBO <sub>2</sub>	p <sub>H</sub>	K <sub>2</sub>	K <sub>1</sub>
0.305	2.808	29	
0.408	3.085	25	
0.512	3.508		1.8 × 10 <sup>-2</sup>
0.619	4.343		1.9

Uit het feit, dat bij vijf oxyzuren K<sub>2</sub> en K<sub>1</sub> constant bleken te zijn gedurende de titratie, mag men afleiden, dat ook bij de α-oxyzuren het opgestelde reactieschema volkomen bruikbaar is.

Uit de metingen blijkt, dat de constanten sterk toenemen met het grooter worden der losse koolwaterstofgroepen, echter weinig variëren bij het grooter worden van den verzadigden ring. Het is hier niet de plaats om daar nader op in te gaan.

Een bijzonder verschijnsel dat zich bij de metingen der α-oxyzuren voordeed, verdient hier even bespreking. De waterstofelectrode, welke in alle andere gevallen onmiddellijk precieze instellingen gaf en waarvan de gevoeligheid volkomen vaststond, gaf bij de metingen met oxyzuren en wel in het bijzonder over het tweede deel der titraties eerst na verloop van eenigen tijd, constante instellingen. Na toevoeging van KBO<sub>2</sub> werd de oplossing alkalisch, waarna in de meeste gevallen de p<sub>H</sub> eerst na een uur wederom tot een volmaakt vaste waarde gedaald was.

Men zou geneigd zijn uit het feit, dat de instellingen speciaal over het tweede deel der titratie tijd kosten, te concluderen, dat in de reactie:



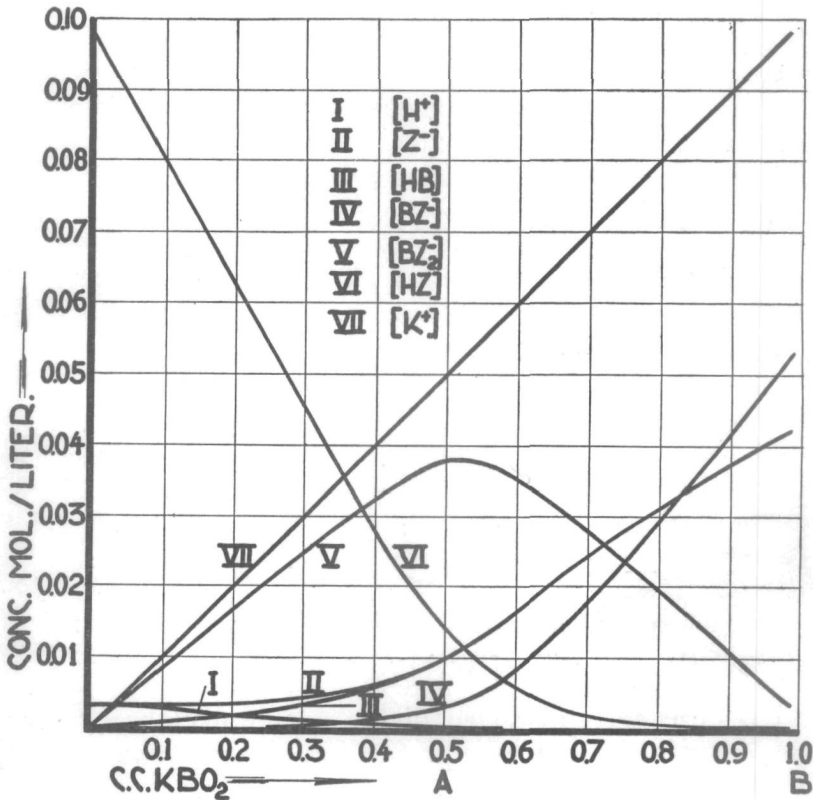
de oorzaak van dit verschijnsel schuilt.

Alleen bij het aethylpropylglykolzuur kostten ook de instellingen over het eerste deel der reactie tijd (± 30 min), terwijl bij de polyolen de duur der instelling eenige minuten bedroeg.

Het staat dus blijkens deze waarnemingen wel vast, dat

de onderscheidene reacties tijd vorderen, welk feit nog nimmer te voren was geconstateerd.

Het ontbreken van een waarneming betreffende den reactie-duur is door sommige onderzoekers als bewijs gebruikt voor hun stelling, dat de verhooging van den zuurgraad van een boorzurdiol- en een boorzuur-oxyzuuroplossing hoogstens het gevolg was van losse complexe verbindingen, zoo het al niet slechts een mediumkwestie ware<sup>1)</sup> <sup>2)</sup>). Dat het ook in de chemie gevaarlijk is een theorie te baseeren op het ontbreken van een waarneming, blijkt hier wederom.



Grafiek 3.

<sup>1)</sup> BANCROFT and DAVIS, J. f. Ph. Ch. 34 1930 2479.

<sup>2)</sup> Diss. COOPS, Delft 1924.



Evenals dat in Hoofdstuk V voor polyolen gedaan is, kan men ook voor de titratie der  $\alpha$ -oxyzuren de concentraties der onderscheidene componenten als functie van het toegevoegde aantal  $\text{cm}^3$   $\text{KBO}_2$  grafisch voorstellen. Ook hier heeft het, daar de voor de onderscheidene oxyzuren berekende constanten geen zuivere ionisatieconstanten zijn, weinig zin de grafiek voor een bepaald zuur te berekenen. Daarom werd de grafiek bepaald voor een denkbeeldig zuur met  $K_2 = 3$ ,  $K_1 = 3 \times 10^{-3}$  en  $K_3 = 10^{-4}$ .

