



De chemische dynamica der omzetting van chloor- en broomazijnzuur

<https://hdl.handle.net/1874/253438>

1901

DE CHEMISCHE DIJNAMICA

DER OMZETTING VAN

CHLOOR-EN BROOMAZIJNZUUR

E. M. Goehringh

A. qu.

192



DE CHEMISCHE DYNAMICA DER OMZETTING
VAN CHLOOR- EN BROOMAZIJNZUUR.

De chemische dynamica der omzetting
van chloor- en broomazijnzuur.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. W. KAPTEYN.

Hoogleraar in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN

DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 19 Maart 1901, des namiddags te 3 uren,

DOOR

PIETER THEODOOR COEBERGH,

geboren te ROTTERDAM.



HAARLEM. — HENRI COEBERGH. — 1901.



Aan mijne Ouders.

VOORWOORD.

Conventie en traditie behoeven mij niet aan te manen, U Hoogleeraren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, hier mijn warmen dank te betuigen voor het onderwijs, dat ik van U heb mogen ontvangen.

In de eerste en voornaamste plaats denk ik hierbij aan U, Hooggeleerde Dibbits, Hooggeachte Promotor. Uwe overgrootte bereidwilligheid en hulpvaardigheid heb ik, inzonder als Uw assistent, ten zeerste leeren waardeeren. Voor de hulp, die ik bij de bewerking van dit proefschrift van U heb mogen ondervinden, zal ik U steeds dankbaar blijven.

Ook U, Hooggeleerde Mulder, zal ik niet licht vergeten. Dank zij Uwe nooit falende belangstelling, bracht ik menig nuttig uur op „Leeuwenbergh” door. Het zij mij vergund U daarvoor mijn verschuldigten dank te betuigen.

INHOUD.

	Bladz.
INLEIDING.	
Historisch Overzicht.	1.
Omzetting van chloorazijnzuur met water. Onderzoek van BUCHANAN	2.
Omzetting van chloorazijnzuur met overmaat van natrium- hydroxyde. Onderzoek van BUCHANAN	5.
Onderzoek van SCHWAB	6.
HOOFDSTUK I.	
INWERKING VAN NATRIUM-, KALIUM- EN AMMONIUM- HYDROXYDE OP DE DAARMEDE OVEREENKOMENDE MONO- CHLOORACETATEN	8.
Omzetting van natriumchlooracetaat met natriumhydroxyde	10.
Omzetting van kaliumchlooracetaat met kaliumhydroxyde	16.
Omzetting van ammoniumchlooracetaat met ammonium- hydroxyde	18.
Theoretische beschouwingen	21.
HOOFDSTUK II.	
OMZETTING VAN MONOBROOMAZIJNZUUR MET WATER .	29.
Omzetting van broomazijnzuur met water	30.
Omzetting van broomazijnzuur, wanneer vooraf broom- waterstof is toegevoegd	33.
Omzetting, wanneer vooraf zwavelzuur is toegevoegd . .	34.
Omzetting, wanneer vooraf azijnzuur is toegevoegd. . .	35.
Bespreking der resultaten	36.

Omzetting van broomazijnzuur bij aanwezigheid van zout- zuur	37.
---	-----

HOOFDSTUK III.

OMZETTING VAN ZOUTEN VAN MONOCHLOOR- EN MONO- BROOMAZIJNZUUR MET WATER.	39.
Onderzoek van BUCHANAN	39.
Bereiding van kalium-, natrium- en ammoniummonochloor- acetaat	42.
Omzetting van kaliumchlooracetaat met water	45.
Omzetting van natriumchlooracetaat met water	46.
Omzetting van ammoniumchlooracetaat met water	48.
Omzetting van natriumchlooracetaat, wanneer vooraf na- triumchloride is toegevoegd.	49.
Omzetting van kaliumbroomacetaat met water	50.
Omzetting van natriumbroomacetaat met water	51.
Omzetting van natriumbroomacetaat, wanneer vooraf na- triumbromide is toegevoegd.	52.
Insgelijks, wanneer vooraf kaliumbromide is toegevoegd	53.
Insgelijks, wanneer vooraf natriumacetaat is toegevoegd	53.
Bespreking der resultaten	54.
STELLINGEN	61.

INLEIDING.

Reeds REINHOLD HOFFMANN ¹⁾, de eerste, die het monochloorazijnzuur zijne juiste plaats aanwees en het uitvoerig beschreef, maakt er melding van, dat het ammonium- en het kaliumzout van dit zuur bij indampen hunner oplossing in water kaliumchloride en ammoniumchloride geven, terwijl de oplossing zuur gaat reageeren. Hetzelfde merkte hij op, wanneer eene niet te groote overmaat van kaliloog, ammoniak, barytwater of kalkwater met chloorazijnzuur werd verhit. Werd eene overmaat van de basis toegevoegd, dan ontstonden evenzoo de corresponderende chloriden; de zure reactie bleef natuurlijk uit. Na zekeren tijd verhit te hebben, was het hem onmogelijk nog chloorazijnzuur in de oplossing aan te toonen. Hij sprak als zijn vermoeden uit, dat het chloorazijnzuur in glycolzuur overgaat. Gebrek aan tijd belette hem, deze onderstelling na te gaan.

KÉKULÉ ²⁾ en HEINTZ ³⁾ toonden aan, dat naast de chloriden glycolzuur of diglycolzuur ontstaat.

SCHREIBER ⁴⁾ onderzocht de zaak uitvoeriger en vond,

1) Ann. d. Ph. 102. 9. 1857.

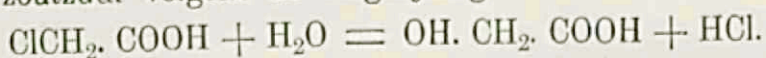
2) Ann. d. Ph. 105. 286. 1858.

3) Pogg. Ann. 112. 87. 1861. 115. 280. 452. 1862.

4) Journal f. pr. Ch. 13. 436. 1876.

dat, wanneer monochloorazijnzuur met overmaat van basis verhit wordt, zoodat ook na totale omzetting van het chlooracetaat de vloeistof alkalisch reageert, het ontstaan van glycolzuur of diglycolzuur afhankelijk is van de waardigheid der basis en van hare oplosbaarheid in water. Is de basis éénwaardig, dan ontstaat er glycolzuur, is zij tweewaardig, dan ontstaat er meer diglycolzuur dan glycolzuur, mits de basis in water oplosbaar is. Indien zij zogenoemd onoplosbaar is, dan speelt het water eene grootere rol dan de basis en doet in hoofdzaak glycolzuur ontstaan.

Water toch zet monochloorazijnzuur om in glycolzuur en zoutzuur volgens de vergelijking:



Bij kamertemperatuur vindt de omzetting uiterst langzaam plaats. Na vier maanden geeft eene oplossing van chloorazijnzuur nog maar eene zwakke opalitie, een bewijs, dat nog maar weinig zoutzuur ontstaan was.

BUCHANAN ¹⁾ heeft de snelheid, waarmede deze omzetting bij 100° plaats heeft, bestudeerd.

Eene oplossing van chloorazijnzuur van bekend gehalte werd in toegesmolten buizen in kokend water verhit; na bepaalden tijd werden deze afgekoeld en de inhoud getitreerd.

De reactie voldoet aan dezelfde vergelijking als eene monomoleculaire, daar de concentratie van het water als constant beschouwd kan worden, n.l. $-\frac{dC_i}{dt} = k C_i$, waarin C_i de concentratie van het chloorazijnzuur op den

1) Berl. Ber. 4. 340. 1871.

tijd t voorstelt, k is de specifieke reactiesnelheid. Bij integratie komt er: $-\log. nat. C_t = kt + Const.$

Voor $t = 0$ is: $-\log. nat. C_o = Const.$

$$\text{dus: } \log. nat. \frac{C_o}{C_t} = kt.$$

Noemt men T_o het titer der oplossing vóór het verhitten, T_t het titer op den tijd t , dan heeft men:

$$k = \frac{1}{t} \log. nat. \frac{C_o}{C_t} = \frac{1}{t} \log. nat. \frac{T_o}{2T_o - T_t}$$

Bij de berekening volstond ik, ook in het vervolg, met Briggiaansche logarithmen. De op die wijze gevonden waarden van k worden dus 2,3026 maal te klein.

Volgens bovenstaande formule heb ik uit de waarnemingen van BUCHANAN de waarde van k berekend. t is, zooals gewoonlijk, in minuten uitgedrukt. De chloorazijnzuuroplossing was 0,3430 normaal. (Zie tabel blz. 4.)

De aanzienlijke daling van k van $t = 72 \times 60$ af moet hoogstwaarschijnlijk worden toegeschreven aan afgeven van alkali door het glas. De vermindering is tenminste te sterk, dan dat men haar zou kunnen verklaren uit het naderen tot een meetbaren evenwichtstoestand tusschen chloorazijnzuur en water aan den eenen en glycolzuur en zoutzuur aan den anderen kant of aan een onvolkomen zijn der reactie door eene of meerdere nevenreacties.

Naar analogie met de omzetting van het broomazijnzuur zal nog eene derde oorzaak eene continue daling van k bewerken.

Eene tweede reeks van waarnemingen vindt men in:

$t/60$	$T(\text{natron})$	$T(\text{baryt})$	k
0	14.70	14.40	—
2	15.56		0.000 218
4	16.35		0.000 215
6	16.85		0.000 191
11	18.10		0.000 173
14	18.80		0.000 169
16	19.30		0.000 170
18	19.85		0.000 173
21	20.30		0.000 165
24	20.95		0.000 167
27	21.35		0.000 162
30	22.15		0.000 171
33	22.55		0.000 168
37	22.95		0.000 161
43	23.90		0.000 166
48	24.45		0.000 164
72		25.40	0.000 145
96		26.20	0.000 129
120	27.57		0.000 126
144	28 00		0.000 118
192	28.40		0.000 101
332	28.95		0 000 076
430	29 05		0.000 063

„COHEN, Studien zur Chemischen Dynamik“ 2^{te} Aufl. S. 15.
 De omzetting werd nagegaan voor waarden van t , gelegen
 tusschen 2×60 en 48×60 . k had bij deze proeven eene
 waarde, gelegen tusschen 0.000155 en 0.000195 en bedroeg
 gemiddeld 0.000174. Deze proeven werden echter niet

lang genoeg voortgezet om eene vermindering van k aan het licht te kunnen brengen.

