Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

# Piëzodynamische studies over de inversie van rietsuiker

https://hdl.handle.net/1874/259455

A 192

Pleyo 26 Juni 1914

# PIËZODYNAMISCHE STUDIES OVER DE INVERSIE VAN RIETSUIKER

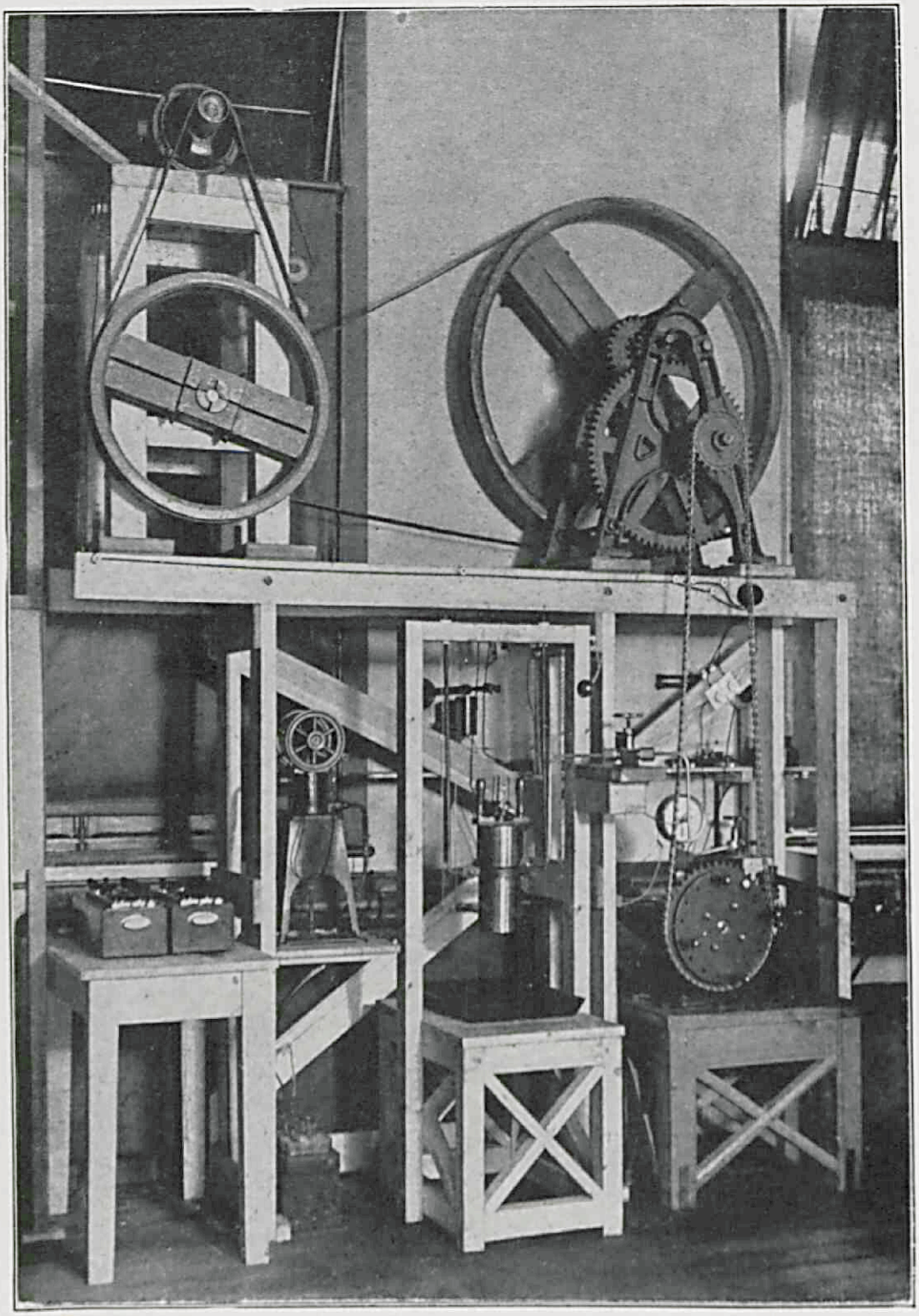
Diss.
Utrecht
1914

A. M. VALETON

# PIËZODYNAMISCHE STUDIES

OVER DE

# INVERSIE VAN RIETSUIKER



Diss. Utrecht 1914

# PIËZODYNAMISCHE STUDIES OVER DE INVERSIE VAN RIETSUIKER

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS Dr B. J. KOUWER, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN OP VRIJDAG 26 JUNI 1914, DES NAMIDDAGS TE 2 UUR, DOOR

AHASUERUS MARINUS VALETON,

GEBOREN TE UTRECHT.

A. H. KRUYT — UITGEVER — AMSTERDAM

*AAN*

*DE NAGEDACHTENIS MIJNS VADERS*

*EN AAN MIJNE MOEDER*

Nu het oogenblik is gekomen afscheid te nemen van de Utrechtsche Universiteit, is het mij een behoefte U, Hoogleeraren in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn dank te betuigen voor Uw onderwijs.

Dat mijn genegenheid voor de exacte wetenschappen en speciaal mijn liefde tot de chemie gaandeweg is gegroeid, dank ik voornamelijk aan de wijze, waarop gij, Hooggeleerde VAN ROMBURGH en COHEN, mij op den weg der wetenschap hebt voorgelicht.

U in het bijzonder, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, geldt mijn dank. De tijd, gedurende welken ik onder Uwe leiding aan dit proefschrift heb gewerkt, heeft mij geleerd met inspanning, nauwgezetheid en volharding te arbeiden. Uw voorbeeld, evenals de steun en vriendschap, mij steeds in ruime mate betoond, zullen mij op mijn verder levenspad in dankbare herinnering blijven.

# INHOUD.


Pag.

INLEIDING . . . . . 1

EERSTE HOOFDSTUK. De Grondstoffen.

De suiker . . . . . 9

Het water . . . . . 9

De zuuroplossingen . . . . . 10

TWEEDE HOOFDSTUK. Bepaling der inversieconstante bij 1 atmosfeer.

A. De invloed van het zuur op het draaiend vermogen van suikeroplossingen . . . 11

B. Multirotatieverschijnselen . . . . . 24

DERDE HOOFDSTUK. Bepaling der inversieconstante onder druk.

I. De apparaten.

A. Apparaten, welke dienen tot het constanthouden en het meten van de temperatuur . . . . . 37

B. Apparaten, welke dienen tot het constanthouden en het meten van den druk . . 41

C. Apparaten, welke dienen tot het uitvoeren der eigenlijke snelheidsmetingen . . . 54

II. Bepaling der voorkoeltemperaturen . . . . 57

III. Bepaling der inversieconstante bij 45°.0 C. en 1500 atm. . . . . 64

Pag.

IV. De correcties . . . . . 70
Compressibiliteitsbepalingen bij 45°.0 C. . . 75

VIERDE HOOFDSTUK. De resultaten.
A. Bepaling der inversieconstante bij 45°.0 C. 88
B. Bepaling der inversieconstante bij 35°.0 C. 103
Compressiebiliteitsbepalingen bij 35°.0 C. 107
C. Bepaling der inversiecontante bij 25°.0 C. 112
Compressibiliteitsbepalingen bij 25°.0 C. 115
D. Overzicht der resultaten . . . . . 119

VIJFDE HOOFDSTUK. Discussie der verkregen resultaten . . . . . 120

SAMENVATTING . . . . . 136

# INLEIDING

Over den invloed, dien hooge drukkingen op de snelheid van reacties uitoefenen, is nog slechts weinig bekend. Waar het *gasvormige* systemen betreft, kan die invloed op zeer eenvoudige wijze worden uitgedrukt: bij een reactie n.l. waaraan n-molecuulsoorten deelnemen, verhouden zich de snelheden, als de $(n-1)^{ste}$ machten van de drukkingen. Onze kennis over dien invloed in *gecondenseerde* systemen echter, is nog slechts in haar eerste stadium van ontwikkeling. Uitbreiding dier kennis lijkt mij, vooral met het oog op de oplossing van verschillende geologische en mineralogische vraagstukken, van groot belang. Trouwens ook voor den chemicus is nauwkeuriger kennis van de wetten, die den drukinvloed beheerschen, zeer gewenscht.

De onderzoekingen, door mij uitgevoerd en in de volgende bladzijden medegedeeld, hebben betrekking op den invloed, dien de druk uitoefent op de inversie-snelheid van rietsuiker. Dat ik juist dien invloed bij een dergelijke, weinig eenvoudige reactie, aan een onderzoek heb onderworpen, heeft zijn grond in het feit, dat in die richting reeds eenige proeven zijn genomen, die m.i. echter uitbreiding behoeven.

Allereerst dus een enkel woord over hetgeen vroeger reeds is gevonden.

In 1892 werd door RÖNTGEN [1]) een meedeeling gepubliceerd over den invloed, dien de druk uitoefent op de snelheid der rietsuikerinversie. Hij kwam tot het resultaat, dat de inversie door verdund zoutzuur, bij een druk van 500 atm. in vrij hooge mate werd vertraagd. Daar men a priori zou verwachten, dat door drukverhooging de inversiesnelheid zou toenemen, was dit resultaat zeer onverwacht en gaf dan ook, daar RÖNTGEN's proeven slechts een qualitatief karakter droegen, aanleiding tot nauwkeuriger onderzoek. Zoo kwam o.a. ROTHMUND [2]) er toe RÖNTGEN's werk te herhalen, maar ook hij vond een dergelijk resultaat, dat n.l. de inversiesnelheid van 20 % rietsuiker en normaal zoutzuur bij 15° door een druk van 500 atm. verkleind wordt en wel met ongeveer 1 % per 100 atm.

Veel nauwkeuriger zijn de onderzoekingen van STERN [3]), welke uit het jaar 1896 dateeren. Daar DE BOER in zijn academisch proefschrift [4]) een vrij uitvoerige bespreking van STERN's werk geeft en dit tevens aan kritiek heeft onderworpen, meen ik te kunnen volstaan met de mededeeling van STERN's resultaten, welke verzameld zijn in onderstaande tabellen, op welke wij ook later nog zullen terugkomen.

---

[1]) Wied. Ann. **45**, 98 (1892).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **20**, 168 (1896); Öfversigt af kongl. Vetenskaps-Akademiens Förhandlingar, 1897, p. 25.

[3]) Wied. Ann. **59**, 652 (1896).

[4]) Utrecht, 1913.

TABEL 1.

*Zoutzuur.*

| z | m | ϑ | p | t — (t) | $k_1 . 10^5$ | $k_p . 10^6$ | △ k |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 23.29 | 3.04 | 15°.0 | 524 | 25m | 3812.6 | 3327.5 | —12.73 |
| 23.51 | 2.015 | 15 .0 | 524 | 35 | 1332.6 | 1202.1 | — 9.81 |
| 23.43 | 1.015 | 15 .0 | 524 | 1h38 | 356.99 | 329.13 | — 7.81 |
| 23.38 | 0.501 | 15 .0 | 522 | 3 16 | 131.05 | 121.47 | — 7.31 |
| 23.38 | 0.501 | 15 .0 | 510 | 3 18 | 132.93 | 123.20 | — 7.32 |
| 23.40 | 0.100 | 15 .0 | 495 | 15 0 | 20.006 | 18.673 | — 6.68 |
| 23.40 | 0.00985 | 15 .0 | 500 | 38 19 | 1.7655 | 1.6695 | — 5.45 |
| | | | | *Zwavelzuur.* | | | |
| 23.31 | 2.560 | 15°.0 | 524 | 2h 1m | 755.54 | 697.75 | — 7.65 |
| 23.33 | 1.923 | 15 .0 | 519 | 2 21 | 355.30 | 332.73 | — 6.35 |
| 23.39 | 0.971 | 15 .0 | 510 | 5 42 | 141.87 | 134.97 | — 4.38 |
| 23.43 | 0.485 | 15 .0 | 514 | 6 52 | 62.495 | 60.863 | — 2.61 |
| 23.40 | 0.0931 | 15 .0 | 516 | 18 16 | 12.048 | 11.817 | — 1.92 |
| | | | | *Oxaalzuur.* | | | |
| 21.20 | 1.810 | 15°.3 | 508 | 16h29m | 45.887 | 44.089 | — 3.88 |
| 23.39 | 0.999 | 15 .2 | 512 | 17 0 | 27.883 | 26.917 | — 3.47 |
| 23.37 | 0.501 | 15 .2 | 510 | 22 59 | 16.440 | 15.870 | — 3.48 |
| | | | | *Phosphorzuur.* | | | |
| 23.42 | 4.723 | 15°.1 | 510 | 7h17m | 56.500 | 57.740 | + 2.19 |
| 22.48 | 2.081 | 15 .0 | 510 | 4 13 | 22.674 | 23.607 | + 4.11 |
| 22.48 | 2.081 | 15 .0 | 510 | 7 34 | 22.621 | 23.606 | + 4.36 |
| 22.94 | 1.059 | 15 .0 | 512 | 21 6 | 12.872 | 13.550 | + 5.27 |
| 23.37 | 0.516 | 15 .0 | 513 | 24 53 | 7.374 | 7.827 | + 6.15 |
| | | | | *Azijnzuur.* | | | |
| 23.47 | 4.790 | 15°.0 | 510 | 25h19m | 1.769 | 1.822 | + 3.0 |
| 23.28 | 0.503 | 15 .0 | 517 | 37 21 | 0.4776 | 0.5311 | +11.20 |

TABEL 2.

*Zoutzuur.*

| z | m | ϑ | p | t — (t) | $k_1 . 10^5$ | $k_p . 10^6$ | △ k |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 23.38 | 0.501 | 15°.0 | 522 | $3^h 16^m$ | 131.05 | 121.47 | — 7.31 |
| 10.50 | 0.511 | 15 .0 | 514 | 2 15 | 119.05 | 109.85 | — 7.75 |
| 5.157 | 0.501 | 15 .0 | 510 | 3 6 | 106.83 | 98.892 | — 7.57 |
| | | | | *Phosphorzuur.* | | | |
| 22.94 | 1.059 | 15°.0 | 512 | $21^h 6^m$ | 12.872 | 13.550 | + 5.27 |
| 10.53 | 1.059 | 15 .0 | 519 | 22 40 | 11.406 | 12.227 | + 7.20 |
| 5.03 | 1.065 | 15 .0 | 517 | 22 20 | 11.684 | 12.616 | + 7.99 |

TABEL 3.

*Zoutzuur.*

| z | m | ϑ | p | t — (t) | $k_1 . 10^5$ | $k_p . 10^6$ | △ k |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 23.38 | 0.501 | 15°.0 | 522 | $3^h 16^m$ | 131.05 | 121.47 | — 7.31 |
| 23.26 | 0.504 | 25 .4 | 514 | 2 8 | 617.77 | 571.68 | — 7.47 |
| | | | | *Zwavelzuur.* | | | |
| 23.43 | 0.485 | 15°.0 | 514 | $6^h 52^m$ | 62.495 | 60.863 | — 2.61 |
| 23.43 | 0.485 | 26 .0 | 500 | 6 30.5 | 310.77 | 301.02 | — 3.14 |
| | | | | *Oxaalzuur.* | | | |
| 23.37 | 0.501 | 15°.2 | 510 | $22^h 59^m$ | 16.440 | 15.870 | — 3.48 |
| 23.37 | 0.501 | 26 .0 | 514 | 7 12 | 77.342 | 76.028 | — 1.70 |
| | | | | *Phosphorzuur.* | | | |
| 23.37 | 0.516 | 15°.0 | 513 | $24^h 53^m$ | 7.374 | 7.827 | + 6.15 |
| 23.37 | 0.516 | 25 .6 | 510 | 9 14 | 33.360 | 35.023 | + 4.99 |
| | | | | *Azijnzuur.* | | | |
| 23.28 | 0.503 | 15°.0 | 517 | $37^h 21^m$ | 0.4776 | 0.5311 | +11.20 |
| 23.28 | 0.503 | 25 .9 | 512 | 11 18 | 2.589 | 2.383 | + 7.95 |

Tabel 1 geeft de inversieconstanten $k_1$ (bij 1 atm.) en $k_p$ bij den druk van p atmosferen voor oplossingen, die ongeveer dezelfde suikerconcentratie hebben, maar verschillende hoeveelheden zuur bevatten.

Tabel 2 bevat deze constanten voor oplossingen van verschillende suikerconcentraties en ongeveer gelijk zuurgehalte.

In Tabel 3 zijn de $k_1$ en $k_p$ voor twee verschillende temperaturen opgegeven.

In de eerste kolom is de hoeveelheid suiker aangegeven, z gram in 100 ccm. oplossing.

Kolom 2 geeft de zuurconcentratie aan, m beteekent het aantal gramaequivalenten per liter.

In kolom 3 beteekent $\vartheta$ de inversietemperatuur, terwijl p in kolom 4 den druk in atmosferen aangeeft.

Kolom 5 bevat den tijd t—(t), gedurende welken de oplossing zich onder druk bevond.

Kolom 6 geeft de inversieconstanten $k_1 . 10^5$ bij den druk van 1 atmosfeer; kolom 7 de inversieconstanten $k_p . 10^6$ bij den druk p, in kolom 4 aangegeven.

Kolom 8 geeft ten slotte het verschil $\triangle k$ aan, tusschen beide inversieconstanten, uitgedrukt in procenten van $k_1$.

Uit Tabel 1 volgt, dat de inversiesnelheid van alle oplossingen, die op 100 ccm. ongeveer 23 gram rietsuiker en verschillende hoeveelheden HCl, $H_2SO_4$, en $C_2O_4H_2$ bevatten, bij toeneming van den druk van 1 tot 500 atm. *verkleind* wordt. Deze invloed is des te geringer, naarmate de zuurconcentratie *kleiner* is. Wordt daarentegen geïnverteerd met phosphorzuur of azijnzuur, dan heeft het tegendeel plaats: de druk veroorzaakt een *versnelling*, die grooter wordt bij kleinere zuurconcentraties.

Uit Tabel 2 zien we, dat de inversieconstante kleiner wordt bij afnemende suikerconcentratie en evenzoo, dat de verandering van de inversiesnelheid door verhooging van druk ongeveer dezelfde is voor HCl-oplossingen bij verschillend suikergehalte, terwijl bij phosphorzuur een toeneming van $\triangle k$ met afnemende suikerconcentratie valt waar te nemen.

Tabel 3 levert het resultaat, dat door een temperatuursverhooging van 15° tot 25° de inversieconstante zelf bij alle onderzochte zuren ongeveer 5-maal vergroot wordt, maar dat de verandering der constanten door den druk slechts weinig invloed van een zoodanige temperatuursverhooging ondervindt. De temperatuurinvloed is het grootst bij oxaal-, phosphor- en azijnzuur en wel zoodanig, dat de invloed van den druk op de inversiesnelheid bij lagere temperatuur grooter is dan bij hoogere.

In 1913 werden door ERNST COHEN en DE BOER [1]) onderzoekingen gepubliceerd, die betrekking hadden op de inversie onder druk, van rietsuiker met zoutzuur. Zij toch meenden, dat bij de proeven van STERN op enkele factoren niet voldoende was gelet, zoodat het gewenscht leek, deze proeven gewijzigd te herhalen en het drukinterval 1—500 atm. tot 1500 atm. uit te breiden. Deze factoren zijn o.a.:

1°. *Het niet voldoende constanthouden der temperatuur.* In het geheel geen rekening houdt STERN bijv. met de temperatuurstijging (daling), tengevolge van de compressie- (dilatatie-) warmte, ontstaande bij het op druk brengen (druk aflaten);

2°. *Het niet voldoende constant houden van den druk.*

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 41 (1913).

Tijdens de inversie n.l. verminderde de druk (soms me 40 atm.) en bij de berekening van de inversieconstanten werd het gemiddelde van begin- en einddrukking als de juiste aangenomen. Ook werden de bij de proeven gebruikte manometers niet gecontroleerd;

3°. *Het niet experimenteel bepalen van de begin- en de einddraaiing der oplossingen.* STERN berekende deze waarden n.l. met behulp van de formules

$\alpha_0 = 0.665$ z. l.

$\alpha_\infty = (0.2933 - 0.00336\ t)$ z. l.

waarin z het aantal grammen suiker in 100 ccm. oplossing, l de lengte der polarimeterbuis in dM. en t de polarisatietemperatuur voorstelt. Dit mag echter alleen dan geschieden, indien het bij de inversie gebruikte zuur geen invloed uitoefent op het spec. draaiend vermogen van saccharose — resp. op dat van invertsuikeroplossingen, hetgeen zooals beneden zal worden aangetoond, lang niet altijd het geval is;

4°. *Het niet in rekening brengen der verandering van den dissociatiegraad van het zuur door den druk.* Heel goed mogelijk is het immers, dat de dissociatie door den druk zoodanig wordt gewijzigd, dat hiermede rekening moet worden gehouden;

5°. *Het niet in rekening brengen van de compressibiliteit der oplossingen.* Tengevolge der samendrukking van het reactiemengsel zal de concentratie van zuur en suiker veranderen, zoodat dus ook hiervoor correcties dienen te worden aangebracht.

ERNST COHEN en DE BOER bepalen nu, met inachtneming van bovengenoemde overwegingen, inversieconstanten van oplossingen, die per 100 ccm. 20 gr. rietsuiker bevatten met $\frac{1}{4}$ n. zoutzuur bij 25° onder drukkingen van 1 tot 1500 Atm.

Zonder verder op de wijze van experimenteeren en de berekening der constanten in te gaan, wil ik alleen de verkregen resultaten meedeelen: gevonden werd, dat de inversiesnelheid bij 500 atm. ongeveer 9 %, bij 1000 atm. ongeveer 19 % en bij 1500 atm. ongeveer 26 % *verkleind* wordt, een dergelijk resultaat dus als STERN bij zijn meer qualitatieve proeven verkreeg.

Daar STERN tot de conclusie kwam, dat azijnzuur en phosphorzuur een uitzondering maken op den regel, dat de inversieconstante door druk wordt verkleind, en dit resultaat op slechts zeer enkele waarnemingen steunt, welke de boven onder 1—5 genoemde bezwaren aankleven, scheen het mij niet van belang ontbloot, deze proeven, op de wijze als door COHEN en DE BOER aangegeven is, te herhalen en ze tot 1500 atm. druk uit te breiden.

Alvorens echter tot de bepalingen onder druk over te gaan, bleek het mij noodig allereerst een onderzoek te wijden, aan het onder 3°. genoemde punt. Dit onderzoek werd uitgevoerd bij 1 atmosfeer.

Aan de beschrijving daarvan ga eerst een hoofdstuk vooraf over de materialen, die bij deze proeven, zoowel als bij de metingen onder druk werden gebruikt.

## EERSTE HOOFDSTUK.

### De grondstoffen.

*De suiker.* Deze werd verkregen uit de beste kristalsuiker van den handel, door ze eerst op te lossen in zoo weinig mogelijk, gedistilleerd, lauw water; vervolgens de oplossing door een zuigfilter met watten te filtreeren en de suiker door middel van 96 % alcohol in de koude neer te slaan. De aldus verkregen suiker werd scherp afgezogen, goed uitgewasschen met over natrium gedistilleerden aether en ten slotte in een vacuum-exsiccator boven zwavelzuur gedroogd. Op deze wijze werd een voorraad van ongeveer 5 kilo bereid.

Bij langzame verassching van 5 gram dezer suiker in een ruime platina schaal bleef slechts 0.0003 gram asch over (dus 0.006 %); een dubbelbepaling bevestigde dit resultaat.

*Het water.* In een groot, zwaarvertind distilleerapparaat werd leidingwater, onder toevoeging van een weinig metaphosphorzuur, langzaam gedistilleerd. De middenfractie, zooals die ook voor de bepaling van het electrisch geleidingsvermogen van oplossingen dienst doet, werd in een glazen flesch van 20 liter inhoud opgevangen; deze flesch was reeds gedurende vele jaren voor dit doel in gebruik. Daarna werd gedurende 12 uur een stroom

zuivere buitenlucht, welke door drie waschfleschjes met sterke loog van koolzuur was bevrijd, door dit water geleid. De flesch was met een gummistop gesloten, waaruit het water door middel van een glazen hevel met glaskraan kon worden afgetapt; de toevloeiende lucht werd daarbij door natronkalk geleid

*De zuuroplossingen.* Bereid werden oplossingen van zoutzuur, azijnzuur en phosphorzuur, door de zuivere zuren te verdunnen met, resp. op te lossen in het bovenvermelde zuivere water, tot zij zoo nauwkeurig mogelijk de gewenschte concentraties hadden. De normaliteit werd bepaald door titreeren met een met zorg bereide natronloogoplossing, welker sterkte met behulp eener barnsteenzuuroplossing was bepaald.

Aldus werd een zoutzuuroplossing bereid van $\frac{1}{8}$ n.; de azijnzuuroplossingen waren 0.5, 1.0 en 4.5 n.; die van phosphorzuur 0.5 en 4.7 n.

## TWEEDE HOOFDSTUK.

### Bepaling der inversieconstante bij 1 atmosfeer.

#### A. *De invloed van het zuur op het draaiend vermogen van suikeroplossingen.*

In zijn academisch proefschrift geeft DE BOER een beschouwing over „de methoden ter bepaling van de inversieconstante". Hij komt daarin tot de conclusie „dat andere „grootheden dan de draaiing van gepolariseerd licht voor„loopig nog niet voor een nauwkeurige meting van de „inversieconstante kunnen worden gebruikt. Bij mijn onder„zoek naar den invloed, dien de druk op deze snelheid „uitoefent, is dan ook van de oude, beproefde polarisatie„methode gebruik gemaakt".

Ook mij leek het 't best deze methode te volgen. Zij komt, gelijk bekend is, hierop neer, dat een bepaald volumen rietsuikeroplossing wordt gemengd met een gelijk volumen zuuroplossing. Het oogenblik der menging wordt als beginpunt der inversie genoteerd. Als de reactie eenigen tijd geduurd heeft, wordt een gedeelte der oplossing gebracht in een polarimeterbuis en de draaiingshoek bepaald.

Ter berekening van de inversieconstante wordt gebruik gemaakt van de bekende vergelijking:

$$k = \frac{1}{t} l. \frac{A}{A-x}$$

waarin t den reactietijd voorstelt, A de beginconcentratie van de rietsuikeroplossing, en x de hoeveelheid rietsuiker, die op het tijdstip t is omgezet.

Deze vergelijking kan worden getransformeerd tot:

$$k = \frac{1}{t} l. \frac{\alpha_0 + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty} \qquad (1)$$

Hierin is k de inversieconstante, t de tijd gedurende welken de inversie heeft geduurd, $\alpha_0$ de oorspronkelijke rechtsdraaiing der oplossing, $\alpha_\infty$ de linksdraaiing der geheel geïnverteerde oplossing en $\alpha_t$ het verschil tusschen de rechtsdraaiing van de op den tijd t nog voorhanden hoeveelheid rietsuiker en de linksdraaiing van de reeds geïnverteerde hoeveelheid. De waarde van $\alpha_0$ wordt bepaald door terstond na de menging een hoeveelheid der oplossing in de polarimeterbuis te brengen en den draaiingshoek te meten.

Het bedrag van $\alpha_\infty$ kan experimenteel worden bepaald door te polariseeren, nadat de inversie geheel is afgeloopen; deze waarde kan echter ook worden gevonden met behulp van een empirisch opgestelde vergelijking; STERN gebruikte de volgende:

$$\alpha_\infty = (0.2933 - 0.00336\ t)\ z.\ l. \qquad (2)$$

Hierin stelt t de temperatuur van het mengsel voor, z het aantal grammen suiker in 100 ccm. oplossing en l de lengte in dM. van de polarimeterbuis.

Nu doet zich al aanstonds de vraag voor: zijn de draaiingshoeken $\alpha_0$, $\alpha_t$ en $\alpha_\infty$, die voor het berekenen der

inversieconstante noodig zijn, inderdaad onafhankelijk van den aard en de concentratie van het aanwezige zuur?

Immers, men bezigt de formule (1) onverschillig met welk zuur en in welke verdunning geïnverteerd werd. Indien dus mocht blijken, dat het zuur op zich zelf reeds een invloed uitoefent op het draaiend vermogen van de invert- of rietsuikeroplossing, zouden de inversieconstanten, volgens bovenstaande formule berekend, terwijl genoemde invloed niet in rekening is gebracht, foutief zijn.

Ook zou dan het berekenen der $\alpha_\infty$-waarden volgens vergelijking (2) alleen dan tot goede resultaten leiden, als het zuur, dat bij de inversie werd gebruikt, een invloed op het draaiend vermogen niet uitoefent; deze formule toch geeft bij gelijke t, z en l dezelfde waarde voor $\alpha_\infty$, onafhankelijk van den aard en de concentratie van het zuur, dat in de oplossing aanwezig is.

In de literatuur komen slechts weinig en veelal tegenstrijdige gegevens voor over den invloed, dien zuren op het spec. draaiend vermogen van saccharose- en invertsuikeroplossingen uitoefenen. [1]) In elk geval waren deze gegevens voor mijn onderzoek niet voldoende. Ik besloot daarom zelf eenige voorloopige proeven te nemen, ten einde vast te stellen, of bij mijn definitieve metingen een correctie zou moeten worden aangebracht voor den invloed van het gebruikte zuur. Nagegaan diende dus te worden, of oplossingen van rietsuiker in verschillende zuren van verschillende concentraties, bij een bepaalde temperatuur, in het bijzonder onder de bij mijn proeven heer-

---

1) Zie o.a. v. LIPPMANN, Chemie der Zuckerarten, Braunschweig, 1904, 3de druk, bldz. 922 e. v. en 1181 e. v.

schende omstandigheden, al dan niet gelijke rotaties vertoonen, en hetzelfde zou moeten worden bepaald voor oplossingen van invertsuiker.

Indien echter rietsuiker wordt opgelost in een zuur, treedt terstond inversie in, die, wat hare snelheid betreft, o.a. afhankelijk is van de temperatuur. Om dus proeven over den genoemden invloed te kunnen nemen, moest gezorgd worden, dat de inversiesnelheid zoo klein mogelijk, liefst practisch nihil, was en dit kon worden bereikt door de temperatuur der oplossingen in de buurt van 0° C. te houden.

Om dit te bereiken moesten dus suiker- en zuuroplossingen bij 0° gemengd en tijdens het polariseeren op die temperatuur worden gehouden.

De polarimeterbuis was daartoe voorzien van een metalen mantel, waardoor heen water kon stroomen en waarin een thermometer was geplaatst. Met behulp van een electrisch gedreven pompinrichting kon nu uit een behoorlijk geïsoleerd opgestelden bak, waarin zich water en stukken ijs bevonden, water van 0° worden gepompt, dat, na den mantel gepasseerd te zijn, weer in den bak met ijs terugkeerde. Tijdens het rondstroomen door het buizenstelsel, dat ter isolatie geheel omwikkeld was met flanel, werd het water iets warmer, zoodat de temperatuur in den mantel niet 0° was, maar bij de verschillende proeven varieerde van 4°.4 tot 3°.9; door sneller te pompen kon ik de temperatuur nog doen dalen tot 2°.2 à 1°.8.