Uit de grafiek blijkt, dat de  $\text{BZ}_2^-$ -kromme een maximum vertoont. Dit maximum kan men als volgt berekenen:

Door eliminatie der onbekenden uit vergelijkingen (17) tot (22) volgt:

$$(26) \dots b - [\text{BZ}_2^-] = \frac{K_1}{K_2} \times \frac{[\text{BZ}_2^-]}{a - b - [\text{BZ}_2^-]} + [\text{BZ}_2^-] \sqrt{\frac{K_3 [\text{BZ}_2^-]}{K_2 \{a - b - [\text{BZ}_2^-]\}}}$$

Hieruit:

$$\frac{d[\text{BZ}_2^-]}{db} = \frac{2p^4 - p[\text{BZ}_2^-] \sqrt{\frac{K_3}{K_2} [\text{BZ}_2^-]} - \frac{K_1}{K_2} [\text{BZ}_2^-]}{2p^4 - p[\text{BZ}_2^-] \sqrt{\frac{K_3}{K_2} [\text{BZ}_2^-]} - 3p^3 \sqrt{\frac{K_3}{K_2} [\text{BZ}_2^-]} - 2 \frac{K_1}{K_2} [\text{BZ}_2^-] - 2 \frac{K_1}{K_2} p^2}$$

waarin  $p = \sqrt{a - b - [\text{BZ}_2^-]}$

Uit de teller = 0, volgt:

$$(27) \dots 2 \{a - b - [\text{BZ}_2^-]\}^2 - [\text{BZ}_2^-] \sqrt{\frac{K_3}{K_2} [\text{BZ}_2^-]} \{a - b - [\text{BZ}_2^-]\} - \frac{K_1}{K_2} [\text{BZ}_2^-] = 0$$

Uit (26) en (27) volgt dan:

$$\{a - b - [\text{BZ}_2^-]\} \{2a - 3b - [\text{BZ}_2^-]\} = 0$$

Op het bovenbedoelde maximum heeft betrekking:

$$2a - 3b = [\text{BZ}_2^-]$$

Uit deze vergelijking en uit de oorspronkelijke (26) kan men voor bovengenoemde grafiek het maximum van  $[\text{BZ}_2^-]$  berekenen: men vindt dan:

$$[\text{BZ}_2^-]_{\text{max.}} = 3.8 \times 10^{-2}, \text{ bij } b = 5.4 \times 10^{-2}.$$

De juiste plaats van het maximum hangt voor ieder zuur natuurlijk van zijn constanten af.

Evenals bij de polyolen blijkt ook hier de oplossing de meeste  $BZ_2^-$ -ionen te bevatten bij de verhouding  $KBO_2 : HZ =$  ongeveer  $1 : 2$ ; tevens is dan de concentratie der  $BZ_2^-$ -ionen groot t.o.v. de concentraties der andere ionen. Deze uitkomst is in volkomen overeenstemming met het resultaat van het onderzoek van Böeseken, O'Breen en Van Haeften, die opmerkten, dat bij de afzondering van de zouten van type  $MBZ_2$  steeds het grootste rendement bij bovenstaande verhouding werd verkregen.<sup>1)</sup> Alle zouten van dit type konden slechts in oplossingen van deze samenstelling afgezonderd worden.

Bij de verhouding  $KBO_2 : HZ = 1 : 1$  krijgt men blijkens de grafiek een gelijkwaardig mengsel van  $BZ^-$ - en  $Z^-$ -ionen.

Wellicht is het juist aan het voorkomen van zooveel  $Z^-$ -ionen naast de  $BZ^-$ -ionen toe te schrijven, dat nimmer zouten van type  $MBZ$  zijn afgezonderd, zulks in tegenstelling met het geval bij de polyolen, waar wellicht juist door het ontbreken der eigen dissociatie en het daardoor vrijwel — afgezien van de  $B^-$ -ionen, — alleen aanwezig zijn der  $BD^-$ -ionen, de afzondering van  $MBD$  gemakkelijker verloopt.

---

<sup>1)</sup> R. 37 1918 184.

## HOOFDSTUK VII.

### TOETSING VAN DE VERKREGEN RESULTATEN DOOR BEREKENING VAN METINGEN VAN VROEGERE ONDERZOEKERS.

A. Een van de vroegere onderzoekers, die evenwel zonder exacte berekeningen eraan te kunnen uitvoeren, potentiometrisch boorzuur-dioplossingen heeft getitreerd, is Van Liempt<sup>1)</sup>. Zijn metingen waren weinig nauwkeurig, eensdeels doordat zijn oplossingen te geconcentreerd waren, anderdeels omdat hij die bij de titratie te sterk met loog verdunde. Toch zijn zijn metingen nog wel eenigermate aan de in de vorige hoofdstukken verkregen resultaten te toetsen.

Zoo kan men, waar hij b.v. een oplossing titreert, waarin boorzuur : fructose = 1 : 5 en de boorzuurconcentratie ongeveer 0.5 mol. is, zeer zeker door de groote concentratie aan vrij diol, de  $[BD^-]$  verwaarloozen t.o.v.  $[BD_2^-]$ .

Indien dan de aanvangsconcentratie van het boorzuur = b, die van de fructose = 5b en a de conc. van de toegevoegde NaOH voorstelt, dan is dus:

$$K_2 = \frac{[H^+] \times [BD_2^-]}{[HB] \times [D]^2} = \frac{[H^+] \times a}{(b-a)(5b-2a)^2}$$

Om nu met de verdunning door de loog rekening te kunnen houden, wordt hier het volume van de boorzuuroplossing, waarin de fructose is opgelost op 60 cm<sup>3</sup> geschat.

Dan is dus de concentratie van een bepaalde component, als x cm<sup>3</sup> NaOH zijn toegevoegd, niet

$$p = \frac{\text{millimol. comp.}}{60 \text{ cm}^3}, \text{ doch } p' = \frac{\text{millimol. comp.}}{60 \text{ cm}^3 + x \text{ cm}^3}$$

$$p' = p \times \frac{60}{60 + x} = mp.$$

<sup>1)</sup> R. 39 1920 358 en Z. An. All. Ch. 111 1920 154.