De inwerkingssnelheid van natriumhydroxyde op natriumchloroacetaat, opgelost in water, is eveneens het eerst door BUCHANAN ¹⁾ gemeten. Deze inwerking heeft plaats volgens de vergelijking:



In dit geval vindt de omzetting veel sneller plaats, dan door water alleen. In genoegzaam verdunde oplossing ontstaat geen diglycolzuurnatrium. Gebruikt men, zoals BUCHANAN, aequivalente hoeveelheden natriumhydroxyde en natriumchloroacetaat, dan heeft men voor deze bimoleculaire reactie de vergelijking:

$$-\frac{dC_t}{dt} = kC_t^2, \text{ of } -\frac{dC_t}{C_t^2} = kdt,$$

als C_t de concentratie van het natriumhydroxyde op den tijd t voorstelt. Integreerende vindt men:

$$\frac{1}{C_t} = kt + \text{Const.}$$

Voor $t = 0$ is: $\frac{1}{C_0} = \text{Const.}$ Bijgevolg komt er:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = kt.$$

Is het titer van het oorspronkelijke mengsel T_0 en op den tijd t T_t , dan heeft men:

$$\frac{1}{t} \left(\frac{T_0}{T_t} - 1 \right) = k C_0.$$

De oplossing van BUCHANAN had tot samenstelling

1) Berl. Ber. 4. 863. 1871.

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{COOH} + 159 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaOH}$; dus was $C_0 = 0.3493$. Hij geeft op, hoeveel (p) procenten chloorazijnzure natrium op den tijd t waren omgezet. De temperatuur was die van kokend water. De formule wordt:

$kC_0 = \frac{1}{t} \left(\frac{p}{100 - p} \right)$. Uit zijne proeven bereken ik de volgende tabel:

t	p	$k \times C_0$	k
10	36	0.05625	0.1610
20	55	0.06111	0.1749
30	64	0.05926	0.1697
60	78	0.05909	0.1692
60	77	0.05580	0.1597
90	83	0.05425	0.1556
120	88	0.06111	0.1749
150	90	0.06000	0.1718

De gemiddelde waarde van k is 0.1671.

SCHWAB heeft evenzoo de omzettingssnelheid nagegaan van chloorazijnzuur met overmaat van natriumhydroxyde.¹⁾ De daarin opgegeven waarden van kC_0 heb ik door de aanvangsconcentratie gedeeld.²⁾ De uitkomsten zijn de volgende:

$$C_0 = 0.3310 \left\{ \begin{array}{l} t = 4 \quad k = 0.1669 \\ t = 7 \quad k = 0.1771 \\ t = 17 \quad k = 0.1798 \\ t = 25 \quad k = 0.1798 \end{array} \right.$$

1) L. C. SCHWAB Bijdrage tot de kennis der estervorming; dissertatie, Amsterdam, 1883.

2) De concentraties zijn berekend uit het titer voor $t = 0$, behalve de vierde, welke ontleend is aan COHEN, Studien zur Chemischen Dynamik. S. 19.

$$C_o = 0.1655 \left\{ \begin{array}{l} t = 10 \quad k = 0.1372 \\ t = 42 \quad k = 0.1534 \\ t = 63 \quad k = 0.1592 \end{array} \right.$$

$$C_o = 0.08275 \left\{ \begin{array}{l} t = 20 \quad k = 0.1436 \\ t = 60 \quad k = 0.1417 \\ t = 120 \quad k = 0.1402 \end{array} \right.$$

$$C_o = 0.04984 \left\{ \begin{array}{l} t = 45 \quad k = 0.1300 \\ t = 90 \quad k = 0.1289 \\ t = 180 \quad k = 0.1291 \end{array} \right.$$

$$C_o = 0.04138 \quad t = 42 \quad k = 0.1281$$

$$C_o = 0.0207 \left\{ \begin{array}{l} t = 84 \quad k = 0.1314 \\ t = 343 \quad k = 0.1290 \\ t = 518 \quad k = 0.1314 \end{array} \right.$$

k daalt dus met de concentratie, waarvan men uitgaat. Bij kleinere concentraties valt echter geene vermindering meer te bespeuren. Het ligt voor de hand, de oorzaak hiervan te zoeken in het feit, dat bij de afleiding der vergelijking, waaruit k is berekend, het volume der reageerende moleculen is verwaarloosd, zooals SCHWAB dan ook deed. Het is echter zoo goed als zeker, dat ook de graad der electrolytische dissociatie eene rol speelt. Ik heb getracht daarover eenig licht te verspreiden.

HOOFDSTUK I.

Inwerking van natrium-, kalium- en ammoniumhydroxyde op de daarmede overeenkomende monochlooracetaten.

Het monochloorazijnzuur, door mij gebruikt, was van MERCK en bleek zuiver genoeg.

Bij verhitten van 1,5 G. op een platina blikje bleef een klein, zwart vlekje achter, waarvan het gewicht echter niet te bepalen was; het was zeker geen tiende m.G.

Een gedeelte van het hygroscopische zuur werd geruimen tijd in een droogklok boven zwavelzuur bewaard. Afgevoegen: 0.5566 G. en 0.6161 G. Gevonden door titratie met natron 0.5557 G. en 0.6154 G.

Het kalium- en natriumhydroxyde waren vrij van chloriden en sulfaten.

Onder afkoeling werd eene oplossing bereid, die aequimoleculaire hoeveelheden van de basis en van het corresponderende zout bevatte. Met zilvernitraat bleef de oplossing helder.

Hoeveelheden van 50 à 60 c.M.³ dezer oplossing werden in glazen bollen gebracht, die vooraf waren uitgestoomd. De bollen werden dichtgesmolten en dan gedompeld in

een' ketel ¹⁾, waarin water aan de kook werd gehouden. Na eenen bepaalden tijd werd een bol uit het water genomen en, om het springen te voorkomen, in olie, daarna in water afgekoeld. De inhoud werd in een buret overgebracht en getitreerd. De hieronder opgegeven cijfers onder *T* geven het aantal c.M.³ zuur aan, dat door 10 c M.³ mengsel werd verbruikt, (phenolphtaleïne diende als indicator, bij aanwezigheid van ammoniumzouten rosolzuur.) Verder heb ik den barometerstand genoteerd tijdens het midden van elke serie proeven. Eene verandering in de temperatuur van $\frac{1}{10}$ graad veroorzaakt volgens SCHWAB bij het natriumhydroxyde eene verandering van 1% in de waarde van *k*. ²⁾

De door mij op deze wijze gevonden getallen zijn vereenigd in de volgende tabellen.

De waarnemingen, waarbij de duur der verhitting korter was dan 20 minuten, heb ik bij de berekening van de gemiddelde waarde van *k* niet in aanmerking genomen.

In werkelijkheid duurt het een poosje, voordat de temperatuur van den inhoud der bollen gelijk is aan die van het kokende water. Deze tijd, die bij de berekening wordt verwaarloosd, doet *k* voor geringe waarden van *t* merkbaar te klein worden.

De gemiddelde waarde van *k* is op de boven vermelde wijze gecorrigeerd met 1% voor ieder tiende van een graad verandering in het kookpunt van water.

1) De ketel was vervaardigd naar OSTWALD. Hand- und Hilfsbuch für physikalisch Chemische Messungen.

2) Studien u. s. w. S. 133.

CHLOORAZIJNZUUR NATRIUM EN NATRIUM-
HYDROXYDE.

TABEL 1.

$$C_0 \text{ 1) } = 0.5454.$$

Barometer : 758 m.M.

Temperatuur : 99°.9.

<i>t</i> in min.	<i>T</i>	<i>k</i> × <i>C</i> ₀ .	<i>k</i>
0	26.85		
4	20.68	0.07460	(0.1368)
4	20.62	0.07553	(0.1385)
7	16.41	0.09089	(0.1667)
17	9.445	0.10835	(0.1987)
27	6.675	0.1119	0.2052
27	6.629	0.1130	0.2072
47	4.340	0.1104	0.2024
60	3.437	0.1135	0.2081
60	3.420	0.1142	0.2094
60	3.368	0.1162	0.2131
92	2.425	0.1165	0.2136

Gemiddeld : $k = 0.2084$.Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.2105$.

1) *C*₀ drukt het aantal grammoleculen per L. uit, zoowel van de basis als van het zout.

TABEL 2.

$$C_0 = 0.2927.$$

Barometer : 766 m.M.

Temperatuur : 100°.2.

t in min.	T	$k \times C_0$	k
0	20.38		
12	13.08	0.04619	(0.1578)
16	11.41	0.04722	(0.1613)
30	8.055	0.05080	0.1735
37	6.930	0.05226	0.1785
45	6.224	0.05037	0.1721
60	4.896	0.05254	0.1795
63	4.774	0.05172	0.1767

Gemiddeld : $k = 0.1761$.Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1726$.

TABEL 3.

$$C_0 = 0.1464.$$

Barometer : 763 m.M.

Temperatuur : 100°.1.

t in min.	T	$k \times C_0$.	k
0	14.67		
15	11.15	0.02105	(0.1438)
24	9.740	0.02109	0.1441.
34	8.439	0.02172	0.1484
34	8.371	0.02213	0.1512
46	7.286	0.02203	0.1505
60	6.306	0.02211	0.1511
90	4.835	0.02260	0.1544
90	4.770	0.02306	0.1576
120	3.938	0.02271	0.1552
120	3.967	0.02248	0.1536

Gemiddeld : $k = 0.1528$.Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1513$.

TABEL 4.

$$C_0 = 0.09757.$$

Barometer : 759 m.M.

Temperatuur : 100°.0.

t in min.	T	$k \times C_0$	k
0	9.78		
38	6.385	0.01399	0.1434
60	5.366	0.01371	0.1405
100	4.070	0.01403	0.1438
126	3.525	0.01408	0.1443

Gemiddeld : $k = 0.1430$.Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1430$.

