Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

De invloed van druk op de reactiesnelheid en de rol van het medium

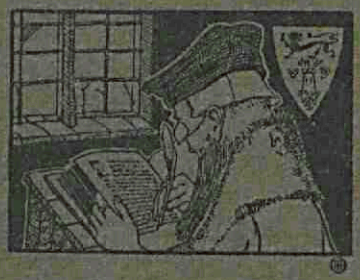
https://hdl.handle.net/1874/291529

a. qu. 192. 1928.

DE INVLOED VAN DRUK OP DE REACTIESNELHEID EN DE ROL VAN HET MEDIUM

DOOR

Wᴬ A. T. DE MEESTER



BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

1928

BIJ C. A. J. VAN DISHOECK TE BUSSUM

A. qu.
192

DE INVLOED VAN DRUK OP DE REACTIE-SNELHEID EN DE ROL VAN HET MEDIUM

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT
3969 3969

DE INVLOED VAN DRUK OP DE REACTIESNELHEID EN DE ROL VAN HET MEDIUM

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. B. J. H. OVINK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 20 FEBRUARI 1928 DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

WILHELMA ABRAMINA TITIA DE MEESTER

GEBOREN TE ROTTERDAM

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

1928

BIJ C. A. J. VAN DISHOECK TE BUSSUM

AAN MIJNE OUDERS

Nu ik met dit proefschrift mijn academische studie ten einde breng, is het mij een behoefte, U, Oud-Hoogleeraren, Hoogleeraren, Lectoren en Privaat-docenten in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde mijn groote erkentelijkheid uit te spreken voor de moeite, welke Gij U bij mijn wetenschappelijke opleiding hebt getroost.

Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte Promotor, tot U wensch ik in de eerste plaats een woord van diepgevoelden dank te richten.

Niet slechts voor de belangstelling en hulp steeds in het van 't Hoff-Laboratorium van U ondervonden, maar evenzeer voor het vele, dat ik in persoonlijken omgang van U, zoowel als van Mevrouw COHEN heb mogen ontvangen.

Uw onverzettelijk optimisme op momenten van tegenslag en teleurstelling hebben mij menigmaal voor ontmoediging behoed. Laat mij U verzekeren, dat de jaren, gedurende welke ik reeds thans Uw assistente heb mogen zijn, mij steeds in de aangenaamste herinnering zullen blijven.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, niet alleen Uw opwekkende colleges en groote experimenteele gaven, maar ook Uw leiding bij de practische beoefening der organische chemie hebben er veel toe bijgedragen mijn belangstelling in dezen tak onzer wetenschap levendig te houden.

Hooggeleerde KRUYT, het zij mij vergund bij deze gelegenheid uit te spreken, hoe aantrekkelijk Uw interessante en heldere voordrachten over Phasenleer en Kolloïdchemie voor mij zijn geweest. Met groote voldoening zal ik daaraan steeds terugdenken.

Ook U, Hooggeleerde ORNSTEIN, ben ik ten zeerste erkentelijk voor Uw boeiende colleges over de beginselen der thermodynamica, een zoo onmisbaar onderdeel in de studie van den physico-chemicus.

Zeergeleerde MOESVELD, gedurende de laatste jaren van mijn studie in het algemeen en bij het bewerken van dit proefschrift in het bijzonder hebt Gij mij voortdurend ter zijde gestaan.

Zonder Uw helder inzicht, Uw veelzijdige kennis en groote hulpvaardigheid, die zoowel theoretische als practische moeilijkheden uit den weg hielpen ruimen, zou ik nimmer de in dit proefschrift neergelegde resultaten bereikt hebben.

Aanvaard de verzekering, dat ik het op hoogen prijs heb gesteld gedurende de afgeloopen jaren onder Uw directe leiding te hebben mogen werken.

INHOUD.

Bldz.

Inleiding 1

HOOFDSTUK I.

Vroegere Onderzoekingen 3

HOOFDSTUK II.

Theoretische Beschouwingen. 6
A. Inleiding 6
B. Temperatuur en Reactiesnelheid 7
C. Invloed van het Medium 13
D. De intramoleculaire Energie. 14
E. De Deformatie van het Molecule 18
F. De Inwerking op het Medium. 21
G. De Rol van den Druk 29
1. Vergelijking met de Ervaring 29
2. Voorspellingen omtrent mogelijke Effecten 32

HOOFDSTUK III.

De Apparaten 38
A. Apparaten, welke dienen tot het constant houden en het meten der temperatuur 38
1. De Thermostaat 38
2. De Thermo-regulator 40
3. De Thermometrie. 42

Bldz.

B. Apparaten, welke dienen tot het constant houden en het meten van den druk 42
1. De Perspomp 42
2. De Compressiebom 43
3. De Piëzostaat 45
4. De Drukbalans 45
C. Apparaten, welke dienen tot het verrichten der eigenlijke snelheidsmetingen 47
1. Algemeene Beschouwingen 47
2. Het Weerstandsvat 49
3. De Weerstandsbank 50
4. De Meetlat 50

HOOFDSTUK IV.

Gebruikte Materialen 52

HOOFDSTUK V.

Bepaling der Concentratie van de Reactiemengsels gedurende de Verzeeping 53

HOOFDSTUK VI.

De Uitvoering der Proeven 55
A. Het Prepareeren der Oplossingen voor de Meting. . . . 55
B. Het Vastleggen der Ykkurven. 57
C. De Orde en het Verloop van de Reactie 60
D. Bronnen van Fouten; Nauwkeurigheid 64

HOOFDSTUK VII.

Berekening van de Reactieconstante 66
A. Algemeene Beschouwingen 66
B. Wijze van Berekening 69
C. Kritiek op de Bezwaren van WAGNER en SCHMID . . . 70
D. Kritiek op de Bezwaren van VERSCHUUR 76

Bldz.

HOOFDSTUK VIII.

Resultaten der Metingen 78
A. Overzicht 78
B. Voorbeeld van Berekening 78
C. Resultaten der Metingen bij verschillende Temperaturen en onder Toevoeging van verschillende Katalysatoren. . . 83
D. Bepaling der Correcties 86
1. De Compressibiliteit 86
2. Wijze van Berekening 91
3. De Resultaten der Compressibiliteits-Bepalingen . . . 97
4. Het Corrigeeren van de Reactieconstanten voor de Compressibiliteit 99
5. Overige Correcties en definitieve Waarden der Reactieconstanten 102

HOOFDSTUK IX.

Discussie der verkregen Resultaten 106
A. Invloed van de Temperatuur 106
B. De Drukcoëfficiënt 107
1. Vergelijking met vroegere voorloopige Resultaten en Beschouwing van de Grootte van den Drukcoëfficiënt . . 107
2. Bevestiging der Voorspellingen 111
3. Verdere Mogelijkheden 113

HOOFDSTUK X.

Verband tusschen Optische Draaiing en Deformatie 115
A. Algemeene Beschouwingen 115
B. Apparatuur en Voorloopige Metingen 117

Samenvatting 120

INLEIDING.

Uit de onderzoekingen, die verricht zijn over den invloed van druk op reactiesnelheid, is gebleken, dat een dergelijke invloed inderdaad bestaat; afhankelijk van de reactie, kan die invloed zoowel positief als negatief zijn; en ook de grootte van het effect is zeer uiteenloopend voor verschillende reacties.

Het is dan ook tot nu toe niet mogelijk geweest eenige theoretische verklaring van de waargenomen verschijnselen te geven.

Wel leerden de experimenten, dat de drukinvloed niet uitsluitend secundair is, d. w. z., dat veranderingen in viscositeit, electrolytischen dissociatiegraad, associatie enz. door den druk, zonder meer niet verantwoordelijk zijn voor het versnellen of vertragen van de bestudeerde reacties, doch dat wel degelijk de druk als zoodanig invloed uitoefent. Het is nu mogelijk gebleken een theorie op te stellen (zie Hoofdstuk II p. 6) over dezen drukinvloed, uitgaande van wat bekend is omtrent de rol van het medium bij reacties, die in oplossing verloopen.

Deze theorie houdt zich zoowel bezig met gevallen, waarin enkelvoudige, als gemengde media een rol spelen. Voor zoover zij gemengde media betreft, is zij gebaseerd op het aannemen van een gedeeltelijke splitsing der componenten van het medium, veroorzaakt door de moleculen van de daarin opgeloste stof. Deze moleculen zelf ondergaan hierdoor een deformatie, welke het effect, dat temperatuur en druk op de reactiesnelheid uitoefenen, sterk kan influenceeren.

Met behulp van de door ons opgestelde theorie kon de richting van het drukeffect voorspeld worden en tevens kon worden aangegeven welken invloed men mag verwachten, indien een aantal wijzigingen aangebracht worden in de omstandigheden, onder welke de reactie verloopt.

De experimenten, in Hoofdstuk VI beschreven, hebben ten doel de opgestelde theorie te toetsen; hierbij is gebleken, dat bovengenoemde voorspellingen inderdaad door de proeven werden bevestigd.

HOOFDSTUK I.

Vroegere Onderzoekingen.

Het oudste onderzoek over den invloed van druk op de reactiesnelheid [1]) bij gecondenseerde systemen is dat van BERTHELOT en PÉAN DE ST. GILLES [2]). Zij vonden, dat een druk van 100 atmosferen slechts weinig invloed heeft op de estervorming, en vatten de resultaten hunner onderzoekingen dan ook samen onder de woorden: „en résumé, la pression agissant sur des systèmes liquides et dans des espaces remplis complètement, ou à peu près, n'exerce pas d'influence sensible".—

Twintig jaar later onderzocht VAN 'T HOFF [3]) bij verschillende drukken de snelheid, waarmede dibroombarnsteenzuur door water wordt ontleed; hij ging echter niet hooger dan tot 6 atm. en vond, dat de ontledingssnelheid hierdoor niet veranderd werd.

In 1892 publiceerde RÖNTGEN [4]) eene mededeeling over den invloed van druk op de inversiesnelheid van rietsuiker door verdund zoutzuur. Daarbij bleek, dat de inversiesnelheid bij 500 atm. aanmerkelijk vertraagd werd.

ROTHMUND [5]) en STERN [6]) bevestigden in 1896, onafhankelijk van elkaar, de door RÖNTGEN gevonden resultaten.

---

[1]) Zie voor uitvoerige lit.: ERNST COHEN en W. SCHUT: Piezochemie kondensierter Systeme. Leipzig, 1919.

[2]) Ann. Chim. et Phys. (3) **66**, 40 (1862).

[3]) Etudes de dynamique chimique. Amsterdam 1884; p. 42.

[4]) Wied. Ann. N. F. **45**, 98 (1892).

[5]) Z. physik. Chem. **20**, 168 (1896).

[6]) Wied. Ann. N. F. **59**, 652 (1896).

De onderzoekingen van ROTHMUND [1]) over den invloed van druk op de verzeepingssnelheid van methyl- en aethylacetaat door verdund zoutzuur of salpeterzuur, leverden als resultaat, dat in deze gevallen de reactiesnelheid bij verhooging van druk stijgt, en wel ± 20% voor 500 atmosferen.

Uit de metingen van ERNST COHEN en R. B. DE BOER [2]), en van ERNST COHEN en A. M. VALETON [3]), waarbij de invloed van druk bestudeerd werd op de inversiesnelheid van rietsuiker, gekatalyseerd door resp. zoutzuur en azijnzuur, bleek, dat bij dergelijke reacties die invloed zoowel positief als negatief kan zijn, afhankelijk van den gebruikten katalysator.

Bij de verzeeping van aethylacetaat door natron, tusschen 1 en 1500 atm. door ERNST COHEN en H. F. G. KAISER [4]) onderzocht, bleek de toeneming in de verzeepingssnelheid ten gevolge van druk, bij 500 atm. 11.9%, bij 1000 atm. 25.5% en bij 1500 atm. 37.4% van haar bedrag bij gewonen druk te bedragen.

Ten einde na te gaan of de invloed van druk op reactie-snelheden primair dan wel secundair is, bestudeerde A. L. TH. MOESVELD [5]) de reactie tusschen broomzuur en broomwaterstof en vergeleek zijn resultaten met die, verkregen door ERNST COHEN en H. F. G. KAISER bij de verzeeping van aethylacetaat onder druk.

Wat medium en ionenconcentraties betreft, verliepen deze reacties onder ongeveer dezelfde omstandigheden; in het eerste geval bleek echter de invloed van den druk negatief, in het tweede positief te zijn; ook de grootte van het effect was voor beide reacties zeer uiteenloopend.

Hieruit volgt dus, dat druk een primairen invloed op de reactiesnelheid uitoefent, en niet slechts secundair door verandering van de uitwendige omstandigheden, waaronder de reactie verloopt.

---

[1]) Z. physik. Chem. **20**, 168 (1896).
[2]) ibidem **84**, 41 (1913). Proefschrift R. B. DE BOER, Utrecht, 1913.
[3]) ibidem **92**, 433 (1917); Proefschrift A. M. VALETON, Utrecht, 1914.
[4]) ibidem **89**, 338 (1915); Proefschrift H. F. G. KAISER, Utrecht, 1914.
[5]) ibidem **103**, 486 (1923).

Tevens bepaalde A. L. TH. MOESVELD [1]) nog de reactiesnelheid bij de verzeeping van *o*-methoxykaneelzuren aethylester door natron in 31 resp. 42.5 gew. %-igen aethylalcohol tusschen 1 en 1500 atm. In beide media nam de reactiesnelheid met den druk sterk toe.

