



P1019
4421

C10021
69108

Bibliotheek TU Delft
P 1019 4421



C 216910

Hydratatie van organiese Zuuranhydrieden.

P. E. VERKADE.

41

Hydratatie van organiese Zuuranhydrieden.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN
DOCTOR IN DE TECHNISCHE WETENSCHAP
AAN DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL
TE DELFT, OP GEZAG VAN DEN
RECTOR-MAGNIFICUS W. K. BEHRENS, C. I.,
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING DER
WEG- EN WATERBOUWKUNDE, VOOR DEN
SENAAT TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG
5 MAART 'S NAM. TEN 3 URE, DOOR
PIETER EDUARD VERKADE
SCHEIKUNDIG INGENIEUR, GEBOREN TE
ZAANDAM.



1915

DRUKKERIJ LEVISSON, DEN HAAG.

AAN MIJN OUDERS
EN
AAN MIJN NEEF E. G. VERKADE.

Bij de voltooiing van mijn proefschrift grijp ik volgaarne de gelegenheid aan om mijn hartelike dank te betuigen aan allen, die in de laatste jaren mijn studiën hebben geleid.

In de eerste plaats geldt mijn dankbaarheid U, hooggeachte Promotor BÖESEKEN. Door uw kolleges, maar vooral door uw steeds zoo belangwekkende gesprekken op het laboratorium, hebt U de lust tot wetenschappelijk onderzoek bij mij aangewakkerd. U waart het, die steeds in schijnbaar hopeloze gevallen, door uw grote ervaring en scherpe blik, de juiste weg tot het doel wist aan te geven. De jaren, die ik eerst als student, later als uw assistent in uw laboratorium heb doorgebracht, zullen door mij dan ook nimmer worden vergeten.

U, Hooggeleerde TER MEULEN en REINDERS, ben ik grote dank verschuldigd voor het vele, dat ik op uw kolleges en praktika heb geleerd.

Ook U, Hoogleraren in de Afdeling der Algemene Wetenschappen, ben ik zeer veel verschuldigd. Aan U dank ik grotendeels mijn kennis van de wiskunde en de fysika, wetenschappen, die voor een deugdelike beoefening der chemie onmisbaar zijn.

Tenslotte betuig ik mijn hartelike dank aan Professor Dr. W. A. ROTH voor de vriendelijke opname in zijn laboratorium en de hulp, die hij mij bij mijn termiese onderzoekingen geboden heeft.

INHOUD.

Inleiding. Doel van het Onderzoek	pag. I
---	-----------

HOOFDSTUK I.

Overzicht der door andere onderzoekers verrichte snelheidsmetingen	10
§ 1. Azijnzuuranhydried in water als medium	10
§ 2. Hydratatie van azijnzuuranhydried in tegenwoordigheid van katalysatoren	15
§ 3. Hydratatie van andere vetzuuranhydrieden in water als medium	17
§ 4. Hydratatie van azijnzuuranhydried in andere media	19
Aanhangsel	23

HOOFDSTUK II.

Beschrijving der Methode van Onderzoek	30
§ 1. Inleiding	30
§ 2. Bepaling van de dissociatiekonstanten der zuren	31
§ 3. Bepaling van de hydratatiekonstanten der anhydrieden	33

HOOFDSTUK III.

Bepaling van de hydratatiekonstanten der vetzuuranhydrieden	36
§ 1. Azijnzuuranhydried	36
§ 2. Propionzuuranhydried	41
§ 3. n. Boterzuuranhydried	45
§ 4. Isoboterzuuranhydried	49
§ 5. Bespreking der resultaten	53

HOOFDSTUK VI.

Gemengde Vetzuuranhydrieden	60
§ 1. Inleiding	60
§ 2. Mierenzuurazijnzuuranhydried	61
§ 3. Propionzuurazijnzuuranhydried	61

HOOFDSTUK V.

	pag.
Het abnormale gedrag der hogere Vetzuuranhydrieden	65
§ 1. Isopropylazijnzuuranhydried	65
§ 2. Metylaetylazijnzuuranhydried	76
§ 3. Diaetylazijnzuuranhydried	82
§ 4. Isopropylazijnzuurboterzuuranhydried	87

HOOFDSTUK VI.

Het Mechanisme van het Hydratatieproces	91
§ 1. Inleiding	91
§ 2. Verschillende pogingen ter verklaring der reactie	92
§ 3. De vorming van een intermediair additieproduct met water	96
§ 4. Aanwijzingen in de literatuur voor het ontstaan van dit additieproduct	98
§ 5. Eigen proeven betreffende het additievermogen der anhydrieden	100
§ 6. De reactievergelijkingen	104
§ 7. Ontstaan en betekenis van Analoge Additieproducten bij overeenkomstige reacties	110

HOOFDSTUK VII.

Hydratatie der Anhydrieden van tweebasiese Zuren	115
§ 1. Oudere Onderzoekingen	115
§ 2. VOERMAN'S Onderzoek	115
§ 3. Hydratatie van Anhydrieden, alle bevattende de vijfring $\begin{array}{c} \text{C}-\text{C} \\ \quad \diagup \\ \text{C}-\text{C} \end{array} \text{O}$	117
§ 4. De grootte der Hydratatiekonstante van Barnsteen- en Glutaarzuuranhydried	120

HOOFDSTUK VIII.

De Hydratiewarmte der Zuuranhydrieden	124
§ 1. Inleiding	124
§ 2. Bepaling der groeps waarde ($-\text{O}-2\text{OH}$) met behulp van gegevens uit de literatuur	128
§ 3. Bespreking der Methode van Onderzoek	130
§ 4. De Verbrandingswarmte van enige Zuren en hun Anhydrieden	135
§ 5. Bespreking der Resultaten	144

GEBRUIKTE SYMBOLEN.

- v = aantal liters, waarin één grammol stof is opgelost.
 c = concentratie in grammols per liter.
 μ_v = mol. geleidingsvermogen bij de verdunning v .
 μ_∞ = grensgeleidingsverm. bij oneindige verdunning.
 κ = specifiek geleidingsvermogen.
 α = dissociatiegraad.
 K^0, K^{25} = dissociatieconstante, resp. bij 0° en 25° .
- t = tijd in minuten.
 x = zuurconc. (of omgezette hoef. anhydried) op de tijd t .
 A = maximum zuurconcentratie of aanvangskonc. van het anhydried.
 k^0, k^{25} = snelheidsconstante, resp. bij 0° en 25° .
 k_I, k_{II} = mono- resp. bimoleculaire reaktiesnelheidsconstante.
 k_r = gereduseerde hydratatieconstante.
- h = hydratatiewarmte.
 h_g = groepsenergie.
 h_r = ringenergie.
 V_m = moleculaire verbrandingswarmte.
- η = viskositeit.
 M = molekulairegewicht.
 T = absoluut kookpunt.
 d = dichtheid.
 n = brekingsindex.
 A (achter kpt.) = met Anschütz-termometer gedestilleerd.
 τ = temperatuurstijging.

Alle anhydriedconcentraties zijn berekend op bijbehorend normaal zuur.

INLEIDING.

Het aantal stoffen, waarvan de molekulen (al of niet naast andere groepen) een of meer ringsystemen, opgebouwd uit verschillende atoomsoorten bevatten, is in de laatste jaren door de intensieve bewerking van het gebied der organiese chemie reusachtig toegenomen. Reeds bij een oppervlakkige beschouwing van al deze combinaties moet het opvallen, dat ringen van *vijf en van zes atomen* verre in de meerderheid zijn, dat ringen van meer of van minder atomen in vergelijking hiermee slechts zeer weinig voorkomen; deze opvallende meerderheid blijft zelfs bestaan, wanneer we het enorme aantal *benzolderivaten*, waarin waarschijnlijk een bijzondere oorzaak voor de stabiliteit, berustende op een eigenaardige bindingstoestand der de ring samenstellende koolstofatomen aanwezig is, uitschakelen. Dit feit, gevoegd bij de eigenschap der onverzadigde combinaties, — dus die met meervoudige bindingen, welke b.v. als „*tweeringen*” kunnen worden beschouwd — om tegenover bepaalde reagentia zo weinig stabiel te zijn¹⁾ en welke feiten reeds zeer lang bekend zijn, heeft aanleiding gegeven tot de vraag, of in dergelijke molekulen „*spanningen*” zouden optreden, die in stoffen met open atoomketens niet aanwezig zijn.

De ideeën omtrent deze spanning — vooropgesteld dus, dat hij inderdaad aanwezig is — hangen ten nauwste samen met de beschouwingen omtrent de affiniteit, de valentie, in het kort met de bouw van het molekuul en hebben dientengevolge ook herhaaldelijk wijzigingen ondergaan.

Hieruit volgt reeds onmiddellik, dat een doordringen in de aard en de eigenschappen van deze spanning niet zo eenvoudig zal zijn en dat naïef-realistiese en daardoor eenzijdige beschouwingen als bv. die van BISCHOFF²⁾ onmogelijk

¹⁾ Tenminste in de meeste gevallen; er zijn echter uitzonderingen, waarop ik hier niet nader zal ingaan.

²⁾ Ber. 23, 620 (1890).

tot goede resultaten kunnen leiden. Deze komt tot het besluit, dat de veel gemakkelijker anhydriedvorming van de alkylgesubstitueerde barnsteenzuren tegenover het barnsteen-zuur zelf, geweten moet worden aan „eine Verkürzung der relativen Abstände der Kohlenstoffatome von einander”, veroorzaakt door de vervanging van H door alkyl en waardoor: „der von den Hydroxylgruppen beanspruchte Platz innerhalb der Molekel nicht mehr vorhanden ist und dieselben (d.z. de karboxylgroepen) zur Abspaltung von Wasser veranlasst werden”. (BISCHOFF'S „dynamiese hypotese”). HJELT ¹⁾ daarentegen zoekt dit verschil in een overgang van de fumaroïde in de maleïnoïde konfiguratie; barnsteen-zuur zou grotendeels trans zijn en bij invoering van alkylgroepen steeds meer tot de cis-vorm naderen. Een ogenblik staat hem echter reeds een andere mogelijke oorzaak voor de geest, nl. het niet-regulair zijn van het koolstoftetraëder, waarop ik straks terugkom.

Deze en dergelijke voorstellingen zijn min of meer direkt afgeleid uit de stereochemiese denkbeelden van J. H. VAN 'T HOFF ²⁾. Zoals bekend is, denkt deze zich het koolstof-atoom in het centrum van een tetraëder, met zijn vier valenties gericht naar de vier hoekpunten. Het is mij niet duidelijk, of VAN 'T HOFF zich dit tetraëder regulair of willekeurig heeft gedacht; in elk geval is het zeker, dat de eerste opvatting overal in de literatuur is overgegaan.

De theorie, welke met stelligheid gegrondvest is op deze eerste opvatting der voorstellingen van VAN 'T HOFF is de spanningstheorie van VON BAEYER ³⁾; hij is geformuleerd in de beide volgende stellingen:

„Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel ⁴⁾ mit den Tetraederecken verbinden und welche mit einander einen Winkel von $109^{\circ}28'$ machen”.

„Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Grösse der Letzteren wachsende Spannung zur Folge hat”.

1) Ber. 26, 1925 (1893).

2) „Die Lagerung der Atome im Raume” (VIEWEG Brunswijk).

3) Ber. 18, 2277 (1885).

4) Waarin het regelmatig tetraëder beschreven is.

Met behulp der (stilzwijgende) aanname, dat de atomenring de vorm van een regelmatige veelhoek bezit — wat, tenminste bij heterocyclische verbindingen nog volstrekt niet het geval behoeft te zijn — blijkt dan, zoals bekend is, dat deze spanning bij de vijfkring een minimum moet zijn. De afwijkingen der valentierichtingen zijn nl.:

$$\begin{array}{r} 2\text{-ring: } 54^{\circ} 44' \\ 3\text{-ring: } 24^{\circ} 44' \\ 4\text{-ring: } 9^{\circ} 34' \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 2\text{-ring} \\ 3\text{-ring} \\ 4\text{-ring} \end{array}} \right\} + \begin{array}{r} 8\text{-ring: } 12^{\circ} 46' \\ 7\text{-ring: } 9^{\circ} 33' \\ 6\text{-ring: } 5^{\circ} 16' \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} 8\text{-ring} \\ 7\text{-ring} \\ 6\text{-ring} \end{array}} \right\} - \\ 5\text{-ring: } + 0^{\circ} 44'$$

De grootte dezer ringspanning is onafhankelijk van de groepen, welke aan de de n -ring vormende atomen gebonden zijn: immers de hoek tussen twee valentierichtingen is eerst *steeds* $109^{\circ} 28'$, na de ringsluiting *steeds* $\frac{n-2}{n} \times 180^{\circ}$.

De invloed van een „dubbele binding” in een ring is niet te voorzien. Deze dubbele binding is juist het zwakke punt in de VON BAEYER'se theorie. Men stelt hem meestal voor als in achterstaande figuur aangegeven, waarbij dan de „buiging” der valentierichtingen¹⁾ tegelijkertijd de oorzaak der spanning in de onverzadigde molekulen zou zijn. Het is nu moeilijk inte zien, hoe deze „onverzadigheidsspanning”, die werkt in een vlak, loodrecht op het ringvlak, de ringspanning zal beïnvloeden.

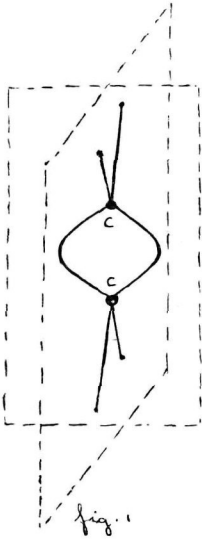
Ditzelfde is het geval met de „drievoudige” binding. Het is zeker, dat in een ring van enkel koolstofatomen de invoering van een dergelijke binding nooit is gelukt; slechts enkele heterogene ringen van zeer groot aantal atomen zijn bekend.

VOERMAN²⁾ heeft deze theorie aan de hand van *kwalitatieve* gegevens besproken en hem dan vrijwel bevestigd gevonden; een kwantitatieve bevestiging mocht hem echter niet gelukken.

De opvatting, dat de vier valenties van een C-atoom

1) Deze „buiging” der valentierichtingen komt neer op de invoering van een nieuwe hypotese over de aard der affiniteit, welke eerst vrij onlangs een steun heeft gekregen door moderne fysiese beschouwingen over de heterogeniteit der atomen, waarop echter hier niet kan worden ingegaan.

2) Dissertatie Groningen 1903.

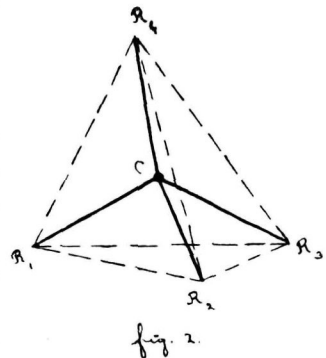


altijd gericht zouden zijn naar de hoekpunten van een *regelmatig* tetraëder, welke ook de aan dit centrale atoom gebonden groepen mogen zijn, sluit echter in, dat deze groepen op elkaar niet de minste invloed meer uitoefenen. Dit schijnt mij echter onlogies. Wanneer wij bv. zien, dat een waterstof- en een chlooratoom zich zo gemakkelijk tot zoutzuur verenigen (zij het dan ook onder medewerking van het zonlicht als fotokatalysator) dan is het onbegrijpelijk, dat zodra deze atomen beide aan hetzelfde C-atoom gebonden zijn, niet de minste onderlinge invloed meer zou worden uitgeoefend; wel is het te be-

grijpen, dat de onderlinge beïnvloeding zal zijn veranderd.

De meest algemene aanname is die, dat alle atomen of groepen elkaar wederkerig beïnvloeden; we kunnen bv. onderstellen, dat er tussen hen een „*kontrast*” bestaat en dat zij er naar streven dit *kontrast* te verminderen.¹⁾ Door de werking van het centrale koolstofatoom verliezen de andere atomen *gedeeltelijk* hun eigen *kontrast* en worden gedwongen zich om het centraal atoom in een bepaalde evenwichtsstand te groeperen. De plaatsing wordt dan in het algemeen die in de hoekpunten van een *willekeurig tetraëder*. De atomen of groepen hebben in deze hoekpunten natuurlijk niet hun vaste plaats; het is de evenwichtsstand, waarom zij hun bewegingen in het molekuul uitvoeren.

In de nevenstaande figuur is C het centrale atoom, „ergens binnen het tetraëder”. R_1, R_2, R_3, R_4 zijn de vier hiermee verbonden groepen. De gestippelde ribben van het tetraëder duiden aan, dat ook tussen de groepen onderling nog een beïnvloeding aanwezig is.



¹⁾ De theorie van het „*kontrast*” is door Prof. BÖESEKEN besproken in: Rec^t 29, 85 (1910) en Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 1910 pag. 495.

De hoeken R_1CR_2 , R_1CR_3 enz. kunnen zeer verschillende waarden hebben, afhankelijk van de aard van de groep of het atoom en de daardoor veroorzaakte bindingstoestand met het centraal atoom. Alleen wanneer de vier atomen of groepen volkomen gelijk zijn, zijn alle hoeken $109^\circ 28'$. Het spreekt nu vanzelf, *dat de bij de ringsluiting veroorzaakte evenwichtsverstoring ook met de aanwezige groepen zal variëren*: immers de hoek, waarover de valentierichting verbogen wordt, is nu: $\left(XCY - \frac{n-2}{n} \cdot 180^\circ\right)$.

Bovendien is het nu mogelijk, dat tijdens de ringsluiting de atomen of groepen hun positie eenigszins wijzigen en daardoor de ontstane evenwichtsverstoring tot een minimum beperken, resp. opheffen.

Is in het molekuul een dubbele binding aanwezig, dan is het centrale atoom slechts aan $(n-1)$ atomen gebonden, terwijl het er n binden kan. Deze $(n-1)$ groepen zijn op een andere wijze om het centrale atoom verspreid¹⁾ en de afwijking der valentierichting bij de ringsluiting is dus eveneens anders. *Ook een dubbele binding heeft dus invloed op de ringspanning.*

Men zou het bovenstaande ook als volgt kunnen formuleren: Een ringsluiting is te vergelijken met een substitutie aan twee atomen, echter met dit verschil, *dat hier de beide groepen onderling samenhangen* en bij eenvoudige ringsluiting eigenlijk reeds aanwezig zijn.

Het gevolg ervan zal evenals bij een gewone dubbele vervanging een verschuiving zijn naar een nieuwe evenwichtstoestand. Kan het molekuul tengevolge van de onderlinge samenhang der atomen deze nieuwe stand niet meer bereiken, dan is een spanning te verwachten, die wij *ringspanning* mogen noemen, daar hij alleen door die samenhang wordt veroorzaakt. Een ringspanning is dus volgens deze opvatting volstrekt niet noodzakelijk; hij is alleen mogelijk.

Daar nu alle groepen en ook de aanwezigheid van dubbele bindingen in de ring invloed op de evenwichtstoestand der atomen hebben, zullen deze omstandigheden de spanning, wanneer hij aanwezig is, kunnen wijzigen.

¹⁾ Zijn het er bv. 3, dan plaatsen ze zich met het centraal atoom in een plat vlak.

De aanname van het willekeurig tetraëder — waarvan BACKER¹⁾ geheel ten onrechte beweert, dat hij ons terugvoert naar „de valentielooze empirische formules van vóór 1830” — is, behalve van de boven ontwikkelde theorie van Prof. BÖESEKEN²⁾, ook een noodzakelijk gevolg van verschillende andere der nieuwere valentietheoriën. Dit is bv. het geval met de theorie der alzijdige affiniteit van WERNER³⁾, die echter voor toepassing op organiese problemen vele nadelen heeft, vaak ook zeer inkonsekvent is en waarop ik hier niet verder zal ingaan.

Van eminent belang is echter voor ons de *Stark'se Hypothese*.

De grondgedachte dezer hypothese is gelijk aan die van BÖESEKEN, alleen wordt het contrast reeds à priori in de atomen zelf gelegd — deze worden heterogeen — terwijl er tevens een konkrete vorm aan wordt gegeven (nl. die van valentie-elektronen), welke ons in beginsel in staat stelt deze tegenstelling te meten.

Volgens STARK's voorlopige aanname dan bezit een eenwaardig atoom slechts *één* valentie-elektron, dat bij „binding” van dit atoom aan een koolstofatoom krachtlijnen naar het C-archion uitzendt, terwijl een der vier koolstof-valentie-elektronen ditzelfde doet naar de positieve sfeer van het eerste atoom. Van een uitwisseling van krachtlijnen tussen de aan het C-atoom gebonden atomen onderling wordt niet gesproken.

Het is natuurlijk zeer wel mogelijk (en logies is het zelfs te verwachten), dat in werkelijkheid een deel der van het elektron uitgaande krachtlijnen wel op de aan het centraal atoom gebonden atomen of groepen terechtkomt, aldus een onderlinge beïnvloeding tot stand brengende.

Naar STARK's opvatting wordt bij de enkele C-C-binding reeds een heterogeen ringsysteem, nl. van n archionen en n elektronen gevormd; bij de „dubbele binding” worden beide archionen door *vier* valentie-elektronen verenigd. Deze binding maakt daardoor (evenals trouwens bij WERNER en VON BAYER) de indruk van zeer stevig te moeten zijn,

1) Chem. Weekbl. 10. 442 (1913).

2) Rec. 31. 80 (1912).

3) Vierteljahresschr. der Züricher naturforsch. Gesch. 36. 129 e.v. (1891).

wat uit zijn eigenschappen in het geheel niet volgt. De contrasttheorie vestigt deze indruk niet.

STARK'S voorstelling omtrent de oorzaak der spanning in een ringsysteem is een soort „steriese hindering”: de „Sättigung” zou onvolkomen zijn, doordat de positieve sfeer door de „räumliche Ausdehnung benachbarter anderer positiver Sphären” in zijn werking gestoord wordt.¹⁾

De vraag, welke voorstelling de juiste is, die van het regulaire, of die van het asymmetrische tetraëder, kunnen we nu beantwoorden, door experimenteel te onderzoeken *of de invoering van een groep of van een dubbele binding in het molekuul niet of wel de ringspanning beïnvloedt.*

Daartoe moet echter eerst onderzocht worden, of er iets in een ringvormig molekuul aanwezig is, dat we niet anders dan als ringspanning kunnen kwalificeren. Er zijn daarvoor hoogstens enige aanwijzingen — men zie bv. het bovengenoemde proefschrift van VOERMAN — doch vaak kan men zich afvragen, of deze feiten niet door bijomstandigheden worden veroorzaakt. Het kwam er dus op aan een methode te zoeken, die ons in staat zou stellen de ringspanning systematies optesporen en zoo hij aanwezig was *kwantitatief* te meten.

De theoretische beste methode hiervoor is de bepaling van de bij een het ringsysteem openende reactie vrijkomende energie en de vergelijking van de energiehoeveelheden, die resteren na eliminatie van konstitutieve invloeden. Een onderzoek volgens deze methode ben ik begonnen; het wordt in Hoofdstuk VIII beschreven.

Een tweede goed bruikbare methode is het meten der snelheid, waarmee een aantal nauw verwante atoomringen worden geopend. Prof. BÖESEKEN²⁾ vestigde, in aansluiting aan het bovenvermelde onderzoek van VOERMAN, zijn keuze op de zuuranhydriëden, omdat een groot aantal hiervan gemakkelijk te bereiden zijn, bij uitsluiting van water zeer stabiel zijn en zij in waterige oplossing (dus *alleen onder*

¹⁾ Een enigszins ander idee hieromtrent heeft HOLLEMAN: Chem. Weekbl. 10. 686 (1913).

²⁾ Rec. 31, 85 (1912).

medewerking van het medium) met een zeer goed meetbare snelheid in het bijbehorende zuur overgaan.

Met de interpretatie van de bij dergelijke metingen verkregen resultaten moeten we echter zeer voorzichtig zijn, want zoals R. MEYER ¹⁾ terecht opmerkt; „ist die Reaktionsgeschwindigkeit kein Mass der für die Hydrolyse aufzuwendenden Energie”, tenminste geen direkte.

Beschouwen we bv. de hydratatie van het barnsteenzuuranhydried. We hebben hier te maken met twee reacties, die onafscheidelijk verbonden zijn:

a. de verbreking van de vijfatomenketen:



b. de hierop volgende herstelling van de normale bouw van het openketenmolekuul, d.i. dus de eigenlijke opheffing der ringspanning.

Alleen wanneer de snelheid van de eerste reactie *onafhankelijk* was van de aan de vijfatomenketen gebonden groepen, zou de bij het barnsteenzuuranhydried gevonden snelheid, vergeleken met die voor azijnzuuranhydried ons een maat geven voor de invloed van de ring. Is er echter wel een groepsinvloed bij het eerste proces waarneembaar, dan moet bij de cycliese anhydrieden hiervoor een korrektie worden aangebracht.

Het onderzoek, of de groep van invloed was op de ketenverbreking en zo ja, *hoe groot* deze invloed dan wel was, kon plaats vinden door hydratatiesnelheidsmetingen bij anhydrieden van eenbasiese zuren. Een zo groot mogelijk aantal hiervan en met allerlei stukturverschillen moest worden onderzocht. Hiermee is in dit proefschrift systematies een begin gemaakt. Tegelijkertijd was ik daarbij in de gelegenheid het mechanisme van dit proces grotendeels optehelderen.

Er is nog een faktor, die de hydratatiesnelheid, zowel van één-, als van tweebasiese zuuranhydrieden beïnvloedt en waarmede bij de interpretatie der bereikte resultaten rekening moet worden gehouden; ik bedoel *de invloed der elektrolytische dissociatie van de zuren*. Wij hebben hier nl. te doen met twee volgreakties, waarvan de laatste met een zeer grote snelheid verloopt. Zodra uit het anhydried

¹⁾ Ann. 327, 15 (1903). Zie ook: Rec. 31, loc. cit.

wat zuur ontstaan is, zal dit zich voor een zeer bepaald gedeelte (afhange van de grootte der dissociatiekonstante) in zijn ionen splitsen, daardoor het anhydried als het ware dwingende tot een verdere hydratatie. Het is waarschijnlijk, dat deze beïnvloeding door een betrekking tussen dissociatie- en hydratatiekonstanten is uit te drukken.

In ieder geval moet zij echter geëlimineerd worden, indien we ons over de ringspanning een juist oordeel wensen te vormen.

HOOFDSTUK I.

Overzicht der door andere onderzoekers verrichte snelheidsmetingen.

§ 1. *Azijnzuuranhydried in water als medium.*

Op de oplosbaarheid van azijnzuuranhydried *als zodanig* in water — welke bij kamertemperatuur ongeveer 10% bedraagt — werd het eerst gewezen door HINSBERG¹⁾, later nog door VAN DE STADT²⁾. Eerstgenoemde maakte van deze eigenschap gebruik voor het acetyleren van primaire en sekundaire aromatische aminen en van diaminen in waterige oplossing. Deze werden daartoe met water en de 1½ à 2-voudige hoeveelheid azijnzuuranhydried onder ijskoeling geschud.

Later heeft PINNOW³⁾ aangetoond, dat 5% overmaat anhydried ruim voldoende en dat ijskoeling onnodig was. Integendeel schijnt soms zelfs nog te worden verwarmd⁴⁾.

De met deze eenvoudige acetyleringsmethode verkregen resultaten zijn zeer goed: de rendementen zijn hoog; de produkten zuiver. Hij is later dan ook herhaaldelijk toegepast, vooral door LUMIÈRE en BARBIER⁵⁾ (o.a. voor de aminofenolen), verder door GRANDMOUGIN⁶⁾.

Ook hydroxylgroepen kunnen zo geacetyleerd worden; dit is gedaan door PSCHORR en SUMULEANU⁷⁾ (vanilline) en door BISTRZYCKI en HERBST⁸⁾ (o-kresyldifenylkarbinol *in overmaat kaliloog*).

De propionyl-, de butyrylgroep enz. zullen waarschijnlijk op dezelfde wijze ingevoerd kunnen worden; onderzocht schijnt dit echter nooit te zijn.

1) Ber. 23. 2962 (1890).

2) Ph. Ch. 31. 250 (1899).

3) Ber. 33. 417 (1900).

4) Patent 129000; C. 1902 (1) 686.

5) Bull. (3) 33. 783 (1905).

6) Ber. 39. 3930 (1906).

7) Ber. 32. 3405 (1899).

8) Ber. 36. 3567 (1903).

De studie van de verdunde, waterige anhydriedoplossingen werd het eerst opgevat door LUMIÈRE en BARBIER¹⁾. De hydratatie werd door hen vervolgd door na bepaalde tijden het nog overblijvende anhydried met behulp van aniline in acetanilide omtezetten en het hierbij ontstane azijnzuur plus het door de hydratatie gevormde met bariet te titreren. Uit hun resultaten heb ik met de formule voor de monomoleculaire reactie de volgende konstanten kunnen be rekenen:

TABEL I.

koncentratie	0,4343 k^0	0,4343 k^{15}
0.490 n. zuur	0.0107	± 0.0315
0.980 n. zuur	0.0100	0.0159 (?)

Deze cijfers zijn gemiddelden uit onderling vrij veel uiteenlopende waarden. Voor de temperatuurfactor vind ik resp. $\frac{k^{15}}{k^0} = 2.9$ en 1.6, zodat er zeer grote fouten gemaakt moeten zijn en deze cijfers dus weinig waarde hebben.

Veel fraaier en systematiser is het onderzoek van RIVETT en SIDGWICK²⁾. De door deze onderzoekers gevolgde methode komt volkomen met de mijne overeen; echter pasten zij bij de metingen van het elektrisch geleidingsvermogen een correctie voor de viscositeit van de oplossingen toe, die ik in Hoofdstuk II, § 2 krieties zal bespreken.

De door RIVETT en SIDGWICK voor azijnzuur berekende dissociatiekonstante is abnormaal hoog³⁾, niettegenstaande zij voor μ_∞ de hoge waarde 392.4 inplaats van 387 aannemen. In de bepalingen van het specifiek geleidingsvermogen schuilt dus zeer waarschijnlijk een of andere fout en dit is een groot bezwaar, daar deze zich door het gehele onderzoek voortzet.

In de bijgaande grafiese voorstelling zijn de gevonden snelheidskonstanten (berekend met de monomoleculaire formule en door mij omgerekend voor de minuut als tijds-

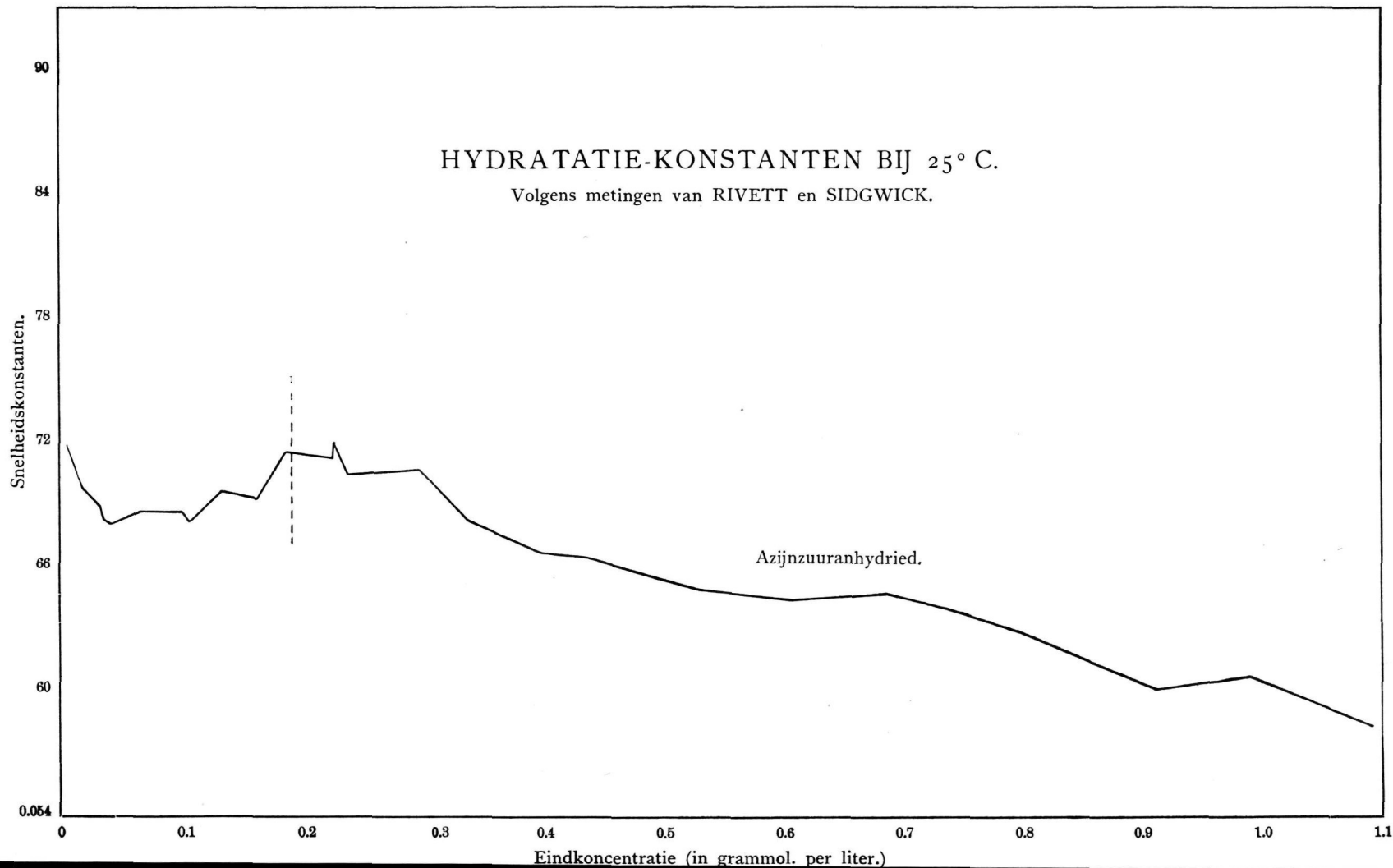
¹⁾ Bull. (3) 35. 646 (1906).

²⁾ Soc. 97, 732 (1910).

³⁾ Zie de samenvatting van $K_{\text{azijnzuur}}^{25}$ in H. III § 1.

HYDRATATIE-KONSTANTEN BIJ 25° C.

Volgens metingen van RIVETT en SIDGWICK.



eenheid) tegen de anhydriedconcentratie uitgezet en de zo verkregen punten door een gebroken lijn verenigd. *Er is een onmiskenbare gang in de konstante*; hij neemt af van:

$$\begin{aligned} & 0.0712 \text{ bij } A = 0.02015 \text{ n. zuur} \\ & \text{tot } 0.0577 \text{ bij } A = 1.0705 \text{ n. zuur} \end{aligned}$$

dus met ca. **20** %.

RIVETT en SIDGWICK zien in deze kromme *twee onregelmatigheden*, nl. één aan het verdunde einde der kromme (links) en één bij het gedeelte, gelegen boven 0.2 normaal, dus vanaf een bepaald punt.

a. De daling en stijging aan het begin der kromme schrijf ik aan waarnemingsfouten toe, daar ik bij mijn proeven ¹⁾ de daling niet kon konstateren en er evenmin als RIVETT en SIDGWICK een oorzaak voor kan vinden. De uit hun proeven berekende gemiddelde waarde van $0.4343 k^{25}$ (tussen $c = 0.0$ en $c = 0.2$) is: 0.0691. De grootste afwijking van dit gemiddelde is: 0.0021 of: 3.0 %. Waar nu RIVETT en SIDGWICK zelf hun mogelijke fout op *meer dan 1.5* % stellen, kunnen we m.i. wel van waarnemingsfouten spreken.

In een latere publikatie van WILSDON en SIDGWICK ²⁾ wordt op deze kwestie nog weer teruggekomen; zij menen nu ook *bij 18*^o een daling en stijging in de konstanten van azijnzuuranhydried te hebben gevonden. Echter zijn de afwijkingen hier nog geringer dan bij 25^o, zodat ik meen op hun zgn. „partial explanation” — berustend op de verschillende werking der H⁺- en OH⁻-ionen — niet te behoeven in te gaan.

b. De daling in de hydratatiekonstante bij toenemende anhydriedconcentratie staat wel vast. Reeds uit de boven berekende konstanten van LUMIÈRE en BARBIER valt hij af te leiden; WILSDON en SIDGWICK vonden hem bij 18^o terug en ten slotte kwamen ORTON en JONES ³⁾ deze resultaten nog eens volgens een geheel andere methode bij 15 à 16^o bevestigen. De laatsten merken op:

„The value of the velocity factor must actually depend on the initial concentration of the anhydride”.

¹⁾ Vgl. H. III § 1.

²⁾ Soc. 103, 1959 (1913).

³⁾ Soc. 101, 1708 (1912).

Het is niet inte zien, waarom deze daling juist bij 0.2 n zuur zou beginnen. Het is waarschijnlijk, dat hij *over de gehele lengte der kromme* plaats heeft, doch dat het begin ervan door de boven onder a) besproken waarnemingsfouten wordt vertroebeld.

Een zeer moeilijk punt is *de verklaring* van deze daling. Er zijn er tot nu toe twee gegeven:

1. Die van ORTON en JONES.

Deze verwijzen naar een onderzoek van BURKE en DONNAN¹⁾, waarbij bleek, dat bij de reactie tussen zilvernitraat en alkyljodiden, de konstante k toenam met de aanvangskonzentratie c volgens de vergelijking: $k = Kc^n$, waarin K en n konstanten zijn. Hier zou nu dezelfde betrekking gelden, echter met een negatieve exponent n . Inderdaad werd bij uitzetting van $\log k$ tegen $\log c$ een rechte lijn verkregen. Door deze beschouwing wordt echter de oorzaak der daling niet opgehelderd. Het is slechts een mathematische omschrijving van de feiten.

2. Die van WILSDON en SIDGWICK.

Deze zeggen:

„If we suppose that the mobilities of the two reacting molecular species are inversely proportional to the viscosity, then the observed values ought to be multiplied by the square of the viscosity, in order to give the intrinsic velocity constant”.

De vergelijking:

$$v = k \times C_{anh.}$$

wordt veranderd in de bimoleculaire vorm:

$$v = k^1 \times \frac{C_{anh.}}{\eta} \times \frac{C_{water}}{\eta}$$

waarin η = de viskositeit. Hieruit volgt:

$$k^1 = k \times \frac{\eta^2}{C_{water.}}$$

C_{water} wordt dus bij elke proef als konstant blijvend aangenomen. De met deze formule berekende k^1 's vertoonden

¹⁾ Soc. 85, 555 (1904).

inderdaad „a fair approximation to constancy”. Echter is de wijze van correctie tamelijk willekeurig.

Ik ben er van overtuigd, dat deze daling met het mechanisme der hydratatie nauw verband houdt; de aard van dit verband is mij echter nog niet geheel duidelijk, waarom ik het hier onbesproken zal laten.

§ 2. *Hydratatie van azijnzuuranhydried in tegenwoordigheid van katalysatoren.*

Teneinde na te gaan, of H⁺-ionen op de hydratatie een positief katalytische invloed hadden, deden RIVETT en SIDGWICK¹⁾ twee proeven in tegenwoordigheid van een (vrij geringe) overmaat *azijnzuur*. Zij vonden bv.:

$$\left. \begin{array}{l} 0.2104 \text{ n. anhydried} \\ + 0.302 \text{ n. azijnzuur} \end{array} \right\} 0.4343 \quad k^{25} = 0.0660$$

terwijl voor 0.2104 n. anhydried alleen gevonden was: 0.0708.

Dit resultaat viel te verwachten. Elke meting met azijnzuuranhydried verricht — ook die met een willekeurig aangenomen nulpunt — geeft een serie goede konstanten. Een proef als die van RIVETT en SIDGWICK is er dus een, verricht bij (0.2102 + 0.302) n. anhydried, waarbij als begintijd werd genomen het ogenblik, waarop reeds 0.302 n. anhydried was omgezet. Voor 0.512 n. anhydried is nu gevonden de kleinere konstante: 0.0654, waarmee de door RIVETT en SIDGWICK gevondene goed overeenstemt.