TABEL 5.

$$C_0 = 0.08111.$$

Barometer : 772.5 m.M.

Temperatuur : 100°.5.

t in min.	T	$k \times C_0$	k
0	8.112		
31	5.938	0.01181	0.1456
61	4.648	0.01222	0.1507
80	4.112	0.01210	0.1492
100	3.711	0.01186	0.1462
129	3.162	0.01214	0.1497

Gemiddeld : $k = 0.1483$.Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1409$.

TABEL 6.

$$C_0 = 0.05954.$$

Barometer : 765 m.M.

Temperatuur : 100°.2.

t in min.	T	$k \times C_0$	k
0	11.89		
60	7.956	0.008241	0.1384
89	6.834	0.008313	0.1396
139	5.459	0.008475	0.1423
199	4.432	0.008456	0.1420
258	3.750	0.008414	0.1413

Gemiddeld : $k = 0.1407$.Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1379$.

TABEL 7.

$$C_0 = 0.05032.$$

Barometer : 766 m.M.

Temperatuur : 100°.2.

t in min.	T	$k \times C_0$	k
0	10.09		
45	7.685	0.006839	0.1359
60	7.085	0.006975	0.1386
103	5.865	0.006928	0.1377
143	5.077	0.006850	0.1361
186	4.375	0.006974	0.1386
245	3.726	0.006928	0.1377

Gemiddeld : $k = 0.1374$.Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1347$.

TABEL 8.

$$C_0 = 0.04192.$$

Barometer : 763 m.M.

Temperatuur : 100°.1.

t in min.	T	$k \times C_0$	k
0	8.410		
60	6.275	0.005671	0.1353
120	4.961	0.005794	0.1382
180	4.174	0.005638	0.1343
240	3.503	0.005837	0.1392

Gemiddeld : $k = 0.1368$.Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1354$.

De verkregen uitkomsten voor chloorazijnzuur natrium en natriumhydroxyde zijn derhalve:

	Concentratie.	k
1.	0.5454	0.2105
2.	0.2927	0.1726
3.	0.1464	0.1513
4.	0.09757	0.1430
5.	0.08111	0.1409
6.	0.05954	0.1379
7.	0.05032	0.1347
8.	0.04192	0.1354

De waarde van k wordt dus constant, als de concentratie niet grooter is dan ongeveer 0.05.

Het gemiddelde van de twee laatste bepalingen is 0.1351.

SCHWAB vond 0.1297.

Het verschil is gering.

CHLOORAZIJNZUUR KALIUM EN KALIUM-
HYDROXYDE.

Ik heb gemeend, evenals bij natriumhydroxyde, (bldz. 9) ook hier de waarde van k voor elken tienden graad met één percent te mogen corrigeeren.

TABEL 9.

$$C_0 = 0.1121.$$

Barometer : 771 m.M.

Temperatuur : 100°.4.

t in min.	T	$k \times C_0$	k
0	21.18		
15	14.06	0.03374	(0.1591)
31	10.120	0.03524	0.1661
44	8.265	0.03550	0.1674
64	6.522	0.03510	0.1655
76	5.750	0.03531	0.1665
76	5.688	0.03601	0.1697

Gemiddeld : $k = 0.1670$.

Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1603$.

TABEL 10.

$C_0 = 0.08484.$

Barometer : 765 m.M.

Temperatuur : 100°.2.

t in min.	T	$k \times C_0$	k
0	17.00		
31	12.181	0.01168	0.1377
45	11.050	0.01197	0.1411
45	11.042	0.01199	0.1413
51	10.606	0.01182	0.1393
62	9.721	0.01208	0.1425
90	8.095	0.01222	0.1440
123	6.791	0.01222	0.1440

Gemiddeld : $k = 0.1414.$ Gereduceerd op 100°.0. $k = 0.1386.$

TABEL II.

$C_0 = 0.04713.$

Barometer : 765 m.M.

Temperatuur : 100°.2.

t in min.	T	$k \times C_0$	k
0	9.466		
46	7.337	0.006308	0.1338
78	6.314	0.006400	0.1358
80	6.271	0.006370	0.1352
100	5.729	0.006522	0.1384
127	5.250	0.006323	0.1342
176	4.442	0.006481	0.1375
206	4.100	0.006353	0.1348
215	3.912	0.006593	0.1399

Gemiddeld : $k = 0.1362.$ Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1335.$

TABEL 12.

$$C_0 = 0.04100.$$

Barometer : 766 m.M.

Temperatuur : 100°.2.

<i>t</i> in min.	<i>T</i>	<i>k</i> × <i>C</i> ₀ .	<i>k</i>
0	8.219		
60	6.169	0.005538	0.1351
120	4.952	0.005498	0.1341
180	4.052	0.005713	0.1393
240	3.463	0.005722	0.1396

Gemiddeld : $k = 0.1370.$ Gereduceerd op 100°.0 : $k = 0.1343.$

Dezelfde opmerking als bij natriumhydroxyde (zie blz. 15) valt ook hier te maken.

k daalt met *C*₀, doch wordt ten slotte constant:

	Concentratie.	<i>k</i>
9.	0.2121	0.1603
10.	0.08484	0.1386
11.	0.04713	0.1335
12.	0.04100	0.1343

De eindwaarde is 0.1339, dus even groot als bij het natron.

CHLOORAZIJNZUURAMMONIUM EN AMMONIUM-HYDROXYDE.

Het aanbrengen van eene correctie voor het verschil van de kooktemperatuur van het water met 100° is hier achter-

wege gelaten, wegens de onzekerheid van het bedrag, dat die correctie zou moeten hebben.

TABEL 13.

$$C_0 = 0.1641.$$

Barometer : 753 m.M.

Temperatuur : 99°.7.

t in min.	T	$T_t/T_0.$	$k \times C_0.$	k
0	16.433	1		
15	11.268	0.69	0 03056	(0.1862)
30	8.026	0.48	0 03493	0 2159
30	7.909			
60	4.879	0.30	0.03956	0.2411
60	4 863			
90	3.465	0.22	0.04158	0 2534
120	2.639	0.16	0.04356	0.2654

TABEL 14.

$$C_0 = 0.09822.$$

Barometer : 771 m.M.

Temperatuur : 100°.4.

t in min.	T	$T_t/T_0.$	$k \times C_0.$	k
0	19,631	1		
30	12,140	0,62	0.02065	0.2103
30	12,103			
60	8,283	0.42	0.02274	0.2315
60	8,322			
90	6,149	0.31	0.02436	0.2480
120	4,884	0.25	0.02495	0.2540

TABEL 15.

$C_0 = 0.07083.$

Barometer : 773 m.M.

Temperatuur : 100°.5.

t in min.	T	$T_t/T_0.$	$k \times C_0.$	k
0	14.127	1		
30	9.750			
30	9.833	0.69	0.01477	0.2085
66	6.744			
66	6.798	0.48	0.01646	0.2324
100	5.118			
100	5.126	0.36	0.01758	0.2482
135	4.146			
135	4.165	0.29	0.01777	0.2509
170	3.445			
170	3.422	0.24	0,01833	0.2588

TABEL 16.

$C_0 = 0.04516.$

Barometer : 773 m.M.

Temperatuur : 100°.5.

t in min.	T	$T_t/T_0.$	$k \times C_0.$	k
0	9.007	1		
50	5.981			
50	5.965	0.66	0.01016	0.2250
100	4.246	0.47	0.01121	0.2482
150	3.352	0.37	0.01127	0.2496
150	3.344			
200	2.714	0.30	0.01159	0.2566
201	2.675	0.30	0.01178	0.2607
250	2.216			
250	2.194	0.24	0.01234	0.2733

Vatten wij de voorafgaande resultaten samen, dan blijkt het volgende:

Voor kalium- en natriumhydroxyde krijgt men, uitgaande van eene bepaalde concentratie, constante waarden voor k ; bij ammoniumhydroxyde klimt k zeer merkbaar, naarmate de reactie voortschrijdt.

Bij eerstgenoemde bases daalt k , als men de concentraties, van welke men uitgaat, kleiner kiest, doch bereikt eene grenswaarde, die voor beide even groot is; bij de laatste doorloopt k iets grootere waarden, naarmate de aanvangsconcentratie kleiner is; dit valt af te leiden door vergelijking van waarden van k in verschillende tabellen, die bij dezelfde waarden van T_i/T_0 behooren.

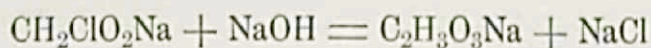
SCHWAB heeft waargenomen, dat natriumhydroxyde des te sneller werkt, naar mate de oorspronkelijke concentratie grooter is. De verklaring is volgens SCHWAB als volgt:

Bij de afleiding der vergelijking $-\frac{dC_t}{dt} = k C_t^2$ is het volumen der reageerende moleculen verwaarloosd. Bij grootere concentraties is dit niet meer geoorloofd. Doordat de ruimte, waarover de moleculen dan beschikken om zich te bewegen, in dat geval merkbaar kleiner is, dan wanneer de moleculen zelve geen volume hadden, zal het aantal botsingen tusschen moleculen natriumhydroxyde en natriumchloracetaat talrijker zijn en de omzetting sneller plaats vinden.

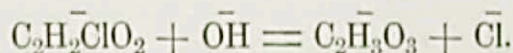
Is deze redeneering juist, dan moet de waarde van k , wanneer men uitgaat van eene groote concentratie, bij verschillende waarden van t ook verschillend zijn en wel

k moet dalen, naar mate de concentratie der reageerende stoffen geringer wordt, m. a. w. naar mate t toeneemt. SCHWAB zegt dan ook: „Dergelijke afwijkingen, als bij de constante k , zijn min of meer terug te vinden in $k \times c$, waarin dus volkomen gelijkheid eerst kan worden verwacht bij kleine concentratie.” Dergelijke afwijkingen, m. a. w. eene daling van $k \times c$, kan ik echter in de cijfers van SCHWAB niet bespeuren; trouwens het aantal waarnemingen is te gering, om zulk eene conclusie op te maken. Uit BUCHANAN's proeven vloeien waarden van k voort, die zonder regelmaat schommelen en uit de mijne evenzoo.