Niettegenstaande dit feitenmateriaal was een theoretische verklaring van de gevonden resultaten nog niet gegeven. De nader te ontwikkelen theorie schijnt ons een dieper inzicht te geven in het reactie-mechanisme in het algemeen en in den invloed van druk op de reactiesnelheid in het bijzonder.

---

[1]) Z. physik. Chem. **105**, 455 (1923).

HOOFDSTUK II.

Theoretische beschouwingen. [1])

A. Inleiding.

Zooals reeds in de Inleiding en in Hoofdstuk I werd vermeld, is het niet mogelijk den invloed van druk op reactiesnelheid te verklaren, door aan te nemen, dat deze het gevolg is van een verandering in een aantal voor de hand liggende factoren (als electrolytische dissociatiegraad, associatie, viscositeit enz.).

Het is bekend, dat reactiesnelheden zeer gevoelig zijn voor de meeste invloeden, die wij kunnen uitoefenen. Verandering in temperatuur heeft een zeer groot effect op de reactiesnelheid, evenals in sommige gevallen wijziging in de samenstelling van het medium. Wat de eerste betreft, hieromtrent is de theorie reeds vrij ver gevorderd, doch omtrent de laatste kan nog slechts weinig worden gezegd.

Het kan dus van belang zijn, den druk als variabele te kiezen; varieert men nl. alleen den druk en houdt men de temperatuur en de samenstelling van het medium (factoren dus, die van zoo grooten invloed zijn op de reactiesnelheid) constant, dan wordt slechts weinig veranderd aan de omstandigheden, waarin het reactiemengsel verkeert. De concentratieverandering, die optreedt als gevolg van de compressie, kan nauwkeurig in rekening worden gebracht, en wat betreft de veranderingen in viscositeit, associatie, etc. door den druk, deze kunnen bij benadering bepaald worden.

---

[1]) Voor een voorloopige mededeeling zie men A. L. Th. Moesveld en Wilhelma A. T. de Meester. Verslag Akad. Wetenschappen Amsterdam **36**, 827 (1927).

Wanneer nu druk blijkt toch een zeer aanzienlijken invloed te hebben op de reactiesnelheid, is de mogelijkheid niet uitgesloten, dat wij een oorzaak zullen kunnen vinden, die hiervoor verantwoordelijk is, doch waarmede tot nog toe geen rekening was gehouden, of van welke men niet wist, dat het effect zoo groot zou zijn. Om na te gaan, of deze oorzaak werkelijk verantwoordelijk mag worden gesteld voor het groote drukeffect, zal men voorspellingen moeten doen, die met deze veronderstelling in overeenstemming zijn en deze aan het experiment toetsen.

B. Temperatuur en Reactiesnelheid.

Alvorens tot de bespreking van den drukinvloed over te gaan, moge eerst in 't kort nog een en ander volgen over de beteekenis van het temperatuureffect en de rol van het medium.

Uit het feit, dat reacties met eindige snelheid verloopen, moet men afleiden, dat niet alle moleculen in denzelfden toestand verkeeren. Ware dit wel het geval, dan zou de reactiesnelheid alleen beheerscht worden door het aantal botsingen per tijdseenheid tusschen de reageerende moleculen. Daar dit aantal geweldig groot is, zouden dus in dat geval alle reacties met bijna oneindige snelheid moeten verloopen.

Het verschijnsel, dat reacties met eindige snelheid verloopen, gecombineerd met hetgeen bekend was omtrent de verandering van de snelheid met de temperatuur, leidde ARRHENIUS tot de voorstelling, dat slechts een bepaalde fractie van de moleculen, de „geactiveerde" moleculen, aan de reactie deelneemt. [1])

Sluit men homogene- en heterogene katalyse uit [2]), dan zijn, in

---

[1]) Z. physik. Chem. **4**, 226 (1889).

[2]) Men mag dit doen, omdat toch altijd een reactie verloopt, zij het dan ook langzaam, bij afwezigheid van alle katalysatoren. PERRIN heeft (Trans. Faraday Soc. **17**, 605 (1922) er de aandacht op gevestigd, dat men, staande op het standpunt, dat een katalysator voor een reactie noodzakelijk is, ad infinitum nieuwe katalysatoren moet aannemen, die telkens noodig zijn, om de reactie mogelijk te maken tusschen de reageerende componenten en den vorigen katalysator.

het geval van reacties, die zich in gassen afspelen, de „geactiveerde" moleculen, die moleculen, welke meer dan een zekere kritische waarde van de energie bezitten.

Voor de *kinetische* energie van de moleculen kan scherp worden aangegeven de wet, die de verdeeling beheerscht, in casu die van MAXWELL-BOLTZMANN [1]).

De fractie dN van het totaal aantal moleculen N, die een snelheid hebben tusschen c en $c + dc$, is volgens deze wet gegeven door:

$$dN = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}} c^2 \, e^{-\frac{mc^2}{2kT}} \, . \, dc \qquad (1)$$

waarin k de constante van BOLTZMANN is, (nl. de gasconstante R, gedeeld door het aantal moleculen per grammolecule n_1), en m de massa van het molecule.

Met behulp van deze vergelijking kan het aantal moleculen worden berekend, dat een snelheid heeft, die grooter is, dan een bepaalde snelheid c_0.

Dit aantal wordt gegeven door:

$$N_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}\left(\frac{2kT}{m}\right)^{3/2}} \int_{c_0}^{\infty} c^2 \, . \, e^{-\frac{mc^2}{2kT}} \, . \, dc \qquad (2)$$

Noemen wij nu $\frac{mc^2}{2kT} = x^2$ en $\frac{mc_o^2}{2kT} = x_o^2$, dan is

$$N_1 = \frac{4N}{\sqrt{\pi}} \int_{x_o}^{\infty} x^2 \, . \, e^{-x^2} \, dx \qquad (3)$$

Dit geeft bij integratie:

$$\frac{N_1}{N} = \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}}\left(\int_o^{x_o} e^{-x^2} \, dx - x_o \, e^{-x_o^2}\right)\right] \qquad (4)$$

---

[1]) C. N. HINSHELWOOD. The kinetics of chemical change in gaseous systems. Oxford 1926.

waaruit het aantal moleculen met een snelheid, grooter dan een bepaalde waarde, berekend kan worden.

De waarde van de integraal

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_o^{x_o} e^{-x^2} dx$$

voor verschillende waarden van x_o kan men vinden in tabellen, zooals die bv. gegeven zijn door J. H. JEANS [1]).

Wanneer wij nu voor x_o^2 weer schrijven:

$$x_o^2 = \frac{mc_o^2}{2kT} = \frac{mn_1 c_o^2}{2n_1 kT}$$

waarin n_1 het aantal moleculen per grammolecule is, terwijl $n_1 k = R$ en $\frac{1}{2} mn_1 c_o^2 = E$, ($E$ is de kinetische energie per grammolecule, die de N_1 moleculen bezitten), dan vinden wij:

$$x_o^2 = \frac{E}{RT}$$

De tabellen, die de waarde van de integraal

$$\int_o^{x_o} e^{-x^2} dx$$

geven, gaan in den regel niet hooger dan $x_o = 3$. Voor het hier beschouwde geval is het dikwijls noodig de waarde van deze integraal uit te rekenen voor waarden van E/RT grooter dan bv. 30; d. w. z., dat x_o ligt tusschen 5 en 6. Voor deze groote waarden van x_o geeft de volgende reeksontwikkeling de integraal met voldoende nauwkeurigheid:

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_o^{x_o} e^{-x^2} dx = 1 - \frac{e^{-x_o^2}}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{1}{x_o} - \frac{1}{2x_o^3} + \frac{3}{4x_o^5} \cdots \right\}$$

---

[1]) Dynamical Theory of Gases, (Appendix B) p. 436. Third Edition, Cambridge 1921.

Voor groote waarden van E/RT mogen wij dus schrijven:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-x_o^2} \left\{ x_o + \frac{1}{2x_o} - \frac{1}{4x_o^3} + \frac{3}{8x_o^5} \cdots \right\} \qquad (5)$$

Deze uitdrukking geeft dus de fractie van het geheele aantal moleculen, van welke de energie de waarde x_o^2 overschrijdt. Nu is de gemiddelde kinetische energie bij $T°$ 3/2 RT, zoodat x_o^2 in dat geval gelijk is aan 3/2.

Wij kunnen dus de verandering van het aantal moleculen (dat meer dan een zekere waarde van de energie bezit), met die der kritische waarde, het gemakkelijkst overzien, wanneer wij het aantal moleculen uitrekenen, dat meer energie bezit dan p maal de gemiddelde energie (E_m), waarin p = 1,2,3 etc.

TABEL I

p	x_o^2	E_m	$\frac{N_1}{N}$
1	$1^1/_2$	$> E_m$	0.3916
2	3	$> 2\ E_m$	0.1116
3	$4^1/_2$	$> 3\ E_m$	$0.2929 . 10^{-1}$
4	6	$> 4\ E_m$	$0.7384 . 10^{-2}$
5	$7^1/_2$	$> 5\ E_m$	$0.1817 . 10^{-2}$
6	9	$> 6\ E_m$	$0.4400 . 10^{-3}$
7	$10^1/_2$	$> 7\ E_m$	$0.1053 . 10^{-3}$
8	12	$> 8\ E_m$	$0.2498 . 10^{-4}$
9	$13^1/_2$	$> 9\ E_m$	$0.5888 . 10^{-5}$
10	15	$> 10\ E_m$	$0.1380 . 10^{-5}$
12	18	$> 12\ E_m$	$0.7489 . 10^{-7}$
14	21	$> 14\ E_m$	$0.4013 . 10^{-8}$
16	24	$> 16\ E_m$	$0.2130 . 10^{-9}$
18	27	$> 18\ E_m$	$0.1122 . 10^{-10}$
20	30	$> 20\ E_m$	$0.5879 . 10^{-12}$
30	45	$> 30\ E_m$	$0.2192 . 10^{-18}$

Voor niet te kleine waarden van p blijkt, dat de verhouding van de aantallen moleculen, die meer dan p, resp. $(p+1)$ maal de gemiddelde energie (E_m) bezitten, vrij spoedig constant wordt. Immers, in dit geval mogen we bij benadering de reeksontwikkeling na den eersten term afbreken, zoodat deze verhouding gegeven wordt door:

$$\frac{N_1}{N} = \frac{\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{pE_m}{RT}} \times \sqrt{\frac{pE_m}{RT}}}{\frac{2}{\sqrt{\pi}} e^{-\frac{(p+1)E_m}{RT}} \times \sqrt{\frac{(p+1)E_m}{RT}}} =$$

$$= \sqrt{\frac{p}{p+1}}\, e^{\frac{E_m}{RT}} = \sqrt{\frac{p}{p+1}}\, e^{3/2}.$$

Voor niet te kleine waarden van p nadert de uitdrukking onder het wortelteeken tot 1 en krijgen we dus voor de verhouding: $e^{3/2}=4.48$.

Wanneer men nu den temperatuurcoëfficiënt van de reactiesnelheid in verband wil brengen met de toeneming van het aantal moleculen, dat meer dan een zekere kritische energie bezit, (absoluut genomen, niet als veelvoud van de bij die temperatuur behoorende gemiddelde energie), dan moet de waarde van p zoodanig zijn, dat voor tien graden temperatuurverhooging dit aantal moleculen 2 à 4 maal zoo groot wordt. Bij kamertemperatuur heeft men dan bv. het volgende: De gemiddelde kinetische energie neemt evenredig met de absolute temperatuur toe. Beschouwt men dus het aantal moleculen, dat bij T^o p maal de gemiddelde energie (bij T^o) bezit, dan is dit natuurlijk gelijk aan het aantal, dat bij $(T+t)^o$ p maal de gemiddelde energie bij $(T+t)^o$ bezit. Deze laatste gemiddelde energie is echter $\frac{T+t}{T}$ maal zoo groot, zoodat het aantal moleculen, dat bij $(T+t)^o$ p maal de gemiddelde energie bij T^o bezit, gevonden kan worden door substitutie in (5) van

$$p \frac{T}{T+t} \times 3/2 \text{ in plaats van } p \times 3/2 \text{ voor } x_o^2.$$

Men kan de grootte van p echter zeer eenvoudig schatten, indien

men er rekening mee houdt, dat, zooals we boven zagen, het aantal moleculen telkens met $\pm$ 4.5 wordt vermenigvuldigd, voor elke vermindering van p met de eenheid. Deze toeneming tot het 4.5-voudig bedrag komt overeen met het effect, dat 20° temperatuurverhooging heeft op de reactiesnelheid. Beschouwen wij dus een reactie bij kamertemperatuur ($T = 300$) en bij een temperatuur, die 20° hooger ligt, dan geldt

$$p - p \cdot \frac{300}{300 + 20} = 1$$

zoodat $p = 16$.

Waarden voor p, weinig van deze afwijkende, ontstaan, wanneer men aan den temperatuurcoëfficiënt in plaats van de waarde 4.5 voor 20° een eenigszins andere geeft, of een reactie bij andere, dan kamertemperatuur beschouwt.

Wanneer de energie niet over drie vrijheidsgraden, maar slechts over twee is verdeeld, wordt de uitdrukking, die de verdeeling van de energie aangeeft, evenals die, welke de fractie van het totale aantal moleculen, die meer dan een zekere kritische energie bezitten, voorstelt, eenigszins anders.