De gang der proeven was als volgt:

Bereid werden een 40 % oplossing van rietsuiker resp. invertsuiker en oplossingen van verschillende zuren in verschillende concentraties, die alle op 0° werden gekoeld. Onder x %-oplossingen zullen wij steeds zulke verstaan, die

per 100 ccm. oplossing x gram opgeloste stof bevatten. Van de zuuroplossingen werden gelijke volumina afgepipetteerd en bij 0° gemengd met even groote volumina der suikeroplossing. Voor het pipetteeren der suikeroplossingen, werd steeds dezelfde, nauwkeurig geijkte pipet gebruikt, terwijl voor de verschillende zuuroplossingen een andere, eveneens zorgvuldig geijkte pipet, dienst deed. De mengsels werden dan in de polarimeterbuis gebracht ten einde de draaiingshoeken te meten. Alsnu stuitte men echter op de volgende moeilijkheid. De temperatuur van de vloeistof in de polarimeterbuis toch was veel lager dan de kamertemperatuur en het gevolg hiervan was, dat de glaasjes, die de polarimeterbuis aan weerszijden afsloten, besloegen, waardoor het instellen onmogelijk bleek. Getracht werd het beslaan der glaasjes te voorkomen door ze met een watje met alcohol te bevochtigen, welk middel niet afdoende bleek te zijn.

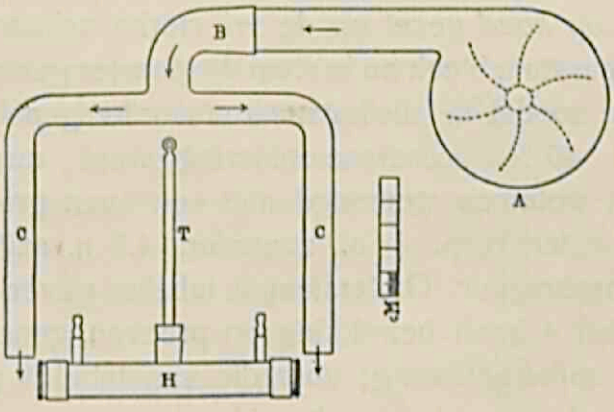



Fig. 1.

De volgende methode nam het bezwaar weg. Zooals in fig. 1 is aangegeven, werd boven de polarimeterbuis

een toestel A geplaatst (Fön), gelijk dit door de kappers veelal voor het drogen der haren wordt gebruikt. In principe komt de werking daarvan hierop neer, dat een electrisch gedreven ventilatortje lucht perst langs een draadweerstand, die electrisch kan worden verhit. Aan dit toestel was een wijde metalen buis B aangebracht, die zich naar onderen vertakte in twee deelen CC, zoodanig, dat deze beide buizen juist eindigden schuins boven de uiteinden van de polarimeterbuis H; op die manier kan dus een sterke luchtstroom langs de glaasjes strijken en alsnu bleek, dat ze door deze inrichting volkomen helder konden worden gehouden. Als de vloeistof gepolariseerd moest worden, werd de buis gevuld, terwijl de pomp krachtig water door den mantel der buis voerde; de glaasjes besloegen daardoor dadelijk, maar door gedurende enkele secunden, door middel van den „Fön" een *warmen* luchtstroom langs de glaasjes te voeren, werd het aanslag weggenomen; zoodra dit het geval was, werd de „Fön" op *koud* gezet en de vrij sterke luchtstroom van kamertemperatuur bleek nu in staat de glaasjes geheel helder te houden, zoodat in alle kalmte kon worden gepolariseerd.

Van de 40% saccharose-oplossing werd nu telkens een gelijk volumen gemengd met een even groote hoeveelheid water resp. $\frac{1}{8}$ n. zoutzuur, 4.5 n. azijnzuur of 4.7 n. phosphorzuur. Onderstaande tabellen geven de resultaten. Tabel 4 heeft betrekking op proeven, genomen met eenzelfde suikeroplossing; voor die van tabel 5 werd een nieuwe saccharoseoplossing bereid.

TABEL 4.

| Temp. der buis | Rietsuiker, gemengd met gelijk volumen: | Afgelezen draaiings-hoeken | Gemiddelde draaiings-hoek |
|---|---|---|---|
| 4°.2 | $H_2O$ | 26°.72<br>69<br>68<br>71 | 26°.70 |
| 4 .2 | $\frac{1}{5}$ n. HCl | 26°.71<br>73<br>72<br>69 | 26°.71 |
| 4 .3 | 4.5 n. $C_2H_4O_2$ | 26°.81<br>75<br>79<br>77 | 26°.78 |
| 4 .4 | 4.7 n. $H_3PO_4$ | 26°.76<br>69<br>74<br>77 | 26°.74 |

TABEL 5.

| Temp. der buis | Rietsuiker, gemengd met gelijk volumen: | Afgelezen draaiings-hoeken | Gemiddelde draaiings-hoek |
|---|---|---|---|
| 4°.2 | $H_2O$ | 26°.73<br>76<br>74<br>72 | 26°.74 |
| 4 .2 | 4.5 n. $C_2H_4O_2$ | 26°.72<br>74<br>73<br>73 | 26°.73 |
| 4 .2 | 4.7 n. $H_3PO_4$ | 26°.73<br>75<br>73<br>70 | 26°.73 |

Hoewel de gemiddelde waarden van de draaiingshoeken niet absoluut gelijk zijn, bedraagt het grootste verschil slechts 0.08°, zoodat bij deze proeven van een invloed van het zuur op het draaiend vermogen van de rietsuiker niet sprake is.

Nu moest een dergelijk onderzoek worden uitgevoerd met invertsuikeroplossingen. Dit bleek echter eenige moeilijkheden op te leveren. Bereid werd een 40 % invertsuikeroplossing door gelijke hoeveelheden glucose en laevulose in water op te lossen, en nu bleek, dat er een duidelijk verschil in draaiingshoeken te constateeren was, al naarmate de suikeroplossing gemengd was met water, zoutzuur, azijnzuur of phosphorzuur. De vraag was echter, of de beide enkelvoudige suikers wel absoluut zuiver waren en niet misschien stoffen bevatten, die op de zuren ingewerkt hadden; dan toch zou het verschil in draaiend vermogen aan die onzuiverheden toegeschreven kunnen worden. Beter leek het mij daarom een invertsuikeroplossing te bereiden, door uit te gaan van zuivere rietsuiker en deze met behulp van een zuur te inverteeren. De aldus te verkrijgen invertsuikeroplossing moet echter geheel kleurloos zijn, met het oog op het polariseeren; ook mag ze geen andere stoffen, als bijv. zuren, basen of zouten, bevatten. Verschillende methoden werden beproefd om behoorlijke invertsuiker te bereiden; de beste bleek de hieronder volgende te zijn:

100 gram zuivere rietsuiker wordt opgelost in $^1/_{10}$ n. $H_2SO_4$ tot een volumen van 250 ccm. Deze oplossing wordt door een wattenpropje gefiltreerd in een uitgestoomd, droog kolfje van Jenaglas; een korreltje thymol wordt toegevoegd ter desinfectie. Het kolfje, met gummistop afgesloten, wordt gehangen in een oliethermostaat van 25°

en blijft gedurende een dag of tien daarin hangen. Na volledige inversie moet het $H_2SO_4$ uit de oplossing worden verwijderd; dit kan geschieden door fijn gepoederd $BaCO_3$ toe te voegen tot neutralisatie juist is bereikt. Om nu het fijne $BaSO_4$-neerslag geheel uit de oplossing te verwijderen, werd deze gecentrifugeerd; als ze nu nog door een $BaSO_4$-filter gefiltreerd wordt, verkrijgt men een geheel zuivere, kleurlooze invertsuikeroplossing.

Zulk eene oplossing bevat echter niet precies 40 % invertsuiker, daar tijdens de inversie voluumvermindering plaats heeft en daar door de inwerking van het $BaCO_3$ op het $H_2SO_4$ een weinig water in de oplossing is gekomen. Ik gebruikte bij mijn vergelijkende proeven steeds dezelfde invertsuikeroplossing, zoodat het feit, dat men het suikergehalte niet precies kende, bezwaar niet opleverde. Op dezelfde wijze als bij de proeven met rietsuiker werd nu een hoeveelheid invertsuikeroplossing gemengd met een gelijk volumen water, resp. $^1/_8$ n. zoutzuur, 4.5 n. azijnzuur, 4.7 n. phosphorzuur. Hoewel bij deze vloeistoffen niet meer bij 0° behoefde te worden gepolariseerd, deed ik dit toch om daarna dezelfde bepalingen nog eens te herhalen bij 25°.

Indien terstond na de menging werd gepolariseerd, bleek de draaiingshoek niet constant te zijn, maar langzamerhand te veranderen. Dit is aan multirotatie toe te schrijven. Ik moest daarom met polariseeren wachten, tot dit verschijnsel was afgeloopen.

De resultaten zijn verzameld in de volgende tabellen. De bepalingen van de tabellen 6, 7 en 8 werden uitgevoerd met dezelfde suiker- en zuuroplossingen; die van de tabellen 6 en 7 eenige uren na de menging, die van tabel

8 drie dagen daarna. Voor de bepalingen in tabel 9 werden nieuwe zuuroplossingen gemaakt. De tabellen 10 en 11 hebben betrekking op geheel nieuw bereide zuur- en suikeroplossingen; de bepalingen van tabel 11 zijn een dag na die van tabel 10 uitgevoerd.

De draaiingshoeken in kolom 3 dezer tabellen opgegeven, zijn de gemiddelde waarden van aflezingen, die onderling hoogstens 0°.05 verschilden.

TABEL 6.

| Temp. der buis | Invertsuiker, gemengd met gelijk volumen: | Draaiingshoek |
|---|---|---|
| 4°.4 | $H_2O$ | — 10°.09 |
| 4 .3 | $\frac{1}{8}$ n. HCl | — 10 .09 |
| 4 .2 | 4.5 n. $C_2H_4O_2$ | — 9 .76 |
| 4 .2 | 4.7 n. $H_3PO_4$ | — 10 .55 |

TABEL 7.

| Temp. der buis | Invertsuiker, gemengd met gelijk volumen: | Draaiingshoek |
|---|---|---|
| 4°.2 | 4.5 n. $C_2H_4O_2$ | — 9°.75 |
| 4 .2 | 4.7 n. $H_3PO_4$ | — 10 .55 |

TABEL 8.

| Temp. der buis | Invertsuiker, gemengd met gelijk volumen: | Draaiingshoek |
|---|---|---|
| 2°.2 | $H_2O$ | — 10°.13 |
| 2 .0 | $\frac{1}{8}$ n. HCl | — 10 .17 |
| 2 .2 | 4.5 n. $C_2H_4O_2$ | — 9 .77 |
| 1 .8 | 4.7 n. $H_3PO_4$ | — 10 .56 |

TABEL 9.

| Temp. der buis | Invertsuiker, gemengd met gelijk volumen: | Draaiingshoek |
|---|---|---|
| 2°.0 | $H_2O$ | — 10°.12 |
| 2 .0 | $\frac{1}{8}$ n. HCl | — 10 .10 |
| 2 .0 | 4.5 n. $C_2H_4O_2$ | — 9 .73 |
| 2 .0 | 4.7 n. $H_3PO_4$ | — 10 .54 |

TABEL 10.

| Temp. der buis | Invertsuiker, gemengd met gelijk volumen: | Draaiingshoek |
|---|---|---|
| 4°.2 | 4.5 n. $C_2H_4O_2$ | — 9°.75 |
| 4 .2 | 4.7 n. $H_3PO_4$ | —10 .52 |

TABEL 11.

| Temp. der buis | Invertsuiker, gemengd met gelijk volumen: | Draaiingshoek |
|---|---|---|
| 4°.2 | 4.5 n. $C_2H_4O_2$ | — 9°.74 |
| 3 .9 | 4.7 n. $H_3PO_4$ | —10 .52 |

Uit deze bepalingen blijkt, dat er wel degelijk een invloed van het gebruikte zuur op de draaiing der invertsuikeroplossing valt te constateeren. Immers, terwijl de draaiingshoek der waterige oplossing gemiddeld — 10°.11 is, bedraagt die voor 4.5 n. azijnzuur — 9°.75 en voor 4.7

n. phosphorzuur — 10°.54; de invloed, dien deze beide zuren uitoefenen, is dus van tegengesteld teeken.

De oplossing met zoutzuur geeft als gemiddelde draaiing — 10°.12; dit zuur heeft dus geen of althans een uiterst geringen invloed.

Deze bepalingen werden herhaald bij 25°. De bak met ijs werd vervangen door een waterthermostaat met roerinrichting en toluolregulator; de temperatuur werd zoo ingesteld, dat de thermometer in den mantel der polarimeterbuis juist 25°.0 aanwees. Gebruikt werden oplossingen resp. van zoutzuur $\frac{1}{8}$ n.; van azijnzuur 0.5, 1 en 4.5 n., van phosphorzuur 0.5 en 4.7 n.

Tabel 12 geeft de resultaten.

TABEL 12.

| Temp. der buis | Invertsuiker, gemengd met gelijk volumen: | Draaiingshoek |
|---|---|---|
| 25°.0 | $H_2O$ | — 7°.44 |
| 25 .0 | $\frac{1}{8}$ n. HCl | — 7 .45 |
| 25 .0 | 0.5 n. $C_2H_4O_2$ | — 7 .32 |
| 25 .0 | 1.0 n. „ | — 7 .25 |
| 25 .0 | 4.5 n. „ | — 7 .05 |
| 25 .0 | 0.5 n. $H_3PO_4$ | — 7 .52 |
| 25 .0 | 4.7 n. „ | — 7 .86 |

Vergelijkt men deze tabel met de tabellen 6—11, dan blijkt, dat in beide gevallen de invertsuikeroplossing, gemengd met water, geheel andere waarden geeft; dit komt echter door het verschil in temperatuur. Bij stijgende temperatuur toch heeft een vrij sterke afneming in draaiing plaats. Ook kunnen

de invertsuikeroplossingen in beide gevallen eenigszins in suikergehalte verschillen. Evenwel blijkt ten duidelijkste, dat de invloed van azijn- en phosphorzuur bij deze laatste proeven overeenkomt met dien bij de proeven bij 2° gevonden. Zoutzuur $\frac{1}{8}$ n. vertoont dien invloed niet.

Tegen de proeven, waarvan de resultaten in de tabellen 4—12 zijn vermeld, zou nog de volgende bedenking kunnen worden ingebracht: Zooals reeds is vermeld, werd voor het pipetteeren, zoowel van het water als van de zuuroplossingen, steeds dezelfde pipet gebruikt. Daar het water en de zuuroplossingen in de aangegeven concentraties echter in viscositeit verschillen, is feitelijk het suikergehalte der oplossingen na de menging niet steeds hetzelfde; de kleine verschillen in de gemiddelde draaiingshoeken, zooals de tabellen 4 en 5 die opgeven, zouden dus, behalve aan experimenteerfouten, ook aan het verschillend suikergehalte der oplossingen kunnen worden toegeschreven. Zoo zouden ook de grootere verschillen van de tabellen 6—12 aan diezelfde oorzaak kunnen worden geweten.

Dat dit niet het geval is, moge uit het volgende blijken: Bepaald werd het gewicht van de hoeveelheid 4.5 n. azijnzuur, resp. water, die uit de pipet vloeide, als deze bij 17° tot aan de streep was gevuld.

| Gewicht | 1ste bepaling | 2de bepaling | Gemiddeld |
|---|---|---|---|
| 4.5 n. azijnzuur | 10.3458 | 10.3106 | 10.3282 gr. |
| Gewicht water | 10.0225 | 10.0448 | 10.0337 gr. |

Vervolgens werd het specifiek gewicht bij 17° van 4.5 n. azijnzuur bepaald; hiervoor werd bij twee onafhankelijke bepalingen gevonden: 1.0294 en 1.0296; gemiddeld: 1.0295.

Het spec. gew. van water bij 17° bedraagt 0.9988.

Het volumen van de azijnzuuroplossing, dat bij 17° uit

de pipet vloeit, is dus 10.032 ccm, terwijl dat van het water, dat bij dezelfde temperatuur uit de pipet stroomt, 10.046 ccm. bedraagt.

Een dergelijk klein verschil in volumen mag worden verwaarloosd.

Later zal nog moeten worden uitgemaakt of het bij mijn definitieve proeven noodig is, een correctie aan te brengen voor den invloed van het ter inversie gebruikte zuur op het draaiend vermogen der suikeroplossing. Zie daartoe bldz. 35 e.v.

Eerst moet echter nog een andere kwestie worden opgelost. Bij het polariseeren der invertsuikeroplossingen toch was mij gebleken, dat multirotatie een rol kan spelen; om aan dit verschijnsel te ontkomen, polariseerde ik niet terstond na de menging, maar wachtte geruimen tijd. Voor het bepalen der inversieconstante is het echter noodig, op een bepaald oogenblik den draaiingshoek te kunnen meten en een wachten tot mogelijke multirotatie verdwenen is, zou een fout te weeg kunnen brengen.

Daarom moest er een middel worden gevonden, om deze moeilijkheid op te heffen. Hier volge dus in de eerste plaats een overzicht van de wijze, waarop ik dit trachtte te bereiken.

---

### B. *Multirotatieverschijnselen.*

Zooals in het eerste gedeelte van dit hoofdstuk reeds werd vermeld, kan het optreden van multirotatie moeilijkheden geven bij het polariseeren. Indien bijv. geïnverteerd wordt bij 50° en dan van de oplossing een deel gebracht

wordt in de polarimeterbuis bij 25°, kan dit temperatuursverschil maken, dat niet terstond de juiste draaiingshoek wordt gemeten, ten gevolge van multirotatie. De oplossing moet geruimen tijd op 25° worden gehouden, voordat een constante draaiing is bereikt. Er moest dus een middel worden gevonden om van deze multirotatieverschijnselen bevrijd te worden. De litteratuur raadplegend, vond ik, dat toevoeging van zuren of basen in het algemeen het multirotatieproces zeer versnelt. De snelheid, waarmede het multirotatieproces wordt opgeheven, is volgens de onderzoekingen van LEVY [1]) en TREY [2]) afhankelijk van den aard en de concentratie van de toegevoegde zuren of basen. OSAKA, [3]) die de onderzoekingen van LEVY en TREY voortzette, kwam tot het resultaat, dat bij de inwerking van basen, de snelheid, waarmee de multirotatie wordt opgeheven, evenredig is met de concentratie der hydroxylionen en dat deze snelheid bij de aanwezigheid van zuren, ongeveer evenredig is met den vierkantswortel uit de waterstofionenconcentratie.

Ik besloot daarom, op het oogenblik, waarop een deel der oplossing moest worden gepolariseerd, dit te verdunnen met een gelijke hoeveelheid van een sterk zuur of een sterke base van bepaalde concentratie. Daardoor zou ik kunnen bereiken, dat de multirotatie snel verdwijnt en dus bij het polariseeren geen fout veroorzaakt; daar het suikergehalte der oplossing door deze verdunning juist op de helft zou zijn teruggebracht, zou ik den gevonden

---

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 301 (1895).
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 193 (1895); **22**, 424 (1895).
3) Zeitschr. f. physik. Chem. **35**, 661 (1900).

draaiingshoek met twee moeten vermenigvuldigen, om de ware draaiing te vinden.

Om tevens een inzicht te kunnen krijgen in de grootte van den multirotatieinvloed, meende ik mijn proeven aldus te moeten inrichten:

In een uitgestoomd, droog kolfje van Jenaglas, dat in een thermostaat van 50° hing, werden resp. 50 ccm. 40 % rietsuikeroplossing en 50 ccm. 1-n. azijnzuur gebracht, welke oplossingen op 50° voorgewarmd waren. Het oogenblik der menging (dus het beginpunt der inversie) werd genoteerd. Na een bepaalden tijd werd ongeveer 25 ccm. van deze oplossing afgepipetteerd in een kolfje, dat in ijs stond, en als de temperatuur van het mengsel tot ongeveer 25° was gedaald, werd hiermee de polarimeterbuis, die omspoeld werd door water van 25°, gevuld en de draaiingshoek gemeten. Dadelijk daarna werd een tweede hoeveelheid (precies 10 ccm.) uit het inverteerend mengsel afgepipetteerd en gebracht in een kolfje, dat reeds 10 ccm. $\frac{1}{8}$ n-HCl-oplossing van 25° bevatte. Daarna werd van dit mengsel de draaiingshoek gemeten. Deze hoek met 2 vermenigvuldigd, verschilde van den hoek bij de vorige bepaling gevonden. Dit komt dus, doordat bij de eerste bepaling (zonder HCl) de multirotatie een rol speelt, terwijl bij de tweede de multirotatie door de aanwezigheid van het zoutzuur snel werd opgeheven. (Daar de inversiesnelheid bij 25° uiterst klein is, werd verondersteld, dat in den tijd, verloopend tusschen de eerste en de tweede bepaling, de samenstelling van het mengsel niet veranderde).

Nu bleek ook, dat de verschillen tusschen twee bepalingen des te grooter werden, naarmate de inversie verder gevorderd was, m. a. w.: dat de verschillen des te grooter

werden, naarmate er meer invertsuiker aanwezig was; dit is dus in overeenstemming met het feit, dat de invertsuiker en niet de saccharose de multirotatie veroorzaakt.

Deze methode, om de birotatie door toevoeging van zoutzuur snel op te heffen, zou dus toegepast kunnen worden, indien er echter niet een andere factor was, die haar onbruikbaar maakt. In het eerste gedeelte van dit hoofdstuk is gesproken over den invloed, dien zuren kunnen uitoefenen op het draaiend vermogen van invertsuikeroplossingen. Indien ik dus, voordat ik ging polariseeren, de suikeroplossing verdunde met zoutzuur, bepaalde ik den draaiingshoek van een oplossing, die behalve suiker en water ook nog azijnzuur en zoutzuur bevat; deze zuren nu kunnen oorzaak zijn, dat ik niet den juisten draaiingshoek vind. De verschillen, boven geconstateerd, zouden dus niet alleen het gevolg kunnen zijn van al of niet opheffing van multirotatie, maar ook van het al of niet aanwezig zijn van het zoutzuur en azijnzuur.

Hoewel dus de multirotatie, door toevoeging van een zuur snel kan worden opgeheven, maakt de invloed, dien dit zuur weer op het draaiend vermogen van de invertsuiker uitoefent, deze methode ongeschikt.

Beter is het dus een middel te bedenken, waardoor de multirotatie, hoewel niet opgeheven, toch in rekening wordt gebracht. Dit middel vond ik in een verhandeling van PALMAER. [1]) Hij bepaalt inversieconstanten (bij 1 Atm. en 48°.18 C) van rietsuiker met zoutzuur in concentraties tusschen 0.1 en 0.001 n. Als bronnen van fouten noemt hij, de niet absolute zuiverheid van suiker en water; ge-

1) Öfversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1897, pag. 5.

deeltelijke neutralisatie van het zuur door alkali, dat door den glaswand wordt afgegeven; benevens het optreden van multirotatie. Als de inversie een bepaalden tijd voortgeschreden is, brengt hij een deel van het mengsel in de polarimeterbuis en bepaalt den draaiingshoek. Daar de inversie bij de temperatuur van het mengsel in de buis (18° C) buitengewoon langzaam verloopt, verwachtte hij gedurende den tijd, dien hij noodig had, om zijn aflezingen te doen, een constante draaiing te zullen vinden. „Um „eine genaue Bestimmung der Drehung zu erhalten, machte „ich daher in aller Ruhe eine grössere Anzahl Ablesungen, „bemerkte aber dann, besonders bei 0.001-normaler Säure, „dass der Winkel keineswegs konstant war, sondern eine „stetige Verschiebung nach der Richtung fortgesetzter „Inversion erlitt. Mit der Zeit wurde jedoch ein konstanter „Wert erreicht. Ich fand bald, dass die Ursache der „Erscheinung eine Birotation des gebildeten Invertzuckers „war, und zwar so dass der Invertzucker allmählich stärkere „Linksdrehung annahm. Wie aus der untenstehenden Tabelle „deutlich hervorgeht, blieb nämlich die Erscheinung aus „sowohl in der ersten Probe, wo noch keine bemerkens„werte Mengen Invertzucker entstanden waren, wie auch „in der ganz vollständig invertierten Lösung. TOLLENS „fand, dass gleich konzentrierte Lösungen von Dextrose und „Lävulose ihre Drehungen änderten von bezw. 105° bis „52°.60 und — 104° bis — 92°.09. Die Aenderung bei der „Dextrose ist somit bei Weitem grösser wie bei der Lävulose. „Nimmt man an, dass im Rohrzucker die Dextrose, even„tuell auch die Lävulose, in der gewöhnlichen, festen Form „sich vorfindet, so steht die gefundene Erscheinung, dass „die Rechtsdrehung abnimmt, hiermit in Einklang.

„Ich teile hier eine Beobachtungsreihe mit, die bei der „Inversion mit 0.001-normaler Säure gemacht wurde. Es „stehen in der ersten horizontalen Zeile die Zeiten, wo „die Proben genommen wurden, und in der ersten vertikalen „die Zeiten, wonach die Ablesungen vorgenommen wurden. „In der vertikalen Reihe mit Rubrik $\infty$ steht eine Beobacht- „ung bei vollständiger Inversion. In der horizontalen Reihe „mit Rubrik $\infty$ stehen die Endwerte. Bei diesen ist der „Fortlauf der Inversion im Polarimeterrohre berücksichtigt „worden; die diesbezügliche Korrektion betrug einige hun- „derttel Teilstriche. Ausserdem sind einige Beobachtungen, „die nach mehr als 4 Stunden gemacht wurden, berück- „sichtigt worden. Die Zeilen $\Delta_{10-20}$ und $\Delta_{10-\infty}$ enthalten „die Differenzen zwischen den Drehungen nach bezw. 10, „20 und $\infty$ Minuten.

TABEL 13.

| | 0′ | 2700′ | 5490′ | 8460′ | 11250′ | $\infty'$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 10′ | +61°.41 | +31°.32 | +12°.20 | — 0°.5 | — 6°.93 | —17°.65 |
| 20′ | +61 .42 | +30 .84 | +11 .16 | — 1 .61 | — 8 .17 | —17 .71 |
| 30′ | — | +30 .72 | +10 .84 | — 1 .68 | — 8 .38 | —17 .65 |
| 60′ | — | +30 .63 | +10 .70 | — 1 .95 | — 8 .70 | —17 .68 |
| 120′ | — | +30 .51 | +10 .66 | — 1 .97 | —— | — |
| 240′ | — | +30 .41 | +10 .59 | —— | — 8 .75 | — |
| $\infty'$ | — | +30 .47 | +10 .60 | — 1 .97 | — 8 .75 | — |
| $\Delta_{10-20}$ | — | 0 .48 | 1 .04 | 1 .11 | 1 .24 | — |
| $\Delta_{10-\infty}$ | — | 0 .85 | 1 .60 | 1 .47 | 1 .82 | — |

„Zu dieser Tabelle werden einige Bemerkungen gefügt. „Die Birotation erwies sich in stärkeren Säurelösungen „schwächer als in den verdünnteren, und in 0.1-normaler „Säure war sie kaum mehr bemerkbar. Die Aenderungen

„von 10 bis 20 Minuten waren bei verschiedenen Normali-
„täten der Säuren und gleicher Anfangsdrehung etwa
„folgende:

| Normalität | 0.001 | 0.002 | 0.005 | 0.01 |
|---|---|---|---|---|
| $\Delta_{10-20}$ | 1.11 | 0.91 | 0.56 | 0.29 |

„Es stimmt dies mit den Angaben von TREY, [1]) LEVY, [2])
„u. A. wonach die Birotation durch Säuren beschleunigt
„wird. Die Erscheinung lässt sich somit am besten bei
„0.001-normaler Säure studieren, und dies noch deswegen,
„dass dabei die fortgesetzte Inversion im Polarimeterrohre
„die kleinste Bedeutung hat".

PALMAER bepaalt nu den invloed, dien de multirotatie uitoefent en brengt voor dezen een correctie aan. Ik besloot op dezelfde wijze dien invloed te bepalen en, indien deze belangrijk mocht blijken te zijn, hem in rekening te brengen.

De inrichting der proeven was als volgt:

In een uitgestoomd, droog kolfje van Jenaglas bracht ik ruim 100 ccm. eener 40% rietsuikeroplossing; in een tweede ruim 100 ccm. eener azijnzuuroplossing van 0.996 n. Beide kolfjes, gesloten met gummistoppen, werden in een oliethermostaat op 50° gehangen. Na eenigen tijd werd van beide oplossingen 100 ccm. afgepipetteerd en gebracht in een derde kolfje, dat eveneens in den thermostaat hing.

Het oogenblik der menging werd genoteerd.

Alsnu werd eerst de begindraaiing bepaald; daartoe mengde ik 10 ccm. van de 40% suikeroplossing en 10 ccm. zuiver water en bracht dit mengsel in de polarimeterbuis, die omspoeld werd door water van 25°. Tien minuten na de menging werd de draaiingshoek bepaald;

1) Zeitschr. f. physik. Chem. **17**, 301 (1895).
2) Zeitschr. f. physik. Chem. **18**, 193 (1895).

gevonden werd 26°.74; 20 min. na de menging werd een 2de aflezing gedaan; resultaat 26°.74; een half uur na de menging geschiedde de 3de aflezing, die weer 26°.74 opleverde. (Onder aflezing wordt hier verstaan het gemiddelde van 3 of 4 instellingen, die snel achter elkaar geschiedden en die onderling nooit meer dan 0°.03 of 0°.04 verschilden).

Van het mengsel, dat ter inversie in den thermostaat van 50° hing, werd nu na een bepaalden tijd 25 ccm. afgepipetteerd en gebracht in een kolfje, dat in ijs stond; daardoor kreeg ik een snelle temperatuurdaling; was de temp. ongeveer 25° geworden, dan werd het mengsel in de polarimeterbuis gebracht. Daarna deed ik snel aflezingen, die eerst elke minuut, later elke 10 minuten werden herhaald.

Na verloop van tijd nam ik uit het inverteerende mengsel een 2de hoeveelheid, die op gelijke wijze werd behandeld enz.

De resultaten van dit onderzoek zijn in Tabel 14 vereenigd.