De vergelijking voor  $K_2$  wordt, aldus gecorrigeerd:

$$K_2 = \frac{[H^+] \times a}{(b - a) (5b - 2a)^2} \times \frac{1}{m^2}$$

Daar na toevoeging van 15 cm<sup>3</sup> NaOH het eindpunt der titratie bereikt bleek te wezen, kan men, als  $x$  = het aantal toegevoegde cm<sup>3</sup> NaOH,  $a = xb/15$  stellen.

Dan volgt daaruit, terwijl tevens de waarde van  $m$  gesubstitueerd wordt:

$$\frac{60^2}{225} \times b^2 K_2 = [H^+] \times \frac{x (60 + x)^2}{(15 - x) (75 - 2x)^2}$$

Hieruit:

$b^2 K_2 = \frac{[H^+]}{16} \times \frac{x (60 + x)^2}{(15 - x) (75 - 2x)^2}$  moet dus constant blijven te zijn gedurende de titratie.

cm <sup>3</sup> NaOH	p <sub>H</sub>	b <sup>2</sup> K <sub>2</sub>
4	3.02	2.0 × 10 <sup>-5</sup>
5	3.21	1.9
6	3.42	1.7
7	3.56	1.8
8	3.69	1.9
9	3.83	2.0
10	4.09	1.7

$b^2 K_2$  blijkt dus inderdaad constant te zijn en wel gemiddeld  $1.9 \times 10^{-5}$ . Daar men bij deze titratie  $b = \pm 0.4$  mol. kan stellen, volgt dus  $K_2 = 1.2 \times 10^{-4}$ , welke waarde overeenkomt met de in Hoofdstuk V gevondene.

B. Sprekend is ook het resultaat, verkregen bij toetsing van het reactieschema aan de allereerste, reeds tot de geschiedenis der Chemie behorende metingen van de verhooging der geleidbaarheid van manniet-boorzuur-oplossingen, uitgevoerd in 1890 door Magnanini<sup>1)</sup>.

Uit de metingen in Hoofdstuk V is gebleken, dat voor manniet  $K_2/K_1 = 40 - 50$ . Alhoewel deze waarde wellicht

<sup>1)</sup> Z. Ph. Ch. 6 1890 58.

niet geldt voor de electrolytvrije oplossingen, waarvan Magnanini de geleidbaarheid mat, kan men behalve door  $\frac{[BD_2^-]}{[BD^-]} = [D] \frac{K_2}{K_1}$ , ook door het resultaat verkregen in Hoofdstuk IV, wel met vrij groote zekerheid aannemen, dat in oplossingen, waarin  $[D] > 0.05$ , de  $BD_2^-$ -ionen in aanzienlijk grooter aantal aanwezig zijn dan de  $BD^-$ -ionen.

De geleidbaarheid wordt dan dus vrijwel beheerscht door  $H^+$ -ionen en  $BD_2^-$ -ionen.

De gemeten specifieke geleidbaarheid  $K$  is dan:

$$K = [H^+] l_{H^+} + [BD_2^-] l_{BD_2^-}$$

en dus, daar  $[H^+] = [BD_2^-]$

$$K = [H^+] \{l_{H^+} + l_{BD_2^-}\} = [H^+] C$$

Uit  $K_2 = \frac{[H^+] \times [BD_2^-]}{[HB] \times [D]^2} = \frac{[H^+]^2}{[HB] \times [D]^2}$  volgt:

$$[H^+] = [D] \sqrt{K_2 [HB]}, \text{ dus}$$

$$K = C_1 [D] \sqrt{[HB]}$$

Daar de activiteitsfactor van het ongeladen boorzuur en manniet slechts in geringe mate met de concentratie verandert, kan men zonder groote fouten te maken met deze formule de metingen van Magnanini aan de theorie toetsen.

Een geschikt concentratiegebied, waar de oplossingen niet te geconcentreerd en toch met het oog op de verwaarloozing van  $[BD^-]$  niet te verdund waren, leverden zijn metingen met  $V = 4$ .

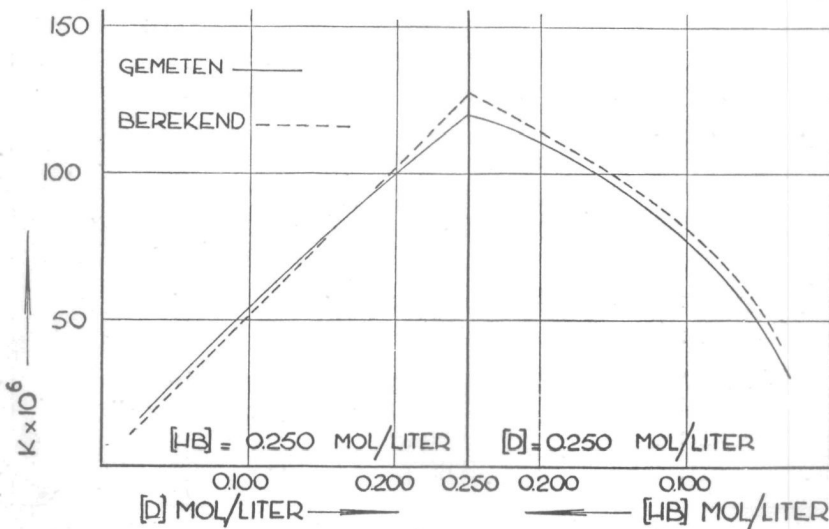
Uit twee willekeurige, wat concentratie betreft, midden tusschen de andere liggende oplossingen, werd  $C_1$  berekend:

mol. boorzuur	mol. manniet	K gemeten	$C_1$
0.250	0.167	$85.4 \times 10^{-6}$	$1.02 \times 10^{-2}$
0.167	0.250	103	1.01