HINSHELWOOD [1]) heeft hiervoor de uitdrukkingen gegeven:

$$\frac{dN}{N} = \frac{2}{\alpha^2} e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c\, dc \qquad (6)$$

en

$$\frac{N_1}{N} = \frac{1}{RT} \int_E^\infty e^{-E/RT} = e^{-E/RT}, \qquad (7)$$

welke overeenkomen resp. met de vergelijkingen (1) en (4). De verdeelingswet, die men aldus verkrijgt, geeft numerieke resultaten, welke weinig verschillen van de bovengegevene en langs veel eenvoudiger weg kunnen worden verkregen.

Voor het geval, dat het aantal vrijheidsgraden veel grooter wordt, (deze hebben dan dus niet alleen betrekking op de kinetische energie),

---

[1]) Kinetics of Chemical Change in Gaseous Systems. Oxford 1926; speciaal p. 20.

krijgt men waarden, welke belangrijk verschillen van die, welke met de bovengegeven vergelijking gevonden worden. [1])

C. Invloed van het Medium.

Men kan volstaan met de beschouwing van de energieverdeeling [2]) in het geval van die gasreacties, die niet door homogene en heterogene katalyse gestoord worden, maar gaat men over van gasreacties tot reacties, die in oplossing verloopen, dan doen zich moeilijkheden voor.

Behalve in het zeer bijzondere geval van de dissociatie van het stikstofpentoxyde, welke in verschillende media met dezelfde snelheid verloopt als in den gastoestand [3]), heeft men hier steeds te maken met homogene katalyse, dus met den invloed van het medium op de reactiesnelheid.

Er zijn gevallen bekend, waarin een reactie bij dezelfde temperatuur in het eene medium millioenen malen sneller verloopt, dan in een ander.

Voor literatuur over de rol van het medium in verband met de reactiesnelheid moge verwezen worden naar de verhandelingen van MENSCHUTKIN [4]), en van VON HALBAN en KIRSCH [5]).

Houdt men er rekening mede, dat ook in oplossingen de gemiddelde kinetische energie alleen van de temperatuur afhangt, dan moet men dus ter verklaring van deze uiteenloopende reactiesnelheden naar factoren zoeken, die het aantal der moleculen, dat op elk oogenblik meer dan de kritische energie heeft, binnen ruime grenzen bij constante temperatuur kunnen veranderen.

Wanneer men in aanmerking neemt, dat men aan moleculen, die een zekere kritische energie bezitten, een eindigen levensduur moet toekennen, kan het activeeringsmechanisme de verandering,

---

[1]) C. N. HINSHELWOOD. Proc. Roy. Soc. (London) **A 113**, 230 (1926).

[2]) Hierbij moet men natuurlijk ook rekening houden met de energieverdeeling over de intramoleculaire energieën, waarop wij op p. 14 nader terugkomen.

[3]) R. H. LUECK. J. Amer. Chem. Soc. **44**, 757 (1922).

[4]) Z. physik. Chem. **6**, 41 (1890).

[5]) ibidem **67**, 129 (1909); **82**, 335 (1913); Ber. **45**, 2418 (1912).

die de snelheid van een bepaalde reactie bij wijziging van het medium ondergaat, niet verklaren.

Het activeeringsmechanisme levert nl. een veel grooter aantal geactiveerde moleculen per tijdseenheid dan overeenkomt met het aantal, dat aan de chemische omzetting deelneemt. Een groot gedeelte wordt ten gevolge van botsingen gedesactiveerd, zonder dat chemische omzetting heeft plaats gehad.

Zou het activeeringsmechanisme per tijdseenheid evenzoovele geactiveerde moleculen leveren, als er in dien tijd door botsing uiteenvallen, dan zou, indien men een reactie in verschillende media deed verloopen, het aantal botsingen veranderen met den aard dezer media (verschil in grootte der moleculen). Daar, voor verschillende media, het aantal moleculen per volume-eenheid en daarmede het aantal botsingen echter slechts weinig uiteen zal loopen, zou verandering van medium alleen een gering verschil in reactiesnelheid kunnen veroorzaken.

Nu echter in werkelijkheid slechts een fractie van de geactiveerde moleculen uiteenvalt, terwijl het grootste gedeelte door botsing zijn overmaat aan energie verliest, voordat het molecule zich omzet, kan het activeeringsmechanisme de verklaring van de rol van het medium niet geven.

Is straling verantwoordelijk voor de activeering, dan kan deze redeneering niet zonder meer hierop worden toegepast, maar de onderstelling, die wij later zullen invoeren, laat, gelijk zal blijken, het activeeringsmechanisme buiten beschouwing en behoudt haar geldigheid, welk ook dat mechanisme zijn moge.

Wij moeten dus de vraag onder oogen zien, hoe bij constante temperatuur, dank zij verschillende media, het aantal geactiveerde moleculen der reageerende stof binnen wijde grenzen kan veranderen.

D. De Intramoleculaire Energie.

Behalve de kinetische energie van het molecule als geheel, bezit een molecule ook *intramoleculaire energie*, opgehoopt in de trillingen

en rotaties der afzonderlijke atomen ten opzichte van elkaar en om bepaalde assen. [1])

Zoowel uit de resultaten, die de studie der soortelijke warmte van moleculen, uit meer dan twee atomen bestaande, geeft, alsook uit den bouw der absorptie-spectra, is het mogelijk gebleken, dieper in de structuur van minder eenvoudige moleculen door te dringen, en tevens quantitatieve gegevens af te leiden omtrent de waarde van de hierbij optredende frequenties (van de orde 10^{14} per sec.), en traagheidsmomenten (van de orde 10^{-40} gr. cm^2.).

Voor de literatuur [2]) en een samenvatting der resultaten moge verwezen worden naar de monografie van V. Henri, Structure des Molécules, Paris 1925.

Voor de energie van een bepaalde trilling of rotatie van een atoom bestaat, evenals voor de kinetische energie, een verdeelingswet.

Het principe van de aequipartitie van de energie zegt, dat, wanneer statistisch evenwicht is ingetreden tusschen een groot aantal lichamen, die onderling energie kunnen uitwisselen (gasmoleculen), aan iederen vrijheidsgraad eenzelfde hoeveelheid energie moet worden toegekend.

Voor een een-atomig gas, waar alleen kinetische energie in aanmerking komt, is de energie, die de drie vrijheidsgraden te samen bezitten, $^3/_2\ RT$ calorie per grammolecule. Aangezien deze drie vrijheidsgraden volkomen gelijkwaardig zijn, komt aan iederen vrijheidsgraad van een gasmolecule $^1/_2\ RT$ cal. toe, en het aequipartitieprincipe geeft nu aan, dat dit ook geldt voor iederen vrijheidsgraad, behoorende bij rotatie of trilling. Elk van de vrijheidsgraden draagt $^1/_2\ RT$ cal. bij tot de soortelijke warmte, per grammolecule berekend.

Vele twee-atomige gassen hebben een moleculaire soortelijke warmte van 5 cal. bij constant volume over een gebied van eenige honderden graden, waaruit dus volgt, dat zij behalve de drie vrij-

---

[1]) Hierbij komt natuurlijk nog de energie, die het gevolg is van eventueele, niet in de normale baan aanwezige, electronen.

[2]) Men zie ook Chem. Reviews 4, 189 (1927).

heidsgraden, die een een-atomig gas bezit, nog twee vrijheidsgraden hebben, betrekking hebbend op rotatie.

Zij kunnen dus draaien om twee van de drie mogelijke rotatie-assen; de derde as komt, als symmetrie-as, voor een energie bedrag niet in aanmerking, zoomin als rotaties bij een-atomige gassen kunnen worden geconstateerd.

Er zijn een aantal gassen, bij welke de soortelijke warmte de waarde 5 overschrijdt; volgens het aequipartitieprincipe zou deze sprongsgewijze moeten veranderen, bv. met 2 cal. zoodra ook trilling der beide atomen begint op te treden. Die gassen dus, als J_2, welke gemakkelijk dissocieeren bij hooge temperatuur, zouden dus al vóór dat deze dissociatie merkbaar werd, een hoogere soortelijke warmte, $C_v = 7$, moeten vertoonen. Niet alleen is dit quantitatief onjuist, maar bovendien is die soortelijke warmte sterk van de temperatuur afhankelijk. Deze, voor het aequipartitieprincipe fatale omstandigheid, heeft er toe geleid, dat men het heeft vervangen door beschouwingen, gebaseerd op de quantumtheorie, aangezien dit beginsel nog slechts als benaderingswet in bepaalde gevallen geldig is.

Men stelt zich thans op het standpunt, dat zoowel de trillings- als de rotatie-energie met quanta opklimmen.

Het spreekt dus vanzelf, dat wanneer nog slechts per molecule gemiddeld een enkel quantum is opgenomen, voor de energie-verdeeling over alle moleculen, voor wat betreft de trillings- (of rotatie-)energie, de verdeelingswet van MAXWELL-BOLTZMANN ook bij benadering niet geldt.

Dit treedt het duidelijkst aan den dag, wanneer de gemiddelde energie een zoodanige waarde heeft, dat deze klein is t. o. v. een quantum, noodig voor rotatie of trilling. Zoo blijkt [1]), dat het rotatie-quantum voor een een-atomig gas veel grooter is dan de gemiddelde kinetische energie van translatie en dat evenzoo het rotatie quantum van een twee-atomig gas veel grooter is dan de energie, noodig voor

---

[1]) J. H. JEANS. The dynamical Theory of Gases. Third Edition, Cambridge 1921, p. 389.

draaiing om de symmetrie-as. Deze kunnen dus niet optreden, behalve bij een uiterst geringe fractie van het totaal aantal moleculen.

Alleen voor een gemiddelde rotatie- of trillingsenergie van niet te kleine waarde, kan men ook hier volstaan met de wet van MAXWELL-BOLTZMANN.

Juist dit laatste geval zal voor reactiesnelheden een rol spelen, want voor het verbreken van een binding zullen in den regel zeer vele quanta noodig zijn. Om dus in dat geval het aantal moleculen te vinden, dat de kritische energie van trilling of rotatie overschrijdt, kunnen wij vgl. 7, resp. 4 toepassen.

Nu is in vrijwel elke chemische reactie het verbreken van een binding een noodzakelijk stadium. Immers, zoowel bij intramoleculaire omzetting, als bij dissociatie, associatie, additie, en dubbele omzetting, moet men zich voorstellen, dat bepaalde groepen zich uit het moleculeverband losmaken, of dat een dubbele binding overgaat in een enkelvoudige, waardoor zich aan de zoodoende vrij gekomen binding één of meer andere groepen kunnen hechten (associatie enz.).

Dit verbreken van een binding doet zich voor, wanneer de amplitudo van de desbetreffende trilling een zekere kritische waarde overschrijdt, of wanneer de rotatiesnelheid een zekere limiet heeft bereikt. De binding wordt verbroken, wanneer het atoom of de atoomgroep in het geval van trillingsenergie als het ware boven de breukgrens wordt gestooten, of, in het geval van rotatie-energie, wordt weggecentrifugeerd. Bij een bepaalde temperatuur heeft de totale energie een zekere waarde en is dus ook de fractie van het geheele aantal moleculen gegeven (hetzij volgens MAXWELL-BOLTZMANN, hetzij volgens de gewijzigde energie-verdeelingswet), voor welke de trillings- of rotatie-energie een zoodanig kritisch bedrag overschrijdt (in quanta uitgedrukt), dat dissociatie langs deze binding moet intreden. Is dus, dank zij den invloed van het medium, of de aanwezigheid van een katalysator, de reactiesnelheid niet uitsluitend afhankelijk van de temperatuur, zoodat het aantal moleculen met meer dan de kritische energie ook gewijzigd is, dan kan dit slechts mogelijk zijn door verandering van de kritische waarde

van de energie [1]), en ligt het dus voor de hand, het medium of den katalysator verantwoordelijk te stellen voor een invloed op de kritische amplitudo of de kritische rotatiesnelheid. Dat wil zeggen: er worden door het medium op het molecule krachten uitgeoefend, die een wijziging in den onderlingen samenhang van de atoomgroepen in dat molecule teweeg brengen.

E. De Deformatie van het Molecule.

Dergelijke krachten bestaan altijd, behalve wanneer men te maken heeft met een verdund gas. Zoodra dit verdicht wordt en de moleculen (alle van dezelfde soort gedacht) dichter bij elkaar komen, treden algemeen de verschijnselen op, die hun uitdrukking vinden in den factor a uit de toestandsvergelijking van VAN DER WAALS; anders gezegd: het resulteerend dipoolmoment der moleculen begint een rol te spelen bij de thans kleine afstanden, die de moleculen gemiddeld hebben. Wanneer het gas tot vloeistof geworden is, worden deze attracties bijna steeds zoo uitgesproken, dat zeer algemeen de vorming van dubbelmoleculen en grooter complexen moet worden aangenomen (associatie) [2]). Zijn de moleculen niet alle gelijk, dan kunnen deze krachten natuurlijk nog veel ingrijpender resultaat teweeg brengen. Zelfs indien het verschil in bouw der moleculen beperkt blijft tot spiegelbeeld-isomerie, is de mogelijkheid al gegeven voor de vorming van racemische verbindingen, terwijl bij

---

[1]) Natuurlijk is het ook denkbaar, dat onder invloed van katalysator of medium trillingen of rotaties gaan optreden, die nog niet bestonden. Dit kan zoowel het gevolg zijn van het feit, dat zich met den katalysator een nieuwe verbinding heeft gevormd, als daarvan, dat de gewijzigde toestand van het molecule onder invloed van den katalysator een reeds bestaande binding zoo heeft geïnfluenceerd, dat op die plaats rotatie of trilling kan beginnen op te treden, doordat het desbetreffende quantum nu meer vergelijkbaar is met de gemiddelde energie van translatie.