De volgende konklusie van RIVETT en SIDGWICK:

„The concentration of acetic acid in the whole series of experiments varies from 0.02 to 1.39; that is, it varies in the ratio of 1 : 70. The concentration of the hydrogen ion is nearly proportional to the square root of that of the total acid and hence this rises in the ratio of 1 : 8. *On the nearest analogy available*, that of the hydrolysis of esters and of amides, we should expect the velocity constant to be proportional to

¹⁾ Loc. cit.

the concentration of the hydrogenion, and hence to rise with the concentration of the anhydride to something like eight times its original value, instead of which it falls about a fifth. *We must therefore conclude that the mechanism of the hydration of acetic anhydride is quite different from that of the hydrolysis of an ester, and that the hydrogenion plays no part in it*'.

is dus onjuist. Hun methode is ongeschikt ter beoordeling van de katalytiese werking der H^+ -ionen; zij moesten noodzakelijk de boven besproken daling weervinden.

In verband met de „nearest analogy” wilde ik nog opmerken, dat analoge metingen — dus met zuiver water of een kleine hoeveelheid azijnzuur — voor zover mij bekend is, bij esters nooit zijn gedaan¹⁾, zodat het nog best mogelijk en zelfs waarschijnlijk is, dat daar ook een dergelijk verband tussen verzepingskonstante en esterconcentratie zal bestaan.

Reeds in het „Annual Report” van 1910²⁾ werden de konklusies van RIVETT en SIDGWICK dan ook in twijfel getrokken en wel op grond van de grote invloed van kleine hoeveelheden van sterke zuren op de snelheid der acetyleringen met azijnzuuranhydried, bv. bij aminobasen³⁾ en oxyverbindingen⁴⁾.

Van groot belang voor de katalyse-vraag is het onderzoek van ORTON en JONES⁵⁾. Deze bestudeerden de hydratatiesnelheid in tegenwoordigheid van tal van stoffen als katalysator en wel volgens een analytische methode, die wat snelheid van uitvoering en nauwkeurigheid betreft, bij de elektrolytische vrij ver achterblijft.

Deze methode bestond uit een precipitatie van het onveranderde anhydried met 2.4 -dichlooraniline, afscheiding van het gevormde anilide en omzetting hiervan in het chloroamine met behulp van hypochloriet. Dit chloroamine: $C_6H_3Cl_2 \cdot NClAc$ werd vervolgens gcwogen.

1) WIJS' onderzoek omtrent de verzeping van metylacetaat (Ph. Ch. 11, 492; 12, 514) laat ik hier buiten beschouwing.

2) Pag. 64.

3) Zie bv. SMITH en ORTON: Soc. 93, 1242 (1908) enz.

4) FRANCHIMONT: Ber. 12, 1941; Rec. 18, 472; SKRAUP; Mon. 19, 458 enz.

5) Loc. cit.

Zij verkregen de volgende resultaten :

1. Alkali-hydroxyden, -carbonaten, -bikarbonaten en zelfs -acetaten verhoogden de hydratatiesnelheid zo zeer, dat bij 15° geen metingen meer konden worden verricht. Wel kon dit soms nog geschieden bij 0°; het is te betreuren, dat van deze metingen geen resultaten worden medegedeeld. Was dit het geval, dan zouden we in staat zijn, het H⁺- en het OH⁻-ion in zijn katalytiese werking te vergelijken. Nu kunnen we alleen zeggen, *dat de werking van het laatste veel groter is.*

2. De katalytiese werking van sterke zuren blijkt het duidelijkst in een ijszijnmedium; bij toevoeging van water vermindert hij en in zuiver water is hij slechts weinig opvallend, *doch zeker aanwezig.*

3. In een medium van 95 %-ig azijnzuur hadden *moleculaire* hoeveelheden van H₂SO₄, HCl, HBr of HClO₄ een volkomen gelijke katalytiese invloed. In media van 50 %-ig azijnzuur en minder is dit het geval voor *aequivalente* hoeveelheden dezer zuren, terwijl we bij tussenliggende concentraties noch bij moleculaire, noch bij aequivalente hoeveelheden zuur eenzelfde effect vinden. Dit wijst er op, dat de katalyse niet alleen wordt veroorzaakt door de H⁺-ionen, doch tevens door de ongedissocieerde molekulen.

In 90 %-ig azijnzuur bestond er tussen de hydratatiekonstante en de H₂SO₄-concentratie een vrijwel lineaire betrekking.

Dit onderzoek van ORTON en JONES doet ons zien de grote overeenkomst die er bestaat tussen het hydratatie- en het verzepingsproces. Er bestaan tussen beide in het algemeen *slechts graduele verschillen*. In het aanhangsel van dit hoofdstuk zal ik laten zien, dat dit verband logies ook te verwachten was¹⁾.

§ 3. *Hydratatie van andere vetzuuranhydrieden in water als medium.*

Het enige onderzoek, dat hiertoe behoort, is dat van WILSDON en SIDGWICK²⁾, uitgevoerd op dezelfde wijze als

¹⁾ Zie ook: Chem. Weekbl. 1914, pag. 754.

²⁾ Soc. 103. 1959 (1913).

het mijne, dus met de geleidingsvermogen-metode; het belangrijkste uit dit onderzoek is in de beide vorige §§ reeds besproken.

Al de gevonden hydratatiekonstanten werden weer op de in § 1 reeds vermelde wijze gekorrigeerd voor de viskositeit van de oplossing en de concentratie van het water bij elke proef. Bij de verdunde oplossingen, zoals door mij werden gebruikt (tot ± 0.04 n.) heeft deze korrektie vrijwel geen invloed. In tabel II geef ik dan ook een samenvatting van de door WILSDON en SIDGWICK bij deze lage concentraties gevonden *ongekorrigeerde* konstanten, echter, ter vergelijking met de mijne, omgerekend voor de minuut als tijdseenheid, dus met 60 vermenigvuldigd:

TABEL 2.

	0.4343 k^{18}	0.4343 k^{25}	$\frac{k^t + 10}{k^t}$
propionzuuranhydried .	0.0245	0.0356	1.75
n. boterzuur	—	0.0204	—
benzoëzuur	—	(0.00948)	—

De oplosbaarheid van het benzoëzuuranhydried is zo gering, dat de hier gevonden konstante slechts als een benaderingswaarde kan worden aangemerkt. Het is zeer te betreuren, dat nergens in deze publikatie volledige metingsresultaten worden vermeld, zodat men over het gedrag der konstanten bij elk experiment afzonderlijk geen oordeel kan vellen.

Proeven met monochloorazijnzuuranhydried deden zien, dat zowel bij 18° als bij 25° de hydratatiesnelheid hier zo groot was, dat een bepaling ervan onmogelijk was.

Belangrijke konklusies omtrent de groepsinvloed enz. trekken WILSDON en SIDGWICK uit hun gegevens niet. Op hun mening, als zou er geen innig verband tussen hydratatie- en dissociatiekonstante bestaan, kom ik in Hoofdstuk VII nog terug.

§ 4. *Hydratatie van azijnzuuranhydried in andere media.*

Het eerste kwantitatieve werk op dit gebied is verricht door MENSCHUTKIN en WASSILIEF ¹⁾. Niettegenstaande de door hen verkregen resultaten nogal interessant zijn, vond ik er nergens een volledig overzicht van, wat vermoedelijk aan de taal, waarin de verhandeling geschreven is (de russiese) geweten moet worden.

De bepalingen werden meestal uitgevoerd met een mengsel van *aequivalente* hoeveelheden anhydried en water (dit blijkt niet duidelijk, doch is zeer waarschijnlijk) homogeen gemaakt door toevoeging van een bekende hoeveelheid ($\pm 10\%$) azijnzuur. Bepaalde hoeveelheden van dit mengsel werden in glazen bolletjes ingesmolten en *bij* 19° in een thermostaat geplaatst. Na vaste tijden werd telkens een der bolletjes in een benzoliese aniline-oplossing gebracht, stukgestoten en het bij de reactie tussen overgebleven anhydried en aniline ontstane azijnzuur samen met het toegevoegde en het door hydratatie ontstane door titratie met bariet bepaald. Door afzonderlike series proeven was deze methode gecontroleerd; hij gaf zeer goede resultaten.

In de tabel op de volgende pagina vindt men uit vier gekombineerde onderling zeer goed kloppende metingen van MENSCHUTKIN en WASSILIEF de konstanten afgeleid voor de mono- en voor de bimoleculaire reactie. We zien, dat de reactie zeer langzaam en volledig verloopt, doch dat noch k^I , noch k^{II} inderdaad „konstant” is. *De reactie schijnt dus vrij gekompliseerd te zijn.*

Werd meer water toegevoegd dan 1 mol. dan werd de ontledingssnelheid groter en wel bestond er bij het begin der reactie vrijwel evenredigheid tussen de waterconcentratie en de omgezette hoeveelheid anhydried. Ditzelfde is later over een veel groter concentratiegebied door ORTON en JONES ²⁾ teruggevonden.

Omtrent de toevoeging van azijnzuur merken zij op: ³⁾

„Ongetwijfeld blijft de toevoeging van deze laatste verbinding niet zonder invloed op de ontledingssnelheid van azijnzuuranhydried”.

¹⁾ Journ. Russ. phys. chem. Ges. **21**, 188 (1889).

²⁾ Loc. cit.

³⁾ OSTWALD's oudste metingen der dissociatiekonstanten staaui in dezelfde band van het Journ. Russ. phys. chem. Ges. gerefereerd.

TABEL 3.

tijd	hoeveelheid om- gezet anhydried	$k^I = \frac{1}{t} \log. \frac{A}{A-x}$	$A k^{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x} (A = 87.36)$
0	12.64%	—	—
1 uur	22.14	0.0500	0.122
2	30.31	490	127
3	36.64	465	126
4	42.10	447	127
5	47.20	437	131
8	58.56	405	138
9	61.61	397	142
10	64.54	391	146
15	76.15	376	178
20	82.39	348	198
24	87.02	345	238
27	89.39	338	268
∞	100	—	—

} konstant!

Zij deden nu proeven in tegenwoordigheid van *isoboterzuur* met het doel uittemaken, of deze invloed in verband stond met de dissociatiekonstante van het zuur en kregen hier dezelfde snelheid als bij azijnzuur. De konklusie, die zij hieruit trekken — dat de invloed van het medium geen specifieke zou zijn — zal wel niet juist zijn. De opzet van hun proeven laat geen beslissing in deze vraag toe.

Temperatuurverhoging bespoedigt de omzetting zeer. Bij 100° was een aequimolekulaair mengsel van anhydried en water, gemengd met 11.86% azijnzuur in 1½ uur prakties gehydrateerd.

Ten slotte kan ik nog wijzen op twee onderzoekingen met aequimolekulaire hoeveelheden anhydried en water, waarbij van de verandering ener fysiese konstante met de tijd werd gebruik gemaakt. De eerste van deze beide is die van BENRATH¹⁾; deze trachtte de hydratatiesnelheid te bepalen door het nagaan van de verandering in de dichtheid van het systeem, daarbij gebruik makende van de bij andere

1) Ph. Ch. 67, 501 (1909).

reakties opgedane ervaring, dat deze dichtheidsveranderingen recht evenredig waren met de concentratieveranderingen der reagerende stoffen. Deze dichtheidsveranderingen zijn vrij gering, de methode is dus minder nauwkeurig. Hieronder geef ik de enige door hem verrichtte proef volledig weer:

TABEL 4.

t (in min.)	dichtheid	$k_1 = 10^5 \cdot \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$	Door mij berekend	$k_{11} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$
0	1.06246	—	—	—
34	6194	18.2	18.05	0.00187
60	6156	18.2	18.1	192
81	6127	18.1	18.1	195
112	6095	18.1	17.0	187
234	5950	17.7	17.7	219
314	5886	18.2	16.9	224
404	5797	17.9	17.8	262
455	5756	18.1	18.1	282
∞	5373	—	—	—

Om het anhydried-watmengsel homogeen te maken, werd weer ijsazijn en wel 100 gram op 34 gram anhydried toegevoegd.

We krijgen hier met de *monomoleculaire* formule *zeer goede konstanten*, terwijl weer — in strijd met hetgeen we à priori zouden verwachten — de formule voor de *bimoleculaire* reaktie stijgende konstanten gaf. Ook langs deze weg vinden we dus weer het abnormaal verloop der reaktie terug.

Een dergelijk vrij gekompliseerd reaktiebeeld wordt verkregen bij het bestuderen van de viskositeitsverandering van een mengsel van azijnzuuranhydried, water en ijsazijn, wat gedaan is door DUNSTAN en MUSSELL¹⁾. Deze onderzoekingsmethode is echter nog minder betrouwbaar: de verandering in de viskositeit is buitengewoon gering ($\pm 4\%$); de tijd nodig voor het vloeien door de kapillair is vrij groot,

¹⁾ Soc. 99. 565) 1911).

wat een onzekerheid geeft in de tijd, waarop de waarneming heet te geschieden enz. Zij vermelden slechts één serie metingen met aequimoleculaire hoeveelheden anhydried en water bij een niet opgegeven temperatuur: de formule voor de monomoleculaire reactie gaf weer *goede konstanten*, die voor de bimoleculaire gaf weer *stijgende*.

Het is merkwaardig, dat: „... at some concentrations (bv. 2 mol. anhydried op 1 mol. water) the absolute viscosities may rise to a maximum and then steadily fall”. DUNSTAN en MUSSELL zien dan ook wel in: „that the above reaction is by no means so simple as might be supposed”.

Eigenaardig is het, dat zowel door BENRATH, als door DUNSTAN en MUSSELL de formule voor de reactie van de eerste orde uitsluitend wordt toegepast, zonder te vermelden waarom. Daar de reactie plaats vond tussen aequimoleculaire hoeveelheden anhydried en water, had eerst in elk geval de bimoleculaire reactie-formule getoetst dienen te worden.

De resultaten der in deze § besproken onderzoeken zijn van zeer veel belang voor de opheldering van het mechanisme van het hydratatieproces: ze zullen in Hoofdstuk VI nader worden verwerkt.

Door ORTON en JONES¹⁾ is de stabiliteit van het azijnzuuranhydried tegenover water nog onderzocht in een medium van waterige aceton en in een overmaat van anhydried. Water lost voor 2.7 % in azijnzuuranhydried op. De resultaten van deze metingen worden echter niet medegedeeld; slechts de gevonden konstanten zijn in een tabel verenigd. Waarschijnlijk leverden deze proeven dus niets bijzonders op.

De verschillende onderzoeken betreffende de stabiliteit van anhydrieden van tweebasiese zuren zullen in Hoofdstuk VII gezamenlijk en zoveel mogelijk krieties, onder gebruikmaking van de in dit proefschrift verkregen resultaten worden behandeld.

¹⁾ Soc. 101. 1708 (1912).

Overeenkomst en ^{an}gradueel verschil tussen vetzuren en alcoholen.

Uit het in § 2 van Hoofdstuk I gegeven overzicht van de onderzoekingen van ORTON en JONES¹⁾ betreffende het hydratatieproces der zuuranhydrieden blijkt overtuigend, dat bij de hydratatie en de esterverzeping slechts graduele verschillen in de werking van diverse katalysatoren bestaan.

Ook uit andere feiten blijkt een sterke overeenkomst tussen deze beide processen.

Zoo heb ik²⁾ bv. gevonden, dat de hogere vetzuuranhydrieden niet hydrateren volgens een reactie van de eerste orde, doch dat de konstanten — berekend met de monomoleculaire formule — *een regelmatige daling* vertonen³⁾. Deze daling (hoewel veel zwakker) vindt men nu terug bij de boterzure en isoboterzure aetylesters, zoals uit onlangs door PALOMAA⁴⁾ gepubliceerde metingen blijkt.

2. Tegen dit parallelisme van hydratatie en verzeping zou men nu kunnen aanvoeren, dat het laatste proces *omkeerbaar* was en het eerste niet. Dit is echter nog de vraag. Het systeem zuuranhydried-water is nl. vrijwel steeds bij een grote overmaat van de tweede komponent onderzocht; wanneer nu het evenwicht bij kamertemperatuur sterk naar de kant van het zuur verschoven ligt, zal er in verdunde waterige oplossing prakties geen anhydried meer over zijn.

Gevallen, waar anhydried en zuur *in waterige oplossing* met elkaar in evenwicht zijn, zijn in andere reeksen ook wel bekend. Ik noem bv. de dialkylmaleïnezuuranhydrieden⁵⁾ (die in vaste vorm slechts als anhydried bekend zijn en

1) Loc. cit.

2) Vgl. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 22, 634 (1913).

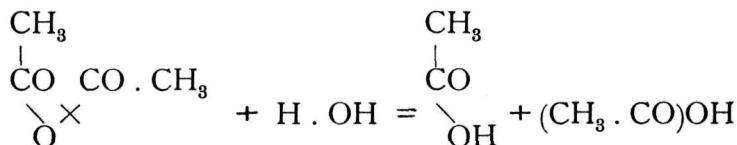
3) Het 5e Hoofdstuk van dit proefschrift behandelt uitvoerig de hier bedoelde daling. In Hoofdstuk VI wordt vervolgens de verklaring ervan gegeven.

4) Ann. acad. scient. Fennicae. Ser. A, 4, No. 2 (1913).

5) WALDEN, Ph. Ch. 8, 498 (1891).

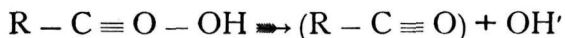
waarvan de waterige oplossing slechts langzaam met bariet kan worden getitreerd), de laktonen ¹⁾, enz.

3. Dit parallelisme is nu direkt te doorzien, wanneer het zuuranhydried ook als een *ester*, dus een der beide samenstellende azijnzuurmolekulen als de *alkohol* wordt beschouwd; aldus:



of: acetylacetaat + water = azijnzuur + acetylalkohol. Propionzuuranhydried wordt dus „propionylpropionaat” enz.

Dit denkbeeld is volstrekt niet nieuw. Reeds bij CHIOZZA ²⁾ vindt men de naam „Valeriansäurevalerianat” voor valeriaan-zuuranhydried. EULER ³⁾ bepaalde het evenwicht tussen ester, water, zuur en alkohol en vond daarbij, dat de esterhydrolyse *toenam*, wanneer het gebruikte zuur *sterker elektrolyties gedissocieerd* was. Dit bracht hem op het idee, dat het zuur hier als *base* zou werken en hoofdzakelijk gedissocieerd zou zijn in R.CO' en OH', daarnaast echter ook nog in: R.COO' en H'. Ook de alkohol zou dan natuurlijk zo'n tweeledige dissociatie vertonen. (R' en OH', resp. R.O' en H'). Ook F. GOLDSCHMIDT ⁴⁾ is naar aanleiding van onderzoekingen omtrent de esterhydrolyse van hem zelf, van EULER, van HENRIQUES e.a. gekomen tot de onderstelling van een *acylkation* (R.CO)*. Volgens hem „erscheint seine kationische Funktion bei Annahme einer normalen Konstitution unerklärlich”; hij geeft aan de acylbase dan ook een afzonderlike konstitutie en wel met vierwaardige zuurstof:



zeggende: „Ist ja doch der basische Charakter ein Specificum der Verbindungen mit tetravalentem Sauerstoff”.

Deze kationiese groep gebruikt hij nu voor een „Syste-

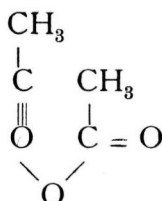
¹⁾ HENRY, Ph. Ch. 10, 96 (1892).

²⁾ Ann. 84, 107 (1852).

³⁾ Ph. Ch. 36, 405 (1901).

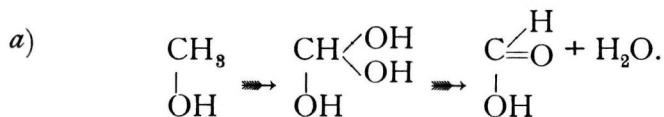
⁴⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 10, 221 (1904).

matik der Karbonsäurederivaten nach dem Prinzip des Aufbaues aus polar verschiedenen Komponenten', op dezelfde wijze als ik hieronder zal doen, doch zonder diep op de verschillende kwesties in te gaan. Hij bespreekt even het azijnzuuranhydried, dat dus volgens hem tot formule moet hebben:



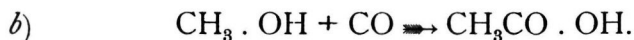
en waaruit door hydratatie zou ontstaan 1 mol. zuur en 1 mol. acylbase, welke laatste zich daarna in azijnzuur omlegt.

4. Afgezien nog van het feit, dat een dergelijke structuur van de acylbase zeer onwaarschijnlijk is — bij de omlegging moet het molekuul tijdelijk in twee stukken breken — is zelfs de onderstelling van een afzonderlijke structuurformule geheel overbodig. Gaan we daartoe na, hoe we ons het vetzuur uit de alcohol afgeleid kunnen denken:



Dergelijke tussenverbindingen zijn ook wel bekend; men denke bv. aan de ortovetzure esters. Verder is het ook waarschijnlijk, dat bij gewone zuuroplossingen altans een uiterst gering deel in deze vorm aanwezig is.

Het zuur is dus uit de alcohol ontstaan door vervanging van 2 H's door een O-atoom.



Deze syntese is, voor de Na-verbindingen, door FRÖLICH¹⁾ prakties uitgevoerd. Tussen de alkyl- en de hydroxylgroep is dus een CO ingeschoven.

Het is een algemeen erkend feit, dat de alcoholen zeer zwak zure eigenschappen bezitten; men denke bv. aan de

¹⁾ Ann. 202, 294 (1880).

alkoholaten, die door niet te veel water slechts ten dele in alcohol en base worden ontleed. Door de „negatieve” werking van het ingevoerde O-atom, resp. de tussengeschoven CO-groep wordt deze *zuurfunctie versterkt*. Men heeft hier eenvoudig te doen met het verschijnsel, dat de zure eigenschappen versterkt worden bij toenemen van het aantal der OH-groepen, welk verschijnsel men bij de jodium-, zwavel- en stikstofderivaten terugvindt. Zeer duidelijk blijkt dit uit de metingen van AUERBACH.¹⁾

Deze vond nl.:

		<i>Dissociatiekonstante.</i>
Metylalkohol CH_3OH	of $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	zeer klein.
Formaldehyd $\text{H} \cdot \text{COH}$.	of $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{OH} \end{array}$	$\pm 10^{-14}$.
Mierenzuur $\text{H} \cdot \text{COOH}$	of $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	2.1×10^{-4} . ²⁾
Koolzuur $\text{O} \cdot \text{C}(\text{OH}_2)$	of $\begin{array}{c} \text{HO} \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$	Is waarschijnlijk een zeer krachtig zuur. In oplossing is het echter grotendeels gesplitst als volgt: $\text{H}_2\text{CO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. ³⁾

Een reden, waarom nu door de versterking der zuurfunctie de alcoholiese eigenschappen geheel zouden zijn verdwenen, is niet aan te geven. Dit kan niet het geval zijn; *de alcoholfunctie is slechts verzwakt*. We komen dus tot een *gradueel* verschil tussen beide klassen van verbindingen.

$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ is vooral alcohol, daarnaast zuur,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{OH}$ is vooral zuur, daarnaast alcohol.

¹⁾ Ber. 38, 2836 (1905).

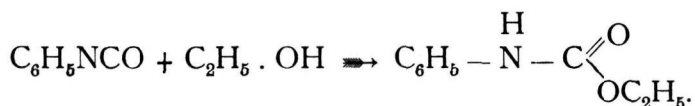
²⁾ OSTWALD, Ph. Ch. 3, 170 (1889).

³⁾ VORLÄNDER en STRUBE: Ber. 46, 172 (1913). THIEL: Ber. 46, 241, 867 (1913).

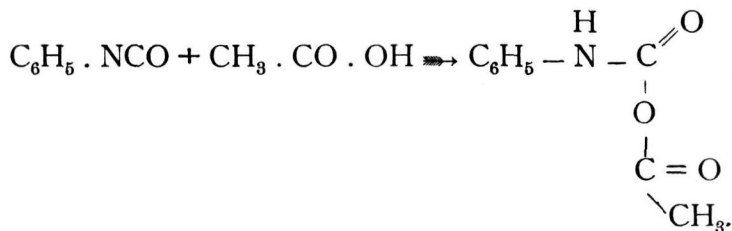
5. Teneinde deze overeenkomst tussen alcoholen en vetzuren langs chemiese weg te bewijzen, moeten we aantonen, dat *in beide* zowel de OH-groep als het H-atom dezer groep als reaktief bestanddeel kan voorkomen. Dit gelukt nu zeer eenvoudig als volgt:

a) Laten we PCl_3 inwerken, dan wordt in beide gevallen de (OH)-groep door chloor vervangen; uit het zuur ontstaat het zuurchloride CH_3COCl , uit de alcohol het halogeenalkyl $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

b) Fenylisocyaanaat — een reagens op beweeglijke waterstofatomen — reageert met de alcohol onder vorming van uretaan:



Op dezelfde wijze zouden we met het vetzuur verwachten:



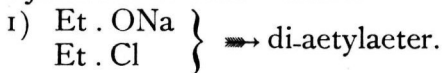
Deze verbinding zal zeker koolzuur afsplitsen om over te gaan in acetanilide. Dit nu is niet bekend; wel weten we echter, dat azijnzuuranhydried en fenylisocyaanaat bij verhitting op 170° koolzuur en acetanilide geven ¹⁾.

6. Een afspiegeling van deze analogie zullen we moeten vinden bij de *derivaten* der zuren en alcoholen. Nemen we als eerste voorbeeld de aeters, esters en zuuranhydrieden, welke nu alle drie volgens onderstaande tabel als esters worden opgevat.

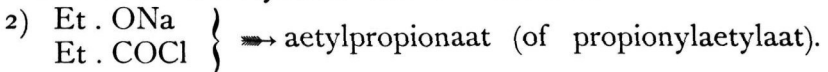
¹⁾ LEUCKART, Ber. 18, 875 (1885).

Verbinding.	Zuur.	Alkohol.
diaetylaeter aetylpropionaat propionzuuranhydried	aetylalkohol propionzuur propionzuur	aetylalkohol aetylalkohol ¹⁾ propionylalkohol

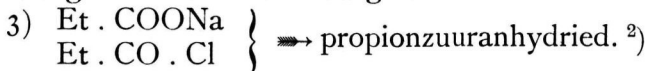
Allereerst valt hier wel de grote overeenkomst in de bereidingswijzen op. Alle kunnen n.l. gemaakt worden uit „het Na-zout van het zuur met het zoutzure zout van de bijbehorende base” aldus:



Dit is de aetersyntese van WILLIAMSON.



Eveneens — en dit steunt onze onderstelling zeer — kunnen zij bereid worden uit EtCl met Et · CO · ONa. Dit gaat echter veel lastiger.



Zeer merkwaardig is ook de overeenkomst der fysiologische eigenschappen. De geur van isoamylisovaleriaat is van die van isovaleriaanzuuranhydried in verdunde toestand niet te onderscheiden; beide hebben een appengeur en veroorzaken hoesten.

Alle drie de estersoorten worden door water ontleed; echter *met een zeer verschillende snelheid*, zodat hier weer *graduele* verschillen optreden. Aan de spits staat het zuuranhydried, achteraan komt de aeter, waarin eerst na 3 à 4 maanden een duidelijke jodoformreactie gevonden wordt.³⁾ Door de onderzoeken van de laatste tijd⁴⁾ staat nu wel vast, dat deze ontledingssnelheid verband houdt met de sterkte van het bij de reactie ontstane zuur. We hebben hier te maken met twee volgreakties. Het zuur dissocieert n.l. voor een gedeelte en er zal zich dan weer een nieuwe

1) Of omgekeerd!

2) Azijnzuur-benzoëzuuranhydried kan worden bereid uit:
acetylchloride + Na-benzoaat; GERHARDT: Ann. 87, 81.
benzoylchloride + Na-acetaat; LOIR: Bull. 32, 68.

3) LIEBEN, Ann. 165, 135; Suppl. 7, 321.

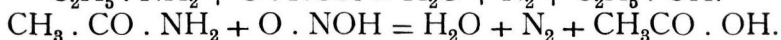
4) BÖESEKEN, SCHWEIZER en VAN DER WANT, Rec. 31, 86 (1912); BÖESEKEN en VERKADE, loc. cit. Zie ook Hoofdstuk III § 5; VII § 2.

hoeveelheid ester omzetten. De neiging tot ionenvorming is nu bij de alcoholen zeer klein; bij de vetzuren in verhouding daarvan zeer groot.

Ook in hun neiging tot vorming van additieproducten — bv. met perchloorzuur en ferricyaanwaterstofzuur (zie Hoofdstuk VI § 5) — vertonen deze stoffen een grote overeenkomst.

7. Een krachtige steun voor de alcoholfuncties der vetzuren vinden we nog in het voorkomen van esters van verschillende anorganiese zuren, zoals *acetylnitraat*: $(\text{CH}_3\text{CO})\text{NO}_3$, *acetylsulfide*: $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{S}$, *acetylchloride*: $(\text{CH}_3\text{CO})\text{Cl}$. Deze opvatting van het chloride bv. schijnt mij te verkiezen boven de gebruikelijke, d.i. de opvatting als een *gemengd anhydried* van zoutzuur en azijnzuur.

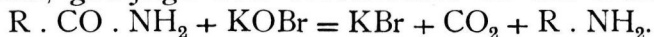
De bereidingswijzen der zuurchloriden sluiten zich weer geheel bij die der alkylchloriden aan; ook hun reacties zijn gelijk, bv. die met NH_3 en KCN . Hetzelfde is het geval voor de amido-verbindingen: $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2$ en $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$. Men denke bv. slechts aan de reactie met salpeterigzuur (PIRIA).



Ik meen tans echter voldoende te hebben aangetoond, dat tussen alcoholen en vetzuren en tussen hun overeenkomstige derivaten zeer grote overeenkomst bestaat; dat in het algemeen de verschillen slechts *gradueel* zijn.

Van dit hier afgeleide verband zal in de volgende hoofdstukken herhaaldelijk bij wijze van werkhypothese gebruik gemaakt worden.

8. Het spreekt vanzelf, dat er intussen ook *essentieele* verschillen voorkomen. De derivaten der vetzuren vertonen soms reacties met lichamen, waarmee de alcoholen niet of geheel anders reageren. Ik noem bv. de reactie van HOFMANN, gewijzigd door HOOGWERFF en VAN DORP:



Deze berusten dan echter op de aanwezigheid van de CO-groep, bv. op de mogelijkheid van koolzuurafplitsing en zijn dus bij de alcoholen onmogelijk.

HOOFSTUK II.

Beschrijving der Methode van Onderzoek.

§ 1. *Inleiding.*

In dit hoofdstuk zal ik alleen bespreken de wijze, waarop de dissociatie- en hydratatiekonstanten werden bepaald. De methode ter bepaling der hydratatiewarmte komt eerst later ter sprake.

De metingen van het elektrisch geleidingsvermogen der verschillende zuur- en anhydriedoplossingen hadden plaats volgens de gebruikelijke methode van KOHLRAUSCH, dus met de brug van WHEATSTONE en telefoon. Een beschrijving dezer instrumenten is hier overbodig.

De brugdraad werd gekalibreerd met behulp van een nieuwe, door KÖHLER geleverde reostaat; de correctie was hoogstens 1,5 mm. Er werd zorg gedragen, dat de aflezingen op de brugdraad zoveel mogelijk vielen tussen 400 en 700 mm. Aan de beide uiteinden wordt de onnauwkeurigheid te groot. In bijna alle gevallen was een aflezing tot op 0,5 mm. meer dan voldoende; een enkele maal werden nog tienden van mm. geschat.

Daar bij de snelheidsmetingen de brugaflezingen vlug achter elkaar moeten geschieden, kan in de thermostaat ($25^{\circ},0$ C) slechts met tussenpozen worden geroerd. Dit is geen bezwaar, wanneer de thermostaat maar groot is en de roerder krachtig. De temperatuur werd dan ook makkelijk binnen $0^{\circ},05$ konstant gehouden.

Metingen bij 0° werden uitgevoerd door plaatsing van het geleidingsvermogenvat in een klein waterbad, gevuld met zuiver, smeltend ijs. De grote thermostaat was zeer moeilijk op 0° te brengen.

Het gebruikte weerstandsvat was er een van ARRHENIUS-OSTWALD met geplatineerde horizontale elektroden. De capaciteit ervan werd herhaaldelijk met zorgvuldig bereide

0.02 en 0.01 n. chloorkaliumoplossingen gekontroleerd. De gewoonlijk ook nog gebruikte 0.1 n. oplossing geeft iets te hoge waarden en werd daarom niet gebruikt. Ik koos de capaciteit niet te groot: resp. voor de beide vaten 0.25 en 0.16 ongeveer.

Het geleidingsvermogenwater werd verkregen door redestillatie over bariet van gewoon gedestilleerd water en opvanging onder buitensluiting van de lucht. De κ was 1 à 2×10^{-6} . Dit eigengeleidingsvermogen van het water werd bij mijn metingen om de volgende reden¹⁾ nooit afgetrokken:

Het grootste gedeelte van dit eigengeleidingsvermogen wordt nl. veroorzaakt door koolzuur. Maakt men nu met het water een zuuroplossing, dan wordt door de relatief grote H^+ -ionenconcentratie van dit zuur de koolzuurdissociatie prakties geheel teruggedrongen en het eigengeleidingsvermogen van het water dus sterk verminderd.

§ 2. *Bepaling van de dissociatiekonstanten der zuren.*

Van het te onderzoeken zuur werd een afgewogen hoeveelheid in een geijkt maatkolfje van 200 cc. gespoeld, waarna ter controle een paar maal een bepaald volume dezer vloeistof zeer zorgvuldig met bariet en fenoltaleïne werd getitreerd. De door titratie gevonden concentratie werd als de juiste aangenomen.

Met deze standaardoplossing (a) werden nu enige andere bereid. De verdunningen werden niet in het vat uitgevoerd, daar hiervoor speciale' op uitvloeijing en opname geijkte pipetten nodig zijn en deze methode bij sommige zuren tot moeilijkheden aanleiding kan geven²⁾. Ik verdunde als volgt, natuurlijk met een geijkte pipet:

50 cc. van (a) tot 100 cc.	(b)	1 verdunning
50 cc. „ (a) „ 200 cc.	(c)	1 „
50 cc. „ (c) „ 100 cc.	(d)	2 verdunningen
50 cc. „ (c) „ 200 cc.	(e)	2 „

¹⁾ OSTWALD-LUTHER; LUNDEN: Samml. Chem. Vortr. XIV. 1/3 pag. 11.

²⁾ Zie bv. OSTWALD's bepalingen voor mierenzuur: Ph. Ch. 3, 174 (1889). De konstante neemt door ontleding van het zuur aan de platina-elektroden regelmatig af.

Deze methode heeft het grote voordeel, dat oplossing (g) nu bv. bereid wordt door *drie* achtereenvolgende verdunningen: (a) \rightarrow (c) \rightarrow (e) \rightarrow (g), terwijl telkens 1 : 1 verdund, 6 verdunningen nodig zouden zijn geweest. Elke verdunning brengt een zekere fout met zich; de totaal fout is nu dus kleiner.

Van deze oplossingen werd nu het specifiek geleidingsvermogen bepaald (natuurlijk bij verschillende reostaatweerstand), waarna dit met de concentratie (uitgedrukt in grammols zuur per liter) tot een kromme werd verenigd. We komen dus zo tot een grafiese korrektie van het geleidingsvermogen.

De dissociatiekonstante werd berekend met behulp der OSTWALD'se formule:

$$K = \frac{a^2}{(1-a)v} = \frac{a^2c}{1-a}$$

Het molekulaair geleidingsvermogen bij oneindige verdunning μ_{∞} werd zowel bij 0° als bij 25° steeds ontnomen aan de tabel op pag. 9 van LUNDÉN's boekje: „Affinitätsmessungen an schwachen Säuren und Basen.”

Lange tijd heb ik er over nagedacht, of het nodig zou zijn, bij deze metingen van het elektrisch geleidingsvermogen een korrektie voor de *viskositeit* der oplossing in te voeren; tenslotte heb ik het echter om de volgende twee redenen niet gedaan:

a) Mijn snelheidsmetingen zijn verricht bij geringe anhydriedkoncentraties (hoogstens ± 0.03 grammol per liter), zoodat de viskositeit dezer oplossingen slechts zeer weinig van die van zuiver water verschilt.

b) Het verband tussen viskositeit en geleidingsvermogen is nog lang niet definitief vastgesteld. Het aanbrengen van een korrektie heeft dus iets willekeurigs en het zou de vraag zijn of de resultaten er betrouwbaarder door werden.

Om de juistheid van deze laatste reden in te zien, hebben we bv. slechts te vergelijken de onderzoeken van WALDEN¹⁾ met die van DUTOIT en DUPERTHUIS²⁾. De eerste vond, dat voor tetraätylammoniumjodide in een groot aantal

1) Ph. Ch. 55, 207 (1906).

2) Journ. chim. phys. 6, 726 (1908).

oplosmiddelen het produkt van het geleidingsvermogen bij oneindige verdunning en de viskositeit konstant was (nl. 0.700) en tevens onafhankelijk van de temperatuur. De laatsten herhaalden deze proeven met een andere elektrolyt (NaJ) en enkele andere oplosmiddelen en konden daarbij de regel van WALDEN in het geheel niet bevestigen.

Door RIVETT en SIDGWICK ¹⁾ is aangenomen, dat de ionensnelheid omgekeerd evenredig was aan de viskositeit van het medium en wel naar aanleiding van de onderzoeken van HARTLEY, THOMAS en APPLEBEY ²⁾, BOUSFIELD ³⁾, PELLAT ⁴⁾ e.a., die het teorema van G. G. STOKES ⁵⁾ — betreffende de snelheid van een bolvormig deeltje, dat zich onder invloed van een konstante kracht in een viskeus medium beweegt — toepasten op de ionenbeweging. Dit teorema laat zich voor dit geval echter niet verifiëren: in de vergelijking ervan komt voor de straal van het ion en deze is volgens KOHLRAUSCH ⁶⁾, H. C. JONES ⁷⁾ e.a. veranderlijk, daar het ion een zeker variabel en onbekend aantal molekulen van het medium zou meevoeren.

In mijn geval hebben we bovendien nog te doen met een mengsel van twee stoffen (water en anhydried) als medium, dat nog voortdurend van samenstelling verandert en juist van deze gekompliseerde gevallen weten we nog helemaal niets. ⁸⁾

§ 3. *Bepaling van de hydratatiekonstanten der Anhydrieden.*

De bepaling van de hydratatiekonstanten der vloeibare anhydrieden had als volgt plaats:

Een kleine hoeveelheid geleidingsvermogenwater werd in een goed uitgestoomd Jena-Erlemeyer'tje op de gewenste temperatuur gebracht. Vervolgens werden enige druppels van het anhydried toegevoegd en korte tijd flink

1) Soc. 97, 733 (1910).

3) Ph. Ch. 53, 257 (1905).

2) Soc. 93, 538 (1908).

4) C. r. 144, 902 (1907).

5) „Mathem. und Physik. Abhand“, 3, 59.

6) Proc. Royal Soc. 71, 338 (1903).

7) Amer. Chem. Journ. 23, 89 (1900).

8) Het hierover handelende boek van JONES „Conductivity and viscosity in mixed solvents“ (Washington 1909), is een geweldige verzameling feiten zonder enig definitief resultaat.

geschud, natuurlijk zoveel mogelijk in het termostaatwater of in ijs.

Loste het anhydried volkomen op, dan werd deze oplossing direkt in de voorgewarmde (resp. voorgekoelde) cel overgebracht; zo niet, dan werd de oplossing zo snel mogelijk door een uitgespoeld, asvrij filter in het vat gefiltreerd. De anhydried-bolletjes blijven dan volkomen op het filter achter.

Na inplaatsen van de elektroden, omroeren door op en neer bewegen hiervan en een korte poos wachten, tot het geheel de gewenste temperatuur — die natuurlijk wat veranderd is — weer bereikt heeft, konden de aflezingen beginnen. De eerste aflezing had meestal plaats $1\frac{1}{2}$ à 3 minuten na de menging van anhydried en water.

Met behulp van een chronometer werd nu met bepaalde tijdsintervallen — afhankelijk van de snelheid, waarmee het anhydried zich omzet, doch nooit minder dan $\frac{1}{2}$ ' — het geleidingsvermogen der vloeistof bepaald. Met behulp der kromme $\kappa = f(c)$ werd nu de concentratie van het zuur op elk dezer tijdstippen bepaald, d.i. de hoeveelheid dan omgezet anhydried. Uit het maximum geleidingsvermogen, dat ten slotte gevonden wordt, leiden we op dezelfde wijze de beginkoncentratie van het anhydried (A) af.