Met de gemiddelde waarde van  $C_1 = 1.02 \times 10^{-2}$  werd de specifieke geleidbaarheid der andere oplossingen berekend en vergeleken met de door Magnanini gemetene.

mol. boorzuur	mol. manniet	gemeten $K \times 10^6$	berekende $K \times 10^6$
0.250	0.0500	30	26
0.250	0.0625	35	32
0.250	0.0833	46	43
0.250	0.100	54	51
0.250	0.125	65	64
0.250	0.167	85	85
0.250	0.187	95	95
0.250	0.250	120	127
0.187	0.250	107	110
0.167	0.250	103	103
0.125	0.250	94	90
0.100	0.250	77	80
0.0833	0.250	66	74
0.0625	0.250	60	63

Dat het berekende verloop der specifieke geleidbaarheid vrijwel gelijk is aan het gemetene, blijkt nog duidelijker uit grafiek 4.



Grafiek 4.

De evenredigheid der specifieke geleidbaarheid met de mannietconcentratie en met den wortel der boorzuurconcentratie blijkt helder uit de metingen.

C. De betrekking:

$$K = C_1 [D] \sqrt{[HB]}$$

levert o. a. ook goede resultaten bij de metingen van Verschuur<sup>1)</sup> aan fructose.

mol. fructose	mol. boorzuur	$K \times 10^{-6}$	$C_1$
0.1	0.05	68.8	$3.08 \times 10^{-3}$
0.1	0.1	96.2	3.04
0.1	0.2	136.0	3.04
0.1	0.3	157.9	2.88
0.1	0.4	187.2	2.96
0.1	0.5	208.7	2.95

D. Rimbach en Ley<sup>2)</sup> maten behalve de waterstofionenconcentraties van glycerineboorzurooplossingen (zie Hoofdstuk V) ook die van mannietboorzurooplossingen; alhoewel door hen de  $p_H$  relatief zuiver gemeten werd, was de absolute waarde nog al naast de werkelijkheid.

boorzuur 0.1 mol.

boorzuur : manniet	$p_H$	$-\Delta p_H$	$\log a$
1 : 6	3.08	0.78	0.78
1 : 1	3.86		
1 : 5	3.11	0.75	0.70
1 : 4	3.27		
1 : 1	3.86	0.59	0.60
1 : 3	3.40		
		0.46	0.48

<sup>1)</sup> Diss. VERSCHUUR, Wageningen 1927.

<sup>2)</sup> Z. Ph. Ch. 100 1922 400.

boorzuur 0.25 mol.

boorzuur : manniet	p <sub>H</sub>	-Δp <sub>H</sub>	log a
1 : 2	2.93	0.49	0.48
1 : 6	2.44		
1 : 1	3.18		

E. Eveneens maten Rimbach en Ley<sup>1)</sup> ook waterstofionconcentraties van oxyzuuroplossingen met en zonder boorzuur.

Wellicht kan men ook voor de door hen gemeten zuren  $K_2/K_1 = \pm 10^3$  stellen en dus in deze oxyzuurrijke oplossingen  $[BZ^-]$  verwaarloozen t.o.v.  $[BZ_2^-]$ .

Met de aanvangsconcentratie van het oxyzuur = a berekent men dan uit de  $[H^+]$  der boorzuurvrije oplossing:

$$K_3 = \frac{[H^+] \times [Z^-]}{[HZ]} = \frac{[H^+]^2}{a - [H^+]}$$

Met boorzuur geldt dan:

$$K_2 = \frac{[H^+] \times [BZ_2^-]}{[HB] \times [HZ]^2} \quad K_3 = \frac{[H^+] \times [Z^-]}{[HZ]}$$

$$[H^+] = [BZ_2^-] + [Z^-]$$

$$b \text{ (aanvangsconc. boorzuur)} = [HB] + [BZ_2^-]$$

$$a \text{ (aanvangsconc. oxyzuur)} = 2[BZ_2^-] + [Z^-] + [HZ].$$

Na eliminatie der onbekenden krijgt men:

$$K_2 = \frac{[H^+]}{[HZ]^2} \times \frac{[H^+]^2 - K_3[HZ]}{K_3[HZ] - [H^+]^2 + [H^+]b}$$

waarin:

$$[HZ] = [H^+] \frac{a - 2[H^+]}{[H^+] - K_3}$$

Voor twee der door Rimbach en Ley gemeten zuren, voor melkzuur en voor appelzuur werd nu  $K_2$  berekend. Bij deze zuren waren nl., gezien de intervallen der waterstofionconcentraties bij verschillende oxyzuurconcentraties, de me-

<sup>1)</sup> Z. Ph. Ch. 100 1922 400.



tingen het minst onnauwkeurig. Het appelzuur werd als éénbasisch zuur opgevat: dit is geoorloofd, aangezien in deze oplossingen:

$$K_3 = \frac{[H^+] \times [HZ^-]}{H_2Z} \quad \text{en} \quad K_4 = \frac{[H^+] \times [Z=]}{[HZ^-]}$$

hieruit:

$$\frac{[HZ^-]}{[Z=]} = \frac{[H^+]}{K_4}$$

De waterstofionenconcentraties zijn nu van dien aard, dat  $[Z=]$  te verwaarlozen is t.o.v.  $[HZ^-]$ .

melkzuur.

mol. melkzuur	$[H^+] \times 10^3$		$K_3 \times 10^4$	$K_2$
	met	zonder		
	0.1 mol. boorzuur			
0.2	17.1	9.06	4.3	$9 \times 10^{-2}$
0.3	21.7	11.5	3.4	6
0.5	35.1	14.6	4.4	8
0.6	38.0	15.8	4.3	6
0.7	41.2	17.1	4.3	6