[2]) Geheel hiermede in overeenstemming is het feit, dat het absorptie-spectrum van een gas uit lijnen bestaat, terwijl bij een vloeistof deze lijnen zich tot banden verbreeden, ook weer doordien elk molecule zich bevindt in het electrisch veld van de omringende moleculen.

grootere verschillen het optreden van meerdere verbindingen, blijkens de smeltlijn, niets ongewoons is. Nu zullen in den regel de krachten, die de moleculen (*B*) van een medium op een vreemd molecule (*A*, de stof, die aan een chemische reactie deelneemt) uitoefenen, niet van dien aard [1]) behoeven te zijn, dat een verbinding *AB* zich in den vasten toestand kan afzonderen, noch zoo, dat men in de oplossing een klein bedrag aan losse complexen behoeft aan te nemen. Maar ongetwijfeld ondervindt een molecule *A* krachten van de omringende moleculen *B*, en deze krachten zijn niet gericht op het zwaartepunt van het molecule, maar op bepaalde atomen van het molecule. Dit heeft tengevolge, dat wijziging gebracht wordt in het samenstel van punten en krachten, die samen *A* vormen, m. a. w. er treedt een deformatie van het molecule op.

Elk medium moet dus beschouwd worden als een krachtveld, waarin de moleculen *A* gebracht worden. Dit krachtveld bestaat dan feitelijk uit de gezamenlijke strooivelden van de moleculen *B*; ook al zijn deze moleculen chemisch verzadigd, dan oefenen zij toch nog krachten uit naar buiten. Dat door de warmtebeweging telkens andere gedeelten van moleculen in elkaars krachtvelden komen, spreekt vanzelf, maar onder de oneindig vele deformaties is een bepaalde voor elk medium de meest waarschijnlijke. Deze beheerscht het gedrag van *A* voor wat betreft het verbreken van een zekere binding [2]).

Want het gevolg van zoo'n deformatie is juist, dat voor een bepaalde binding in het molecule een ander aantal quanta noodig is om de kritische waarde te bereiken. Het atoom of de groep, door deze binding met de rest van het molecule vereenigd, kan na de deformatie meer of minder gekomen zijn onder den invloed van de overige atomen van het molecule. Dan zijn ter bereiking van de kritische amplitudo meer of minder quanta noodig dan in het ge-

---

[1]) De steeds optredende warmte- en volume-effecten bij menging van twee vloeistoffen zijn uitingen van deze wederzijdsche krachten.

[2]) BÖESEKEN heeft ter verklaring van de katalyse van het begrip dislocatie der bindingen gebruik gemaakt. Men zie voor een samenvatting van zijn theorie: Rec. **45**, 458 (1926) en **46**, 574 (1927).

isoleerde molecule *A*, of wel: bij een zekere temperatuur is een kleiner of grooter fractie der moleculen in dien kritischen toestand, die noodig is om een reactie mogelijk te maken.

Geheel met het bovenstaande in overeenstemming is het gedrag van verbindingen, die door substitutie in het molecule zelf gemakkelijker een atoom kunnen afsplitsen.

Azijnzuur, in water opgelost, houdt het *H*-atoom van de carboxylgroep zeer vast gebonden (weinig gedissocieerd). Beschouwt men een bepaald molecule azijnzuur te midden van de omringende, dan zal dus het *H*-atoom van de carboxylgroep van dit molecule slechts gedurende een paar procent van den tijd niet gebonden zijn; beschouwt men alle moleculen te samen in een bepaald volume, dan zal het percentage der afgesplitste *H*-atomen op een bepaald oogenblik slechts gering zijn. Substitutie in de CH_3-groep, die zich γ-standig bevindt ten opzichte van bovengenoemd *H*-atoom, kan bewerken, dat voor elk bepaald molecule azijnzuur dit *H*-atoom slechts telkens gedurende zeer korten tijd gebonden is, of anders gezegd, dat het aantal afgesplitste *H*-atomen op elk moment, veel grooter is. [1])

Door die substitutie zijn dus de krachten, welke het *H*-atoom in het molecule-verband houden, zeer verzwakt, of wel is de normale amplitudo zeer vergroot. Oplossen in verschillende media heeft evenzoo grooten invloed op het gemak, waarmede een molecule dissocieert, dus op de krachten of amplitudo's, behoorende bij de binding van het molecule op die plaats [2]).

De organische chemie geeft voorbeelden te over van de beteekenis van substitutie eener bepaalde groep op verschillende plaatsen in het molecule ten opzichte van het gedrag van een andere groep, die aan een reactie kan deelnemen (verschillend gedrag van α, β en γ-oxyzuren).

De wijziging van de verhouding der hoeveelheden keto- en enol-

---

[1]) Zie ook J. J. Thomson. The Electron in Chemistry, London, 1923. Speciaal p. 61.

[2]) Ook de optische draaiing als functie van het oplosmiddel kan in verband gebracht worden met de deformatie; hierop werd reeds door Landolt (Das optische Drehungsvermögen, 2e druk, Braunschweig, 1898 p. 210) gewezen. Wij komen hierop in Hoofdstuk X p. 115 terug.

vorm van bv. acetylazijnester door oplossen in verschillende media doet zien, hoe, als gevolg van deformatie, een bepaalde structuur meer op den voorgrond treedt.

Voor een groot aantal oplosmiddelen werd dit door K. H. MEYER [1]) nagegaan. De volgende Tabel geeft zijn resultaten weer; hieruit blijkt duidelijk, hoe sterk de verhouding enol/keto voor verschillende media varieert.

TABEL II.

Oplosmiddel	$\frac{\text{Enol}}{\text{Keto}}$	Oplosmiddel	$\frac{\text{Enol}}{\text{Keto}}$
water	0.004	aethylalcohol	0.13
mierenzuur	0.011	aethylacetaat	0.15
azijnzuur	0.061	benzol	0.22
methylalcohol	0.074	toluol	0.26
aceton	0.08	aether	0.43
chloroform	0.089	zwavelkoolstof	0.73
		hexaan	1

F. De Inwerking op het Medium.

Letten wij nu eens nader op den invloed, dien het medium ondervindt van de opgeloste stof. Op de moleculen van het medium werken krachten, welke gelijk en tegengesteld zijn aan die, welke zij uitoefenen. Gaan wij uit van het zuivere medium, dan zijn daarin, afgezien van de begrenzende lagen, overal eenzelfde aantal moleculen per volume-eenheid aanwezig. De tegenwoordigheid van een opgeloste stof brengt daarin steeds verandering en wel op twee manieren. Aangezien als regel het zwaartepunt van positieve en negatieve ladingen in het molecule niet zal samenvallen (het molecule zal dus als regel een dipoolmoment bezitten), zal de stof *A* richtend

[1]) Ann. **380**, 229 (1911); Ber. **45**, 2843 (1912); **47**, 826 (1914).

op de moleculen van het oplosmiddel werken. Maar bovendien zal in de onmiddellijke nabijheid van een molecule *A* per volume-eenheid een grooter of kleiner aantal moleculen *B* aanwezig zijn (afhankelijk van den aard van de krachten tusschen *A* en *B*), dan in het medium op plaatsen verder van moleculen *A* verwijderd. Als regel zal het laatste effect wel gering zijn. Dit kan dan ook niet de verklaring zijn voor de soms optredende, zeer specifieke en uitgesproken werking van een medium. Deze, in sommige gevallen, zeer groote invloed van het milieu op de reactiesnelheid zal niet alleen beheerscht worden door de algemeen optredende effecten van oriënteering en concentratieverandering in het medium, maar door dieper ingrijpen in de structuur van het molecule, door deformatie of wel door de vorming van echte complexen, die zeer sterk de onderlinge afstanden en amplitudo's der groepen in het molecule kunnen veranderen. Op dit complex zal druk echter een invloed hebben, die samenhangt met de bovengenoemde effecten, die nu door het complex zelf op het medium worden uitgeoefend.

Wat mogen wij verwachten, wanneer het medium twee verschillende soorten moleculen bevat?

Het schaadt niet aan de algemeenheid, en maakt de voorstelling duidelijker, indien wij een concreet voorbeeld kiezen. Wij beschouwen hiervoor bornylacetaat, temidden van een mengsel van water- en alcoholmoleculen. De verzeeping van dezen ester in dit medium vormt den hoofdinhoud van het experimenteel gedeelte van dit proefschrift, dat ten doel heeft de consequenties van de hier ontwikkelde beschouwingen aan het experiment te toetsen. Deze reactie komt overeen met het reeds vroeger bestudeerde geval van de verzeeping van den aethylester van *o*-methoxykaneelzuur in een mengsel van water en alcohol [1]); de hieronder gegeven theorie is mede gebaseerd op de resultaten, bij dit onderzoek verkregen. In beide gevallen is de opgeloste stof (de ester) zeer moeilijk oplosbaar in water en zeer gemakkelijk in alcohol. Bovendien kunnen wij ons deze ester-moleculen opgebouwd denken uit twee gedeelten, die zich ten opzichte

---

[1]) A. L. Th. Moesveld, Z. physik. Chem. **105**, 455 (1923).

van de beide bestanddeelen van het medium zeer verschillend gedragen. In het eene geval is het de bornylgroep, die het molecule zoo onoplosbaar in water maakt, in het andere de organische zuurrest, terwijl de andere helften op zichzelf veel minder afkeerig zijn van water. Wanneer dus een molecule bornylacetaat aanwezig is te midden van water en alcohol-moleculen, zal de voorkeur, die de bornylhelft van het molecule voor alcohol heeft boven water, tot uiting komen door een concentratieverandering van het medium ter plaatse waar zich deze helft van het molecule bevindt ten opzichte van een willekeurige plaats in het medium, niet in de onmiddellijke nabijheid van de bornylgroep. Evenals moleculen volgens LANGMUIR en HARKINS gericht worden in het grensvlak van twee niet mengbare oplosmiddelen, tengevolge van krachten, die op bepaalde *gedeelten* van een molecule worden uitgeoefend, zal hier omgekeerd de opgeloste stof een gedeeltelijke scheiding van water en alcohol in het medium teweeg brengen ter plaatse van de bornylgroep, wat dus neerkomt op een wijziging van de concentratieverhouding, ten opzichte van de bruto samenstelling, aan de eene zijde van het molecule. Wij kunnen ons dit ook zoo voorstellen:

Er bestaan in de oplossing krachten tusschen de bornylacetaatmoleculen en de water- en alcoholmoleculen. Wanneer te veel water aanwezig is in het milieu, vereenigen de bornylacetaat-moleculen zich tot druppels, terwijl toevoeging van meer alcohol dit proces belemmert. De kracht tusschen de bornylhelft van een molecule en een watermolecule is dus geheel anders, dan die tusschen deze en een alcoholmolecule, zoodat uit de nabijheid van deze moleculehelft watermoleculen verdreven en alcoholmoleculen aangetrokken worden. Slechts een voldoende hoeveelheid alcohol-moleculen is in staat te beletten, dat de bornylacetaat-moleculen, vluchtende uit de nabijheid van watermoleculen, elkaar zoo sterk aantrekken, dat zij tot druppels samenvloeien. Aan de acetaathelft van het estermolecule kan de verdeeling van water en alcohol andersom worden gewijzigd, of minder sterk in denzelfden zin worden veranderd, ten opzichte van den toestand in het milieu, op een plaats, die niet in de onmiddellijke nabijheid van de opgeloste stof is gelegen. In plaats

van een medium, dat in elk volume-element eenzelfde verhouding alcohol tot water bezit, is nu het milieu door het oplossen van een stof als bornylacetaat, geworden tot een regelmatig ruimtepatroon van concentratie-afwijkingen. Wanneer het mogelijk was zonder meer plotseling alle moleculen van de opgeloste stof weg te nemen, dan zou de toestand van volkomen homogene verdeeling na verloop van tijd weer bereikt worden door het diffusieproces. De kracht, door de bornylhelft van het molecule op zijn naaste omgeving uitgeoefend, die evenwicht maakt met het diffusiestreven van de ongelijk verdeelde water- en alcohol-moleculen, is gelijk en tegengesteld aan de kracht, die dit deel van het medium op de bornylhelft van het estermolecule uitoefent. De richting van deze kracht zal gelijk zijn aan die van het sterkste concentratieverval; deze zal bij benadering overeenkomen met de richting van de binding tusschen de twee helften van het molecule, die zich ten opzichte van het medium zoo geheel verschillend gedragen. Want de alcoholconcentratie zal het meest van de bruto-waarde afwijken aan de pool van de bornylhelft, waar de invloed van de andere helft het minst voelbaar is, terwijl het medium in de nabijheid van die pool in hoofdzaak het weggedrongen water heeft moeten opnemen en den aangetrokken alcohol heeft moeten afstaan. Wanneer men in de beschouwing van DEBYE en HÜCKEL [1]) omtrent een positief ion en zijn omgeving, bestaande uit andere positieve en negatieve ionen, voor het positieve ion neemt bornylacetaat, voor de andere positieve ionen water en voor de negatieve ionen alcohol, dan behoeft men nog slechts de ladingen te vervangen door de voor die moleculen geldende afstootingen en aantrekkingen [2]), om hun resultaten op dit geval te kunnen toepassen. Het verschil is gelegen in het niet meer symmetrische van de atmosfeer, omdat het estermolecule uit twee zeer verschillende gedeelten bestaat, en natuurlijk in de grootte van het effect, omdat

---

[1]) Men zie voor een overzicht hiervan: Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3**, 199 (1924), waar ook een uitvoerige literatuurlijst is gegeven; nieuwere literatuur in Ergebnisse der exakten Naturw. **6**, 155 (1927).