Deze interpolatie ter bepaling van de zuurconcentratie is natuurlijk alleen dan juist, wanneer het anhydried zelf geen geleidingsvermogen bezit. Hieromtrent bezitten we geen zekerheid. Wel zal in het volgende met vrij grote waarschijnlijkheid worden aangetoond, dat het anhydried met water intermediaire verbindingen aangaat¹⁾ en het is mogelijk, dat deze additieverbindingen tot de *uiterst zwakke* elektrolyten behoren.

In elk geval levert de aanname, dat het anhydried de stroom niet geleidt, ons goede konstanten op, zoals in de twee volgende hoofdstukken zal blijken.

Daar het anhydried nooit 100 %-ig zal zijn en bij het inzetten der proeven bij 0° steeds verwarming, bij die bij $25^\circ.0$ steeds afkoeling optreedt, kan het ogenblik der anhydriedtoevoeging niet als begintijdstip der metingen worden genomen. Als begintijd nam ik dus een willekeurige,

¹⁾ Zie hiervoor Hoofdstuk VI.

nauwkeurig vastgestelde brugaflezing; de formule, waarmee de konstanten moesten worden berekend, was dus:

$$0.4343 k = \frac{1}{t_2 - t_1} \log. \frac{A - c_1}{A - c_2}$$

Hierin zijn:

$t_2 - t_1$ = de tijd verlopen sedert de aannahme van het nulpunt.

A = de eindzuurconcentratie = beginanhydriedconcentratie.

c_1 = zuurconcentratie bij de begintijd.

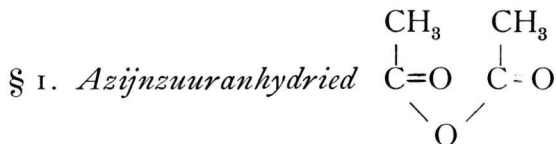
c_2 = zuurconcentratie na $(t_2 - t_1)$ minuten.

De hoeveelheid zuur, in het anhydried aanwezig, heeft nu in het geheel geen invloed.

HOOFDSTUK III.

Bepaling van de hydratatiekonstanten der vetzuur-anhydrieden.

Volgens de in het vorige hoofdstuk uitvoerig beschreven methode zijn nu allereerst enige *enkelvoudige* vetzuuranhydrieden onderzocht. Onder enkelvoudige anhydrieden versta ik die anhydrieden, welke *van één zuur* zijn afgeleid. De resultaten zullen in de volgende §§ worden medegedeeld¹⁾.



OST en KLEIN²⁾ hebben er reeds op gewezen, dat bijna alle azijnzuurpreparaten uit de handel mierenzuurhoudend zijn en dat dit mierenzuur niet door gefractioneerde destillatie is te verwijderen, ook niet, wanneer bij het destilleren permanganaat toegevoegd werd.

Hun vermoeden, dat een afscheiding van het mierenzuur door gefractioneerde kristallisatie mogelijk zou zijn, is niet bevestigd. BOUSFIELD en LOWRY³⁾ en ik zelf hebben gevonden, dat het uitgevroren azijnzuur steeds mierenzuur bleef bevatten, zodat we moeten aannemen, dat deze beide zuren een isomorfe mengingsreeks vormen⁴⁾. Omgekeerd is azijnzuurhoudend mierenzuur evenmin door destillatie te zuiveren. Een volledig onderzoek van dit stelsel is echter zeer gewenst.

Het ten slotte gebruikte handelspreparaat werd onder

¹⁾ Deze resultaten zijn namens Prof. BÖESEKEN en mij medegedeeld in de Versl. d. Kon. Akad. v. Wetensch. van 27 Dec. 1913 (22, 632).

²⁾ Chem. Zeit. 32, 815.

³⁾ Soc. 99, 1434 (1911).

⁴⁾ Aanwijzingen hiervoor vindt men bij: HEINTZ: Pogg. Ann. 92, 588 (1854) en DE VISSER: Rec. 17, 182, 346 (1898).

gewone druk over zilveroxyde gefractioneerd; het kookte tussen 118^o.1 en 118.6^o bij 769 mm. en was nagenoeg mierenzuurvrij.

sociatie- Ik heb met dit zuur slechts één serie bepalingen verricht, stante. daar ik meende deze dissociatiekonstante als voldoende vaststaande te kunnen beschouwen. De uit onderstaande A. 25^o.0 metingen berekende K^{25} (1.82×10^{-5}) sluit zich volkomen

TABEL 5.

$\mu_{\infty} = 387$					
v	c	α	μ	α_v	K^{25}
8.277	0.1208	0.035644	4.67	0.0121	1.79×10^{-5}
16.554	0.0604	4028	6.67	172	1.82
33.108	3021	2835	9.38	242	1.81
66.215	1510	1983	13.13	339	1.80
132.43	0.00755	1397	18.50	478	1.81
262.86	378	0.04988	26.17	676	1.85
529.72	189	683	36.18	935	1.82
1059.4	0.000944	477	50.53	0.130	1.84

of gemiddeld:

$$\underline{K^{25}_{\text{azijnzuur}} = 1.82 \times 10^{-5}.}$$

aan bij die gevonden door:

- OSTWALD ¹⁾: $K^{25} = 1.80 \times 10^{-5} (\mu_{\infty} = 387)$.
 JAHN EN SCHRÖDER ²⁾: $= 1.85 \times 10^{-5}$ (geinterpoleerd).
 LUNDÉN ³⁾: $= 1.86 \times 10^{-5}$ (uit hydrol. metingen).
 JONES EN WHITE ⁴⁾: $= 1.84 \times 10^{-5} (\mu_{\infty} = 384)$.

Bovendien komen in de literatuur nog twee afwijkende opgaven voor, nl. van RIVETT EN SIDGWICK ⁵⁾ ($\pm 1.9 \times 10^{-5}$ voor $\mu_{\infty} = 392.4$) en van DHAR EN DATTA ⁶⁾ ($\pm 1.95 \times 10^{-5}$). Deze metingen zijn echter zeker onbetrouwbaar; het laatste cijfer is bv. een gemiddelde uit drie zeer afwijkende waarden (1.79, 1.96 en 2.1).

1) Ph. Ch. 3, 174 (1889).

2) ibid. 16, 86 (1895).

3) Journ. chim. phys. 5, 574 (1907).

4) Am.chem.Journ. 44, 159 (1910) (slecht!)

5) Soc. 97, 732 (1910).

6) Z. f. Electroch. 19, 407 (1913).

B. Daar ik bij deze temperatuur zelf geen snelheidsmetingen
 Bij 0°. gedaan heb, is ook de dissociatiekonstante niet bepaald.
 Uit (weliswaar minder fraaie) waarnemingen berekenen
 JONES en WHITE ¹⁾:

$$K_{\text{azijnzuur}}^0 = 1.75 \times 10^{-5} \quad (\mu_{\infty} = 241)$$

zodat het azijnzuur bij 25° dus sterker gedissocieerd zou
 zijn dan bij 0°.

Dit is in overeenstemming met LUNDÉN's resultaten ²⁾:
 deze vond nl. voor de dissociatiewarmte q:

$$q = -675 + 32 t$$

waaruit volgt, dat bij 21^{0.1} de dissociatiekonstante een
 maximum bereikt en bovendien nog: $K^{10} < K^{25}$. Dus moet
 K^0 zeker kleiner dan K^{25} zijn.

Het gebruikte *anhydried* was KAHLBAUM's: „Essigsäure-
 anhydrid, frei von Homologen". Het werd zorgvuldig over
 zilveracetaat gefractioneerd. Kookpunt: 138.8 – 139^{0.2} (A)
 bij 768 mm. ³⁾

Hydratatie- Daar het anhydried gemakkelijk in water oplost, kon 2
konstante. à 3 minuten na de toevoeging met de brugaflezingen een
 A. aanvang worden gemaakt. Na ongeveer 10 minuten is de
 Bij 25^{0.0} reaktie vrijwel afgelopen, binnen een half uur kon op de
 meetlat het eindpunt worden afgelezen.

Spoortjes van het anhydried kunnen in de oplossing nog
 gekonstateerd worden door de karakteristieke, stekende geur.

Op de volgende pagina laat ik een volledige snelheids-
 meting volgen (tabellen 6 en 7). Voor de hydratatiekon-
 stante van azijnzuuranhydried volgt uit deze metingen:

$$\underline{0.4343 k_{\text{azijnzuur}}^{25} = 0.0713}$$

¹⁾ loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ De opgaven in de literatuur schommelen tussen 137⁰ en 140⁰. Het beste
 lijkt mij die van ORTON en JONES (Soc. 101, 1720): 139.55 bij 760 mm.

TABEL 6.

t	Reostaat- weerstand	Brug- aflezing.	weerstand	α	c	$0.4343 k^{25}$
0	1000A	487 mm.	1899A	0.0_3132	0.00674	—
1	"	447	1617	1555	937	0.0721
$1\frac{1}{2}$	"	434	1534	164	0.01048	700
2	"	422	1460	172	1151	713
$2\frac{1}{2}$	"	412	1401	1795	1250	718
3	"	403	1350	186	1341	718
$3\frac{1}{2}$	"	396	1311	192	1425	713
4	"	390	1279	1965	1486	703
$4\frac{1}{2}$	"	384	1247	2015	1560	706
5	"	379	1221	206	1628	704
$5\frac{1}{2}$	"	375	1200	2095	1680	703
$6\frac{1}{2}$	"	371	1180	213	1734	705
∞	"	334	1003	2505	2380	—

of gemiddeld:

$$A = 0.0238 n. \quad 0.4343 k^{25} = 0.0709$$

Een paar andere series leverden de volgende resultaten:

TABEL 7.

t	α	c	$0.4343 k^{25}$	t	α	c	$0.4343 k^{25}$
0	0.0_31728	0.01160	—	0	0.0_31418	0.02780	—
$1\frac{1}{2}$	2293	2005	0.0726	$1\frac{1}{2}$	1564	950	0.0712
2	2428	2240	724	2	1896	0.01398	721
$2\frac{1}{2}$	2541	2450	700	$2\frac{1}{2}$	1982	1510	716
3	2634	2620	718	3	2056	1621	714
$3\frac{1}{2}$	2732	2818	709	$3\frac{1}{2}$	2121	1721	715
4	2811	2970	700	4	2183	1820	713
$4\frac{1}{2}$	2892	3140	708	$4\frac{1}{2}$	2239	1922	726
5	2960	3290	711	5	2294	2006	728
$5\frac{1}{2}$	3017	3416	708	∞	2796	2940	—
6	3076	3560	720				
∞	3616	4970	—				

$\left. \begin{array}{l} A = 0.0497n. \\ 0.4343 k^{25} = 0.0712 \end{array} \right\}$

$\left. \begin{array}{l} A = 0.0294 n. \\ 0.4343 k^{25} = 0.0718 \end{array} \right\}$

In Hoofdstuk I, § 1 zijn de door RIVETT en SIDGWICK bij dit anhydried verkregen uitkomsten reeds uitvoerig besproken. Hun konstante sluit zich zeer goed bij de mijne aan: 0.0703 tussen $c = 0.00$ en $c = 0.03$.

Mijn eigen metingen lopen over een te gering concentratiegebied, dan dat ik over de door deze onderzoekers beweerde onregelmatigheid aan het begin der kromme een definitief oordeel kan vellen. De aanvangsdaling volgt uit mijn waarnemingen echter niet, zoals uit onderstaand overzicht volgt:

TABEL 8.

$A = 0.00982$ n.	$0.4343 k^{25} = 0.0707$
0.0161 "	730
0.0238 "	709
0.0251 "	715
0.0294 "	718
0.0317 "	704
0.0497 "	712
0.0674 "	718
	gemiddeld: 0.0714

De optredende verschillen kunnen zeker op rekening van waarnemingsfouten gesteld worden. Ze zijn bovendien onregelmatig; nu eens is de gevonden konstante groter, dan weer kleiner dan het gemiddelde.

B. De bepalingen bij deze temperatuur zouden tot doel
Bij 0° hebben de temperatuurfaktor $\frac{k^{25}}{k^0}$ te leren kennen. Ik achtte deze hier overbodig, daar uit mijn resultaten en die van RIVETT en SIDGWICK bij 25°, gekombineerd met die van ORTON en JONES¹⁾ (bij 15°) met voldoende zekerheid valt afteleiden:

$$\frac{k^{25}}{k^{15}} = \pm 1.9$$

dus:

$$\frac{k^{25}}{k^0} = 1.9^{2.5} = \pm 5.0.$$

¹⁾ Soc. 101, 1708 (1912). Zie Hoofdstuk I, § 1.

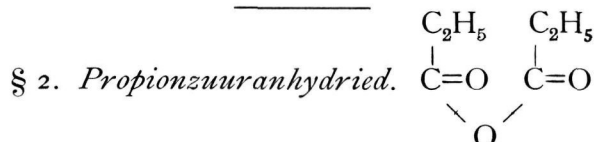
Later hebben WILSDON en SIDGWICK¹⁾ gevonden:

$$0.4343 k_{\text{azijnzuur}}^{18} = 0.0450$$

waaruit volgt door combinatie met mijn metingen:

$$\frac{k^{t+10}}{k^t} = 1.9; \quad \frac{k^{25}}{k^0} = 5.0.$$

Er is dus een zeer goede overeenstemming.



Het gebruikte propionzuur (chem. zuiver; KAHLBAUM) werd zeer zorgvuldig gerektificeerd. Ik zonderde af de fraktie: 140.0 – 140^o.2 (gecorr. bij 780 mm.). Het zuur was vrij van homologen.

0.1838 gram zuur vereisten ter neutralisatie: 27,35 cc.

0.0908 n. bariet. Teruggevonden: 0.1839 gram. Het zuur is dus 100 %ig.

Ik verkreeg met dit zuur de volgende resultaten:

TABEL 9.

$\mu_{\infty} = 384.$					
v	c	α	μ_v	a_v	K^{25}
3.153	0.3169	0.0 ₃ 7522	2.37	0.00618	1.22×10^{-5}
3.506	2717	7070	2.48	646	1.19
6.310	1585	5480	3.46	901	1.30
7.012	1359	5178	3.63	945	1.29
12.620	0.0792	3902	4.92	0.0127	1.30
14.025	679	3702	5.19	135	1.31
25.241	396	2758	6.96	181	1.32
28.050	340	2601	7.30	190	1.31
50.482	198	1949	9.84	257	1.34
56.099	170	1836	10.30	268	1.32
112.20	0.00849	1291	14.49	378	1.32
201.93	495	0.0 ₄ 952	19.23	501	1.31
224.40	424	897	20.13	522	1.29
403.85	248	665	26.85	699	1.30

gemiddeld: $K_{\text{propionzuur}}^{25} = 1.31 \times 10^{-5}$.

¹⁾ Soc. 103, 1959 (1913).

De beide eerste konstanten wijken van het gemiddelde af; deze afwijkingen van de OSTWALD'se verdunningswet komen later ter sprake. ¹⁾

Bij mijn metingen sluiten volkomen aan die van:

OSTWALD ²⁾ en FRANKE ²⁾: 1.34×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 382.4$).

JONES en WHITE ²⁾ : 1.38×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 376$).

DHAR en DATTA ²⁾ : 1.33×10^{-5} (hydrolyse-metode).

De verschillen zijn hier te verklaren door de lagere waarden voor het grensgeleidingsvermogen. Dit is niet het geval bij de metingen van:

JAHN en SCHRÖDER ³⁾ : 1.42×10^{-5} (geïnterpoleerd).

DRUCKER ³⁾ : 1.45×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 376$).

WILSDON en SIDGWICK ²⁾: 1.23×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 401.6$).

Hier zijn zeker waarnemingsfouten in het spel. Bovendien is de door WILSDON en SIDGWICK aangenomen μ_{∞} zeker veel te hoog.

B. Hier werd gevonden:
Bij 0°.

TABEL 10.

$\mu_{\infty} = 241.$					
v	c	κ	μ_v	a_v	K°
8.499	0.1177	0.0 ₃ 3000	2.55	0.0106	1.34×10^{-5}
10.625	0.0941	2748	2.92	121	1.39
16.998	588	2160	3.67	152	1.37
21.250	471	1925	4.09	170	1.38
33.995	294	1507	5.12	213	1.36
42.500	235	1365	5.80	241	1.39
85.000	118	0.0 ₄ 948	8.06	334	1.36
135.98	0.00735	745	10.13	420	1.35
170.00	589	665	11.31	469	1.35
271.96	368	524	14.26	592	1.37

dus gemiddeld:

$$K_{\text{propionzuur}}^{\circ} = 1.37 \times 10^{-5}.$$

Deze konstante verschilt aanmerkelijk van die gevonden door JONES en WHITE ²⁾: 1.33×10^{-5} voor $\mu_{\infty} = 237$.

¹⁾ Zie § 5.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Ph. Ch. 52, 641 (1905).

Het *propionzuuranhydried* werd volgens het voorschrift van PERKIN¹⁾ uit propionylchloride met droog natriumpropionaat bereid. Het kookte tussen 168°.4 en 168°.8 (gecorr.) bij 780 mm. en was chloorvrij. De geur is enigszins branderig en niet onaangenaam of stekend.

Hydratatieconstante. Het propionzuuranhydried is in water veel minder oplosbaar dan azijnzuuranhydried; de oplossingen moesten dus A. in het vat worden gefiltreerd, op de wijze als in Hoofdstuk 25°.o. stuk II § 2 beschreven is.

De resultaten van twee series metingen volgen weer hieronder in tabel II.

TABEL II.

A	α	c	$0.4343 k^{25}$	t	α	c	$0.4343 k^{25}$
0	0.0 ₃ 1261	0.00838	—	0	0.0 ₃ 1161	0.00712	—
1	1327	922	0.0360	2	1247	820	0.0381
2	1384	0.01002	366	3	1281	864	372
3	1430	1072	362	4	1313	904	364
4	1477	1142	368	5	1345	948	377
5	1518	1206	372	6	1369	980	370
6	1554	1265	374	8	1414	0.01049	379
7	1585	1318	375	10	1448	1100	376
9	1642	1413	379	13	1490	1165	377
11	1691	1500	388	∞	1624	1382	—
14	1741	1590	385	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0.0138 \text{ n.} \\ 0.4343 k^{25} = 0.0375. \end{array} \right.$			
19	1799	1690	375				
∞	1905	1895	—				

$$\left\{ \begin{array}{l} A = 0.0190 \text{ n.} \\ 0.4343 k^{25} = 0.0373. \end{array} \right.$$

Een derde had tot uitkomst:

$$A = 0.0375 \text{ n.} \quad 0.4343 k^{25} = 0.0368.$$

Als hydratatieconstante kunnen we dus aannemen:

$$\underline{0.4343 k_{\text{propionzuur}}^{25} = 0.0372.}$$

¹⁾ Soc. 13, 10 (kpt. 168—169⁰).

De voor deze temperatuur door WILSDON en SIDGWICK¹⁾ gevonden konstanten zijn:

ongekorrigeerd: 0.0358 }
gekorrigeerd: 0.0364 } tussen $c = 0.00$ en $c = 0.08$,

zodat er een voldoende overeenstemming bestaat. Over de door hen aangebrachte korrekcie — een viskositeitskorrekcie — is vroeger al het nodige opgemerkt (Hoofdstuk I, § 4).

B. De metingen bij 0° hadden op dezelfde wijze als die bij 0° . bij $25^\circ.0$ plaats.

Hieronder volgen weer twee der metingen:

TABEL 12.

t	α	c	0.4343 k°	t	α	c	0.4343 k°
0	0.04556	0.00416	—	0	0.04598	0.00481	—
5	669	602	0.00694	3	664	594	0.00689
6	689	639	699	4	685	631	691
7	709	673	695	5	705	668	695
8	726	706	692	6	725	701	686
10	761	771	688	7	745	740	700
12	794	834	685	8	764	767	679
14	824	898	688	9	780	809	699
16	853	960	690	11	815	879	706
18	881	0.01021	693	13	844	940	699
20	906	1080	695	15	874	0.01002	698
23	941	1160	692	17	902	1070	708
26	975	1241	694	20	938	1150	698
29	0.031007	1322	700	23	973	1238	704
32	1034	1391	698	26	0.031008	1325	712
36	1070	1491	707	29	1037	1401	712
∞	1483	2840	—	32	1064	1473	711
				36	1098	1563	710
				∞	1497	2913	—

{ $A = 0.0282$ n.
0.4343 $k^\circ = 0.00694$.

{ $A = 0.0291$ n.
0.4343 $k^\circ = 0.00700$.

Uit deze series, gekombineerd met de beide volgende:

¹⁾ loc. cit.

$$\begin{array}{ll} A = 0.0277 \text{ n.} & 0.4343 \text{ k}^\circ = 0.00693. \\ \text{en } A = 0.0254 \text{ n.} & 0.4343 \text{ k}^\circ = 0.00710. \end{array}$$

bereken ik:

$$\underline{0.4343 \text{ k}^\circ_{\text{propionzuur}} = 0.00700.}$$

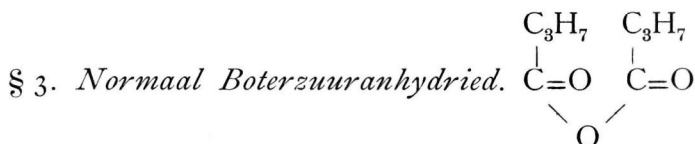
De temperatuurfactor wordt dus:

$$\frac{k^{25}}{k^\circ} = \frac{0.0372}{0.00700} = 5.3.$$

of:

$$\frac{k^{t+10}}{k^t} = \sqrt[2.5]{5.3} = 1.95$$

een waarde, die zich geheel bij de voor azijnzuuranhydried gevondene aansluit. WILSDON en SIDGWICK vinden de sterk afwijkende waarde: 1,75, zodat waarschijnlijk de door hen bepaalde k^{18} (0.0251) te hoog is.



Het boterzuur was een preparaat van MERCK (purissimum; frei von Kapron- und Essigsäure). Het kon zonder verdere zuivering worden gebruikt.

associatie- De bepaling dezer konstante leidde tot de resultaten
onstante. aangegeven in tabel 13, volgende pagina.

A. De konstante klopt goed met die, 'gevonden door
ij 25.°C. OSTWALD (1.48×10^{-5} voor $\mu_\infty = 379$) en door BAUER¹⁾
(1.45×10^{-5} met de NERNST-SAND'se hydrolysetmethode).

Merkwaardig is hier het grote aantal sterk afwijkende waarnemingen, die grotendeels wel op fouten bij de bepaling zullen zijn te schuiven. Het zijn — naar opklimmende konstante — de volgende:

1) Ph. Ch. 56, 215 (1906).

TABEL 13.

$\mu_{\infty} = 381.$					
v	c	κ	μ_v	a_v	K^{25}
4.072	0.2456	0.0 ₃ 6782	2.76	0.0072	1.32×10^{-5}
8.144	1228	5036	4.09	0.0107	1.43
16.288	0.0614	3574	5.82	153	1.46
30.050	333	2636	7.92	208	1.47
32.576	307	2528	8.24	216	1.46
60.100	166	1870	11.24	295	1.49
65.152	1535	1811	11.80	308	1.50
120.20	0.00836	1309	15.73	413	1.48
130.30	768	1251	16.30	428	1.46
240.40	416	0.0 ₄ 9225	22.18	582	1.49
260.61	384	872	22.71	596	1.45
480.80	209	633	30.45	799	1.44
960.60	104	446	42.89	0.1126	1.48
1042.4	0.00096	422	43.98	1154	1.44

Dus :

$$\underline{K_{n. \text{ boterzuur}}^{25} = 1.47 \times 10^{-5}.}$$

WILSDON en SIDGWICK: 1.40×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 397.7$, dus veel te hoog).

JONES en WHITE : 1.53×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 376$).

BILLITZER ¹⁾ : 1.54×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 376$).

DHAR en DATTA : 1.55×10^{-5} (hydrolyse-metingen).

FRANKE : 1.59×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 379$).

JAHN en SCHRÖDER : 1.68×10^{-5} (geïnterpoleerd).

DRUCKER : 1.75×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 372$).

B. Ik gebruikte hier dezelfde oplossingen als boven. Daar Bij 0°. de reostaatweerstand bij de grootste verdunningen nogal aanzienlijk is en de nauwkeurigheid der brugaflezingen daardoor aanzienlijk vermindert, heb ik de hierbij gevonden cijfers niet vermeld. We hebben deze grote verdunningen voor de berekening der hydratatiekonstante ook niet nodig.

¹⁾ Sitz. ber. Akad. Wien 1899. 416.

TABEL 14.

$\mu_{\infty} = 239$					
v	c	κ	μ_v	α_v	K^0
4.072	0.2456	0.0 ₃ 4340	1.77	0.0074	1.36×10^{-5}
8.144	1228	3297	2.69	0.0112	1.56
16.288	0.0614	2347	3.82	160	1.59
30.050	333	1712	5.14	215	1.57
32.576	307	1630	5.31	222	1.55
60.100	166	1183	7.11	298	1.53
120.20	0.00836	0.0 ₄ 8305	9.98	418	1.52
130.30	768	8045	10.48	439	1.55
240.40	416	589	14.16	592	1.55
260.61	384	562	14.64	612	1.53

Gemiddeld:

$$K_{n, \text{boterzuur}}^0 = 1.55 \times 10^{-5}.$$

Door JONES en WHITE is gevonden: 1.63×10^{-5} voor $\mu_{\infty} = 237$.

Het *n. boterzuuranhydried* werd verkregen door koken van zuiver butyrylchloride met vrij boterzuur volgens het voorschrift van LINNEMANN¹⁾. Deze methode heeft echter het nadeel, dat het ontstane vrije zoutzuur moeilijk uit het anhydried te verwijderen is. Het moet herhaaldelijk worden gefractioneerd of met soda-oplossing gewassen.

Het preparaat was lichtgeel gekleurd en bevatte een spoor chloor. De geur van het anhydried is in kleine hoeveelheden niet onaangenaam; hij doet denken aan vruchten.

ratatie-stante. Ik gebruikte voor mijn metingen twee fracties van het anhydried met de kookpunten: 191.5—193⁰ en 193—194⁰. A. De met beide preparaten verkregen resultaten stemden volkomen overeen, zodat ik ze niet afzonderlijk zal vermelden.

25⁰. De oplosbaarheid van het anhydried is gering²⁾; de methode was dus dezelfde als bij propionzuuranhydried.

¹⁾ Ann. 161, 179 (1872); Vgl. ook TOENNIES en STAUB: Ber. 17, 850.

²⁾ WILSDON en SIDGWICK (loc. cit.) geven in hun publikatie de grootte der oplosbaarheid van deze anhydrieden op. Deze cijfers hebben echter geen waarde, daar de anhydrieden steeds vrij zuur zullen bevatten.

TABEL 15.

t	μ	c	$0.4343 k^{25}$	t	μ	c	$0.4343 k^{25}$
0	0.0 ₃ 1342	0.00874	—	0	0.0 ₃ 1111	0.00606	—
1	1398	941	0.0253	3	1224	733	0.0245
3 ^{1/2}	1503	0.01082	240	4	1254	768	240
4 ^{1/2}	1546	1140	245	6	1313	839	243
5 ^{1/2}	1584	1195	249	10 ^{1/2}	1386	929	243
7 ^{1/2}	1635	1268	234	14	1478	0.01048	243
10	1709	1376	239	17	1521	1106	242
13	1771	1476	237	∞	1738	1422	—
∞	2087	2059	—				

$$\left\{ \begin{array}{l} A = 0.0206 \text{ n.} \\ 0.4343 k^{25} = 0.0243. \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} A = 0.0142 \text{ n.} \\ 0.4343 k^{25} = 0.0243. \end{array} \right.$$

Andere seriën geven nog:

$$\begin{array}{ll} A = 0.0200 \text{ n.} & 0.4343 k^{25} = 0.0245 \\ 0.0247 \text{ n.} & 0.0242 \text{ enz.} \end{array}$$

zodat we kunnen aannemen:

$$\underline{0.4343 k_{\text{n. boterzuur}}^{25} = 0.0243.}$$

Deze konstante wijkt vrij aanzienlijk af van de door WILSDON en SIDGWICK gevondene: 0.0204. In verband met de grootte van de bij het isoboterzuuranhydried verkregen konstante en de resultaten van ORTON en JONES omtrent de katalyse van H⁺-ionen acht ik het echter niet waarschijnlijk, dat het spoortje zoutzuur hier zoo sterk katalyties zou hebben gewerkt.

B. Het duurde bij 0° een paar uren voor het eindpunt op Bij 0°. de meetlat bereikt was. Op de volgende pagina zijn in tabel 16 weer twee der metingen in hun geheel weergegeven. Uit een derde reeks berekende ik:

$$A = 0.0376 \text{ n.} \quad 0.4343 k^0 = 0.00468.$$

Gemiddeld is dus:

$$\underline{0.4343 k_{\text{n. boterzuur}}^0 = 0.00470.}$$

TABEL 16.

t	α	c	$0.4343 k^0$	t	α	c	$0.4343 k$
0	$0.0_4 694$	0.00579	—	0	$0.0_8 1203$	0.01715	—
4	746	670	0.00483	4	1257	1860	0.00461
6	769	710	468	8	1286	1948	471
11	826	820	483	11	1315	2031	472
14	853	873	470	17	1364	2182	465
20	905	983	466	20	1392	2271	480
23	930	0.01035	465	34	1496	2592	479
26	957	1096	475	39	1529	2700	482
$30^{1/2}$	989	1168	471	49	1573	2861	465
35	$0.0_8 1021$	1248	478	59	1616	3008	465
40	1050	1315	471	∞	1978	4520	—
45	1082	1395	477	$\left\{ \begin{array}{l} A = 0.0452 \text{ n.} \\ 0.4343 k^0 = 0.00471. \end{array} \right.$			
∞	1519	2670	—				

$\left\{ \begin{array}{l} A = 0.0267 \text{ n.} \\ 0.4343 k^0 = 0.00473. \end{array} \right.$

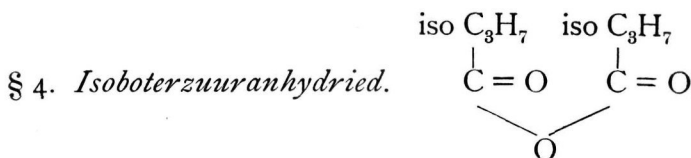
Uit de waarden voor k bij 0^0 en 25^0 volgt nu:

$$\frac{k^{25}}{k^0} = \frac{0.0243}{0.00470} = 5.2$$

of:

$$\frac{k^{t+10}}{k^t} = 1.93.$$

Deze temperatuurfactor is volkomen normaal.



Het in de handel zijnde isoboterzuur van KAHLBAUM had, na een paar destillaties het theoretiese molekulairgewicht. Toch nam de dissociatiekonstante bij toenemende verdunning iets af, zodat nog een verontreiniging — waarschijnlijk normaal boterzuur — aanwezig moest zijn. Ik slaagde erin

het hiervan te bevrijden door enkele malen doorschudden met ijskoud water; boterzuur is hiermee in alle verhoudingen mengbaar, terwijl het isozuur slechts ongeveer 1 : 5 oplost. De waterhoudende isoboterzuurlaag werd nu afgescheiden en als zodanig gebruikt.

**Dissociatie-
konstante.** De concentratie der standaardoplossing werd hier dus uitsluitend door titratie bepaald.

A. De gevonden konstante (tabel 17) (1.44×10^{-5}) is vrijwel Bij $25^{\circ}.0$

TABEL 17.

$\mu_{\infty} = 381.$					
v	c	α	μ_v	α_v	K^{25}
3.972	0.2518	0.036732	2.67	0.00704	1.25×10^{-5}
7.063	1416	5270	3.72	979	1.37
7.944	1259	4964	3.94	0.0104	1.38
14.126	0.07079	3790	5.35	141	1.43
15.888	6295	3572	5.67	149	1.42
28.252	3540	2689	7.60	199	1.44
31.776	3146	2529	8.04	212	1.45
56.504	1770	1890	10.68	281	1.44
113.01	0.00885	1328	15.01	395	1.44
127.10	787	1247	15.85	417	1.43
226.02	442	0.04930	21.03	556	1.45
254.21	393	882	22.42	590	1.46
508.42	197	608	30.89	813	1.42

gemiddeld :

$$\underline{K_{\text{isoboterzuur}}^{25} = 1.44 \times 10^{-5}.}$$

gelijk aan die, gevonden door OSTWALD en door FRANKE (1.43×10^{-5} voor $\mu_{\infty} = 379$) en door JONES en WHITE (1.48×10^{-5} voor $\mu_{\infty} = 376$).

Veel hogere dissociatiekonstanten zijn daarentegen gevonden door:

JAHN en SCHRÖDER: 1.62×10^{-5} (geïnterpoleerd).

BILLITZER : 1.62×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 376$).

DRUCKER : 1.59×10^{-5} ($\mu_{\infty} = 372$).

Deze verschillen berusten waarschijnlijk wel weer op onnauwkeurigheden.

B. Hieronder volgen de met dezelfde oplossingen bij 0° Bij 0°. verkregen resultaten:

TABEL 18.

$\mu_{\infty} = 239.$					
v	c	α	μ_v	α_v	K°
14.126	0.07079	0.0 ₃ 2478	3.50	0.0146	1.53×10^{-5}
15.888	6295	2339	3.725	156	1.55
28.252	3540	1746	4.93	206	1.53
31.776	3146	1630	5.18	217	1.52
48.224	2074	1340	6.46	270	1.55
56.504	1770	1223	6.91	289	1.52
63.552	1574	1155	7.34	307	1.53
96.448	1037	0.0 ₄ 938	9.04	378	1.54
192.90	0.00518	654	10.12	528	1.53
226.02	442	599	13.54	567	1.51
385.80	259	452	17.42	729	1.50

of:

$$K_{\text{isoboterzuur}}^{\circ} = 1.53 \times 10^{-5}.$$

Deze konstante is gelijk aan die gevonden door JONES en WHITE: 1.55×10^{-5} voor $\mu_{\infty} = 237$.

Het gebruikte *isoboterzuuranhydried* — op dezelfde wijze als het normale verkregen — was zwak geel gekleurd en vertoonde een uiterst zwakke chloorreactie. Het kookpunt was 182°. De geur was vrijwel gelijk aan die van het normale anhydried.

Omtrent de stabiliteit van dit anhydried merkt FITTIG¹⁾ op:

„ ist das Isobuttersäureanhydrid gegen Wasser und die Lösungen der kohlen-sauren Alkalien viel beständiger als das Essigsäureanhydrid. Mit Wasser und Na_2CO_3 wurde es 5 bis 6 Stunden

¹⁾ Ann. 227, 62 (1885).

in Berührung gelassen und öfters umgeschüttelt, ohne dass das Anhydrid, welches als Oel in der Flüssigkeit verteilt ist, vollständig gelöst wird, ja man kann es mit Wasser eine halbe Stunde lang kochen und doch ist nicht alles Anhydrid in die Säure verwandelt''.

A. Het anhydried loste weer zeer weinig in water op.
Bij 25.°o.

TABEL 19.

t	κ	c	0.4343 k ²⁵	t	κ	c	0.4343 k ²⁵
0	0.0 ₃ 1329	0.00875	—	0	0.0 ₃ 1601	0.01280	—
4	1432	0.01026	0.0233	1	1635	1332	0.0225
6	1476	1086	228	4	1723	1479	233
9	1527	1162	221	9	1836	1670	229
12	1577	1240	228	12	1889	1760	227
15	1614	1300	227	15	1932	1841	227
18	1649	1351	227	18	1968	1910	228
22	1683	1413	231	22	2003	1980	224
27	1712	1458	221	∞	2165	2311	—
∞	1829	1655	—				

$\left\{ \begin{array}{l} A = 0.0166 \text{ n.} \\ 0.4343 k^{25} = 0.0227. \end{array} \right.$
 $\left\{ \begin{array}{l} A = 0.0231 \text{ n.} \\ 0.4343 k^{25} = 0.0228. \end{array} \right.$

Een derde serie gaf:

$$A = 0.0271 \text{ n.} \quad 0.4343 k^{25} = 0.0227$$

zodat we kunnen aannemen:

$$\underline{0.4343 k_{\text{isoboterzuur}}^{25} = 0.0227.}$$

B. Uit mijn metingen met isoboterzuuranhydried bij 0°
Bij 0°. (tabel 20) heb ik afgeleid:

$$\underline{0.4343 k_{\text{isoboterzuur}}^0 = 0.00454}$$

zodat, als bij al deze anhydrieden:

$$\frac{k^{25}}{k^0} = \frac{0.0227}{0.00454} = 5.0$$

dus:

$$\frac{k^{t+10}}{k^t} = 1.90.$$

Even wilde ik er hier reeds de aandacht op vestigen dat bij de beide boterzuuranhydrieden vanaf het begin der metingen goede konstanten worden verkregen, m.a.w. dat de konstanten *absoluut geen gang* vertonen.

TABEL 20.

t	α	c	$0.4343 k^\circ$	t	α	c	$0.4343 k^\circ$
0	$0.0_4 803$	0.00776	—	0	$0.0_4 951$	0.01078	—
6	873	908	0.00452	5	$0.0_8 1000$	1190	0.00439
8	893	950	451	$8\frac{1}{2}$	1035	1268	446
13	943	0.01058	462	13	1075	1366	453
16	969	1110	451	26	1175	1624	459
20	999	1181	446	31	1206	1711	457
24	$0.0_8 1033$	1261	455	36	1235	1800	461
29	1068	1348	455	49	1301	1996	459
34	1101	1440	463	∞	1684	3350	—
40	1135	1520	453	$\left. \begin{array}{l} A = 0.0335 \text{ n.} \\ 0.4343 k^\circ = 0.00454. \end{array} \right\}$			
46	1170	1612	456				
∞	1585	2958	—				
$\left. \begin{array}{l} A = 0.0296 \text{ n.} \\ 0.4343 k^\circ = 0.00454 \end{array} \right\}$							

In verband met hetgeen we in het vijfde hoofdstuk hieromtrent bij de hogere anhydrieden zullen vinden, is de vaststelling van dit feit van zeer veel belang.

§ 5. *Bespreking der resultaten.*

Uit het boven medegedeelde materiaal kunnen we nu de volgende konklusies trekken:

a) De bij $25^\circ.0$ bepaalde dissociatiekonstanten der vetzuren sluiten zich over het algemeen het beste bij die van OSTWALD¹⁾ aan. Een *eenvoudig verband tussen konstitutie en geleidingsvermogen* valt er niet uit afte leiden. Een af-scheiding tussen de even en oneven termen der reeks — zoals die voor andere fiesiese konstanten zo vaak voor-

¹⁾ Ph. Ch. 3, 174 (1889).

komt — treedt hier evenmin aan de dag, ook niet bij verdere voortzetting der homologe reeks.

De resultaten met n.- en isoboterzuur doen zien, dat de vertakking van de keten hier slechts een zeer geringe invloed heeft.

b) In de onderstaande tabel geef ik de bij 25°.0 gevonden konstanten tegelijk met de bij $v = 2, 4, 8$ en 16 gevonden procentiese afwijking van dit gemiddelde. Het later te bespreken isovaleriaanzuur heb ik ook in deze tabel opgenomen.

TABEL 21.

	K^{25}	$v = 2^1)$	$v = 4$	$v = 8$	$v = 16$
azijnzuur	1.82×10^{-5}	7.1 %	— %	1.6 %	0 %
propionzuur. . .	1.31	11.4	6.9	0	0
n. boterzuur. . .	1.47	18.4	10.2	2.7	0
isoboterzuur. . .	1.44	25.0	13.2	4.2	0
isovaleriaanzuur.	1.68	—	13.1	6.6	1.8

We zien hieruit duidelijk — zonder te veel te letten op de absolute waarde van deze cijfers — dat de zgn. „afwijkingen van de OSTWALD'se verdunningswet” bij stijging in de reeks voortdurend belangrijker worden. Men zou dit nu kunnen toeschrijven aan een *steeds toenemende molekulen-associatie*; echter is dit niet waarschijnlijk: de associatiegraad neemt vrij zeker juist af, zoals uit het volgende blijkt:

1. Door LONGINESCU²⁾ is voor een groot aantal stoffen bepaald de waarde van de vorm:

$$\frac{T}{\sqrt{M}} + \frac{1000 \sqrt{M}}{T}$$

waarin T het absolute kookpunt, M het molekulairgewicht is. Voor normale stoffen zou deze vorm konstant zijn, nl. ± 64 , terwijl hij groter wordt, indien de stoffen in meerdere of mindere mate geassocieerd zijn.