NERNST haalt in zijne „Theoretische Chemie”¹⁾ de hier besproken reactie ook aan en zegt: „Einen der Verseifung der Ester ziemlich analogen Vorgang hat VAN 'T HOFF in der Einwirkung von Natron auf monochloressigsäures Natron gefunden, welche unter Bildung von glycolsäurem Natron und Chlornatrium so gut wie vollständig vor sich geht.



oder im Sinne der neueren Auffassung:



Beide Auffassungen führen in diesem Falle zu dem Resultate, dass der Umsatz nach der für bimoleculare Reaktionen gültigen Formel verlaufen muss u. s. w.”

Het hier gezegde nu is blijkbaar onjuist; immers, wanneer

1) 2^{te} Auflage, S. 519.

de reactie alleen plaats vond tusschen de ionen OH en ClCH_2COO , zou de waarde van k voor de reactie tusschen ammoniumchloracetaat en ammoniumhydroxyde het kleinst moeten zijn, daar dit laatste verreweg minder gedissocieerd is dan de oplossingen van kalium- en natriumhydroxyde.

OSTWALD zegt van de omzetting van monochloorazijnzuur met water en bases ¹⁾: „Wiewohl Monochloracetate von Silberlösungen nicht unmittelbar gefällt werden, scheidet sich doch allmählich, namentlich in der Hitze, aus den gemengten Lösungen Chlorsilber ab, und dabei bildet sich Glycolsäure.

Diese Reaktion erfolgt indessen unvergleichlich viel langsamer, als z. B. die zwischen Silbernitrat und Chlorkalium; während die Zeit, welche die letztere erfordert, kürzer ist, als dass wir mit den gegenwärtigen Hilfsmitteln sie messen könnten, kann man jene Lösungen in der Kälte tagelang stehen lassen, bevor die erste merkliche Trübung sich zeigt. In anderen Fällen erfolgt die Reaktion schneller; β -Jodpropionsäure z. B. giebt sehr bald mit Silberlösungen Niederschläge von Jodsilber, doch beansprucht der Vorgang immerhin eine erhebliche Zeit, um vollständig zu werden.

Solche Reaktionen gestatten eine ähnliche Auffassung, wie die zwischen Electrolyten im gewöhnlichen Sinne, nur mit einem sehr beträchtlichen Gradunterschiede. Der Körper $\text{NaOCOCH}_2\text{Cl}$ zerfällt hauptsächlich in die Ionen Na und OCOCH_2Cl , daneben aber, allerdings in äusserst

1) Ztsch. f. ph. Ch. 3. 597. 1889.

kleiner Menge, in die Ionen NaOCOCH_2 und Cl , von denen das erstere aus einer anwesenden Basis, eventuell (aber schwieriger) aus dem Wasser Hydroxyl an sich nimmt, während das Metall der Basis, oder der Wasserstoff des Wassers mit dem Chlor ein Chlorid oder Salzsäure (in dissociertem Zustande) bildet."

Het allergemakkelijkst zullen natuurlijk de ionen NaOCOCH_2 met aanwezige hydroxylionen glycolzuur vormen. Indien het glycolzuur uitsluitend ontstond door reageeren van ionen NaOCOCH_2 en hydroxylionen (in mindere mate door reageeren van ionen NaOCOCH_2 met moleculen van de basis) zou het ammoniak het traagst moeten werken, wat tegen de ervaring strijdt.

Daar verder het aantal chloorionen door het ontstaan van een chloride voortdurend toeneemt, zal het aantal ionen NaOCOCH_2 , dat in evenwicht is met de chloorionen en de ongesplitste moleculen $\text{NaOCOCH}_2\text{Cl}$, voortdurend dalen.

Zooals wij later zullen zien, blijft de dissociatiegraad van het chlooracetaat nagenoeg onveranderd, m. a. w. naar gelang de reactie voortschrijdt, neemt het aantal moleculen chlooracetaat, dat ongesplitst is, af.

Men ziet gemakkelijk in, dat de vermindering van de concentratie der moleculen $\text{NaOCOCH}_2\text{Cl}$ niet wordt opgewogen door de vermeerdering van de concentratie der chloorionen; het aantal ionen NaOCOCH_2 moet daarom sterker verminderen dan de aanwezige basis, dus zou k moeten dalen, als alleen de ionen CH_2COONa reageerden.

De hypothese, dat de reageerende stoffen voortdurend

in gelijke concentratie aanwezig zijn, zou natuurlijk ook bij lange na niet vervuld zijn, hetgeen zich zou moeten openbaren in een niet-constant zijn van k . Ook hiervan is niets gebleken.

De volgende redeneering is m. i. beter in overeenstemming met de feiten:

Het is gemakkelijk in te zien, dat de dissociatiegraad van het ammoniumhydroxyde onder de reactie teruggaat. De absolute vermindering van de concentratie der hydroxylionen is echter gering, daar de dissociatie voor $t = 0$ reeds zoo klein is. Eene oplossing van ammoniak is, wanneer de concentratie 1 is, voor $1/260$ gesplitst, als deze $1/10$ en $1/100$ is, voor $1/70$ en $1/24$ ¹⁾. Deze cijfers gelden bij kamertemperatuur, doch lichten in ons geval voldoende toe, dat, daar bovendien een ammoniumzout aanwezig is, verreweg de groote meerderheid der moleculen ammoniumhydroxyde ongedissocieerd is.

Daar de ammoniak echter overgaat in chloorammonium, dat veel sterker gedissocieerd is, en het ammoniumchlooracetaat in het ongeveer even sterk gedissocieerde ammoniumglycolaat, neemt de dissociatie van het ammoniumchlooracetaat af.

Als wij derhalve aannemen, dat de ongedissocieerde moleculen $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ en $\text{ClCH}_2 \cdot \text{COONH}_4$ sneller reageeren dan de ionen $\text{ClCH}_2 \cdot \text{COO}$ en OH is het klimmen van k gedurende de reactie verklaard, waarbij dan nog de onderstelling is gemaakt, dat de verhouding tusschen de concen-

1) NERNST, Theoretische Chemie 2^{te} Aufl. S. 356.

tratie der moleculen NH_4OH en NH_3 in zooverre constant blijft, terwijl de omzetting plaats grijpt, dat door eene verandering in deze verhouding de stijging van k niet wordt veroorzaakt of slechts voor een deel wordt veroorzaakt. 1)

De concentratie der ongedissocieerde moleculen $\text{ClCH}_2\text{COONH}_4$ is kleiner dan die der ongedissocieerde moleculen $\text{ClCH}_2\text{COONa}$, als de totale concentratie in beide gevallen dezelfde is, want het ammoniumzout wordt door de aanwezigheid van ammoniumhydroxyde in zijne neiging om te dissocieeren niet noemenswaard belemmerd, het natriumzout wel door de aanwezigheid van natron. Lossen wij gelijke hoeveelheden chloorazijnzuur in gelijke volumina water op en voegen wij bij de eene oplossing tweemaal de aequivalente hoeveelheid natron en bij de andere oplossing tweemaal de aequivalente hoeveelheid ammonia, dan is op het oogenblik niet uit te maken, of in de eene oplossing meer ongesplitste moleculen NaOH voorhanden zijn, dan in de andere NH_4OH . Immers omtrent de verhouding tusschen de concentratie van de moleculen NH_4OH en de concentratie van haar anhydride NH_3 is totaal niets bekend. Daarom leeren onze cijfers niet, of, bij gelijke concentratie van ongesplitste moleculen, door ammoniumhydroxyde het overeenkomstige chlooracetaat

1) Wat er ook van zij, een gedeelte van de ammoniak is als NH_3 aanwezig, en vormt dus geen glycolaat.

De werkelijke snelheid, waarmede ammoniumhydroxyde werkt, is daarom nog grooter, dan de waarden van k in de tabellen 9—12 aangeven.

sneller zou worden omgezet, dan wanneer natrium de plaats van ammonium verving.

De zoo even gemaakte onderstelling, dat de ongesplitste moleculen sneller reageeren dan de ionen, is niet in strijd met het constant blijven van k gedurende de reactie tusschen natriumhydroxyde en natriumchlooracetaat. Stel n.l. dat voor $\text{CH}_2\text{Cl.COO}\text{Na}$, $\text{OH.CH}_2\text{COO}\text{Na}$, NaOH en NaCl de dissociatie-constante K gelijk is, wat bij benadering ondersteld mag worden: Zij $c_1 = \text{conc. NaCl}$, C conc. Na^+ , c_2 conc. Cl^- , dan is: $Kc_1 = Cc_2$.

Evenzoo heeft men voor de drie overige stoffen:

$$Kc_3 = Cc_4.$$

$$Kc_5 = Cc_6.$$

$$Kc_7 = Cc_8.$$

Hierin is $C = c_2 + c_4 + c_6 + c_8$.

Optellende verkrijgt men:

$$K(c_1 + c_3 + c_5 + c_7) = C(c_2 + c_4 + c_6 + c_8) = C^2(I).$$

Verder blijft $c_1 + c_3 + c_5 + c_7 + C$ of de som van de concentraties der reageerende stoffen constant gedurende de reactie. Wordt C kleiner of grooter, dan verandert $(c_1 + c_3 + c_5 + c_7)$ in tegenovergestelden zin en wordt aan verg. (I) niet meer voldaan. C blijft daarom constant

$$\text{of } \frac{K}{c} = \frac{c_2}{c_1} = \frac{c_4}{c_3} = \frac{c_6}{c_5} = \frac{c_8}{c_7} = \text{constant, m. a. w. :}$$

de dissociatiegraad der reageerende stoffen verandert niet en k moet constant blijven.

Gaat men uit van kleinere concentraties, dan zijn het het natriumhydroxyde en het natriumchlooracetaat sterker gedissocieerd, dan wanneer men van meer geconcentreerde

oplossingen uitgaat. Bij kleinere concentraties zal de reactiesnelheid daarom kleiner zijn, zooals de proef leert. Wanneer de concentratie gering is, is de splitsing in ionen zóó ver gevorderd, dat het aandeel, dat de ionen dan in het tot stand komen der reactie hebben, overwegend is. Daar de dissociatiegraad, als hij reeds weinig van één verschilt, bij verdere verdunning slechts weinig toeneemt, daalt k niet meer, als de concentratie nog kleiner wordt gekozen. Om soortgelijke reden moeten kalium- en natriumhydroxyde eene zelfde waarde van k opleveren, geheel overeenkomstig de ervaring.