TABEL 14.

| | 0′ | 345′ | 744′ | 1441′ | 2164′ | 2906′ | ∞′ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8′ | | 19°.62 | 12°.99 | 5°.18 | 0°.15 | — 2°.84 | |
| 9′ | | 19 .59 | 12 .90 | 5 .09 | 0 .06 | — 3 .05 | |
| 10′ | 26°.74 | 19 .56 | 12 .85 | 4 .98 | — 0 .04 | — 3 .25 | — 7°.94 |
| 11′ | | 19 .51 | 12 .84 | 4 .93 | — 0 .15 | — 3 .26 | |
| 12′ | | 19 .51 | 12 .83 | 4 .91 | — 0 .21 | — 3 .28 | |
| 13′ | | 19 .50 | 12 .82 | 4 .90 | — 0 .24 | — 3 .32 | |
| 20′ | 26 .74 | 19 .50 | 12 .80 | 4 .84 | — 0 .27 | — 3 .36 | — 7.94 |
| 30′ | 26 .74 | 19 .48 | 12 .77 | 4 .82 | — 0 .31 | — 3 .37 | — 7.94 |
| 60′ | 26 .74 | 19 .44 | 12 .76 | 4 .81 | — 0 .33 | — 3 .39 | — 7.94 |
| $\Delta_{8-13}$ | —— | 0 .12 | 0 .17 | 0 .28 | 0 .39 | — 0 .48 | —— |
| $\Delta_{13-60}$ | —— | 0 .06 | 0 .06 | 0 .09 | 0 .09 | 0 .07 | —— |

Deze tabel heeft dus betrekking op de inversie bij 50° van de 20% suiker met 0.5 n. azijnzuur. In de eerste horizontale rij staan de tijden van inversie, in minuten; in de eerste kolom de tijden in minuten, gedurende welke polarimeter-bepalingen bij 25° werden uitgevoerd. In de kolom met ~ aangeduid, staan de draaiingshoeken na volledige inversie.

$\triangle_{8-13}$ en $\triangle_{13-60}$ geven het verschil in draaiingshoeken aan van het mengsel, dat resp. 8′, 13′ en 60′ in de polarimeterbuis was gebleven. Terwijl de waarden van $\triangle_{8-13}$ van links naar rechts grooter worden, blijven die van $\triangle_{13-60}$ ongeveer gelijk en zijn ook veel kleiner. Deze laatste verschillen geven eenvoudig het voortschrijden van de inversie in de polarimeterbuis aan; de verschillen tusschen de tijden 8 en 13 daarentegen moeten aan een andere oorzaak worden toegeschreven. Om uit te maken, of multirotatie er de oorzaak van is, moest echter eerst nog een andere proef worden genomen. Zooals gezegd, werd n.l. het mengsel, dat onderzocht moest worden, van 50° (inversietemp.) afgekoeld tot ongeveer 25° (polarisatietemp.) Als de eerste aflezingen worden gedaan, is het echter niet zeker, dat de temperatuur van 25° precies is bereikt. De genoemde verschillen ($\triangle_{8-13}$) zouden dus wel eens het gevolg kunnen zijn van temperatuursveranderingen, daar het mengsel eenigen tijd noodig heeft, om die temperatuur te bereiken. Om uit te maken, of de verschillen aan multirotatie, aan temperatuursveranderingen of aan beide oorzaken tegelijk, moeten worden toegeschreven, nam ik de volgende proef. Gemengd werd een 40% rietsuikeroplossing met een gelijk volumen zuiver water; dit mengsel werd in den thermostaat op 50° gebracht; daarna een

hoeveelheid afgepipetteerd in een kolfje, dat in ijs stond; als de temperatuur tot ongeveer 25° was gedaald, werd de polarimeterbuis gevuld en deed ik aflezingen, die elke minuut werden herhaald.

Deze proef had dus betrekking op een mengsel, waarbij van multirotatie niet sprake kan zijn, wel echter van temperatuursveranderingen. Ik vond:

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Op den tijd o, | als | draaiingshoek | | 26°.73 |
| na 1 | minuut | „ | „ | 26 .73 |
| „ 2 | minuten | „ | „ | 26 .74 |
| „ 3 | „ | „ | „ | 26 .72 |
| „ 4 | „ | „ | „ | 26 .74 |
| „ 8 | „ | „ | „ | 26 .75 |
| „ 10 | „ | „ | „ | 26 .74 |
| „ 12 | „ | „ | „ | 26 .73 |

Gedurende 12 minuten veranderde de draaiing dus niet. Hieruit blijkt dus, dat het mengsel op het oogenblik der eerste aflezing reeds de juiste temperatuur (25°) heeft bereikt. Tevens volgt hieruit, dat de op bldz. 32 genoemde verschillen $\triangle_{8-13}$ niet het gevolg van temperatuurinstelling zijn, maar wel degelijk aan multirotatie moeten worden toegeschreven.

Om na te gaan, of het al dan niet in rekening brengen van dezen multirotatieinvloed merkbare verandering geeft in de inversieconstante, bepaalde ik deze laatste volgens de gegevens van tabel 14 en bracht bij de eerste berekening den multirotatieinvloed *niet*, bij de tweede *wel* in rekening.

TABEL 15.

Multirotatie-invloed *niet* in rekening gebracht.

| t | $\alpha_t$ | k. $10^7$ |
|---|---|---|
| 0 | 26°.74 | —— |
| 345′ | 19 .62 | 2893 |
| 744′ | 12 .99 | 2948 |
| 1441′ | 5 .18 | 2930 |
| 2164′ | 0 .15 | 2921 |
| 2906′ | — 2 .84 | 2865 |
| $\infty'$ | — 7 .94 | —— |

Gemiddeld k. $10^6 = 291$.

TABEL 16.

Multirotatie-invloed *wel* in rekening gebracht.

| t | $\alpha_t$ | k. $10^7$ |
|---|---|---|
| 0 | 26°.74 | —— |
| 345′ | 19 .51 | 2953 |
| 744′ | 12 .82 | 2995 |
| 1441′ | 4 .90 | 2995 |
| 2164′ | — 0 .24 | 3020 |
| 2906′ | — 3 .32 | 3013 |
| $\infty'$ | — 7 .94 | —— |

Gemiddeld k. $10^6 = 300$.

Het al of niet rekening houden met de multirotatie geeft dus een verschil van ongeveer 3 % in de inversieconstante.

Er is echter een meer eenvoudige manier om tot een oplossing te komen. Uit tabel 14 blijkt immers, dat, indien bij het polariseeren met de eerste aflezing ongeveer 10 minuten wordt gewacht, de multirotatie tijd heeft gehad te verdwijnen, terwijl de inversiesnelheid bij 25° zoo klein is, dat een dusdanig wachten is geoorloofd en geen fout met zich brengt. Bij de polarisatiebepalingen zal dus steeds ongeveer 10 min. moeten worden gewacht, voor de eerste aflezingen geschieden.

Tevens kan nu worden uitgemaakt, of de in het eerste gedeelte van dit hoofdstuk besproken invloed van het azijnzuur op de draaiing, in rekening moet worden gebracht. Op bldz. 22 staat aangegeven, dat bij 25° de draaiing van een ongeveer 40 % invertsuikeroplossing, gemengd met een gelijk volumen normaal azijnzuur, — 7°.25 is, terwijl de draaiing derzelfde invertsuikeroplossing — 7°.44 bedraagt als ze gemengd is met een gelijk volumen water. Om dus de waarden van $\alpha$ in tabel 16 te corrigeeren voor den zuurinvloed, moet de $\alpha_\infty$ worden verminderd met (7.44 — 7.25 =) 0°.19 en wordt dus —7°.75. Om de $\alpha_{2906}$ te corrigeeren, moeten we weten, hoeveel procent van de oorspronkelijk aanwezige rietsuiker is omgezet in invertsuiker; een eenvoudige berekening geeft tot resultaat, dat er op den tijd 2906 is gevormd 86.7 % invertsuiker; de aan te brengen correctie wordt dus $\frac{86.7 \times 0.19}{100} = 0.17$; $\alpha_{2906}$ wordt dus —3°.15. Deze methode op de andere waarden van $\alpha$ toepassend, vindt men de gegevens in tabel 17 vermeld.

TABEL 17.

| t | $\alpha_t$ | k $10^7$ |
|---|---|---|
| 0 | 26°.74 | —— |
| 345′ | 19 .44 | 2994 |
| 744′ | 12 .74 | 3040 |
| 1441′ | 4 .78 | 3052 |
| 2164′ | — 0 .09 | 3019 |
| 2906′ | — 3 .15 | 3011 |
| $\infty'$ | — 7 .75 | —— |

Gemiddeld k. $10^6$ = 302.

Vergelijkt men de inversieconstanten van de tabellen 16 en 17, dan blijkt, dat de gemiddelde waarden (k.$10^6$) slechts ongeveer 0.7 % verschillen, en dat de waarden van k.$10^7$ in beide tabellen door elkaar heen loopen. Een correctie aan te brengen voor den invloed van het azijnzuur bij mijn latere proeven leek mij daarom niet noodig.

Uit de onderzoekingen in het tweede gedeelte van dit hoofdstuk beschreven, blijkt dus, dat, hoewel in het algemeen, multirotatieverschijnselen fouten kunnen veroorzaken, zulks bij mijne proeven niet het geval is, omdat de multirotatie voldoende snel verdwijnt.

## DERDE HOOFDSTUK.

### Bepaling der inversieconstante onder druk.

#### I. *De Apparaten.*

Alvorens tot behandeling der proeven onder druk over te gaan, zij eerst een hoofdstuk gewijd aan de bij die proefnemingen gebruikte apparaten. Deze kunnen worden verdeeld in 3 categorieën, te weten:

A. *Apparaten, welke dienen tot het constanthouden en het meten der temperatuur.*

B. *Apparaten, welke dienen tot het constanthouden en het meten van den druk.*

C. *Apparaten, welke dienen tot het uitvoeren der eigenlijke snelheidsmetingen.*

A. Daar de temperatuurcoëfficiënt van de inversiesnelheid zeer groot is, zooals door de proeven van SPOHR [1]), STERN [2]) e.a. is aangetoond, moest er speciaal naar worden getracht, de temperatuur van den thermostaat zoo constant

1) Journ. f. prakt. Chem. **32**, 32, (1885); **33**, 265 (1886).

2) Wied. Ann. **59**, 652 (1896).

mogelijk te houden. Een temperatuurverandering van 0°.02 geeft reeds een verandering van 1% in de inversieconstante.

De thermostaat, waarin de compressiebom (C. B. zie beneden) was opgehangen, bestond uit een koperen cylinder van 50 cM. hoogte en 40 cM. middellijn, waarin zich dun vloeibare minerale olie bevond en die geheel was ingebouwd in een houten kist (buitenafmetingen: 75 cM. hoog; 63 cM. breed; 74 cM. diep) met dubbelen wand, opgevuld met poetskatoen. De kist was van boven met een dubbelwandig deksel, eveneens met poetskatoen gevuld, afgesloten; in dit deksel waren eenige gaten aangebracht, door welke een roerder, een regulator, eenige thermometers enz. (zie beneden) waren gestoken.

Door deze inrichting was de olie met de daarin geplaatste C.B. geheel van de omgeving geïsoleerd; zoodoende kon ook bij hoogere temperatuur, zonder dat merkbare temperatuuruitwisseling met de omgeving plaats had, worden geëxperimenteerd.

Een roerinrichting met metalen schoepen, gedreven door een heeteluchtmotor, zorgde voor energische beweging der olie.

Ter temperatuurregeling werd een electrische regulator gebruikt, welks inrichting en werking blijkt uit fig. 2. Het glazen vat A is met kwik gevuld en aan de glazen capillair B gesmolten. Bij E is een platinadraad door den glaswand aangebracht, welke tegen buigen wordt gevrijwaard door de eveneens aan A gesmolten capillair C.

In B kan een platinadraad F op en neer worden bewogen; de grove instelling kan met de hand geschieden, terwijl de fijnere regeling wordt uitgevoerd met de micro-

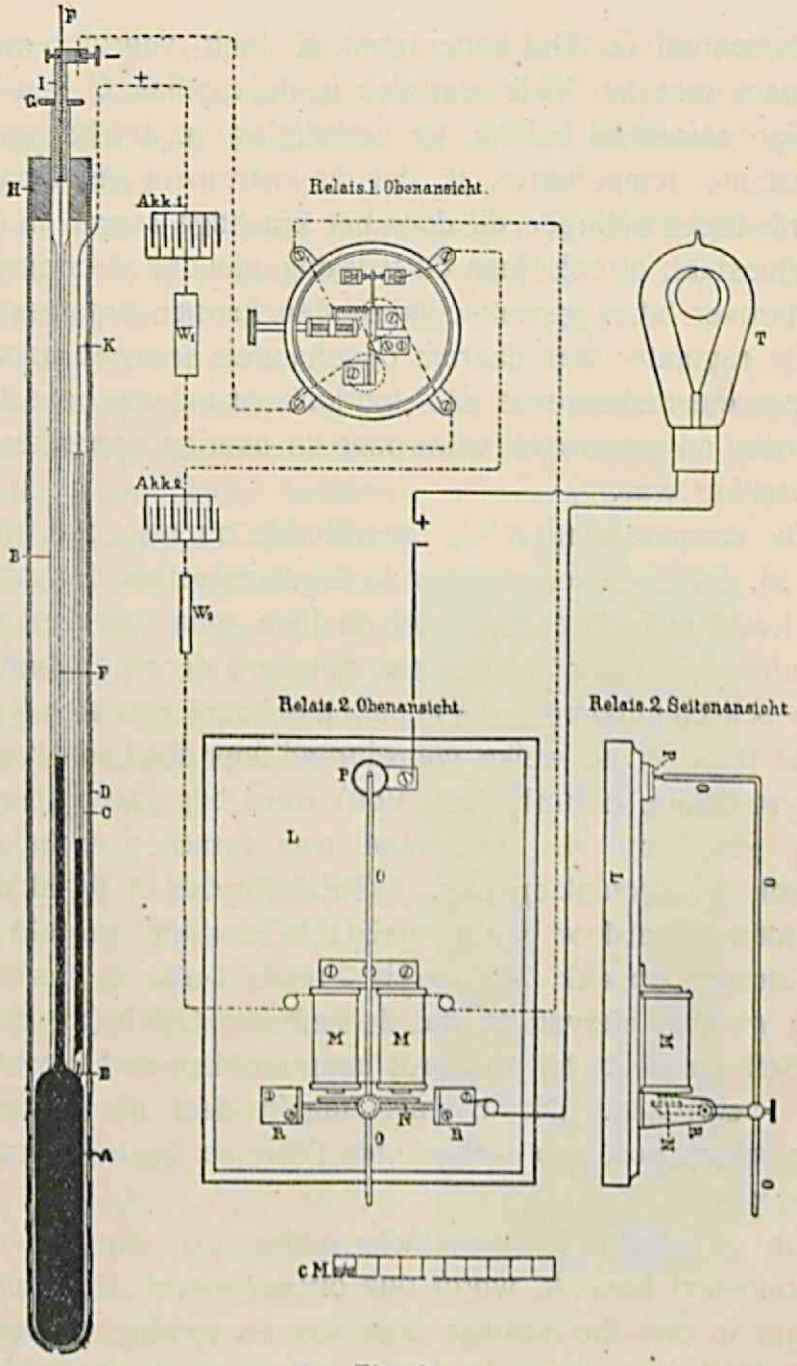

Relais.1. Obenansicht.
Akk.1
Akk.2
Relais.2. Obenansicht.
Relais.2. Seitenansicht
cM

Fig. 2.

meterschroef G. De koperdraad K blijft voortdurend in contact met het kwik, dat zich in de capillair C bevindt.

Van essentieel belang, ter verkrijging van een behoorlijk constante temperatuur, is, dat dit instrument gevrijwaard worde tegen trillingen, die door het krachtige roeren in den thermostaat, alsook door de werking van den electromotor (waarover later) gemakkelijk zouden kunnen ontstaan.

De regulator was daarom opgehangen aan een metalen stang, die rechtstreeks aan den kamerwand was bevestigd en die op geenerlei wijze met de overige apparaten in aanraking was.

De temperatuurregeling geschiedde nu als volgt. (Zie fig 2). Stijgt de temperatuur in den thermostaat, dan maakt de kwikzuil in B contact met de fijne spits van den platinadraad F. Door den stroom, geleverd door een batterij van 5 accumulatoren, die in parallelschakeling waren opgesteld (akk. 1) en welke voortdurend door den hoofdstroom der stedelijke centrale (220 Volt) werd bijgeladen, terwijl een gloeilamp als weerstand was tusschengeschakeld, wordt de stroomloop akk. 1-C-E-A-F-relais 1-$W_1$-akk. 1 gesloten. Daardoor wordt relais 1 in werking gesteld en de stroomloop akk. 2-$W_2$-relais 2-relais 1-akk. 2 gesloten. Het gevolg hiervan is, dat de hefboom OOO (zie relais 2. Seitenansicht) bij M wordt aangetrokken en het contact OP verbroken. Dit contact maakt deel uit van den stroomloop pos. pool—gloeilamp T—relais 2—neg. pool—pos. pool.

De gloeilamp T, die zich onder de olie in den thermostaat bevindt, wordt dus uitgeschakeld. De temperatuur in den thermostaat daalt iets en zoodra het contact van kwik en platina in den regulator wordt afgebroken,

wordt ook de stroomloop 1 en 2 verbroken; de magneet M van relais 2 trekt den hefboom OOO niet meer aan; er ontstaat dus weer contact bij OP en de lamp T gaat weer gloeien.

Door deze inrichting, alsmede door de goede isoleering van den thermostaat, was het mogelijk de temperatuur gedurende onbepaalden tijd tot op slechts enkele duizendste graden constant te houden.

Ter temperatuurmeting diende een thermometer volgens BECKMANN, die verdeeld was in honderdste graden, zoodat duizendsten konden worden geschat. Deze thermometer was geijkt op een normaal thermometer (in 0°.1 verdeeld), die door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg was gecontroleerd.

B. In de eerste plaats dient de compressiebom (C. B.) te worden genoemd. Deze is afgebeeld in fig. 3; ze bestaat uit een stalen cylinder A, welke 35 cM. hoog is, terwijl haar middellijn 14—12½ cM. bedraagt; zij is door middel van een paar ijzeren stangen aan een houten stellage opgehangen en tot aan haar opening in de olie van den thermostaat

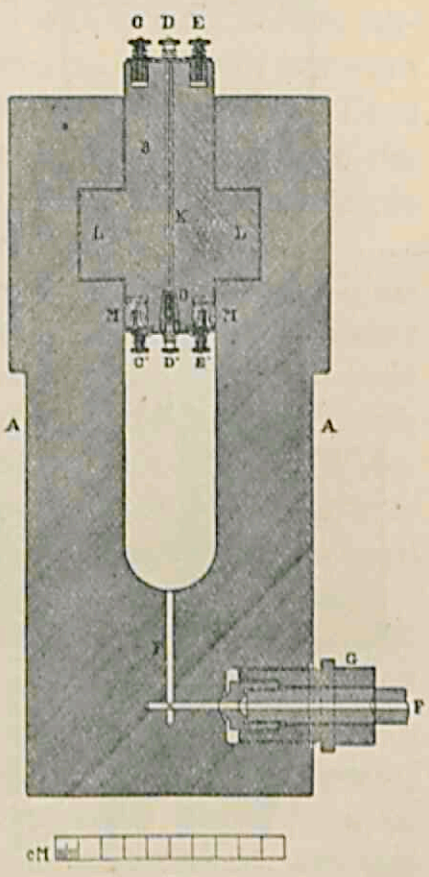



Fig. 3.

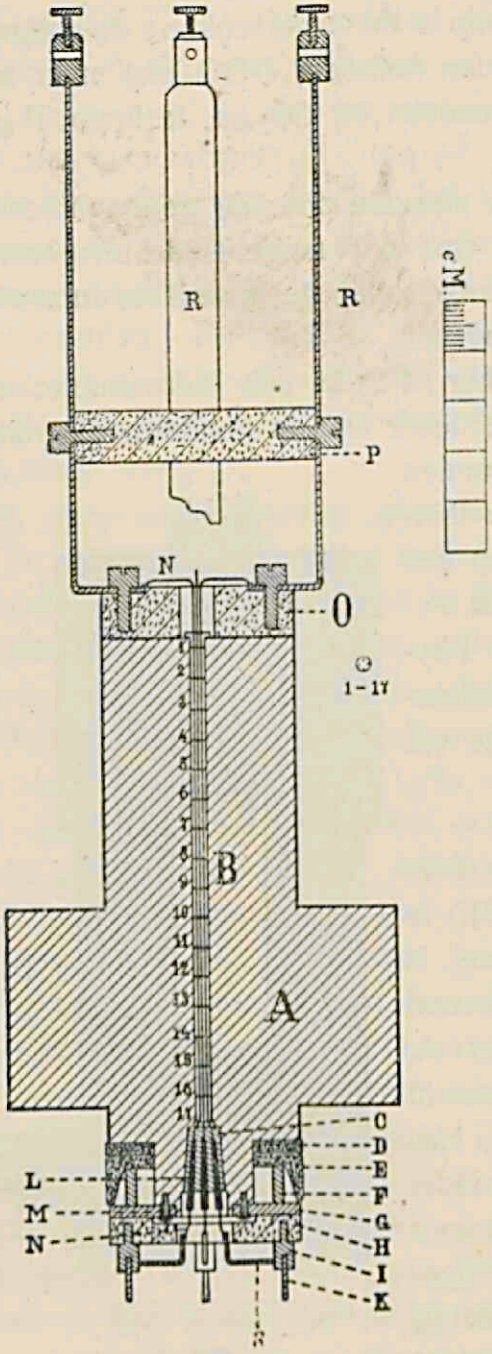



Fig. 4.

gedompeld. Van binnen heeft zij een holte, welker afmetingen 13 bij 4 cM. zijn. Als sluitstuk dient een stalen cylinder B met twee vleugels L L. Bij het inzetten van dit sluitstuk glijden de vleugels langs een paar in den cylinder A uitgesneden openingen; na een draaiing om 90° is de C. B. gesloten.

Fig. 4 geeft een overzicht van het inwendige van dit sluitstuk (Bomstop B. S.).

Teneinde electrische metingen binnen in de bomholte te kunnen uitvoeren, was de B. S. doorboord door een kanaal B, door hetwelk vier platinadraden N (in de figuur zijn er slechts drie geteekend) waren gebracht. Van boven waren deze door middel van vier

schroeven, die in de ebonieten schijf O waren bevestigd, verbonden met vier koperen beugels R, voorzien van poolschroeven. Ter versterking der beugels, was ongeveer te halver hoogte een ebonieten schijf P aangebracht, tegen welke de beugels waren geschroefd.

Ter onderlinge electrische isolatie der draden in het kanaal B, waren daaraan zeventien ebonieten, viervoudig doorboorde kralen geregen, die juist het geheele kanaal B opvulden (op teekening de nos. 1-17; rechts de doorsnede van het kanaal). Het kanaal B was van onderen afgesloten door een ebonieten conus C, waarin vier conische kanalen waren geboord; hierin pasten vier koperen conussen L, die om de platinadraden N waren gesoldeerd. Deze laatste waren aan de stalen beugels S en K verbonden, die door middel van de in de ebonieten schijf H bevestigde schroeven I werden vastgehouden.

Door deze inrichting waren niet alleen de vier platinadraden geheel van elkander geïsoleerd, maar werd tevens een zeer goede afsluiting verkregen. Immers, indien in de bomholte een druk van eenige honderden atmosferen heerschte, werden door de olie, die zich in de C. B. bevond, de koperen conussen L naar boven in den ebonieten conus C gedrongen en werd deze laatste op zijn beurt weer met kracht tegen den stalen cylinder A gedrukt.

Teneinde lekkage langs de randen der B. S. te voorkomen, was deze van onderen voorzien van een schijf D en een manchet E, die beide van leer waren gemaakt, dat in een oplossing van celluloïd in aceton was gedrenkt; zij werden gedragen door twee stalen ringen F en G, welke laatste door middel van de schroefjes M, aan den stalen cylinder A was bevestigd. Door den in de bom

heerschenden druk werd de leeren manchet E door de olie in de C. B. zóódanig tegen de wanden der C. B. gedrukt, dat ook langs dezen weg lekken niet kon intreden.

Door de inrichting van de B. S. was de afsluiting der C. B. zoo buitengewoon goed, dat lekkage, vooral bij een druk van 1500 atm. nagenoeg uitgesloten was. Hoe hooger de druk in de C. B. is, des te beter is de afsluiting.

De cylindrische holte in A (zie fig. 3) staat door middel van een stalen capillair F, welks uitwendige middellijn 15 m.m. bedraagt, (lumen 2.5 m.m.) en die met behulp van een plug G in A is bevestigd, met de perspomp (zie beneden) in verbinding.

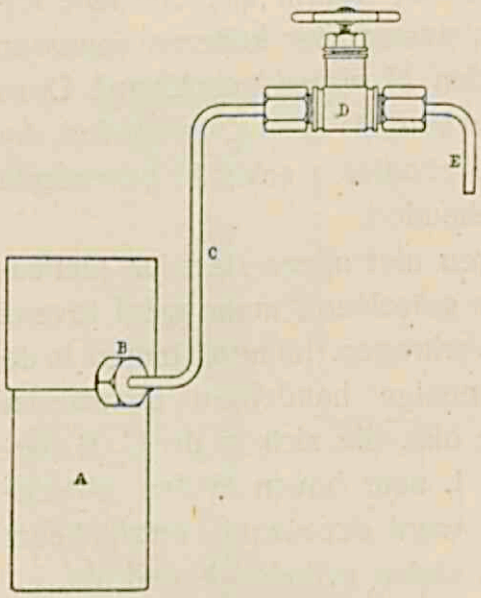



Fig. 5.

Zooals in fig. 5 is te zien, is aan A nog een tweede stalen capillair C aangebracht, welke eveneens met een plug B aan A is bevestigd en die juist onder de B. S. in A uitmondt. Deze capillair, die met een kraan D kan worden afgesloten, dient om de later te beschrijven drukbalans niet alleen met de C. B. in verbinding te brengen, maar tevens ook om te voorkomen, dat bij het sluiten der C. B. lucht in de bomholte achterblijft. Immers, na het sluiten kan zoo lang olie in de C. B.

worden gepompt tot deze bij E begint uit te stroomen, alle lucht uit de C. B. met zich voerend.

Deze capillair is met het oog hierop een zeer belangrijk deel der C. B.

Ter verkrijging van den druk in de C. B., kan olie,

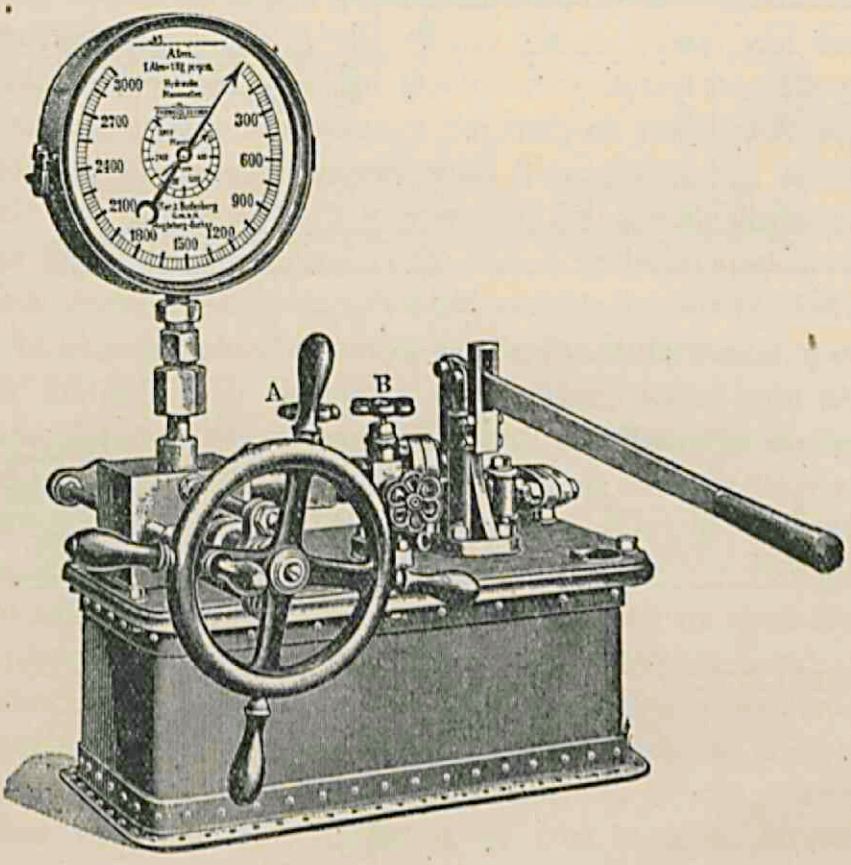



Fig. 6.

welke zich in het reservoir van de perspomp (P. P.; zie fig. 6) bevindt, met behulp van een hefboom worden samengeperst in een stalen vat, dat met een manometer (waarover later) is verbonden. Dit vat staat door

middel van drie kranen in verbinding met de C. B. (kraan A), met de buitenlucht (kraan B) en met de pomp (kraan C).

Met den hefboom kan, bij gesloten kraan B, terwijl de

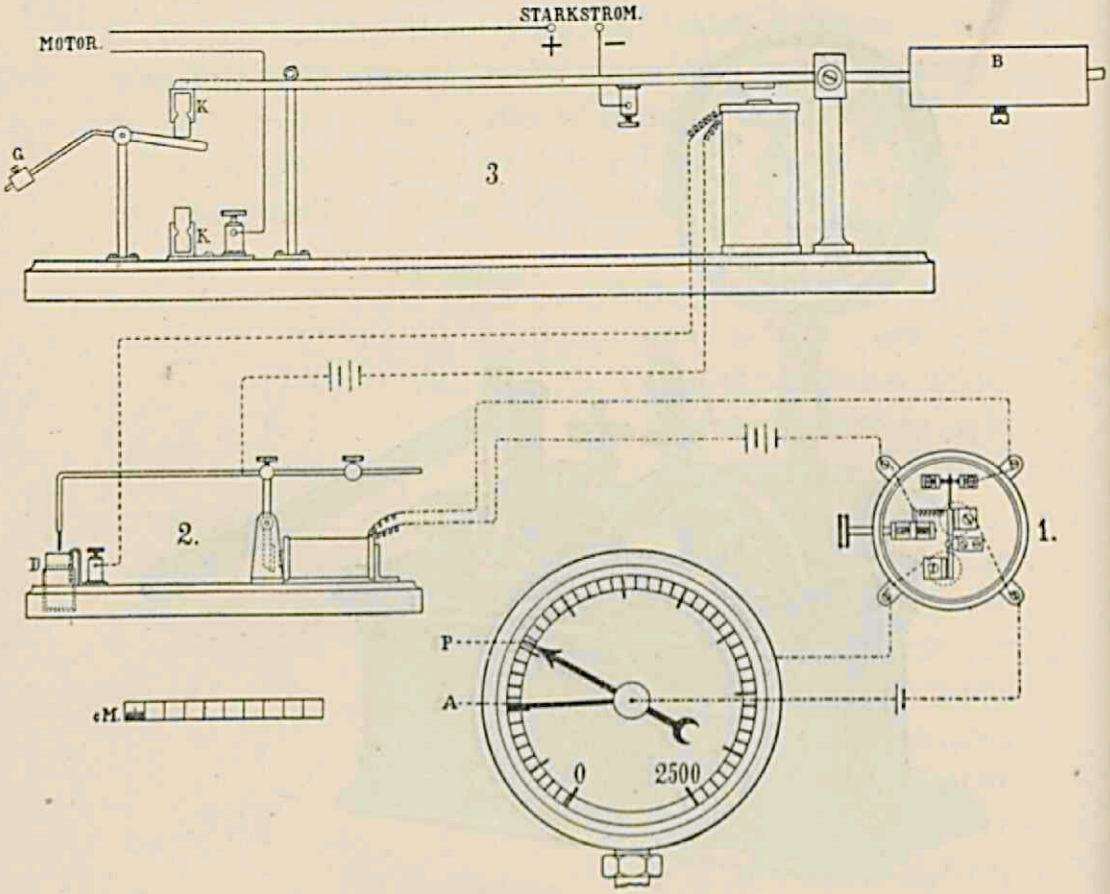



Fig. 7.

kranen A en C open zijn, een druk van 500 atm. worden bereikt. Hoogere drukken (tot 1800 atm.) kunnen worden verkregen door de kranen B en C te sluiten, en met geopende kraan A het rad rond te draaien, waardoor een

stalen cylinder in het lichaam der P. P. wordt geschroefd.