Voor de vetzuren bereken ik nu:

1) Volgens JONES en WHITE.

2) Journ. chim. phys. 6, 552 (1908).

	$\frac{T}{\sqrt{M}} + \frac{1000 \sqrt{M}}{T}$	
C ₁ — zuur	73.4	
C ₂ — "	70.3	
C ₃ — "	68.8	
C ₄ — "	67.7	
C ₅ — "	67.3	enz.

Er is dus een duidelijke afname te konstatieren.

2. BINGHAM¹⁾ leidde uit fluiditeitsmetingen af, dat bij de vetzuren de associatiegraad met stijgend molekulairgewicht afnam. Isoboterzuur was iets sterker dan n. boterzuur geassocieerd.

3. Uit bepalingen der oppervlaktetension leidden RAMSAY en SHIELDS²⁾ dezelfde volgorde af. Zij vinden bv. voor de associatiefaktor van :

azijnzuur :	3.32	} tussen 46° en 78°.
propionzuur :	1.78	
boterzuur :	1.73	
isoboterzuur :	1.82 (!)	
valeriaanzuur :	1.37	
kapronzuur :	1.47 (?)	

Aan deze „associatiegraad” liggen andere theoretiese overwegingen te gronde dan aan die van BINGHAM; de absolute waarde is in beide gevallen dan ook zeer verschillend.

4. Een vergelijking van het beschikbare kryoskopiese materiaal leest ons eveneens, dat in associerende media de associatie der vetzuren bij opklimming in de reeks afneemt.

Het is dus waarschijnlijk, dat de daling der dissociatiekonstante, behalve door associatie, ook nog door andere factoren beïnvloed wordt. Hiertoe zullen waarschijnlijk behoren de *viskositeit* der zuuroplossingen,³⁾ maar ook de *oplosbaarheid* der vetzuren. Het typiese verschil tussen n.- en isoboterzuur wijst wel in deze richting; het laatste

²⁾ Ann. chem. Journ. 43, 306 (1910).

³⁾ Ph. Ch. 12, 433 (1893).

⁴⁾ SUTHERLAND: Phil. Mag. (6) 21, 17 e.a.

zuur lost slechts tot een bepaald bedrag in water op; de oplossingen naderen dus veel sneller tot het verzadigingspunt.

Bij 0° treden dergelijke afwijkingen op.

c) We hebben gezien dat azijnzuur bij 25.°0 een *sterker* zuur is dan bij 0°; verder dat bij 21.°1 een maximum van dissociatie bereikt wordt. Al de andere tot hier toe onderzochte vetzuren waren bij 0° *sterker* gedissocieerd dan bij 25.°0. Dit moet natuurlijk geweten worden aan de hogere of lagere temperatuur, waarbij hier het maximum bereikt wordt; een onderzoek naar deze temperaturen ligt echter niet op mijn weg.

d) Alle tot nu toe onderzochte anhydrieden gaven met de formule voor de monomoleculaire reactie reeds *vanaf het eerste ogenblik* goede konstanten. De reactie werd dus niet door neven- of volgwervingen gestoord.

Hieronder zijn de gevonden konstanten in een tabel verenigd.

TABEL 22.

	0.4343 k ²⁵	0.4343 k ²⁵	$\frac{k^{25}}{k^0}$
azijnzuur -anhydried . .	—	0.0713	(5.0)
propionzuur- „ . .	0.00700	0.0372	5.3
n. boterzuur- „ . .	0.00470	0.0243	5.3
isoboterzuur- „ . .	0.00454	0.0227	5.0

De invloed van de temperatuur is bij alle anhydrieden gelijk en betrekkelijk gering. De gemiddelde temperatuur-faktor $\frac{k^{25}}{k^0} = 5.1$. Merkwaardig is het verschil tussen deze faktor en die, gevonden door BÖESEKEN, SCHWEIZER en VAN DER WANT¹⁾ voor enkele anhydrieden van dikarbonzuren (nl. 8.4 en 8.2).

Daarentegen is hij in overeenstemming met de temperatuur-faktors, die zich uit DEAN's metingen van de verzepings-snelheden van enkele esters laten berekenen.

e) Voor iso- en n. boterzuur bedraagt de verhouding der hydratatiekonstanten = 1 : 1.04, resp. 1 : 1.07; die der dissociatie-konstanten = 1 : 1.01, resp. 1 : 1.02. We zien

¹⁾ Rec. 31, 86 (1912).

hieruit, dat de configuratie van de aan de vijfatomenketen ($O = C - O - C = O$) gebonden groep van geen noemenswaardige invloed is, doch dat er een parallelisme bestaat tussen de hydratatie- en de dissociatie-konstante, dat vrijwel tot evenredigheid nadert.

Ditzelfde is vroeger¹⁾ al gevonden voor de beide s-dimetylbarnsteenzuuranhydriden; daar was bij 25^o de verhouding der hydratatiekonstanten 1 : 1.39 en die der dissociatiekonstanten 1 : 1.47, dus ook ongeveer gelijk.

Bij de verzeping van esters was een nauw kwalitatief verband tusschen snelheid en sterkte van het zuur reeds eerder door DEAN²⁾ gekonstateerd.

f) Nemen wij nu voorlopig aan, dat tusschen deze beide konstanten — bij gelijke andere factoren — een volkomen evenredigheid bestaat, dan kunnen we de invloed dezer factoren, wanneer ze niet gelijk zijn, in een getal uitdrukken, door nl. de hydratatiekonstante door de dissociatiekonstante te delen.

Wij zullen dit quotient de *gereduseerde hydratatiekonstante* noemen:

$$k_r = \frac{\text{hydratatie-konstante}}{\text{dissociatie-konstante} \times 10^{-5}}$$

Aldus verkrijgen we de volgende getallen:

TABEL 23.

	0.4343 k_r^0	0.4343 k_r^{25}	verhouding	
			0 ^o	25 ^o
azijnzuur	—	0.0392		
propionzuur	0.00511	0.0284	1.69	1.37
n. boterzuur	0.00303	0.0165		1.72
isoboterzuur	0.00297	0.0158		

Hieruit blijkt overtuigend, dat de invloed van de massa der groep zeer groot moet zijn; hoe *zwaarder* de substituerende groep is, des te *kleiner* wordt de hydratatiekonstante. Dit resultaat is al lang geleden door FITTIG³⁾ voorzien. Deze schreef nl.:

¹⁾ BÖES: SCHW. en v. D. W.: loc. cit.

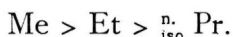
²⁾ Silliman's Amer. Journ. of Science (4) 35, 605 (1913).

³⁾ loc. cit.

„so scheint es, als ob die Beständigkeit der Anhydride mit dem Kohlenstoffgehalt zunehme”.

De verlangzaming, die intreedt door invoering van twee methylgroepen in azijnzuuranhydried (= 1.37) is bovendien geringer, dan die welke gekonstateerd is bij invoeren van diezelfde groepen in het propionzuur-anhydried (= 1.72).

We krijgen hier dus de volgorde:



terwijl we later ¹⁾ zullen zien, dat de Butyl-groepen eveneens volkomen in deze reeks passen.

Vergelijken we hiermee nu eens de onlangs door PALOMAA ²⁾ gepubliceerde hydrolyse-metingen van vetzuren esters, zoals ze hieronder zijn samengevat.

TABEL 24.

	Me-ester	Et-ester	n-Pr-ester	iso-Pr-ester	n-Bu-ester	iso-Bu-ester
mierenzuur . .	0.145	0.187	0.195	0.168	0.187	0.190
azijnzuur . . .	0.00680	0.00658	0.00680	0.00370	0.00660	—
propionzuur . .	0.00724	0.00706	—	—	—	—
n. boterzuur . .	0.00444	—	—	—	—	—
isoboterzuur . .	0.00398	0.00347	—	—	—	—

Deze konstanten gelden voor 25.0 en voor 1 n. zoutzuur als katalysator, terwijl de esterconcentratie van 0.28 n. tot 0.048 n. varieert. Daar we — in verband met de grote analogie tussen esters en zuuranhydrieden ³⁾ en op grond van de door RIVETT en SIDGWICK bij azijnzuuranhydried verkregen resultaten — hier ook een afhankelijkheid van de konstante van de esterconcentratie moeten onderstellen, maakt dit vrij grote concentratiegebied deze gegevens moeilijk onderling vergelijkbaar.

Over het geheel valt wel een daling der konstante bij verzwaring zowel van de alkyl- als van de acyl-groep te konstateren; echter zijn er ook talrike afwijkingen, die

¹⁾ Zie hoofdstuk V.

²⁾ Ann. academ. scient. Fennicae Ser. A. Tom. IV. No. 2, pag. 1.

³⁾ Chem. Weekblad 1914, pag. 754; Aanhangsel Hoofdstuk I.

misschien gedeeltelik, zeker niet geheel door fouten tijdens de metingen te verklaren zijn. De door andere onderzoekers verkregen konstanten wijken soms ook vrij sterk van de bovenstaande af¹⁾.

De grote invloed der dissociatiekonstante treedt vooral bij de mierenzure esters weer duidelijk te voorschijn.

Omtrent de aanwezigheid van de katalysator (HCl) — die natuurlijk ook de vergelijking van deze gegevens met de mijne bemoeilikt — zal in § 7 van Hoofdstuk VI nog het een en ander worden opgemerkt.

1) Zie hiervoor de verhandeling van PALOMAA.

HOOFDSTUK IV.

Gemengde Vetzuuranhydrieden.

§ 1. Inleiding.

Omtrent het al of niet bestaanbaar zijn van *gemengde* anhydrieden — dat zijn die anhydrieden, welke *van twee verschillende zuren* zijn afgeleid — is zeer lang getwist.

Talrike ervan zijn in de literatuur beschreven. GERHARDT ¹⁾ verkreeg azijnzuurbenzoëzuuranhydried door inwerking van acetylchloride op droog natriumbenzoaat; AUTENRIETH ²⁾ bereidde verscheidene gemengde anhydrieden door koken van het overeenkomstige zuur met azijnzuuranhydried; in een patent van KNOLL en Co. ³⁾ wordt de gladde vorming van gemengde anhydrieden uit het zuurchloride met het zuur of zijn zout in tegenwoordigheid van een tertiaire base (pyridine of chinoline) en *in de koude* vermeld enz.

Volgens ROUSSET ⁴⁾ moesten deze gemengde anhydrieden alle als mengsels der beide enkelvoudige worden beschouwd. Hij destilleerde de gemengde anhydrieden echter onder gewone druk en het is later door BÉHAL ⁵⁾ overtuigend bewezen, dat juist door *deze* bewerking de *wel bestaansbare* gemengde anhydrieden in de beide enkelvoudige uiteenvallen.

Tevens volgt hieruit de moeilijkheid van de bereiding van een volkomen zuivere verbinding dezer klasse, want ook bij de destillatie in vakuüm (dus bij lagere temperatuur) zal deze ontleding — zij het ook in veel mindere mate — plaats vinden. Bij de hogere termen, bv. het boterzuur-isovaleriaanzuuranhydried, zal het dan ook aanbeveling verdienen in een zeer hoog vakuüm te fraktioneren.

¹⁾ Ann. 87, 81; zie ook: LOIR: Bull. (2) 32, 168.

²⁾ Ber. 20, 3187 (1887); 34, 168 (1901).

³⁾ D.R.P. 117267; C. 1901 (1) 347.

⁴⁾ Bull. (3) 13, 333 (1895).

⁵⁾ Ann. chim. phys. (7) 19; 274, 20, 411 (1900).

§ 2. *Mierenzuurazijnzuuranhydried.*

Het zou van groot belang geweest zijn het *mierenzuuranhydried* op zijn hydratatiesnelheid te onderzoeken, daar het mierenzuur en zijn derivaten als eerste termen van homologe reeksen zowel in chemiese als in fysiese eigenschappen meestal vrij belangrijk van de overige termen afwijken. Helaas is dit anhydried echter niet bekend; het is waarschijnlijk buitengewoon labiel.

Door BÉHAL¹⁾ is nu door inwerking van azijnzuuranhydried op watervrij mierenzuur bij gewone temperatuur het *mierenzuurazijnzuuranhydried* bereid, waarvan de omzettingssnelheid in het zuurmengsel door de invoering der zwaardere acetylgroep en ook door de veel geringere dissociatiekonstante van het azijnzuur zeker kleiner en dus misschien beter te meten zou zijn.

Dit gemengde anhydried is echter niettegenstaande zeer veel moeite nog niet chemies zuiver door hem verkregen: het bevatte tenslotte nog ongeveer 10% vrij azijnzuur. Het onderzoek van deze verbinding op zijn hydratatiesnelheid moest dus nog worden uitgesteld.

§ 3. *Propionzuurazijnzuuranhydried.*

Dit preparaat werd als volgt bereid:

Volkomen zuiver propionylchloride werd gedurende 3 uur met een overmaat droog, fijngespoederd natriumacetaat op het waterbad verhit, waarna de massa nog 3 dagen bij gewone temperatuur bleef staan. Vervolgens werd snel afgezogen, het NaCl met natriumdroge aeter nagewassen, de aeter weer verdampt en het residu in vacuüm gefractioneerd.

$$\text{Kpt.}_{40} = 70 - 75^{\circ}$$

Bij dezelfde druk zijn de kookpunten van azijnzuur — en propionzuuranhydried resp. $\pm 62^{\circ}$ en $\pm 82^{\circ}$. Het kookpunt van het gemengde anhydried ligt hier dus vrijwel midden tussen in. Het gevonden kooktraject wijst toch nog op een geringe ontleding.

¹⁾ C. r. 128, 1460 (1899); Bull. (3) 23, 745 (1900).

Een bepaling van het molekulairgewicht door hydratatie en titratie met bariet gaf: 115.6 (teoreties 116.1). Het preparaat bevatte geen chloor.

Bij de bepaling der hydratatiekonstante werden weer goede resultaten verkregen: dit is zeker wel het beste bewijs voor de homogeniteit van deze verbinding. Een mengsel van azijn- en propionzuuranhydried had geen goede konstanten kunnen geven.

Bij de hydratatie ontstaan azijnzuur en propionzuur in aequimoleculaire verhouding; de zuurconcentratie: 0.02 grammol. per liter bestaat dus uit 0.01 grammol. azijnzuur en 0.01 grammol. propionzuur per liter water. Het specifiek geleidingsvermogen van een oplossing van deze concentratie mag niet afgeleid worden door sommering van de bij 0.01 n. gevonden κ 's, want beide zuren bezitten een gelijknamig ion en oefenen dus wederzijds op de dissociatiegraad invloed uit.

Ik liet dus een afgewogen hoeveelheid anhydried volledig hydrateren, controleerde de concentratie nog door titratie met bariet en bepaalde van deze oplossing en van enige andere, door verdunning hieruit bereide oplossingen het specifiek geleidingsvermogen, dat vervolgens met de concentratie tot een kromme werd verenigd, welke later bij de snelheidsmetingen werd gebruikt.

Hieronder volgen de zo gevonden κ 's:

TABEL 26.

c	κ	c	κ
0.03411	0.0 ₈ 2802	0.01023	0.0 ₈ 1503
2729	2498	0.00853	1370
2047	2155	682	1222
1706	1957	427	0.0 ₄ 950
1365	1743		

Het gemengde anhydried is in water nog vrij gemakkelijk oplosbaar; de snelheidsmetingen konden dus op volkomen dezelfde wijze als bij het azijnzuuranhydried worden uitgevoerd. De resultaten waren de volgende:

TABEL 27.

t	α	c	$0.4343 k^{25}$	t	α	c	$0.4343 k^{25}$
0	0.0 ₈ 1522	0.01052	—	0	0.0 ₈ 1705	0.01310	—
2	1691	1173	0.0519	3	1878	1579	0.0522
3	1759	1290	526	4	1925	1659	542
4	1817	1393	526	5	1964	1720	538
5	1871	1559	525	7	2018	1810	514
6	1909	1630	527	10	2084	1928	517
7	1948	1698	535	13	2126	2006	512
9	2005	1790	521	∞	2232	2198	—
11	2050	1870	519	$\left. \begin{array}{l} A = 0.0220 n. \\ 0.4343 k^{25} = 0.0524. \end{array} \right\}$			
∞	2218	2170	—				

Andere seriën gaven hiermee overeenstemmende waarden voor de konstanten. We hebben dus:

$$0.4343 k^{25} = 0.0524.$$

Nemen we hier aan een gemiddelde dissociatiekonstante van het zuur: $1.57 [= \frac{1}{2}(1.82 + 1.31)]$, dan wordt de gereduseerde hydratatiekonstante:

$$k_r^{25} = \frac{0.0524}{1.57} = 0.0333.$$

Vatten we nu de resultaten samen:

TABEL 28.

	k_r^{25}	verhouding
azijnzuuranhydried	0.0392	1.18
azijnzuurpropionzuuranhydried . . .	0.0333	1.17
propionzuuranhydried.	0.0284	

In deze cijfers is de invloed der dissociatiekonstanten geëlimineerd. Beide keren zien we dus een *volkomen gelijke vermindering* der hydratatiekonstante intreden bij ver-

vangning van de methyl- door de aetylgroep op een zelfde plaats ten opzichte der vijfatomketen. Wordt een dergelijk verband nu ook nog bij andere anhydrieden gevonden, bv. voor een vervanging van aetyl door propyl, van methyl door isopropyl enz., dan is dit een belangrijke schrede voorwaarts op de weg *ter vooruitberekening der hydratatiesnelheid*. Zeker zullen we echter zo'n eenvoudig verband niet vinden, wanneer het molekuul sterk asymmetries gebouwd is.

HOOFDSTUK V.

Het abnormale Gedrag der hogere Vetzuur-anhydrieden.

§ 1. *Isopropylazijnzuuranhydried.*

De bewerking van dit hoofdstuk heeft zeer veel tijd en moeite gekost; ik zal daarom de gang van mijn onderzoek wat uitvoeriger meedelen.

Het in de handel zijnde „isovaleriaanzuur” wordt bijna altijd verkregen door oxydatie van gistingssamyalkohol en bevat dan, gelijk ERLÉNMEYER¹⁾ vermoedde en CONRAD en BISCHOFF²⁾ hebben aangetoond, naast isopropylazijnzuur het rechtsdraaiende metylaetylazijnzuur, dat door destillatie (bij gewone druk of in vakuüm) niet afgezonderd kan worden. Een eenvoudige scheidingsmethode dezer zuren is ook niet bekend.

Door FRANKE³⁾ is bovendien bewezen, dat deze verontreiniging met metylaetylazijnzuur *geen gang* in de dissociatiekonstante van het zuur teweegbrengt. Dit bleek mij ook bij mijn eigen metingen, waarbij ik gebruik maakte van de volgende twee handelszuren:

a. Preparaat van Merck (kpt. 176^o.0 (gecorr.) bij 760 mm.).

Dit zuur was sterk opties actief; het addeerde wat broom en bezat een te hoge, dalende dissociatiekonstante, nl.:

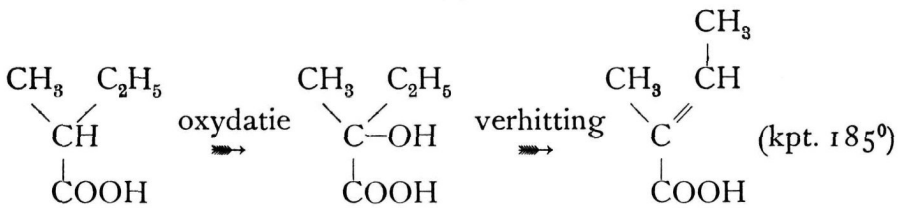
$$\begin{array}{r|l} v = & 9.127 \\ & 146.03 \\ & 584.13 \end{array} \quad \left| \quad \begin{array}{l} K^{25} = 2.00 \times 10^{-5} \\ 1.74 \\ 1.56 \end{array} \right.$$

Het was dus blijkbaar verontreinigd met een veel sterker — waarschijnlijk onverzadigd — zuur. Dit zou misschien *angelikazuur* kunnen zijn, ontstaan door oxydatie van metylaetylazijnzuur tijdens de bereiding:

¹⁾ Ann. 160, 299 (1871).

²⁾ Ann. 204, 157 (1880).

³⁾ Ph. Ch. 16, 463 (1895).



hetzij direkt, hetzij door omlegging uit het veel zwakkere tiglinezuur. Voor Angelikazuur vond OSTWALD ¹⁾:

$$K^{25} = 5.0 \times 10^{-5}.$$

Op dezelfde wijze ontstaat uit isopropylazijnzuur het β -dimethylakrylzuur; dit zuur is echter zeer zwak. ²⁾

b. *Preparaat van Schuchardt* (kpt. 174.0–176.0 bij 744 mm.).

Het draaiingsvermogen hiervan was veel kleiner; het zuur addeerde bijna geen broom. Deze fraktie gaf reeds een vrij goede konstante. Ik zuiverde hem door enige malen uitschudden met ijskoud water, waarbij weliswaar het gehalte aan metylaetylazijnzuur iets toeneemt. De concentratie van de met het waterhoudende zuur bereide oplossingen werd door titratie met bariet bepaald.

Hieronder volgen de gevonden konstanten:

TABEL 29.

$\mu_{\infty} = 378.$					
v	c	α	μ_v	a_v	K^{25}
4.022	0.2485	0.037081	2.85	0.00753	1.44×10^{-5}
8.044	1243	5249	4.22	0.0112	1.57
16.088	0.0621	3796	6.11	162	1.65
20.502	488	3384	6.94	184	1.67
32.176	311	2708	8.71	230	1.68
41.005	244	2396	9.82	260	1.69
64.352	155	1903	12.24	324	1.69
82.010	122	1687	13.84	366	1.70
128.70	0.00777	1337	17.20	455	1.69
164.02	610	1181	19.37	512	1.69
257.41	388	0.04934	24.03	636	1.68
328.04	305	825	27.07	716	1.68
514.82	194	651	33.51	886	1.67
656.08	1525	569	37.34	987	1.65
Gemiddeld: $K_{\text{isovaleriaanzuur}}^{25} = 1.68 \times 10^{-5}.$					

¹⁾ Ph. Ch. 3, 170 (1889).

²⁾ Volgens voorlopige eigen metingen is $K^{25} = \pm 7.7 \times 10^{-6}.$

Het gevonden gemiddelde is iets hoger dan het door FRANKE¹⁾ opgegevene: $K^{25} = 1.67 \times 10^{-5}$ voor $\mu_{\infty} = 375.7$.

Ik achtte het echter noodzakelijk deze metingen te verifiëren aan een langs syntetiese weg verkregen zuur. Daartoe bereidde ik de isopropylmalonzure aetylester volgens het voorschrift van CONRAD en BISCHOFF²⁾ en verzepte deze volgens AUWERS en FRITZWEILER³⁾ met waterig-alkoholiese kali. De zo verkregen oplossing werd met sterk zoutzuur aangezuurd, afgefiltreerd van neergeslagen KCl en kontinu met aeter geëxtraheerd. Uit het door afdamping der aeter verkregen isopropylmalonzuur splitste ik door verhitting op 180° koolzuur af. Uit 320 gram malonester kreeg ik zo ± 120 gr. isopropylazijnzuur (d.i. 60% der theorie), waarvan na droging met natriumsulfaat de hoofdmassa overging bij $176.0 - 176^{\circ}.3$ (A. bij 760 mm.).

Dit zuur gaf de volgende resultaten:

TABEL 30.

v	c	α	μ_v	α_v	K^{25}
13.624	0.0734	0.034152	5.66	0.0150	1.68×10^{-5}
15.891	6293	3836	6.09	161	1.66
27.248	367	2942	8.02	212	1.69
31.782	3147	2734	8.69	230	1.70
54.495	1835	2076	11.31	300	1.70
63.565	1573	1922	12.22	323	1.70
108.99	0.00918	1457	15.88	420	1.69
127.13	787	1336	16.99	449	1.66
217.99	459	1013	22.09	584	1.68
254.26	394	0.04943	23.97	634	1.68
435.98	229	708	30.85	816	1.66

Gemiddeld:

$$\underline{K_{\text{isovaleriaanzuur}}^{25} = 1.68 \times 10^{-5}.}$$

Door BILLITZER⁴⁾ is voor een synteties zuur gevonden: $K^{25} = 1.73 \times 10^{-5}$ voor $\mu_{\infty} = 376$. Een sterk afwijkende

1) loc. cit.

2) Ann. 204, 146 (1880).

3) Ann. 298, 166 (1897).

4) Sitz. ber. Akad. Wien. 1899, 416.

waarde: 1.79×10^{-5} bij $\mu_{\infty} = 369$ wordt opgegeven door DRUCKER.¹⁾

Voor mijn snelheidsmetingen gebruikte ik de volgende vier *isopropylazijnzuuranhydried*-preparaten.

Preparaat a.

Dit preparaat — uit synteties isopropylazijnzuur zonder hulp van andere vetzuurderivaten verkregen — deed dienst als standaardpreparaat.

Ik bereidde het door inwerking van 1 mol. isopropylazijnzuurchloride op iets meer dan 1 mol. kaliumisopropylacetaat. Een bezwaar van deze methode is de geweldige hygroskopischeit van dit K-zout; het moet eerst langere tijd in de reaktiekolf in vacuüm zacht worden verhit. Door destillatie in vacuüm werd uit het reactieprodukt een kleurloze vloeistof afgescheiden, die vervolgens in vacuüm gefractioneerd werd.

Kpt. $102-103^{\circ}$ (A) bij 15 mm.²⁾ Deze fraktie was chloorvrij.

Het *isopropylacetanilide* werd verkregen door het anhydried in benzoliese oplossing te laten inwerken op aniline. Na enige tijd werd de benzol afgedampt en het achtergebleven anilide uit een mengsel van aeter en hoogkokende petroleumaeter omgekristalliseerd. Zeer lange witte naalden. Smpt. 114° .³⁾

Preparaat β.

Dit was van KAHLBAUM afkomstig en volgens schriftelijke mededeling bereid uit een zuur, verkregen door oxydatie van gistingssamylalkohol; toch draaide het in een 1 dM. buis het polarisatievlak niet(?) Het ruwe anhydried bevatte waarschijnlijk een spoor fosforzuur.

Het anhydried werd zorgvuldig gerektificeerd; opgevangen werd de fraktie: $215.1 - 215^{\circ}.3$ ⁴⁾ (gecorr. bij 762 mm.). Deze was fosforzuur- en chloorvrij.

Het uit dit anhydried bereidde anilide smolt na één

1) Ph. Ch. 52, 641 (1905).

2) FOURNIER (Bull. (4) 5, 924) geeft hetzelfde kookpunt aan.

3) Volgens FOURNIER (loc. cit.): $113-114^{\circ}$.

4) CHIOZZA [Ann. 84, 107 (1852)] geeft op „konstant bei etwa 215° ”.

omkristallisatie bij 113—114°. Het mengsmeltpunt van dit en het bovengenoemde syntetiese anilide was : 112¹/₂—113¹/₂° zodat ze zeer waarschijnlijk wel identiek waren.

De afwezigheid van metylaethylazijnzuuranhydried in enigszins belangrijke hoeveelheden bleek ten slotte overtuigend, daar het anilide hiervan (smp. 110°) met een ongeveer gelijke hoeveelheid isopropylacetaanilide gemengd een beginsmeltpunt < 90° geeft.

Preparaat γ.

was verkregen uit het handelszuur volgens het voorschrift van AUTENRIETH¹⁾, d.i. door koken van het zuur met de dubbele hoeveelheid azijnzuuranhydried. Na doorschudden van het reactieprodukt met ijskoude, verdunde sodaoplossing werd gefractioneerd. Het gelukte mij ten slotte hierbij een kleine hoeveelheid van het enkelvoudige anhydried vrij zuiver te verkrijgen (kpt. 206—207°).

Preparaat δ.

Dit was verkregen volgens de methode van FOURNIER²⁾ uit synteties isopropylazijnzuur. Bij 50 gram zuur werden onder verwarming op 120—125° *zeer langzaam* ongeveer 80 gram acetylchloride gedruppeld, waarna langzaam tot 180° werd verhit. Na ongeveer 10 uur werd de kolfinhoud afgekoeld, met soda-oplossing gewassen, gedroogd met natriumsulfaat en in vacuüm gefractioneerd.

De destillatie verloopt hier ver van vlot; tenslotte kreeg ik een chloorvrij produkt, overgaande tussen 102° en 103° bij 15 mm.

Bij de bereiding van γ ontstaat zeker gemengd azijnzuur-isovaleriaanzuuranhydried; bij die van δ is de vorming hiervan zeer waarschijnlijk, vooral indien de door FOURNIER gegeven vergelijking:

$$2 \text{R.COOH} + 2 \text{CH}_3\text{COCl} = 2 \text{HCl} + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + (\text{R.CO})_2\text{O}$$

juist is en er dus azijnzuuranhydried ontstaat³⁾.

De scheiding van het enkelvoudige en gemengde anhydried door destillatie heeft nu zeer moeilijk plaats, vooral

¹⁾ Ber. 20, 3188 (1887); 34, 168 (1901).

²⁾ Bull. (3) 35, 19 (1906); (4) 5, 920 (1911).

³⁾ Later heb ik de vorming van gemengd anhydried bij deze methode inderdaad gekonstateerd.

omdat het laatste niet stabiel is, doch bij verhitting meer of minder snel in het mengsel der beide enkelvoudige anhydrieden uiteenvalt¹⁾. Er bestond dus à priori een grote kans op een verontreiniging van de preparaten γ en δ door azijnzuuranhydried, zodat bij het gebruik dezer preparaten grote voorzichtigheid geboden was.

De zuiverheid dezer preparaten werd vastgesteld door volledige hydratatie van een afgewogen hoeveelheid anhydried, opvulling der oplossing tot een bepaald volume en titratie van een deel hiervan met bariet. Tevens werd van de oplossing nog het specifiek geleidingsvermogen bepaald. De resultaten zijn voor de belangrijkste preparaten in het onderstaande tabelletje verenigd; ze bewijzen, dat de preparaten zuiver waren en tevens dat de hydratatie prakties volledig verloopt.

TABEL 31.

	afgewogen	teruggevonden	v	κ	K ²⁵
Preparaat α	0.8099 gr.	0.8052 gr.	23.117 liter	0.0 ₃ 3218	1.69×10^{-5}
„ β	1.4270 „	1.419 „	13.118 „	0.0 ₃ 4218	1.67×10^{-5}

Duplobepalingen gaven even goede uitkomsten.

Het isopropylazijnzuuranhydried heeft een karakteristieke appelengeur en veroorzaakt hoesten; het sluit zich in fysiologische eigenschappen dus geheel bij het isoamylisovaleriaat aan²⁾.

Het isovaleriaanzuuranhydried hydrateert zeer langzaam; bv. waren voor het volledig in oplossing brengen van ± 1.5 gram anhydried in ongeveer 150 cc. water bij kamertemperatuur op de schudmachine ruim 4 dagen nodig. Ook bij koken met water wordt het slechts langzaam omgezet; vrij snel door alkaliese oplossingen³⁾.

Niettegenstaande zeer talrike proeven is het mij niet

1) ROUSSET: Bull. (3) 13, 331.

2) Vgl. Aanhangsel Hoofdstuk I; Chem. Weekblad 1914, pag. 754.

3) CHIOZZA: loc. cit.

gelukt voor dit anhydried een goede hydratatiesnelheidskonstante te vinden, berekend onder aanname ener monomoleculaire reaktie.

Ik begon mijn metingen met het bovenbesproken *preparaat* γ , doch verkreeg hiermede steeds *dalende konstanten*, zoals bv. uit de onderstaande meting blijkt:

TABEL 32.

t	aflezing	κ	c	$0.4343 k^{25}$
0	593 $\frac{1}{2}$ mm.	0.031767	0.01350	—
2	590 $\frac{1}{2}$ „	1785	1377	0.0218
5	588 $\frac{1}{2}$ „	1806	1408	199
8	586 $\frac{1}{2}$ „	1820	1429	178
12	583 $\frac{1}{2}$ „	1840	1460	178
17	581 $\frac{1}{2}$ „	1857	1482	160
23	579 $\frac{1}{2}$ „	1874	1506	151
41	575 $\frac{1}{2}$ „	1897	1542	120
∞	586 $\frac{1}{2}$ „	1954	1633	—

Volkomen hetzelfde resultaat gaf het *anhydried* δ ; ook hier nam de hydratatiekonstante van ± 0.02 tot 0.01 af.

Het spreekt vanzelf, dat ik hier direkt aan de mogelijkheid van verontreiniging door gemengd anhydried dacht: dit anhydried moet volgens de konklusies van het vorige hoofdstuk sneller dan het enkelvoudige door water worden ontleed. De hoeveelheid ervan kan zeer klein zijn; het zal meer dan het enkelvoudige anhydried in water oplossen en wordt dan bij doorschudden met water grotendeels uit de anhydriedmassa geëxtraheerd.

De metingen met deze beide preparaten werden dus gestaakt en vervolgd met *preparaat* β , d.i. dat van KAHLBAUM.

Zoals boven reeds opgemerkt is, hadden de metingen plaats door opschudden van wat anhydried met water en filtratie der oplossing in de cel. Het bleek nu, dat het specifiek geleidingsvermogen der vloeistof reeds direkt vrij groot was en gedurende de proef slechts met $\frac{1}{7}$ à $\frac{1}{8}$ van deze beginwaarde toenam. Tengevolge daarvan lag op de meetlat het eindpunt slechts 17 à 30 mm. van de eerste aflezing verwijderd; over dit kleine traject moesten ± 10

aflezingen gedaan worden. Aflezen tot op 0.1 mm. was dus beslist nodig, wilden de resultaten niet al te onnauwkeurig worden.

Aldus uitgevoerd, leverden de met β uitgevoerde proeven echter eveneens een daling op.

TABEL 33.

t	a	κ	c	0.4343 k ²⁶	a	κ	c	0.4343 k
0	649.0	0.0 ₈ 1372	0.00832	—	0	627.5	0.0 ₈ 1524	0.01024
5	646.3	1388	852	0.00906	2	626.5	1531	1034
15	642.5	1411	881	804	5	625.5	1538	1042
27	639.7	1429	906	734	9	624.3	1545	1051
35	637.6	1442	921	721	14	623.0	1553	1064
45	635.6	1454	935	688	22	621.2	1566	1079
60	634.2	1463	948	618	37	618.2	1586	1105
90	631.1	1482	972	570	47	617.0	1594	1115
∞	623.3	1532	0.01034	—	60	615.4	1605	1130
					∞	609.5	1660	1201

De gevonden „konstanten” zijn echter veel geringer dan die, verkregen met de (azijnzuurhoudende) preparaten γ en δ .

De vraag naar het ontstaan van het hoge aanvangsgeleidingsvermogen vond een zeer eenvoudige beantwoording. Isovaleriaanzuur lost bij 25° in 19.6 delen water op¹⁾; het anhydried daarentegen zeker niet meer dan 1 : 2000. Wordt nu het natuurlijk steeds wat vrij zuur bevattende anhydried met water geschud, dan extraheren we dit vrije zuur uit het anhydried en we krijgen een oplossing, bevattende veel vrij zuur naast weinig anhydried.

Nieuwe bepalingen werden nu verricht met preparaat β , dat even voor de proef enige malen met een grote hoeveelheid ijskoud water was doorgeschud. Ofschoon de verandering in de instelling op de meetlat nu meestal meer dan 100 mm. bedroeg en de aflezingen dus zeer nauwkeurig konden plaats hebben, bleef de berekende reaktiekonstante *een regelmatige daling* vertonen.

In tabel 34 zijn twee van de zeer talrike series metingen

1) BILLITZER: loc. cit.

TABEL 34.

t	a	x	c	$0.4343 k^{25}$
0	707	0.0_4690	0.002125	—
2	$701\frac{1}{2}$	708	2245	0.00987
5	695	731	240	933
8	$689\frac{1}{2}$	750	2515	846
11	$684\frac{1}{2}$	767	263	818
15	$678\frac{1}{2}$	789	2785	812
19	$673\frac{1}{2}$	806	2915	791
24	668	828	3075	785
29	$663\frac{1}{2}$	844	320	760
37	657	869	3375	729
42	$653\frac{1}{2}$	883	3495	(732)
51	$648\frac{1}{2}$	902	3638	700
58	645	916	375	689
67	$641\frac{1}{2}$	930	385	660
77	$637\frac{1}{2}$	947	399	(662)
87	635	957	4065	633
∞	614	0.0_31046	4825	—

t	a	x	c	$0.4343 k^{25}$
0	647	0.0_4692	0.00215	—
5	$631\frac{1}{2}$	740	245	0.00966
8	625	761	260	933
11	619	781	274	916
14	$613\frac{1}{2}$	799	286	888
18	$607\frac{1}{2}$	820	303	(891)
23	$601\frac{1}{2}$	840	317	836
29	$595\frac{1}{2}$	862	334	809
35	$590\frac{1}{2}$	880	348	780
42	585	900	362	750
50	580	919	378	737
60	575	937	391	696
66	$572\frac{1}{2}$	947	399	682
74	$569\frac{1}{2}$	959	408	664
∞	543	0.0_31067	500	—

in extenso weergegeven. De daling in de konstante is zeer overtuigend; hij bedraagt ongeveer 30% van de beginwaarde. Het is onmogelijk, deze daling aan waarnemingsfouten toeteschrijven; in het geval, dat fouten werden gemaakt, zouden we een sterk schommelende, niet een regelmatig afnemende konstante verwachten.

Dat de daling der konstante buitengewoon regelmatig is, blijkt het beste, wanneer we de konstanten tegen de tijd uitzetten. Door de zo verkregen punten kunnen we dan *een vloeiende kromme* trekken, terwijl bij proeven met gelijke anhydriedkoncentratie en gelijke begintijd deze krommen *vrijwel evenwijdig lopen*. (Vgl. I en II in de grafiese voorstelling.) Dit alles wijst ongetwijfeld op een vaste, bepaalde oorzaak voor de daling.

Het was nu nog mogelijk, dat de daling ontstond door een verontreiniging van het anhydried met metylaethylazijnzuuranhydried. De aanwezigheid hiervan was niet waarschijnlijk, hoewel het anhydried uit gistingssamylalkohol bereid was, daar 1^e het anhydried niet opties actief was; 2^e direkt een zuiver anilide uit het anhydried werd verkregen. Bovendien was te verwachten, dat beide anhydrieden ongeveer evensnel zouden hydrateren, want de dissociatiekonstanten der zuren zijn vrijwel gelijk en de configuratie der groep heeft geen noemenswaardige invloed¹⁾. Het bleek dan ook weldra, dat bij proeven met het geheel syntetische anhydried (preparaat *a*) volkomen dezelfde verschijnselen optraden, zoals de metingen in tabel 35 bewijzen.

Ook deze metingen leverden weer vloeiende krommen (nl. III, IV en V), die alle drie evenwijdig lopen.

We kunnen dus met zekerheid konstateren, dat de hydratatie van het isopropylazijnzuuranhydried een zeer langzaam verlopend proces is, *waarvoor een monomoleculaire reaktiesnelheidskonstante niet kan worden berekend*. De sprong in de snelheid van boterzuur- op isopropylazijnzuuranhydried is *zeker abnormaal veel groter* dan die van propionzuur- op boterzuuranhydried. Dit verschijnsel vinden we bij allerlei andere reakties van valerianaanzuurverbindingen terug, zoals uit tabel 36 zal blijken:

¹⁾ Zie Hoofdstuk III, § 5.

ISOVALERIAANZUURANHYDRIED

25°.o.

Preparaat β .
(Kahlbaum).

Preparaat α .
(synteties).

900
800
700
.00600

0. punt
1e reeks

0. punt
2e reeks

0. punt
3e reeks

0. punt
4e reeks

0. punt
5e reeks

Tijd (1 mm. = 1 minuut).

I

II

III

IV

V

TABEL 35.