$K_2$  werd berekend met de meest waarschijnlijke waarde voor  $K_3 = 4.3 \times 10^{-4}$ .

appelzuur.

mol. appelzuur	$[H^+] \times 10^3$		$K_3 \times 10^4$	$K_2$
	met	zonder		
	0.1 mol. boorzuur			
0.033	3.71	2.38	1.8	$1.1 \times 10^{-1}$
0.10	9.42	4.79	3.0	1.0
0.2	17.4	7.58	3.0	1.1
0.3	24.2	9.09	2.8	1.0
0.4	30.9	11.0	3.1	1.0
0.5	38.2	13.7	3.9	1.1

Daar de  $K_3$  wellicht tengevolge van de groote verandering der  $H^+$ -ionenconcentratie, niet constant bleek te zijn, werd bij de berekening van  $K_2$  voor iedere concentratie de daarvoor gemeten  $K_3$  genomen.

Ook bij deze metingen bleek  $K_2$  redelijk constant te wezen.

F. De eenige onderzoeker, die zelve aan zijn metingen een berekening vermocht vast te knopen, was Coops<sup>1)</sup>.

Hij kon bewijzen, dat, indien alleen het zuur HBZ optrad, de uit de metingen der geleidbaarheid van boorzuur-oxyzuuroplossingen te berekenen schijnbare dissociatieconstante voor verschillende oxyzuurconcentraties constant moet zijn. Hij berekende dit op de volgende wijze:

$$(28) \dots K_3 = \frac{[H^+] \times [Z^-]}{[HZ]}$$

$$(29) \dots K = \frac{[H^+] \times [BZ^-]}{[HBZ]}$$

$$(30) \dots V = \frac{[HB] \times [HZ]}{[HBZ]}$$

De hoeveelheid  $[H^+]$  is gedissocieerd, dus de schijnbare dissociatieconstante: ( $[H^+]$  berekende hij uit  $\frac{\mu_v}{\mu_\infty}$ )

$$(31) \dots S = \frac{[H^+]^2}{a - [H^+]}$$

Uit (28) en (29):

$$[H^+] \{ [Z^-] + [BZ^-] \} = [HZ] K_3 + [HBZ] K \text{ of}$$

$$[H^+]^2 = [HZ] K_3 + [HBZ] K$$

met (30):

$$(32) \dots [H^+]^2 = \frac{[HZ]}{V} \{ K_3 V + [HB] K \}$$

Door vermeerdering der beide leden van (30) met  $[HZ]V$ :

$$[HZ] \{ [HB] + V \} = V \{ [HBZ] + [HZ] \} = V \{ a - [H^+] \}$$

want  $a = [HZ] + [HBZ] + [Z^-] + [BZ^-]$  en

$$[H^+] = [Z^-] + [BZ^-]$$

<sup>1)</sup> Diss. Coops Delft 1924.

$$(33) \dots \text{dus } a - [\text{H}^+] = \frac{[\text{HZ}]}{V} \{ [\text{HB}] + V \}$$

Substitutie van (32) en (33) in (31) geeft:

$$S = \frac{K_3 V + [\text{HB}] K}{[\text{HB}] + V}$$

Daar  $[\text{HB}]$  (0.5 mol.) praktisch constant blijft, moet dus, indien alleen  $\text{BZ}^-$ -ionen optreden,  $S$  constant blijken te zijn.

Onder welke omstandigheden vrijwel alleen  $\text{BZ}^-$ -ionen in een oxyzuurboorzuoroplossing voorkomen, volgt uit:

$$\frac{[\text{BZ}_2^-]}{[\text{BZ}^-]} = [\text{HZ}] \frac{K_2}{K_1}$$

Bij groote verdunning van het oxyzuur zal dus  $S$  constant moeten worden; dit vond Coops dan ook:

naam zuur	$S \times 10^4$ bij verdunning:					
	16	32	64	128	256	512
glykolzuur . . . .	2.3	2.2	2.1	2.0	2.0	2.0
amandelzuur . . .	26	17	13	10	7.7	7.7
tartronzuur . . . .	76	63	60	56	54	52
Me-tartronzuur .	126	90	70	61	55	60
d-wijnsteenzuur .	80	55	43	37	36	42
a-wijnsteenzuur .	61	39	28	23	23	24

naam zuur	$S \times 10^4$ bij verdunning:						
	20	40	80	160	320	640	1280
appelzuur	17	12	10	9.2	8.1	7.8	8.8
citroenzuur	74	48	36	29	27	25	24

Hetgeen in dit Hoofdstuk onder E voor appelzuur aan-  
nemelijk is gemaakt, geldt ook hier voor de andere meer-  
basische zuren.

## HOOFDSTUK VIII.

### DE METHODE VAN METEN DER WATERSTOF- IONENCONCENTRATIES.

A. De colorimetrische metingen der  $p_H$  werden uitgevoerd met den „Doppelkeil Kolorimeter” volgens Bjerrum-Arrhenius<sup>1)</sup>.

De volgende indicatoren werden daarbij gebruikt:

$p_H$ -interval	indicator
1.2—2.8	thymolblauw
2.0—3.3	p-benzolsulfonzuurazobenzylaniline
3.0—4.6	broomphenolblauw
4.4—6.0	methylrood

Het toestel was geijkt door A. Th. Küchlin<sup>2)</sup>.

Het persoonlijke element, dat hier evenals bij zoo vele visueele meetmethoden een rol speelt, werd uitgeschakeld, doordat steeds een gemiddelde werd genomen van metingen door meerdere personen verricht.

B. De electrometrische metingen der  $p_H$  werden uitgevoerd door de Electromotorische Kracht te meten van de keten:

Pt/H<sub>2</sub>/H<sup>+</sup>/verzad. KCl/1.0 mol. KCl/HgCl/Hg.