Moest een bepaalde druk constant worden gehouden, dan diende daartoe de volgende inrichting. (Zie fig. 7). Als de druk in de C. B. door de een of andere reden iets daalt, maakt de wijzer P van den manometer contact met een tweeden wijzer A, die op het glazen deksel van den manometer is aangebracht. Daardoor wordt een stroomloop gesloten, waarin zich relais 1 bevindt; dit relais sluit een tweeden stroomloop, waarin relais 2 is opgenomen en dit stelt een derde relais 3 in werking, dat den hoofdstroom van de stedelijke centrale (220 volt, 6 ampère) inschakelt. Door dezen sterken stroom wordt een electromotor (1 P.K.) in beweging gebracht, welks rotatie (1700 omwentelingen per minuut) door 2 houten vliegwielen, welke een lier doen draaien, zeer vertraagd wordt overgebracht op het rad van de P. P., dat door een ketting met het kamrad van bovengenoemde lier is verbonden. Daardoor wordt de schroef van de P. P. een weinig in den cylinder geschroefd en stijgt de druk in de C. B. Heeft de druk zijn oorspronkelijke waarde weer bereikt, dan wordt het electrisch contact tusschen de wijzers P en A op den manometer weer verbroken en tengevolge daarvan wordt de electromotor uitgeschakeld. Door dit afwisselend in- en uitschakelen van den motor, varieert de druk in de C. B. niet meer dan ongeveer 1 ‰ van zijn waarde.

Hierbij dient nog het volgende te worden opgemerkt: Als de stroom, die door het contact tusschen de wijzers A en P wordt gesloten, niet uiterst zwak is, kan langzamerhand het platina vuil worden, waardoor het apparaat slecht zou gaan werken. Door inschakeling van een pas-

senden weerstand kon de stroom uiterst gering worden gemaakt.

Relais 1 moest daarom zeer gevoelig zijn en reeds bij een stroomsterkte van 0.1 ampère in werking kunnen worden gebracht.

Het contact D in relais 2 werd bewerkstelligd door aanraking van een sterke grafietstift met een koolplaatje.

Ten opzichte van relais 3 zij nog vermeld, dat bij aanraking der koolplaten K K een stroom van 6 ampère

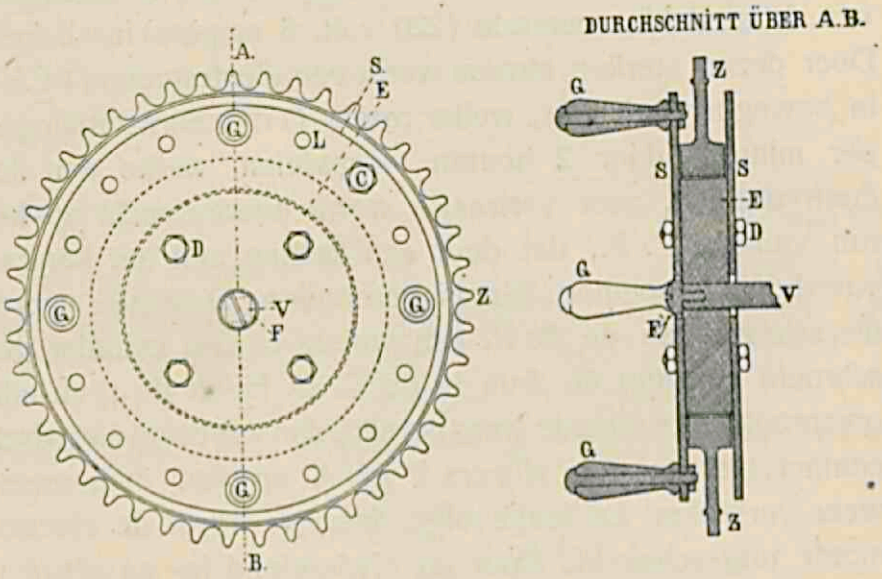



Fig. 8.

(220 Volt) wordt ingeschakeld, die het gebruik van metaalcontacten onmogelijk maakt.

Bij het uitschakelen van den stroom, ontstaat tusschen K en K een sterke lichtboog, die door een tusschen de beide contactplaatsen aangebracht chamotteplaatje wordt

uitgeslagen, zoodra de bovenste koolplaat K door het verbreken van den stroom, door het gewicht B naar boven wordt bewogen.

Het rad van de P. P., dat door den electromotor in beweging wordt gebracht, is afgebeeld in fig. 8. De schijf S, welke de vier handvatsels G draagt, is aan de as V onwrikbaar bevestigd. Hiermee kan de cylinder met de hand

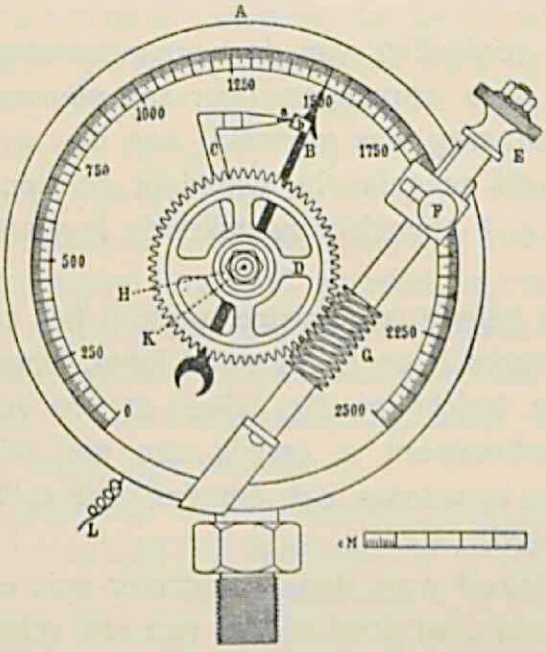



Fig. 9.

in het stalen vat van de P. P. worden geschroefd. Aan V is nu een tweede schijf S aangebracht, terwijl tusschen S en S een schijf van kleiner diameter met behulp van de schroeven D is bevestigd. Om deze laatste schijf draait een kamrad Z Z, dat de bovengenoemde ketting draagt. In dit kamrad zijn op bepaalde afstanden evenals in de

schijven S S, gaten L geboord, waardoor een ijzeren pin C kan worden gestoken. Draait nu de electromotor, dan zal de ketting het tandrad Z in beweging brengen en dit neemt op zijne beurt, wanneer de pin C op haar plaats is, de schijven S S mede, waardoor ook de as gaat draaien en de druk dus wordt verhoogd.

Ter meting van den druk, werd een veermanometer volgens *Bourdon* (tot 2500 atm.) gebruikt; hij is afgebeeld in fig. 9.

Daar de verdeeling van de manometerschaal vrij grof was, werd deze vervangen door een nieuwe, die langs fotografischen weg was gemaakt. Aan den wijzer B was een fijne naald aangebracht, waardoor de stand van den wijzer tot op 1 atmosfeer nauwkeurig kon worden afgelezen.

Van groot belang is de wijze, waarop het contact tusschen de wijzers B en C tot stand komt. Daartoe diende de volgende inrichting: De wijzer C was voorzien van een fijne potloodpunt a, terwijl aan den wijzer B een ijzeren blokje b, waarop zich een dun platinablikje bevond, was gesoldeerd.

Op het deksel van den manometer was een kamrad D aangebracht, dat door middel van een schroef zonder eind G kon worden rondgedraaid. Aan het uiteinde van deze spil bevond zich een schroefknop E. Het rad D was aan een as bevestigd, die door het glas van het deksel liep en aan welke de wijzer C was bevestigd. Daar deze laatste van de overige deelen van den manometer moest zijn geïsoleerd, was tusschen het rad D en de as een ebonieten ring K aangebracht. Aan de as kon een koperdraad H worden bevestigd (in contact met den wijzer C),

ter toeleiding van den electrischen stroom; de andere koperdraad L was aan de achterzijde van den manometer aangebracht en stond in verbinding met den wijzer B.

Moest nu de manometer op een bepaalden druk worden ingesteld, dan werd eerst de schroef F losgedraaid; daardoor kon de spil G zoover van het kamrad D worden verwijderd, dat dit met de hand kon worden rondgedraaid. De druk in de C. B. werd met behulp van de P. P. op een zoodanige waarde gebracht, dat de wijzer B een iets te lagen druk aanwees. Vervolgens werd het kamrad D rondgedraaid, totdat de punt a van den wijzer C het platinablikje van b aanraakte. Dan werd de spil G weer tegen het rad D gedrukt, en de schroef F vastgezet. Door nu den schroefknop E te draaien, kon het rad D met den daaraan bevestigden wijzer C worden voortbewogen tot hij juist den gewenschten druk aangaf. Alsdan werd door omzetting van een handel de stroomloop, van welken de wijzers B en C deel uitmaakten, gesloten, waardoor de electromotor werd ingeschakeld.

De manometer kon telkens worden geijkt met een drukbalans (D.B.) zooals fig. 10 aangeeft. De inrichting van dit apparaat is aldus: in het stalen blok C is een holte geboord, die den vorm heeft van twee cylinders van verschillende middellijn, welker assen in elkaars verlengde liggen. In deze opening past een zuiger van volkomen denzelfden vorm. Wordt nu door de capillair R dunne minerale olie uit de C. B., welke onder druk staat, onder den zuiger geperst, dan wordt deze opgeheven.

Om evenwicht te kunnen maken, zijn aan den zuiger met behulp van de stang A een aantal gewichten G opgehangen. Wordt de stang te zwaar belast, dan zal de zuiger

de olie te veel samenpersen; is de belasting te klein, dan is het omgekeerde het geval. Alleen als het aanhangende gewicht overeenkomt met den druk in de C. B. zal de zuiger in evenwicht zijn. Teneinde de wrijving, die de zuiger tegen den wand van den cylinder uitoefent, zoo gering mogelijk te maken, kon de zuiger met de daaraan opgehangen gewichten, door middel van een knop K, om zijn as worden gedraaid. De gewichten vertegenwoordigden resp. 100, 40 en 20 atm.; teneinde ook drukken tot op enkele atmosferen te kunnen meten, werden deze gewichten gewogen, waardoor het mogelijk werd, den zuiger ook met gewone gewichten te belasten en deze in atmosferen uit te drukken.

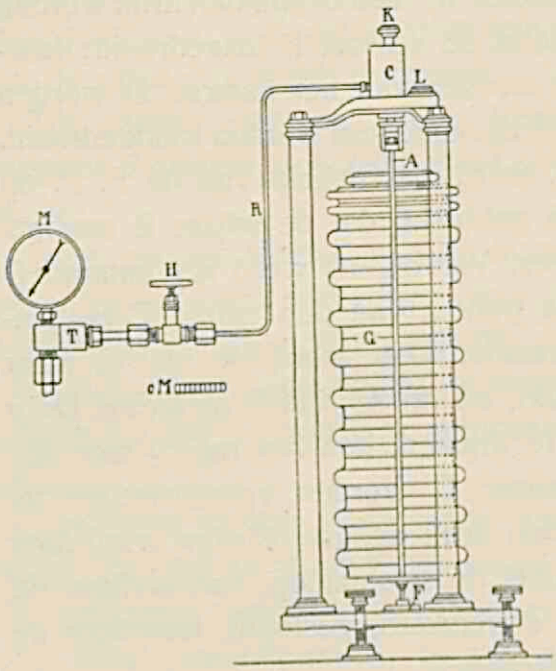


Fig. 10.

De D. B. stond op drie schroeven, waardoor het mogelijk was, haar horizontaal te plaatsen, hetgeen met het waterpas L kon worden gecontroleerd.

Om nu den manometer te controleeren, werd de D. B., die door middel van de capillair R met de C. B. in verbinding staat, bezwaard met gewichten, die een willekeurigen druk vertegenwoordigden; daarna werd dan met de P. P. zoolang olie in de C. B. gepompt tot

de zuiger van de D. B. in evenwicht was. Dan kon de druk, dien de manometer aangaf, worden afgelezen; het verschil tusschen deze waarde en die, welke de gewichten representeerden, gaf de fout van den manometer aan op het punt van de schaal, waarop de wijzer was ingesteld.

Uit Tabel 18 blijkt, dat de manometer in den loop van den tijd niet noemenswaard veranderde, niettegenstaande hij soms dagen achtereen onder hoogen druk had gestaan.

TABEL 18.

| Reëele waarden van den druk volgens druk-balans: | Aanwijzingen van den manometer op: | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | 21 Mei 1913 | 5 Juli 1913 | 12 Nov. 1913 | 17 Febr. 1914 | 3 April 1914 | 18 April 1914 |
| 1500 | 1460 | 1460 | 1461 | 1459 | 1461 | — |
| 1250 | — | 1212 | 1211 | 1209 | — | — |
| 1000 | 959 | 962 | 961 | 961 | 961 | 962 |
| 750 | — | 711 | 711 | 709 | — | 710 |
| 500 | 463 | 465 | 464 | 463 | 464 | 463 |
| 250 | — | 214 | 214 | 214 | — | 214 |

Ten slotte dient nog melding te worden gemaakt van de veiligheidsinrichting.

Wanneer de druk in de C. B. gedurende zeer langen tijd (langer dan 5 dagen en nachten achtereen) constant moest worden gehouden, kon het gebeuren, dat door de automatische draaiing van het kettingrad (fig. 8) de zuiger geheel in den cylinder van de P.P. was ingeschroefd, zoodat bij verdere draaiing van het kettingrad, tengevolge van het inschakelen van den electromotor, het geheele apparaat uit elkaar zou moeten springen, daar eenige honderden paardekrachten

op het kettingrad werken. Om een dergelijke catastrophe te voorkomen, gebruikten wij de volgende inrichting: Zoodra aan de schroef, die den druk in de C. B. veroorzaakt, nog slechts één winding vrij was, werd automatisch de stroomloop van den manometer naar de relais verbroken en gelijktijdig een electrische bel ingeschakeld, waardoor de experimentator op het apparaat opmerkzaam werd gemaakt. Door het verbreken van den stroomloop tusschen den manometer en relais 1 werd gelijktijdig de electromotor automatisch uitgeschakeld.

De geheele opstelling van het drukapparaat is in de figuur tegenover den titel weergegeven.

C. Tot deze groep van apparaten behooren de polarimeter, de mengpipetten en de twee waterthermostaten met pomp- en roerinrichting.

De polarimeter was een toestel volgens LANDOLT-LIPPICH, met een in drieën gedeeld gezichtsveld. Om dit instrument was een zwart houten geraamte gebouwd, aan alle zijden met zwart doek omhangen en van boven afgesloten met een los deksel in twee helften. Deze inrichting deed dienst als donkere kamer, zoodat het mogelijk was, ook zonder dat het vertrek donker gemaakt werd, te polariseeren.

Als lichtbron diende een TECLU-brander, waarin langs electrischen weg broomnatrium werd verstoven.

De in honderdste graden verdeelde polarimeterschaal kon met behulp van een loupe en een klein electrisch gloeilampje worden afgelezen.

De te polariseeren vloeistof bevond zich in een 2 dM. lange buis, welke aan weerszijden met twee glaasjes werd afgesloten en welke was omgeven door een

metalen mantel met aan- en afvoerbuis voor water. In dezen mantel kon een thermometer worden geplaatst, teneinde de temperatuur van het doorstroomende water te meten.

In fig. 11 stelt H de buis voor met den thermometer T

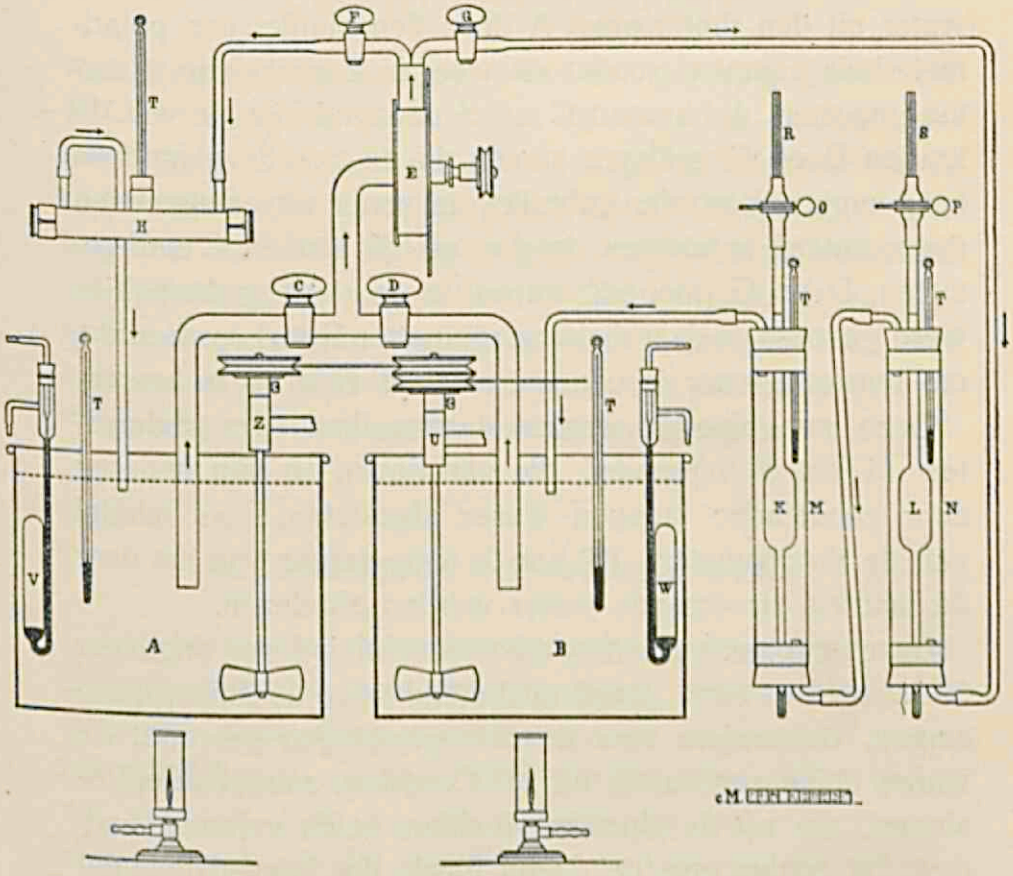



Fig. 11.

en de aan- en afvoerbuizen. Het water, dat door den mantel stroomen moest, werd door middel van een electrisch gedreven centrifugaalpompje E uit den thermostaat A gepompt, om, na den mantel gepasseerd te zijn, weer in dezen thermostaat terug te keeren. Daar steeds bij 25° C.

moest worden gepolariseerd, werd deze laatste door middel van een toluolregulator V zóó ingesteld, dat de thermometer T in den thermostaat 25°.1 C. aanwees; de temperatuur in den mantel der buis was dan juist 25°.0 C.

Het centrifugaalpompje kon dus in de eerste plaats water uit den thermostaat A door den mantel der polarimeterbuis pompen, zoodat dit weer in A terugkwam; daartoe moesten de kranen C en F geopend zijn, terwijl de kranen D en G gesloten bleven. In de tweede plaats kon het pompje ook worden gebruikt, om water uit een tweeden thermostaat B te pompen, dat dan als de kranen C en F gesloten, D en G geopend waren, in de richting der pijltjes werd gevoerd en daarbij de mengpipetten K en L passeerde, om tenslotte weer in den thermostaat B terug te keeren.

Deze mengpipetten werden daartoe door twee glasmantels M en N omgeven, die van boven en van onderen door caoutchouc stoppen waren afgesloten. Door middel van de thermometers TT kon de temperatuur van het door de mantels stroomende water worden afgelezen.

De mengpipetten zelf hadden een inhoud van ongeveer 50 ccm. De eene werd uitsluitend voor de suikeroplossingen, de andere voor de zuuroplossingen gebruikt. Ze waren beide zorgvuldig bij 25° C. geijkt, zoodat de oplossingen, die uit de pipetten vloeiden, gelijk volumen hadden. Uit eenige proefnemingen bleek, dat, hoewel de pipetten bij 25° C. waren geijkt, de volumina van suiker- en zuuroplossingen, ook bij een niet al te veel van 25° C. verschillende temperatuur praktisch gelijk waren.

De inhoud der pipetten werd bepaald, door deze bij 25° C. tot aan de merkstrepen met de oplossingen te vullen, de vloeistoffen uit de pipetten te laten vloeien en

ze te wegen. Van deze oplossingen werd het specifiek gewicht bij 25° C. bepaald, met behulp van een pyknometer in den vorm van een fleschje, terwijl ter berekening werd gebruik gemaakt van de vergelijking:

$$S = \frac{m}{w}(Q - 0.0012) + 0.0012$$

waarin S het spec. gew. van de oplossing (water bij 4° C. = 1), m het gewicht van de oplossing in den pyknometer, w het gewicht van een gelijk volumen water, Q het spec. gew. van dit water bij de temperatuur der bepaling en 0.0012 het spec. gew. van de lucht voorstelt.

Op de pipetten waren door middel van caoutchouc slangetjes twee glazen capillairen R en S aangebracht; met behulp van de klemkranen O en P kon de stand van de vloeistoffen in de pipetten worden geregeld.

---

II. *Bepaling der voorkoeltemperaturen.*

Ter berekening der inversieconstante bij 1 atm. wordt gebruik gemaakt van de vergelijking (1) van bladz. 12. Wanneer men deze vergelijking ook wil bezigen, waar het oplossingen, die onder druk worden geïnverteerd, geldt, zal men er voor moeten zorgen, dat het inverteerend mengsel zoo spoedig mogelijk na de menging de temperatuur en den druk, waaronder de inversie moet verloopen, bereikt. Het op druk brengen gaat zeer snel; voor het verkrijgen van een druk van 1500 atm. is op zijn hoogst 2 minuten noodig. Anders is het echter, waar het de temperatuur betreft. Zooals reeds door ERNST COHEN en DE BOER [1])

1) Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 61 (1913).

is uitgemaakt, stijgt de temperatuur in de C. B. bij een drukverhooging van 1500 atm., tengevolge der compressie, ongeveer 15° C. Indien dus met deze compressiewarmte niet rekening wordt gehouden, zal de bovengenoemde vergelijking ter berekening der inversieconstante, verkeerde resultaten opleveren, omdat de temperatuur der oplossing in het begin van de inversie aanzienlijk te hoog was, terwijl de vergelijking alleen geldt voor constante temperatuur.

Om te maken, dat een oplossing, die onder een druk van 1500 atm. moet worden geïnverteerd, gedurende de inversie eene constante temperatuur heeft, zullen dus de suiker- en zuuroplossingen, voordat zij worden gemengd, moeten worden voorgekoeld op een temperatuur, die ongeveer 15° C. lager is dan de inversietemperatuur. Dan immers zal de temperatuur van het mengsel bij het op druk brengen, tengevolge der compressiewarmte, zooveel stijgen, dat ze gelijk wordt aan die, waarbij moet worden geïnverteerd.

Voor het verkrijgen van behoorlijke constanten bij de inversie onder verschillende drukkingen, is het dus van groot belang, de temperaturen te leeren kennen, op welke de oplossingen moeten worden voorgekoeld, opdat deze bij het onder druk komen, juist de juiste temperatuur bereiken.

Ten einde deze temperaturen te bepalen, maakte ik gebruik van een electrischen weerstandsthermometer; deze bestond uit een dunne glazen buis, op welker omtrek een schroefvormige gleuf was gesneden. In deze gleuf was een bifilair gewonden platinadraad van 0.03 mM. dikte en 2 M. lengte, gelegd. Dit instrument, dat onder aan de

B. S. kon worden bevestigd, maakte deel uit van een brug van WHEATSTONE. Op deze wijze kon dus de temperatuur in de C. B., zoowel bij 1 atm. als bij hoogen druk op een bepaald oogenblik worden gemeten, en konden ook de temperatuursveranderingen bij het op druk brengen worden gevolgd.

Daar echter bleek, dat het zeer lang duurt alvorens een dergelijke thermometer constante eigenschappen verkrijgt en een geheel en al constant worden zelfs niet kon worden geconstateerd, [1]) werd al spoedig van deze methode tot bepaling der voorkoeltemperaturen afgezien.

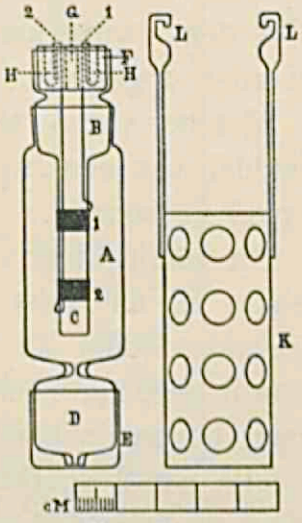


Fig. 12.

In plaats van den weerstand van een platinadraad te meten, besloot ik daarom dien van een electrolyt te bepalen.

Daartoe werd gebruik gemaakt van een dompelelectrode, zooals in fig. 12, links is afgebeeld. Zij bestaat uit een vat A van Jenaglas, met een ingeslepen stop B. Deze stop is hol en van boven afgesloten door een ebonieten schijf F, die door middel van loodwit-glycerine is vastgekit. (Om te voorkomen, dat de stop door eenzijdigen hoogen druk zou breken, was door de schijf F een kanaal G geboord.) Naar onderen loopt de stop in een dunnere buis C uit. Deze laatste is

1) ERNST COHEN en DE BOER deelen hieromtrent mede: Unsere Erfahrungen über die Konstanz solcher unter hohem Drucke verwendeten Platindrähte sind bis dahin nicht besonders günstig. [Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 57 (1913).]

voorzien van twee platinablikjes 1 en 2, die als electroden dienen; zij zijn 0.1 mm. dik en 5 mm. breed, terwijl hun onderlinge afstand 7 mm. bedraagt. Aan deze blikjes zijn platinadraden (0.3 mm. dik) bevestigd, die door den wand van C gesmolten en naar boven zijn omgebogen; zij loopen in de buis C naar boven, gaan door de ebonieten schijf F en komen tenslotte in twee holten HH uit, die in de schijf geboord en met kwik zijn gevuld. In deze kwikbakjes worden twee koperdraadjes, die aan de beugels K van de B. S. (zie fig. 4; bldz. 42) zijn gesoldeerd. Op deze wijze kan dus de dompelelectrode in de C. B. worden opgenomen in een stroomloop buiten de C. B.

Met het vat A, welks inhoud 23 ccm. bedraagt, is, door middel van een capillair, een tweede vaatje D (inhoud 4 ccm.) verbonden.

Dit vaatje heeft van onderen een capillaire opening. Het bakje E, dat juist om het vat D past, wordt met kwik gevuld; indien de vloeistof in A en D door den druk wordt gecomprimeerd, stijgt kwik uit E door de capillair, naar boven en komt in D. Door de aanwezigheid van dit vaatje wordt voorkomen, dat het kwik in A treedt, waardoor de capaciteit van dit vat zou veranderen.

Teneinde de electrode met de vloeistof, waarvan de weerstand moest worden bepaald, te vullen, werd het instrument in een bekerglaasje, dat deze vloeistof bevatte, gedompeld; als D en een gedeelte van A waren gevuld, werd het snel uit de vloeistof genomen en de capillair aan den onderkant van D met den vinger afgesloten; het vat A werd dan verder geheel met vloeistof volgegoten, waarna de stop B er stevig op werd gezet.

De dompelelectrode werd in een ijzeren mandje (fig. 12

rechts), dat door middel van twee sterke beugels LL aan de B. S. kon worden bevestigd en waarin het bakje E was geplaatst, vastgebonden.

Om den weerstand te meten, werd gebruik gemaakt van de bekende combinatie volgens KOHLRAUSCH, waartoe behalve de dompelelectrode, een inductorium, een accumulator, een meetlat en een telefoon dienst deden.

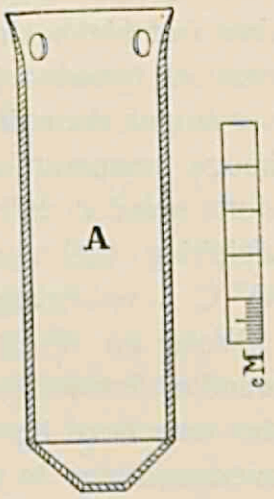


Fig. 13.

De electroden (1 en 2, fig. 12) waren geplatineerd volgens de methode van LUMMER en KURLBAUM. [1])

Bij het vervaardigen van de dompelelectrode was er voor gezorgd, dat zij ten naastenbij dezelfde warmtecapaciteit had, als de vaatjes, die later bij de inversiebepalingen zouden worden gebruikt.

Als electrolyt werd eerst een $\frac{1}{10}$ n. KCl-oplossing gebruikt. Daar echter bij de latere proeven, oplossingen moeten worden gebezigd, die behalve een zuur, ook nog 20 % rietsuiker bevatten, leek het mij beter de dompelelectrode te vullen met een electrolyt, die bestond uit 20 gram rietsuiker, opgelost in een $\frac{1}{64}$ n. KCl.-oplossing tot een volumen van 100 ccm. Bij het bepalen der voorkoeltemperaturen toch, moesten de omstandigheden zooveel mogelijk gelijk worden gemaakt aan die, onder welke de inversiebepalingen zouden worden uitgevoerd.

---

1) KOHLRAUSCH en HOLBORN, Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig 1898, pag. 9.