$\frac{0.00090}{= 0.014}$	t	a	\varkappa	c	$0.4343 k_1^{25}$	Ak_{II}
$\frac{0.00115}{= 0.018}$	0	$615\frac{1}{2}$	0.0_4318	0.000512	—	—
	2	$605\frac{1}{2}$	332	555	0.00883	0.0196
	4	597	344	592	788	188
	6	590	354	625	753	183
	8	$583\frac{1}{2}$	3635	659	747	185
	10	$577\frac{1}{2}$	3725	690	735	185
	12	$572\frac{1}{2}$	380	716	712	181
	15	$565\frac{1}{2}$	391	755	692	180 —
	18	$559\frac{1}{2}$	401	795	686	177 0.015
	22	552	413	835	656	179 14
	29	$541\frac{1}{2}$	431	905	631	180 14
	35	534	444	955	607	180 14
	44	525	4605	0.001025	588	185 14
	54	517	4755	109	567	189 15
	∞	$458\frac{1}{2}$	601	1655	—	— —

$\frac{0.00164}{= 0.021}$	t	a	\varkappa	c	$0.4343 k_1^{25}$	Ak_{II}
	0	$623\frac{1}{2}$	0.0_4609	0.00168	—	—
	2	$618\frac{1}{2}$	624	176	0.01086	0.025
	5	612	640	185	0.00950	23
	8	607	653	192	859	21
	12	601	670	201	813	21
	17	595	687	210	756	20
	26	$587\frac{1}{2}$	709	224	698	20
	36	$581\frac{1}{2}$	727	236	646	20
	46	577	740	245	599	19
	58	572	755	256	576	20
	∞	540	860	332	—	—

$\frac{0.00158}{= 0.021}$	t	a	\varkappa	c	$0.4343 k_1^{25}$	Ak_{II}
	0	613	0.0_4637	0.00183	—	—
	3	$606\frac{1}{2}$	655	193	0.00947	0.023
	6	601	670	201	876	21
	10	$595\frac{1}{2}$	686	210	814	21
	15	590	702	221	797	21
	20	585	716	229	747	21
	28	579	734	241	709	21
	42	571	758	258	666	21
	58	565	777	270	599	21
	∞	$536\frac{1}{2}$	872	341	—	—

TABEL 36.

	amide ¹⁾ (25°)		Et-ester ²⁾ (14.°4).
	met zuur	met alkali	met alkali
azijnzuur . . .	0.0228	0.1342	3.204
propionzuur. . .	0.0299	0.1353	2.186
n. boterzuur . . .	0.0148	0.0517	1.702
isoboterzuur. . .	0.0217	0.0458	1.731
n. valerianzuur	0.0032	0.00835	
isovalerianzuur	—	—	0.614

Ook in deze drie gevallen bestaat er dus een zeer belangrijke sprong tussen de boterzuur- en de valerianzuurderivaten. Er is hier weer een zeer belangrijke invloed van de zwaarte der groep te bespeuren.

Dat *de verlangzaming steeds belangrijker wordt* behoeft ons niet te verwonderen. De invloed der beide CO-groepen treedt bij verlenging van de keten steeds meer op de achtergrond; de verbinding begint voortdurend meer op een aeter te gelijken. Van de diaetylaeter bv. weten we nu, dat hij zeer langzaam door water in alcohol wordt overgevoerd: bij kamertemperatuur was eerst na 3 à 4 maanden een duidelijke jodoform-reaktie waarneembaar ³⁾.

In de tabellen 34 en 35 en in die in de volgende §§ vindt men in de laatste kolom berekend: $A_{k_{II}}$. Op de betekenis van deze kolom zal in het volgende hoofdstuk uitvoerig worden ingegaan.

§ 2. *Metylaethylazijnzuuranhydried.*

In de allereerste plaats kwam het er nu op aan uit te maken, of deze dalende monomoleculaire konstante uitsluitend bij het isopropylazijnzuuranhydried voorkwam, dan wel of deze daling een bij alle hogere anhydrieden optredend verschijnsel was. Daartoe onderzocht ik allereerst het metylaethylazijnzuuranhydried.

¹⁾ Volgens JUL. MEYER: Ph. Ch. 82, 129 (1913).

²⁾ Volgens REICHER: Ann. 228, 257 (1885).

³⁾ LIEBEN: Ann. 165, 135 (1873); Ann. suppl. 7, 221.

TABEL 37.

$\mu_{\infty} = 378$					
v	c	α	μ_v	α_v	K^{25}
8.825	0.1133	0.0 ₈ 4974	4.39	0.0116	1.54×10^{-5}
15.942	0.06273	3791	6.04	160	1.63
17.649	5666	3593	6.34	168	1.63
31.885	3136	2674	8.53	226	1.64
35.298	2833	2562	9.04	239	1.66
63.769	1568	1902	12.12	321	1.67
70.597	1417	1800	12.71	336	1.65
127.54	0.00784	1330	16.96	448	1.65
141.19	708	1259	17.78	470	1.64
255.08	392	0.0 ₄ 925	23.59	624	1.63
282.39	354	879	24.82	657	1.64
510.15	196	645	32.92	871	1.63
564.77	177	609	34.40	910	1.62

gemiddeld :

$$\underline{K_{\text{metylaetylazijnzuur}}^{25} = 1.64 \times 10^{-5}.}$$

Het voor de bepaling der dissociatiekonstante nodige metylaetylazijnzuur werd weer met de malonestersynthese bereid. Eerst werd de aetylgroep ingevoerd en de ontstane aetylmalonester afgescheiden en gezuiverd; vervolgens werd de tweede groep ingevoerd, de metylaetylmalonester (na zuivering) verzeept en het ontstane zuur enige uren op 180° verhit. Gebruikt werd van het metylaetylazijnzuur de fraktie, overgaande tussen 176.0 en 176.8 (A bij 753 mm.) Het zuur was volkomen kleurloos.

De met dit preparaat verkregen dissociatiekonstante (1.64×10^{-5}) sluit zich goed aan bij die gevonden door WALDEN ¹⁾ (1.7×10^{-5} voor $\mu_{\infty} = 376$) en door BILLITZER ²⁾ (1.68×10^{-5} voor $\mu_{\infty} = 376$). De afwijking van de OSTWALD'se verdunningswet is bij $v = 8.8$ liter nog zeer aanzienlijk.

¹⁾ Ph. Ch. 8, 433 (1891).

²⁾ Loc. cit.

Het voor de snelheidsmetingen gebruikte *metylaetylazijnzuuranhydried* werd verkregen door inwerking van het zuurchloride (uit het K-zout van het zuur met POCl_3) op het volkomen droge K-metylaetylacetaat. Het werd in vacuüm gerektiliseerd: kpt. $103\text{--}104^\circ$ bij 17 mm.; het preparaat was volkomen chloorvrij.

De reuk van het anhydried is niet definieerbaar, doch niet zeer onaangenaam.

Het *anilide*¹⁾ — bereid op dezelfde wijze als in § 1 beschreven — vormde glanzende, witte naaldjes van smp. $110\text{--}111^\circ$. Het mengsel van dit anilide en dat van isopropylazijnzuur smolt reeds beneden 90° .

Het metylaetylazijnzuur bezit een asymmetries C-atoom. Er zijn dus mogelijk een *links-* en een *rechtsdraaiend* anhydried, maar daarnaast ook een, gevormd uit een molekuul links- en een molekuul rechts-zuur; dit laatste anhydried is dus te vergelijken met het antiwijnsteen-zuur: het is *intramolekulaair inaktief*. Bij de bovenbeschreven bereiding van het anhydried zullen alle drie deze vormen ontstaan; de twee eerste natuurlijk in gelijke hoeveelheden. Daar de uit deze anhydrieden ontstaande links- en rechtszuren evensterk zijn en de anhydrieden dezelfde groepen dragen, zullen hun hydratatiekonstanten ook wel gelijk zijn.

Op pag. 80 en 81 (tabel 38) volgen enkele met het goed met water doorgeschiede anhydried verkregen series konstanten. De grote afname der weerstand wijst er op, dat het anhydried zeer zuiver was.

Bezien we de met behulp van deze metingen gekonstrueerde krommen I, II en III der bijgevoegde tekening — *die weer zeer fraai evenwijdig lopen* — dan zien we, dat hier zonder twijfel weer een daling in de reaktiesnelheidskonstante optreedt, doch deze daling is wat geringer dan de bij isopropylazijnzuur-anhydried gekonstateerde, nl. ongeveer $\pm 25\%$ tegenover daar $35\text{--}40\%$.

Ongeveer kunnen we de konstante stellen op: *0.009*. De hydratatiesnelheid is dus driemaal kleiner dan die van het boterzuuranhydried.

Een bezwaar is het bij de beide laatste anhydrieden,

1) Het anhydried en het anilide waren nog niet beschreven.

METYLAEETYLZIJNZUURANHYDRID BIJ 25° o.

Snelheidskonstante.

800

800

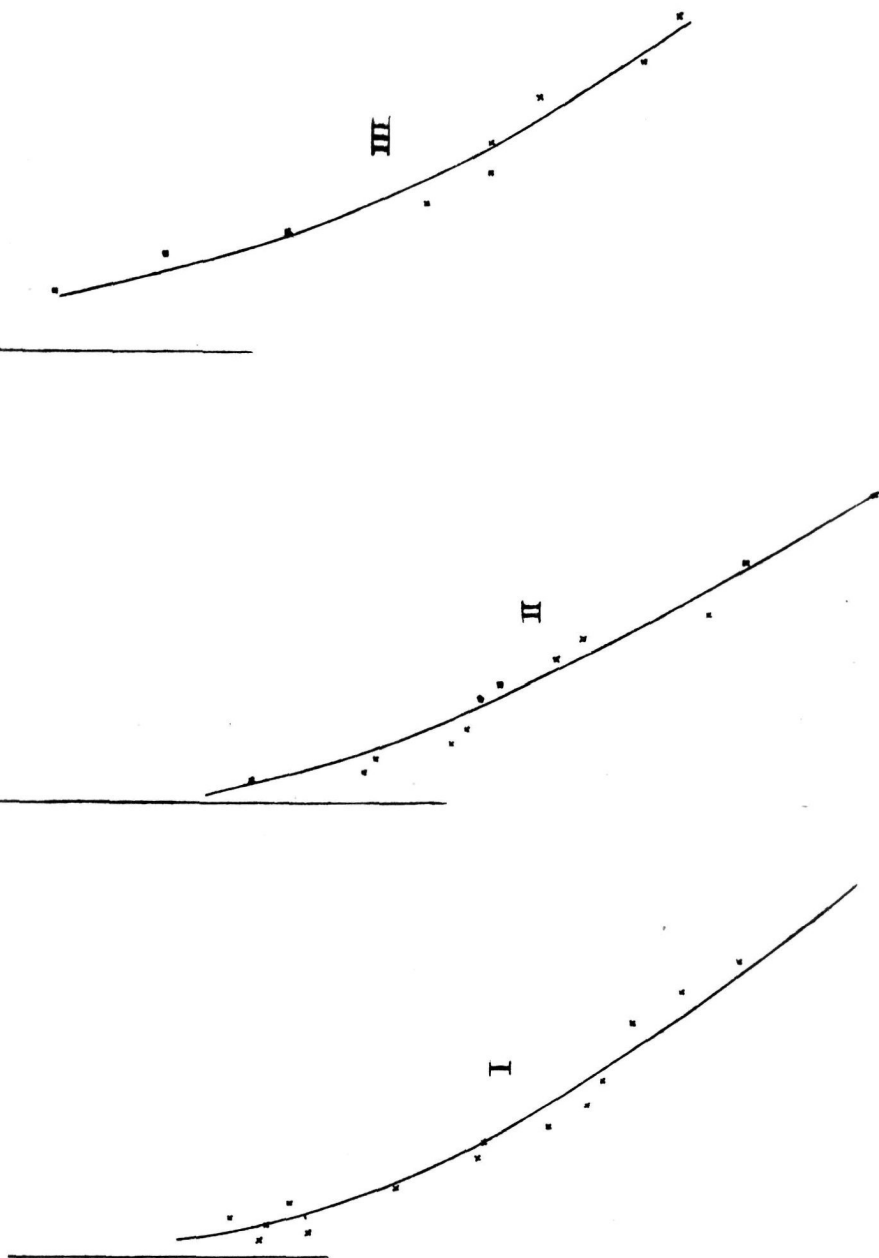
700

0. punt
1e reeks

0. punt
2e reeks

0. punt
3e reeks

Tijd (1 mm. = 1 minuut).



TABEL 38.

$A = 0.00174$ $A_{k_{II}} = 0.022$	t	a	x	c	$0.4343 k_1^{26}$	$A_{k_{II}}$
	0	$616\frac{1}{2}$	0.04314	0.000501	—	—
	1	$607\frac{1}{2}$	326	539	0.00957	0.022
	2	$599\frac{1}{2}$	327	570	(877)	21
	3	$592\frac{1}{2}$	347	602	(864)	21
	4	586	357	636	(875)	21
	5	$579\frac{1}{2}$	366	670	885	21
	7	$568\frac{1}{2}$	383	729	869	21
	9	559	398	780	841	21
	11	550	413	835	839	22
	13	543	425	880	819	21
	15	536	437	930	817	22
	17	530	448	970	800	22
	20	$521\frac{1}{2}$	468	0.00103	790	22
	23	514	477	1095	786	22
	31	498	509	1245	778	24
	35	$491\frac{1}{2}$	522	1305	766	24
	39	$485\frac{1}{2}$	535	1355	750	24
	49	$474\frac{1}{2}$	559	147	719	23
	∞	420	697	1245	—	—

$A = 0.00212$	t	a	x	c	$0.4343 k_1^{26}$	$A_{k_{II}}$
	0	$568\frac{1}{2}$	0.04383	0.000724	—	—
	1	$560\frac{1}{2}$	396	775	0.01057	0.025
	2	$553\frac{1}{2}$	407	814	0.00942	22
	3	$547\frac{1}{2}$	417	850	887	21
	4	542	426	885	857	21
	6	$531\frac{1}{2}$	445	960	854	20
	8	$522\frac{1}{2}$	461	0.001026	834	21
	10	$514\frac{1}{2}$	476	1095	830	21
	14	$500\frac{1}{2}$	504	122	826	22
	16	$494\frac{1}{2}$	516	128	821	22
	19	487	532	135	806	22
	22	$479\frac{1}{2}$	548	143	799	23
	25	474	560	148	766	23
	32	$461\frac{1}{2}$	589	163	756	23
	42	$448\frac{1}{2}$	619	179	722	22
	∞	$390\frac{1}{2}$	788	2845	—	—

Waarschijnlijk iets te laag!

± 0.018	t	a	x	c	$0.4343 k_1^{25}$	Ak_{II}
	0	635	0.04439	0.000935	—	
	2	625 $\frac{1}{2}$	457	0.00101	0.01020	
	4	618	472	1075	0.00978	
	6	611 $\frac{1}{2}$	485	113	922	
	8	605 $\frac{1}{2}$	498	119	(938)	
	10	600	509	124	911	
	13	592 $\frac{1}{2}$	525	132	909	—
	16	586 $\frac{1}{2}$	538	138	877	0.017
	20	579	555	1455	840	17
	24	573	569	1525	823	18
	28	567	583	160	(823)	19
	34	560	600	1695	810	20
	39	555	612	175	783	20
	45	550	625	1825	774	20
	∞	507	743	255	—	—

dat de bij de hydratatie ontstane zuurconcentraties liggen beneden die, waarbij de dissociatiekonstante van het zuur bepaald was, zodat de interpolaties van c uit x moesten worden verricht met behulp van een *uit deze dissociatiekonstante berekende* kromme. De anhydrieden waren echter zeer zuiver; leverden dus zeer zuivere zuuroplossingen, vooral daar ze eerst nog enige malen met water werden uitgeschud.

Bovendien verandert een kleine fout in de concentraties niets aan *het beeld* van het geheel, daar deze fout dan bij alle waarnemingen vrijwel evengroot zou zijn en dus x (de na een tijd t omgezette hoeveelheid anhydried) vrijwel ongewijzigd zou blijven.

Absolute waarde kunnen we aan de bovenstaande metingen moeilijk meer toekennen: daarvoor worden bij deze uiterst geringe concentraties de waarnemingsfouten te groot; de zesde decimaal der c's is zeker niet meer geheel betrouwbaar. Dit bezwaar is enigermate te ondervangen door de waarden van c grafies te corrigeren.

De weerstandscel stond eerst $\pm 1\frac{1}{2}$ uur in de termostaat bij 25°.0, daarna nog enige uren bij gewone temperatuur, eer het eindpunt werd afgelezen. Er bestaat dus grote kans op enige verdamping, waardoor het eindpunt op de meetlat

enigszins naar links verschoven wordt. Verder zijn de verplaatsingen op de lat gering en is de weerstand der oplossing vrij groot, wat de gevonden κ 's ook minder nauwkeurig maakt. Soms werden daarom de meetlataflezingen nog *grafies* gekorrigeerd; de korrektes bedroegen echter nooit meer dan $\frac{1}{2}$ à 1 mm.

Onmogelijk kunnen echter deze (betrekkelijk nog geringe) foutenbronnen voor de dalende snelheidskonstante worden aansprakelijk gesteld.

§ 3. Diaetylazijnzuuranhydried.

Ik achtte het noodzakelijk ook nog een hoger anhydried in dezelfde geest te onderzoeken en ik koos daartoe het diaetylazijnzuuranhydried, omdat het diaetylazijnzuur van de verschillende hexylzuren het eenvoudigste in volkomen zuivere toestand te bereiden en nog vrij goed in water oplosbaar is.

Het nodige diaetylazijnzuur werd verkregen op geheel

TABEL 39.

$\mu_{\infty} = 377$					
v	c	κ	μ_v	α_v	K^{25}
16.104	0.06210	0.033991	6.43	0.0170	1.83×10^{-5}
20.700	4831	3549	7.35	195	1.87
26.182	3819	3142	8.23	218	1.86
41.400	2416	2489	10.30	273	1.85
52.364	1910	2234	11.70	310	1.89
82.800	1208	1758	14.56	386	1.87
104.72	0.00955	1550	16.23	431	1.85
165.60	604	1218	20.16	535	1.83
209.46	477	1105	23.15	614	1.91
257.66	388	0.04981	25.26	670	1.86
418.91	239	767	32.12	852	1.89
837.82	119	528	44.26	0.1174	1.86

Gemiddeld is dus:

$$\underline{K_{\text{diaetylazijnzuur}}^{25} = 1.87 \times 10^{-5}}$$

dezelfde wijze als het metylaetylazijnzuur, dus door achtereenvolgende inzetten van twee aetylgruppen in de malonester met tussenzuivering der Et-ester, verzeping der diaetylester en ontleding van het diaetylmalonzuur door verhitting op 180°. De rendementen van deze bereiding zijn zeer goed. Het zuur was volkomen kleurloos; het kookte tussen 194°.0 en 194°.2 (A bij 769 mm.).

De resultaten van de bepaling der dissociatiekonstante worden op blz. 82 (tabel 39) weergegeven.

Het diaetylazijnzuur is dus een van de sterkste, zo niet *het* sterkste, zuur van de vetzuurreeks, met uitzondering natuurlijk van mierenzuur, dat trouwens in allerlei opzichten een afzonderlike plaats inneemt.

De gevonden konstante is in volkomen overeenstemming met die, gevonden door FRANKE¹⁾ (1.89×10^{-5} bij $\mu_{\infty} = 374$). Afwijkende waarden zijn daarentegen nog gevonden door BILLITZER²⁾ (2.03×10^{-5} bij $\mu_{\infty} = 374$) en door BADER³⁾ (2.0×10^{-5}).

Diaetylazijnzuuranhydried werd op de gewone wijze uit het zuurchloride met het absoluut droge K-zout bereid en in vakuüm gerektificeerd. Het kookte bij 113—114° (A) bij 11 mm.⁴⁾, was volkomen kleurloos en chloorvrij en had een zwakke, aan zwitserse kaas herinnerende geur.

Dit anhydried begint reeds vetachtige eigenschappen te vertonen; het is olieachtig, hangt zwak aan glas aan en wordt door kaliloog enigszins geëmulgeerd.

Dit is zeer interessant, daar de eigenlike emulgerende (zeep-)eigenschappen der vetzure zouten beginnen bij die van het laurinezuur en undekyleenzuur (met resp. 12 en 11 C-atomen), terwijl dit anhydried eveneens 12 C-atomen bezit.

De hydratatiesnelheidsmetingen werden weer verricht met het zorgvuldig met water uitgeschudde anhydried.

1) loc. cit.

2) loc. cit.

3) Ph. Ch. 6, 289 (1890).

4) Volgens FREUND en HERRMANN (Ber. 23, 190): 230°; volgens EINHORN en v. DIESBACH (Ber. 39, 1223): 226—229° bij 760 mm.

De verkregen concentraties zijn buitengewoon gering: ze kwamen niet boven 0.0007 normaal.

De berekeningen werden weer gemaakt met een met behulp der gevonden dissociatiekonstante afgeleide kromme. De hierdoor mogelijke fout is, zoals boven betoogd is, echter gering.

De verandering in de meetlatinstelling bedraagt gedurende de gehele proef ± 50 mm.; gedurende het voor de metingen dienende tijdsverloop ± 30 mm. Bij deze geringe verplaatsingen was — om enigszins nauwkeurige konstanten te krijgen — aflezen tot op 0.1 mm. noodzakelijk; de grote weerstanden (5 à 10000 Ω) maakten dit echter prakties onmogelijk.

We moeten er ons dus reeds van te voren goed van bewust zijn, dat de hieronder volgende series metingen *een zeer betrekkelijke waarde hebben*.

Een beschouwing van tabel 40 stelt het wel buiten twijfel, dat ook bij dit anhydried de reactie *niet monomolekulaair* is; de reactieconstante daalt zelfs zeer belangrijk. Zetten we de gevonden konstanten tegen de tijd uit, dan krijgen we weer vrij mooi verlopende krommen, die alle weer evenwijdig lopen, wat weer op een vaste oorzaak voor de daling wijst (zie pag. 86).

We zien echter tevens, dat de reactie hier sterker kompleks schijnt te zijn dan bij de in de §§ 1 en 2 besproken anhydrieden. De konstante daalt in het begin der reactie sterk, daarna echter vrij plotseling veel langzamer. Bij de isomere valeriaanzuur-anhydrieden was daarentegen de daling veel geleideliker.

We zijn bij dit anhydried eigenlijk reeds over de grens der goed bruikbare concentraties heen. Van proeven met anhydrieden van nog hoger in de vetzuurreeks staande zuren viel dus niets te verwachten; *heptylzuuranhydried* bv. vormde met water een oplossing, waarvan de weerstand met de tijd slechts zeer weinig afnam: de verplaatsing op de meetlat bedroeg enkele millimeters.

Een volkomen opheldering van de hier plaats vindende reactie kan de geleidingsvermogenmethode bij toepassing in een waterig medium niet geven. Daartoe is de oplosbaarheid van deze anhydrieden in water veel te beperkt. Voor andere

TABEL 40.

0.00011	t	a	κ	$c^1)$	0.4343 k_I^{25}	Ak_{II}^{25}
	0	685	0.04172	0.000156	—	—
	2	681 $\frac{1}{2}$	175	161	0.01102	0.026
	5	677 $\frac{1}{2}$	178	165	0.00811	20
	10	672 $\frac{1}{2}$	182	172	749	19
	17	667 $\frac{1}{2}$	186	179	660	17
	26	662	191	188	636	18
	36	658 $\frac{1}{2}$	194	193	550	16
	52	652 $\frac{1}{2}$	199	201	493	16
	70	648 $\frac{1}{2}$	202	209	462	16
	90	645	206	214	412	15
	∞	613 $\frac{1}{2}$	235	267	—	—

0.00020	t	a	κ	c	0.4343 k_I^{25}	Ak_{II}^{25}
	0	716	0.04256	0.000315	—	—
	2	712 $\frac{1}{2}$	261	328	0.01498	0.036
	5	709 $\frac{1}{2}$	265	337	1038	25
	10	705 $\frac{1}{2}$	270	348	0.00805	20
	17	702	274	358	636	17
	28	697 $\frac{1}{2}$	280	371	525	14
	40	693 $\frac{1}{2}$	286	386	492	14
	50	691	289	394	451	14
	70	687 $\frac{1}{2}$	294	406	390	13
	92	684 $\frac{1}{2}$	298	416	344	12
	∞	659	324	510	—	—

0.00028	t	a	κ	c	0.4343 k_I^{25}	Ak_{II}^{25}
	0	722	0.04322	0.000504	—	—
	2	719	337	518	0.01800	0.026
	5	716	342	531	1446	22
	10	713 $\frac{1}{2}$	346	542	1056	16
	20	709 $\frac{1}{2}$	353	565	0.00924	14
	36	705	361	588	782	12
	49	702 $\frac{1}{2}$	365	600	700	11
	75	799	371	619	613	0.009
	∞	672 $\frac{1}{2}$	420	780	—	—

1) Deze en volgende waarden van c zijn weer grafies gekorrigeerd.

DIAETYLAZIJNZUURANHYDRIED 25°.0.

Snelheidskonstante.

1300

800

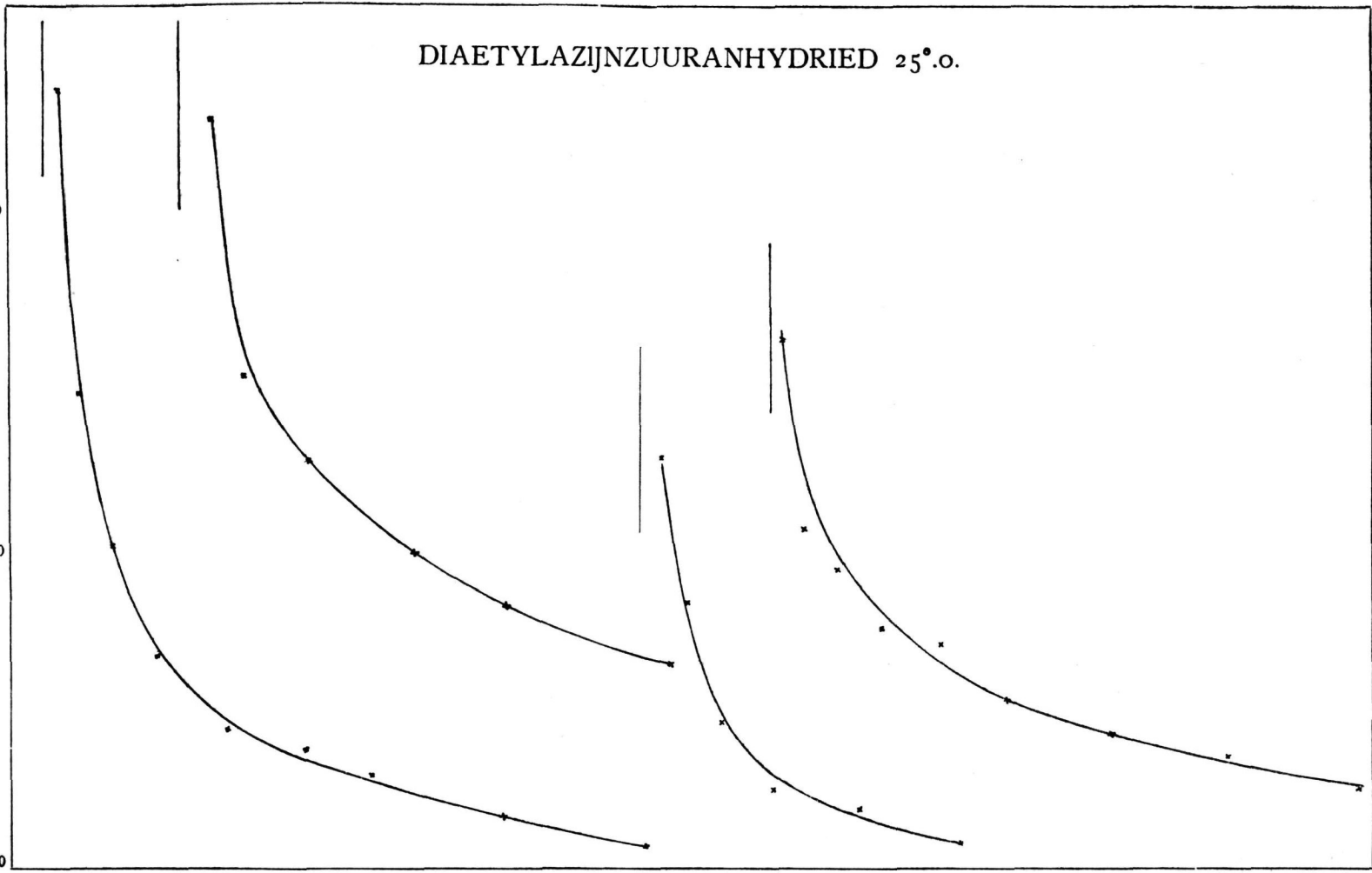
300

1e

2e

3e

4e



media, als ijszajjn, aceton enz. is deze methode onbruikbaar.

De verklaring der bij deze anhydrieden zich afspelende reactie moest dus komen van een geheel andere kant; hierover zal het volgende hoofdstuk handelen.

§ 4. *Isopropylazijnzuurboterzuuranhydried.*

Naar aanleiding van de bovenbeschreven onderzoekingen kunnen we de zuuranhydrieden verdelen in twee typen. Bij het eerste type is het hydratatieproces een reactie van de eerste orde, bij het tweede niet meer. Boterzuuranhydried behoort nog tot het eerste type, isopropylazijnzuuranhydried reeds tot het tweede.

Het gemengde anhydried, dat hier tussen staat — het isopropylazijnzuurboterzuuranhydried — kan als het knooppunt van deze beide typen worden beschouwd; het was dus van groot belang ook van dit anhydried het gedrag tegenover water te bestuderen.

Het anhydried werd verkregen op de gewone wijze: inwerking van n. butyrylchloride op volkomen droog kaliumisopropylacetaat bij zo laag mogelijke temperatuur. De opwerking van het reaktiemengsel had plaats als bij het propionzuurazijnzuuranhydried beschreven, alleen werd ter voorkoming van eventuele ontleding¹⁾ met een oliepomp gefractioneerd, waarbij het gemengde anhydried konstant overging²⁾. Een tweede maal werd ter verwijdering van sporen chloor over wat zilveroxyde gefractioneerd.

De analyse gaf het volgende resultaat:

0.2080 gram anhydried verbruikten na hydratatie 24.77 cc. 0.0969 n. bariet, terwijl de theorie 24.93 cc. vereist.

Van een aantal oplossingen, bevattende aequimoleculaire hoeveelheden boterzuur en isopropylazijnzuur en verkregen door volledige hydratatie van het anhydried, werd het specifiek geleidingsvermogen bepaald. De resultaten waren zoals in tabel 41 (blz. 88) aangegeven.

¹⁾ Zie pag. 60.

²⁾ Later vond ik: kpt._{11 mm.} = 92—94°.

TABEL 41.

c	x	c	x
0.004803	0.0 ₃ 1004	0.002001	0.0 ₄ 624
4002	0.0 ₄ 896	1847	608
3430	823	1715	580
3002	776	1501	538
2668	731	1334	510
2401	689	1201	481
2183	650		

Dit uit deze cijfers gekonstrueerde kromme diende weer bij de snelheidsmetingen ter grafiese bepaling van de concentratie der oplossingen.

De uitvoering der snelheidsmetingen was volkomen dezelfde als bij de vorige anhydrieden; echter werd slechts eenmaal korte tijd met water doorgeschied. De verplaatsing van het minimum op de meetlat bedroeg vaak meer dan 200 mm.; de proeven zijn dus zeer betrouwbaar. Tabel 42 bevat twee der metingen.

Voral wanneer wij in aanmerking nemen, dat aanwezigheid van kleine hoeveelheden der enkelvoudige anhydrieden waarschijnlijk is en dat deze verontreinigingen de „konstanten” wat zullen doen dalen, dan is het wel buiten kijf, dat hier met de *monomoleculaire* reactieformule zeer goede konstanten verkregen zijn. Een derde serie leverde op:

$$A = 0.00259 \quad 0.4343 k_1^{25} = 0.0158.$$

De meest waarschijnlijke waarde schijnt mij:

$$\underline{0.4343 k_1^{25} = 0.0153.}$$

Het gemengde anhydried staat dus nog geheel aan de zijde van het boterzuuranhydried. Dit laatste heeft m.a.w. de overhand.

Voeren we voor het bij de hydratatie ontstane zuurmengsel een gemiddelde dissociatiekonstante:

$$\frac{1}{2} (1.48 + 1.68) 10^{-5} = 1.58 \times 10^{-5},$$

in, dan wordt de gereduseerde konstante:

$$k_r = \frac{0.0153}{1.58} = 0.0097.$$

TABEL 42.

0.00255	t	a	z	c	0.4343 k_I^{25}	A k_{II}
	0	511	0.04483	0.00122	—	—
	3	486	533	147	0.0149	0.050
	4	479 ^{1/2}	548	155	155	38
	5	473	562	164	156	39
	7	462 ^{1/2}	586	177	151	39
	9	453	609	191	152	41
	12	442	637	210	153	44
	15	432	663	226	152	46
	17	426 ^{1/2}	678	235	150	47
	20	419 ^{1/2}	698	248	148	49
	23	413 ^{1/2}	716	260	147	51
	∞	364 ^{1/2}	875	377	—	—

gemiddeld: 0.0152

0.00428	t	a	z	c	0.4343 k_I^{25}	A k_{II}
	0	589	0.02528	0.00144	—	—
	3	556	605	189	0.0161	0.039
	4	547	627	202	158	39
	5	539	647	215	158	40
	6	531 ^{1/2}	667	229	160	41
	8	519 ^{1/2}	700	250	154	42
	10	508 ^{1/2}	732	271	153	42
	12	499	760	290	151	43
	14	491 ^{1/2}	783	307	149	44
	16	484 ^{1/2}	805	324	148	46
	19	475 ^{1/2}	835	346	146	47
	∞	408 ^{1/2}	0.031095	572	—	—

gemiddeld: 0.0154

Vergelijken we deze waarde nu met die welke we voor de lagere anhydriëden gevonden hebben. Voor boterzuuranhydried was hij 0.0165. De vertraging bij vervanging van één n. propyl- door een sekundaire butylgroep is dus:

$$\frac{0.0165}{0.0097} = 1.70,$$

d.i. een zeer aanzienlijke waarde. Wordt een gelijke ver-

laging bereikt bij eenzelfde vervanging der tweede groep, dan zou de gereduseerde hydratatiekonstante van iso-valeriaanzuuranhydried gevonden moeten worden op:

$$\frac{0.0097}{1.70} = 0.0057$$

en de werkelijke zou zijn:

$$1.68 \times 0.0057 = 0.0096.$$

De inderdaad hier gevonden konstanten, *die dalen*, liggen gedeeltelik boven, gedeeltelik onder deze waarde. Wat de grootte der konstante betreft, sluit isopropylazijnzuuranhydried zich dus vrij goed bij zijn lagere homologen aan.

HOOFDSTUK VI.

Het mechanisme van het Hydratatieproces.

§ 1. Inleiding.

In het vorige hoofdstuk hebben wij gezien, dat vanaf de anhydrieden, behorende bij de C_6 -zuren de hydratatie-reaktie niet meer voldoet aan de formule voor een reaktie van de eerste orde, doch dat dan de met deze formule berekende „konstanten” een afname vertonen, welke afname — zoals uit de grafiese voorstellingen van konstanten en tijd blijkt — zeer regelmatig is. Tevens zagen wij uit de krommen, dat de kwestie bij diaetylazijnzuuranhydried ingewikkelder schijnt te zijn dan bij de C_6 -zuuranhydrieden.

Wanneer wij nu de door PALOMAA¹⁾ verrichte hydrolysemetingen van vetzure esters overzien, dan blijkt, dat deze tot en met de propionzure esters zeer goede monomolekulaire konstanten geven, doch dat bij de isomere boterzure esters *waarschijnlijk* een geringe daling der konstante optreedt. Bij *isoboterzuraetyl* komt dit verschijnsel het duidelijkste te voorschijn; hieronder neem ik de enige meting hiervan op:

$$\left. \begin{array}{l} C_{\text{ester}} = 0.0478 \text{ mol. per liter} \\ C_{\text{HCl}} = 0.1991 \text{ mol. per liter} \end{array} \right\} \text{ bij } 25^\circ.$$

TABEL 43.

t	A—x	$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A-x}$
120 min.	0.0436	0.00077
300 „	376	80
360 „	364	76
540 „	324	72
1320 „	192	69
1630 „	162	66
1850 „	140	66
2900 „	0.0076	63
3230 „	64	62
4170 „	38	61

¹⁾ Annales acad. scient. fennicae. Serie A, deel 4, No. 2 (1914).

PALOMAA zelf merkt betreffende deze konstanten op, dat „die Resultate für die schwerer löslichen Fettsäureester weniger zuverlässig oder sogar unbefriedigend” zijn. Hij was dus wel verre van voldaan over zijn konstanten, doch zag de regelmatige daling over het hoofd.

Ik geloof in deze daling weer de grote overeenkomst te moeten zien, die tussen de hydratatie en de verzeping bestaat; beide reacties verlopen zeer waarschijnlijk op volkomen dezelfde wijze.

Het kwam er nu natuurlijk op aan uitleggen, hoe deze dalende konstante moest worden verklaard.

§ 2. *Verschillende pogingen ter verklaring der reactie.*

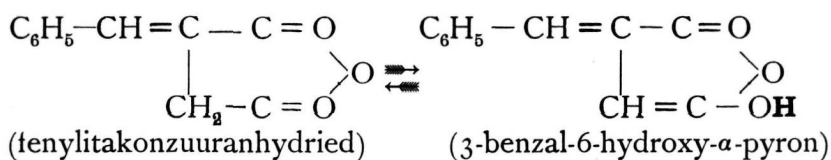
Enige verklaringen, die zeer voor de hand lagen, moesten als niet deugend, worden verworpen. Het waren o.a. de volgende:

a). Het was mogelijk, dat de anhydrieden — in strijd met onze aanname — hetzij zelf, hetzij in verbinding met water de elektrische stroom geleidden, zodat het elektrisch geleidingsvermogen der oplossingen niet uitsluitend op naam van het gevormde zuur, maar ook op naam van het anhydried moest worden gesteld.

Wanneer men echter een grafische voorstelling maakt van t en κ en de zo verkregen kromme zo goed mogelijk doortrekt tot daar waar $\kappa = 0$ is, dan vindt men, dat dit punt bereikt wordt na een aantal minuten, vrijwel overeenstemmende met het aantal minuten, verlopen tussen de bereiding der anhydriedoplossing en de eerste aflezing op de meetbrug, vooral wanneer men in aanmerking neemt, dat ook bij de oplossing van het anhydried zeker nog iets vrij zuur aanwezig zal zijn.

Er zijn anhydrieden bekend, die zouten vormen; ik zelf heb een anhydried gevonden, dat de elektrische stroom beter geleidt dan het korresponderende zuur.¹⁾ Deze anhydrieden hebben echter alle een zeer bepaalde konstitutie; ze bezitten zeer waarschijnlijk een enolkonfiguratie, ontstaan door verplaatsing van een H-atoom naar een O-atoom, bv.:

¹⁾ Een mededeling hierover zal later verschijnen.



waarvan wij, daar zij feitelijk een karboxylgroep rijk zijn, sterk zure eigenschappen, dus een sterk geleidingsvermogen kunnen verwachten.

Zo'n enolkonfiguratie is bij de valeriaanzuuranhydrieden echter niet aantenemen.

Bovendien is door STOBBE¹⁾ en door DIECKMANN²⁾ gevonden, dat al deze anhydrieden in aceton-oplossing met kaliumacetaat zeer sterke kleuringen geven. Ook met FeCl₃ geven de ontstane α -pyronderivaten vaak karakteristieke kleuringen.³⁾ Deze reacties gaven bij de vetzuuranhydrieden een negatief resultaat, eveneens bij difenyl- en dibenzylazijnzuuranhydried en bij kaneelzuuranhydried.

Een additieverbinding met water kan — in verband met hetgeen hieromtrent in andere gevallen gebleken is — hoogstens behoren tot de *zeer zwakke* elektrolyten.

b) Een tweede onderstelling was deze, dat de hogere anhydrieden in water — misschien ook in vloeibare toestand gedeeltelijk als polymeer, gedeeltelijk als monomeer aanwezig waren, terwijl de monomerisatiesnelheid kleiner was dan de hydratatiesnelheid. Tenslotte zou dan het echte anhydried geheel verdwijnen; we hielden niets over dan polymeer, dat in gewoon anhydried uiteenvalt, waarna dit spontaan hydrateert. In dit geval zouden we een dalende reaktiekonstante moeten verkrijgen.