[2]) Ev. sterkere en zwakkere aantrekkingen.

in plaats van vrije ladingen dipoolmomenten een rol spelen [1]). De kracht, die door het medium op de bornylhelft van het molecule wordt uitgeoefend, heeft haar ontstaan te danken aan de alcohol-moleculen, die trachten weg te diffundeeren en de watermoleculen, die daarvoor in de plaats moeten komen. De eerste worden aangetrokken en zouden van dichtbij naar grootere afstanden moeten gaan, als zij gehoor konden geven aan de neiging tot diffusie, de laatste worden afgestooten of minder sterk aangetrokken, en bevinden zich veraf. De hier optredende krachten nemen snel met den afstand af, zoodat de neiging om door diffusie het oplosmiddel wederom in homogenen toestand te brengen, zich uit in een resulteerende kracht, die van de bornylhelft gericht is naar het medium in de bovengenoemde richting van de binding der beide helften van het estermolecule, en waaraan meer wordt bijgedragen door de sterker aangetrokken alcohol-moleculen, die willen weg-diffundeeren, dan door de zwakker afgestooten (op grooter afstand zich bevindende) water-moleculen, die er tot een *gelijk* bedrag heen moeten diffundeeren.

Wanneer de andere helft van het molecule eenzelfde gedrag ten opzichte van het water-alcohol mengsel vertoont als de zoo juist tot voorbeeld gekozen bornylgroep, in een geval dus als benzylbenzoaat, dan heeft men aan *beide* polen van het molecule een overmaat alcohol en een te kort aan water. Er werken dan aan beide einden van het molecule krachten, die naar het medium gericht zijn, en dus evenzoo kans op deformatie geven. Voor experimenteel onderzoek is echter een bezwaar, dat dergelijke verbindingen alleen in media, die rijk aan alcohol zijn, in oplossing kunnen worden gebracht en dan dikwijls een zeer geringe reactiesnelheid vertoonen.

Is aan de andere helft van het molecule water de meest begeerde component, dan zal het streven tot opheffen der concentratieverschillen op dezelfde wijze, als voor de bornylhelft beschreven, aanleiding geven tot een kracht, naar het medium gericht. De rede-

[1]) Deze veel kleinere krachten kunnen toch een zeer groot effect uitoefenen, omdat reactiesnelheden zeer gevoelig zijn voor kleine veranderingen i. c. kleine veranderingen in de amplitudo der reageerende groep.

neering blijft onveranderd, slechts heeft men voor alcohol water te lezen en omgekeerd.

Ter vermijding van mogelijk misverstand wijzen wij er op, dat de op p. 21 beschreven effecten van oriënteering en verdichting natuurlijk ook in het geval van een gemengd medium optreden, nadat de uitwisseling der bestanddeelen op de boven beschreven wijze heeft plaats gehad. Het verschil tusschen het gedrag van een enkelvoudig en een gemengd medium onder invloed van de opgeloste stof is dus, dat in het laatste geval nog een effect, nl. het tot stand komen van heterogeniteiten in de concentratie der componenten van het milieu, boven het andere optreedt.

Wij zien dus, dat de deformatie in een gemengd medium, waarvan de componenten zich zeer ongelijk gedragen ten opzichte van de opgeloste stof, als regel grooter zal zijn dan in een enkelvoudig medium, dank zij de mogelijkheid van partieële scheiding der componenten van het medium; deze deformatie zal bestaan in een uitrekking van het molecule volgens de binding, die de twee ongelijke helften daarvan samenhoudt. In het enkelvoudig medium heeft slechts geringe concentratieverandering plaats door positieve en negatieve verdichting van het medium rondom de opgeloste stof of aan een der aanwezige groepen. Daarmede is dan ook de waarde van de vervormende kracht tot een klein bedrag beperkt, voor zoover deze te danken is aan het streven van het medium, om door diffusie volkomen homogeen te worden (zie ook p. 109).

Dit laatste is alleen dan waar, wanneer wij afzien van de specifieke werking van het medium, die aanleiding kan geven tot complexvorming.

Ook in het zuivere oplosmiddel is een zekere scheiding denkbaar. Associatie is een zeer algemeen verschijnsel en de verhouding van de verschillende molecule-soorten zal in de nabijheid van een molecule van de opgeloste stof wel anders zijn, dan in de vrije ruimte van het medium. Maar de tegenstellingen in gedrag tegenover de opgeloste stof, die bij verschil in componenten (water en alcohol bv.) zoo'n belangrijke rol spelen, zullen bij pseudo-componenten niet alleen veel geringer zijn, maar bovendien is er steeds evenwichts-

instelling tusschen de enkelvoudige moleculen van het oplosmiddel en de geassocieerde complexen. Toch is een klein effect mogelijk, omdat de evenwichtsconstante, geldig voor de associatie, een andere waarde zal kunnen hebben in het vrije medium dan in de nabijheid van een molecule van de opgeloste stof.

Zeer uitgesproken treedt dit verschijnsel op bij water, waarbij de waarde van de associatieconstante onder invloed van ionen aanmerkelijk wordt gewijzigd. Hiermede hangt samen de verschuiving van de temperatuur van het maximum van dichtheid als gevolg van de aanwezigheid van zouten. [1])

In het geval van het gemengde medium moet nu nog de vraag beantwoord worden: wanneer zijn de omstandigheden voor deformatie het gunstigst? Dit zal het geval zijn, als de ongelijkheid van concentratie in het vrije medium en in de nabijheid van de actieve groep het grootst is. Is de hoeveelheid van een der componenten van het medium juist toereikend om den ester in oplossing te houden, dan zal bij eenzelfde verschuiving [2]) van moleculen water en alcohol per volume-eenheid de procentueele verschuiving in concentratie maximaal zijn en hierdoor wordt het diffusiestreven bepaald, evenals de deformeerende kracht. Begint afscheiding van den ester eerst, indien bv. 10% water in den alcohol aanwezig is, en zijn de krachten, door de bornylhelft op water en alcohol uitgeoefend, zoodanig, dat, op 100 moleculen omgerekend, men 3 moleculen water door 3 moleculen alcohol vervangen vindt in de nabijheid van de bornylgroep, dan zijn de verhoudingen der concentraties, die door diffussie weer gelijk gemaakt moeten worden: $\frac{10-3}{10+3}$ voor water en $\frac{90-3}{90+3}$ voor alcohol. Bestond het medium uit 50%-igen alcohol, dan zouden deze verhoudingen $\frac{50-3}{50+3}$ resp. $\frac{50-3}{50+3}$ bedragen, dus aanzienlijk dichter bij 1 liggen. Hoe minder

[1]) W. D. Bancroft, J. Phys. Chem. 30, 1194 (1926).

[2]) Zeer waarschijnlijk zal echter de procentueele verschuiving minder bedragen, naarmate het medium rijker is aan den component, die bij voorkeur wordt aangetrokken (in casu alcohol).

dicht de concentratie bij de kritische waarde gelegen is, des te minder „vijandig" staat het medium tegenover de opgeloste stof en des te minder behoeft de verhouding der bestanddeelen gewijzigd te worden.

Men zou het bezwaar kunnen voelen, dat in deze beschouwingen de krachten, door moleculen op elkaar uitgeoefend, tot op vrij groote afstanden tot uiting moeten komen. Dit is echter slechts schijnbaar en een gevolg van het statische beeld, dat van de oplossing gegeven is, en dat niet met de werkelijkheid overeenkomt. In het bovengenoemde geval van de verzeeping van 0.01 n. bornylacetaat in een ongeveer 30%-ig alcohol-water mengsel is de verhouding van de aantallen moleculen zoodanig, dat gemiddeld tusschen twee moleculen bornylacetaat zich 12 moleculen water en 6 moleculen alcohol bevinden (gerekend in rechte lijn naar drie onderling loodrechte richtingen). Indien men zich dit voorstelt als een vast rooster, dan zouden de bovenbeschreven concentratie-veranderingen in de onmiddellijke nabijheid van de opgeloste stof en midden in het medium krachten vereischen, die zich over meerdere moleculeafstanden voelbaar maken. Maar kinetisch gesproken, beteekent dit, dat bij de voortdurende bewegingen van de drie verschillende soorten van moleculen, zich onder invloed der wederzijdsche krachten niet een volkomen homogene verdeeling vormt, maar als meest waarschijnlijke toestand een zoodanige, dat aan de bornylhelft van het opgeloste molecule zich een atmosfeer bevindt, die meer alcohol en minder water bevat dan overeenkomt met de bruto-samenstelling van het medium. Deze atmosfeer beweegt zich met het estermolecule mede, niet als een massief geheel, maar nieuwe moleculen worden opgenomen en oude worden losgelaten, terwijl het aantal, dat medegenomen wordt, aan schommelingen onderhevig is en ook moet veranderen, wanneer de nadering van twee estermoleculen, met de bornylhelften naar elkaar toegekeerd, een grooter accumulatie van alcohol vereischt, om te beletten, dat deze zich tot een grooter complex vereenigen. Wanneer men aanneemt, dat boven de esteroplossing een laag van het zuivere medium aanwezig is, zou in verband met het statische beeld diffusie van de estermoleculen ook

niet voor de hand liggend zijn. In de oplossing liggen deze op zoo groote afstanden van elkaar, dat de resulteerende kracht practisch onmerkbaar is op de moleculen, die op de grens liggen van oplossing en zuiver medium. Houdt men er echter rekening mede, dat alle moleculen in voortdurende beweging zijn, dan is het duidelijk, dat alleen in de richting van het zuivere oplosmiddel zich niets tegen een voortgezette beweging verzet, terwijl in andere richting steeds na verloop van tijd zich de invloed van een ander estermolecule doet gevoelen.

G. De Rol van den Druk.

1. *Vergelijking met de Ervaring.*

Wij kunnen uit het voorgaande nog niet zonder meer conclusies trekken over den invloed van een verandering der samenstelling van het medium op de reactiesnelheid. Wij hebben immers nog slechts op de verandering van een enkelen factor gelet, terwijl die verandering van het medium toch nog geheel andere gevolgen behalve de besprokene kan hebben. Zoo hebben wij niet gelet op de veranderingen, die de moleculen van de andere deelnemers aan de reactie van het medium ondervinden. Maar voor het hier gestelde probleem is het van meer belang, ons af te vragen, welk effect *drukverandering* zal hebben, terwijl alle andere condities zooveel mogelijk onveranderd blijven. Door vergrooting van uitwendigen druk brengen wij alle moleculen nader tot elkaar, hetgeen vergrooting van alle effecten, die van de onderlinge krachten der moleculen afhangen, tengevolge heeft. Wij zullen dus speciaal aandacht moeten schenken aan de waarde van den *drukcoëfficiënt* van de reactiesnelheid. In de eerste plaats kunnen wij nagaan, of de resultaten van onze beschouwingen in overeenstemming zijn met de bekende feiten omtrent de grootte van den drukcoëfficiënt.

Zooals in Hoofdstuk I werd medegedeeld, is in waterige oplossing alleen de inversie van rietsuiker [1]), de verzeeping van aethylacetaat [2])

[1]) Ernst Cohen en R. B. de Boer, Z. physik. Chem. 84, 41 (1913); Ernst Cohen en A. M. Valeton, ibidem 92, 433 (1917).

[2]) Ernst Cohen en H. F. G. Kaiser, Z. physik. Chem. 89, 338 (1915).

en de reactie tusschen broomwaterstof en broomzuur [1]) onderzocht. In een oplossing van verdunden alcohol is de verzeeping van den aethylester van *o*-methoxykaneelzuur [2]) nauwkeurig bestudeerd en wel in 31%-igen en 42.5%-igen alcohol, terwijl aan een aantal andere esters voorloopige metingen zijn verricht in verschillende gemengde media. Tabel III geeft de waarde van den drukcoëfficiënt van de reactiesnelheid, uitgedrukt als het quotiënt van de snelheid bij 1500 atmosferen en die bij gewonen druk. Bij bovengenoemde voorloopige metingen zijn deze getallen natuurlijk vrij ruw.

Uit deze cijfers blijkt nu het volgende:

1. Bij de reacties in waterig milieu is de invloed van druk slechts gering; de snelheid kan toenemen of afnemen $\left(\frac{k_{1500}}{k_1} > 1, \text{ resp. } < 1\right)$.

2. In een gemengd medium is het effect in alle gevallen veel grooter en steeds positief gevonden. Bij deze verzeepingen werd gewerkt in verschillende gemengde media, waarbij echter water steeds als één der componenten dienst deed. Als tweede component werd resp. genomen: methylalcohol, aethylalcohol (in verschillende percentages), propylalcohol, aceton en pyridine (in verschillende percentages). Dit grootere drukeffect hangt volgens bovenstaande beschouwingen samen met de grootere kans op deformatie in een gemengd medium, dan in een enkelvoudig. Is het deformatie-effect klein, zooals in een enkelvoudig medium, dan kunnen de andere effecten dit geheel overdekken.

3. In 31%-igen alcohol is de drukcoëfficiënt aanzienlijk grooter dan in 42.5%-igen. Ook dit is in overeenstemming met de bovenstaande beschouwingen. De deformatie is het grootst in het medium, dat juist in staat is, den ester in oplossing te houden.

4. In de gevallen, in welke de drukcoëfficiënt groot genoeg is, om het verloop met den druk na te gaan, blijkt deze met stijgenden

---

[1]) A. L. Th. Moesveld, Z. physik. Chem. **103**, 486 (1923).
[2]) A. L. Th. Moesveld, ibidem **105**, 455 (1923).