Om te maken, dat de temperatuursverschillen tusschen den electrolyt en de olie, waarin de C. B. was opgehangen, zoo snel mogelijk werden uitgewisseld, werd in de C. B. een ijzeren cylinder A (fig. 13) neergelaten, die juist in de bomholte paste en die halverwege met kwik was gevuld. Daarna werd de bomholte geheel gevuld met vaseline. (Eerst werd dunne minerale olie gebruikt, maar daar het bleek, dat deze bij 50° C. te dunvloeibaar werd, om een goede sluiting der C. B. te verkrijgen, werd ze vervangen door dikkere olie; maar ook deze bleek bij de hooge temperatuur nog te weinig visceus te zijn. Ten slotte werd door het gebruik van vaseline een voldoende afsluiting verkregen, vooral nadat de temperatuur tot 45° C. was verlaagd.)

Werd nu de B. S. met het daaraan hangende ijzeren mandje, dat de dompelelectrode droeg, in de C. B. gezet, dan was deze laatste dus door kwik omgeven, terwijl de overige ruimte in de bomholte, alsook de holle stop B met vaseline was gevuld. Eventueel in de bomholte ingesloten lucht kon door even met de P. P. te pompen, door de buis E (zie fig. 5; bldz. 44) worden verwijderd.

Allereerst werd nu de weerstand van den electrolyt bij 45° C. en 1 atm. bepaald; deze bleek 342.7 Ω te zijn. Vervolgens werd de druk op 1500 atm. gebracht. Door de compressie stijgt de temperatuur van den electrolyt; de weerstand is daardoor eerst te klein, wordt echter tengevolge van het uitwisselen der compressiewarmte grooter, om ten slotte constant te blijven. De eindwaarde, die na ongeveer een half uur werd bereikt, was 329.3 Ω.

Om na te gaan, of de weerstand met den tijd veranderde, liet ik den electrolyt 24 uur bij constante tempe-

ratuur onder druk staan en bepaalde toen den weerstand nogmaals. Hij bleek nog 329.3 Ω te zijn.

Een drukverhooging van 1500 atm. geeft dus een verlaging van den weerstand van 13.4 Ω.

Nu werd de druk weer afgelaten.

Tengevolge der dilatatie daalt de temperatuur van den electrolyt; de weerstand wordt daardoor grooter; hij neemt langzamerhand weer af, om, zoodra de temperatuur van den electrolyt weer 45° C. is geworden, constant te worden. Hiervoor was ongeveer een half uur noodig. Weer bleek de weerstand 342.7 Ω te zijn.

Verschillende malen werd de weerstand van den electrolyt bij 1 en bij 1500 atm. bepaald en telkens werden dezelfde waarden 342.7 Ω en 329.3 Ω gevonden.

De electrolyt werd nu voorgekoeld op 35° C. Daartoe werd het mandje (zie fig. 12, rechts), waarmee de dompelelectrode aan de B. S. was bevestigd, in een waterthermostaat, die op 35°.0 C. was ingesteld, gehangen.

Na een half uur werd dit geheel zoo snel mogelijk uit den thermostaat genomen en in de C. B. geplaatst.

Nadat deze laatste was gesloten, werd in den kortst mogelijken tijd de druk op 1500 atm. gebracht en de weerstand gemeten. Van het oogenblik, waarop de electrolyt uit den thermostaat werd genomen, tot dat, waarop de eerste meting werd uitgevoerd, verliepen 5 minuten. Bij de eerste meting bleek de weerstand 326.7 Ω te zijn. Na elke minuut werd een meting gedaan. Na 8 minuten was de weerstand tot 329.3 Ω gestegen, na welken tijd hij constant bleef. Weer werd dus dezelfde waarde 329.3 Ω teruggevonden, welke nu echter reeds 8 minuten na de eerste meting werd bereikt.

Gezocht werd nu naar een zoodanige voorkoeltempe-

ratuur, dat de weerstand, na het op druk brengen, in zoo kort mogelijken tijd zijn constante waarde (329.3 Ω) zou kunnen bereiken.

Na eenige proefnemingen bleek de juiste temperatuur 32.°2 C. te zijn; bij de eerste meting (4½ min. na het overbrengen van den electrolyt uit den thermostaat naar de C. B.) bleek de weerstand reeds constant te zijn.

Een dubbelbepaling met versch bereide electrolytoplossing bevestigde dit resultaat.

De electrolyt moet dus op 32°.2 C. worden voorgekoeld, om te maken, dat hij in zoo kort mogelijken tijd de juiste inversietemperatuur (45° C.) en den juisten druk (1500 atm.) bereikt.

Op dezelfde wijze werden de voorkoeltemperaturen voor drukkingen van 1250, 1000, 750, 500 en 250 atm. bepaald; deze bleken 34°.4, 36°.5, 38°.7, 40°.8 en 42°.9 C. te zijn.

---

### III. *Bepaling der inversieconstanten bij 45° C. en 1500 atm.*

Als voorkoeltemperatuur, dit is de temperatuur, welke de vloeistof moet hebben op het oogenblik, dat ze in de C. B. komt, werd dus 32°.2 C. gevonden. De temperatuur, op welke de suiker- en de zuuroplossing moet worden gemengd, moet echter iets hooger zijn, omdat tusschen het tijdstip van mengen en het oogenblik, waarop de C. B. wordt gesloten, eenige tijd verloopt, gedurende welken de vloeistof afkoelt. Eenige proefnemingen, daaromtrent uitgevoerd, leerden, dat de mengtemperatuur 35°.1 C. moest zijn, om te maken, dat het reactiemengsel op het oogenblik, waarop het in de bom komt, 32°.2 C. zij.

Ter bepaling van de inversieconstante bij 45° C. en 1500 atm. werd nu als volgt gehandeld:

Pipet K (zie fig. 11, bldz. 55) werd met een 40 % rietsuikeroplossing gevuld; pipet L met 0.997 n. azijnzuur. Met behulp van het centrifugaalpompje E werd vervolgens water uit den thermostaat B, die op 35°.6 C. was ingesteld, gepompt; dit water stroomde in de richting der pijltjes door de glasmantels M en N en keerde weer in den thermostaat B terug.

Als ondersteld mocht worden, dat de inhoud der pipetten de temperatuur van het langsstroomende water had aangenomen, werden de beide thermometers T afgelezen; temperatuur: 35.°1 C.

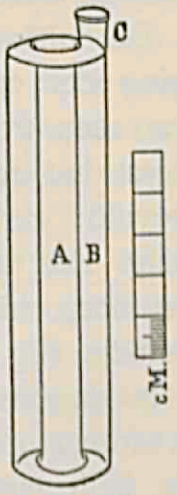


Fig. 14.

Het vaatje, waarin zich de vloeistof tijdens de inversie onder druk bevindt, is afgebeeld in fig. 14. Het bestaat uit een dubbelwandigen glasmantel, welke bij B de vloeistof bevat, terwijl het bij C een opening heeft. Het doel van het kanaal A zal later worden toegelicht.

Een dergelijk reactievaatje, vastgebonden in het ijzeren mandje K (zie fig. 12, rechts), werd tot aan zijn opening onder het water van den thermostaat B gehangen.

Daar steeds naast de proef onder druk een parallelbepaling bij 1 atm. werd uitgevoerd, werd naast den thermostaat een tweede reactievaatje van denzelfden vorm geplaatst. Terwijl dus het eerste op 35°.6 C. werd verwarmd, bleef het tweede op kamertemperatuur.

Verder werd nog een kolfje van 150 ccm. inhoud, dat met een gummistop was gesloten, in den thermostaat gehangen.

Moest nu worden gemengd, dan werden allereerst, door de klemkraantjes O en P een weinig te openen, de vloeistoffen in de pipetten op de ijkstrepen ingesteld. Vervolgens werd het kolfje van 150 ccm. snel uit den thermostaat genomen, afgedroogd, geopend en onder pipet K geplaatst. Door de capillair R weg te nemen en het klemkraantje O geheel te openen, stroomde de suikeroplossing snel uit de pipet in het kolfje. Dan werd dit laatste onder de azijnzuur-pipet L geplaatst en ook deze geledigd. Het oogenblik, waarop deze pipet voor de helft was leeg geloopen, werd genoteerd (tijd A).

De inhoud van het kolfje werd alsnu, ter innige menging der oplossingen, krachtig doorgeschud. Met behulp van een trechtertje met fijn uitgetrokken punt, werd dan eerst het reactievaatje, dat naast den thermostaat stond, gevuld; vervolgens het vaatje, dat in den thermostaat hing. Dit laatste werd dan snel uit het water genomen en door middel van de beugels L L van het koperen mandje (fig. 12 rechts) onder aan de B. S. gehangen.

In de bomholte was van tevoren de ijzeren cylinder, waarover op bldz. 62 is gesproken (fig. 13) en die voor de helft met kwik was gevuld, neergelaten. Het kanaal A (fig. 14) vulde zich, als het reactievaatje in de bomholte werd geplaatst, met kwik, waardoor een zeer snelle instelling van het temperatuurevenwicht tusschen het kwik buiten en de vloeistof binnen het vaatje werd verkregen.

Nadat nu de C. B. was gesloten, werd de druk zoo snel mogelijk op 1500 atm. gebracht, de wijzer C (zie fig. 9, bldz. 49) van den manometer in den juisten stand gebracht en de electromotor ingeschakeld, waardoor bewerkstelligd werd, dat de druk constant bleef.

Alsdan werd het reactievaatje, dat naast den thermostaat stond, geheel onder de olie van den thermostaat, waarin zich de C. B. bevond, gehangen en de tijd genoteerd (tijd B); het vaatje was, ten einde het recht te houden, met een stuk lood bezwaard.

Tenslotte werd het deksel op den thermostaat gelegd en de thermometer van BECKMANN op zijn plaats gebracht.

Het verschil tusschen de tijden A en B bedroeg nooit meer dan 7 minuten. Als beginpunt der inversie werd het gemiddelde dezer tijden genomen.

Nadat de inversie gedurende zekeren tijd had plaats gehad, werd de druk snel afgelaten; het reactievaatje uit de C. B. genomen; de vloeistof (I), met behulp van een pipet van 25 ccm. uit het vaatje gezogen en in een kolfje, dat in ijs stond, gebracht, waardoor de inversie praktisch werd gestopt. Dit oogenblik werd genoteerd (tijd C).

Evenzoo werd met de vloeistof (II), die bij 1 atm. was geïnverteerd, gehandeld; de tijd, waarop de inversie stop werd gezet, werd genoteerd (tijd D).

Het gemiddelde der tijden C en D werd als eindpunt der inversie genomen. Het verschil tusschen C en D bedroeg nooit meer dan 3 minuten.

Alsnu werd de polarimeterbuis H (fig. 11, bldz. 55) met vloeistof I gevuld. Ten einde de oplossing zoo helder mogelijk te krijgen, werd ze bij het vullen der buis, door een trechter met wattenpropje gefiltreerd.

Daar bij 25° C. moest worden gepolariseerd, was een half uur van te voren het centrifugaalpompje E in werking gesteld, zoodat, met uitschakeling van den thermostaat B, water uit den thermostaat A, die op 25°.1 C. was ingesteld, in de richting der pijltjes, door den mantel van de

polarimeterbuis werd gevoerd. De thermometer T in dezen mantel wees dan juist 25°.0 C. aan.

Na ongeveer 10 minuten werd de draaiingshoek bepaald. Deze tijd was, zooals vroeger (bldz. 35) is aangetoond, noodig en voldoende om de multirotatie-verschijnselen te doen verdwijnen. Snel achtereen werden 4 à 5 metingen gedaan, welke nooit meer dan 3 à 4 honderdste graad verschilden; het gemiddelde dezer waarden werd als de juiste draaiingshoek aangenomen.

Nadat het pompje was stil gezet, werd de polarimeterbuis geledigd, snel schoongemaakt en met de oplossing II gevuld. Na ongeveer 10 minuten werd de draaiingshoek bepaald.

Ter berekening van de inversieconstante onder druk, zoowel als bij 1 atm., werd gebruik gemaakt van de vergelijking

$$k = \frac{1}{t} l. \frac{\alpha_o + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty}$$

Voor t werd de tijd in minuten, verloopen tusschen het gemiddelde der tijden A en B en dat der tijden C en D in rekening gebracht. Als tijdmeter werd bij alle proeven hetzelfde zeer betrouwbare horloge, dat naast de C. B. was opgehangen, gebezigd.

$\alpha_t$ stelt den gevonden draaiingshoek na den tijd t voor.

Ten einde de begindraaiing $\alpha_o$ te bepalen, werden de mengpipetten weer gevuld en de menging bij 35°.1 C. uitgevoerd. Dadelijk na het mengen werd het kolfje in ijs geplaatst en als de temperatuur van de vloeistof tot ongeveer 25° C. was gedaald, de polarimeterbuis gevuld en de draaiingshoek bij 25° C. gemeten.

Ook de einddraaiing $\alpha_\infty$ werd experimenteel bepaald.

Daartoe werd de vloeistof, die na de bepaling der begindraaiing overbleef, in een oliethermostaatje van ongeveer 65° C., totaal geïnverteerd. Het kolfje, dat de vloeistof bevatte, was met een gummistop gesloten en tot aan den hals in de olie gehangen. Ter vermijding van bacteriënvorming werd aan de oplossing een korreltje thymol toegevoegd. Na eenige dagen werd een gedeelte dezer oplossing bij 25° C. gepolariseerd en de rest weer in den thermostaat geplaatst. Ten einde zeker te zijn, dat de gevonden draaiingshoek inderdaad de einddraaiing voorstelde, werd eenige dagen later een tweede hoeveelheid gepolariseerd, die gewoonlijk denzelfden draaiingshoek opleverde.

Op deze wijze werd de reactieconstante van 20 % rietsuiker en 0.5 n. azijnzuur bij 45° C. en 1500 atm. bepaald, eerst na een inversietijd van ongeveer 8 uur; daarna werden op gelijke wijze nieuwe bepalingen uitgevoerd, bij welke de tijden van inversie resp. ± 12, 20 en 30 uur waren.

Voor elke bepaling werden opnieuw de begin- en de einddraaiing experimenteel bepaald.

Ook werd herhaaldelijk het nulpunt van den polarimeter gecontroleerd; dit geschiedde door de buis met zuiver water te vullen en bij 25° C. te onderzoeken.

Aldus werden voor de inversieconstante bij 45° C. en 1500 atm. vier waarden verkregen, terwijl tevens (daar naast elke proef onder druk een parallelbepaling bij 1 atm. werd uitgevoerd) een even groot aantal waarden voor de constante bij dezelfde temperatuur en bij den druk van 1 atm. werd gevonden.

Ten opzichte van deze proeven dient nog te worden opgemerkt, dat de azijnzuuroplossing in grooten voorraad was bereid; bij *alle* inversiebepalingen werd van deze zelfde

standaardoplossing, welker normaliteit 0.997 n. bedroeg en die in een uitgestoomde flesch met gummistop en glazen hevel werd bewaard, een hoeveelheid gebruikt. (Van tijd tot tijd werd de sterkte dezer standaardoplossing titrimetrisch bepaald; ze bleek niet te veranderen.)

Daar suikeroplossingen aan bederf onderhevig zijn, werd steeds een zoodanige hoeveelheid 40 % saccharoseoplossing bereid, als voldoende was voor een serie van vier bepalingen. Deze oplossing werd, voorzien van eenige korreltjes thymol, in de ijskast bewaard.

Alvorens de resultaten mijner proefnemingen mede te deelen, mogen eerst eenige bladzijden worden gewijd aan de bespreking der correcties, welke op de inversieconstanten moeten worden toegepast.

---

## IV. *De Correcties.*

De op de bovenbeschreven wijze bepaalde inversieconstante onder druk heeft feitelijk niet betrekking op een mengsel, dat 20 % rietsuiker en 0.5 n. azijnzuur bevat, maar op een van eenigszins andere samenstelling. Immers, tengevolge van de compressie wordt het volumen van het reactiemengsel en daardoor zoowel de suiker- als de zuurconcentratie veranderd.

Om de inversieconstante van een mengsel, dat bij 1500 atm. inderdaad 20 % rietsuiker en 0.5 n. azijnzuur bevat, te leeren kennen, dient te worden nagegaan, op welke concentratie van suiker- en zuuroplossing de experimenteel bepaalde inversieconstante bij 1500 atm. betrekking heeft. Daardoor zal het mogelijk zijn een zoodanige correctie

toe te passen, dat de constante inderdaad aan den gestelden eisch voldoet.

Bepaald zal dus moeten worden: *A.* hoe groot de verandering der azijnzuurconcentratie door een druk van 1500 atm. is en *B.* hoeveel die voor de suikeroplossing door denzelfden druk bedraagt.

Teneinde deze beide grootheden (bv. bij 45° C.) te leeren kennen, moeten wij weten, hoe groot de compressibiliteit van het gebezigde suiker-azijnzuurmengsel bij deze temperatuur bedraagt. Aangezien echter een zoodanig mengsel, tengevolge der inversie, van samenstelling verandert, is het niet mogelijk de compressibiliteit direct te meten. Wel werd getracht dit te doen, door zoo snel mogelijk te experimenteeren, maar voldoende resultaten konden aldus niet worden verkregen.

Tijdens de inversie heeft voluumvermindering plaats. Eenige dilatometerbepalingen bij 45° C. en 1 atm. leerden, dat het volumen gedurende het eerste uur van inversie 0.16 %, gedurende het 75ste uur 0.02 % van zijn oorspronkelijk bedrag, kleiner werd. Indien dus wordt gewacht tot de inversie geheel is afgeloopen, is van voluumverandering niet meer sprake en kan dan de compressibiliteit worden bepaald. In plaats van deze te bepalen voor een mengsel, bestaande uit rietsuiker en azijnzuur, wordt ze dan bepaald van een mengsel, waarin de rietsuiker geheel is omgezet in invertsuiker. De hierdoor begane fout mag echter, daar het hier slechts een correctie geldt, worden verwaarloosd.

Gehandeld werd volgens de methode van Th. W. Richards en Stull, [1]) welke voor ons doel eenigszins werd gewijzigd.

1) Carnegie Institution of Washington. Publication Nr. 7 (1903); Nr. 76 (1907).

Daartoe werd gebruik gemaakt van een piëzometer zooals in fig. 15 is afgebeeld. De ruimte A kan de te onderzoeken vloeistof bevatten. Het vaatje is afgesloten door een holle stop D, die passend in A is geslepen en die van boven open is. Onder aan A is een capillair H, die in een trechterbuis E uitloopt, aangebracht. F en G zijn platinadraden, die door den glasmantel zijn gesmolten en welker uiteinden door de buizen B en C tegen afbreken worden beschermd. De draad G loopt in een zeer fijne punt uit, die juist in de monding van de capillair H eindigt en nauwkeurig gecentreerd moet zijn.

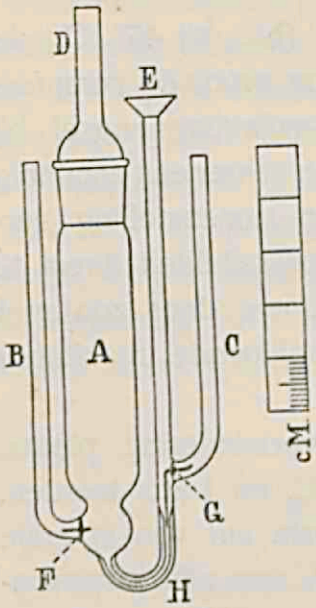


Fig. 15.

Het vat A wordt met zuiver, tweemaal gedistilleerd kwik gevuld en de stop D, die met een spoortje vaseline is ingevet, op haar plaats gebracht. Met behulp van een capillair, die aan een waterstraalluchtpomp is bevestigd, wordt nu zooveel kwik uit de trechterbuis E gezogen, dat het overblijvende kwik, wanneer de piëzometer in een bekerglas met water van 45° C. is gedompeld, juist even met de platinaspits G in aanraking is.

De piëzometer, die leeg was gewogen, wordt afgedroogd en opnieuw gewogen. Bekend is dus het gewicht van het kwik in A.

De buis E wordt met water gevuld, teneinde te voorkomen, dat het kwik met de vaseline in de C. B. in aanraking zou komen.

De buizen B en C worden bijna geheel met kwik en verder met water gevuld. Ook de stop D wordt voorzien van kwik; dit heeft ten doel de stop zwaar te maken, zoodat bij de later te beschrijven manipulaties, de kans op verschuiven zoo gering mogelijk wordt.

Onder aan de B. S. zijn twee koperdraadjes, die in verbinding staan met twee der platinadraden N (zie fig. 4, bldz. 42) gesoldeerd, en die bij het bevestigen van den piëzometer aan de B. S. in het kwik van de buizen B en C reiken. Wordt nu de B. S. in een stroomloop, van welke een weerstandsbank, een droogelement en een galvanometer deel uit maken, opgenomen, dan zal deze laatste een uitslag geven, omdat de kringloop door het contact tusschen B, F, H, G en C is gesloten.

Wordt nu de druk in de C. B. verhoogd, dan wordt het kwik in den piëzometer samengeperst en bij een bepaalden druk zal het kwik in de capillair H een zoodanigen stand aannemen, dat het contact met de platinaspits G wordt verbroken; de stroomloop is daardoor geopend en de galvanometer verliest zijn uitslag. Door den druk iets te verlagen, wordt het contact weer hersteld; de naald van den galvanometer slaat uit. Een kleine drukverhooging doet de naald weer op het nulpunt terugkeeren enz.

Telkens wanneer de naald van den galvanometer een uitslag geeft, wordt de druk op den manometer afgelezen.

Op deze wijze wordt dus de druk bepaald, bij welken het contact tusschen het kwik in H en de platinapunt G weder intreedt.

Alsnu wordt de druk afgelaten, de C. B. geopend, de piëzometer van de B. S. los gemaakt, de buis E zorgvul-

dig van vaseline bevrijd en een afgewogen druppeltje kwik door deze buis aan het kwik in A toegevoegd. Na het vaatje weer in de C. B. te hebben geplaatst, wordt opnieuw de druk, bij welken nu het contact tusschen het kwik in A en de punt C wordt verbroken en weer hersteld, bepaald.

Aldus wordt voortgegaan tot het geheele drukinterval tusschen 1 en 1500 atm. is doorloopen.

De piëzometer wordt vervolgens geledigd en schoongemaakt. Dan brengt men zooveel kwik in A, dat de platinapunt F er mede in aanraking is en weegt. De trechterbuis E wordt met een gummistopje afgesloten en A geheel gevuld met de te onderzoeken vloeistof, in casu het waterige mengsel van azijnzuur en invertsuiker (zie bldz. 71).

De stop, die met eenige milligrammen van een mengsel vaseline, paraffine en schapenwolvet is ingevet, wordt, onder zorgvuldig vermijden van luchtbelletjes, op haar plaats gebracht. Nadat het gummistopje bij E is verwijderd, wordt de piëzometer weer gewogen, zoodat dus het gewicht der te onderzoeken vloeistof bekend is.

Dan wordt met een capillair zooveel kwik uit de trechterbuis weggezogen, dat het overblijvende kwik, als de piëzometer tot 45° C. is verwarmd, juist in aanraking met de punt C is. Nadat de buizen B en C, evenals de stop D, gedeeltelijk met kwik zijn gevuld, worden zij verder met water aangevuld; ook de buis E wordt geheel met water volgegoten.

Verder wordt geheel op dezelfde wijze als bij de proeven met kwikvulling gehandeld.

Het volgende voorbeeld moge deze bepalingen verduidelijken.

**Compressibiliteitsbepalingen bij 45° C.**

*Proef I met kwikvullling.*

Gewicht van den piëzometer + ingevette stop + Hg = 92.7027 gr.

Gewicht van den piëzometer + ingevette stop = 19.0299 gr.

Gewicht van het Hg = 73.6728 gr.

De druk, bij welken zich het contact instelt, is 195.5 atm.

Na toevoeging van 0.0341 gr. Hg, was die druk 497 atm.
„ verdere „ „ 0.0315 „ „ „ „ „ 790.5 „
„ „ „ „ 0.0220 „ „ „ „ „ 1001 „
„ „ „ „ 0.0362 „ „ „ „ „ 1344.5 „
„ „ „ „ 0.0208 „ „ „ „ „ 1553 „

Met behulp van deze getallen, werd een kromme getrokken, met de hoeveelheden toegevoegd kwik als ordinaten (0.1 mgr. = 1 mm.) en de drukkingen als abscissen (1 atm. = 1 mm.). Uit deze curve kan ook de hoeveelheid kwik, die zou moeten worden toegevoegd, om van een willekeurigen druk $P_2$ tot een hoogeren druk $P_1$ te geraken, worden afgelezen.

Ter contrôle werd een nieuwe bepaling uitgevoerd, die de volgende resultaten opleverde.

*Proef II met kwikvulling.*

Gewicht van het kwik = 73.6832 gr.

Contact stelt zich in bij 317 atm.

Verder werd gevonden:

Na toevoeging van 0.0288 gr. Hg, een druk van 553 atm.
„ verdere „ „ 0.0284 „ „ „ „ „ 830 „
„ „ „ „ 0.0266 „ „ „ „ „ 1087 „
„ „ „ „ 0.0219 „ „ „ „ „ 1303 „

Na verdere toevoeg. van 0.0179 gr. Hg, een druk v. 1488.5 atm.

Met behulp dezer getallen werd een tweede curve getrokken, die met de eerste identiek bleek te zijn.

*Proef I met suikervulling.*

Gewicht van den piëzometer met ingevette stop + Hg + suikeroplossing = 32.0891 gr.

Gewicht van den piëzometer met ingevette stop + Hg = 26.5869 gr.

Gewicht van de suikeroplossing = 5.5022 gr.

De druk, bij welken zich het contact instelt, is 543 atm.

Na toevoeging van 0.2284 gr. Hg, is de druk 653.5 atm.
„ verdere „ „ 0.2759 „ „ „ „ „ 786.5 „
„ „ „ „ 0.3773 „ „ „ „ „ 985 „
„ „ „ „ 0.3302 „ „ „ „ „ 1161 „
„ „ „ „ 0.4562 „ „ „ „ „ 1405 „

*Proef II met suikervulling.*

Gewicht van de suikeroplossing = 5.3230 gr.

Contact stelt zich in bij 474 atm.

Verder werd gevonden:

Na toevoeging van 0.4203 gr. Hg, een druk van 682 atm.
„ verdere „ „ 0.4470 „ „ „ „ „ 913 „
„ „ „ „ 0.4180 „ „ „ „ „ 1142 „
„ „ „ „ 0.3265 „ „ „ „ „ 1322 „
„ „ „ „ 0.3206 „ „ „ „ „ 1502 „

Ten einde uit deze gegevens den compressibiliteitscoëfficiënt der suikeroplossing te berekenen, wordt gebruik gemaakt van een vergelijking (3), die op de volgende wijze wordt afgeleid.

Noemen wij w het gewicht van het kwik, dat bij de bepalingen met suikervulling moet worden toegevoegd,

om den druk, bij welken het contact zich instelt, van de waarde $P_2$ op de hoogere waarde $P_1$ te brengen; $w^1$ de overeenkomstige hoeveelheid bij de proeven met kwikvulling;

W het gewicht van de suikeroplossing;

D het specifiek gewicht dier oplossing bij 45° C.;

$D_{Hg}$ het spec. gew. van kwik bij 45° C.;

$\beta$ den waren of absoluten compressibiliteitscoëfficiënt van de suikeroplossing in het drukinterval $P_1—P_2$ bij dezelfde temperatuur;

$\beta^1$ de overeenkomstige waarde voor kwik,

dan stelt de uitdrukking

$$\frac{W}{D}(P_1—P_2)\,\beta$$

de voluumvermindering van de suikeroplossing bij 45° C. in het drukinterval $P_1—P_2$ voor, terwijl

$$\frac{W}{D}(P_1—P_2)\,\beta^1$$

de vermindering van een gelijk volumen kwik in hetzelfde interval en bij dezelfde temperatuur aanduidt.

Het verschil tusschen deze beide uitdrukkingen kan echter ook worden weergegeven door

$$\frac{w—w^1}{D_{Hg}}(1—P_1\,\beta^1)$$

We vinden dus:

$$\frac{W}{D}(P_1—P_2)(\beta—\beta^1) = \frac{w—w^1}{D_{Hg}}(1—P_1\,\beta^1)$$

of

$$\beta = \frac{(w—w^1)(1—P_1\,\beta^1)\,D}{D_{Hg}\,W\,(P_1—P_2)} + \beta^1 \qquad (3)$$

Om $\beta$ voor een bepaald drukinterval, bijv. van 543 atm. tot 653.5 atm. te berekenen, moeten wij kennen:

w; uit de cijfers van proef I met suikervulling blijkt dat w = 0.2284 gram is;

$w^1$; uit de curve, over welke op blz. 75 is gesproken, lezen we voor $w^1$ 0.0118 gram af;

$P_1$ en $P_2$; deze waarden zijn resp. 543 en 653.5 atm.;

D; twee onafhankelijke bepalingen van het spec. gew. der suikeroplossing bij 45° C. leverden $d \cdot \frac{45°}{4°} = 1.0751$ op;

$D_{Hg}$; hiervoor werd 13.485 genomen;

W; het gewicht der suikeroplossing bedroeg 5.5022 gr.;

$\beta^1$; in aansluiting met de onderzoekingen ven BRIDGMAN [1]) werd hiervoor $4.10^{-6}$ genomen.

We vinden dus:

$$\beta_{\substack{543 \\ 653.5}} = \frac{(0.2284-0.0118)\,(1-653.5\times 0.000004)\,1.0751}{13.485 \times 5.5022\,(653.5-543)} + 0.000004$$

of

$$\beta_{\substack{543 \\ 653.5}} = 0.0000324.$$

Tabel 19 bevat de compressibiliteitscoëfficiënten $\beta . 10^6$ bij 45° C. van een totaal geïnverteerde suikeroplossing (vóór de inversie bestond de oplossing uit 20 gram rietsuiker, opgelost in 0.5 n. azijnzuur, tot een volumen van 100 ccm.), berekend volgens de gegevens van proef I met suikervulling (bldz. 76).

---

[1]) Proceed. Amer. Acad. of Arts and Sciences **47**, 377 (1911).

TABEL 19.

| Temperatuur 45° C. | |
|---|---|
| Drukintervallen (atm.) | $\beta . 10^6$ |
| 543 — 653.5 | 32.4 |
| 653.5— 786.5 | 32.4 |
| 786.5— 985 | 29.9 |
| 985 —1161 | 29.6 |
| 1161 —1405 | 29.5 |

Tabel 20 geeft de waarden van $\beta . 10^6$, berekend volgens de cijfers van proef II met suikervulling (blz. 76).

TABEL 20.

| Temperatuur 45° C. | |
|---|---|
| Drukintervallen (atm.) | $\beta . 10^6$ |
| 474— 682 | 32.6 |
| 682— 913 | 31.3 |
| 913—1142 | 29.7 |
| 1142—1322 | 29.5 |
| 1322—1502 | 29.1 |

Beide tabellen vereenigd, leveren ons de volgende serie waarden voor den compressibiliteitscoëfficiënt der bedoelde oplossing bij 45° C.