BINGHAM⁴⁾ kwam door fluiditeitsmetingen tot de konklusie, dat azijn- en propionzuuranhydried op zich zelf geassocieerd zouden zijn; evenzo KURBATOW⁵⁾ voor azijnzuuranhydried door bepaling der TROUTON'se konstante. Ook de konstante van LONGINESCU⁶⁾ is bij deze anhydrieden iets groter dan 64 (hij varieert van 69 tot 65), wat op associatie zou moeten wijzen.

¹⁾ Ber. 41, 3720 (1908).

²⁾ Ber. 47, 1435 (1914).

³⁾ Vgl. THORPE en medewerkers: Soc. 99, 2187, 2208; 101, 856, 871, 1557, 1739 enz.

⁴⁾ Amer. chem. Journ. 43, 306 (1910).

⁵⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 40, 1480 (C. 1909(1) 635).

⁶⁾ Zie Hoofdstuk III § 5 pag. 55.

Echter vertonen al deze konstanten een neiging tot teruggang tot de normale grootte, wanneer men hoger in de anhydriedreeks komt, m. a. w. de associatie neemt af, terwijl uit ons geval juist het omgekeerde zou volgen.

Ik had nu gaarne, evenals in Hoofdstuk VII § 4 voor het barnsteenzuuranhydried geschied is, het molekulairgewicht dezer hogere anhydrieden in water willen bepalen. Dit was door de zeer geringe oplosbaarheid dezer anhydrieden echter onmogelijk.

Wel werden molekulairgewichten dezer anhydrieden bepaald met behulp der vriespuntsdalingsmethode in associerende oplosmiddelen; ze bleken daarbij alle steeds monomolekular te zijn. Hieronder volgen de resultaten:

TABEL 44.

	gr. oplos- middel	gr. stof	τ	M	teoreties
<i>In ijsazijn</i> (K = 38.5)					
azijnzuuranhydried	20.2	0.1286	0 ⁰ .239	103	102
isovaleriaanzuuranhydried. . .	22.7	0.3463	0 ⁰ .340	173	186
<i>In benzol</i> (K = 48.6).					
isovaleriaanzuuranhydried. . .	17.1	0.2076	0 ⁰ .335	176	} 186
" " . . .	"	0.3276	0 ⁰ .572	163	
<i>In nitrobenzol</i> ¹⁾ (K = 69.8).					
azijnzuuranhydried	17.4	0.2359	0 ⁰ .907	104	} 102
" "	"	0.2673	1 ⁰ .014	106	
" "	"	0.4671	1 ⁰ .744	107	
propionzuuranhydried	16.2	0.1728	0 ⁰ .556	134	} 130
" "	"	0.5108	1 ⁰ .635	135	
" "	"	0.5864	1 ⁰ .850	137	
boterzuuranhydried	20.7	0.1502	0 ⁰ .318	159	} 158
" "	"	0.2719	0 ⁰ .584	157	
" "	"	0.4384	0 ⁰ .938	158	
isovaleriaanzuuranhydried ²⁾ . .	15.0	0.0705	0 ⁰ .179	183	} 186
" " . . .	"	0.1763	0 ⁰ .433	189	
" " . . .	"	0.3322	0 ⁰ .805	192	

¹⁾ Deze bepalingen zijn door VAN DER EERDEN verricht. (Zie BÖESEKEN en VAN DER EERDEN: Rec. 33, 301 (1914).

²⁾ Preparaat β (Zie pag. 68).

Waar water over het algemeen genomen een sterk dissociërend medium is, is het nu, gezien deze resultaten, wel onmogelijk, in dat medium een anhydriedpolymeer aantenumen.

Ook de moleculaire refraktie, berekend met $M = 186$, sluit zich zeer goed bij de uit de som der atoomrefrakties bepaalde aan. Ik vond nl.:

$$d_4^{18.0} = 0.9327$$

$$n_D^{20.2} = 1.4151$$

of:

$$M.R. = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot \frac{M}{d} = 49.89$$

terwijl door sommatie der atoomrefrakties werd verkregen: 49.69.

c) Bij WIJS' ¹⁾ onderzoek over de verzeping van metylacetaat door zuiver water vertoonden de met de formule voor een reaktie van de eerste orde berekende konstanten *eerst een daling*, om vervolgens weer regelmatig te *gaan stijgen*.

Het minimum in de konstante trad op, toen nog niet $\frac{1}{30000}$ deel van de aanwezige hoeveelheid ester was omgezet. Dit verschijnsel kon zeer fraai verklaard worden door het grote verschil in de katalytiese werking der H^+ - en OH^- -ionen; WIJS kon uit de gegevens berekenen, dat de laatste ongeveer 1400 maal sterker verzepend werkten dan de eerste.

Men kan nu vragen, of in ons geval de daling niet aan dezelfde oorzaak moest worden toegeschreven. Dit bleek echter onmogelijk, want zelfs indien men het nulpunt voor de berekening lange tijd na het begin der reaktie kiest, treden nog dalende konstanten op; men kan niet aannemen, dat het OH^- -ion (waarvan de concentratie dan zeer gering is) zich dan nog zo sterk boven het in grote hoeveelheid aanwezige H^+ -ion doet gelden.

¹⁾ Ph. Ch. *II*, 492 (1893); 12, 514 (1893).

§ 3. *De vorming van een intermediair additieprodukt met water.*

Door een toeval kwam ik tenslotte de eigenlijk plaatsvindende reactie op het spoor. Daar de formule:

$$0.4343 k_1 = \frac{1}{t} \log. \frac{A}{A-x}$$

zulke slechte resultaten gaf, probeerde ik of de formule:

$$Ak_{II} = \frac{1}{t} \cdot \frac{x}{A-x}$$

misschien betere konstanten opleverde. Dit is de formule voor een reactie van de tweede orde; hij is ontstaan door integratie van de formule:

$$\frac{dx}{dt} = k_{II} \times C_{anh.}^2 \times (C_{H_2O}),$$

waarbij C_{H_2O} weer konstant is aangenomen.

De waarden van Ak_{II} zijn in de laatste kolom der tabellen 35, 38 en 40 van Hoofdstuk V aangegeven.

Tot mijn grote verwondering kreeg ik bij isopropyl- en bij metylaethylazijnzuuranhydried met deze reactieformule *zeer goede konstanten*; wat bij diaethylazijnzuuranhydried gebeurt, is onzeker door de geringe oplosbaarheid van dit anhydried en de daardoor geringe absolute waarde der metingen. Misschien krijgen we hier ook werkelijke konstanten, misschien ook daalt k_{II} hier een weinig.¹⁾

Allereerst moest nu nagegaan worden, hoe bij de lagere anhydrieden het gedrag van Ak_{II} was. Bij uitrekening bleek hij overal *een stijging* te vertonen, welke afnam naarmate we meer tot de C_5 -zuuranhydrieden naderden. Ook was dit — hoewel in zeer geringe mate nog het geval bij het gemengde boterzuur-isopropylazijnzuuranhydried. Voor dit laatste zijn deze konstanten in tabel 42 opgenomen.

Is deze reactie bij de hogere anhydrieden werkelijk bimolekulaire, dan moet de gevonden snelheidskonstante Ak_{II}

¹⁾ We hadden nog kunnen onderzoeken, of soms de formule voor een reactie van de *derde* orde hier betere resultaten gaf. Ik heb dit nagelaten, omdat deze berekeningen, om reeds meermaals vermelde redenen, niet veel waarde zouden hebben.

recht evenredig zijn aan de concentratie der anhydrieden. Dit was nu zeer moeilijk vaststellen, daar steeds met ongeveer verzadigde anhydried-oplossingen moest worden gewerkt en door de dan nog altijd zeer geringe concentraties aan de gevonden konstanten vrijwel geen absolute waarde kan worden toegekend. *Dat de konstante van de concentratie afhankelijk is*, staat wel vast; ik vond bv. voor:

$$\begin{array}{l} 0.0009 \text{ n. isopropylazijnzuuranh. } A_{k_{II}} = \pm 0.015. \\ 0.0016 \text{ n. } \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad A_{k_{II}} = \pm 0.021. \end{array}$$

en voor:

$$\begin{array}{l} 0.0012 \text{ n. metylaethylazijnzuuranh. } A_{k_{II}} = \pm 0.018. \\ \text{(Uit één proef berekend.) } \left\{ \begin{array}{l} 0.0015 \text{ n. } \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad A_{k_{II}} = \pm 0.020. \\ 0.0017 \text{ n. } \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad A_{k_{II}} = \pm 0.022. \end{array} \right. \end{array}$$

(Deze waarden zijn meestal gemiddelden uit ± 10 à 12 afzonderlijke waarnemingen, die onderling goed overeenstemmen.)

We zien hier verder een volkomen overeenstemming tussen de voor beide anhydrieden gevonden konstanten, wat we trouwens in verband met de in Hoofdstuk III bereikte resultaten konden verwachten.

De waarden van $A_{k_{II}}$ zijn bij di-Et-azijnzuuranhydried ongeveer de helft van die bij de valeriaanzuuranhydrieden; daar A veel kleiner is, is k_{II} dus groter, m. a. w. *het anhydried hydrateert sneller*. Iets dergelijks is gevonden door JUL. MEYER en VON PESKOFF¹⁾: kapronamide zette zich veel sneller dan valeramide met zuur en alkali om. Deze vonden voor:

	k^{25}	
	met zuur	met alkali
valeramide	0.00316	0.00835
kapronamide	0.01734	0.04416

We zijn dus nu zover gekomen, dat we weten, dat telkens *twee molekulen* van de valeriaanzuuranhydrieden gezamenlik met water reageren. Hiervoor zou geen reden bestaan, wanneer niet tegelijkertijd deze beide molekulen op elkaar inwerkten. Vorming van een intermediair dimeer kan dit niet zijn, want we weten uit de in tabel 44 ge-

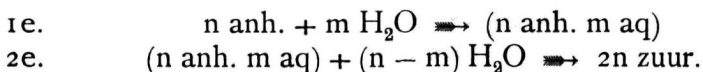
¹⁾ Ph. Ch. 82, 129 (1913).

geven resultaten, dat de zuuranhydrieden geen neiging tot polymerisatie hebben. Bovendien zou een dergelijk dimeer als tussenprodukt zeer onwaarschijnlijk zijn. Er moet dus eerst gevormd worden een kompleks van twee molekulen van deze anhydriedeu met een of meer molekulen water.

Bij diaetylazijnzuuranhydried is het aantal molekulen anhydried misschien twee, misschien is het ook wel *groter*.

Bij de lagere anhydrieden (tot en met de boterzuuranhydrieden), neemt maar *één molekuul* anhydried aan de reaktie deel; in analogie met het voorgaande is het echter waarschijnlijk, dat ook hier eerst een additieverbinding met water ontstaat, maar dan van één mol. anhydried met water.

De algemene gang van het hydratatieproces wordt dus:



n is dan:

van azijnzuuranhydried tot en met boterzuuranh. 1
 bij de valeriaanzuuranhydrieden 2
 bij diaetylazijnzuuranhydried. 2 of meer

m is onbekend. Misschien neemt aan de tweede reaktie geen water deel of wordt daar water afgesplitst.

§ 4. *Aanwijzingen in de literatuur voor het ontstaan van deze additieprodukten.*

Voor we met de bespreking van het proces en de matematische behandeling ervan verder gaan, zullen we eerst eens nagaan, of in de literatuur gegevens te vinden zijn, die ten gunste van de onderstelde neiging van het anhydried tot vorming van additieverbindingen spreken; dit blijkt inderdaad het geval te zijn. Enige van die gegevens zijn in het kort reeds in Hoofdstuk I, § 4 vermeld.

In de eerste plaats behoort hiertoe het onderzoek van MENSCHUTKIN EN WASSILIEF¹⁾, dat, zoals ik boven reeds gelegenheid had optemerken, zeer betrouwbaar is. Aequimoleculaire hoeveelheden anhydried en water, homogeen

¹⁾ Journ. russ. phys. chem. Ges. 21, 183 (1889).

gemaakt door $\pm 10\%$ azijnzuur, reageren niet met elkaar volgens de bimoleculaire formule, zoals men toch zou verwachten; veeleer geeft de monomoleculaire formule veel betere konstanten. Dit kan niet anders verklaard worden dan door aannahme van een of andere additieverbinding van het anhydried met het water.

Volmaakt hetzelfde zien we uit de eveneens besproken publikaties van DUNSTAN en MUSSELL²⁾ en van BENRATH³⁾; hier vinden we volkomen goede konstanten met de monomoleculaire formule. De door hen gevolgde methoden (vooral die der eersten), zijn echter niet erg betrouwbaar. Het door DUNSTAN en MUSSELL gekonstateerde *maximum in de viskositeit*, dat optreedt bij bepaalde verhoudingen van anhydried en water, is hier ook van zeer veel belang. Dit maximum kan nl. op de vorming van een verbinding tussen deze beide stoffen wijzen. Ik kan hier nog aan toevoegen, dat BENRATH langs dezelfde weg tevens gevonden heeft, dat ook *de reactie tussen aequimoleculaire mengsels van azijnzuuranhydried en metyl- resp. aetylalkohol zuiver monomolekulaair verloopt*.

Tenslotte kan ik nog wijzen op de onderzoeken van FRANZEN³⁾ en van TSAKALOTOS⁴⁾. Deze kookten gedurende korte tijd de Na-zouten van vetzuren met azijnzuuranhydried, filtreerden en lieten daarna afkoelen. Er zetten zich dan kristallen af, die de samenstelling hadden:

(1 azijnzuuranh. 1 Na zout).

Ook van Cs, Rb en K zijn verbindingen van ditzelfde type bereid, waarvan sommige duidelijke smeltpunten hebben.

Door FRANZEN zouden ook nog meer gekompliseerde verbindingen verkregen zijn, nl.:

(1 azijnzuuranh. 2 $\begin{matrix} \text{Na} \\ \text{K} \end{matrix}$ -acetaat).

Dit schijnt echter niet vast te staan; TSAKALOTOS heeft ze tenminste later niet weer in handen kunnen krijgen.

Wel vond hij, dat de kristallen reeds bij zwakke verhitting van uiterlik veranderden; de anisotrope naalden

1) Soc. 99, 565 (1911).

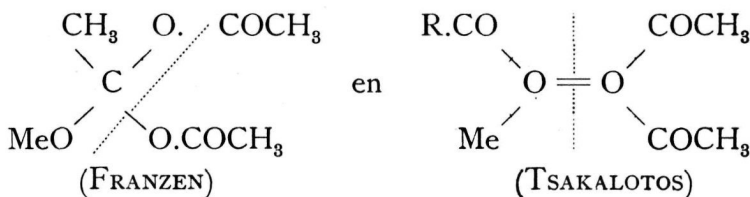
2) Ph. Ch. 67, 501 (1909).

3) Ber. 41, 3641 (1908).

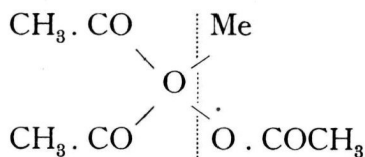
4) Bull. (4), 7, 461 (1910).

werden bovendien isotroop. Deze verandering zou hij door een overgang in het tweede type willen verklaren.

Voor de structuur worden opgegeven de onderstaande formules:



waarvan de eerste zeker onjuist is, daar het molekuul azijnzuuranhydried zich niet zo gemakkelijk in twee stukken zal splitsen. Persoonlijk voel ik nog het meest voor de formule:



Het O-atoom van het azijnzuuranhydried is vierwaardig geworden en heeft het Na-acetaat in de vorm van molekuuldelen, die nog het beste met ionen te vergelijken zijn, geaddeerd. We krijgen een gewone *oxoniumverbinding*¹⁾.

Het is dus wel zeker, dat het zuuranhydried een additievermogen bezit; echter oordeelde ik het nodig, dit nog eens door andere reacties en met andere anhydrieden te bevestigen.

§ 5. *Eigen proeven betreffende het additievermogen der Anhydrieden.*

- A Door HOFMANN en zijn medewerkers METZLER, LECHER, ROTH en HÖBOLD²⁾ zijn in de laatste tijd additieverbindingen bereid van perchloorzuur met verschillende vooral de CO-groep bevattende stoffen, voornamelijk ketonen. Daar door

¹⁾ Zie hiervoor de literatuursamenvattingen in:
F. HENRICH: Theorieën der organ. Chemie.

A. WERNER: Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorg. Chemie.

²⁾ Ber. 43, 178 en 2629 (1910).

mij in enkele andere gevallen ¹⁾ met dit reagens zeer fraaie resultaten waren verkregen, heb ik gemeend het hier ook te moeten toepassen.

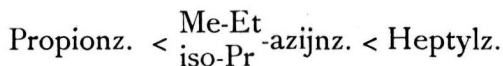
Gebruikt werd $\pm 70\%$ ig HClO_4 , verkregen door destillatie van handelszuur, tot de thermometer in de vloeistof 203° aanwees.

De proeven werden als volgt genomen: in een reageerbuis werd in een bepaald volume tetrachlooraetaan een zekere hoeveelheid zuur, resp. anhydried opgelost, waarna een bepaald volume van het reagens werd toegevoegd. De hierbij optredende kleuringen der tetrachlooraetaan-laag werden onderling kwalitatief vergeleken. Hieronder volgen de resultaten:

TABEL 45.

	ZUUR	ANHYDRIED.
Propionzuur	Worden na enige tijd staan alle licht- rose gekleurd.	zwak roodbruin.
iso-Propylazijnzuur		} roodbruin.
Metylaethylazijnzuur		
Diaethylazijnzuur		bruinrose (?)
Heptylzuur		donker roodbruin.
Benzoëzuur		donker roodbruin.
Dibenzylazijnzuur		donker roodbruin.
Kaneelzuur		<i>geel.</i>

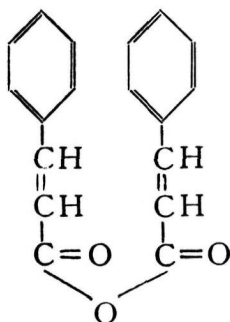
Alle anhydrieden bezitten dus blijkbaar een additievermogen voor perchloorzuur en uit de toenemende kleurintensiteit in de volgorde:



blijkt verder, dat dit additievermogen bij stijging in de reeks toeneemt.

De kleuring bij kaneelzuuranhydried is sterk afwijkend. Aan de enkelvoudige dubbele binding ligt dit niet, want kaneelzuur zelf vertoont geen bijzondere kleuring. Het

¹⁾ Bv. gaf het karbazolacetaat een geelgekleurd, fraai gekristalliseerd perchloraat.



anhydriedmolekuul bevat twee stelsels van gekonjugeerde systemen, elk met één eindpunt. Het is mogelijk, dat deze beide uiteinden (de O-atomen der karbonyl-groepen) op elkaar inwerken — of tenminste elkaar beïnvloeden — onder vorming van een vijfkring.

Ter vergelijking heb ik dezelfde reactie toegepast op enkele vetzure esters: de kleuringen waren hier volkomen dezelfde; vooral aetylheptylaat kleurde buitengewoon sterk zwartbruin. Een toenemende kleuring bij stijging in de reeks viel hier niet te konstateren; waarschijnlijk waren de preparaten (uit de organ. verzameling) echter niet geheel zuiver. Bij de aeters traden geen kleuringen op.

- B In een reeks verhandelingen „Über die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs” zijn door VON BAEYER en VILLIGER¹⁾ een groot aantal oxoniumzouten van ferro-, ferri- en kobalticyaanwaterstofzuur beschreven, zowel van zuurstofbasen met dubbelgebonden als met brugzuurstof, waarbij de laatste soort wel verre in de meerderheid is.

Daar de aeters en de vetzure esters ook additieverbindingen gaven, vermoedde ik, dat dit bij de zuuranhydrieden ook wel het geval zou zijn. Hieronder volgen de resultaten van een onderzoek in die richting.

Proeven met ferrocyaanwaterstofzuur.

Het reagens bestond uit 5 gr. $K_4Fe(CN)_6$ opgelost in 25 gr. water met 25 gr. 20%-ig zoutzuur. Aan een hoeveelheid hiervan werd handelsisovaleriaanzuuranhydried toegevoegd en vervolgens sterk geschud. Er ontstond echter geen neerslag.

Vervolgens heb ik zuiver ferrocyaanwaterstofzuur bereid door verhitting van het gemakkelijk verkrijgbare aeterkompleks in een waterstofstroom op $\pm 80^\circ$ en getracht dit in een neutraal medium oplossen. Het zuur was echter in alle oplosmiddelen, behalve water en alcohol, onoplosbaar. Alcohol is niet beter bruikbaar dan water, daar het eveneens met het anhydried reageert.

¹⁾ Ber. 34, 2679 en 3612 (1901); 35, 1201 (1902).

Proeven met ferricyaanwaterstofzuur.

Dit zuur bezit een sterker neiging tot kompleksvorming dan het vorige; het is echter een bezwaar, dat het zo gemakkelijk tot het ferro-zuur wordt gereduseerd.

Het reagens werd verkregen door een oplossing van 20 gr. $K_3Fe(CN)_6$ in 20 gr. water langzaam aan 60 gr. gekoncentreerd zoutzuur toe te voegen en van het neergeslagen KCl na bekoeling af te filtreren.

Werd aan dit reagens een anhydried toegevoegd, dan ontstond bij schudden een onduidelijk kristallijn, geelgroen neerslag, volkomen gelijkende op het precipitaat, dat isoamyliisovaleriaat en andere esters onder dezelfde omstandigheden geven. De stabiliteit is zeer verschillend:

azijnzuuranh . . . geeft niets.

propionzuuranh . . geeft een zeer snel weer verdwijnend neerslag.

boterzuuranh . . . geeft een verbinding, die bij zeer snel werken op een filter kan worden verzameld.

Isovaleriaanzuuranh geeft een makkelijk aftefiltreren neerslag.

Dit hangt natuurlijk samen met de meer of mindere neiging van het anhydried tot omzetting met water. De wijze van werken is dus verre van ideaal, maar van een bereiding van zuiver ferricyaanwaterstofzuur viel ook niets te verwachten, daar dit zuur zeer labiel is en evenals het ferrozuur uitsluitend in water en alcohol oplosbaar is.

Ik heb mij ervan overtuigd, dat onder dezelfde omstandigheden de vrije vetzuren geen neerslagen geven.

De verbindingen met *isovaleriaanzuur*- en met *heptylzuuranhydried* heb ik afgefiltreerd, scherp afgezogen, tussen filtreerpapier sterk geperst en ten slotte een paar uur in de exsikkator boven zwavelzuur gedroogd. Vervolgens werden afgewogen hoeveelheden in een porceleinen kroesje eerst zwak, daarna sterk verhit en het gevormde Fe_2O_3 gewogen:

Isovaleriaanzuuranhydried-ferricyaanwaterstofzuur.

0.0561 gr. stof gaven 0.0116 gr. Fe_2O_3

0.0797 " " " 0.0170 gr. Fe_2O_3 (de stof nogeens uitgeperst)

Gevonden: 14.47 % resp. 14.93 % Fe.

Heptylzuuranhydried-ferricyaanwaterstofzuur.

0.0424 gram stof geven 0.0064 gram Fe_2O_3

0.0692 " " " 0.0103 " Fe_2O_3

Gevonden: 10.57 % resp. 10.42 % Fe.

De hoeveelheden dezer verbindingen, die tot mijn beschikking stonden, waren slechts gering; de overeenkomst der cijfers is echter zeer voldoende.

Zuiver ferricyaanwaterstofzuur heeft een ijzergehalte van 25.98%. Welk kompleks van anhydried en zuur hier gevormd wordt, kunnen we niet zeggen. Deze additieverbindingen bevatten meestal een overmaat van een der componenten, vaak ook kristalwater¹⁾. We zouden dus tevens het anhydried gehalte moeten bepalen. Wegens de geringe stabiliteit dezer verbindingen zou dit echter niet de moeite lonen.

Deze onderzoeken zouden nog in allerlei richtingen kunnen worden uitgebreid; ik achtte echter voor ons doel het additievermogen der zuuranhydrieden voldoende bewezen.

§ 6. *De reactievergelijkingen.*

Wij gaan hierbij, behalve van de experimentele feiten, uit van het in § 4 en 5 waarschijnlijk gemaakte vermoeden, dat de reactie over een additieproduct heen verloopt.

Het hydratatieproces der vetzuuranhydrieden is dus een *volgreactie*²⁾. De beide reacties, die onafscheidelijk aan elkaar verbonden zijn, zijn de volgende:

1^e. Anhydried + water \rightleftharpoons additieproduct

2^e. Additieproduct \rightleftharpoons 2 mol. zuur.

Aan de 2^e reactie kan ook nog water deelnemen, nl. wanneer het additieproduct meer of minder water bevat dan voor de zuurvorming nodig is. Daar de anhydried-koncentratie — en dus ook die van het additieproduct — steeds zeer gering is, kunnen we de waterkoncentratie steeds konstant aannemen.

¹⁾ Vgl. VON BAEYER en VILLIGER: loc. cit; WAGENER en TOLLENS: Ber. 39, 413 (1906).

²⁾ Zie Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 22, 634 (1913).

We kunnen nu vier gevallen onderscheiden, welke we achtereenvolgens zullen bespreken.

I. Nemen wij eerst aan, dat beide reacties *monomolekulaair* zijn ¹⁾. Zij verder:

k_1 en k_2 de beide reaktiekonstanten, resp. der 1^e en 2^e reactie.
A de beginkoncentratie van het anhydried.

x, y en z de concentratie resp. van anhydried, additieprodukt en zuur op de tijd t.

We hebben dan voor de 1^e reactie:

$$\frac{dx}{dt} = -k_1x$$

dus:

$$lx = -k_1t + IC$$

(C = integratiekonstante.)

Daar voor $t = 0$, $x = A$, is $IC = lA$. De vergelijking wordt dus:

$$x = Ae^{-k_1t} \dots \dots \dots (1).$$

Voor de tweede reactie geldt de betrekking:

$$\frac{dy}{dt} = k_1x - k_2y$$

of, indien hierin (1) gesubstitueerd wordt:

$$\frac{dy}{dt} = k_1Ae^{-k_1t} - k_2y.$$

Bij oplossing volgens de methode van BERNOULLI ($y = u \cdot v$) vinden we de vergelijking:

$$y = A \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2t} - e^{-k_1t}) \dots \dots \dots (2)$$

Nu moeten we de hoeveelheid zuur z nog met y in verband brengen. Als x de anhydriedconcentratie is, is er een hoeveelheid (A - x) van het anhydried omgezet. Hiervan is de hoeveelheid y als additieprodukt aanwezig; de rest als zuur, dus:

$$z = A - x - y.$$

¹⁾ Vgl. JULIUS MEYER: Ph. Ch. 66, 82 (1909); 67, 257 (1909); 82, 129 (1913). Andere literatuur over volgreacties is daar te vinden.

Substitueren we hierin de in (2) gevonden waarde van y en tevens die van x , dan krijgen we:

$$z = A - Ae^{-k_1 t} - A \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t})$$

$$z = A \left\{ 1 - e^{-k_1 t} - A \frac{k_1}{k_1 - k_2} (e^{-k_2 t} - e^{-k_1 t}) \right\}$$

of:

$$\frac{A - z}{A} = \frac{k_1}{k_1 - k_2} e^{-k_2 t} - \frac{k_2}{k_1 - k_2} e^{-k_1 t}$$

JULIUS MEYER¹⁾ heeft een kunstgreep aangegeven, met behulp waarvan deze formule aan de experimentele gegevens kan worden getoetst. Ik heb deze kunstgreep ook voor dit geval toegepast; het bleek daarbij, dat deze vergelijking niet voldoet, zodat we zeker niet met twee gelijktijdig verloopende monomoleculaire volgreacties te doen hebben.

Is nu echter k_1 zeer groot ten opzichte van k_2 of omgekeerd, dan gaat deze formule over in:

$$\frac{A - z}{A} = e^{-k_2 t} \quad \text{resp.} \quad \frac{A - z}{A} = e^{-k_1 t}$$

of:

$$k_2 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - z} \quad \text{resp.} \quad k_1 = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - z}$$

De reactie is in deze gevallen *pseudomonomolekular*. Deze omstandigheid kan zich voordoen bij azijnzuur- tot boterzuuranhydried. Welke der twee reacties zeer snel verloopt en welke gemeten wordt, is zo niet uittemaken. *Pseudobimolekular* wordt deze reactie nooit.

II. Het geval, dat de eerste reactie *bimolekular*, de tweede daarentegen *monomolekular* is, kan op dezelfde wijze worden behandeld. We komen dan tot veel ingewikkelder differentiaalvergelijkingen, die door reeksontwikkeling moeten worden opgelost. Is nu k_1 zeer groot ten opzichte van k_2 , dan wordt de reactie *pseudomonomolekular*; is k_2 zeer groot ten opzichte van k_1 , dan

¹⁾ Loc. cit.

pseudobimolekulaire. Dit laatste kan het geval zijn vanaf de valerianzuuranhydrieden; het eerste tegelijkertijd voor de lagere anhydrieden.

Tussen beide reeksen anhydrieden bestaat dan een zeer eigenaardig verschil; bij de lagere zou de *vorming* van het additieprodukt *zeer snel* plaats hebben in vergelijking met de snelheid der hierop volgende ontleding in het zuur; bij de hogere daarentegen de *vorming zeer langzaam* en de *ontleding zeer snel*. Teoreties is het dan toch nog mogelijk, dat de ontledingssnelheid van het additieprodukt bij de lagere anhydrieden groter is dan bij die van het tweede type. De cijfers spreken dit echter tegen; we zouden nl. hebben:

ontledingssnelheid bij boterzuuranh. . . . $k_2 = 0.0243$
 vormingssnelheid bij Me-Et-azijnzuuranh. . . $k_1 = \pm 0.009$

De ontledingssnelheid moet bij dit laatste *veel groter* zijn dan 0.009 en is dus *zeker groter dan 0.024*.

De ontledingssnelheid der additieprodukten zou dus regelmatig afnemen van azijnzuur tot en met boterzuuranhydried, om dan plotseling bij de C_5 -zuuranhydrieden weer tot een aanzienlijke grootte te stijgen. Een dergelijke sprong in de ontledingssnelheden der additieprodukten is natuurlijk niet onmogelijk; waarschijnlijk acht ik hem echter niet.

Bovendien sluit zich — zoals in § 4 van Hoofdstuk V bleek — de gemiddelde k_1 (d.i. dus de dalende konstante) voor isopropylazijnzuuranhydried zeer goed bij die voor boterzuuranhydried en het gemengde anhydried aan. Ook dit wijst er wel op, *dat we hier steeds te maken hebben met hetzelfde proces* en niet in het ene geval met de vorming, in het andere met de ontleding der additieprodukten van anhydried en water.

III en IV. Het derde en vierde geval, dat de eerste reactie resp. *mono-* en *bi-*, de tweede echter beide malen *bimolekulaire* is, is zeer onwaarschijnlijk. Het additieprodukt valt eenvoudig in enkele molekulen zuur uiteen; een samenwerken van meerdere molekulen is daarbij niet te verwachten. Ik zal daarom deze gevallen niet verder behandelen.

Bij de hogere anhydrieden meten we dus zeker *de vormingssnelheid van het additieprodukt*, m.a.w. de neiging

van het anhydried voor water. Het gevormde additieprodukt valt vervolgens onmiddellijk uiteen. Het kompleks bevat per molekuul 2 mol. anhydried naast een onbekende hoeveelheid water.

Bij het azijnzuuranhydried is de zaak zeer dubieus. Een beslissing kunnen we hier niet nemen, maar waarschijnlijk meten we daar dezelfde snelheid, die dus veel groter is. Het kompleks bevat dan echter slechts 1 mol. anhydried (geval I). We hebben dan toch *een sprong* tussen beide typen van anhydrieden, doch nu een in de samenstelling van het additieprodukt.

Worden azijnzuuranhydried en water in ijszijn opgelost, dan is a priori te verwachten, dat de vormingssnelheid van het additieprodukt veel groter zal zijn dan in zuiver water, terwijl de neiging tot vorming van azijnzuur geringer zal zijn, ook al omdat de mogelijkheid van ionisatie van het ontstane zuur ontbreekt. Hieruit is te verklaren, dat we hier *de ontledingsnelheid van het kompleks* meten en dit doen we, want anders zou de reactie bij aequimoleculaire hoeveelheden anhydried en water niet mono-,¹⁾ maar bimolekulaair zijn. Inderdaad is de hier gevonden snelheid ook veel kleiner dan die in zuiver water. (Vgl. tabellen 3 en 4).

Het is echter niet nodig, dat het additieprodukt zich in dit geval volledig vormt; het is voldoende, zo zich tussen anhydried en additieprodukt *een evenwicht instelt*, zoals uit het volgende blijkt:

Zij de concentratie van het anhydried op de tijd $t = 0$ gelijk A , die van het additieprodukt nA ; n is dus de *evenwichtsfactor*. Stel de totaalkoncentratie: $A + nA = B$. Op de tijd t nemen we voor deze concentraties resp. x , nx en voor die van het zuur z . Dan is:

$$z = B - x - nx$$

of:

$$x = \frac{B - z}{1 + n}.$$

Nu is:

$$\frac{dz}{dt} = k \times C_{\text{add.pr.}} = knx$$

¹⁾ Zie Hoofdstuk I § 4 en Hoofdstuk VI § 4.

dus ingevuld:

$$\frac{dz}{dt} = kn \cdot \frac{B - z}{1 + n}$$

Integreren we deze vergelijking:

$$-1(B - z) = \frac{kn}{1 + n} \cdot t + IC.$$

Op de tijd $t = 0$, is $z = 0$, dus $IC = -1B$. Dit ingevuld geeft.

$$1 \frac{B}{B - z} = \frac{kn}{1 + n} t$$

of:

$$k = \frac{1 + n}{nt} \ln \frac{B}{B - z}$$

Dit is de gewone formule voor een reactie van de eerste orde. Door de evenwichtsreactie is slechts de konstante factor $\frac{1 + n}{n}$ ingevoerd. De grootte van n is volkomen onverschillig.

We zien in de in Hoofdstuk I § 4 pag. 19 opgenomen proef van MENSCHUTKIN en WASSILIEF, dat de met deze monomoleculaire formule berekende konstanten ook nog een afname vertonen. Dit kan verklaard worden door een evenwichtsverschuiving tussen anhydried en water enerzijds en additieprodukt anderzijds (en wel naar links¹⁾), wat bij de sterke verandering der concentraties — in het begin was slechts $\pm 10\%$ azijnzuur aanwezig, aan het einde der reactie natuurlijk 100% — zeer begrijpelijk is.

Dat het kompleks zich in ijszijn niet volledig vormt, bleek mij bij een paar kryoskopische bepalingen in dit oplosmiddel. Ik woog aequimoleculaire hoeveelheden anhydried en wat er in twee zeer dunne glazen bolletjes af en bracht deze achtereenvolgens in de ijszijn, waar ze werden stukgestoten en het vriespunt bepaald werd. Vormde

¹⁾ Immers de berekende konstanten vertonen een daling, doordat de faktor $\frac{1 + n}{n}$ verwaarloosd is. Ze zullen dus inderdaad konstant zijn, indien $\frac{1 + n}{n}$ groter, d.i. indien n *kleiner* wordt.

zich 100% additieprodukt, dan mocht bij de tweede toevoeging het vriespunt niet worden verlaagd.

a)	20.2 gr. ijsazijn ($K = 38.5$).	stp. 1.354 ⁰ (BECKMANN)	
	+ 0.1286 gr. azijnzuuranh.	} stp. 0.876 ⁰	
	+ 0.0227 gr. water		afname 0.478 ⁰

In het geval, dat het additieprodukt zich kwantitatief vormde, zou de daling 0⁰.240 zijn.

b)	22.7 gr. ijsazijn	stp. 1.538 ⁰	} afname: 0.340 ⁰
	+ 0.3463 gr. isovaleriaanz.anh.	stp. 1.198 ⁰	
	+ 0.0335 gr. water	stp. 0.846 ⁰	} afname: 0.352 ⁰

Hier wordt dus zeker slechts weinig additieprodukt gevormd. We moeten echter goed in het oog houden, dat de ijsazijn vrij zeker een ten opzichte van het anhydried aanzienlijke hoeveelheid water bevat zal hebben en tevens dat bij dergelijke kryoskopiese metingen zeer vaak toringen voorkomen.

c) Overeenkomstige metingen in *benzol* stuiten af op de geringe oplosbaarheid van water in deze stof. Het water zet zich dadelik aan de wand der reageerbuis af. De in de literatuur aangegeven oplosbaarheid:

0.061 gr. water in 100 gr. *benzol* (GROSCHUFF¹) (voor 23⁰)
 0.211 gr. „ „ 100 gr. „ (HERZ)² (voor 22⁰)

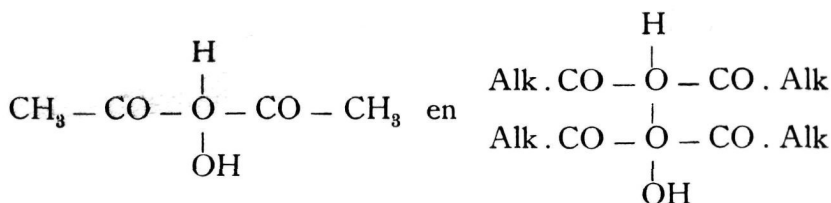
is waarschijnlijk nog belangrijker te hoog.

§ 7. *Ontstaan en betekenis van analoge Additieprodukten bij overeenkomstige reacties.*

Omtrent de structuur van deze additieprodukten der anhydrieden weten we niets, dan dat zeer waarschijnlijk het brug-zuurstofatoom het aangrijpingspunt is. Het beste lijken mij de beide volgende formules:

¹) Z. f. Elektroch. 17, 348 (1911).

²) Ber. 31, 2669 (1898).



waarbij aangenomen is, dat aan de reactie één watermolekuul deelneemt.

De katalytiese werking van sterke zuren op het hydratatieproces (zie pag. 15) is nu ook zeer begrijpelijk. Behalve de watermolekulen worden ook de anhydriedmolekulen door het zuur geaktiveerd, doordat een neiging tot vorming van een additieprodukt met het zuur bestaat¹⁾. Het verschil tussen de katalytiese werking der H⁺-ionen hier en bij de esterverzeping berust dan op een verschil in de bestaanbaarheidsgebieden dezer additieprodukten. Waarschijnlijk wordt deze verbinding met de katalysator hier ook intermediair gevormd. Dit wordt hierdoor gesteund, dat bij de esterverzeping een parallelisme tussen de H⁺-ionenconcentratie en de reactiesnelheid gevonden is. Schrijven we de reactie:



dus als ionenreactie, wat wel waarschijnlijk is²⁾. Dit *kompleksion* valt vervolgens *spontaan* met water uiteen; het H⁺-ion komt weer vrij, Prakties is de H⁺-ionenconcentratie dus konstant. We hebben hier dus te maken met een *pseudomonomoleculaire reactie*, waarvan de reactieconstante evenredig is aan de H⁺-ionen concentratie, nl.:

$$v = k \times C_{\text{R}_2\text{O}} \times C_{\text{H}^+}$$

$$\frac{dx}{dt} = k (A - x) \times B$$

$$Bk = \frac{1}{t} \ln \frac{A}{A - x}$$

waarin B is de H-ionenconcentratie.

Misschien dat ook de *neutraalzoutwerking* bij de esterverzeping op de vorming van additieprodukten terug te

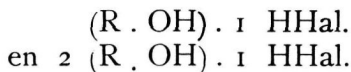
¹⁾ Vgl. BÖESEKEN o.a. Rec. 33, pag. 195 (1914); Versl. Kon. Ak. v. Wet. 23, 291 (1914) PRINS: Proefschrift Delft 1912; J. pr. (2) 89, 425 (1914).

²⁾ Vgl. de onderzoekingen van GOLDSCHMIDT over *estervorming*: Ph. Ch. 60, 728 (1907).

voeren is. Verbindingen van Et-acetaat met CaCl_2 en MgCl_2 worden in de literatuur ook genoemd ¹⁾. Hierop zal ik echter nu niet verder ingaan.

Bij lagere temperatuur zal het dus mogelijk moeten zijn, deze verbindingen, bv. van azijnzuuranhydried en zoutzuur, af te scheiden. Bij gewone temperatuur werken beide onder vorming van acetylchloride op elkaar in.