Uit het potentiaalverschil  $\pi$  laat zich volgens Kolthoff<sup>3)</sup> de  $p_H$  als volgt berekenen:

$$p_H = \frac{\pi - \{0.2864 - 0.00024 (t - 18^\circ)\}}{0.0577 + 0.0002 (t - 18^\circ)}$$

<sup>1)</sup> Dr. H. SALLINGER, München.

<sup>2)</sup> Diss. KÜCHLIN, Delft 1931.

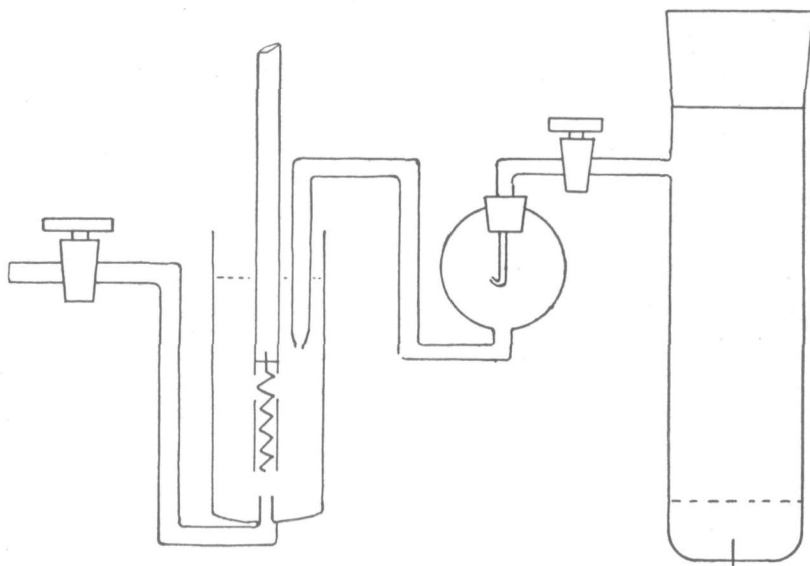
<sup>3)</sup> Chem. Wkbl. 22 1925 332.

Als meetinstrument werd gebruikt een „ionisationpotentiometer No. 250” van H. Tinsley en Co. met bijbehorend geijkt normaal element (Weston Cel).

Een capillairelectrometer met kijker diende tot nulinstrument.

Als waterstofelectrode werd de door Van Ginneken beschrevene gebruikt <sup>1)</sup>.

De waterstof werd in den bodem van het meetvat ingeleid, waardoor een de titratie uitstekend te stade komende roering werd verkregen (zie schets).



Bij de titratie werd een buret met een inhoud van  $1.5 \text{ cm}^3$  gebruikt (lengte 50 cm).

Uiterst langzaam werden één of meer druppels afgetapt, waarbij de kraan onmiddellijk na het vallen van een druppel gesloten werd, waardoor werd verkregen, dat steeds de vorm van den meniscus van de vloeistof aan het uiteinde der buret dezelfde was, zoodat betrouwbare aflezingen verkregen werden.

<sup>1)</sup> R. 44 1925 1012.

De gemiddelde uitkomst van talloze op deze wijze uitgevoerde ijkingen was de volgende:

1 cm<sup>3</sup> water weegt volgens Landolt (17° C) 0.9977 gram.

1 cm<sup>3</sup> water uit de buret weegt (17° C) 0.9958 gram.

Doordat de metingen werden uitgevoerd in een klein vertrek, waarvan de vensters door goed isoleerende dikke gordijnen geheel bedekt waren, kon op zeer eenvoudige wijze zorg gedragen worden, dat de temperatuur langen tijd vóór en gedurende de metingen zoodanig constant was, dat de geconstateerde wisselingen van geen invloed op de metingen waren.

Door het steeds eenige malen herhalen der metingen met versch bereide oplossingen en door controle met andere waterstofelectroden werd de kans op betrouwbare resultaten in hooge mate vergroot.

## HOOFDSTUK IX.

### SAMENVATTING EN BESPREKING DER RESULTATEN.

Door het onderzoek in de vorige hoofdstukken vermeld, is dus het probleem, welke de oorzaken zijn van de verhooging van het geleidingsvermogen en welke de componenten zijn van een al of niet alkali-bevattende boorzuurpolyol- of boorzuoxyzuuroplossing, kwantitatief opgelost.

Door vroegere onderzoekers was, hoofdzakelijk door de afzondering van verbindingen, reeds een goede grondslag gelegd, waarop door nauwkeurige beschouwing der feiten een reactieschema gebaseerd kon worden (Hoofdstuk II). Dat echter datgene, dat tot op heden over de verschijnselen bekend was, ook tot andere — foutieve — conclusies aanleiding kon geven, is o. a. gebleken uit een publicatie van Bancroft en Davis<sup>1)</sup>, die nog slechts enkele maanden geleden veronderstelden, dat de verhooging van het geleidingsvermogen haar ontstaan dankt aan het zuurder worden van boorzuur door de verandering van medium, veroorzaakt door de meerwaardige alcoholen en oxyzuren. Terwijl zij het bestaan der afgezonderde verbindingen in twijfel trokken, zelfs voor het meerendeel niet vermeldden, en tevens de ringstructuur der verbindingen verwierpen, beriepen zij zich om hun theorie te steunen op:

1. het feit, dat nimmer eenige tijdsduur voor een eventuele reactie is geconstateerd,
2. dat in het evenwicht diol-boorzuur-water (b.v. bij manniet) nimmer onder de vaste fasen een verbinding is aangetroffen.

Hun opvatting kan hier volkomen weerlegd worden op de volgende gronden:

<sup>1)</sup> J. f. Ph. Ch. 34 1930 2479.