Terwijl de basis op het chlooracetaat inwerkt, is ook het water bezig het zout te ontleden. Deze reactie zal later worden besproken en is monomoleculair. De opgegeven waarden van k zijn, daar deze reactie niet in de berekening is opgenomen, feitelijk te groot. Blijkbaar is de relatieve vergrooting, die k ondergaat, grooter, naar gelang de concentratie, waarvan men uitgaat, kleiner is. Zooals wij later zullen zien, is de snelheid van deze reactie te gering, dan dat het aanbrenge van de correctie de verschillen tusschen de waarden van k van teeken zou doen veranderen.

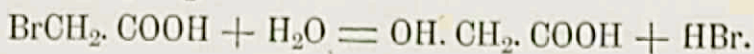
Dat de waarden, welke k doorloopt, bij ammoniumhydroxyde langzaam klimmen, naar gelang de concentratie daalt, is wellicht een gevolg van de relatief kleinere concentratie van de onwerkzame moleculen NH_3 bij kleinere concentraties.

HOOFDSTUK II.

Omzetting van monobroomazijnzuur met water.

Deze is geheel analoog aan die van monochloorazijnzuur, welke in de inleiding is besproken (bladz. 2).

De vergelijking is:



Bij kamertemperatuur is na vijf maanden ongeveer één tiende gedeelte omgezet. Bij 100° is de omzetting na vijftig uur reeds volledig: eene oplossing, die versch bereid op 10 c.M.³ 10.127 c.M.³ kaliloog verbruikte, had, na 50 uur op 100° te zijn gehouden, 20,268 c.M.³ noodig ter neutralisatie.

Om de reactie-snelheid te meten, heb ik gedaan, zooals voor de omzetting van monochlooracetaat met basis is beschreven.

Het gebruikte broomazijnzuur was zuiver genoeg: 2¹/₂ G. gaf bij gloeien ¹/₁₀ m.G. residu.

Afgewogen 3,6099 G. en 3,4856 G. van het boven zwavelzuur gedroogde hygroskopische zuur.

Gevonden door titratie met natron 3,6090 G. en 3,4891 G.

De beteekenis aan *t*, *T* en *k* te hechten, is dezelfde als in de vorige tabellen.

BROOMAZIJNZUUR EN WATER.

TABEL 17.

$$C_0 = 0.04823.$$

Barometer: 768 m.M. Temperatuur: 100°.3.

t in min.	T	k
0	4.728	
60	6.331	0.002997
95	6.970	0.002939
125	7.393	0.002881
165	7.865	0.002868
200	8.133	0.002766

TABEL 18.

$$C_0 = 0.1009.$$

Barometer: 762.7 m.M. Temperatuur: 100°.1.

t in min.	T	k
0	4.826	
80	6.797	0.002850
120	7.432	0.002810
160	7.922	0.002785
200	8.265	0.002708
240	8.569	0.002704

TABEL 19.

$$C_0 = 0.2370.$$

Barometer: 760 m.M. Temperatuur: 100°.0.

t in min.	T	k
0	5.656	
30	6.676	0.002879
45	7.083	0.002806
70	7.714	0.002806
100	8.280	0.002708
130	8.772	0.002674
160	9.165	0.002629
190	9.489	0.002588
∞	11.274	
$2 T_0 =$	11.312	

TABEL 20.

$$C_0 = 0.2748.$$

Barometer: 761 m.M. Temperatuur: 100°.0.

t in min.	T	k
0	6.559	
30	7.681	0.002716
45	8.168	0.002716
64	8.712	0.002700
70	8.879	0.002708
130	10.151	0.002650
163	10.667	0.002623
192	11.019	0.002577

Uit deze vier tabellen volgt, dat de waarde, welke k heeft, afneemt, naarmate t grooter wordt. Bij gelijke tijden behooren waarden van k , die weinig verschillen. In het algemeen zijn zij iets lager, naar gelang de oorspronkelijke concentratie kleiner is. De daling, welke k ondergaat, zou nog meer in het oog vallen, als men b. v. in Tabel 19 de waarde van k , die bij $t = 100$ behoort, berekende uit de formule:

$$k = \frac{1}{100 - 70} \log. \text{ nat.} \frac{2 T_o - T_{70}}{2 T_o - T_{100}}$$

(T_{100} en T_{70} zijn het titer, nadat honderd en nadat zeventig minuten is verhit.)

Deze vermindering van k is alleen toe te schrijven aan één of meer der omstandigheden, dat broomazijnzuur verdwijnt, broomwaterstofzuur ontstaat en glycolzuur ontstaat.

Dat het ontstaan van broomwaterstof invloed heeft, werd aangetoond door de reactiesnelheid bij de omzetting eener oplossing, waaraan te voren broomwaterstof was toegevoegd, te meten.

Als de oplossing oorspronkelijk aequivalente hoeveelheden van beide zuren bevat, wordt de formule:

$$k = \frac{1}{t} \log. \text{ nat.} \frac{1/2 T_o}{3/2 T_o - T_i}$$

BROOMAZIJNZUUR + BROOMWATERSTOF
+ WATER.

TABEL 21.

Conc. broomazijnzuur = conc. broomwaterstof = 0.1334.

Barometer: 763 m.M. Temperatuur: 100°1.

t in min.	T	k
0	6.346	
30	6.810	0.002289
45	7.017	0.002293
70	7.346	0.002349
100	7.644	0.002285
160	8.177	0.002336
190	8.375	0.002332
209	8.498	0.002350
265	8.776	0.002380
326	8.992	0.002392
∞	9.504	

$$3/2 T_0 = 9.519.$$

Zoals men ziet, daalt k niet meer. De nieuwe hoeveelheid broomwaterstof, welke als gevolg der reactie ontstaat, oefent geen merkbaren verderen nadeeligen invloed uit op de reactiesnelheid. Het optreden van glycolzuur en het verdwijnen van broomazijnzuur blijkt dus geen invloed te hebben of een invloed, welke bij aanwezigheid van een groot quantum broomwaterstof onmerkbaar wordt.

Indien de reactie uitsluitend plaats vond tusschen ionen CH_2 . COOH en water zou de waarde van k door toevoeging van broomwaterstof veel sterker moeten zijn gedaald. Wel

is waar zal door de toevoeging van het sterke broomwaterstofzuur de concentratie der ongesplitste moleculen BrCH_2COOH grooter zijn geworden en daarmede het product van de concentraties der broomionen en der ionen CH_2COOH , doch de stijging van de concentratie der broomionen zal toch de concentratie der ionen CH_2COOH sterk doen dalen.

Door toevoeging van zwavelzuur (waterstof-ionen) gaan wij de dissociatie van het broomazijnzuur tegen, bevorderen daarom het ontstaan van ionen CH_2COOH , die in evenwicht moeten zijn met ongesplitste moleculen BrCH_2COOH . Eene grootere waarde van k zou hieruit dienen voort te vloeien, wanneer uitsluitend de ionen CH_2COOH reageeren en het zwavelzuur niet om de eene of andere reden eenen vertragenden invloed heeft. Tabel 22 leert echter, dat de reactiesnelheid door toevoeging van zwavelzuur daalt.

BROOMAZIJNZUUR + ZWAVELZUUR + WATER.

TABEL 22.

Conc. broomazijnzuur = conc. zwavelzuur (in gram-
aequivalenten) = 0.1120.

Barometer: 755 m.M. Temperatuur: 99°.8.

t in min.	T	k
0	5.852	
50	6.579	0.002481
111	7.231	0.002494
170	7.678	0.002499
230	7.997	0.002494
290	8.249	0.002561

Azijnzuur heeft een dergelijken invloed als zwavelzuur, doch in mindere mate, zooals uit de volgende tabel blijkt:

BROOMAZIJNZUUR + AZIJNZUUR + WATER.

TABEL 23.

Conc. broomazijnzuur = conc. azijnzuur = 0.1054.

Barometer : 750 m.M. Temperatuur : 99°.6.

t in min.	T	k
0	5.516	
60	6.369	0.002640
110	6.853	0.002618
160	7.228	0.002632
214	7.473	0.002509
260	7.667	0.002528
∞	8.231	

$${}^{3/2} T_0 = 8.274.$$

Vatten wij alles nog eens samen, dan is de uitkomst de volgende:

Verhitte stoffen.	Conc. (van elk)	Temp.	Tijd	k
Broomazijnzuur . . .	0.04823	100°.3	60—200	0.002997—0.002766
” ” . . .	0.1009	100°.1	80—240	0.002850—0.002704
” ” . . .	0.2370	100°.0	30—190	0.002879—0.002588
” ” . . .	0.2748	100°.0	30—192	0.002716—0.002577
Br.az.z. + Broomwaterstof	0.1334	100°.1	30—326	gemiddeld : 0.002334
” + Zwavelzuur .	0.1120	99°.8	50—290	” : 0.002506
” + Azijnzuur . .	0.1054	99°.6	60—260	” : 0.002585

of in woorden:

1°. De omzetting is des te sneller, naarmate de concentratie kleiner is.

2°. Naar gelang de reactie vordert, neemt k af.

3°. Voegt men vooraf een zuur toe, dan wordt de gemiddelde waarde van k des te kleiner, naarmate dit zuur sterker is.

Dit alles is in overeenstemming met de hypothese, dat de ionen BrCH_2COO sneller reageeren dan de moleculen BrCH_2COOH .

1°. De dissociatiegraad neemt met de verdunning toe.

2°. Door het ontstaan van broomwaterstofzuur en glycolzuur als gevolg der reactie vermindert de dissociatiegraad van het broomazijnzuur.

3°. Voegt men vooraf een zuur toe, dan gaat de dissociatie van het broomazijnzuur terug en wel des te meer, naarmate het zuur sterker is. Dat k dan minder verandert, hoe sterker het zuur is, is duidelijk.