TABEL 21.

| Temperatuur 45° C. | |
|---|---|
| Drukintervallen (atm.) | $\beta . 10^6$ |
| 474 — 682 | 32.6 |
| 543 — 653.5 | 32.4 |
| 653.5— 786.5 | 32.4 |
| 682 — 913 | 31.3 |
| 786.5— 985 | 29.9 |
| 913 —1142 | 29.7 |
| 985 —1161 | 29.6 |
| 1142 —1322 | 29.5 |
| 1161 —1405 | 29.5 |
| 1322 —1502 | 29.1 |

Ter verkrijging van goede resultaten bij de compressibiliteitsbepalingen, zijn de volgende aanwijzingen van zeer groot belang.

1°. De piëzometer moet absoluut schoon zijn. Dit wordt bereikt door het apparaat eerst in een bekerglas met ligroïne te plaatsen, ten einde de vaseline, die bij het uitnemen uit de C. B. in groote hoeveelheid aan het instrumentje blijft hangen, te verwijderen. Vervolgens wordt de ligroïne met alcohol weggenomen en het vaatje met gedistilleerd water nagespoeld. Dan wordt, ten einde de platinapunt G te reinigen, eenig warm geconcentreerd salpeterzuur in het vaatje gebracht; de minste verontreiniging der platinapunt n.l. doet de bepalingen mislukken. Na verwijdering van het salpeterzuur wordt eerst met gedistilleerd water, vervolgens met 96 % alcohol en ten-

slotte met absoluten aether gewasschen. Na het apparaatje in een luchtstroom te hebben gedroogd, is het voor gebruik gereed.

2°. Bij het sluiten van den piëzometer met de stop, moet er op worden gelet, dat geen luchtbelletjes worden ingesloten.

3°. De stop moet onwrikbaar vastzitten. Bij eenige mijner proeven, werden de vreemdste verschijnselen waargenomen, zonder dat er schijnbaar een reden voor bestond; ten slotte bleek het niet voldoende vastzitten der stop de oorzaak te zijn. Bij de bepalingen met kwikvulling werd de stop met een spoortje vaseline ingevet. Bij de vulling met suikeroplossing werd eerst vet niet gebruikt, daar ik meende, dat de oplossing zelve een voldoende sluiting tusschen stop en vaatje zou bewerkstelligen. Dit bleek echter niet het geval te zijn. Bij 45° C. toch werd de suikeroplossing zoo dunvloeibaar, dat zij langzamerhand langs de stop uit het vaatje naar buiten drong. Gezocht werd daarom naar een vet, dat bij kamertemperatuur niet te hard is en ook bij 45° C. niet te week wordt. Uitstekend bleek een mengsel van schapenwolvet met paraffine en vaseline te voldoen.

4°. Bij de proeven met kwikvulling moet, voordat de druk, bij welken zich het contact instelt, wordt bepaald, deze eerst gedurende eenige oogenblikken een paar honderd atmosferen te hoog worden gehouden. Hierdoor wordt het kwik een eind in de capillair teruggedrongen, zoodat de capillairwand met water wordt bevochtigd, hetgeen voor een scherpe instelling noodzakelijk bleek te zijn.

Bij de proeven met suikervulling, kan het echter ge-

beuren, dat het kwik, door den druk te veel te verhoogen, tengevolge der groote samendrukbaarheid van de suikeroplossing, geheel uit de capillair wordt weggedrongen, zoodat eenig water in de gelegenheid is door de capillair in de oplossing te geraken, waardoor de bepaling foutief wordt. Nooit werd daarom bij deze bepalingen de druk meer dan 100 atm. te hoog gemaakt.

5°. Steeds moet de druk worden afgelezen op het oogenblik, waarop het contact tusschen het kwik en de platinapunt wordt *hersteld* en niet op dat, waarop het wordt *verbroken*. Bij het verbreken van het contact heeft, vooral als de platinapunt niet absoluut schoon is, wel eens vertraging plaats.

Bij volkomen zuiverheid zoowel van kwik als platinapunt en bij zeer zorgvuldig experimenteeren, is echter het verschil tusschen den druk, bij welken het contact verbroken en dien, bij welken het hersteld wordt, zoo gering, dat dit op den manometer niet valt waar te nemen.

Een dergelijke kleine drukvariatie kan worden verkregen door de kraan A (zie fig. 6, bldz. 45), met de hand een weinig open of dicht te draaien.

6°. Alvorens een nieuwen druppel kwik in den piëzometer te brengen, moet de trechterbuis zorgvuldig worden gereinigd. Steeds dringt tijdens de proeven n.l. eenige vaseline uit de C. B. in de buis en bij het toevoegen van een druppel kwik zou deze laatste bij het glijden langs den wand der buis eenigszins vet kunnen worden, waardoor het contact zich niet scherp kan instellen. Deze reiniging geschiedt door, na eerst eenig water uit de buis te hebben gezogen, kleine wattenpropjes, die met ligroïne zijn bevochtigd, met behulp van een platinadraad in de

buis op en neer te bewegen; dan wordt de buis weer met water gevuld en de kwikdruppel er in gebracht.

De correcties, welke voor de concentratievermeerdering der *azijnzuur*-oplossing door den druk moeten worden aangebracht (zie A. bldz. 71), kunnen nu op eenvoudige wijze met behulp der gevonden compressibiliteitscoëfficiënten worden berekend.

Uit tabel 21 volgt, dat $\beta$ bij 1500 atm. 0.0000291 is. Het volumen van het reactiemengsel wordt door dien druk dus $100 \times 1500 \times 0.0000291 = 4.4\,\%$ kleiner, de bruto zuurconcentratie dus evenveel grooter.

De experimenteel bepaalde inversieconstante bij 1500 atm. heeft dus betrekking op een oplossing, die wat zuurconcentratie betreft, bij dien druk niet 0.499 n. was, maar 4.4 % sterker.

Ten einde dus de constante te leeren kennen, die gevonden zou worden als de zuurconcentratie bij 1500 atm. inderdaad 0.499 n. was, moet de experimenteel bepaalde inversieconstante met 4.4 % worden verminderd.

De op deze wijze berekende correcties voor verschillende drukkingen zijn in onderstaande tabel verzameld.

TABEL 22.

| Temperatuur 45°.0 C. | |
|---|---|
| Druk in atm. | Correcties in proc. |
| 1 | 0 |
| 250 | — 0.8 |
| 500 | — 1.6 |
| 750 | — 2.3 |
| 1000 | — 3.0 |
| 1250 | — 3.7 |
| 1500 | — 4.4 |

Als tweede correctie moet de verandering der *suiker*-concentratie door den druk (zie B. bldz. 71) in rekening worden gebracht.

Hoewel men, volgens de wet der massawerking, [1]) zou verwachten, dat een verandering der suikerconcentratie een invloed op de snelheid van inversie niet uitoefent, is door de onderzoekingen van OSTWALD [2]) en door die van SPOHR [3]) bewezen, dat dit wel het geval is.

Een verklaring voor dit verschijnsel werd gegeven door ERNST COHEN, [4]) die er op wees, dat uit kinetisch oogpunt in een meer geconcentreerde suikeroplossing de ruimte, waarin de zuur- en de suikermoleculen elkaar kunnen ontmoeten, kleiner en dus de botsingswaarschijnlijkheid (dus ook de reactiesnelheid) grooter is, dan in een oplossing, die minder suikermoleculen bevat, m.a.w., dat het eigen volumen der suikermoleculen in de oplossing in rekening moet worden gebracht.

Het volumen van de moleculen in een 20 % suikeroplossing, $b_{20}$, kunnen wij op de volgende wijze berekenen:

Aangenomen, dat er evenredigheid tusschen inversiesnelheid en zuurconcentratie bestaat, mogen we voor een 25 % resp. 20% suikeroplossing van gelijke zuurconcentratie, de vergelijking opstellen:

$$k_{25} : k_{20} = \frac{1}{100 - b_{25}} : \frac{1}{100 - b_{20}}$$

---

1) Door de onderzoekingen van ROSANOFF [Journ. Americ. Chem. Soc. **33**, 1911 (1911)] is aangetoond, dat zelfs bij gebruik van vrij geconcentreerde zuuroplossingen de inversie van rietsuiker volgens deze wet verloopt.

2) Journ. f. prakt. Chem. **31**, 315 (1885).

3) Journ. f. prakt. Chem. **33**, 265 (1886).

4) Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 442 (1897).

waarin $k_{20}$ en $k_{25}$ de inversieconstanten, $b_{20}$ en $b_{25}$ de eigen volumina der suikermoleculen in de oplossing voorstellen.

Daar $b_{25} = \frac{5}{4} b_{20}$ is, vinden wij:

$$b_{20} = \frac{100\ (k_{25} - k_{20})}{\frac{5}{4}\ k_{25} - k_{20}} \qquad (4)$$

Om dus $b_{20}$ bij een bepaalde temperatuur en bij verschillende drukkingen te berekenen, moeten we, behalve de inversieconstanten van 20% rietsuiker en 0.5 n. azijnzuur bij dezelfde temperatuur en dezelfde drukkingen, ook nog de constanten van 25% rietsuiker onder overigens gelijke omstandigheden, kennen.

Voor $k_{20}$ bij 45° C. was gevonden (zie tabel 36, blz. 99):

| | | |
|---|---|---|
| bij | 1 atm. | 0,000157 |
| „ | 500 „ | 166 |
| „ | 1000 „ | 172 |
| „ | 1500 „ | 175 |

De $k_{25}$ werd bij dezelfde temperatuur bepaald en leverde de volgende waarden:

| | | |
|---|---|---|
| bij | 1 atm. | 0.000161 |
| „ | 1500 „ | 177 |

Deze waarden achtereenvolgens in vergelijking (4) substitueerend, vinden wij voor $b_{20}$:

| | | |
|---|---|---|
| bij | 1 atm. | 9.1 |
| „ | 1500 „ | 4.3 |

Tusschen 9.1 en 4.3 interpoleerend, vinden wij voor $b_{20}$

| | | |
|---|---|---|
| bij | 500 atm. | 7.5 |
| „ | 1000 „ | 5.9 |

Noemen wij x de suikerconcentratie bij een bepaalden druk en $b_x$ het volumen der suikermoleculen in de

oplossing bij denzelfden druk, dan kunnen wij zeggen:

$$b_{20} = \frac{20}{x} b_x$$

$$\text{of:} \quad b_x = x \frac{b_{20}}{20} \qquad (5)$$

De waarden van x bij 45° C. en verschillende drukkingen volgen zonder meer uit de compressibiliteitscoëfficiënten (zie tabel 21). De suikerconcentratie, die bij 1 atm. 20 % bedroeg, is door den druk van 1500 atm. 20 $(1 + 1500 \times 0.0000291) = 20.87$ % geworden.

Aldus vinden wij voor x:

| | | | |
|---|---|---|---|
| bij | 500 | atm. | 20.33 % |
| „ | 1000 | „ | 20.59 % |
| „ | 1500 | „ | 20.87 % |

De aldus berekende waarden van $b_{20}$ [1]) en van x in vergelijking (5) substitueerend, vinden wij voor $b_x$:

| | | | |
|---|---|---|---|
| bij | 500 | atm. | 7.62 |
| „ | 1000 | „ | 6.07 |
| „ | 1500 | „ | 4.49 |

Noemen wij ten slotte r en s het suikergehalte der oplossingen per 100 ccm.; $b_r$ en $b_s$ de eigen volumina der suikermoleculen in de oplossingen; $k_r$ en $k_s$ de bij r en s behoorende snelheidsconstanten, dan kunnen wij uit de vergelijking:

$$k_r : k_s = \frac{1}{100 - b_r} : \frac{1}{100 - b_s}$$

de verhouding dezer snelheidsconstanten bij verschillende drukkingen berekenen.

[1]) Door DE BOER (proefschrift, Utrecht, 1913) werd bij het bepalen van $b_x$ bij *verschillende* drukkingen steeds de waarde van $b_{20}$ bij 1 *atm.* gesubstitueerd. Dat daardoor een fout wordt begaan, blijkt wel uit het feit, dat volgens bovenstaande berekening de $b_{20}$ bij 1500 atm. meer dan de helft kleiner is dan de $b_{20}$ bij 1 atm.

Zoo wordt b.v. voor 1500 atm.:

$$k_r : k_s = \frac{1}{100-4.49} : \frac{1}{100-4.3} = 1.002$$

Op deze wijze vinden wij:

bij 500 atm. $k_r : k_s = 1.001$
„ 1000 „ „ „ = 1.002
„ 1500 „ „ „ = 1.002

De correcties, die dus ten gevolge van de verandering der suikerconcentratie door den druk, op de inversieconstanten moeten worden toegepast, zijn in tabel 23 opgegeven. (Daar de concentratie door den druk grooter dan 20 % is geworden, moeten de inversieconstanten, om ze op 20 % suiker te reduceeren, met het gevonden aantal procenten worden *verminderd.*)

TABEL 23.

| Temperatuur 45°.0 C. | |
|---|---|
| Druk in atm. | Correcties in proc. |
| 1 | 0 |
| 250 [1]) | — 0.1 |
| 500 | — 0.1 |
| 750 [1]) | — 0.2 |
| 1000 | — 0.2 |
| 1250 [1]) | — 0.2 |
| 1500 | — 0.2 |

[1]) De correcties voor de drukkingen van 250, 750 en 1250 atm. zijn gevonden, door de waarden van $b_{20}$ bij deze drukkingen te interpoleeren tusschen de waarden van $b_{20}$ bij 1, 500, 1000 en 1500 atm.

## VIERDE HOOFDSTUK.

### De Resultaten.

A. *Bepaling der inversieconstante bij 45°.0 C.*

Wij geven hier uitvoerig een voorbeeld van den gang der proeven bij 1500 atm.; wij kunnen ons dan bij de andere drukkingen met het weergeven der verkregen cijfers tevreden stellen.

Bepaling der inversiecontante bij 45°.0 C. en 1500 atm. 20 gram rietsuiker per 100 ccm.; azijnzuur 0.499 n.

Zie voor de beschrijving der bepaling: bldz. 64—70.

I. *Inversietijd ± 8 uur.*

De thermostaat B is ingesteld op 35°.6 C.

De temperatuur van de vloeistoffen in de mengpipetten (40 % rietsuiker resp. 0.997 n. azijnzuur): 35°.1 C.

De suiker- en de zuuroplossing wordt gemengd: 7 October 12u 21 (tijd A).

Het reactiemengsel is onder druk: 7 October 12u 27 (tijd B).

Het verschil tusschen de tijden A en B bedraagt dus 6 minuten.

De inversie is begonnen: 7 October 12u 24 (het gemiddelde tusschen de tijden A en B).

De begindraaiing bij 25°.0 C. bepaald; vijf aflezingen uitgevoerd:

| | |
|---|---|
| | 204°.04 |
| | 09 |
| | 07 |
| | 06 |
| | 08 |
| Gemiddeld: | 204°.07 |

Het nulpunt van den polarimeter bepaald: 177°.57.

De begindraaiing is dus (204°.07 — 177°.57 =) 26°.50.

Ten einde de einddraaiing te leeren kennen, werd de rest van het reactiemengsel, ter volledige inversie, in een thermostaat van ± 70° C. gehangen.

De inversie van de oplossing onder druk (oplossing I) werd gestopt: 7 October 8ᵘ 44 (tijd C).

De inversie van de oplossing bij 1 atm. (oplossing II) werd gestopt: 7 October 8ᵘ 46 (tijd D).

Het verschil der tijden C en D bedraagt dus 2 minuten.

Eind der inversie: 7 October 8ᵘ 45 (het gemiddelde tusschen de tijden C en D).

De inversie heeft dus 8ᵘ 21 min. of 501 minuten geduurd.

De oplossing I wordt gepolariseerd (temp. 25°.0 C.). Vier aflezingen uitgevoerd:

| | |
|---|---|
| | 197°.80 |
| | 79 |
| | 78 |
| | 79 |
| Gemiddeld: | 197°.79 |
| Het nulpunt bedraagt (zie boven): | 177°.57 |
| Draaiingshoek: | 20°.22 |

De oplossing II wordt gepolariseerd (temp. 25°.0 C.); vijf aflezingen uitgevoerd:

| | |
|---|---|
| | 198°.42 |
| | 43 |
| | 45 |
| | 42 |
| | 43 |
| Gemiddeld: | 198°.43 |
| Het nulpunt is (zie boven): | 177°.57 |
| Draaiingshoek: | 20°.86 |

Na acht dagen werd de einddraaiing bepaald; deze bleek —7°.94 te zijn.

De inversieconstante wordt berekend met behulp der vergelijking:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{\alpha_o + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty}$$

Bovenstaande bepaling levert dus:

| Voor oplossing I | Voor oplossing II |
|---|---|
| $t = 501$ min. | $t = 501$ min. |
| $\alpha_o = 26°.50$ | $\alpha_o = 26°.50$ |
| $\alpha_t = 20°.22$ | $\alpha_t = 20°.86$ |
| $\alpha_\infty = -7°.94$ | $\alpha_\infty = -7°.94$ |
| $k_{1500} = \frac{1}{501} l \cdot \frac{34.44}{28.16} =$ | $k_1 = \frac{1}{501} l \cdot \frac{34.44}{28.80} =$ |
| $= 0.0001745$ | $= 0.0001551$ |

II. *Inversietijd ± 12 uur.*

Temperatuur thermostaat B: 35°.6 C.

„ mengpipetten: 35°.1 C.

Tijd A: 7 October $10^u$ 19 n.m. Tijd B: 7 October $10^u$ 25 n.m.

Begin der inversie: 7 October $10^u$ 22 n.m.

Begindraaiing: 26°.50; einddraaiing: —7°.94.

Tijd C: 8 October $10^u$ 47 v.m. Tijd D: 8 October $10^u$ 49 v.m.

Eind der inversie: 8 October $10^u$ 48 v.m.

Geïnverteerd gedurende 746 minuten.

| | |
|---|---|
| Oplossing I gepolariseerd: | 195°.17 |
| | 16 |
| | 16 |
| | 19 |
| Gemiddeld: | 195°.17 |
| Nulpunt: | 177°.57 |
| Draaiingshoek: | 17°.60 |

| | |
|---|---|
| Oplossing II gepolariseerd: | 195°.99 |
| | 196 .00 |
| | 195 .97 |
| | 196 .01 |
| Gemiddeld: | 195 .99 |
| Nulpunt: | 177 .57 |
| Draaiingshoek: | 18°.42 |

| Oplossing I. | Oplossing II. |
|---|---|
| $t = 746$ min. | $t = 746$ min. |
| $\alpha_o = 26°.50$ | $\alpha_o = 26°.50$ |
| $\alpha_t = 17°.60$ | $\alpha_t = 18°.42$ |
| $\alpha_\infty = -7°.94$ | $\alpha_\infty = -7°.94$ |
| $k_{1500} = \frac{1}{746} l \cdot \frac{34.44}{25.54} =$ | $k_1 = \frac{1}{746} l \frac{34.44}{26.36} =$ |
| $= 0.0001741$ | $= 0.0001557$ |

III. *Inversietijd ± 20 uur.*

Temperatuur thermostaat B: 35°.7 C.
„ mengpipetten: 35°.2 C.
Tijd A: 8 October $4^u$ 59. Tijd B: 8 October $5^u$ 06.
Begin der inversie: 8 October $5^u$ 03.
Begindraaiing: 26°.50; einddraaiing: — 7°.94.
Tijd C: 9 October $12^u$ 52. Tijd D: 9 October $12^u$ 55.
Eind der inversie: 9 October $12^u$ 54.
Geïnverteerd gedurend 1191 minuten.

| | |
|---|---|
| Oplossing I gepolariseerd; gemiddeld: | 190°.97 |
| Nulpunt: | 177°.57 |
| Draaiingshoek: | 13°.40 |
| Oplossing II gepolariseerd; gemiddeld: | 191°.99 |
| Nulpunt: | 177°.57 |
| Draaiingshoek: | 14°.42 |

Oplossing I.

$t = 1191$ min.
$\alpha_o = 26°.50$
$\alpha_t = 13°.40$
$\alpha_\infty = -7°.94$

$$k_{1500} = \frac{1}{1191} l \cdot \frac{34.44}{21.34} =$$
$$= 0.0001745$$

Oplossing II.

$t = 1191$ min.
$\alpha_o = 26°.50$
$\alpha_t = 14°.42$
$\alpha_\infty = -7°.94$

$$k_1 = \frac{1}{1191} l \cdot \frac{34.44}{22.36} =$$
$$= 0.0001575$$

IV. *Inversietijd ± 30 uur.*

Temperatuur thermostaat B: 35°.7 C.
„ mengpipetten: 35°.1 C.
Tijd A: 9 October $3^u$ 55. Tijd B: 9 October $4^u$ 01.
Begin der inversie: 9 October $3^u$ 58.
Begindraaiing: 26°.50; einddraaiing: — 7°.94.
Tijd C: 10 October $8^u$ 03 n.m. Tijd D: 10 October $8^u$ 05 n.m.
Eind der inversie: 10 October $8^u$ 04 n.m.
Geïnverteerd gedurende 1686 minuten.

| | |
|---|---|
| Oplossing I gepolariseerd; gemiddeld: | 186°.95 |
| Nulpunt: | 177°.57 |
| Draaiingshoek: | 9°.38 |
| Oplossing II gepolariseerd; gemiddeld: | 188°.37 |
| Nulpunt: | 177°.57 |
| Draaiingshoek: | 10°.80 |

Oplossing I.

$t = 1686$ min.
$\alpha_o = 26°.50$
$\alpha_t = 9°.38$
$\alpha_\infty = -7°.94$

$$k_{1500} = \frac{1}{1686} l \cdot \frac{34.44}{17.32} =$$
$$= 0.0001758$$

Oplossing II.

$t = 1686$ min.
$\alpha_o = 26°.50$
$\alpha_t = 10°.80$
$\alpha_\infty = -7°.94$

$$k_1 = \frac{1}{1686} l \cdot \frac{34.44}{18.74} =$$
$$= 0.0001567$$

*Opmerking.* Allereerst een enkel woord over de begindraaiing.

ARMSTRONG en CALDWELL [1]) meenden op grond van hun onderzoekingen over de inversie van rietsuiker te moeten aannemen, dat deze reactie niet volgens de wet der massawerking verloopt. ROSANOFF [2]) heeft echter bewezen, dat de afwijkingen moeten worden toegeschreven aan onnauwkeurige bepaling der begindraaiing.

Uit de vergelijking:

$$k = \frac{1}{t} l \cdot \frac{\alpha_o + \alpha_\infty}{\alpha_t + \alpha_\infty}$$

volgt n.l. voor een bepaalde serie waarden van t, $\alpha_t$ en $\alpha_\infty$ (omdat door een kleine verandering van $\alpha_o$ de waarde $\alpha_o + \alpha_\infty$ practisch constant blijft)

$$\frac{dk}{d\alpha_o} = \frac{1}{t(\alpha_o + \alpha_\infty)} = \frac{1}{t} \cdot \text{constante}$$

ROSANOFF schrijft nu: „In words: the effect of an error „in the initial reading $\alpha_o$ upon the value of the velocity „constant k is inversely proportional to the time elapsed „since the beginning of the reaction. This means that „even a slight error in the value of $\alpha_o$ assumed in com- „puting k is liable to lead to grossly erroneous values of „k for the earliest stages of the reaction (especially in „dilute solutions, where $\alpha_o + \alpha_\infty$ is small). The error rap- „idly decreases and becomes inappreciable for the more „advanced stages of the reaction. A far more reliable value „of $\alpha_o$ than can be obtained by direct observation may be „calculated as follows."

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London **74**, 195 (1904).

[2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **33**, 1916 (1911).

Hij geeft dan twee methoden, volgens welke $\alpha_0$ kan worden berekend. De tweede komt hier op neer, dat op een zoo groot mogelijke schaal een curve wordt geconstrueerd met l. $(\alpha_t + \alpha_\infty)$ en t als ordinaten; door $t = o$ te stellen, kan dan de waarde van l. $(\alpha_0 + \alpha_\infty)$ uit de curve worden afgelezen, waardoor dus $\alpha_0$ bekend is.

ROSANOFF schrijft dan verder: „ARMSTRONG and CALD-„WELL'S results, when plotted in this manner on a large „scale, yielded perfectly straight lines for all series, with-„out the slightest indication of curvature anywhere, demon-„strating sugar hydrolysis to be a simple reaction, mono-„molecular with respect to sugar, and free from disturbing „(i.e. relatively slow) mutarotation reactions or other side-„reactions throughout its course."

Hoewel bij mijne proeven de begindraaiing, wegens het langzame verloop der reactie, gemakkelijk experimenteel kon worden bepaald, leek het mij toch gewenscht, ter controle, de methode van ROSANOFF te volgen. Volgens de resultaten, die mijn bepalingen bij 45°.0 C. en bij 1 atm. mij hadden opgeleverd, construeerde ik daarom op de aangegeven wijze een curve en nu bleek inderdaad dat de aldus gevonden waarde van $\alpha_0$ overeenstemde met de experimenteel bepaalde.

Zooals op bldz. 7 reeds is vermeld, berekende STERN de waarde van $\alpha_0$ met behulp van de vergelijking

$$\alpha_0 = 0.665 \text{ z. l.}$$

waarin z het aantal grammen suiker in 100 ccm. oplossing en l de lengte in dm. van de polarimeterbuis voorstelt. Aldus de begindraaiing berekenend, vind ik: $\alpha_0 = 26°.60$, terwijl de experimenteel bepaalde waarde 26°.50 is. De door STERN gebruikte vergelijking is dus niet voldoende nauwkeurig.

De einddraaiing kan, volgens de onderzoekingen van GUBBE, [1]) op nauwkeurige wijze, met behulp van een formule worden berekend. Deze berekening komt op het volgende neer:

Allereerst wordt de specifieke draaiing van de suikeroplossing bij 20° C. berekend met behulp van de vergelijking:

$$[\alpha]_D^{20} = -(19.657 + 0.03611\ c)$$

waarin c het aantal grammen invertsuiker per 100 ccm. oplossing voorstelt; c wordt verkregen door vermenigvuldiging van de hoeveelheid rietsuiker met $\frac{360}{342}$ of $\frac{20}{19}$. Deze formule houdt dus rekening met de verandering van de spec. draaiing met de concentratie.

De vergelijking:

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + 0.3041\ (t-20) + 0.00165\ (t-20)^2$$

waarin t de temperatuur in de polarimeterbuis voorstelt, geeft den invloed der temperatuur.

De $[\alpha]_D^t$ kan nog worden gecorrigeerd voor den invloed, dien het bij de inversie gebruikte zuur op de draaiing uitoefent, maar, aangezien die invloed bij mijne bepalingen kan worden verwaarloosd (zie bldz. 36), laat ik deze correctie achterwege.

Om de einddraaiing te berekenen, wordt ten slotte de vergelijking:

$$\alpha_\infty = \frac{[\alpha]_D^t .\ l.\ c.}{100}$$

gebezigd, waarin l de lengte in dm. van de polarimeterbuis voorstelt en c het aantal grammen invertsuiker in 100 ccm. oplossing.

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. 18, 2207 (1885).

Aldus $\alpha_\infty$ berekenend, vond ik, na voor c, t en l resp. de waarden $20 \times \frac{20}{19}$, 25 en 2 te hebben gesubstitueerd, — 7°.94. De berekende waarde van $\alpha_\infty$ is dus gelijk aan de experimenteel bepaalde.

STERN [1]) berekent bij zijn proeven de einddraaiing met behulp der vergelijking:

$$\alpha_\infty = -(0.2933 - 0.00336\,t)\,z.\,l.$$

waarin t de temperatuur in de polarimeterbuis voorstelt, z het aantal grammen rietsuiker in 100 ccm. oplossing en l de lengte in dm. van de polarimeterbuis.

Terwijl de door mij experimenteel bepaalde waarde van de einddraaiing — 7°.94 was, levert bovenstaande vergelijking echter $\alpha_\infty = -8°.37$. De vergelijking door STERN gebezigd, is dus niet voldoende nauwkeurig.

De tabellen 24—29 geven een overzicht van de resultaten der bepalingen bij 45°.0 C. en bij verschillende drukkingen.

TABEL 24.

Inversie bij 1500 atm. en 45°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm., 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 35°.1 C.

$\alpha_0 = 26°.50$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bij 1500 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p \cdot 10^7$ | $\alpha_t$ | $k_l \cdot 10^7$ |
| 1. | 501 | 20°.22 | 1745 | 20°.86 | 1551 |
| 2. | 746 | 17 .60 | 1741 | 18 .42 | 1557 |
| 3. | 1191 | 13 .40 | 1745 | 14 .42 | 1575 |
| 4. | 1686 | 9 .38 | 1770 | 10 .80 | 1567 |

[1]) Wied. Ann 59, 654 (1896).

TABEL 25.

Inversie bij 1250 atm. en 45°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm., 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 37°.4 C.

$\alpha_0 = 26°.48$; $\alpha_\infty = -7°.92$.

| No. | Inversie bij 1250 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p \cdot 10^7$ | $\alpha_t$ | $k_1 \cdot 10^7$ |
| 13. | 527 | 19°.92 | 1744 | 20°.54 | 1562 |
| 14. | 794 | 17 .17 | 1726 | 17 .87 | 1576 |
| 15. | 1302 | 12 .50 | 1740 | 13 .47 | 1585 |

TABEL 26.

Inversie bij 1000 atm. en 45°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm., 0499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 39°.7 C.

$\alpha_0 = 26°.49$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bij 1000 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p \cdot 10^7$ | $\alpha_t$ | $k_1 \cdot 10^7$ |
| 5. | 466 | 20°.70 | 1716 | 21°.23 | 1545 |
| 6. | 734 | 17 .82 | 1717 | 18 .46 | 1571 |
| 7. | 1221 | 13 .19 | 1736 | 14 .16 | 1577 |
| 8. | 1797 | 8 .87 | 1732 | 9 .98 | 1578 |

TABEL 27.

Inversie bij 750 atm. en 45°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm., 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 41°.9 C.

$\alpha_0 = 26°.49$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bij 750 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p \cdot 10^7$ | $\alpha_t$ | $k_1 \cdot 10^7$ |
| 16. | 498 | 20°.40 | 1696 | 20°.79 | 1577 |
| 17. | 766 | 17 .64 | 1684 | 18 .18 | 1565 |
| 18. | 1148 | 14 .11 | 1686 | 14 .71 | 1584 |

TABEL 28.

Inversie bij 500 atm. en 45°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm., 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 44°.1 C.

$\alpha_0 = 26°.52$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bij 500 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p \cdot 10^7$ | $\alpha_t$ | $k_1 \cdot 10^7$ |
| 9. | 434 | 21°.26 | 1658 | 21°.52 | 1569 |
| 10. | 749 | 17 .96 | 1656 | 18 .31 | 1578 |
| 11. | 1168 | 14 .07 | 1667 | 14 .52 | 1591 |
| 12. | 1828 | 9 .22 | 1656 | 9 .73 | 1587 |

TABEL 29.