1. De tijdsduur voor de reacties van boorzuur met polyolen en oxyzuren is nu wel degelijk geconstateerd (Hoofdstuk VI).

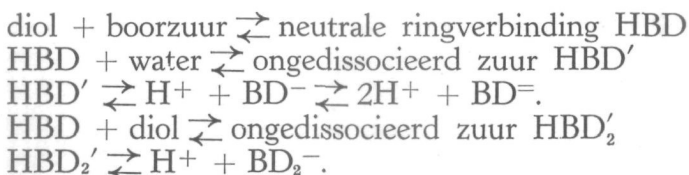
2. Aan de door Bancroft en Davis aangehaalde metingen van Hermans e. a. kon berekend worden, dat een verbinding van 1 molecuul boorzuur met 1 molecuul diol zeer zeker bestaat; zelfs kon voor manniet de evenwichtsconstante  $K_a$  worden berekend (Hoofdstuk III).

3. Hermans bewees de ringstructuur voor het 2-4-dimethylpentaan-2-4-diolboorzuur, Meulenhoff voor de di-diolboorzuren zouten, waaruit men deze structuur ook voor de andere zouten mag afleiden (Hoofdstuk II).

4. Omdat de zouten neutraal, d. w. z. van sterke zuren afkomstig zijn, is tevens de bron van de waterstofionen gevonden, waaraan de verhooging van het geleidingsvermogen haar ontstaan dankt.

Het is dus geen mediumkwestie; zuren, ontstaan door verbinding van diol en boorzuur, zijn de oorzaak van de verhooging van het geleidingsvermogen.

Op grond van de indeeling der afgezonderde verbindingen in vier typen, werd het volgende reactieschema opgesteld (Hoofdstuk II):



Het bestaan der neutrale ringverbinding HBD werd aanemelijk gemaakt:

1. door het bestaan der neutrale verbindingen van ongunstige diolen.

2. door het constant zijn der evenwichtsconstante  $K_a$ , ook voor gunstige diolen (Hoofdstuk III).

Immers de groote hoeveelheid verbinding (0.5 mol.), die bij de oplosbaarheidsmetingen (Hoofdstuk III) in oplossingen met 1 mol. vrij diol en boorzuur aangetroffen werd, kan niet uit ionen bestaan:  $K_2 = 10^{-4}$  (manniet) leert, dat in een 1 mol. boorzuur- en diol-oplossing, afgezien natuurlijk



van allerlei fouten tengevolge van de groote concentratie,  $[H^+] = [BD_2^-] =$  slechts 0.01.

Evenmin kunnen het de ongedissocieerde zuren HBD' en HBD<sub>2</sub>' zijn, daar, indien de 0.5 mol. verbinding uit dit mengsel bestond, de constante  $K_a$ , op de wijze van Hoofdstuk III berekend, nimmer constant zou mogen wezen.

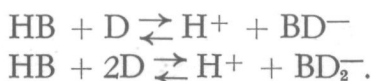
Aannemelijk werd gemaakt, waarom bij de reactie:



wateropname plaats moet vinden:

1. vanwege de aanwezigheid van 1 molecuul chemisch gebonden water in de betreffende zouten,
2. terwille van de mogelijkheid om nog een proton af te kunnen staan.

Door nadere beschouwing van de grootte van  $K_a$  en de daaruit voortvloeiende geoorloofde verwaarloozing van HBD en door de aanname, dat de zuren HBD' en HBD<sub>2</sub>' anorganisch sterk en dus geheel in ionen gesplitst zouden zijn, werd aannemelijk gemaakt, dat verdunde oplossingen alleen beheerscht zouden worden door de evenwichten:



Het bestaan van deze evenwichten werd bewezen en tevens werd aangetoond, dat het bekend zijn van de constanten dezer evenwichten voor de kennis van de samenstelling van een alkali-boorzuur-diol-oplossing voldoende is (Hoofdstuk V, VI en VII).

Dit resultaat sluit nu echter niet in, dat omgekeerd de aanname, dat de zuren HBD' en HBD<sub>2</sub>' van anorganisch karakter zijn, juist moet wezen.

Deze veronderstelling, gemakkelijk voor den opbouw van het onderzoek, is geenszins bewezen; integendeel laten de verkregen resultaten juist ruimte over voor de mogelijkheid, dat de zuren niet zoo sterk zijn, n.l. dissociatieconstanten bezitten van  $10^{-2}$  tot  $10^{-4}$ .

Immers in een boorzuurdioloplossing met of zonder alkali, geldt:

$$K = \frac{[H^+] \times [BD_2^-]}{[HBD_2']} = \frac{K_2 [HB][D]^2}{[HBD_2']}$$

dus: 
$$\frac{[HBD_2']}{[D]} = \frac{K_2}{K} [HB][D]$$

Indien men nu  $\frac{[HBD_2']}{[D]} = 10^{-2}$  stelt, daar van onregelmatigheden tengevolge van de verwaarloozing van  $HBD_2'$  niets gemerkt werd, en  $K_2 = 10^{-4}$ ,  $[HB] = 10^{-1}$  (zooals in Hoofdstuk V), dan is  $K = 10^{-3} \times [D]$ , dus in het ongunstigste geval  $= 10^{-4}$ .

Evenzoo krijgt men:

$$\frac{[HBD']}{[D]} = \frac{K_1}{K} [HB] = 10^{-2} \text{ stellende, } K = 10^{-5}.$$

Op gelijksoortige wijze kan men voor de oxyzuren bewijzen, dat daar  $K$  minimaal  $10^{-2}$  kan wezen.

Het is dus zeer goed mogelijk, dat de complexe zuren, hoewel sterk, niet geheel in ionen gesplitst zijn.

De aanname, die door Hermans is uitgewerkt, dat de di-diolboorzuren sterker zouden zijn dan de mono-diolboorzuren, heeft geen enkelen grond.