TABEL III

Aard van de reactie	Temp.	Oplosmiddel	Drukinvloed $\frac{k_{1500}}{k_1}$
		A	
Inversie rietsuiker, $^1/_{16}$ n. HCl	25° C.	Water	0.75
„ „ $^1/_2$ n. CH_3COOH	25	„	1.05
„ „ „ „	35	„	1.06
„ „ „ „	45	„	1.09
Verzeeping aethylacetaat	2.4	„	1.37
Broomzuur en Broomwaterstof	1	„	0.83
„ „ „	15	„	0.85
„ „ „	25	„	0.85
„ „ „	39	„	0.84
Verz. *o*-methoxykaneelzuur aethyl	25	31%-ige aethylalcohol	2.34
„ „ „	25	42.5%-ige „	2.15
		B	
Verz. *o*-methoxykaneelzuur aethyl	25	25%-ige aethylalcohol	± 2.6
„ „ „	25	15 „ pyridine	„ 2.2
„ „ „	25	38 „ methylalcohol	„ 2.1
„ „ „	25	28 „ aceton	„ 2.8
„ „ „	25	20 „ propylalcohol	„ 2.7
„ *o*-methoxybenzoëzuur aethyl	25	7 „ aethylalcohol	„ 2.0
„ „ „	25	2.5%-ige pyridine	„ 2.4
„ benzoëzuur aethyl	25	18%-ige aethylalcohol	„ 2.3
„ anthranilzuur aethyl	25	3 „ „	„ 1.9
„ benzoëzuur benzyl	25	37 „ „	„ 3.0
„ linalylacetaat	25	28 „ „	„ 2.7
„ cinnamylcinnamaat	25	53.5%-ige „	„ 2.1
„ kaneelzuur aethyl	25	28%-ige „	„ 2.5
„ bornylacetaat	25	31 „ „	„ 4.5
„ „	25	41 „ „	„ 3.9
„ „	25	19 „ propylalcohol	„ 4.5
„ „	25	22.5%-ige pyridine	„ 3.5

De tweede groep (B) heeft betrekking op voorloopige metingen; ook is de compressibiliteit niet in rekening gebracht, hetgeen de cijfers ongeveer 6% te groot maakt. Beide opmerkingen gelden niet voor de eerste groep (A).

druk vrij sterk toe te nemen [1]). Op vele grootheden, zooals geleidingsvermogen, compressibiliteit enz. wordt het effect van druk met stijgenden druk steeds geringer; op dit eigenaardige feit is al eens vroeger de aandacht gevestigd [2]), zonder dat men echter een poging heeft gedaan er een verklaring voor te geven. In het ontwikkelde schema is het evenwel begrijpelijk; hoe dichter de moleculen bij elkaar gebracht worden, des te grooter is de onderlinge storing. Wanneer het mogelijk was bij drukken ver boven 1500 atmosferen te werken, waar blijkens de meer en meer afnemende compressibiliteit de moleculen zich heel sterk tegen verdere nadering gaan verzetten, m. a. w. de onderlinge krachten zeer groote waarden krijgen, zouden wij een geweldige toeneming van de reactiesnelheid met den druk mogen verwachten. Wij hopen op deze zaak terug te komen, zoodra het nieuwe instrumentarium voor drukken tot 5000 atmosferen gereed is gekomen en dit geschikt is gemaakt voor metingen van reactiesnelheden.

2. *Voorspellingen omtrent mogelijke Effecten,*

Nadat wij nu gezien hebben, dat de bekende feiten in overeenstemming zijn met onze beschouwingen, kunnen wij ons in de tweede plaats afvragen, of voorspellingen gedaan kunnen worden aan de hand van het gegeven beeld van de wederzijdsche betrekkingen van medium en opgeloste stof. Dit is inderdaad het geval. De volgende drie mogelijkheden zijn door ons onder oogen gezien:

1. Wanneer wij op de een of andere wijze de vorming van concentratieverschillen in het gemengde medium kunnen tegenwerken, moet dit samengaan met een verkleining van den drukcoëfficiënt van de reactiesnelheid. Nu zal verhooging van de temperatuur de warmtebeweging van de moleculen vergrooten en het tot stand komen van ongelijkheden in de water-alcohol verdeeling tegenwerken. Op dezelfde wijze belemmert de met de temperatuur toe-

---

[1]) Z. physik. Chem. **105**, 466 (1923). De drukcoëfficiënt is bij 1500 atmosferen bijna twee maal zoo groot als bij 1 atmosfeer in 31%-igen alcohol, iets kleiner in 42.5%-igen alcohol.

[2]) Z. physik. Chem. **105**, 470 (1923).

nemende warmte-beweging de oriënteering van dipolen, hetgeen den negatieven temperatuurcoëfficiënt van de diëlectriciteitsconstante ten gevolge heeft. [1]) Wij zullen dus moeten verwachten, dat verhooging van temperatuur een verkleining van den drukcoëfficiënt van de reactiesnelheid tengevolge heeft. Tezelfdertijd is door de temperatuurverhooging het medium niet meer zoo dicht bij de kritische samenstelling, die juist voldoende is om den ester in oplossing te houden, althans wanneer, zooals meestal het geval is, de oplosbaarheid in het gemengde medium toeneemt met de temperatuur, zoodat, bij behoud van dezelfde concentratie aan ester, het medium bij hoogere temperatuur meer van den minst oplossenden component kan bevatten (i. c. water).

2. Wij kunnen dit laatste gevolg van temperatuurverhooging weer trachten te compenseeren en wel door de esterconcentratie zooveel te verhoogen, dat de oplosbaarheid weer bijna bereikt is. Laten wij de natronconcentratie onveranderd, teneinde zoo weinig mogelijk variaties tegelijkertijd aan te brengen, dan kunnen wij dus bij verhoogde temperatuur met elkaar vergelijken: *a.* een verzeeping met aequivalente hoeveelheden ester en natron, hebbende dezelfde concentraties, als bij de lagere temperatuur gebruikt (die dus een kleineren drukcoëfficiënt van de reactiesnelheid zou moeten vertoonen, dan onder precies dezelfde omstandigheden bij lagere temperatuur) en *b.* een verzeeping met overmaat ester, terwijl de natron dezelfde concentratie heeft als in geval *a.* en overigens alle omstandigheden gelijk zijn, waarbij deze overmaat zoover kan worden uitgestrekt, dat het medium nog juist allen ester in oplossing kan houden. Wij zullen dan moeten verwachten, dat in het laatste geval de drukcoëfficiënt wederom grooter is geworden.

Dit geval is heel merkwaardig. Men zou bij de hier gebruikte, zeer geringe, concentraties (in geval *a.* zijn ester en natron beide 0.01 n., in geval *b.* resp. 0.016 en 0.01 n.) toch wel mogen verwachten, dat bij denzelfden druk de reactieconstanten dezelfde zijn, berekend

---

[1]) J. J. Thomson, The Electron in Chemistry, London, 1923. p. 44. K. Bädeker, Z. physik. Chem. 36, 305 (1901).

met behulp van de vergelijkingen, geldig voor bimoleculaire reacties, in het geval van resp. aequivalente en ongelijke concentraties. Vindt men hier dus toch een verschillenden drukcoëfficiënt, dan loopen de waarden voor de reactieconstanten in beide gevallen niet met den druk gelijk op, en dan heeft men hier te maken met een autokatalytisch effect, dat met den druk grooter wordt en bij dergelijke kleine concentraties reeds merkbaar tot uiting komt.

Hoewel het op het eerste gezicht zeer vreemd schijnt, dat bij kleine concentratieverschillen der reageerende stoffen reeds niet meer van een snelheids-„constante" (k) [1]) kan worden gesproken, blijkt dit toch bij nader inzicht niet zoo verwonderlijk te zijn. Wanneer wij de snelheid van een bimoleculaire reactie evenredig stellen met de concentraties der reageerende stoffen, is dit slechts in overeenstemming met de werkelijkheid, indien het aantal ontmoetingen van „actieve" moleculen en de concentraties van deze laatste, evenredig zijn met de bruto concentraties. Behalve dat het aantal gunstige botsingen nog afhangt van de oriënteering bij de ontmoeting der reageerende moleculen, zou men slechts evenredigheid mogen verwachten, wanneer de verschillende moleculesoorten niet in energetische eigenschappen verschilden, dus zich gedroegen als gelijke bollen, die alleen door bv. verschil in kleur zich van elkaar onderscheidden. Wanneer echter, zooals in het bovenstaande is uiteengezet, het verschil in aard zoodanig is, dat een molecule zich in een atmosfeer hult, die in samenstelling afwijkt van het zuivere medium, dan kan men ook niet anders verwachten, dan dat met verandering van de concentraties der reageerende stoffen, waardoor tevens hun atmosferen veranderen, ook de waarde van de reactieconstante zich wijzigt. Formeel komt men hieraan tegemoet, door concentratie te vervangen door „kinetische activiteit" (BJERRUM) [2]). Door het toepassen van waarschijnlijkheidsoverwegingen, waarbij in aanmerking moet worden genomen, dat de „gunstige gevallen"

---

[1]) Tenminste wanneer met elkaar de constanten vergeleken worden, geldig voor verschillende aanvangsconcentraties.

[2]) Z. physik. Chem. **104**, 406 (1923).

niet alle dezelfde waarde hebben, kan blijkbaar bovengenoemd verschijnsel worden verklaard.

Geheel op dezelfde wijze treden groote afwijkingen op in de waarde van een evenwichtsconstante, wanneer bij de ontmoeting der reageerende stoffen speciale krachten gaan optreden, zooals bij sterke electrolyten, waar een ontmoeting van een positief ion met een negatief veel waarschijnlijker is, dan van een positief met een positief, hoewel beide soorten in gelijke hoeveelheid aanwezig zijn.

Juist door dit specifiek verschil in aanmerking te nemen, zijn DEBYE en HÜCKEL [1]) er in geslaagd een eersten stap te doen ter oplossing van het probleem van de „anomalie der sterke electrolyten".

3. Ten derde kunnen wij in plaats van overmaat ester een andere stof toevoegen, die op soortgelijke wijze een partieele scheiding van het medium teweeg kan brengen, bv. dus borneol. Elk borneolmolecule zal trachten om zich heen een atmosfeer te vormen, die relatief rijker is aan alcohol dan het medium; voor de moleculen bornylacetaat blijft dan een medium over, dat alreeds armer aan alcohol is geworden. De ester is dus als het ware opgelost in een milieu, dat dichter bij de kritische samenstelling is gelegen, dus een grootere deformatie van den ester kan teweeg brengen. Wanneer wij dus ook weer bij verhoogde temperatuur aan het aequivalente mengsel van ester en natron zooveel borneol toevoegen, dat deze nog juist in oplossing kan worden gehouden, moet voor dit geval de drukcoëfficiënt weer grooter gevonden worden dan bij afwezigheid van borneol, terwijl overigens alle omstandigheden, ook de temperatuur, dezelfde zijn. Borneol moet in dit geval de rol spelen van een met stijgenden druk in activiteit toenemenden katalysator.

Voor de beschrijving van de experimenten, die verricht zijn ten einde de hierboven genoemde voorspellingen te toetsen, moge verwezen worden naar Hoofdstuk VIII pag. 78.

Een bespreking van de resultaten in verband met de hier gegeven beschouwingen vindt men in Hoofdstuk IX p. 106.

[1]) Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften **3**, 199 (1924).

Of nu het mechanisme der activeering afhankelijk is van botsing of van straling of van beide, kan buiten beschouwing worden gelaten. De deformatie, die door het medium wordt teweeggebracht, wijzigt de gemiddelde amplitudo van de trilling of de rotatiesnelheid van het bij de reactie een rol spelende gedeelte van het molecule. Ook het aantal moleculen, bij welke deze grootheden een bepaalde kritische waarde overschrijden, is een ander en dit aantal is evenredig met de reactiesnelheid. Het op peil houden van de juiste fractie geactiveerde moleculen kan op dezelfde wijze geschieden als vóór de deformatie.

Ook de verklaring van de wijziging van de reactiesnelheid door druk steunt niet op bijzondere onderstellingen omtrent de wijze, waarop het mechanisme der activeering, door druk zou kunnen worden veranderd. Langs dezen weg zou het trouwens lastig zijn de vergrooting van de reactiesnelheid bij 1500 atmosferen tot vier maal de waarde, geldig voor 1 atmosfeer, in verband te moeten brengen met de vermeerdering van het aantal botsingen of van de activeerende stralingen bij de dan plaatsvindende volumeverandering, die slechts ongeveer 6% bedraagt. Ook hier moet het effect teruggebracht worden tot de verandering van amplitudo of rotatiesnelheid, als door uitwendigen druk de moleculen dichter bij elkaar gebracht zijn en grootere krachten op elkaar uitoefenen. Op een gedeformeerd molecule hebben natuurlijk botsingen een ander effect dan op een niet gedeformeerd, terwijl evenzoo andere quanta stralende energie het molecule onder de gewijzigde omstandigheden in den geactiveerden toestand kunnen brengen.