Inversie bij 250 atm. en 45°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm., 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 46°.2 C.

$\alpha_0 = 26°.48$; $\alpha_\infty = -7°.92$.

| No. | Inversie bij 250 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | |
|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p \cdot 10^7$ | $\alpha_t$ | $k_1 \cdot 10^7$ |
| 19. | 477 | 20°.90 | 1612 | 21°.06 | 1561 |
| 20. | 751 | 18 .13 | 1608 | 18 .27 | 1577 |
| 21. | 1207 | 14 .15 | 1597 | 14 .39 | 1558 |

Dat bij de bovenvermelde bepalingen de invloed der compressiewarmte inderdaad is geëlimineerd, blijkt uit de tabellen 30—35, in welke de verhouding $\frac{k_p}{k_1}$, die bij een serie proeven onder denzelfden druk constant moet zijn, is opgegeven.

TABEL 30.

Druk 1500 atm.

| $k_p \cdot 10^7$ | $k_1 \cdot 10^7$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
|---|---|---|
| 1745 | 1551 | 1.12 |
| 1741 | 1557 | 1.12 |
| 1745 | 1575 | 1.11 |
| 1770 | 1567 | 1.13 |

TABEL 32.

Druk 1000 atm.

| $k_p \cdot 10^7$ | $k_1 \cdot 10^7$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
|---|---|---|
| 1716 | 1545 | 1.11 |
| 1717 | 1571 | 1.10 |
| 1736 | 1577 | 1.10 |
| 1732 | 1578 | 1.10 |

TABEL 34.

Druk 500 atm.

| $k_p \cdot 10^7$ | $k_1 \cdot 10^7$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
|---|---|---|
| 1658 | 1569 | 1.06 |
| 1656 | 1578 | 1.05 |
| 1667 | 1591 | 1.05 |
| 1656 | 1587 | 1.04 |

| TABEL 31. | | | TABEL 33. | | | TABEL 35. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Druk 1250 atm. | | | Druk 750 atm. | | | Druk 250 atm. | | |
| $k_p . 10^7$ | $k_1 . 10^7$ | $\frac{k_p}{k_1}$ | $k_p . 10^7$ | $k_1 . 10^7$ | $\frac{k_p}{k_1}$ | $k_p . 10^7$ | $k_1 . 10^7$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
| 1744 | 1562 | 1.12 | 1696 | 1577 | 1.07 | 1612 | 1561 | 1.03 |
| 1726 | 1576 | 1.10 | 1684 | 1565 | 1.08 | 1608 | 1577 | 1.02 |
| 1740 | 1585 | 1.10 | 1686 | 1584 | 1.06 | 1597 | 1558 | 1.03 |

Zooals in het vierde gedeelte van het derde hoofdstuk uitvoerig is besproken, moeten de experimenteel bepaalde inversieconstanten worden gecorrigeerd:

1°. voor de verandering van de zuurconcentratie door den druk;

2°. voor de verandering van de suikerconcentratie door den druk.

Tabel 36 bevat de aldus gecorrigeerde waarden van de inversieconstanten. Hierin is bij elken druk voor „$k_p . 10^6$ ongecorrigeerd" het gemiddelde van de waarden genomen, die een serie bepalingen bij denzelfden druk had opgeleverd. (Zie voor de correcties de tabellen 22 en 23.)

TABEL 36.
Temperatuur 45°.0 C.

| Druk in atm. | $k_p . 10^6$ ongecorrigeerd | Correctie voor de zuurconc. in proc. | Correctie [1]) voor de suikerconc. in proc. | Som der correcties in proc. | $k_p . 10^6$ gecorrigeerd |
|---|---|---|---|---|---|
| 1 | 157 | 0 | 0 | 0 | 157 |
| 250 | 161 | — 0.8 | — 0.1 | — 0.9 | 160 |
| 500 | 166 | — 1.6 | — 0.1 | — 1.7 | 163 |
| 750 | 169 | — 2.3 | — 0.2 | — 2.5 | 165 |
| 1000 | 172 | — 3.0 | — 0.2 | — 3.2 | 167 |
| 1250 | 174 | — 3.7 | — 0.2 | — 3.9 | 167 |
| 1500 | 175 | — 4.4 | — 0.2 | — 4.6 | 167 |

Uit deze tabel blijkt dus: 1°. dat de reactiesnelheid door den druk wordt vergroot; 2°. dat de invloed van den druk bij lagere drukkingen relatief grooter is dan bij hoogere; 3°. dat in het interval 1000—1500 atm. de drukinvloed dezelfde blijft.

Tabel 37 geeft de versnelling in procenten van de waarde bij 1 atm.

---

[1]) Hoewel deze correctie zoo klein is, dat ze geen verandering in de inversieconstante teweegbrengt, meende ik ze volledigheidshalve toch te moeten vermelden.

TABEL 37.

Temperatuur 45°.0 C.

| Druk in atm. | Versnelling in proc. |
|---|---|
| 1 | 0 |
| 250 | 1.9 |
| 500 | 3.8 |
| 750 | 5.1 |
| 1000 | 6.4 |
| 1250 | 6.4 |
| 1500 | 6.4 |

Daar het van belang was, na te gaan, of een dergelijk resultaat ook bij andere temperaturen wordt verkregen, besloot ik dezelfde inversiebepalingen bij 35°.0 C. en bij 25°.0 C. te herhalen.

Alvorens echter de resultaten mede te deelen, zij eerst een enkel woord gezegd over de nauwkeurigheid der bepalingen, vermeld in de tabellen 24—29.

Daar bij elke proef onder druk een parallelbepaling bij 1 atm. werd uitgevoerd, hebben de proeven bij 45° C., 21 waarden voor de inversieconstante bij 1 atm. opgeleverd. In tabel 38 zijn deze waarden vereenigd.

TABEL 38.
Temperatuur 45°.0 C.
Druk 1 atm.

| No. | $k_1 . 10^7$ | No. | $k_1 . 10^7$ | No. | $k_1 . 10^7$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 1. | 1551 | 8. | 1578 | 15. | 1585 |
| 2. | 1557 | 9. | 1569 | 16. | 1577 |
| 3. | 1575 | 10. | 1578 | 17. | 1565 |
| 4. | 1567 | 11. | 1591 | 18. | 1584 |
| 5. | 1545 | 12. | 1587 | 19. | 1561 |
| 6. | 1571 | 13. | 1562 | 20. | 1577 |
| 7. | 1577 | 14. | 1576 | 21. | 1558 |

De *grootste* afwijking van het gemiddelde (1571) komt voor bij proef No. 5; ze bedraagt slechts 1.6 %.

Bij de bepalingen onder druk wordt de *grootste* afwijking van het gemiddelde gevonden bij proef No. 4; terwijl de gemiddelde waarde bij 1500 atm. 1750 bedraagt, werd bij proef 4 (zie tabel 24) 1770 gevonden; de afwijking bedraagt hier dus 1.1 %.

---

B. *Bepaling der inversieconstante bij 35°.0 C.*

De proeven werden geheel overeenkomstig aan die bij 45°.0 C. uitgevoerd. Allereerst werden dus de voorkoel- en de mengtemperaturen bepaald, vervolgens de eigenlijke inversiebepalingen uitgevoerd en ten slotte de compressibiliteitsbepalingen.

Als inversietijden werden resp. 24, 36 en 48 uur genomen.

Een verschilpunt is, dat bij de bepalingen bij 45° C. de tijd van inversie bij de oplossingen I en II (zie bldz. 67) dezelfde was, terwijl bij deze proeven de inversie van de oplossing II eerst werd gestopt, als het polariseeren van de oplossing I was geëindigd. De inversietijd van de oplossing, die onder druk was geïnverteerd, is daardoor verschillend van den tijd, gedurende welken de oplossing bij 1 atm. was geïnverteerd.

Daar verder bleek, dat de vaseline in de bomholte (zie bldz. 62) bij deze temperatuur niet voldoende vloeibaar was, werd ze vervangen door dikke minerale olie.

TABEL 39.

Inversie bij 1500 atm. en 35°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm.; 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 22°.2 C.

$\alpha_0 = 26°.50$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bij 1500 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p \cdot 10^8$ | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_1 \cdot 10^8$ |
| 23. | 1457 | 21°.51 | 4665 | 1433 | 22°.09 | 4152 |
| 24. | 2205 | 19 .30 | 4619 | 2236 | 19 .86 | 4160 |
| 22. | 2820 | 17 .51 | 4659 | 2820 | 18 .30 | 4182 |

TABEL 40.

Inversie bij 1000 atm. en 35°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm.; 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 28°.3 C.

$\alpha_0 = 26°.50$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bij 1000 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p \cdot 10^8$ | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_1 \cdot 10^8$ |
| 25. | 1418 | 21°.74 | 4556 | 1440 | 22°.06 | 4163 |
| 27. | 2258 | 19 .22 | 4567 | —— | —— | ——[1] |
| 26. | 2877 | 17 .54 | 4549 | 2903 | 18°.11 | 4177 |

TABEL 41.

Inversie bij 500 atm. en 35°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm.; 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 34°.0 C.

$\alpha_0 = 26°.50$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bij 500 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p \cdot 10^8$ | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_1 \cdot 10^8$ |
| 28. | 1349 | 22°.13 | 4368 | 1369 | 22°.28 | 4147 |
| 29. | 2277 | 19 .50 | 4334 | 2299 | 19 .65 | 4189 |
| 30. | 2831 | 17 .97 | 4366 | 2861 | 18 .20 | 4185 |

De verhouding $\frac{k_p}{k_1}$, die van eventueele temperatuur-

[1]) Door een ongelukkig toeval mislukte deze bepaling.

schommelingen tijdens eenzelfde proef onafhankelijk is en dus in een bepaalde serie constant moet zijn, vindt men in de tabellen 42—44.

TABEL 42.

| Druk 1500 atm. | | |
|---|---|---|
| $k_p . 10^8$ | $k_1 . 10^8$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
| 4665 | 4152 | 1.12 |
| 4619 | 4160 | 1.12 |
| 4659 | 4188 | 1.11 |

TABEL 43.

| Druk 1000 atm. | | |
|---|---|---|
| $k_p . 10^8$ | $k_1 . 10^8$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
| 4556 | 4163 | 1.09 |
| 4567 | —— | — |
| 4549 | 4177 | 1.09 |

TABEL 44.

| Druk 500 atm. | | |
|---|---|---|
| $k_p . 10^8$ | $k_1 . 10^8$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
| 4368 | 4147 | 1.05 |
| 4334 | 4189 | 1.04 |
| 4366 | 4185 | 1.04 |

In tabel 45 zijn de inversieconstanten bij 1 atm. verzameld:

TABEL 45.

Temperatuur 35°.0 C.

Druk 1 atm.

| No. | $k_1 . 10^8$ | No. | $k_1 . 10^8$ | No. | $k_1 . 10^8$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 22. | 4188 | 25. | 4163 | 28. | 4147 |
| 23. | 4152 | 26. | 4177 | 29. | 4189 |
| 24. | 4160 | 27. | —— | 30. | 4185 |

De *grootste* afwijking van het gemiddelde (4170) bedraagt 0.5 % (proef No. 28).

Bij de bepalingen onder druk wordt de *grootste* afwijking van het gemiddelde gevonden bij proef No. 24 (zie tabel 39); de daar gevonden waarde bedraagt n.l. 4619, terwijl het gemiddelde 4648 en dus de afwijking ruim 0.6 % is.

Ten einde de correcties, die op de inversieconstanten moeten worden worden toegepast, te leeren kennen,

werden bij 35°.0 C. compressibiliteitsbepalingen uitgevoerd. (Zie voor de beschrijving van dergelijke bepalingen blz. 72—78).

**Compressibiliteitsbepalingen bij 35°.0 C.**

*Proef met kwikvulling.*

Gewicht van den piëzometer + ingevette stop + Hg = 92.8095 gr.
Gewicht van den piëzometer + ingevette stop = 19.0416 gr.
Gewicht van het Hg = 73.7679 gr.

De druk, bij welken zich het contact instelt, is 409 atm.
Na toevoeging van 0.0295 gr. Hg, was die druk 662 „
„ verdere „ „ 0.0279 „ „ „ „ „ 920 „
„ „ „ „ 0.0283 „ „ „ „ „ 1186 „
„ „ „ „ 0.0205 „ „ „ „ „ 1385 „
„ „ „ „ 0.0173 „ „ „ „ „ 1590 „

Met behulp dezer getallen werd een kromme getrokken, op de wijze, zooals op blz. 75 is vermeld.

*Proef I met suikervulling.*

Gewicht van den piëzometer met ingevette stop + Hg + suikeroplossing = 32.7862 gr.
Gewicht van den piëzometer met ingevette stop + Hg = 27.3849 gr.
Gewicht van de suikeroplossing = 5.4013 gr.

De druk, bij welken zich het contact instelt, is 296 atm.
Na toevoeging van 0.2670 gr. Hg, is de druk 421 „
„ verdere „ „ 0.3814 „ „ „ „ „ 605 „
„ „ „ „ 0.4441 „ „ „ „ „ 833 „

Na verdere toevoeging van 0.4992 gr. Hg, is de druk 1096 atm.
„ „ „ „ 0.4267 „ „ „ „ „ 1337 „
„ „ „ „ 0.3680 „ „ „ „ „ 1562 „

Ter berekening van den compressibiliteitscoëfficiënt werd de vergelijking (3) van bldz. 77 gebezigd.

Tabel 46 bevat de cijfers, die voor deze berekening noodig zijn.

TABEL 46.

W = 5.4013 gram.
D = 1.0772, gevonden uit twee onafhankelijke bepalingen van het spec. gew. der suikeroplossing bij 35°.0 C. $\left(d \cdot \frac{35°}{4°}\right)$
$D_{Hg}$ = 13.510.
$\beta^1$ = 0.000004.

| Drukintervallen (atm.) | w | $w^1$ |
|---|---|---|
| 296— 421 | 0.2670 | —— |
| 421— 605 | 0.3814 | 0.0215 |
| 605— 833 | 0.4441 | 0.0253 |
| 833—1096 | 0.4992 | 0.0280 |
| 1096—1337 | 0.4267 | 0.0252 |
| 1337—1562 | 0.3680 | 0.0201 |

Tabel 47 bevat de waarden van $\beta . 10^6$, berekend volgens bovenstaande gegevens.

TABEL 47.

Temperatuur 35°.0 C.

| Drukintervallen (atm.) | $\beta . 10^6$ |
|---|---|
| 421— 605 | 32.8 |
| 605 — 833 | 31.0 |
| 833—1096 | 30.3 |
| 1096—1337 | 28.5 |
| 1337—1562 | 26.7 |

Alsnu werd een tweede bepaling uitgevoerd *(proef II met suikervulling)*. Kortheidshalve laat ik het getallenmateriaal weg en geef alleen de resultaten, welke verzameld zijn in onderstaande tabel.

TABEL 48.

Temperatuur 35°.0 C.

| Drukintervallen (atm.) | $\beta . 10^6$ |
|---|---|
| 457— 703 | 32.5 |
| 703— 974 | 30.5 |
| 974—1222 | 29.9 |
| 1222—1529 | 26.1 |

De resultaten van de proeven I en II met suikervulling vereenigd, leveren ons tabel 49.

TABEL 49.
Temperatuur 35°.0 C.

| Drukintervallen (atm.) | $\beta . 10^6$ |
|---|---|
| 421— 605 | 32.8 |
| 457— 703 | 32.5 |
| 605— 833 | 31.0 |
| 703— 974 | 30.5 |
| 833—1096 | 30.3 |
| 974—1222 | 29.9 |
| 1096—1337 | 28.5 |
| 1222—1529 | 26.1 |
| 1337—1562 | 26.7 |

Volgens hetgeen op bldz. 83 is medegedeeld, vinden wij dus voor de correctie wegens de verandering der *zuur*concentratie door den druk:

TABEL 50.

| Druk in atm. | Correctie in proc. |
|---|---|
| 500 | —1.3 |
| 1000 | —3.0 |
| 1500 | —4.9 |

Bij de proeven bij 45°.0 C. is gebleken, dat de correctie, die wegens de verandering der *suiker*concentratie door den druk, op de inversieconstante moet worden toegepast, zóó klein is, dat ze kan worden verwaarloosd. (Zie

noot op bldz. 87). Ook bij 35°.0 C. is deze correctie van dezelfde orde; eenvoudigheidshalve laat ik haar daarom achterwege.

De correcties voor de zuurconcentratie toepassend op de inversieconstanten van 20 % rietsuiker en 0.499 n. azijnzuur bij 35°.0 C. en bij verschillende drukkingen, vinden wij de waarden „$k_p . 10^7$ gecorrigeerd", in onderstaande tabel vermeld. Voor „$k_p . 10^7$ ongecorrigeerd" werd voor elken druk het gemiddelde genomen van de waarden, die een serie bepalingen bij dien druk had opgeleverd (tabel 39—41).

TABEL 51.

| Druk in atm. | $k_p . 10^7$ ongecorrigeerd | Correctie voor de zuurconcentratie | $k_p . 10^7$ gecorrigeerd |
|---|---|---|---|
| 1 | 417 | 0 | 417 |
| 500 | 436 | — 1.3 | 430 |
| 1000 | 456 | — 3.0 | 442 |
| 1500 | 465 | — 4.9 | 442 |

Evenals bij de bepalingen bij 45°.0 C. blijkt ook hier 1°. dat de snelheid der inversie door den druk wordt vergroot; 2°. dat deze versnelling bij lageren druk relatief grooter is dan bij hoogeren; 3°. dat in het interval 1000—1500 atm. de versnelling dezelfde blijft.

Ten einde ook nog gegevens bij een derde temperatuur te verkrijgen, werden inversiebepalingen bij 25°.0 C. uitgevoerd. De resultaten zijn in de volgende bladzijden vermeld.

C. *Bepaling der inversieconstante bij 25°.0 C.*

De inversie van 20% rietsuiker en 0.5 n. azijnzuur verloopt bij 25° C. zoo langzaam, dat eerst na zeer langen inversietijd een behoorlijke verandering van de draaiing der suikeroplossing kan worden geconstateerd.

Met het oog op dit langzame verloop der reactie werden bij de verschillende drukkingen telkens twee bepalingen uitgevoerd met inversietijden van 3 resp. 5 etmalen. Gedurende deze tijden veranderde de draaiing gemiddeld 3°.3 resp. 5°.4.

Daar bij deze proeven de inversie- en polarisatie-temperatuur gelijk zijn, werd het reactiemengsel vóór het polariseeren niet in een kolfje, dat in ijs stond, gekoeld, maar terstond in de polarimeterbuis gebracht. Als eindpunt der inversie (tijd C en tijd D; zie bldz. 67) werd daarom, zoowel bij oplossing I als bij oplossing II, het oogenblik genomen, waarop de eerste bepaling van den draaiingshoek geschiedde.

De dikke minerale olie, die tijdens de proeven bij 35° C. in de bomholte was, werd voor deze bepalingen door een dunner soort vervangen.

Overigens werden de bepalingen der voorkoel- en der mengtemperaturen, der inversieconstanten en der compressibiliteitscoëfficiënten op geheel gelijke wijze uitgevoerd, als bij de proeven bij 45° C. is beschreven. (Zie bldz. 64—68).

TABEL 52.

Inversie bij 1500 atm. en 25°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm; 0.499 n. azijnzuur. — Tempera-

tuur der beide oplossingen voor het mengen 12°.4 C.
$\alpha_0 = 26°.50$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bij 1500 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p . 10^8$ | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_1 . 10^8$ |
| 31. | 4165 | 22°.98 | 1124 | 4191 | 23°.28 | 1017 |
| 32. | 7054 | 20. 87 | 1099 | 7080 | 21. 26 | 1013 |

TABEL 53.

Inversie bij 1000 atm. en 25°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm.; 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 17°.3 C.
$\alpha_0 = 26°.50$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bij 1000 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p . 10^8$ | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_1 . 10^8$ |
| 33. | 4167 | 23°.07 | 1093 | 4196 | 23°.27 | 1019 |
| 34. | 7073 | 20 .80 | 1111 | 7104 | 21 .24 | 1013 |

TABEL 54.

Inversie bij 500 atm. en 25°.0 C. — 20 gram rietsuiker per 100 ccm.; 0.499 n. azijnzuur. — Temperatuur der beide oplossingen voor het mengen 23°.9 C.
$\alpha_0 = 26°.50$; $\alpha_\infty = -7°.94$.

| No. | Inversie bii 500 atm. | | | Inversie bij 1 atm. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_p . 10^8$ | tijd in min. | $\alpha_t$ | $k_1 . 10^8$ |
| 35. | 4335 | 23°.07 | 1051 | 4356 | 23°.19 | 1007 |
| 36. | 6925 | 21 .11 | 1068 | 6948 | 21 .29 | 1025 |

De verhouding $\frac{k_p}{k_1}$, die in een bepaalde serie constant moet zijn, vindt men in onderstaande tabellen.

TABEL 55.

Druk 1500 atm.

| $k_p . 10^8$ | $k_1 . 10^8$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
|---|---|---|
| 1124 | 1017 | 1.10 |
| 1099 | 1013 | 1.09 |

TABEL 56.

Druk 1000 atm.

| $k_p . 10^8$ | $k_1 . 10^8$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
|---|---|---|
| 1093 | 1019 | 1.07 |
| 1111 | 1013 | 1.10 |

TABEL 57.

Druk 500 atm.

| $k_p . 10^8$ | $k_1 . 10^8$ | $\frac{k_p}{k_1}$ |
|---|---|---|
| 1051 | 1007 | 1.04 |
| 1068 | 1025 | 1.04 |

De waarden van de inversieconstante bij 1 atm. zijn verzameld in

TABEL 58.

Temperatuur 25°.0 C.

Druk 1 atm.

| No. | $k_1 . 10^8$ | No. | $k_1 . 10^8$ | No. | $k_1 . 10^8$ |
|---|---|---|---|---|---|
| 31. | 1017 | 33. | 1019 | 35. | 1007 |
| 32. | 1013 | 34. | 1013 | 36. | 1025 |

De *grootste* afwijking van het gemiddelde komt voor bij de proeven No. 35 en 36, en bedraagt daar ongeveer 0.9 %. Bij de bepalingen onder druk bedraagt de *grootste* afwijking 1.1 % (bij de proeven No. 31 en 32; zie tabel 52).

Wanneer men bedenkt, dat de draaiingshoek $\alpha_t$ tot op 0°.03 nauwkeurig kan worden bepaald en bij een inversietijd van 3 etmalen een verschil van 0°.03 in $\alpha_t$ reeds een verandering in de inversieconstante van ongeveer 1 % veroorzaakt, terwijl deze verandering bij een inversietijd van 5 etmalen ongeveer 0.7 % bedraagt, mag men con-

cludeeren, dat bij bovenstaande bepalingen de grootst mogelijke nauwkeurigheid is bereikt.

Dat een zoodanige nauwkeurigheid kon worden verkregen, is te danken aan het uitstekend constant blijven zoowel van de temperatuur als van den druk.

### Compressibiliteitsbepalingen bij 25°.0 C.

*Proef met kwikvulling.*

Gewicht van het Hg = 73.8090 gram.

De druk, bij welken zich het contact instelt, is 246 atm.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Na | toevoeging | van | 0.0185 | gr. | Hg, | was | die | druk | 408 | atm. |
| „ verdere | „ | „ | 0.0247 | „ | „ | „ | „ | „ | 628 | „ |
| „ „ | „ | „ | 0.0368 | „ | „ | „ | „ | „ | 969 | „ |
| „ „ | „ | „ | 0.0263 | „ | „ | „ | „ | „ | 1230 | „ |
| „ „ | „ | „ | 0.0335 | „ | „ | „ | „ | „ | 1551 | „ |

Met behulp dezer getallen werd een kromme getrokken, op de wijze, als op bldz. 75 is vermeld.

*Proef I met suikervulling.*

Gewicht van de suikeroplossing = 5.4067 gram.

De druk, bij welken zich het contact instelt, is 329 atm.

| | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Na | toevoeging | van | 0.4723 | gr. | Hg, | was | die | druk | 549 | atm. |
| „ verdere | „ | „ | 0.4804 | „ | „ | „ | „ | „ | 787 | „ |
| „ „ | „ | „ | 0.4940 | „ | „ | „ | „ | „ | 1051 | „ |
| „ „ | „ | „ | 0.4740 | „ | „ | „ | „ | „ | 1322 | „ |
| „ „ | „ | „ | 0.3267 | „ | „ | „ | „ | „ | 1525 | „ |

Tabel 59 bevat de cijfers, die voor de berekening van den compressibiliteitscoëfficiënt der suikeroplossing volgens vergelijking (3) van bldz. 77 noodig zijn.

TABEL 59.

W = 5.4067 gram.

D = 1.0808, gevonden uit twee onafhankelijke bepalingen van het spec. gew. der suikeroplossing bij 25° C. $\left(d \cdot \frac{25°}{4°}\right)$

$D_{Hg}$ = 13.534.

$\beta^1$ = 0.000004.

| Drukintervallen (atm.) | w | $w^1$ |
|---|---|---|
| 329— 549 | 0.4723 | 0.0246 |
| 549— 787 | 0.4804 | 0.0265 |
| 787—1051 | 0.4940 | 0.0276 |
| 1051—1322 | 0.4740 | 0.0278 |
| 1322—1525 | 0.3267 | 0.0208 |

De waarden van $\beta . 10^6$, volgens bovenstaande gegevens berekend, zijn verzameld in

TABEL 60.

Temperatuur 25°.0 C.

| Drukintervallen (atm.) | $\beta . 10^6$ |
|---|---|
| 329— 549 | 34.0 |
| 549— 787 | 32.1 |
| 787—1051 | 30.0 |
| 1051—1322 | 28.2 |
| 1322—1525 | 26.1 |

Nog een tweede proef met suikervulling werd uitgevoerd; ze leverde de volgende resultaten op:

TABEL 61.

Temperatuur 25°.0 C.

| Drukintervallen (atm.) | $\beta . 10^6$ |
|---|---|
| 308— 534 | 34.2 |
| 534— 765 | 32.3 |
| 765—1010 | 30.9 |
| 1010—1276 | 28.4 |
| 1276—1543 | 26.0 |

De proeven I en II met suikervulling geven ons dus de volgende waarden voor $\beta . 10^6$:

TABEL 62.

Temperatuur 25°.0 C.

| Drukintervallen (atm.) | $\beta . 10^6$ |
|---|---|
| 308— 534 | 34.2 |
| 329— 549 | 34.0 |
| 534— 765 | 32.3 |
| 549— 787 | 32.1 |
| 765—1010 | 30.9 |
| 787—1051 | 30.0 |
| 1010—1276 | 28.4 |
| 1051—1322 | 28.2 |
| 1276—1543 | 26.0 |
| 1322—1525 | 26.1 |

Volgens deze gegevens de correctie voor de verandering der *zuur*concentratie door den druk berekenend, vinden wij:

TABEL 63.

| Druk in atm. | Correctie in proc. |
|---|---|
| 500 | — 1.7 |
| 1000 | — 3.0 |
| 1500 | — 3.9 |

Evenals bij de proeven bij 45° C. en bij 35° C. bleek ook hier, dat de correctie wegens de verandering der *suiker*concentratie door den druk, kan worden verwaarloosd.

De gecorrigeerde waarden der inversieconstanten van 20 % rietsuiker en 0.499 n. azijnzuur bij 25°.0 C. en bij verschillende drukkingen, zijn in onderstaande tabel vereenigd.

TABEL 64.

| Druk in atm. | $k_p . 10^7$ ongecorrigeerd | Correctie voor de zuurconcentratie | $k_p . 10^7$ gecorrigeerd |
|---|---|---|---|
| 1 | 102 | 0 | 102 |
| 500 | 106 | — 1.7 | 104 |
| 1000 | 110 | — 3.0 | 107 |
| 1500 | 111 | — 3.9 | 107 |

Ook hier dus hetzelfde resultaat, als bij de proeven bij 45°.0 C. en 35°.0 C. was verkregen, n.l. 1°. dat de snelheid van inversie door den druk wordt vergroot; 2°. dat de versnelling bij lageren druk relatief grooter is dan bij hoogeren; 3°. dat de versnelling in het interval 1000—1500 atm. dezelfde blijft.

D. *Overzicht der resultaten.*

Tabel 65 geeft een overzicht over alle verkregen resultaten. Bij elke temperatuur zijn in de eerste kolom de gecorrigeerde waarden van $k_p . 10^6$ opgenomen, in de tweede de versnellingen door den druk, berekend in procenten van de waarde bij 1 atm.

TABEL 65.

| Druk in atm. | 45°.0 C. | | 35°.0 C. | | 25°.0 C. | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $k_p . 10^6$ | $\triangle k$ | $k_p . 10^6$ | $\triangle k$ | $k_p . 10^6$ | $\triangle k$ |
| 1 | 157 | — | 41.7 | — | 10.2 | — |
| 250 | 160 | 1.9 | — | — | — | — |
| 500 | 163 | 3.8 | 43.0 | 3.1 | 10.4 | 2.0 |
| 750 | 165 | 5.1 | — | — | — | — |
| 1000 | 167 | 6.4 | 44.2 | 6.0 | 10.7 | 5.2 |
| 1250 | 167 | 6.4 | — | — | — | — |
| 1500 | 167 | 6.4 | 44.2 | 6.0 | 10.7 | 5.2 |

## VIJFDE HOOFDSTUK.

### Discussie der verkregen resultaten.

Alvorens over te gaan tot een nadere beschouwing over den invloed van den druk op de inversiesnelheid, wil ik eerst de door mij gevonden inversieconstanten voor zoo ver dit mogelijk is, vergelijken met die, welke door STERN [1]) zijn verkregen.

Om de redenen, op blz. 6 uitvoerig uiteengezet, meende ik n.l. te moeten twijfelen aan de juistheid van zijn resultaten.

Zooals uit tabel 3 op bldz. 4 blijkt, is door STERN de inversieconstante bepaald van 23.28 % rietsuiker en 0.503 n. azijnzuur bij 25°.9 C. en bij den druk van 1 resp. 512 atm. Voor de inversieconstante van 20 % rietsuiker en 0.499 n. azijnzuur bij 25°.0 C. en bij 1 atm. werd door mij 0.00001016 gevonden. De overeenkomstige waarde bij 25°.9 C. kan, op grond der metingen van PALMAER [2]), worden berekend met behulp der vergelijking:

$$k_{T_1} = k_{T_o} \cdot e^{12810 \frac{T_1 - T_o}{T_o \cdot T_1}}$$

---

[1]) Wied. Ann. **59**, 652 (1896).

[2]) Öfversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1897, pag. 15.

waarin $k_{T_o}$ en $k_{T_1}$ de inversieconstanten bij de absolute temperaturen $T_o$ en $T_1$ voorstellen.

Deze berekening uitvoerend, vindt men voor k bij 25°.9 C. de waarde 0.00001156.