De invloed, welken chloorwaterstofzuur op de reactiesnelheid heeft, is buitenmate groot. De volgende tabel wijst dit aan:

BROOMAZIJNZUUR + CHLOORWATERSTOFZUUR
+ WATER.

TABEL 24.

Conc. broomazijnzuur = conc. chloorwaterstofzuur = 0.1342.

t in min.	T	k
0	6.406	
31	6.664	0.001176
80	6.893	0.0008954
142	7.167	0.0008296
220	7.454	0.0007823
237	7.537	0.0007982
335	7.823	0.0007573
1033	8.858	0.0006098
1349	9.123	0.0006071

De kolossale daling van k vindt bijna zeker hare oorzaak hierin, dat het broomazijnzuur met het chloorwaterstofzuur, hetzij dat ionen reageeren of moleculen, chloorazijnzuur en broomwaterstofzuur geeft.

Dit wordt bevestigd door het volgende:

Berekent men de waarde van k , die bij $t = 1033$ behoort, uit de formule:

$$k = \frac{1}{1033 - 335} \log. \frac{2 T_0 - T_{335}}{2 T_0 - T_{1033}}$$

(zie pag. 32), dan vindt men: $k = 0.0001447$, terwijl de k bij $t = 1349$ dan gelijk wordt aan:

$$\frac{1}{1349 - 335} \log. \frac{2 T_0 - T_{335}}{2 T_0 - T_{1349}} = 0.0001293.$$

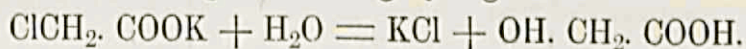
Voor chloorazijnzuur + water is k ongeveer gelijk aan 0.00017; voegt men vooraf zoutzuur toe, dan zal k bijna zeker kleiner moeten worden en eene waarde bereiken, die van 0.00014 niet veel verschilt.

De inwerking van eene basis op het overeenkomende broomacetaat bij 100° is te snel om te kunnen worden gemeten, als men niet om andere redenen tot ondoelmatig lage concentraties zijne toevlucht neemt.

HOOFDSTUK III.

Omzetting van zouten van monochloor- en monobroom- azijnzuur met water.

Zooals in de inleiding (blz. 1) gezegd is, heeft R. HOFFMANN het later juist bewezen vermoeden geuit, dat het kalium- en het ammoniumzout van chloorazijnzuur zich met water omzetten, b.v. volgens de vergelijking:



BUCHANAN ¹⁾ was wederom de eerste, die de zaak quantitatief onderzocht. Eene oplossing van de samenstelling $\text{ClCH}_2. \text{COOH} + 159 \text{ H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (m. a. w. de concentratie van het natriumchlooracetaat was = 0.35) werd bij 100° verhit. Door titratie met een zuur van bekende sterkte vond hij hoeveel (p) procenten van het chloorazijnzure natrium na t minuten waren omgezet.

De zoeven genoemde vergelijking doet verwachten, dat de reactie monomoleculair is; derhalve:

$$k = \frac{1}{t} \log. \text{nat.} \frac{C_0}{C_t},$$

waarin C_0 en C_t de concentraties van het chlooracetaat beduiden na eene verhitting van o en van t minuten.

1) Berl. Ber. 4. 863. 1871.

Drukt men C_0 en C_t in p uit, dan:

$$k = \frac{1}{t} \log. \text{ nat. } \frac{100}{100-p} \text{ of, Briggiaansche}$$

logarithmen gebruikend: $k = \frac{1}{t} \{ 2 - l. (100 - p) \}$.

Uit de waarden, die BUCHANAN voor t en p opgeeft, bereken ik de volgende waarden van k :

t in min.	$100-p$	k
30	94	0.0008957
60	90	0.0007627
60	89	0.0008435
90	86	0.0007278
120	82	0.0007183
120	81	0.0007626
150	78	0.0007194
150	77	0.0007567
180	74	0.0007265
240	68	0.0006979
300	63	0.0006689
360	57	0.0006781
420	53	0.0006565
480	47	0.0006831
540	43	0.0006788
600	40	0.0006632
660	37	0.0006542
720	34	0.0006507
840	30	0.0006225
900	28	0.0006143
1020	25	0.0005903
1140	22	0.0005768
1260	19	0.0005724
1440	16	0.0005527

De aanzienlijke daling van k deed mij eerst vermoeden, dat de omzetting van het monochlooracetaat hierdoor beperkt was, dat er een meetbaar evenwicht ontstond tusschen monochlooracetaat en water aan de eene en natriumchloride en glycolzuur aan de andere zijde. Dit vermoeden werd echter niet bevestigd. De evenwichtstoestand zou bepaald worden door de vergelijking $b C = C_1^2$ ($C =$ de concentratie van het chlooracetaat, $C_1 =$ concentratie van het natriumchloride $=$ die van het glycolzuur, $b =$ constante). Hoe verdunder de oplossing is, des te kleiner zou dan de concentratie van het overblijvende chlooracetaat moeten zijn. Dit laatste bleek echter geenszins het geval te zijn. Evenmin wordt door vooraf natriumchloriden toe te voegen de omzetting minder volledig. — Ik heb oplossingen van zeer verschillende concentratie met en zonder natriumchloride verhit, totdat het zuurgehalte constant was, maar vond, dat in alle gevallen ongeveer 95% werd omgezet. Nevenreacties dragen hieraan blijkbaar schuld.

Neemt men bij de berekening van BUCHANAN's tabel de onvolledige omzetting in aanmerking, dan wordt de daling der waarde van k iets minder, doordat zij dan vermeerderd worden met bedragen, die grooter zijn, naar gelang zij bij grootere waarden van t behooren. — Bij de berekening van mijne proeven heb ik de omzetting volledig ondersteld.

KALIUM-MONOCHLOORACETAAT.

Het neutrale kaliumzout van chloorazijnzuur is door R. HOFFMANN ¹⁾ verkregen. Het kristalliseerde uit hoogst geconcentreerde oplossing in water en werd, door omkristallisatie uit absoluten alcohol, van het chloorkalium bevrijd. Hij vond 24.63 % K, terwijl de formule $\text{ClCH}_2 \cdot \text{COOK} + 1\frac{1}{2} \text{ aq.}$ 24.52 % K vereischt.

Het gemakkelijkst verkreeg ik dit zout door het uit eene alcoholische oplossing van chloorazijnzuur met alcoholische kaliumhydroxyde te praecipiteeren. Het praecipitaat werd met alcohol uitgetrokken. De verkregen oplossing was vrij van chloride. In vacuo kristalliseerde een wit zout uit, dat voortdurend rijker werd aan chloriden. In een toestand, voor de analyse geschikt, heb ik het niet vrij van chloride verkregen.

NATRIUM-MONOCHLOORACETAAT.

Het natriumzout kan òf uit eene chloorazijnzuur-oplossing in water, die met natron geneutraliseerd is, door kristallisatie, òf uit eene alcoholische oplossing van chloorazijnzuur met alcoholische natron onder afkoeling verkregen worden. In het eerste geval moet het uit warmen alcohol, waarin het zeer goed oplost, worden omgekristalliseerd, ter verwijdering van het natriumchloride. Het grootste gedeelte

1) Ann. d. Ph. 102. 9. 1857.

kristalliseert dan bij bekoeling uit en wel in glinsterende blaadjes. Uit water kristalliseert het niet fraai, het lost zeer goed in water op. Het is niet hygroscopisch, gelijk het kaliumzout wel is.

Eene afgewogen hoeveelheid werd met zwavelzuur verhit en gegloeid; het natrium werd als Na_2SO_4 gewogen.

0.7295 G. zout gaf 0.4430 G. Na_2SO_4 of 19.72% Na. De formule $\text{ClCH}_2\text{COONa}$ verlangt 19.78% Na, waaruit tevens blijkt, dat dit zout, op deze wijze bereid, geen kristalwater bevat.

AMMONIUMMONOCHLOORACETAAT.

Het ammoniumzout kon door HOFFMANN niet vrij van salmiak verkregen worden; hij liet eene geneutraliseerde oplossing van chloorazijnzuur in vacuo kristalliseeren. Op de volgende wijze slaagde ik er in het zuiver te bereiden: Eene geconcentreerde oplossing van chloorazijnzuur in absoluten alcohol laat men droge ammonia absorbeeren, zonder af te koelen, en staakt den toevoer van ammonia, als zich iets begint af te scheiden. Bij bekoeling wordt de geheele massa vast. Deze werd eenige malen met absoluten alcohol uitgetrokken om het chloorazijnzuur te verwijderen en dan zoo snel mogelijk afgezogen. Na drogen boven kalk is het zout geschikt voor de analyse. In waterhoudenden alcohol lost het goed op. Het is slechts weinig hygroscopisch. Bij zachte verwarming ontstaat spoedig ammoniumchloride.

Om het chloor te bepalen heb ik het met salpeterzuur en zilvernitraat in een toegesmolten buis verhit. 0.3206 G. gaf 0.4188 G. AgCl of 31.53 % Cl.

De formule $\text{ClCH}_2 \cdot \text{COONH}_4$ vereischt 31.79 % Cl.

De oplossingen, die ik gebruikt heb, om den gang der omzetting quantitatief te volgen, werden steeds door neutralisatie van chloorazijnzuur en basis, zoo noodig onder afkoeling, bereid.

50 à 60 c.M.³ van zulk eene oplossing werden gedurende bepaalden tijd in kokend water gehouden, afgekoeld en getitreerd. 1)

De verkregen uitkomsten zijn vervat in de volgende tabellen. De berekening van k geschiedt volgens de formule:

$$k = \frac{1}{t} \log. \text{nat.} \frac{a}{a - T};$$

hierin is a 10 maal het volumen der basis, waarmede de oplossing was bereid, gedeeld door het volumen der oplossing; T is het aantal c.M.³ basis, dat door 10 c.M.³ der oplossing na verhitting werd verbruikt.

1) Met de oplossing van de basis, die voor de bereiding was gebruikt; een enkele maal werd deze eerst verdund.

KALIUMCHLOORACETAAT + WATER.