Wanneer niet het reageerend molecule zelf een omzetting ondergaat, maar dit eerst het geval is na vorming van tusschenproducten, moeten bovenstaande beschouwingen natuurlijk op dit complex worden toegepast, en niet op het enkele molecule, dat volgens de reactievergelijking reageert. Maar feitelijk is er slechts een gradueel verschil tusschen een stoichiometrisch samengesteld tusschenproduct en een molecule, voorzien van een bepaalde atmosfeer, die de rol speelt van een los complex; dat wil zeggen, ten opzichte van den invloed van druk op de reactiesnelheid, niet natuurlijk, wanneer

men in geheel verschillende media, ook wat de componenten betreft, geheel anders samengestelde tusschenproducten mag verwachten.[1])

Men zou ten slotte nog de vraag kunnen stellen, of een dergelijke reactie, zooals hier als voorbeeld genomen is, niet een gang zou kunnen vertoonen in de reactieconstante, indien de reactie over een groot concentratie-interval wordt bestudeerd. Immers, gedurende de reactie neemt de esterconcentratie voortdurend af, zoodat het medium minder en minder dicht bij de kritische samenstelling komt ten opzichte van de nog aanwezige hoeveelheid ester. Dit wordt echter in de lijn van de derde voorspelling steeds voor een groot deel gecompenseerd door het uit den ester zich vormende reactieproduct, dat de groep bevat, die zich zoo verschillend gedraagt ten opzichte van de beide bestanddeelen van het medium. Dat overigens een kleine gang bij dergelijke reacties een rol kan spelen, is reeds vroeger opgemerkt [2]), ofschoon deze toen aan niet volkomen aequivalentie van ester en natron werd toegeschreven (in verband met de electrolytische dissociatie in het gebruikte medium). Bij het onderzoek is, evenals vroeger, die gang door een kleine wijziging van de esterconcentratie geëlimineerd. Voor nadere bijzonderheden hieromtrent moge verwezen worden naar Hoofdstuk VI p. 64.

Resumeerende, kunnen wij vaststellen, dat de in dit Hoofdstuk ontwikkelde beschouwingen gebaseerd zijn op het aannemen van een gedeeltelijke scheiding van de componenten van het medium, door de moleculen van de opgeloste stof teweeg gebracht, mits dit medium aan bepaalde voorwaarden voldoet. Met deze scheiding gaat een deformatie van het molecule der opgeloste stof gepaard.

Naar aanleiding van deze beschouwingen zijn een drietal voorspellingen uitgewerkt omtrent den invloed van wijzigingen van temperatuur en katalysatoren op de waarde van den drukcoëfficiënt der reactiesnelheid.

De experimenten, welke dienen om de juistheid dezer voorspellingen te toetsen, zijn beschreven in Hoofdstuk VI pag. 55.

---

[1]) Zie ook p. 22.

[2]) Z. physik. Chem. **105**, 455 (1923). Speciaal p. 461.

HOOFDSTUK III.

De Toestellen.

Alvorens de verrichte experimenten te bespreken, moge eerst een beschrijving volgen van de gebruikte apparaten.

Deze kunnen in drie categorieën worden verdeeld:

A. Toestellen, welke dienen tot het constant houden en het meten der temperatuur.

B. Toestellen, welke dienen tot het constant houden en het meten van den druk.

C. Toestellen, welke dienen tot het verrichten der eigenlijke snelheidsmetingen.

A. Toestellen, welke dienen tot het constant houden en het Meten der Temperatuur.

1. *De Thermostaat* (Fig. 1).

Deze bestond uit een koperen bak *B*, 50 c.M. hoog en met een middellijn van 34 c.M.

Hierin bevond zich petroleum. De roering geschiedde met behulp van metalen schoepen (roerder *H*), bevestigd aan een as, welke gedreven werd door een electromotor.

Naast den thermostaat *B* bevond zich een koperen bak *C*, door middel van een buis *D* van compositie-metaal (5 c.M. wijd) met *B* communiceerend verbonden. Deze bak *C* (45 × 22.5 × 60 c.M.) is in 8 afdeelingen verdeeld. In zes hiervan plaatste men koperen bussen *G*, waarover zoo aanstonds nader. In de zevende bevond zich een schroef van Archimedes, die als pomp functioneerde, in de achtste een koelspiraal.

In de bussen (50 c.M. hoog en 7.5 c.M. wijd) brengt men water van dezelfde temperatuur als de petroleum, die zich in den thermostaat bevindt.

De ruimten, bestemd voor het opnemen der bussen waren door tusschenschotten zoodanig van elkaar gescheiden, dat, wanneer de olie door de pomp *F* uit vak 8 werd opgepompt, waarheen zij uit

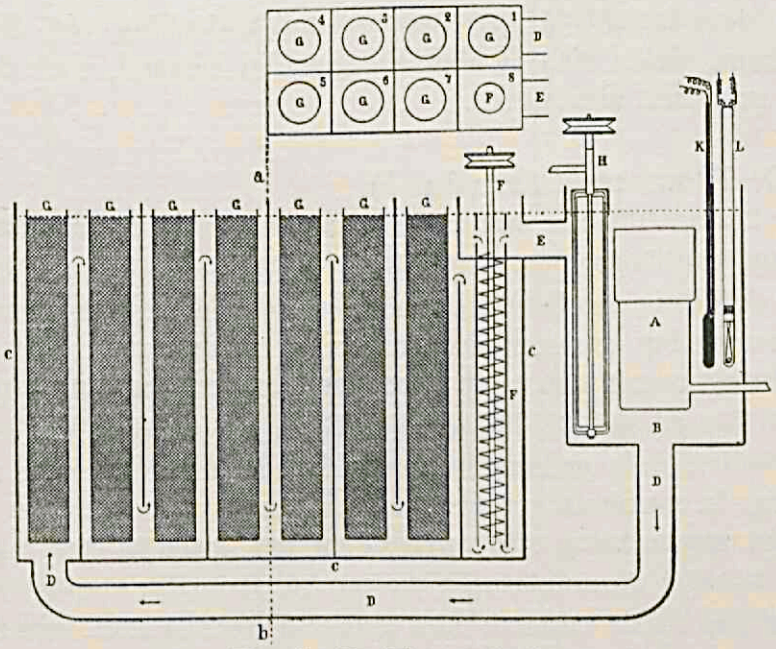


Fig. 1. De Thermostaat.

den thermostaat stroomde, deze vloeistof in op- en neergaande beweging langs de koperen bussen werd gezogen, zooals in Fig. 1 door pijlen is aangegeven. Deze pomp bracht de olie weer boven in den thermostaat terug, waar de roerder *H* voor de verdere circulatie zorgde.

Dezelfde electromotor, die den roerder in den thermostaat dreef, bracht ook de pomp in werking.

Deze bestond uit een koperen schroef van Archimedes, geplaatst in een koperen cylindervormigen mantel. De koelspiraal (in de figuur niet geteekend), wordt slechts dan gebruikt, wanneer de

thermostaat op temperaturen moet worden gehouden, welke beneden de kamertemperatuur liggen.

Zoowel de thermostaat, als de bak *C*, waren omgeven door een houten kist met dubbelen wand, opgevuld met zaagsel als isolatiemiddel. Deze kist was van boven afgesloten met holle houten deksels, eveneens gevuld met zaagsel, en voorzien van gaten, door welke de roerder, regulator, thermometer enz. waren gestoken.

Door deze inrichting was temperatuuruitwisseling van de compressiebom, welke zich in den thermostaat bevond, met de omgeving practisch uitgesloten.

2. *De Thermo-regulator.* (Fig. 2).

Deze bestaat uit een met kwik gevuld reservoir *R*, voorzien van een lange capillaire buis. Stijgt bij een bepaalde temperatuur het kwik in deze buis, dan bereikt de meniscus een platinadraad, waardoor een stroomkring gesloten wordt. De negatieve pool van dezen stroomkring wordt gevormd door den platinadraad, de positieve door een koperdraad, die in een wijdere, aan het glazen kwikreservoir aangesmolten buis gedompeld, voortdurend met het kwik hierin aanwezig, in verbinding blijft.

In den stroomkring zijn opgenomen het kwik in het reservoir *R*, een tweetal accumulatoren en een relais 1. De stand van den platinadraad in de capillair kan geregeld worden met behulp van een micrometerschroef. De schroef zelf rust op den bovenrand van de capillair. De stroom doorloopt, gaande door het relais 1, den electromagneet *E'*, welks weerstand zoo groot is, dat bij een spanning van 4 volt, de stroomsterkte niet meer dan 10 milliampere bedraagt. Daar hierdoor de onderbrekingsvonk slechts zwak is, wordt verontreiniging van het kwikoppervlak in de capillair van den regulator voorkomen.

Bij het sluiten van den stroom wordt *L'*, door *E'* aangetrokken, hierdoor ook *S'*, hetgeen ten gevolge heeft, dat de platinadraad *Pt* contact maakt tusschen de twee kwiknapjes *Hg*.

Hierdoor wordt een tweede stroomkring gesloten, waarin relais 2 is opgenomen. Het contacthamertje *S*, dat de koolstaaf *K* draagt,

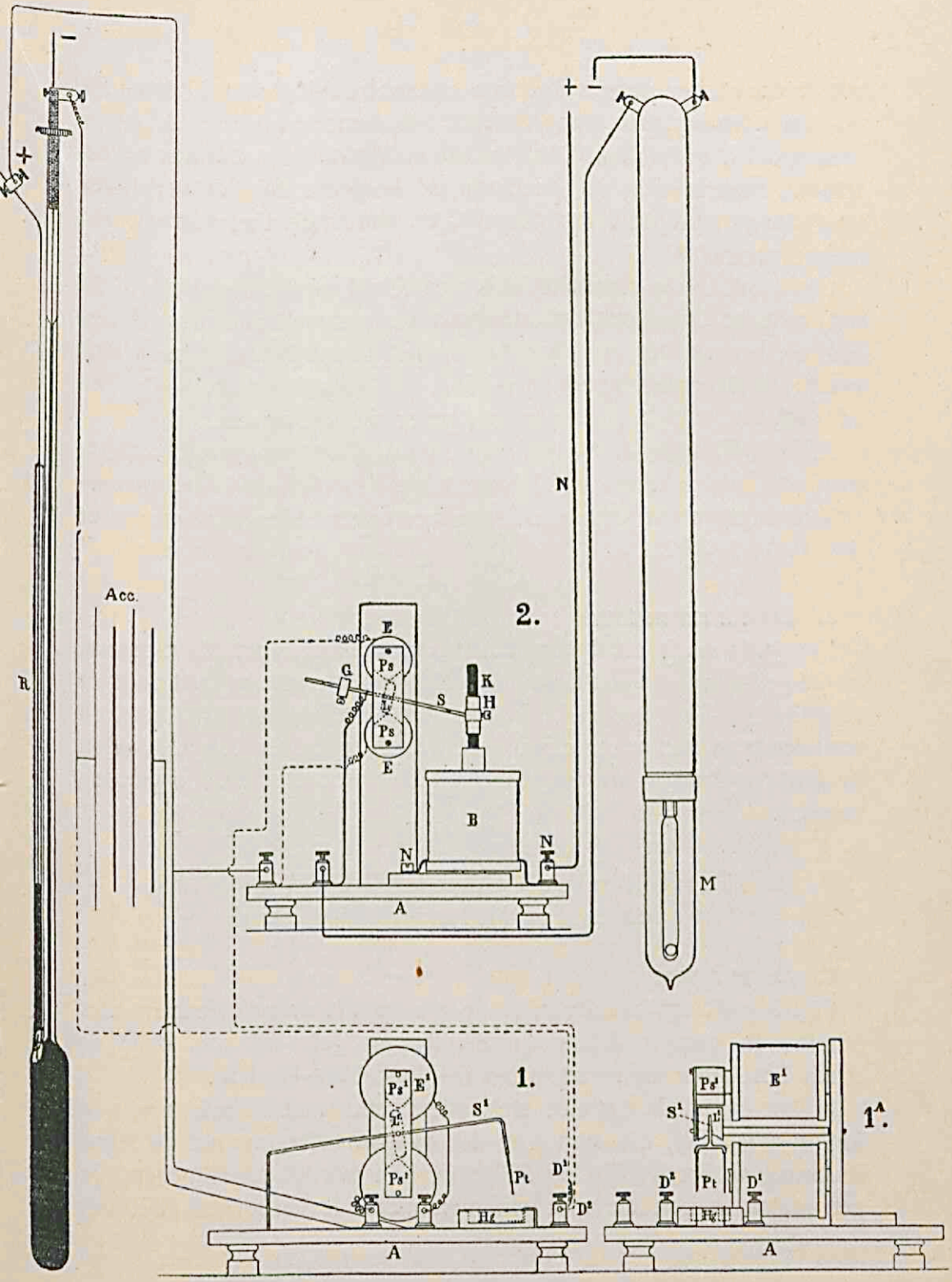


Fig. 2. De Thermo-regulator.

wordt opgeheven tengevolge van de aantrekking van *L* door *Ps*. Bij het omhoog gaan van *S* wordt het contact tusschen *K* en de blaasspoel *B* verbroken. Deze laatste maakt deel uit van den hoofdstroom, waarin zich de gloeilamp *M* bevindt. Bij het verbreken van dezen gaat de lamp dus uit, en wordt de thermostaat niet langer verwarmd.

Het kwik in de capillaire buis van *R* zal nu gaan dalen, totdat het contact tusschen kwikmeniscus en platinadraad wordt verbroken, waarna het omgekeerde van het boven beschrevene plaats heeft: de stroomkringen van relais 1 en 2 worden resp. verbroken en gesloten, en de gloeilamp zal weer gaan branden.

Afhankelijk van de temperatuur, waarbij gewerkt werd, maakte men van een grootere of kleinere lamp gebruik. De temperatuurschommelingen die deze inrichting vertoont, bedroegen niet meer dan 0.01° à 0.02°.