Daar STERN bij de berekening der inversieconstante natuurlijke logarithmen gebruikt, ik daarentegen die van BRIGG, moet deze waarde nog met 2.3026 worden vermenigvuldigd; resultaat: 0.0000266

STERN vindt voor k: 0.00002589

Het verschil bedraagt ongeveer 3 %.

Dat er verschil bestaat, kan m.i. worden toegeschreven aan het feit, dat STERN de $\alpha_o$ en de $\alpha_\infty$ met behulp van formules berekend, die zooals op bldz. 94 en 96 is aangetoond, niet geheel juiste resultaten opleveren.

Ook kan de zeer korte inversietijd (678 min.) bij de bepaling van STERN een fout hebben veroorzaakt. Immers, in dien tijd is de draaiing van de suikeroplossing slechts ongeveer 0°.5 veranderd, terwijl bij mijn proeven deze verandering varieerde tusschen 3°.5 en 6° en de nauwkeurigheid van de inversieconstante grooter is naarmate de draaiing meer is veranderd.

Ook door het feit, dat STERN de inversieconstante bij een bepaalden druk en een bepaalde temperatuur slechts uit *een enkele* proef berekent, terwijl de door mij gevonden waarden van k steeds de gemiddelden zijn van een *aantal* bepalingen (varieerend tusschen 2 en 4), lijken mij de door STERN opgegeven inversieconstanten minder betrouwbaar. Buitendien zegt STERN niets omtrent zijn temperatuurregeling; ook aan de thermometrie wordt geen enkel woord gewijd, terwijl aan dit een en ander bij de bovenbeschreven proeven groote zorg werd besteed.

Het verschil, dat bij de constanten bij 1 atm. betrekkelijk gering is, wordt echter veel grooter, als men de waarden bij 500 atm. met elkaar vergelijkt.

Indien men de door mij gevonden waarde van $k_{500}$, *ongecorrigeerd* voor de verandering der suiker- en der zuurconcentratie door den druk, op de bovenvermelde wijze omrekent, vindt men: $k_{500} = 0.00002775$,

terwijl STERN vindt $k_{512} = 0.00002383$.

Het verschil bedraagt ruim 16 %.

Een dergelijke groote afwijking kan onmogelijk aan het drukverschil van 12 atm. worden toegeschreven, maar moet m. i., behalve aan de vroeger vermelde factoren, o. a. worden geweten aan den invloed der compressiewarmte, die, gelijk reeds door DE BOER [1]) is aangetoond, door STERN niet op voldoende wijze in rekening werd gebracht.

De conclusies, welke BOGOJAWLENSKY en TAMMANN [2]), op grond van STERN's resultaten trekken, mogen daarom m. i. niet zonder meer worden aanvaard.

Zooals op bldz. 6 is medegedeeld, vindt STERN, dat de invloed van den druk op de inversiesnelheid bij lagere temperatuur grooter is dan bij hoogere. Inverteerend met azijnzuur, vindt hij n.l. bij 15°.0 C. een versnelling van 11.20 %, terwijl deze c.p. bij 25°.9 C. 7.95 % bedraagt. Mijn proeven leveren echter het tegenovergestelde resultaat; bij 45°.0 C. vind ik n.l., dat een druk van 500 atm. een versnelling van 3.8 % teweegbrengt, terwijl deze bij 35°.0 C. 3.1 % en bij 25°.0 C. 2.0 % bedraagt.

Daar door mij inversieconstanten bij drie verschillende

---

[1]) Proefschrift, Utrecht, 1913. bldz. 13.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 13 (1897).

temperaturen zijn bepaald, kunnen deze dienen ter toetsing van de vergelijking

$$k_{T_1} = k_{T_o} \cdot e^{12810 \frac{T_1 - T_o}{T_o \cdot T_1}}$$

(zie blz. 120), die ons in staat stelt de inversieconstanten bij verschillende temperaturen te berekenen, als de constante bij een andere temperatuur bekend is.

In onderstaande tabel zijn in de tweede kolom de experimenteel bepaalde inversieconstanten aangegeven bij 1 atm. en bij de temperaturen, in de eerste kolom vermeld. De kolommen 3, 4 en 5 geven de constanten, die met behulp van bovenstaande vergelijking zijn berekend, waarbij voor elke kolom de tusschen haakjes geplaatste waarde als bekende heeft gediend.

TABEL 66.

Druk 1 atm.

| Temperatuur | $k_p \cdot 10^6$ gevonden | $k_p \cdot 10^6$ berekend | | |
|---|---|---|---|---|
| 45°.0 C. | 157 | (157) | 154 | 152 |
| 35°.0 C. | 41.7 | 42.4 | (41.7) | 41.2 |
| 25°.0 C. | 10.2 | 10.5 | 10.3 | (10.2) |

Hieruit blijkt dus, dat bovenstaande vergelijking voldoende resultaten oplevert, waar het de berekening van inversieconstanten bij 1 atm. betreft. De constanten onder druk op deze wijze berekenend, vindt men de waarden in de tabellen 67 en 68 vermeld.

TABEL 67.

Druk 500 atm.

| Temperatuur | $k_p . 10^6$ gevonden | $k_p . 10^6$ berekend | | |
|---|---|---|---|---|
| 45°.0 C. | 163 | (163) | 169 | 155 |
| 35°.0 C. | 43.0 | 41.5 | (43.0) | 42.0 |
| 25°.0 C. | 10.4 | 10.9 | 10.6 | (10.4) |

TABEL 68.

Druk 1000—1500 atm.

| Temperatuur | $k_p . 10^6$ gevonden | $k_p . 10^6$ berekend | | |
|---|---|---|---|---|
| 45°.0 C. | 167 | (167) | 164 | 160 |
| 35°.0 C. | 44.2 | 45.1 | (44.2) | 43.2 |
| 25°.0 C. | 10.7 | 11.2 | 10.9 | (10.7) |

Uit mijn proeven blijkt ten slotte, dat zoowel bij 1 atm. als bij 1500 atm. de inversie bij 45°.0 C. ongeveer 3.7 maal sneller loopt, dan bij 35°.0 C. en bij deze laatste temperatuur weer ongeveer 4 maal sneller dan bij 25°.0 C. In het interval 25°—45° C. geeft dus een temperatuurverhooging van 10° C. een versnelling van ongeveer 285 %.

Hierbij dient nog het volgende te worden opgemerkt.

Wanneer men den invloed, dien de *temperatuur* op de snelheid eener reactie uitoefent, wil bestudeeren, mag alleen de temperatuur een variabele grootheid zijn; m.a.w. men moet de secundaire veranderingen, die door de temperatuurverandering in het reactiemengsel ontstaan, eli-

mineeren. Wanneer men bijv. de inversieconstante van van 20 % rietsuiker, en 0.5 n. azijnzuur bij 25° C. heeft bepaald en men verhoogt dan de temperatuur 10° C., teneinde ook de inversieconstante bij 35° C. te leeren kennen, dan zal door deze temperatuurverhooging het reactiemengsel veranderen. Immers, het volumen van de oplossing wordt grooter en daardoor vermindert de brutoconcentratie zoowel van de suiker als van het zuur; tevens verandert de dissociatiegraad van het azijnzuur; ook de viscositeit van het reactiemengsel blijft niet dezelfde en zoo zijn er misschien nog meer factoren te noemen, die afhankelijk zijn van de temperatuur.

Bepaalt men dus de inversieconstante bij 35° C., dan heeft deze betrekking op een reactiemengsel, dat niet overeenkomt met dat van 25° C. Wil men dus de constanten bij deze temperaturen met elkaar vergelijken, ten einde den invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid te leeren kennen, dan moet er voor worden gezorgd, dat deze constanten betrekking hebben op reactiemengsels, die alleen in temperatuur van elkaar verschillen, maar verder in alle opzichten aan elkaar gelijk zijn.

Men kan dit bereiken door de bij 35° C. experimenteel bepaalde inversieconstante te corrigeeren voor al die factoren, die tengevolge van de temperatuurverhooging mede zijn veranderd. Eerst dan kunnen de beide inversieconstanten worden vergeleken en kan men den gezochten temperatuurinvloed leeren kennen.

Gewoonlijk worden deze correcties echter niet in rekening gebracht, omdat ze zeer klein zijn in vergelijking met den eigenlijken temperatuurinvloed. Ook bij de berekening, boven uitgevoerd, is dit niet geschied. De fout, die hierdoor

wordt begaan, is echter zoo klein, dat ze mag worden verwaarloosd, hetgeen uit het volgende moge blijken:

Daar het soortelijk gewicht van het gebruikte azijnzuurmengsel bij 25° C. 1.0808 (zie tabel 59, bldz. 116) en bij 35° C. 1.0772 (zie tabel 46, bldz. 108) is, volgt hieruit, dat een hoeveelheid der oplossing, die bij 25° C. 100 ccm. inneemt, bij 35° C. een volumen van $\frac{1.0808}{1.0772} \times 100 =$ 100.33 ccm. heeft.

De concentratie van het azijnzuur is dus 0.33 % kleiner geworden en evenzoo die van de suiker.

Indien wij aannemen, dat de inversiesnelheid evenredig is met de concentratie van het zuur, zal een verandering van 0.33 % de snelheid niet noemenswaard veranderen. Een dergelijke kleine verandering in de suikerconcentratie zal in het geheel geen invloed hebben.

De vermindering van den dissociatiegraad van het azijnzuur blijkt uit de cijfers, die NOYES [1]) opgeeft. Volgens hem is een azijnzuuroplossing van 0.5 n. bij 18° C. voor 2.45 % gedissocieerd, bij 100° C. voor 1.90 % en bij 218° C. voor 0.743 %. Hieruit volgt, dat door een temperatuurverhooging van 10° C. de dissociatiegraad van 0.5 n. azijnzuur 0.06 % kleiner wordt, hetgeen op de inversiesnelheid geen of een uiterst geringen invloed zal hebben.

De verandering van de viscositeit is betrekkelijk groot, ongeveer 2 % per graad. REFORMATSKY [2]) heeft echter aangetoond, dat de katalyse van methylacetaat door zout-

---

[1]) The electrical conductivity of aqueous solutions. Carnegie Institution No. 63. Washington. (1907). pag. 141.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 34 (1891).

zuur bij 25° C. in water met dezelfde snelheid verloopt als in een waterige oplossing van ongeveer 0.4% agar-agar, waaruit hij concludeert, dat de vloeistofwrijving niet in verband staat met de snelheid der reactie.

Tot hetzelfde resultaat kwamen ook VOIGTLÄNDER [1]) en LEVI [2]). Wel is waar hebben de onderzoekingen van BECHHOLD en ZIEGLER [3]), alsmede die van BUCHBÖCK [4]) e.a. eenigszins andere resultaten opgeleverd, toch schijnt de invloed van de viscositeit op de reactiesnelheid in het algemeen gering te zijn.

Hoewel de genoemde factoren alle tezamen de inversieconstante wel eeniger mate zullen wijzigen, is hun gezamenlijke invloed toch zeker zoo gering, vergeleken met den eigenlijken temperatuurinvloed, die zooals op bldz. 124 is medegedeeld ongeveer 285% bedraagt, dat eerstgenoemde mag worden verwaarloosd.

Wanneer men den invloed van den *druk* op de reactiesnelheid wil leeren kennen, moet men denzelfden weg volgen als bij de bepaling van den temperatuurinvloed. Indien men dus de inversieconstante van 20% rietsuiker en 0.5 n. azijnzuur bij 45° C. en 1 atm. heeft bepaald, mag men niet zonder meer de inversieconstante, die bij 1500 atm. wordt gevonden, met deze eerste vergelijken, om zoo doende den drukinvloed te leeren kennen, omdat men dan constanten vergelijkt, die betrekking hebben op reactiemengsels, die behalve in den druk, ook nog in andere

[1]) Zeitschr. f. physik. Chem. **3**, 316 (1889).
[2]) Gazz. Chim. **30**, II, 64 (1900).
[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. **56**, 105 (1906).
[4]) Zeitschr. f. physik. Chem. **23**, 123 (1897).

opzichten verschillen. De bij 1500 atm. experimenteel bepaalde inversieconstante zal dus moeten worden gecorrigeerd voor al die factoren, die door de drukverhooging in het reactiemengsel tegelijkertijd zijn veranderd.

Indien men de inversieconstanten, die de bepalingen bij 1 atm. en bij 1500 atm. hebben geleverd, met elkaar vergelijkt, blijkt, dat ze slechts weinig verschillen; bij 45° C. bijv. slechts ongeveer 11 %. De correcties, die men op de constante bij 1500 atm. moet toepassen, mogen daarom, al blijken ze misschien klein, niet worden verwaarloosd.

Vandaar dus, dat ik de bij 1500 atm. bepaalde inversieconstante corrigeerde voor de concentratieverandering, die het reactiemengsel door de drukverhooging had ondergaan. Hierdoor werd het verschil, dat eerst ongeveer 11 % bedroeg, teruggebracht op 6.4 %.

Er zullen echter nog andere correcties moeten worden aangebracht, hetgeen uit de volgende beschouwing moge blijken.

In het algemeen kunnen wij zeggen, dat de reactiesnelheid (hier de inversieconstante) (k) een functie is van de temperatuur, van den druk (p), van de bruto concentratie van het zuur (c) [1]), van den dissociatiegraad ($\alpha$), van de viscositeit ($\eta$) en misschien van nog andere grootheden. Bij constante temperatuur is dus:

$$k = F(p.\ c.\ \alpha.\ \eta.\ldots)$$

Differentieeren wij deze betrekking naar p, dan vinden wij:

---

[1]) De verandering, die k ondergaat ten gevolge eener concentratieverandering van de suiker is zóó gering (zie blz. 101) dat zij hier buiten beschouwing kan worden gelaten.

$$\frac{dk}{dp} = \left(\frac{dk}{dp}\right)_{c\cdot\alpha\cdot\gamma\ldots.} + \left(\frac{dk}{dc}\right)_{p\cdot\alpha\cdot\gamma\ldots.} \frac{dc}{dp} + \left(\frac{dk}{d\alpha}\right)_{p\cdot c\cdot\gamma\ldots.} \frac{d\alpha}{dp} +$$
$$+ \left(\frac{dk}{d\gamma}\right)_{p\cdot c\cdot\alpha\ldots.} \frac{d\gamma}{dp} + \ldots\ldots$$

Hierin stelt het eerste lid, $\frac{dk}{dp}$, de *experimenteel bepaalde* verandering van de inversiesnelheid met den druk voor. Deze is gelijk aan de som van de termen in het tweede lid der vergelijking: hiervan geeft de eerste term $\left(\frac{dk}{dp}\right)_{c\cdot\alpha\cdot\gamma\ldots.}$ de verandering van k met p aan, als alleen de druk variabel is, terwijl de andere onafhankelijk veranderlijken alle constant zijn; dit is dus de term, waar het ons feitelijk om te doen is. Indien wij nu schrijven:

$$\left(\frac{dk}{dp}\right)_{c\cdot\alpha\cdot\gamma\ldots.} = \frac{dk}{dp} - \left[\left(\frac{dk}{dc}\right)_{p\cdot\alpha\cdot\gamma\ldots.} \cdot \frac{dc}{dp} + \left(\frac{dk}{d\alpha}\right)_{p\cdot c\cdot\gamma\ldots.} \cdot \frac{d\alpha}{dp} + \right.$$
$$\left. + \left(\frac{dk}{d\gamma}\right)_{p\cdot c\cdot\alpha\ldots.} \cdot \frac{d\gamma}{dp} + \ldots\ldots\right] \qquad (6)$$

dan is de waarde, die wij moeten berekenen, gelijk aan de experimenteel bepaalde waarde, verminderd met de som van al de veranderingen, die door de drukverhooging zijn ontstaan.

Kortheidshalve schrijven wij:

$$X = \frac{dk}{dp} - S$$

Hierin is $\frac{dk}{dp}$ bekend. Om X nu te leeren kennen, moet de som S van al de correcties, die moeten worden toegepast, worden berekend.

Wij willen de termen, waaruit S bestaat, een voor een behandelen.

Van den term $\left(\frac{dk}{dc}\right)_{p\cdot\alpha\cdot\gamma\ldots} \frac{dc}{dp}$ kan $\frac{dc}{dp}$ worden bepaald door metingen der compressibiliteit. $\left(\frac{dk}{dc}\right)_{p\cdot\alpha\cdot\gamma\ldots.}$ kan eveneens op experimenteelen weg worden vastgelegd, door na te gaan, hoe de inversiesnelheid verandert, wanneer wij de bruto concentratie van het zuur bijv. bij 1 atm. varieeren, terwijl $\alpha$ op de een of andere wijze (wij denken hierbij aan toevoeging van een zoutoplossing met gelijknamig ion) constant wordt gehouden.

Thans richten wij ons tot den tweeden term van S, $\left(\frac{dk}{d\alpha}\right)_{p\cdot c\cdot\gamma\ldots.} \cdot \frac{d\alpha}{dp}$.

Over de verandering van den dissociatiegraad van het inverteerende zuur door den druk, $\frac{d\alpha}{dp}$, zijn tot dusverre in de literatuur experimenteele gegevens niet voorhanden; a fortiori is dit het geval, waar het een suiker-azijnzuurmengsel betreft, zooals bij mijn proeven werd gebruikt.

Indien het zuur, waarmede geïnverteerd wordt, zoo verdund is, dat het totaal in ionen is gesplitst, zal de dissociatiegraad door den druk niet kunnen worden veranderd en wordt dus $\frac{d\alpha}{dp} = 0$. Is het zuur echter slechts gedeeltelijk gedissocieerd, dan zal $\frac{d\alpha}{dp}$ niet gelijk nul zijn. Trouwens, als $\alpha$ verandert, wordt tevens het aantal ongesplitste zuurmoleculen gewijzigd. Hoewel PALMAER [1]) bewees, dat bij

[1]) Öfversigt af K. Vetensk. Akad. Förhandlingar 1897, pag. 5.

de inversie van rietsuiker met zoutzuur van 0.01 tot 0.001 n. evenredigheid bestaat tusschen de inversiesnelheid en de waterstofionenconcentratie, blijken bij sterker geconcentreerde oplossingen afwijkingen te bestaan, die wijzen op een sterken katalytischen invloed der ongesplitste zuurmoleculen. Door H. GOLDSCHMIDT [1]), ACREE [2]), SNETHLAGE [3]), TAYLOR [4]) e.a. zijn juist in den allerlaatsten tijd uitgebreide onderzoekingen hierover uitgevoerd.

Bij de berekening van $\left(\frac{dk}{d\alpha}\right)_{p \cdot c \cdot \eta \ldots .}$ moet dus, volgens deze nieuwere onderzoekingen, behalve met de veranderingen der waterstofionenconcentratie, ook met die van het aantal ongesplitste zuurmoleculen rekening worden gehouden.

De verandering van den dissociatiegraad door den druk bij zwak gedissocieerde zuren, als azijnzuur, experimenteel te bepalen, lijkt mij bezwaarlijk, daar dan bepalingen van het geleidingsvermogen in oneindig verdunde azijnzuuroplossingen in een medium, dat 20 % rietsuiker bevat, moeten worden uitgevoerd. Zelfs indien men van rietsuikerpreparaten gebruik maakt, als het hier gebezigde, dat slechts 0.006 % zouten bevat, zal het moeilijk zijn tot betrouwbare resultaten der waarden van $\alpha$ te geraken.

Over de verandering $\frac{d\eta}{dp}$, die de druk in de viscositeit van een suiker-azijnzuurmengsel, zooals door mij werd gebezigd, teweegbrengt, valt voorshands niets te zeggen,

[1]) Zeitsch. f. physik. Chem. 70, 627 (1910); 81, 30 (1912).

[2]) Americ. Chem. Journ. 48, 352 (1912).

[3]) Zeitschr. f. physik. Chem. 85, 211 (1913).

[4]) Medd. fr. K. Vetensk. Akad.'s Nobel Institut, (1913) Nos. 34, 35 en 37.

daar betrouwbare studies over den drukinvloed op de viscositeit nog niet zijn uitgevoerd en het, gelijk boven reeds is gebleken, nog steeds een open vraag is, in hoeverre de viscositeit bij het tot stand komen van omzettingen een rol speelt.

Indien mag worden aangenomen, dat de inversiesnelheid onafhankelijk is van de viscositeit van het medium, waarin geïnverteerd wordt, dan zou $\left(\frac{dk}{d\eta}\right) p \cdot c \cdot \alpha \ldots = 0$ worden en dus de derde term van S verdwijnen.

In bepaalde gevallen zal onze vergelijking (6) een eenvoudiger vorm aannemen. Als voorbeeld zij hier gewezen op het door KAISER [1]) bestudeerde geval der verzeeping van 0.01 n. aethylacetaat door 0.01 n. natron bij 2°. 40 C. De termen $\frac{dk}{dp}$ en $\left(\frac{dk}{dc}\right) p \cdot \alpha \cdot \eta \ldots \frac{dc}{dp}$ kunnen met behulp der door hem gevonden resultaten worden berekend.

Daar 0.01 n. natron practisch geheel in ionen is gesplitst, zal de dissociatiegraad door den druk niet worden veranderd; $\frac{d\alpha}{dp}$ wordt dus = 0 en de term $\left(\frac{dk}{d\alpha}\right) p \cdot c \cdot \eta \ldots \frac{d\alpha}{dp}$ vervalt.

Voor de viscositeit van het door hem gebezigde mengsel kan zonder bezwaar die van water worden genomen. Of een verandering in de viscositeit al dan niet invloed op de inversieconstante uitoefent, is nog onbekend; zeer waarschijnlijk zal de invloed, dien een dergelijke verandering teweegbrengt, wel mogen worden verwaarloosd. $\left(\frac{dk}{d\eta}\right) p \cdot c \cdot \alpha \ldots$ kan dus = 0 worden gesteld en hiermede verdwijnt de term $\left(\frac{dk}{d\eta}\right) p \cdot c \, \alpha \ldots \frac{d\eta}{dp}$.

[1]) Proefschrift, Utrecht 1914.

Vergelijking (6) krijgt in dit geval dus de eenvoudige gedaante:

$$\left(\frac{dk}{dp}\right)_{c\,.\,\alpha\,.\,\gamma\,\ldots\,.} = \frac{dk}{dp} - \left(\frac{dk}{dc}\right)_{p\,.\,\alpha\,.\,\gamma\,\ldots\,.} \cdot \frac{dc}{dp}. \quad (7)$$

De bepalingen, door KAISER uitgevoerd, leveren voor het drukinterval 1—500 atm. de volgende waarden op:

$$\frac{dk}{dp} = \frac{1.38 - 1.22}{500}.$$

Aangenomen, dat er evenredigheid bestaat tusschen de concentratie en de reactieconstante, vinden wij, daar k bij 0.01 n. natron 1.22 is en dus bij 0.02 n. natron 2.44 wordt, voor $\left(\frac{dk}{dc}\right)_{p\,.\,\alpha\,.\,\gamma\,\ldots\,.}$ de waarde $\frac{2.44 - 1.22}{0.02 - 0.01}$.

Aangezien de toeneming der concentratie, tengevolge der compressibiliteit van het systeem bij 500 atm. 2.4% bedraagt, wordt de normaliteit van de natron, die bij 1 atm. 0.01 was, bij 500 atm. 0.01024; voor $\frac{dc}{dp}$ vinden wij dus $\frac{0.01024 - 0.01}{500}$.

De aldus berekende waarden in de vergelijking (7) substitueerend, krijgen wij:

$$\left(\frac{dk}{dp}\right)_{c\,.\,\alpha\,.\,\gamma\,\ldots\,.} = \frac{1.38 - 1.22}{500} - \frac{2.44 - 1.22}{0.02 - 0.01} \cdot \frac{0.01024 - 0.01}{500}$$

$$= 0.0002566.$$

De gecorrigeerde reactieconstante bij 500 atm. wordt dus: $1.22 + 0.0002566 \times 500 = 1.35$.

KAISER komt tot hetzelfde resultaat ($k_{500} = 1.35$).

Uit de bovenstaande beschouwingen volgt, dat in bepaalde gevallen slechts de eerste term van S kan worden be-

rekend. Hoe groot de andere termen van S zullen zijn, is niet te zeggen; dat zij echter in rekening moeten worden gebracht, moge uit het volgende blijken:

De door mij experimenteel bepaalde inversieconstanten onder druk werden gecorrigeerd voor de verandering, die de zuur- en de suikerconcentratie door den druk ondergingen, m. a. w. met den eersten term van S werd rekening gehouden. Indien wij nu voor elk der onderzochte temperaturen een curve construeeren met de drukkingen als abscissen en de zoo gecorrigeerde waarden van k als ordinaten, blijkt, dat deze krommen van 1 tot 1000 atm. vrij steil oploopen, bij 1000 atm. een scherpen knik vertoonen en van 1000—1500 atm. horizontaal blijven. Indien de druk een invloed op de reactiesnelheid uitoefent, is niet in te zien, waarom de curve, die dezen invloed graphisch voorstelt, niet continu zou verloopen. Het discontinue verloop der curven moet m.i. worden geweten aan onvolledige correctie der waarden van k.

Wij kunnen ons zelfs voorstellen, dat bij volledige kennis van alle termen van S, de som dezer termen gelijk blijkt te zijn aan de waarde van $\frac{dk}{dp}$, m. a. w. dat $X = o$ wordt.

Indien dit het geval mocht zijn, zou tevens een nog open kwestie zijn opgelost. De Boer [1]) vindt bij zijn onderzoekingen over de inversie van 20 % rietsuiker met $\frac{1}{16}$ n. zoutzuur, dat de druk een *vertraging* in de inversiesnelheid veroorzaakt, terwijl bij mijn proeven met 0.5 n. azijnzuur onder overigens gelijke omstandigheden een *versnel-*

---

[1]) Proefschrift, Utrecht, 1913.

*ling* werd geconstateerd. Indien echter juist is, dat de inversieconstanten, door DE BOER en door mij gevonden, nog niet voldoende gecorrigeerd zijn, is het niet ondenkbaar, dat bij volledige correctie in beide gevallen $S = \frac{dk}{dp}$ wordt en dus de vertraging, die DE BOER meende te vinden en de versnelling, die ik constateerde, beide nihil worden.

Uit hetgeen in de vorige bladzijden werd uiteengezet, zal in elk geval duidelijk zijn, dat over den invloed, dien de druk op de inversiesnelheid van rietsuiker uitoefent, nog niets met zekerheid kan worden gezegd, alvorens de aldaar behandelde grootheden nauwkeurig experimenteel zijn bepaald. Het lijkt mij daarom ook niet geoorloofd, de betrekking

$$\frac{d\,l.\,k}{dp} = \text{constante}$$

die door VAN 'T HOFF [1]) is opgesteld, te toetsen aan de door mij gevonden inversieconstanten.

---

[1]) Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie. Braunschweig (1901); 2. Auflage, pag. 238.

# SAMENVATTING.

1. Bestudeerd werd de invloed, dien zuren op het draaiend vermogen van suikeroplossingen uitoefenen (bldz. 11—24).

2. Nagegaan werd op welke wijze rekening kan worden gehouden met het optreden van multirotatieverschijnselen bij het bepalen der draaiingshoeken van suikeroplossingen (bldz. 24—36).

3. Een overzicht werd gegeven van de apparaten en de inrichting der proeven, zooals die voor het bepalen van inversieconstanten onder druk noodig zijn (bldz. 37—70).

4. Bepaald werden inversieconstanten van 20 % rietsuiker en 0.499 n. azijnzuur

*a.* bij 45°.0 C. en bij drukkingen van 1 resp. 250, 500, 750, 1000, 1250, 1500 atm. (bldz. 88—103).

*b.* bij 35°.0 C. en bij drukkingen van 1 resp. 500, 1000, 1500 atm. (bldz. 103—111).

*c.* bij 25°.0 C. en bij drukkingen van 1 resp. 500, 1000, 1500 atm. (bldz. 112—119).

5. Compressibiliteitsbepalingen van een suiker-azijnzuur-mengsel werden uitgevoerd bij 45°.0 C., 35°.0 C. en 25°.0 C. (bldz. 70—83; 107—110; 115—117).

6. De gevonden inversieconstanten werden vergeleken

met die, welke de bepalingen van STERN hadden opgeleverd (bldz. 120—122).

7. De bekende temperatuurformule werd getoetst aan de inversieconstanten bij 1 atm. en aan die onder druk (bldz. 123).

8. Een beschouwing werd gegeven over den invloed der temperatuur op de inversiesnelheid (bldz. 123—127).

9. Een beschouwing werd gegeven over den invloed van den druk op de inversiesnelheid, waarbij tevens de richting werd aangegeven, in welke verder onderzoek zich zal moeten bewegen (bldz. 127—135).

# STELLINGEN

I

De onderzoekingen van KAHLENBERG over den osmotischen druk laten de wetten der verdunde oplossingen onaangetast.

II

Acetylazijnester is bij gewone temperatuur een mengsel, waarin ongeveer 7 % enolvorm.

III

De proef van JOHN MAYOW over de samenstelling der lucht (OSTWALD'S Klassiker No. 125, pag. 22) heeft niet de bewijzende waarde, door den uitvinder er aan toegekend.

IV

De waarnemingen, betreffende de ionisatie der lucht met $\gamma$-stralingen verdienen geen vertrouwen.

V

De verdeeling der kolloïden in omkeerbare en onomkeerbare, zooals die door ZSIGMONDY in zijn leerboek wordt bepleit, heeft geen voordeelen boven andere.

VI

Tetraphenyl-metaxylyleen is niet metachinoïd geconstitueerd.

VII

De proef met den voltameter over de ontleding van water, zooals die gewoonlijk aan beginners wordt vertoond, is van geringe paedagogische beteekenis.

VIII

De dimorfie van den Boraciet hangt samen met een verandering in zijn molecuulgroepeering.

IX

De verklaring, die WURTZ in de Dictionnaire de Chimie, 1876, pag. 1174, geeft voor het feit, dat buskruit in het luchtledige niet ontploft, als zou het medium, dat de warmte overbrengt te verdund zijn, is onaannemelijk.

X

Adsorptie is een zuiver grensvlakproces.

XI

Van triphenylmethylchloride bestaan geen tautomere magnesiumverbindingen

XII

In AGATHARCHIDES' beschrijving (DIODORUS SICULUS III, Cap. 14) van de goudzuiveringsmethode der Aegyptenaren, moet in plaats van κρίθινον [1]) worden gelezen: λίθινον [2]).

XIII

Voor de hedendaagsche Chemie is de studie harer geschiedenis ook van actueel belang.

XIV

De verklaring voor de vergiftigende werking van stoffen als $HgCl_2$, KCN e.a. op kontakt-katalytische processen, als zou een verstoring der adsorptieprocessen grond dezer verschijnselen zijn, is onjuist.

XV

De aanwezigheid van vele onverzadigde verbindingen in de steenkolenteer moet worden toegeschreven aan de hooge temperatuur, waarop de kolen zijn verhit geweest.

---

[1]) = gersten —
[2]) = steenen —