Analoge verbindingen zijn ook inderdaad bekend. In de eerste plaats verwijs ik naar de in § 4 besproken verbindingen van FRANZEN en TSAKALOTOS. Verder zijn door FAWORSKY ²⁾ verbindingen bereid van de types:



waarin R is een sekundair alcoholradikaal en Hal is Cl, Br of J. Hij leidt het gasvormige zuur bij lage temperatuur op de alcohol, verdrijft de overmaat zuur in een droge koolzuurstroom en krijgt zo vaste additieprodukten van vrij hoog smeltpunt.

Volgens hem ontstaat de verbinding $(\text{R} \cdot \text{OH}) \cdot 1 \text{ HHal}$ het eerst. Hij zegt hieromtrent:

„Nur bei niedriger Temperatur dauernd existenzfähig, können Sie *bei erhöhter Temperatur für einen Moment entstehen* und werden weiterhin je nach dem Charakter des Alkohols, der Konzentrationsbedingungen der Säure und der Temperatur entweder kompliziertere Moleküle bilden oder neben den aus ihnen entstandenen komplizierteren Molekülen sich selbständig verwandeln”.

Zij konden dan ook slechts in enkele gevallen en bij zeer lage temperatuur verkregen worden, terwijl de tweede soort nog boven 0° gevormd wordt.

De verbindingen $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1 \text{ HBr}$ en $\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1 \text{ HJ}$ zijn door MAC INTOSH ³⁾ verkregen; volgens BAUME en PANFIL ⁴⁾ vertoont de smeltlijn van CH_3OH en HCl *slechts één maximum* en wel bij -65° en de verhouding 1 : 1. Bij de

¹⁾ ALLAIN J. 1866, 1301.

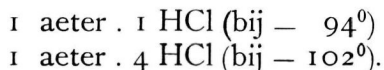
²⁾ J. pr. (2) 88, 480 (1913).

³⁾ Journ. Am. chem. Soc. 27, 28 (1905).

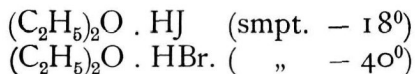
⁴⁾ C. r. 152, 1095 (1911).

lagere alkoholen schijnt dus het meest stabiele (enige) additieprodukt een eenvoudiger bouw te hebben dan bij de hogere, overeenkomstig aan het bij de zuuranhydrieden gevondene.

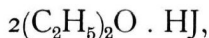
Ook van de aeters zijn talrike additieprodukten bekend. Bij een fysies-chemies onderzoek van het stelsel *dimethyl-aeter-zoutzuur* vond BAUME¹⁾ twee maxima, nl.:



Een verbinding van de laatste samenstelling (tenminste ongeveer) was reeds voor *diaetylaeter* door ARCHIBALD en Mc. INTOSH²⁾ verkregen; met het eerste type daarentegen korresponderen de twee volgende door hen verkregen stoffen:



Zij brachten de op -80° afgekoelde aeter *in een overmaat van het vloeibare halogeewaterstofzuur*. Werkt men daarentegen met een overmaat aeter, dan ontstaat volgens MESSINGER en ENGELS³⁾ de verbinding:



die echter niet in vaste toestand bereid is. Deze samenstelling wordt door JÜTTNER⁴⁾ ook aangenomen in de oplossing van aeter in verdund zoutzuur, op grond van onderzoekingen over het in deze oplossing bestaande evenwicht. Ook bij de aeters ontmoeten we dus in hoofdzaak weer dezelfde typen van additieprodukten als in de beide vorige gevallen.

Door TSCHELINZEFF⁵⁾ is aangetoond, dat de aeterkompleksen der hogere GRIGNARD'se verbindingen de formule:



bezitten. Daarnaast schijnen ook weer verbindingen met 1 mol. aeter te bestaan.

1) C. r. 148, 1322 (1909).

2) Soc. 85, 919 (1904).

3) Ber. 21, 327 (1888).

4) Ph. Ch. 38, 56 (1901).

5) Ber. 39, 773 (1906).

Van de vetzuren esters zijn dergelijke verbindingen nog niet bekend.

Door het in dit hoofdstuk besproken onderzoek is ons inzicht in het verloop van het hydratatieproces zeker wel verruimd. Als steeds is ook hier weer gebleken, dat het proces veel ingewikkelder is, dan door de gewone reactievergelijking wordt uitgedrukt. Er gaat een *voorstadium* aan de reactie vooraf, nml. het onder elkaars invloed komen der molekulen, wat zich hier openbaart in de vorming van een additieprodukt.

In verband met onze beschouwingen betreffende de analogie tussen vetzuren en alkoholen en hun derivaten moet het hier gevonden reactieverloop volkomen op de esterverzeeping en de aeterontleding zijn overbrengen. Deze konklusie blijft natuurlijk niet beperkt tot de vetzuren esters, doch zal zich ook op allerlei andere verzeepingsprocessen laten overbrengen.

Voor de *estervorming* is bovendien reeds door GOLDSCHMIDT¹⁾ waarschijnlijk gemaakt, dat de eerste fase der reactie gevormd wordt door aanlegging van het „katalyserende” H^+ -ion aan de alcohol tot het ion $R.OH_2^+$. Dit reageert vervolgens met het zuur en vormt ester, water en H^+ -ion.

1) Ph. Ch. 60, 728 (1907); Z. f. Elektroch. 14, 581.

HOOFDSTUK VII.

Hydratatie der Anhydrieden van tweebasiese Zuren.

§ 1. Oudere Onderzoekingen.

De oudste onderzoekingen betreffende de stabiliteit dezer anhydrieden zijn die van VAN DE STADT¹⁾, welke tans vervolgd worden door KRUYT²⁾. Zij bepaalden de smeltpuntsdiagrammen van de *pseudo-ternaire* stelsels: zuur—zuuranhydried—water. Het enige voor ons belangrijke resultaat is het vaststellen van de oplosbaarheid in water van barnsteen- en ftaalzuuranhydried als zodanig.

Zijn eigenlike doel — het meten der hydratatiesnelheid van enige organiese zuuranhydrieden — kon VAN DE STADT niet bereiken, daar hem een hiervoor geschikte methode ontbrak.

§ 2. Voerman's Onderzoek.

De reeks onderzoekingen betreffende de bij deze anhydrieden optredende ringspanning — welke spanning ook het einddoel van het door Prof. BÖESEKEN begonnen en door mij voortgezette onderzoek is — is ingeleid door VOERMAN³⁾, die trachtte de spanningsteorie van VON BAEYER kwantitatief te bevestigen door een vergelijking van de stabiliteit der anhydrieden van de oxaalzuurreeks. De hydratatiereactie werd elektrometries vervolgd op volkomen dezelfde wijze als ik in Hoofdstuk II § 3 heb beschreven. Eerst waren nog enkele andere methoden, zoals de direkte titratie met bariet en de precipitatie na bepaalde tijden van het onomgezette anhydried met een amine beproefd, doch alle onbruikbaar bevonden.

1) Ph. Ch. 31, 250 (1899); 41, 353 (1902). Dissertatie Amsterdam 1901.

2) Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 27 Dec. 1913.

3) Rec. 23, 265 (1904). Dissertatie Groningen 1903.

De resultaten van dit onderzoek zijn vrij gering; zij laten zich als volgt samenvatten:

1. Alle pogingen om van oxaalzuur of malonzuur de anhydrieden te verkrijgen zijn tot nu toe mislukt: men krijgt steeds koolzuur, koolmonoxyde en andere ontledingsprodukten. Deze anhydrieden zijn dus zeker zeer labiel. In verband hiermee is de bereiding van enkele (weliswaar waarschijnlijk kolloidale, dus sterk gēpolymeriseerde) *dialkylmalonzuuranhydrieden* uit hun halfchloriden met pyridine door EINHORN¹⁾ en door STAUDINGER en OTT²⁾ zeer interessant. Hieruit blijkt nl. dat door invoering der alkylgroepen het anhydried zodanig gestabiliseerd is, dat het een ogenblik als zodanig aanwezig kon zijn en tijd had zich te polymeriseren. Dit moet een direkte groepsinvloed zijn, want de dissociatiekonstante is bij het di-Et-zuur bijna vijf maal groter, bij het di-Me-zuur nog niet de helft kleiner als bij malonzuur zelf. Ter gelegener tijd hoop ik zelf enkele dezer anhydrieden te onderzoeken.

2. Van barnsteen- en glutaarzuuranhydried waren *bij 25°* de hydratatiekonstanten zeer goed te bepalen. VOERMAN vond:

TABEL 46.

	K^{25}	k^{25}	k_r^{25}
barnsteenzuur . . .	6.52×10^{-5}	± 0.0736	0.0113
glutaarzuur . . .	4.71×10^{-5}	0.0742	0.0158

k^{25} is dus bij glutaarzuuranhydried *iets* groter dan bij barnsteenzuuranhydried. VOERMAN ziet hierin een bevestiging van de VON BAEYER'se theorie; het geringe verschil tussen beide konstanten moest echter direkt in het oog vallen.

Dit verschil wordt nu veel groter bij eliminering van de invloed der dissociatiekonstanten, dus bij berekening van k_r , zooals uit de tabel blijkt. Het zal echter niet uitsluitend door een verschil in de ringspanning worden teweeggebracht; zooals we vroeger gezien hebben, oefent het verschil in lengte der keten van twee anhydrieden ook invloed op de snelheid der ketenverbreking uit.

1) Ber. 39, 1222 (1906); Ann. 359, 159 (1908).

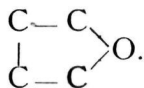
2) Ber. 41, 2212 en 3829 (1908).

In § 4 van dit hoofdstuk zullen wij dit *aanmerkelijke* verschil tussen beide anhydrieden nog eens langs andere weg aantonen.

3. De hogere anhydrieden dezer reeks — vanaf adipinezuuranhydried — zijn in water slechts zeer weinig oplosbaar, zodat het vervolgen van het hydratatieproces onmogelijk was. Zij gedragen zich zeer abnormaal, zijn bv. enerzijds hygroskopies, maar kunnen anderzijds lange tijd met water worden gekookt zonder noemenswaardig te worden aangetast. Bovendien zijn deze anhydrieden in media als aceton en benzol sterk geassocieerd; van 4—15 maal het normale molekulairgewicht werd hierin gevonden.

Omtrent het al of niet gelden der spanningsteorie viel uit deze resultaten dus vrijwel niets met zekerheid af te leiden.

§ 3. *Hydratatie van Anhydrieden, alle bevattende de vijfkring*



Alle overige verhandelingen hebben zonder uitzondering betrekking op ringen van vier C-atomen met één O-atoom en vormen dus samen een wel klein, doch goed vergelijkbaar feitenmateriaal. Ik zal ze daarom tegelijk en met behulp der hiervóór verkregen resultaten bespreken.

De hier bedoelde onderzoekingen zijn die van RIVETT en SIDGWICK ¹⁾, DEAKIN en RIVETT ²⁾, BÖESEKEN en SCHWEIZER ³⁾, BÖESEKEN, SCHWEIZER en VAN DER WANT ⁴⁾. In tabel 47 zijn al hun waarnemingen verenigd.

RIVETT en SIDGWICK verrichtten hun metingen over een vrij belangrijk concentratiegebied, doch vonden nergens een zo belangrijke afhankelijkheid der konstante van de concentratie als door hen (hoofdstuk I § 2) voor azijnzuuranhydried is vastgesteld.

Deze onderzoekers leggen vooral nadruk op het al of

¹⁾ Soc. 97, 1677 (1910).

²⁾ Soc. 101, 127 (1912).

³⁾ Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. 14, 622 (1911); (voorlopige mededeling).

⁴⁾ Rec. 31, 86 (1912).

N°	Anhydried van	K ²⁵	0.4343 k ⁰	0.4343 k ²⁵	k _r ²⁵	Verandering der konstante met de concentratie.	Waarnemers
1	Barnsteen zuur	6.52 × 10 ⁻⁵	0.0088	0.0693 ¹⁾	0.0107	konstant	R. en S.
2	"	"					B. en S.
3	Metyl barnsteen zuur	8.6 × 10 ⁻⁵	0.125	0.0965	0.0112	Geringe daling(?)	R. en S.
4	Dimetyl barnsteen z. (sym. 87 ⁰)	1.32 × 10 ⁻⁴		0.110	0.0083		} B. en v. d. W.
5	" (sym. 42 ⁰) ³⁾	1.94 × 10 ⁻⁴	0.153	0.0079			
6	Maleïne zuur	1.17 × 10 ⁻²	0.0117	0.690 ²⁾ (?)	0.0006(?)	konstant	R. en S.
7	"	"					B. en S.
8	Itakonzuur	1.2 × 10 ⁻⁴	0.0117	0.0776	0.0065	konstant	} R. en S.
9	Citrakonzuur	3.4 × 10 ⁻³		0.459	0.00135	konstant	
10	Ftaalzuur	1.21 × 10 ⁻³	0.0117	0.2766	0.00228	Geringe daling(?)	} B. en S.
11	Acetyl-β-Oxyglutaarzuur . .	1.57 × 10 ⁻⁴		0.096	0.0061		
12	"	"					
13	Diacetyl wijnsteen zuur	2.5 × 10 ⁻²		te snel	—		R. en D.

¹⁾ Deze konstante is zeker beter dan de door VOERMAN gevondene.

²⁾ Benaderingswaarde! De meest waarschijnlijke waarde is: 0.4343 k²⁵ = 1.04; k_r = 0.0009. (Zie Rec. 31, 99 (1912).

³⁾ Struktuur onbekend; het eene is racemisch, het andere intramolekulaair inactief.

Glucose

4,71 × 10⁻⁵

0,0158

niet voorkomen van gekonjugeerde dubbele bindingen¹⁾; het spreekt m.i. echter wel van zelf, dat niet deze de grootte der hydratatiekonstanten in hoofdzaak beheersen. Daarentegen kennen zij aan de dissociatiekonstanten der zuren weer weinig invloed toe. Zij zeggen hieromtrent:

„It is evident that with these substances the same changes of structure *tend to increase both of these constants*”

terwijl WILSDON en SIDGWICK²⁾ later opmerken:

„The rate of hydration and the dissociation constant show a general tendency to rise and fall together, *but there are exceptions to this rule*”.

In hoofdstuk III § 5 heb ik er reeds op gewezen, dat bij anhydrieden *met gelijke groepen* vrijwel evenredigheid tussen hydratatie- en dissociatiekonstante bestaat, een resultaat, dat door BÖESEKEN³⁾ ook al voorzien was. Zijn de groepen verschillend van zwaarte (niet van bouw), dan komt er naast de *indirekte invloed* door middel van de dissociatiekonstanten nog een *direkte invloed van deze groep* op de hydratatiekonstante bij in het spel; deze direkte invloed nu is door SIDGWICK en zijn medewerkers over het hoofd gezien. (Vgl. pag. 18).

Ter beoordeling van deze groepsinvloed elimineren we dus eerst die der dissociatiekonstante door bepaling der *gereduseerde hydratatiekonstanten*; deze zijn eveneens in de tabel 47 opgenomen (k_r).

Bekijken wij nu eens de invloed van de methylgroep. Bij invoering hiervan in maleïnezuur wordt $k_r \pm 2 \times$ zo groot, in barnsteen zuur slechts iets groter, terwijl bij invoering van een tweede Me-groep in barnsteen zuur de konstante sterk terugloopt. (Vgl. 6 met 9; 1 met 3, 4, 5.)

Bij invoering van twee Me-groepen in maleïnezuur zien we hetzelfde als bij barnsteen zuuranhydried en zijn Me-derivaten: het anhydried wordt zeer stabiel. Dimethylmaleïnezuur is in vrije toestand niet bekend; in water is het zelfs nog grotendeels in de anhydriedvorm aanwezig⁴⁾.

¹⁾ Vgl. Annual Report 1910, pag. 71.

²⁾ Soc. 103, 1959 (1913).

³⁾ Loc. cit.

⁴⁾ WALDEN Ph. Ch. 8, 498 (1891)

Daar nu de resultaten bij het azijnzuurpropionzuuranhydried erop schijnen te wijzen — *het staat nog lang niet vast!* — dat de invloed der groep op de ketenverbreking onafhankelijk is van de bouw van het molekuul¹⁾ en de invloed der Me-groepen *hier* verschillend is, zou hieruit volgen, dat de Me-groep nog een tweede invloed uitoefent. Dit zou dan moeten zijn *een beïnvloeding der ringspanning*. Deze tans nog zeer gewaagde konklusie behoeft dringend bevestiging.

De konstanten k^{25} nemen toe bij toenemende metylering van het barnsteenzuuranhydried; dit schijnt in flagrante tegenspraak met de onderzoekingen van HJELT²⁾, waarbij aangetoond werd, dat de gealkyleerde anhydrieden zich bij verhitting van het zuur op 169° het gemakkelijkst vormen. In dit laatste geval konden de dissociatiekonstanten der zuren geen invloed hebben; ook in het eerste moest deze dus worden uitgeschakeld, we moesten dus de k 's vergelijken. Inderdaad vertonen deze nu een neiging tot afname. (Vgl. 1, 3, 4, 5).

Bij vergelijking van 6 met 1 zien we, dat de intrede van een dubbele binding in de ring een sterk *vertragende* invloed heeft. Het moet nog uitgemaakt worden, of dit een invloed op de ketenverbreking, dan wel op de ringspanning is; dit kan bv. door metingen bij *akrylzuuranhydried* en zijn homologen geschieden.

Het door DEAKIN en RIVETT onderzochte diacetylwynsteenzuuranhydried hydrateerde zo snel, dat het proces niet kan worden vervolgd; het aan dit anhydried ten grondslag liggende zuur is ook zeer sterk.

§ 4. *De grootte der Hydratatiekonstanten van Barnsteen- en Glutaarzuuranhydried.*

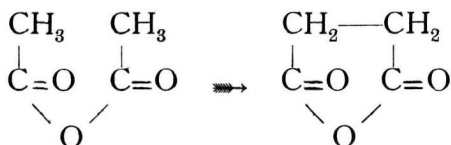
Om de volgende redenen zouden we verwachten, dat barnsteenzuuranhydried veel sneller dan azijnzuuranhydried ou worden gehydrateerd:

1) Mits natuurlijk de stand der groep ten opzichte der vijfatomenketen dezelfde is en het anhydried niet zeer asymmetries gebouwd is.

2) Bez. 26, 1925 (1893). Vgl. ook: AUWERS en VIKTOR MEYER. Bez. 23, 101 (1890) (kwalitatief onderzoek).

a. De dissociatieconstante van barnsteen-*zuur* is bij 25.0°: $\pm 6.7 \times 10^{-5}$, die van *azijnzuur* $\pm 1.8 \times 10^{-5}$. Op grond hiervan zouden we voor het anhydried van het eerste *zuur* een hydratatieconstante moeten vinden, die $\frac{6.7}{1.8} = \pm 3.6$ maal groter was dan die van *azijnzuuranhydried*.

b. Teoreties zijn deze beide anhydrieden door een eenvoudige ringsluiting uit elkaar afgeleid te denken. In de plaats van twee der methyl-waterstofatomen treedt een C—C-binding:



Bij deze ringsluiting zou nu bv. volgens de theorie van VON BAEYER een spanning in het molekuul gaan optreden, als gevolg waarvan de hydratatiesnelheid zou worden vergroot.

Dit is nu echter niet het geval, zoals uit de onderstaande tabel der hydratatieconstante blijkt:

TABEL 48.

temp.	0.4343 k		waarnemer
	azijnz. anh.	barnsteenz. anh.	
0°	0.0088	(\pm 0.014)	BÖESEKEN en SCHWEIZER ¹⁾
"			(berekend)
25°	0.0736		VOERMAN ²⁾
"	0.0693		RIVETT en SIDGWICK ³⁾
"		0.0703	" " "
"		0.0713	VERKADE

Bij 25° zijn beide hydratatieconstanten vrijwel gelijk; bij 0° is die voor barnsteen-*zuuranhydried* zeker kleiner.

We kunnen dit nu trachten te verklaren als volgt:

Door VOERMAN⁴⁾ is aangetoond, dat de homologen van het barnsteen-*zuuranhydried* (vanaf adipine-*zuuranhydried*) in

1) Rec. 31, 86 (1912); Kon. Akad. v. Wetensch. 19, 495 (1910).

2) Rec. 23, 265 (1904); Proefschrift Groningen (1903).

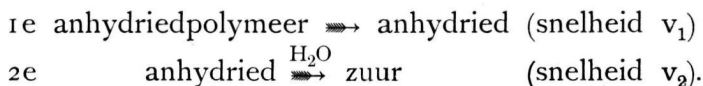
3) Soc. 97, 1677 (1910).

4) Loc. cit.

benzol, maar vooral in aceton gepolymeriseerd waren. In het laatste oplosmiddel vond hij bv. 4—15 maal het normale molekulairgewicht. BLAISE en HOUILLON¹⁾ hebben dit door metingen in acetofenon bevestigd. Deze anhydrieden waren vrijwel onoplosbaar in water.

Bij barnsteen- en glutaarzuuranhydried vond VOERMAN in aceton en fenol normale waarden²⁾, doch in benzol traden afwijkingen op.

De mogelijkheid bestaat dus, dat barnsteenzuuranhydried wel vrij snel in het zuur wordt omgezet, doch dat het in de waterige oplossing eerst *als polymeer* aanwezig is, zodat we met twee *volgreakties* te doen krijgen: nl.:



Is nu $v_1 < v_2$, dan zal het ontstane anhydried momentaan gehydrateerd worden en meten we dus eigenlijk de *monomerisatie-snelheid*. Waarschijnlijk was dit echter niet.

Met behulp van de vriespuntsdalingmethode bepaalde ik nu het molekulairgewicht van het anhydried in zuiver water. Zo'n bepaling vorderde ongeveer 15 minuten; men kan gemakkelijk berekenen, dat aan het einde van deze tijd bij de gebruikte concentraties (± 0.06 grammol. per liter) nog ruim 45% van het anhydried onomgezet is, d.i. meer dan voldoende om associatie te kunnen konstateren. Door de geringe oplosbaarheid van het anhydried worden de resultaten echter minder betrouwbaar; de temperatuurdalingen zijn nl. zeer gering:

Ik vond zo:

TABEL 49.

HOEV. ANH.	C.C. WATER	DALING	MOL. GEW.
0.0251 gr.	10.0	0 ⁰ .050	94
0.1185 „	21.2	0 ⁰ .118	89
0.1349 „	18.7	0 ⁰ .148	92

Het theoreties molekulairgewicht voor $C_4H_4O_3$ is 100. Van

¹⁾ Bull. (3) 35, 199 (1906).

²⁾ Ook in nitrobenzol bleek barnsteenzuuranhydried monomolekulaair te zijn. (Zie BÖESEKEN en VAN DER EERDEN: Rec. 33, 301 (1914).

associatie is bij het barnsteenzuuranhydried dus geen sprake. De wat lage waarden kunnen ontstaan door gedeeltelijke dissociatie van het gevormde barnsteenzuur in zijn ionen.

Een andere verklaring zou zijn de aanname, dat hier de evenredigheid tussen hydratatie- en dissociatie-konstante niet opgaat. Daarvoor bestaat echter geen reden.

We worden dus wel gedwongen tot de onderstelling, dat in het barnsteenzuuranhydried een „*negatieve ringspanning*” aanwezig is; in vergelijking met het azijnzuuranhydried is het *gestabiliseerd*. Het verschil tussen de na eliminatie van de invloed der dissociatie-konstante gevonden k_r^{25} (0.0113) en die van azijnzuur (0.0392) d.i. **0.0279** is dus *een maat voor de „neiging tot ringsluiting”*. Dit resultaat is volkomen in strijd met de VON BAEYER'se spanningsteorie.

Een vergelijking van het glutaarzuuranhydried met azijnzuurpropionzuuranhydried leidt tot hetzelfde resultaat.

VOERMAN¹⁾ vond voor de hydratatiekonstante 0.0742, voor de dissociatiekonstante 4.71×10^{-5} ; k_r^{25} wordt dan 0.0158. Voor azijnzuurpropionzuuranhydried hebben we gevonden de gereduseerde konstante 0.0333. Dus wordt hier de neiging tot ringsluiting:

$$0.0333 - 0.0158 = 0.0175.$$

Dit bedrag is veel kleiner dan het bij barnsteenzuuranhydried gevondene; ook langs deze weg vinden we dus weer de *veel geringere stabiliteit* van het glutaarzuuranhydried terug. Er is bij deze beschouwing geen rekening gehouden met het feit, dat bij de ringsluiting twee waterstofatomen worden verwijderd en vervangen door een C-C-binding. De mogelijkheid, dat de vorming van deze binding een verlaging der konstante teweegbrengt, blijft nog bestaan.

¹⁾ Loc. cit.

HOOFDSTUK VIII.

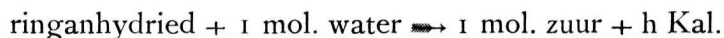
De Hydratatiewarmte der Zuuranhydrieden.

§ 1. *Inleiding.*

Door VOERMAN is er in zijn proefschrift ¹⁾ reeds op gewezen, dat de theoreties beste methode ter beoordeling van de in een of ander ringsysteem heersende spanning bestaat in het bepalen der „ring-energie”. Wanneer wij de hoeveelheid energie bepalen, die bij een reactie, waarbij de ring geopend wordt, vrij komt en wij trekken daarvan alles af, wat uit konstitutieve invloeden te berekenen is, dan blijft de *ring-energie* over. De bedoeling dezer definitie zal straks duidelijker worden.

Ik heb in het Chemies Instituut der Universiteit Greifswald tesamen met Prof. Dr. W. A. ROTH een onderzoek ter bepaling dezer ringenergie ingezet, dat echter door het uitbreken van de oorlog afgebroken moest worden. Prof. ROTH zet het onderzoek tans voort; later hoop ik het zelf ook weer te vervolgen. Hieronder geef ik de tot nu toe verrichtte metingen; deze dienden echter grotendeels nog ter oriëntering.

Voor de ringopeningsreactie heb ik gekozen het hydratatieproces der zuuranhydrieden:



h is dus de *hydratatiewarmte*.

Deze keuze heeft vele voordeelen:

- 1e. Een groot aantal anhydrieden, alle betrekkelijk nog eenvoudig van bouw en toch een grote verscheidenheid biedend, zijn over het algemeen vrij gemakkelijk te bereiden.
- 2e. De korresponderende zuren zijn ook zeer goed gedefinieerde stoffen.

¹⁾ Groningen 1903.

3e. Wanneer water slechts wordt buitengesloten, zijn de anhydrieden zeer stabiele lichamen.

4e. Behalve het anhydried neemt aan de reactie nog slechts water deel, dat tevens medium is; de reactie is dus zeer eenvoudig.

Een groot bezwaar was het echter, dat, zooals uit de vorige hoofdstukken blijkt, de hydratatie zeer langzaam plaats vindt, zodat de totale hoeveelheid warmte over een zo groot tijdsverloop wordt ontwikkeld, dat we hem niet nauwkeurig kunnen meten. Wel kunnen we de reactiesnelheid opvoeren door verhoging van de temperatuur, doch dit brengt grote technische moeilijkheden met zich, vooral wat betreft de verwarming en de bescherming van het calorimetries systeem tegen al te grote uitstraling.

Bovendien is de hydratatie-warmte gering, zodat steeds een grote hoeveelheid zou moeten worden gehydrateerd. De meeste anhydrieden zijn in water echter weinig oplosbaar, zodat we heterogene systemen zouden krijgen, wat ook weer eigenaardige moeilijkheden tengevolge heeft (bv. het roeren!)

Tenslotte krijgen we bij elke proef te doen met de dissociatiewarmte van het ontstane zuur, die afzonderlijk bepaald en in mindering gebracht moet worden.

Aan een bepaling langs *direkte weg* viel om deze redenen niet te denken.

De wet van HESS, die zegt, dat de warmte-ontwikkeling onafhankelijk is van de bij de reactie gevolgde weg, doet ons nu een aantal methoden aan de hand om de hydratatie-warmte langs *indirekte weg* te bepalen. Een tweetal daarvan hebben wij bij ons onderzoek toegepast; het zijn de volgende:

1e. Een afgewogen hoeveelheid anhydried wordt in een bepaalde overmaat vrij sterke alcoholies-waterige kaliloog gebracht en de bij de hydratatie en neutralisatie ontwikkelde warmte gemeten. Vervolgens wordt een aequivalente hoeveelheid bijbehorend zuur in een gelijk volume der loog geneutraliseerd. Het verschil der beide warmte-ontwikkelingen — omgerekend op een molekuul anhydried — geeft ons de hydratatie-warmte.

Voor deze methode was nog slechts de apparatuur gereed

en wij waren op het punt de waterwaarde der calorimeter langs elektrische weg ¹⁾ te bepalen, toen de oorlog uitbrak ²⁾.

2e. Van het anhydried en van het zuur (beide in dezelfde aggregaatoestand) werd de verbrandingswarmte bij konstant volume bepaald. De hydratatiewarmte van het anhydried verkrijgt men dan door zijn verbrandingswarmte te verminderen met één-, resp. tweemaal de verbrandingswarmte van het zuur, al naar dat het anhydried een ring- of een openketen-anhydried is.

Deze methode komt dus neer op het bepalen van verbrandingswarmten. Voor enige jaren viel er nog niet aan te denken deze fysiese konstante voor dergelijk onderzoek te bezigen; de verbrandingswarmte was niet met zo grote zekerheid te bepalen, dat aan een klein verschil tussen de verbrandingswarmten van twee te vergelijken stoffen enige waarde kon worden toegekend. Door de grote verbeteringen, die FISCHER en WREDE en ook ROTH en zijn leerlingen in de methode hebben aangebracht, zijn wij nu echter in staat de verbrandingswarmte met een nauwkeurigheid van ongeveer 1⁰/₁₀₀ te bepalen, wat in de meeste gevallen ruim voldoende is. Door de eersten ³⁾ zijn verder enkele „Stammsubstanzen” zo zorgvuldig verbrand, dat wij de hier gevonden waarden voor het ijken van ons calorimetries systeem kunnen gebruiken en een onderlinge aansluiting van de resultaten van verschillende onderzoekers voor de toekomst verzekerd is.

Het is gebleken, dat deze nieuwere onderzoekingen bijna steeds volkomen aansluiten bij de oudere metingen van STOHMANN; van diens zeer talrike gegevens kunnen we in het volgende dus een direkt gebruik maken. De door andere, vooral franse, onderzoekers verkregen cijfers moeten alle eerst worden omgerekend; veelal is dit echter vrijwel onmogelijk.

Na enkele vrijwel mislukte pogingen o.a. van THOMSON en van LEMOULT ⁴⁾ is door ROTH en WALLASCH ⁵⁾ overtuigend aan-

¹⁾ Zie: JAEGER en v. STEINWEHR: *Ann. d. Physik* (4) 21, 23 (1906); ROTH, *Ann.* 373, 249 (1910). 407, 112 (1914).

²⁾ Dit onderzoek zal later worden hervat.

³⁾ *Ph. Ch.* 69, 218 (1909); *Sitz. ber. d. Berl. Akad.* 28, 129 (1908).

⁴⁾ *Ann. d. Chimie et de Phys.* (8) I, 496 (1904); V 5 (1905); *C. r.* 143, 603 (1609).

⁵⁾ Proefschrift van WALLASCH: Greifswald 1913. Zie ook: *Ann.* 407, 131 (1914).

getoond, dat de verbrandingswarmte zich zeer fraai additief laat berekenen, zolang de molekulen niet al te ingewikkeld van bouw zijn en geen geïsoleerde CO-groepen bevatten. Zij gaan uit van een nauwkeurig bekende „Muttersubstanz” (bv. benzol of azijnzuur) en trachten dan door invoering van verschillende groepen te komen tot de gewenste stof. De nodige groepswaarden zijn gedeeltelijk uit het aanwezige betrouwbare feitenmateriaal afgeleid, voor de rest uit eigen nieuwe metingen berekend. Zo bedraagt bv. de toename der verbrandingswarmte bij vervanging van :

H door OH	in zuren	- 47.2 Kal.
„	in K.W.	- 43.2 „
H „ CH ₃	in arom. zuren.	+ 154.5 „ enz.

Deze methode geeft verbrandingswarmten, die tot op 1 à 2 ‰ met de experimenteel gevondene overeenkomen.

Deze methode is *zeer goed bruikbaar* voor grovere konstitutieverschillen; toch kan hij slechts benaderingswaarden geven. Teoreties absoluut juiste waarden kunnen hier, zomin als bij enige andere dergelijke fysiese konstante, langs additieve weg niet worden verkregen. Immers, het molekuul bestaat niet uit een losse samenvoeging van verschillende atoomgroepen; integendeel oefenen deze groepen op elkaar steeds invloed uit en zullen daardoor elkaars energie in meerdere of mindere mate wijzigen. De mate en ook de aard van deze wijziging is nog volslagen onbekend; in vele gevallen kunnen we echter verwachten, dat hij gering zal zijn; dan alleen zullen de additief berekende waarden de werkelijke vrij nabij komen.

Dat de verbrandingswarmte geen zuiver additieve grootheid is, blijkt ook reeds hieruit, dat de verbrandingswarmte van isomeren vaak verschillend is. RICHARDS en JESSE¹⁾ vonden bij de isomere oktanen bv. schommelingen van ongeveer 3 ‰.

Een ringzuuranhydried ontstaat nu uit het zuur door vervanging van twee hydroxylgroepen door de groep — O —; bovendien wordt een ring gevormd. Beide veranderingen in het molekuul — die hier natuurlijk onafscheidelijk aan

¹⁾ Journ. Am. Chem. Soc. 32, 292 (1910).

elkaar verbonden zijn — zullen de verbrandingswarmte iets doen veranderen, resp. met h_g en h_r . Dan is de hydratatiwarmte:

$$h = h_g + h_r.$$

Van de gevonden hydratatiwarmte moet dus het deel h_g worden afgetrokken om tot de *ring-energie* h_r te komen.

Deze h_g is nu dank zij de bovengenoemde additiviteit der verbrandingswarmte te bepalen door vergelijking van de verbrandingswarmten bij die reacties, waar *twee* stoffen, ieder met een OH-groep, koppelen tot een derde, onder vorming der groep $-O-$ en uittreding van een mol. water zonder dat echter een ring gevormd wordt. Hiertoe behoren o.a. de anhydriedvorming uit eenbasiese zuren, de ester- en aetervorming enz. We krijgen:

$$1e. \quad h_g = V_{\text{zuuranhydried}} - 2 V_{\text{zuur}}.$$

$$2e. \quad h_g = V_{\text{ester}} - (V_{\text{zuur}} + V_{\text{alkohol}}).$$

$$3e. \quad h_g = V_{\text{aeter}} - 2 V_{\text{alkohol}}.$$

Voor verschillende openketen-zuuranhydrieden heb ik nu h_g bepaald. Wanneer tenslotte een gemiddelde waarde van h_g met voldoende nauwkeurigheid bekend is, kunnen we tot de ringanhydrieden overgaan.

Op dezelfde indirecte wijze kan natuurlijk getracht worden iets naders omtrent de in andere ringen heersende spanning te weten te komen. Een bewerking van het reeds in de literatuur beschikbare materiaal in dit verband zal elders worden gegeven.

§ 2. *Bepaling der groeps waarde ($-O-$ — $2OH$) met behulp van gegevens uit de literatuur.*

Voor ik tot de beschrijving van mijn eigen onderzoek overga, zullen we eerst zien, of de bovenbedoelde groeps waarde ook uit reeds bekende data kan worden berekend. We hebben hiertoe de beschikking over een vrij belangrijke hoeveelheid bepalingen van de verbrandingswarmten van aeters, fenolaeters, vetzure esters, alkylesters van benzoëzuur en zijn homologen en substituenten en van *fenolesters*. Bijna uitsluitend van de laatste heb ik voor ons doel gebruik gemaakt; de andere bevatten alle een alifatiese

alkohol als komponent en de hiervoor opgegeven verbrandingswarmten zijn geheel onbetrouwbaar, daar de bepaling ervan door de grote vluchtigheid zeer moeilijk was.

De aggregaatstoestand, waarin de verbinding onderzocht was, is aangegeven door *v* (vast) of *vl* (vloeibaar). Alle drie stoffen moesten natuurlijk telkens in dezelfde toestand worden vergeleken; waren ze in die toestand niet verbrand, dan moest de smeltwarmte (*s*) in rekening worden gebracht.

Ik maak uitsluitend gebruik van metingen van STOHMANN en zijn medewerkers, gekombineerd met de benzoëzuurwaarde van STOHMANN, KLEBER en LANGBEIN, nl. 771.6 Kal. Was de fenolester door STOHMANN, RODATZ en HERZBERG verbrand, dan werden voor de beide andere stoffen ook de door deze zelfde onderzoekers gevonden waarden ingezet: dan is benzoëzuur 770.8 Kal. Dit leek mij beter, daar deze onderzoeken wat verouderd zijn en de resultaten alleen voor konstante druk zijn aangegeven.

Alle gegevens zijn ontleend aan de door ROTH bewerkte tabel 198 van LANDOLT—BÖRNSTEIN; de oorspronkelijke bronnen zijn daar te vinden.

Hieronder volgen twee voorbeelden:

$$\begin{array}{r}
 \text{Benzoëzure fenylester (v)} \qquad \qquad \qquad 1511.1 \\
 \text{benzoëzuur (v): } 771.6 \\
 \text{fenol (v): } \underline{732.3} \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \underline{1503.9} \\
 h_g = \underline{\qquad 7.2 \text{ Kal.}}
 \end{array}$$

$$\begin{array}{r}
 \text{Benzoëzure eugenolester (v)} \qquad \qquad \qquad 2064.8 \\
 \text{benzoëzuur (v): } 771.6 \\
 \text{eugenol (vl): } \underline{1286.6} \\
 \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \underline{2058.2} - s_{\text{eugenol}} \\
 h_g = \underline{\qquad (6.6 + s_{\text{eugenol}}) \text{ Kal.}}
 \end{array}$$

Op dezelfde wijze bereken ik uit:

$$\begin{array}{r}
 \text{benzoëzure p-kresylester:} \qquad h_g = 10.1 \qquad \text{Kal.} \\
 \text{„ } \psi\text{-kumenylester:} \qquad \qquad \qquad 6.6 \qquad \text{„} \\
 \text{„ isoeugenolester:} \qquad \qquad \qquad (6.3 + s_{\text{isoeugenol}}) \text{ „} \\
 \text{„ betelfenolester:} \qquad \qquad \qquad (6.9 + s_{\text{betelfenol}}) \text{ „} \\
 \text{„ o.xylenylester:} \qquad \qquad \qquad (9.2 + s_{\text{o.xylenol}}) \text{ „} \\
 \text{„ thymylester:} \qquad \qquad \qquad 8.3 \qquad \text{„}
 \end{array}$$

Van geen van deze verbindingen is helaas de smeltwarmte bekend; ik vind nu in LANDOLT-BÖRNSTEIN echter opgegeven voor de smeltwarmte van:

thymol : 2.98 Kal. }	fenol : 2.34 Kal. }	}	1)
menthol: 2.95 „ }	p. kresol: 2.84 „ }		

Naar alle waarschijnlijkheid zijn we dus niet heel ver van de waarheid af, wanneer we zowel voor de beide eugenolen, als voor xylenol en betelfenol de ronde waarde $s = 3$ Kal. invullen. In dit geval krijgen we voor h_g de volgende reeks (op gehele calorieën afgeronde) waarden:

$$7 - 10 - 10 - 7 - 9 - 10 - 12 - 8.$$

Gemiddeld wordt dus:

$$\underline{h_g = 9 \text{ Kal.}}$$

De afwijkingen van 2 à 3 Kal. naar boven en naar beneden vallen binnen de waarnemingsfout; we moeten niet vergeten, dat h_g hier uit drie verbrandingswarmten berekend wordt, aan elk waarvan een zekere fout kleeft en dat deze fouten toevallig alle in dezelfde richting kunnen werken.

Bij de anhydriedhydratatie leiden we h_g uit slechts twee waarden af; die methode is dus wat dit betreft iets zekerder.

De door SMILES²⁾ ten onrechte beweerde „Thermo-neutralität” der estervorming berust uitsluitend op een klakkeloos samenvoegen van verbrandingswarmten van verschillende onderzoekers. Worden de eenvoudige alcoholen maar eerst eens onder behoorlike voorzorgsmaatregelen (z.o.) verbrand, dan kunnen we ook hier waarden van ± 10 Kal. voor h_g verwachten.