TABEL 25.

$$C_0 \text{ 1) } = 0.4340. \quad a = 6.626.$$

Barometer : 770 m.M. Temperatuur : 100°.4.

t in min.	T_t	k
220	2.330	0.0008554
365	3.299	0.0008197
586	4.283	0.0007704
769	4.829	0.0007369
1063	5.288	0.0006536
1352	5.685	0.0006270

TABEL 26.

$$C_0 = 0.1480. \quad a = 10.298.$$

Barometer : 763 m.M. Temperatuur : 100°.1.

t in min.	T_t	k
135	1.636	0.0005564
222	2.575	0.0005630
321	3.531	0.0005680
401	4.147	0.0005582
486	4.753	0.0005532
620	5.490	0.0005335
904	6.781	0.0005161

1) C_0 beteekent hier en in de volgende tabellen de oorspronkelijke concentratie van het chloor- of broomacetaat.

TABEL 27.

$$C_0 = 0.07854. \quad a = 7.700.$$

Barometer : 760 m.M. Temperatuur : 100°.0.

t in min.	T_t	k
179	1.465	0.0005120
299	2.309	0 0005178
439	3.060	0.0005011
585	3.668	0.0004803
705	4.164	0.0004793
916	4.785	0.0004605
1045	5.057	0.0004444

NATRIUMCHLOORACETAAT + WATER.

TABEL 28.

$$C_0 = 0.1471. \quad a = 6.141.$$

Barometer : 760 m.M. Temperatuur : 100°.0.

t in min.	T_t	k
145	1.067	0.0005678
250	1.707	0.0005658
371	2.332	0.0005589
520	2.935	0 0005428
628	3.255	0.0005222
817	3.800	0.0005126
896	4.011	0.0005133
1088	4.375	0.0004975

TABEL 29.

$$C_0 = 0.1034. \quad a = 4.957.$$

Barometer : 752 m.M. Temperatuur : 99°.7.

t in min.	T_t	k
120	0.652	0.0005102
280	1.395	0.0005125
454	1.986	0.0004896
584	2.307	0.0004657

TABEL 30.

$$C_0 = 0.07829. \quad a = 8.171.$$

Barometer : 767 m.M. Temperatuur : 100°.3.

t in min.	T_t	k
154	1.363	0.0005147
268	2.259	0.0005244
311	2.548	0.0005218
415	3.109	0.0005010
525	3.625	0.0004851
690	4.344	0.0004774
803	4.808	0.0004802
918	5.080	0.0004598

AMMONIUMCHLOORACETAAT + WATER.

TABEL 31.

$$C_0 = 0.1502. \quad a = 7.363.$$

Barometer : 760 m.M.

Temperatuur : 100° 0.

t in min.	T_t	k
234	1.962	0.0005752
290	2.372	0.0005822
468	3.281	0.0005473
593	3.831	0.0005381
787	4.482	0.0005178

TABEL 32.

$$C_0 = 0.07858. \quad a = 7.704.$$

Barometer : 760 m.M.

Temperatuur : 100° 0.

t in min.	T_t	k
185	1.473	0.0004979
267	2.078	0 0005111
405	2.859	0.0004973
610	3.805	0.0004848
727	4 213	0.0004728
860	4.600	0 0004591

Zooals uit de acht voorafgaande tabellen blijkt, is de omzetting des te sneller, naar mate de concentratie grooter is, en daalt de waarde van k , naar mate t stijgt. Tusschen de omzettingssnelheid der drie onderzochte zouten bestaat

een gering verschil, dat uit de waarnemingsfouten is te verklaren, zooals eene vergelijking der tabellen 26, 28 en 31 met elkander en der tabellen 27, 30 en 32 onderling leert. Voegt men bij de natriumchloracetaatoplossing vooraf natriumchloride, dan daalt k aanmerkelijk, zooals uit de volgende tabel blijkt:

NATRIUMCHLOORACETAAT + NATRIUMCHLORIDE
+ WATER.

TABEL 33.

Concentratie van het natriumchloracetaat = 0.08888,
die van het natriumchloride 0.1590; $a = 4.261$.

Barometer : 768 m.M.

Temperatuur : 100°.3.

t in min.	T_t	k
184	0.773	0.0004724
358	1.379	0.0004744
552	1.911	0.0004682
737	2.242	0.0004401
968	2.591	0.0004202

Daar deze proeven, wegens de groote waarden van t , veel tijd in beslag namen, heb ik bij de zouten van het broomazijnzuur de zaak meer uitvoerig onderzocht, daar hier de omzetting veel sneller gaat. Volledig is zij echter niet. Hetgeen hierover bij de chloracetaten is gezegd, geldt evenzeer voor de broomacetaten.

KALIUMBROOMACETAAT + WATER.

TABEL 34.

$$C_0 = 0.05785. \quad a = 5\ 672.$$

Barometer: 755 m.M.

Temperatuur: 99°.8.

<i>t</i> in min.	T_t	<i>k</i>
45	3.041	0.007414
45	3.052	0.007454
60	3.861	0.007083
60	3.848	0.007039
100	4.434	0.006610
100	4.436	0.006617

TABEL 35.

$$C_0 = 0.04183. \quad a = 4.100.$$

Barometer: 760 m.M.

Temperatuur: 100°.0.

<i>t</i> in min.	T_t	<i>k</i>
40	2.046	0 007505
60	2.598	0 007269
60	2.591	0.007235
90	3 112	0.006867

NATRIUMBROOMACETAAT + WATER.

TABEL 36.

$$C_0 = 0.04481. \quad a = 5\,635.$$

Barometer : 755 m.M.

Temperatuur : 99°.8.

t in min.	T_t	k
40	3.093	0.008643
60	3.800	0.008121
90	4.202	0.007340

TABEL 37.

$$C_0 = 0.1286. \quad a = 4\,811.$$

Barometer : 765 m.M.

Temperatuur : 100°.2.

t in min.	T_t	k
40	2.454	0.007747
61	3.113	0.007415
90	3.630	0.006778

TABEL 38.

$$C_0 = 0.06488. \quad a = 4.854.$$

Barometer : 765 m.M.

Temperatuur : 100°.2.

t in min.	T_t	k
40	2.446	0.007611
61	3.112	0.007296
90	3.620	0.006609

TABEL 39.

$$C_0 = 0.04233. \quad a = 5.474.$$

Barometer: 760 m.M.

Temperatuur: 100°.0.

t in min.	T_t	k
40	2.684	0.007318
60	3.394	0.007012
90	4.060	0.006532

Toevoeging van een bromide bewerkt eene daling van k en doet tegelijk k minder snel afnemen.

NATRIUMBROOMACETAAT + NATRIUMBROMIDE
+ WATER.

TABEL 40.

Concentratie van het acetaat = 0.06469;

van het bromide 0.06454; $a = 4.854$.

Barometer: 776 m.M.

Temperatuur: 100°.6.

t in min	T_t	k
40	2.260	0.006803
40	2.222	0.006645
60	2.914	0.006638
60	2.880	0.006513
90	3.466	0.006168
90	3.502	0.006041

NATRIUMBROOMACETAAT + KALIUMBROMIDE
+ WATER.

TABEL 41.

Concentratie van het acetaat = 0.06485;

van het bromide = 0.06481; $a = 4.854$.

Barometer: 765 m.M.

Temperatuur: 100°.2.

t in min.	T_t	k
40	2 322	0.007066
60	2 952	0.006782
90	3.558	0.006372

Toevoegen van natriumacetaat bewerkt ook eene daling van k .

NATRIUMBROOMACETAAT + NATRIUMACETAAT
+ WATER.

TABEL 42.

Concentratie van het broomacetaat = 0.07235;

van het acetaat = 0.4414; $a = 5.412$.

Barometer: 765 m.M.

Temperatuur: 100°.2.

t in min.	T_t	k
40	1 850	0.004542
80	2.288	0.002983
120	2.518	0.002266

TABEL 43.

Concentratie van het broomacetaat = 0.06405,
 van het acetaat = 0.06370; $a = 5.638$.

Barometer: 760 m.M.

Temperatuur: 100°.0.

t in min.	T_t	k	
40	2.791	0.007419	} 0.007304
40	2.730	0.007189	
60	3.414	0.006733	} 0.006846
60	3.482	0.006958	
90	4.136	0.006383	} 0.006354
90	4.118	0.006325	

Vatten wij alles samen, dan blijkt het volgende:

- 1°. Hoe grooter de concentratie van het broomacetaat is, waarvan men uitgaat, des te grootere waarden doorloopt k . (tabel 36, 37, 38, 39).
- 2°. Toevoeging van natriumbromide bewerkte eene daling van k ; toevoeging van kaliumbromide evenzoo, doch in iets mindere mate, hetgeen in overeenstemming is met het feit, dat ook natriumacetaat eene kleine daling van k bewerkte (zie tabel 40, 41, 42).
- 3°. Toevoeging van een bromide doet k iets meer constant blijven.

[Uit de cijfers blijkt nog: De verhouding tusschen de specifieke reactiesnelheden van de omzetting van chloorazijnzuur en van die der chlooracetaten, is ten naastenbij gelijk aan de verhouding tusschen de specifieke reactie-

snelheden van de omzetting van broomazijnzuur en van die der broomacetaten. Deze verhouding varieert natuurlijk, daar de waarde van k , die voor de zouten kenmerkend is, niet constant blijft. Neemt men b.v. de waarde van k , wanneer $T_t = 1/2 a$ is, dan is deze verhouding ongeveer $= 1/3$.]

Dat toevoeging van een bromide maakt, dat het verval van k minder sterk wordt, is wel een steun voor de meening (vgl. pag. 23), dat het ion $\text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$ wordt afgesplitst, hetwelk dan reageert. Het verval van k blijft echter, ook na rijkelijke toevoeging van broomionen, te sterk om aan te nemen, dat uitsluitend het ion $\text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$ reageert, indien tenminste het evenwicht van ionen Br en $\text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$ met moleculen $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$ aan dezelfde wet gehoorzaamt als de gewone electrolytische dissociatie. Dit blijkt bovendien uit het betrekkelijk geringe verschil tusschen de corresponderende waarden van k , zonder of met voorafgegane toevoeging van broomionen.