Wellicht is hun sterkte van eenzelfde orde van grootte.

Wel bewezen is, dat boorzuur evenals het aceton en het arsonazijnzuur zoowel gunstige als ongunstige diolen kan binden; de verhooging van het geleidingsvermogen kan echter alléén optreden bij een bijzonder gunstige positie der OH-groepen (Hoofdstuk II).

Tevens werd aan de hand van enige gegevens duidelijk gemaakt, dat de reikwijdte van de valenties van het arseen groter is dan van die van het borium, waardoor dus de configuratiebepalingsmethode door middel van arsonazijnzuur niet in de plaats van, doch náást de boorzuurmethode gerangschikt moet worden.

De grens tusschen gunstig en ongunstig is bij de twee methoden verschillend gelegen, getuige het gedrag van cyclohexaan-1-2-diol-cis en -trans (Hoofdstuk II).

Gevonden werd, dat de reacties tijd kosten en zelfs onder bijzondere omstandigheden een aanzienlijken tijd.

Welke reacties den meesten en welke den minsten tijd kosten, kon niet worden uitgemaakt.

Dat er verband bestaat tusschen den gunstigen stand der OH-groepen en de constanten  $K_1$  en  $K_2$  valt niet te ontkennen: daartusschen bestaat hetzelfde verband als tusschen de gunstige positie der OH-groepen en de verhooging der geleidbaarheid; immers beide, de constanten  $K_1$  en  $K_2$  en de verhooging der geleidbaarheid worden berekend uit, en zijn het gevolg van dezelfde waterstofionenconcentratie.

Het beeld, verkregen met de constanten  $K_1$  en  $K_2$  is gaver en ook nauwkeuriger omljnd dan hetwelk de verhooging van het geleidingsvermogen geeft. Voor een configuratiebepaling is echter geen gaaf beeld noodig: van glycerine b.v. weet men alles door  $K_2 = 2.5 \times 10^{-8}$  en  $K_1 = 9 \times 10^{-8}$ , doch betreffende den stand der OH-groepen zegt  $\Delta$  gel. verm. ( $c = 1/2$ ) =  $\pm 8.7$  genoeg.

Kleine verschillen vindt men eerder en beter door de bepaling der constanten (manniet en sorbiet) dan door de bepaling van de verhooging van het geleidingsvermogen; dergelijke kleine verschillen zeggen echter niet veel omtrent een verschil in den stand der OH-groepen, doch zijn meestal het gevolg van andere invloeden (andere groepen).

## STELLINGEN.

---

1.

Böeseke's configuratiebepalingsmethode leent zich beter voor praktische toepassing dan de aceton- en de arsonazijnzuurmethode.

2.

De geleidbaarheidsverhoging van een boorzurglykol- of boorzuuroxyzuuroplossing wordt hoofdzakelijk veroorzaakt door de didiolboorzuren.

3.

Alleen de didiolboorzuren zijn strikt éénbasisch.

4.

Van een verschil in sterkte van het mono- en het didiolboorzuur is nog nimmer iets gebleken.

Vergel. daarentegen Hermans Z. An. All. Ch. 142 (1925) 83.

5.

Het is heel goed mogelijk, dat Fox en Gauge het boro-mannietzuur in handen gehad hebben.

J. Ch. Soc. 99 (1911) 1089.

Vergel. daarentegen Hermans Z. An. All. Ch. 142 (1925) 111.

6.

Bij de arsonazijnzuurconfiguratiebepalingsmethode is de reikwijdte van het arseen grooter dan die van het borium bij de boorzuurmethode.

Bertil Englund Z. f. Pr. Ch. (1928—1931).

7.

Fredenhagen's bewijs tegen het bestaan van een paralleliteit tusschen het dissociierend vermogen van oplosmiddelen en hunne diëlectrische constante is niet voldoende.

Z. f. Physikal. Ch. 152 (1931) 321.

8.

Francis' studie over de vrije energie der koolwaterstoffen is voor practische gevolgtrekkingen te eenzijdig, daar hij slechts de vormings-vrije-energie der koolwaterstoffen beschouwt.

J. Ind. Eng. Ch. 20 (1928) 277.

9.

Voor gemakkelijk te analyseeren stoffen biedt de eenvoudige in de Chemiker-Kalender beschrevene (het eerst door Richards vermelde) methode voor de bepaling der vriespuntsdaling groote voordeelen.

Z. f. Physikal. Ch. 44 (1903) 563.

J. Am. Ch. Soc. 25 (1903) 291.

10.

Het is mogelijk, dat bij de bereiding van 5-ketoglukonzuur volgens Kiliani verontreinigingen van het oxydans in den vorm van metaalverbindingen, de oxydatie van alcoholgroep 5 in het glukosemolecuul tot stand brengen.

B. 55 (1922) 2820.

11.

Het zal mogelijk zijn door colorimetrische  $p_H$ -metingen het systeem alkali-arsenigzuur-polyalcohol-water belangrijk op te helderen.

12.

Een juiste definitie en omschrijving van het in de electrochemie in zwang zijnde onderscheid tusschen verdunde, zeer sterk verdunde en uiterst verdunde oplossingen van electrolyten, is dringend noodzakelijk.

13.

Werner's indeeling der complexe verbindingen met de gewone verbindingen in één groot systeem heeft nog onverminderd praktische waarde.

14.

De verklaring, die Bancroft en Davis voor het boorzuurprobleem geven, is niet houdbaar.

J. f. Phys. Ch. 34 (1930) 2479.

15.

Het is niet te rechtvaardigen, dat sommige onderzoekers de verhooging van het geleidingsvermogen van boorzuroxyzuuroplossingen in 5 decimalen opgeven.

Vergel. tabel in Diss. Couvert, Deventer 1921.

---