§ 3. Beschrijving der Methode van Onderzoek.

Van een gedetailleerde beschrijving der gebruikte toestellen en van de uitvoering ener verbrandingsproef zie ik van te voren af, daar deze slechts in kleinigheden van de gebruikelijke afwijken en bovendien reeds herhaaldelijk

1) Een nauwkeurige bepaling van een groot aantal smeltwarmten is zeer gewenst.

2) SMILES: Chem. Konst. und Physik. Eig. (1914) pag. 239.

in de literatuur beschreven zijn.¹⁾ Slechts op enkele bizondere punten zal ik hier de aandacht vestigen.

a) De waterwaarde van het calorimetries systeem — bepaald door een serie verbrandingen van naftaline, riet-suiker, benzoëzuur en vloeibare paraffine, benevens door elektrische ijking — was bij mijn aankomst te Greifswald juist opnieuw vastgesteld. Hij was **2815**. Ter anderer plaatse worden deze metingen uitvoerig beschreven.

b) De ontsteking had niet plaats met een ijzerdraad (daar het bij de verbranding rondspattende oxyde de platinabekleding der bombe zou kunnen beschadigen), doch door een ± 5 cm. lange, zorgvuldig afgewogen katoendraad, waarvan de verbrandingswarmte nauwkeurig bekend was.

Vaste stoffen werden verbrand, geperst in pastilles (dan rustten de pastilles zoveel mogelijk op de ontstekingsdraad) of gesmolten (in dit geval was de draad ingesmolten). Was de stof vloeibaar en niet of zeer weinig vluchtig, dan werd de draad eenvoudig in de vloeistof gehangen.

Was de stof vluchtig (kookte hij bv. beneden 180°)²⁾, dan moest de stof met „*Schutzvorrichtung*” verbrand worden. Dit was te meer nodig bij de lagere anhydrieden, daar deze zich met het water, dat steeds in een kleine hoeveelheid in de bombe werd gebracht om zeker te zijn, dat de verbranding altijd plaats had tot koolzuur en *vloeibaar* water, konden omzetten. De gebruikte „*Schutzvorrichtung*”, die zeer goed voldeed en verdamping absoluut uitsloot, is eerst onlangs³⁾ gepubliceerd, hij moge daarom hier uitvoerig beschreven worden:

Achtereenvolgens werden gewogen: platinaschaaltje, 2 stukjes katoendraad, het ene van ± 1 , het andere van ± 4 cm., en een stuk zgn. *glaspapier*, („cellophaan”, „biophaan” enz. d.z. acetylcellulose-preparaten) dat iets groter was dan het bovenzvlak van het schaalte en gemakkelijk brandbaar moet zijn. Aan beide zijden van het papier werd vervolgens een klein klompje vrij stijve vaseline gebracht en de beide

1) ROTH: Ann. 373, 249 (1910) (zeer belangrijk!) Ann. 407, 112 (1914); zie verder de Greifswalder dissertaties van MURAWSKI, ELLINGER, MOOSBRUGGER, PETERS en WALLASCH.

2) Overigens is dit natuurlijk van de dampspanning afhankelijk.

3) ROTH en WALLASCH, Ann. 407, 134 (1914). De oudere methoden voor gesloten verbranding worden hier tevens krieties besproken.

draadjes in deze vaseline goed vast gekleefd. Vervolgens werd de zorgvuldig vlak gemaakte rand van het schaalpje met een dun laagje der vaseline besmeerd en de totale hoeveelheid gebruikte vaseline door weging bepaald. Nu brachten we de vloeistof in het schaalpje, kleefden de papierdeksel stevig vast op de rand, zorgende dat de korte draad midden in de vloeistof hing en geen vaseline door aanraking met de handen verloren ging en wogen weer. Tenslotte werd de lange katoendraad aan de bij de ontsteking in gloeiing komende Pt-draad van de bombedeksel stevig vastgebonden.

De verbrandingswarmte van papier en vaseline was natuurlijk ook zorgvuldig bepaald. De correctie bedroeg in deze gevallen soms 20 à 30 % van de totaal ontwikkelde warmte; de nauwkeurigheid der methode lijdt hieronder echter zeer weinig.

c). Behalve voor de ontstekingsdraad en eventueel voor papier en vaseline, werden de volgende correcties aangebracht:

1. *De ontstekingswarmte.* Deze werd bepaald met behulp van een chronometer, een precisievoltmeter en een ampèremeter van SIEMENS & HALSKE. De stroom werd ± 1 à $2''$ gesloten. Bij de berekening werd het mechanisch warmte-aequivalent met 4.189 ingezet; deze correctie bedroeg gemiddeld 10 kalorie.

2. *De vormingswarmte van het salpeterzuur.* Dit zuur ontstaat bij de hoge temperatuur uit in de bombe aanwezige stikstof met de toegevoerde zuurstof, in een hoeveelheid, afhankelijk van de zuurstofdruk, de temperatuur, de verbrandingssnelheid enz. Het wordt in het in de bombe aanwezige water opgenomen; in dit water werd het met kongorood als indikator en een sodaoplossing, waarvan 1 cm. 1 kalorie vormingswarmte aangaf, getitreerd.

3. *Onverbrand achtergebleven kool.* Deze werd bepaald door weging van het gedroogde schaalpje, gloeien en weer wegen. De hoeveelheid was bij open verbrandingen nooit meer dan 0.1 à 0.3 mgr., bij gesloten verbrandingen iets hoger; hij werd met 8.15 kal. per mgr. in rekening gebracht.

4. *As.* Deze vindt men uit het verschil in gewicht van het gegloeide schaalpje vóór en na de proef. Meestal was geen as aanwezig; indien wel, dan werd deze hoeveel

heid van het gewicht der verbrandde stof afgetrokken.

5. *De warmte-uitwisseling met de omgeving.* Deze zeer belangrijke korrektie werd bepaald met behulp der NEWTON'se afkoelingswet, die zegt, dat bij niet te grote temperatuurveranderingen de afkoelingsnelheden evenredig zijn met de temperatuurverschillen. Ik citeer hieronder, wat Prof. ROTH¹⁾ omtrent de bepaling dezer korrektie opmerkt:

„Es wurde beim eigentlichen Versuch, ebenso wie beim Vor- und Nachversuch strikte alle $\frac{1}{2}$ Minute abgelesen, bis auf 0.01, 0.001 oder 0.0005°, je nach der Grösse der jeweiligen Temperaturänderungen. Aus den Ablesungen vor und nach dem Versuch wurde der „Gang“ bestimmt; für die Zwischenliegenden Zeiten wurde durch Mittelnahme die mittlere Temperatur in jeder halben Minute auf 0.01° genau berechnet. Dividiert man die beobachtete Änderung des Ganges durch die Temperaturänderung, so erhält man die Gangänderung für 1°²⁾ und kann den Gang für die mittleren Temperaturen jeder halben Minute während des eigentlichen Versuches durch Multiplikation berechnen. Die so gefundenen positiven und negativen einzelnen Gangwerte werden addiert. Ihre Differenz ergibt die gesammte Korrektur. Sie wurde auf halbe Tausendstelgrade abgerundet, wie die zu korrigierende Temperaturdifferenz“.

De totale korrektie — behalve de laatste — bedraagt bij een open verbranding in doorsnee ongeveer 35 kalorie, d.i. nog niet 1% der totale warmteontwikkeling: deze bedroeg nl. ongeveer 4 à 5000 kal. (d.i. 1.5 à 1.8° temperatuurverhoging).

De door de Reichsanstalt geijkte BECKMANN-termometer was een bijzonder fraai exemplaar, dat slechts op twee plaatsen een kaliberfout van 0.001° had en waarop zich 0.0005° zeer goed liet schatten.

Hieronder is een volledige verbranding met alle korrekties en berekeningen opgenomen; hij zal wel zonder meer duidelijk zijn.

¹⁾ Ann. 373, 254 (1910).

²⁾ Deze „gangänderung pro Grad“ moest bij een normaal verlopen verbranding en bij de gebruikte calorimeter 0.0010 à 0.0013° bedragen.

Dibenzylazijnzuur.

0.53965 gr. dibenzylazijnzuur (gesmolten).

0.00405 gr. verbrandingsdraad (1 mgr. levert 3.90 kal.).

Voorperiode.	}	2.5330 ⁰	Gang: — 0.00069 ⁰ (de laatste decimaal dient slechts voor de berekening.)
		2.5325	
		2.5315	
		2.5310	
		2.5305	
		2.5300	
		2.5290	
		2.5280	
2.5275			

	Ontsteking	gemidd. temp.	bijbehorende gang	som	
Hoofdperiode.	}	2.69	2.61	— 0.00077 ⁰	
		3.53	3.11	— 0.00131	
		3.98	3.76	— 0.00200	
		4.06	4.02	— 0.00230	
		4.078	4.07	— 0.00234	
		4.084	4.08	— 0.00235	
		4.0845	4.08	— 0.00235	
		4.0835	4.08	— 0.00235	
			— 0.01812 ⁰		
Naperiode.	}	4.0810 ⁰			
		4.0790			
		4.0765	Gang: — 0.00235 ⁰ .		
		4.0740	Afgeronde temperatuurcorrectie: + 0.0180 ⁰		
		4.0715	Totale gangverandering: 0.00166 ⁰		
		4.0695	Gangverandering per graad		
4.0670	temperatuurverandering: 0.00107 ⁰				

Andere correcties:

Verbrandingswarmte der katoendraad	= 15.80 kal.
Vormingswarmte van HNO ₃ : 4.55 cc. soda-opl.	= 4.55 "
Ontstekingswarmte: 2.4 V, 11.0 Amp., 1.9" . .	= 11.97 "
	= 32.3 kal.
Teruggewogen: 0.25 mgr. C (à 8.1 kal. per mgr.)	= -2.0 "
	30.3 kal.

$$\begin{array}{r}
 \text{Temperatuurverschil:} \quad 4.0810^0 \\
 \quad \quad \quad \quad \quad - 2.5275 \\
 \quad \quad \quad \quad \quad \hline
 \quad \quad \quad \quad \quad 1.5535^0 \\
 \text{Temp. korrektie:} \quad \quad + 0.0180 \\
 \quad \quad \quad \quad \quad \hline
 \quad \quad \quad \quad \quad 1.5715^0
 \end{array}$$

Totale warmte-ontwikkeling: $2815 \times 1.5715^0 = 4423.8$ gr.kal.

Daarvan aftrekken als korrektie: $\frac{30.3}{\quad}$ „

Blijft over voor 0.53965 gr. dibenzylazijnzuur: $\frac{4393.5}{\quad}$ gr.kal.

Dus voor 1 gram: **8142** kal., voor 1 Mol.: **1954.7** Kal.

§ 4. *De verbrandingswarmten van enige zuren en hun anhydrieden.*

In deze § geef ik mijn tot nu toe verzameld feitenmateriaal, dat ik later hoop te kunnen uitbreiden.

De tot nu toe onderzochte anhydrieden zetten zich met water alle zeer langzaam om. Ik meende ze dus alle open te kunnen verbranden, niettegenstaande, zoals gezegd, in de bom een kleine hoeveelheid water gebracht werd. De tijd, die verliep tussen het plaatsen van het schaalteje in de bom en de ontsteking was slechts 10 à 15 minuten. Het laagste anhydried — dat van diaethylazijnzuur — heb ik bovendien zowel open als gesloten verbrand en hierbij overeenstemmende uitkomsten verkregen.

Om langdradige herhalingen te vermijden, beduidt in de volgende tabellen:

de 1^e kolom: de hoeveelheid verbrandde stof;

de 2^e kolom: de som der korrekties voor draad, ontsteking, salpeterzuur en kool in gr. kal.;

de 3^e kolom: de gekorrigeerde temperatuurstijging;

de 4^e kolom: de gekorrigeerde warmte-ontwikkeling in gr kal.;

de 5^e kolom: de verbrandingswarmte per gram in gr. kal.;

vl. = vloeibaar verbrand;

fus. = in gesmolten toestand verbrand;

past. = in pastillevorm verbrand;

kal. = gram. kal.;

Kal. = KG. kal.

Tenslotte vermeld ik hier nog de verbrandingswarmten der hulpstoffen; de volledige gegevens hiervoor zullen elders gepubliceerd worden:

katoendraad:	3900	kal.	per	gram
papier . . .:	4249	"	"	" ¹⁾
vaseline . . .:	11039	"	"	"

Benzoëzuur.

Deze stof is reeds talrike malen verbrand; het laatst en wel zeer nauwkeurig door FISCHER en WREDE. Deze vonden:

voor 1 gram: 6325.4 kal.; voor 1 Mol.: $V_m = 772.0$ Kal.

Het herhalen dezer metingen was geheel overbodig, te meer, daar deze stof als „Eichsubstanz” gebruikt was.

Benzoëzuuranhydried.

Het gebruikte anhydried was een verzameling-preparaat der T.H., gereinigd door omkristallisatie uit een mengsel van benzol en petroleumaeter. Het smolt bij 43^0 ; door GERHARDT²⁾ wordt 42^0 als smeltpunt aangegeven.

Benzoëzuuranhydried gaat uit de gesmolten toestand bij afkoeling vaak in een glasachtige, labiele modifikatie over. Dit moet voorkomen worden, daar deze vorm natuurlijk een andere (en wel hogere) verbrandingswarmte bezit: we enten de smelt dus met een paar kristalletjes.

De resultaten bij de verbrandingen waren:

fus	0.65870	31.5	1.6210	4531.6	6879
„	0.66625	35.4	1.6405	4584.6	6881
„	0.64495	37.7	1.5915	4445.2	6892

gemiddeld: 6884 kal. per gr.

$$\underline{V_m = 1556.3 \text{ Kal.}}$$

Deze waarde sluit volkomen aan bij die gevonden door STOHMANN, RODATZ en HERZBERG: 6886 kal. per gram bij konstante druk, d.i. ± 6883 kal. bij konstant volume.

¹⁾ Van dit papier was slechts weinig voorhanden, zodat we ons met één verbranding tevreden moesten stellen. De waarde is misschien iets te hoog.

²⁾ Ann. 87, 73.

Kaneelzuur.

Een kaneelzuurpreparaat van smp. 132—133° is met grote nauwkeurigheid door ROTH en STOERMER verbrand. Zij vonden de zeer betrouwbare waarde: 7030 kal. per gram. Dus:

$$\underline{V_m = 1041.5 \text{ Kal.}}$$

Uitgaande van azijnzuur bereken ik met de door ROTH en WALLASCH aangegeven groepswaarden: 1041.8 Kal. Er is dus een zeer fraaie overeenstemming tussen experiment en berekening.

Kaneelzuuranhydried.

Gebruikt werd een preparaat van KAHLBAUM, dat waarschijnlijk uit kaneelzuur met acetylchloride was bereid. Het werd eerst enige tijd in de droogstof verwarmd, daarna 2 maal in warme benzol opgelost en onder sterk roeren met petroleumaeter geprecipiteerd. Het anhydried smolt konstant bij 136—137° (A)¹.

Werden 0.5 gr. benzoë- en kaneelzuuranhydried elk met 50 cc. $\frac{1}{10}$ n. natronloog behandeld, dan was het eerste na 2 dagen geheel opgelost; het kaneelzuuranhydried echter nog niet na 14 dagen. De ongeveer tweemaal zo kleine dissociatiekonstante van het kaneelzuur (3.5×10^{-5} tegenover $\pm 6 \times 10^{-5}$) kan van dit grote verschil niet de schuld zijn; ik acht het — zoals vroeger²) ook reeds betoogd is — waarschijnlijk, dat het kaneelzuuranhydried door vorming van een vijfkring enigermate gestabiliseerd is en wel door een samenwerken van de uiteinden der beide stelsels van gekonjugeerde systemen.

De verbranding gaf:

fus.	0.54765	32.0	1.4750	4120.1	7523
„	0.47705	27.7	1.2835	3585.3	7517
„	0.61020	34.0	1.6420	4588.2	7519
„	0.53415	27.4	1.4400	4026.2	<u>7537</u>

gemiddeld: 7524 kal. per gr.

$$\underline{V_m = 2092.4 \text{ Kal.}}$$

Ik acht deze waarde van V_m nog iets (2 à 3 kalorie) te laag.

¹) WEDEKIND (Ber. 34, 2075) geeft op: 136° (uit alkohol); de andere opgaven zijn veel lager (130°; 132—133°).

²) Zie Hoofdstuk VI § 5, pag. 102.

Difenylazijnzuur.

Dit zuur was verkregen uit benzilzuur door reductie met HJ in ijszijnoplossing volgens het voorschrift van TSCHITSCHIBABIN¹⁾ en uit kokend water — waarin het, in strijd met wat de literatuur vermeldt, moeilijk oplost — ongekristalliseerd. Smpt. 148° (A). Het zuur kleurde niet rood met geconcentreerd zwavelzuur: was dus benzilzuurvrij.

Ik heb van dit zuur de dissociatiekonstante bepaald. Daartoe werd een kleine hoeveelheid met warm geleidingsvermogenwater geschud, de oplossing afgekoeld en gefiltreerd en van het filtraat de weerstand bij 25^o.0 C bepaald, terwijl een andere, afgemeten hoeveelheid — na te zijn uitgekookt ter verwijdering van eventueel tijdens het schudden opgelost koolzuur — met zeer verdunde bariet getitreerd werd. Ik vond zo:

TABEL 50.

$\mu_{\infty} = 374.$				
v	α	μ_v	α_v	K^{25}
2708	0.04578	156.5	0.419	1.11×10^{-4}
3291	508	167.2	0.447	1.10
4278	431	184.3	0.493	1.12

$$\underline{K_{\text{difenylazijnzuur}}^{25} = 1,1 \times 10^{-4}}$$

De beide verbrandingen komen vrij slecht overeen. Er bestond echter geen reden om een van beide te verwerpen en het materiaal om de bepaling te herhalen ontbrak mij:

fus. 0.52800 33.1 1.4730 4113.4 7790
 0.50575 33.0 1.4070 3927.7 7767

gemiddeld: 7779 kal. per gr.

Door STOHMANN, KLEBER en LANGBEIN wordt opgegeven: 7789 kal., echter zonder data, welke waarde volkomen met mijn eerste meting klopt, daarentegen 3‰ hoger is dan mijn tweede. Toch is denkelijk mijn tweede meting de beste.

¹⁾ Ber. 44, 441 (1911).

We zullen echter rekenen met de gemiddelde waarde; dan wordt:

$$\underline{V_m = 1649.9 \text{ Kal.}}$$

De voor dit zuur berekende waarden zijn:

uitgaande van vast benzol: 1644.9 Kal. } 1642.9 Kal. ge-
 „ „ ijsazijn : 1640.5 „ } middeld.

De gevonden waarde ligt hier aanmerkelijk (ruim 4%) boven. Misschien moet dit aan de accumulatie van fenylgroepen aan één C-atoom worden geweten.

Difenylazijnzuuranhydried

werd bereid door gedurende 5 uur koken van 18 gr. zuur met een grote overmaat (30 gr.) acetylchloride. Het zuur lost onder zoutzuurontwikkeling volkomen op. Na afdestillatie van de overmaat chloride en het gevormde azijnzuur werd het stroperig residu in droge benzol opgelost. Vervolgens werd hoogkokende petroleumaeter toegevoegd en de benzol grotendeels afgedampt.

Bij sterk roeren gelukte het nu, doch eerst na grote moeite, het anhydried gekristalliseerd te verkrijgen. Na een paar kristallisaties uit benzol-petroleumaeter smolt het konstant bij 99.7° (A)¹). Het was een fijn, iets bruinachtig gekleurd kristalpoeder.

fus.	0.50410	30.5	1.4695	4106.1	8147
„	0.51225	33.3	1.4955	4176.5	8153
past.	0.60665	28.7	1.7645	4938.3	8143
				gemiddeld:	8148 kal. p. gr.

$$\underline{V_m = 3309.6 \text{ Kal.}}$$

Dibenzylazijnzuur.

Dit was verkregen door achtereenvolgende invoering van twee benzylgroepen in de malonester met behulp van benzylchloride en Na-alkoholaat en verzeping der ontstane dibenzylmalonester met alcoholiese kaliloog volgens LELLMANN en SCHLEICH²). Bij deze verzeping wordt direkt

¹) STAUDINGER (Ann. 356, 76 (1907)) geeft aan: smpt. 98°.

²) Ber. 20, 439 (1887).

koolzuur afgesplitst tot dibenzylazijnzuur. Na afdampen der alkohol wordt de waterige vloeistof aangezuurd, waardoor het gewenste zuur precipiteert. Het werd afgezogen, gedroogd en in vacuüm gedistilleerd.

Kpt. 234° bij 10 mm.

Het tans nog zwak gele zuur werd uit aeter-petroleum-aeter een paar maal omgekristalliseerd. Fijn, hard, volkomen wit kristalpoeder Smpt. 92° (A).

Dit smeltpunt wordt ook opgegeven door PERKIN en PRATT¹⁾; de meeste opgaven in de literatuur zijn echter lager, bv. 87° ²⁾, 85° ³⁾ enz.

Op dezelfde wijze als bij difenylazijnzuur heb ik hier de dissociatiekonstante bepaald:

TABEL 51.

$\mu_{\infty} = 373.$				
v	α	μ_v	α_v	K^{25}
2175	0.04371	80.82	0.217	2.76×10^{-5}
{ 5969	210	125.6	0.337	2.86
{ 5969	204	121.9	0.327	2.66

(De 2 laatste oplossingen zijn verzadigd; de eerste is dus oververzadigd).

$$\underline{K^{25}_{\text{dibenzylazijnzuur}} = 2.7^5 \times 10^{-5}.}$$

Er is dus een groot verschil in de dissociatiekonstanten van difenyl- en dibenzylazijnzuur. Hetzelfde vinden we ook bij fenylazijnzuur en dihydrokaneelzuur; daar zijn deze konstanten resp. 5.02×10^{-5} en 2.3×10^{-5} . De fenylgroep werkt dus veel sterker „negatieverend” als de benzylgroep.

De resultaten der verbrandingen waren:

fus.	0.53965	30.3	1.5715	4393.5	8142
„	0.51875	30.4	1.5110	4223.1	8138
„	0.50550	27.2	1.4710	4113.7	8138
				gemiddeld:	8140 kal. per gr.

$$\underline{V_m = 1954.7 \text{ Kal.}}$$

1) Soc. 95, 159 (1909).

2) SCHMID: J. pr. (2) 62, 550 (1900).

3) LELLMANN en SCHLEICH: loc. cit.

De berekende waarden voor dit zuur zijn:
 uitgaande van vast benzol: 1956.6 }
 " " ijszijn : 1953.7 } gemiddeld: 1955.2.
 Er is dus uitmuntende overeenstemming!

Het verschil in de verbrandingswarmten van dibenzyl- en difenylazijnzuur is 304.8 Kal., d.i. 152.4 Kal. per CH_2 -groep. Deze waarde voor de CH_2 -groep blijft iets beneden de normale.

Dibenzylazijnzuuranhydried.

Dit anhydried was op dezelfde wijze bereid en gezuiverd als het difenylazijnzuuranhydried. Het was een wit kristalpoeder van smpt. 77° . CUTTS¹⁾, die het onlangs bereidde door inwerking van P_2O_5 op dibenzylmalonzuur, geeft op: 78° .

Het anhydried heeft, evenals het korresponderende zuur, een zwakke, niet onaangename geur.

Werden 200 mgr. difenyl- en dibenzylazijnzuuranhydried met gekoncentreerde natronloog in gelijke mate op een kopergaasje verwarmd, dan was *het eerste het snelste* opgelost. We zien hier weer de sterke invloed der dissociatiekonstanten: difenylazijnzuur is verreweg het sterkste zuur. Wat de invloed der groepen betreft, zal de benzylgroep het wel van de fenylgroep winnen: de benzylderivaten zijn steeds veel reaktiever dan de fenylderivaten.

fus.	0.49595	28.5	1.5100	4222.2	8513
	0.51385	24.6	1.5625	4373.8	8512
	0.60955	32.9	1.8555	5190.3	8509

gemiddeld: $\underline{8511}$ kal. per gr.

$$\underline{V_m = 3934.1 \text{ Kal.}}$$

Zoals we later zullen zien, is deze waarde vrij veel te hoog: het anhydried heeft echter *een zeer grote neiging om glasachtig te stollen*, zodat ik vrees, dat we hier met een *metastabiele modifikatie* te maken hebben gehad. Ik hoop daarom later dit anhydried nog eens in pastillevorm te verbranden.

Diaethylazijnzuur.

Gebruikt werd hetzelfde preparaat, dat ook voor de

¹⁾ Ber. 47. 1656 (1914).

bepaling der dissociatiekonstante gediend had en daar zeer goede resultaten gegeven had.

vl. 0.69815 32.8 1.7870 4997.6 7158

De gesloten verbranding van dit preparaat gaf de volgende resultaten:

vl. { 0.17350 gr. papier } 0.51410 1338.3 1.7810 3675.2 7149
 { 0.05130 „ vaseline }

Gemiddeld: 7154 kal. per gram.

$$V_m = \underline{830.6 \text{ Kal.}}$$

De door STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN en OFFENHAUER voor dit zuur gevonden verbrandingswarmte ligt *zeer veel hoger*; hij is nl. 7210 Kal. Hun zuur had een te laag kookpunt (190° in plaats van 194°) en was door enige tijd staan met een kleine hoeveelheid P₂O₅ gedroogd. Het is echter mogelijk, dat bij dit droogproces wat zuuranhydried ontstaat; GAL en ETARD¹⁾ verkregen nl. bij inwerking van P₂O₅ op azijnzuur aanmerkelijke hoeveelheden azijnzuuranhydried naast verharsingsprodukten. Eveneens treedt verharsing op bij schudden van boterzuuranhydried met P₂O₅. Door destillatie zijn de ontstane anhydrieden moeilijk weer te verwijderen.

Echter geven FISCHER en WREDE voor n. kapronzuur (van KAHLBAUM!) een vrijwel even hoge waarde op: 7218, en ligt de mijne ook enigszins beneden de berekende, want deze is, uitgaande van azijnzuur: 833.9 Kal.

Diaetylazijnzuuranhydried.

Hetzelfde preparaat was ook voor de snelheidsmetingen gebruikt. De open verbrandingen gaven:

vl. 0.63325 34.5 1.7665 4938.2 7798 (beste!)
 vl. 0.50915 31.8 1.4190 3962.7 7783

Het resultaat der gesloten verbranding was:

vl. { 0.20345 gr. papier } 0.49990 1368.3 1.8680 3890.1 7782²⁾
 { 0.04205 „ vaseline }

¹⁾ Ber. 9 444 (1876).

²⁾ Voor de neutralisatie van het water uit de bombe was hier meer soda noodig dan gewoonlijk. Misschien was dus iets van het anhydried aan de verbranding ontgaan.

Gemiddeld: 7791 kal. per gram.

$$V_m = \underline{1668.7 \text{ Kal.}}$$

Waarschijnlijk is deze waarde iets te laag.

Heptylzuur.

Het gebruikte heptylzuur werd verkregen door oxydatie van oenantol met alkalies permanganaat volgens het voorschrift van FOURNIER¹⁾. De rendementen bij deze methode zijn zeer goed (vrijwel theoreties) en het verkregen zuur is zeer zuiver:

kpt. 118° bij 14 mm. Stpt. — 7½°.

0.39725 gr. van het zuur werden geneutraliseerd door: 29.34 cc. 0.10388 n. NaOH. Teruggevonden: 0.39658 gr. zuur, d.i. 99.88%. Het zuur was dus volkomen zuiver.

Bij de verbranding verkreeg ik de volgende cijfers:

vl.	0.55275	29.3	1.4985	4189.0	7579
vl.	0.55220	30.8	1.4965	4181.8	7573
			gemiddeld:	7576	kal. per gr.

$$V_m = \underline{985.7 \text{ Kal.}}$$

STOHMANN, KLEBER, LANGBEIN, OFFENHAUER geven voor het isomere aetylpropylazijnzuur de hoge waarde: 7640.

Het verschil tussen de isomeren is zeker zeer gering; de hoge waarde heeft waarschijnlijk dezelfde oorzaak als boven. Het verschil tussen heptylzuur en diaethylazijnzuur is bij mij: 155.1 Kal., d.i. vrijwel dezelfde waarde als FISCHER en WREDE²⁾ uit hun nieuwste onderzoekingen voor de CH₂-groep hebben afgeleid, nl. 155.8 Kal.

Heptylzuuranhydried.

Dit was verkregen door toedruppelen van 2 × de theorie acetylchloride aan het op ± 120° verhitte heptylzuur, waarna nog enige uren op ongeveer 180° wordt verwarmd. Het reactieprodukt wordt herhaaldelijk in vacuüm gefractioneerd. kpt. 162—164° bij 15 mm., overeenkomstig het opgegevene.

¹⁾ Bull. (4) 5, 921.

²⁾ Sitz. Ber. Berl. Akad. 1904, 687; 1908, 129.

4 x 10⁻²
1,6 x 10⁻³

Bij het fraktioneren kreeg ik *reeds bij 65°* een heptylzuurhoudend destillaat; dit wijst met zekerheid op de vorming van gemengde anhydrieden bij deze methode.¹⁾ Azijnzuurheptylzuuranhydried zal bij 15 mm. druk bij 90 à 100° koken en dan reeds aanmerkelijk worden ontleed.

De resultaten der open verbrandingen volgen hieronder:

vl.	0.63850	29.1	1.8700	5234.7	8198
"	0.54685	30.9	1.6025	4480.1	8187
"	0.60300	32.9	1.7670	4941.2	8194
"	0.52000	30.0	1.5275	4269.9	(8203)
				gemiddeld:	8195 kal. per gr.

$$V_m = 1984.8 \text{ Kal.}$$

§ 5. *Bespreking der resultaten.*

Voor wij er nu toe overgaan, uit deze gegevens de hydratatiewarmten te berekenen, wil ik er op wijzen, dat alle tot nu toe onderzochte zuren en anhydrieden *een vrij hoog molekulairgewicht* bezitten, wat zeer nadelig is voor de nauwkeurigheid, waarmee zich h_g (de hydratatiewarmte) laat berekenen. Immers bij stijgend molekulairgewicht wordt h_g een steeds kleiner breukdeel van de totale hoeveelheid ontwikkelde warmte en ondervindt dus in steeds toenemende mate de invloed der waarnemingsfout. Bij het difenylazijnzuuranhydried was h_g bv. slechts $\pm 0.5\%$ der totale warmte-ontwikkeling.

Bovendien zullen de verbrandingswarmten der anhydrieden wel steeds iets te laag zijn, daar deze altijd een kleine hoeveelheid zuur zullen bevatten; h_g wordt daardoor iets te gering.

Hieronder volgende berekende h_g 's:

6-7 · 10 ⁻³	benzoëzuur	$h_g = 12.3 \text{ Kal.}$
3-4 · 10 ⁻⁵	kaneelzuur	9.4 " 2
	difenylazijnzuur	9.8 " "
10 ⁻⁵ · 1.89 (20)	diaetylazijnzuur	7.5 " (waarschijnlijk wel 9)
(19) 2.46 · 10 ⁻⁵	heptylzuur	13.4
2.7 · 10 ⁻⁵	dibenzylazijnzuur	(25 ")

1) Vgl. Hoofdstuk V § 1 pag. 69.

8195 1.2 1.3

Schakelen we dibenzylazijnzuur uit (waarvan, zoals reeds gezegd is, het anhydried glasachtig stolde), dan krijgen we de volgende serie waarden voor h_g :

$$12 - 9 - 10 - 8 - 13$$

en het gemiddelde wordt dan:

$$\underline{h_g = 10 \text{ Kal.}}$$

Deze waarde sluit zich zeer goed aan bij die, welke ik ik boven uit de fenolesters heb berekend (± 9 Kal.).

In de literatuur zijn nog een paar zeer oude gegevens¹⁾ over verbrandingswarmten van zuuranhydrieden te vinden, die echter op doelmatige wijze kunnen worden gekombineerd:

$$\begin{array}{r} \text{azijnzuuranhydried (damp)} : 460.1 \\ 2 \text{ mol. azijnzuur (damp)} : 450.8 \\ \hline h_g = 9.3 \text{ Kal.} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{propionzuuranhydried (vl)} : 747.5 \\ 2 \text{ mol. propionzuur (vl)} : 734.2 \\ \hline h_g = 13.3 \text{ Kal.} \end{array}$$

Ook hier vinden we dus dezelfde waarden terug. Als gemiddelde uit alle (15) waarnemingen, zowel bij de fenolesters als bij de anhydrieden, bereken ik:

$$\underline{h_g = 9.9 \text{ Kal.}}$$

Een toetsing aan andere, liefst *laagmoleculaire en zo stabiel mogelijke stoffen* der 3 in § 1 genoemde klassen, is echter nog zeer gewenst, om de waarde van h_g nog nauwkeuriger te kunnen vaststellen.

Is op deze wijze de waarde van $(-2 \text{ OH} + \text{O})$ nauwkeurig bekend geworden, dan kunnen we vervolgens tot de ringvormige molekulen overgaan.

In de literatuur beschikken we reeds over een aantal verbrandingswarmten van anhydrieden van tweebasiese zuren, welke nauwkeurig genoeg bepaald zijn, om — in afwachting van het materiaal, dat ik nog hoop te verzamelen — ter vergelijking met de bovenbesproken onderzoeken te dienen.

Alle onder aangegeven verbrandingswarmten zijn ont-

¹⁾ nl. van THOMSEN; vgl. LANDOLT—BÖRNSTEIN.

leend aan tabel 198 van LANDOLT—BÖRNSTEIN; ze zijn alle door STOHMANN, KLEBER en LANGBEIN bepaald.

Ik vind dan:

TABEL 52.

	<i>anhydried</i>	<i>zuur</i>	<i>h</i>	
5-ringen	barnsteenzuur	370.1	357.3	12.8
	maleinezuur	334.8	327.0	7.8
	itakonzuur	482.3	476.4	5.9
	ftaalzuur	784.5	772.1	12.4
	Difenylmaleinezuur	1770.1	1756.8 ¹⁾	13.3
6-ringen	glutaarzuur	528.5	515.2	13.3
	naftaalzuur	—	—	12.4 ²⁾
	kamferzuur	1251.9	1243.8	8.1

In tabel 195 van LANDOLT—BÖRNSTEIN vindt men nog meerdere data verzameld, welke echter grotendeels uit minder betrouwbare onderzoeken zijn afgeleid.

De gemiddelde waarde van h is:

$$h = \underline{10.7 \text{ Kal.}}$$

Zoals in § 1 van dit hoofdstuk uiteengezet werd, moet van dit bedrag h nu dat deel, wat op rekening van konstitutieve invloeden komt, d.i. h_g worden afgetrokken. We zien dan, dat er voor h_r , de eigenlike ring-energie, *prakties niets* overblijft.

Beschouwen we elk anhydried voor zich, dan is het maximum overschot ongeveer 4 Kal.; daarentegen zijn de tekorten minstens evengroot en even talrik.

Een verschil tussen de 5- en de 6-ringen is al evenmin te bespeuren; bij de 5-ringen is h gemiddeld 10.4 Kal.; bij de 6-ringen (waarbij het minder betrouwbare naftaalzuur) 11.3 Kal. We worden dus gedwongen tot de konklusie, dat, zo er inderdaad ringspanning is, hij al *buitengewoon gering* is en bij de 5- en de 6-ringen vrij nauwkeurig

1) Berekend uit maleinezuur met de groeps waarde $(-H + C_6H_5) = 714.9$ Kal.

2) Deze waarde is bij uitzondering afkomstig van LOUGUININE Ann. chim. phys. (6) 23, 1891.

gelijk. Vooral dit gelijk zijn bij beide ringen voert ons nu tot de onderstelling, dat er *in deze ringen van C-atomen met één O-atoom in het geheel geen spanning* is; m.a.w. bij het sluiten van de ringen schikken de atomen zich zonder moeite in een andere, eveneens *stabiele* stand ten opzichte van elkaar. Dit resultaat is alleen in overeenstemming met de aanname van een willekeurig koolstof-tetraëder, niet met die van het regelmatige tetraëder.

Ter anderer plaatse¹⁾ hoop ik aantetonen, dat wat de zuivere koolstofringen betreft, ook bij de 7-ring geen verschil in spanning tegenover de 5- en de 6-ring gekonstateerd kan worden, doch dat we bij de 3- en de 4-ringen wel iets bizonders moeten aannemen.

¹⁾ Natuur- en Geneesk. Kongres 1915.

STELLINGEN.

I

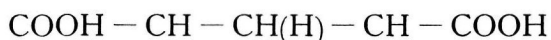
De „cellulose-acetaten” moeten worden beschouwd als esters van de hydro-cellulose.

II

De grondslagen, waarop A. VON WEINBERG¹⁾ zijn „kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen” heeft opgebouwd, zijn voor het merendeel onjuist.

III

Door de onderzoekingen van THORPE²⁾ en zijn medewerkers is de symmetrische bouw



van talloze glutakonzuurderivaten zeer waarschijnlijk maakt. Een fysies-chemies onderzoek ter nadere bevestiging van deze structuur is echter zeer gewenst.

IV

Bij de arylitakonzuuranhidrieden van STOBBE³⁾, de hoftaalzuuranhydrieden van DIECKMANN⁴⁾ en vele door THORPE⁵⁾ verkregen stabiele alkylglutakonzuuranhidrieden is een der CO-groepen geëmoliseerd.

V

Een krietiese vergelijking der in de literatuur gegeven verbrandingswarmten van ringsystemen wijst op de onjuistheid der VON BAEYER'se spanningsteorie.

VI

De experimenten van ERLLENMEYER Jr.⁶⁾ wettigen tot

1) Braunschweig 1914.

2) Soc. 99, 2187, 2208; 101, 856, 871, 1557, 1739 enz.

3) Ber. 41, 3720 (1908).

4) Ber. 47, 1435 (1914).

5) loc. cit.

6) Bioch. Zeitschr. 64, 296; 66, 509.

duşverre niet de aanname, dat bij de drietomige koolstof opties aktieve verbindingen bestaan, zolang natuurlijk de drie aan het C-atoom gebonden groepen niet zelf aktief zijn.

VII

Tot duşverre is voor een verklaring der werking van een enzym of kolloïdale katalysator de aanname van een diffusie der reagerende stoffen in deze kolloïdale deeltjes niet noodzakelik.

VIII

Bij de ten opzichte van water zeer labiele en bij de daarin weinig oplosbare zuuranhydrieden zal de hydratatie-konstante zeer goed door toevoeging van een tweede, met water niet mengbaar, oplosmiddel bepaald kunnen worden.

IX

De enige, algemeen bruikbare methode voor het meten van waterstofionen-koncentraties is de elektrometriese.

X

De zeldzame aardmetalen worden in het periodiek systeem het beste ingedeeld als plejade in de IV^e groep, rij 8.

XI

Bij het ijken van een kalorimetries systeem verdient het aanbeveling aan de termiese een serie elektriese ijkingen aantesluiten. De daartoe door JAEGER en VON STEINWEHR uitgewerkte methode kan zonder enig bezwaar door die van ROTH — welke veel eenvoudiger is — worden vervangen.

XII

Bij bepaling van de konzentratie van een zuur door meting van het elektries geleidingsvermogen mag — in strijd met de mening van RIVETT en SIDGWICK ¹⁾ e.a. — voor de viskositeitskorrektie niet van het teorema van STOKES ²⁾ gebruik gemaakt worden.

XIII

Voor het bepalen van borium in komplekse organiese

¹⁾ Soc. 97, 732 (1910).

²⁾ Mathem. und Physik. Abhandl. 3, 59.

boorzuurverbindingen zijn de gebruikelijke methoden ter bepaling van dit element ontoereikend.

XIV

De vrijwel algemeen gebruikelijke vermenigvuldigingsfaktor 6.25 voor het herleiden van stikstof- tot eiwitgehalte leidt tot bedriegelijke resultaten.

XV

Bij de stijselfabrikatie biedt het ouderwetse „tafelen” der stijfselsuspensie voordelen boven het centrifugeren.

XVI

Het ware wenselijk, dat het onderwijs in de wiskunde voor a.s. Scheikundig Ingenieurs niet langer uitsluitend tot het eerste studiejaar beperkt bleef en door talrike toepassingen uit het gebied der chemie en der fysika werd aangevuld.