Er zal derhalve nog eene oorzaak zijn, die het verval van k in de hand werkt, of meerdere oorzaken.

Men zou deze b.v. hierin kunnen zoeken, dat het aantal hydroxylionen, dat het water afgeeft, onder de reactie moet dalen, daar als gevolg der reactie waterstof-ionen ontstaan. (Het aantal hydroxylionen zal in geen geval groot kunnen zijn.) Hydroxylionen zullen met ionen $\text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$ gemakkelijk reageeren; hunne aanwezigheid is dus gunstig voor de reactiesnelheid. Voegen wij natriumacetaat toe, dan bemoeilijken wij het ontstaan van waterstof-ionen, derhalve ook het verdwijnen van hydroxylionen. Eene

vergelijking van de tabellen 38 en 43 doet echter zien, dat natriumacetaat de daling van k niet vermindert.

Eene andere oorzaak voor het verval van k is het ontstaan van broomazijnzuur onder de reactie, daar ionen $\text{BrCH}_2 \cdot \text{COO}$ met waterstofionen in de oplossing aanwezig zijn. (Het meerendeel der waterstofionen zal wel door het ion $\text{OH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO}$ worden vastgelegd ¹.) Daar broomazijnzuur langzamer reageert dan zijne zouten, zal k om deze reden iets dalen. Is deze daling van merkbaren invloed op de gevonden waarden van k , dan moet toevoeging van een zout van azijnzuur k meer constant doen blijven ²). Wij zagen zooëven, dat dit niet het geval is.

Dat k grootere waarden doorloopt, naarmate men van meer geconcentreerde oplossingen van broomacetaat uitgaat, is in overeenstemming met de hypothese, dat de ionen $\text{CH}_2 \cdot \text{COONa}$, die wederom in evenwicht zijn met ongesplitste moleculen $\text{BrCH}_2 \cdot \text{COONa}$, eene rol spelen. Indien hunne invloed overwegend was, zou toevoegen van natriumacetaat de reactiesnelheid niet moeten vertragen, zooals wel het geval is.

Bij al de door mij onderzochte gevallen, waarin onder verschillende omstandigheden uit chloor- en broomazijnzuur en hunne zouten, met water of basis verhit, glycol-

1) De dissociatieconstante van broomazijnzuur is bij 25° negen maal zoo groot als van glycolzuur (Ostwald. Ztsch. f. ph. Ch. 3. 178, 183).

2) De dissociatieconstante van azijnzuur is bij 25° ongeveer 75 maal zoo klein, als die van broomazijnzuur (l.c. S. 174).

zuur en glycolaten ontstaan, bleek bij geen enkel geval het ion CH_2COOM of CH_2COOH eene overwegende rol te spelen. In één geval (zouten + water) is uit de cijfers tot een merkbaren invloed van zijn bestaan te besluiten; in de andere gevallen is zijn invloed door de deelneming van moleculen en andere ionen aan de reactie onmerkbaar.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

KÜSTER en THIEL hebben overtuigend het bestaan van een complex ijzer-zwavelzuur-ion bewezen. (Ztsch. f. anorg. Chemie, **19**, 97; **21**, 73; **22**, 424.) De meening van RICHARDS (Ztsch. f. a. Ch. **23**, 383), dat het complex basisch is, is waarschijnlijk onjuist.

II.

De proeven, welke OSTWALD (Ztsch. f. ph. Ch. **2**, 271-273) aanhaalt als bewijzen voor de dissociatietheorie der electrolyten, hebben geene bewijskracht.

III.

De vrees van COHEN en VAN EYK voor „tinpest” is overdreven.

IV.

De door BÉLA VON LENGYEL (Berl. Ber. **33**, 1237) ten uitvoer gebrachte omzetting van radio-inactief baryumnitrat in actief baryumsulfaat kan ongedwongen op rekening van het daarbij gebruikte uranyl nitrat worden geschoven.

V.

Er bestaat een element radium.

VI.

Het is hoogst onwaarschijnlijk, dat het energieverlies, dat sommige stoffen door hare radioactiviteit ondergaan, wordt gecompenseerd door vrijkomen van energie in verband met het tot stand komen van intramoleculaire omzettingen.

VII.

Uit het onderzoek van BECQUEREL (C. R. **CXXXI**, 137) aangaande de verandering der radioactiviteit van uraniumchloride, wanneer men het met baryumchloride in water oplost en zwavelzuur toevoegt, waarbij de radioactiviteit van praecipitaat en filtraat kwalitatief en quantitatief werd onderzocht, vloeit voort: of een zuiver uraniumzout is radioactief, of het door BECQUEREL gebruikte uraniumzout bevatte minstens twee radioactieve elementen.

VIII.

Het is wenschelijk, dat de CURIE's hunne proeven over geïnduceerde radioactiviteit door radiumhoudend baryumchloride (C. R. **CXXIX**, 714) onder dezelfde omstandigheden herhalen, waaronder RUTHERFORD naast radioactiviteit door inductie van thoriumverbindingen ook eene emanatie van die verbindingen ontdekt heeft. (Philosophical Magazine, **XLIX**, 1.) Waarschijnlijk zullen ook de stoffen, waarmede de CURIE's experimenteerden, eene emanatie vertoonen.

IX.

Van het door FARADAY ontdekte feit, dat een *gaaf* kristal van glauberzout aan de lucht niet verandert, bestaat geene verklaring.

X.

Eene colloïdale oplossing van ferrihydroxyde is geene suspensie zonder meer.

XI.

Het feit, dat de overgang van water uit den vloeibaren in den gasvormigen aggregaatstoestand met warmteverbruik gepaard gaat, te constateeren, zonder naar eene naastliggende oorzaak van de opneming van energie te vragen, zooals OSTWALD voldoende acht (Grundlinien der anorganischen Chemie, S. 130), is niet bevredigend.

XII.

De terminologie der vectorenanalyse verdient ruimere toepassing, ook in de meer elementaire physica.

XIII.

Wil men onderscheid maken tusschen gassen en dampen, dan behoort in elk geval de grenslijn beter te worden getrokken, dan H. ERDMANN dit doet. (Lehrbuch der anorganischen Chemie, 2^{te} Auflage, S. 23—24).

XIV.

Het door F. L. PHIPSON medegedeelde feit (Chemical News. **81**. 231), dat uit cyaangas en ijzer bij verhitting een in water nagenoeg onoplosbaar gas ontstaat, dat geen stikstof is, verdient een nader onderzoek.

XV.

Het is zeer wel mogelijk, dat in vloeibaar zwaveldioxyde aan een deel der ionen eene andere formule toekomt dan in water. De conclusies van WALDEN (Berl. Ber. **32**, 2862) zijn daarom voorbarig.

XVI.

De definitie van een kristal moet zóó luiden, dat ook de vloeibare kristallen er onder begrepen kunnen worden.

XVII.

De bezwaren, welke LEHMANN (Ann. der Physik, **307**, 649) aanvoert tegen het stellen van den eisch, dat een kristal homogeen moet zijn, zijn gezocht.

XVIII.

Uit het onderzoek van WALDEN (Berl. Ber., **32**, 2849) blijkt niet overtuigend, dat het Abersonsche appelzuur (Berl. Ber. **31**, 1432) door partieele anhydriedvorming uit gewoon appelzuur ontstaat.

XIX.

De wet van MITSCHERLICH is niet zóó ruim, als in HOLLEMAN'S Leerboek der anorgische Chemie wordt gezegd.

XX.

Het bestaan der beide verbindingen WCl_6 , $3WBr_6$ en WCl_6 , WBr_6 vloeit uit het onderzoek van DEFACZ (C. R. **CXXIX**, 515) niet voort.

XXI.

De beschouwingen van J. VIOLLE, (Lehrbuch der Physik, deutsche Ausgabe, Berlin, Jul. Springer. 1892. Band I. 1. S. 339. § 122) voeren niet tot de noodzakelijkheid van eene moleculaire constitutie der stof.

XXII.

Tot de resultaten, waartoe NORMAN LOCKYER komt (The meteoritic Hypothesis, Macmillan and Co, London) kan, op de door hem gevolgde methode van bewijsvoering, alleen worden besloten bij veel scherper kennis van de variatie der spectra.

XXIII.

Een verschil te maken tusschen „kristallen” en „gekrystalliseerde stoffen” (MAX BAUER, Lehrbuch der Mineralogie, J. Guttentag, Berlin und Leipzig. S. 10) is ongewenscht.

XXIV.

De door COLSON bestudeerde gang van de reactie tusschen zilveroxyde en waterstof (C. R. **CXXX**, 331) dwingt niet tot de vreemde verklaring, welke hij geeft.

XXV.

Er bestaat geen enkele reden om de voorstelling, welke KÜSTER zich maakt van isomorphe menging (Ztschr. f. anorg. Ch. **19**. 95), te aanvaarden. Veeleer weerspreken de feiten, dat het door hem gegeven beeld op getrouwheid aanspraak kan maken.

XXVI.

Het verdient geene aanbeveling met WALDEN (Berl. Ber. 32. 1857) de derivaten, welke direct uit linksch appelzuur kunnen worden verkregen, linksche verbindingen te noemen.

XXVII.

De bestudeering van de verandering, die de spectra der elementen bij wijziging van temperatuur ondergaan, schijnt op het oogenblik de vruchtbaarste methode, om verband tusschen eventueele dissociatieproducten der elementen op te sporen.

XXVIII.

Het is voorshands ongewenscht atomistiek en energetiek scherp tegenover elkander te plaatsen. Wil men echter eene keuze doen, dan verdient de atomistiek de voorkeur.

XXIX.

Er behoort op gymnasia en hogere burgerscholen onderwijs te worden gegeven in de beginselen der differentiaal-rekening.

XXX.

Het is wenschelijk, dat het propaedeutisch examen voor de geneeskunde en het eerste natuurkundig examen in dien zin worden uitgebreid, dat de examinandus het bewijs moet leveren, voldoende ervaren te zijn in de practische scheikunde.

STOOMDRUKKERIJ — P. DEN BOER — UTRECHT.

A