3. *De Thermometer.*

Deze was een in 0.01° verdeelde thermometer volgens BECKMANN, welke geijkt was op een normaalthermometer, gecontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Berlin-Charlottenburg, en voorzien van een certificaat. Met behulp van een loupe konden duizendste graden op den thermometer van BECKMANN worden geschat.

B. Toestellen, welke dienen tot het constant houden en het Meten van den Druk.

1. *De Perspomp.*

Fig. 3 geeft een beeld van de perspomp, die evenals de hieronder beschreven compressiebom en drukbalans geleverd was door de firma SCHÄFFER en BUDENBERG te Magdeburg-Buckau.

In het reservoir bevindt zich olie, welke met behulp van een kleine perspomp, die men met den langen hefboom met de hand in beweging brengt, tot op 500 atm. kan worden samengeperst in een stalen kamer, die met een manometer is verbonden. Dit vat

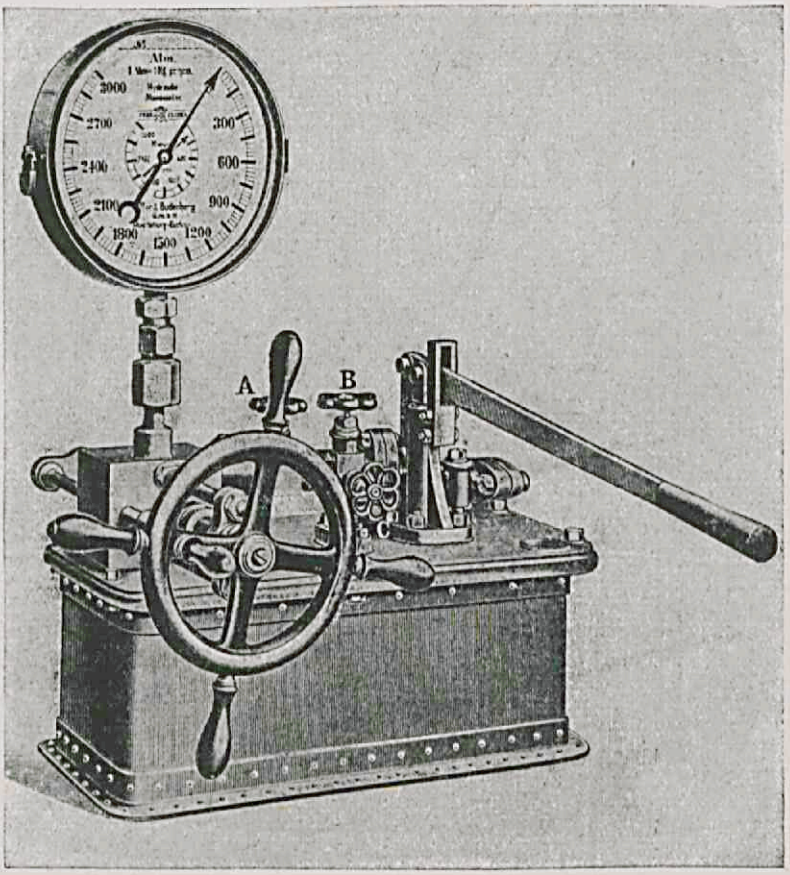


Fig. 3. De Perspomp.

staat door middel van een drietal kranen *A*, *B* en *C* in verbinding, respectievelijk met de compressiebom, de buitenlucht en de handpomp. Sluit men dus *B*, dan kan men met de handpomp den druk in de compressiebom op 500 atm. brengen. Hoogere drukken worden verkregen door, wanneer *B* en *C* gesloten zijn, en *A* geopend, het rad rond te draaien waardoor een stalen zuiger in de bovengenoemde kamer geschroefd wordt en de druk kan worden opgevoerd tot 1500 atm.

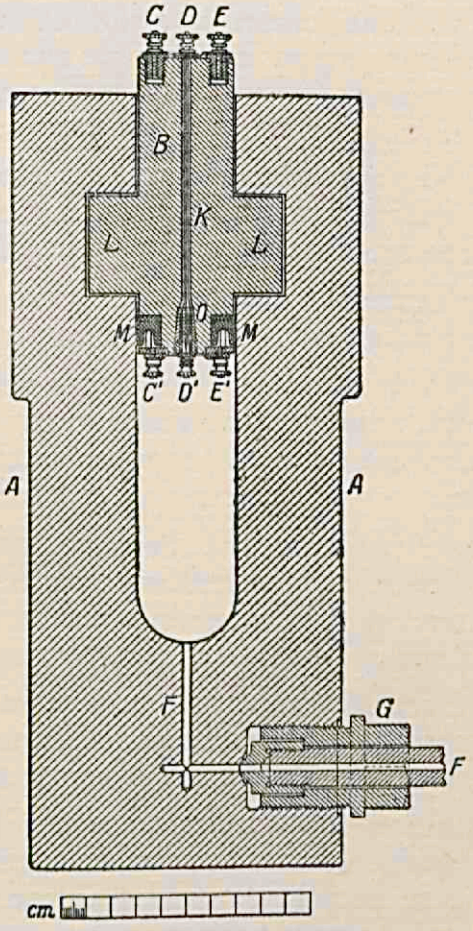


Fig. 4. De Compressiebom.

2. *De Compressiebom.* (Fig. 4.) Deze bestaat uit een stalen cylinder *A*, buitenwerks 30 c.M. hoog, middellijn 14 c.M., welke tot op een diepte van 18 c.M. en een wijdte van 4 c.M. is uitgeboord. Door middel van een paar ijzeren stangen is zij aan een houten stellage opgehangen. Tijdens de proeven is de bom geheel onder de petroleum, welke zich in den thermostaat bevindt, gedompeld. De onderzijde van de inwendige holte staat door middel van het capillaire kanaal *F* in verbinding met een stalen capillair, welke naar de perspomp voert, en met de plug *G* in de bom is bevestigd. De sluiting van de holte geschiedt met behulp van een stalen cylinder *B* met twee vleugels *LL*, welke als bajonetsluiting in de compressiebom grijpen. Fig. 4 toont de bom in gesloten toestand. Bij het openen moet het sluitstuk 90° worden gedraaid, de vleugels komen dan onder een paar, in den cylinder uitgesneden openingen te liggen en het sluitstuk kan uit den cylinder worden

opgeheven. Bij 1 atm. sluit het deksel niet; wordt echter olie in de bom geperst via het kanaal *F*, dan wordt de lederen manchet *MM*, welke ter betere sluiting gedrenkt is in een oplossing van celluloid in aceton, tegen het deksel gedrukt en belet het uitvloeien van de olie. Op deze wijze verkrijgt men dus een steeds betere sluiting van de bom, naarmate men bij hoogeren druk werkt.

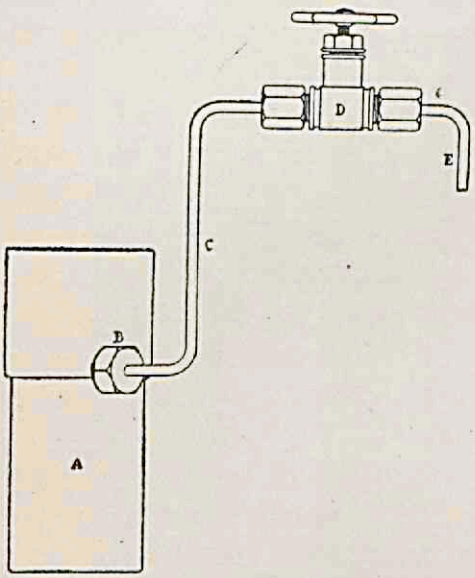


Fig. 5. Bom met aftapkraan.

Ten einde electrische metingen in de bomholte te kunnen uitvoeren, is de bomstop doorboord door het kanaal *K*, waarin zich vier geïsoleerde platina geleiddraden bevinden. [1])

Onder en boven aan de bomstop bevinden zich vier poolschroeven (in Fig. 4 slechts drie zichtbaar, nl. *C*, *D* en *E*, resp. *C'*, *D'* en *E'*), waarmede de geleiddraden zijn verbonden. Bij de snelheidsmetingen werden slechts twee draden gebruikt, nl. voor het meten van het geleidingsvermogen van het bestudeerde reactiemengsel.

Ten einde alle lucht uit de bom te kunnen verwijderen, is deze nog voorzien van een capillair *C* (Fig. 5), die door de plug *B* even onder de manchet in de bomholte uitmondt, zoodat bij sluiting van de bom de lucht hierdoor kan ontwijken. Dat de lucht in de bom geheel door olie is vervangen, constateert men, door alvorens den inhoud onder druk te brengen, (kraan *D* geopend), zoo lang olie door te pompen, tot deze bij *E* regelmatig uitstroomt. Daarna sluit men de kraan *D*.

---

[1]) Voor bijzonderheden van constructie zie: Ernst Cohen en W. Schut, Piezochemie kondensierter Systeme, Leipzig, 1919. Fig. 10 p. 9.

3. *De Piëzostaat.*

Ten einde den druk gedurende onbepaald langen tijd constant te kunnen houden, kan het drukrad (Fig. 3) door tusschenschuiven van een ijzeren pin, verbonden worden met een conaxiaal opgesteld tandrad, dat door een electromotor in beweging wordt gebracht.

Een relais-inrichting, overeenkomstig de, voor de temperatuurregeling beschrevene, maakt het mogelijk dezen motor in den stadsstroom te schakelen.

Wanneer nu door lekkage (die door de openstaande kraan *A* altijd in meerdere of mindere mate zal plaats hebben) de wijzer van den manometer terugloopt, maakt deze contact met een alhidade, voorzien van een grafietstift, die aan het dekglas van den manometer is bevestigd, en op elk punt van de manometerschaal kan worden ingesteld. Zoodra het contact ontstaat, brengt de motor het drukrad in beweging, waardoor de druk in de compressiebom stijgt en de manometerwijzer door de daarbij plaats hebbende verschuiving het contact met de alhidade weer verbreekt.

Tenslotte is het apparaat nog voorzien van een veiligheidsinrichting, welke dient om te voorkomen, dat, wanneer de zuiger totaal in de drukkamer is geschroefd, de motor zou doorwerken en het apparaat zou vernielen. Deze veiligheids-inrichting werkt zoodanig, dat een koperen stang, die aan den zuiger bevestigd is, even voordat deze totaal is ingeschroefd, een veercontact verbreekt, dat zich in den stroomloop van het eerste relais bevindt. Tengevolge van deze verbreking wordt de motor uitgeschakeld.

4. *De Drukbalans* [1]). (Fig. 6).

De ijking van den manometer geschiedde met behulp van een drukbalans, voor elken druk, waarbij een bepaling werd verricht.

In het stalen blok *C* (Fig. 6) is een holte geboord, die den vorm heeft van twee conaxiale cylinders van verschillende doorsnede. In

---

[1]) Zie voor uitvoerige theoretische behandeling: A. MICHELS. Proefschrift Amsterdam 1924; Ann. Phys. (4) 72, 285 (1923); 73, 577 (1924).

deze opening past een zorgvuldig ingeslepen zuiger, terwijl een zijdelingsche boring in het stalen blok deze holte verbindt met de ruimte, waarin de druk moet worden gemeten. Deze druk werkt in het stalen blok verticaal omhoog, op het oppervlak van den zuiger, dat gelijk is aan het verschil van de horizontale doorsnede van twee boringen. Wordt nu door de stalen capillair *R*, nadat de kraan *H* geopend is, olie, welke onder een bepaalden druk staat, onder den zuiger geperst, dan wordt deze opgeheven. Om evenwicht te kunnen maken met den druk, dien de ingeperste olie op den zuiger uitoefent, zijn aan den laatste met behulp van de stang *A* een aantal gewichten opgehangen. Belast men den zuiger te zwaar, dan zal hij dalen; bij te kleine belasting stijgen. In het eerste geval wijst de manometer *M* een te hoogen druk aan, in het tweede een te lagen. Alleen als het aanhangende gewicht overeenkomt met den druk, die in de compressiebom heerscht, zal de zuiger in evenwicht zijn.

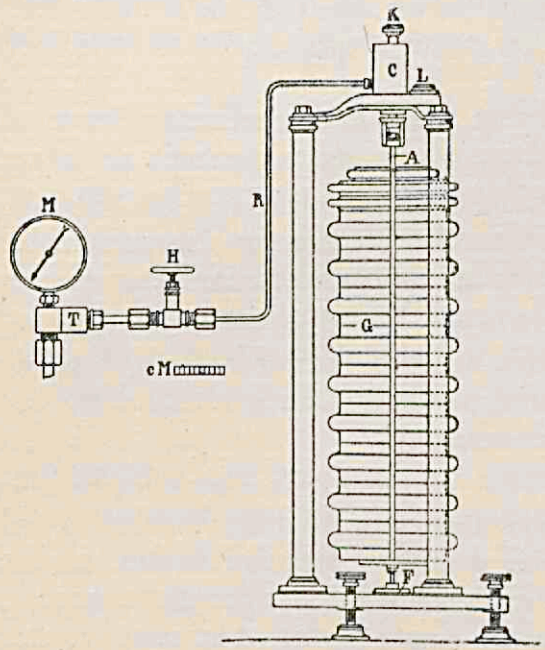


Fig. 6. De drukbalans.

Ten einde de wrijving, die de zuiger tegen den wand van den cylinder uitoefent, nagenoeg op te heffen, draait men hem door middel van een knop *K* om zijn as. De gewichten correspondeeren met 100, 40 en 20 atm.

De horizontale stand van den geheelen toestel kan met behulp van het waterpas *L* worden gecontroleerd.

Wil men nu een ijking uitvoeren bij bv. 1500 atm., dan gaat men als volgt te werk:

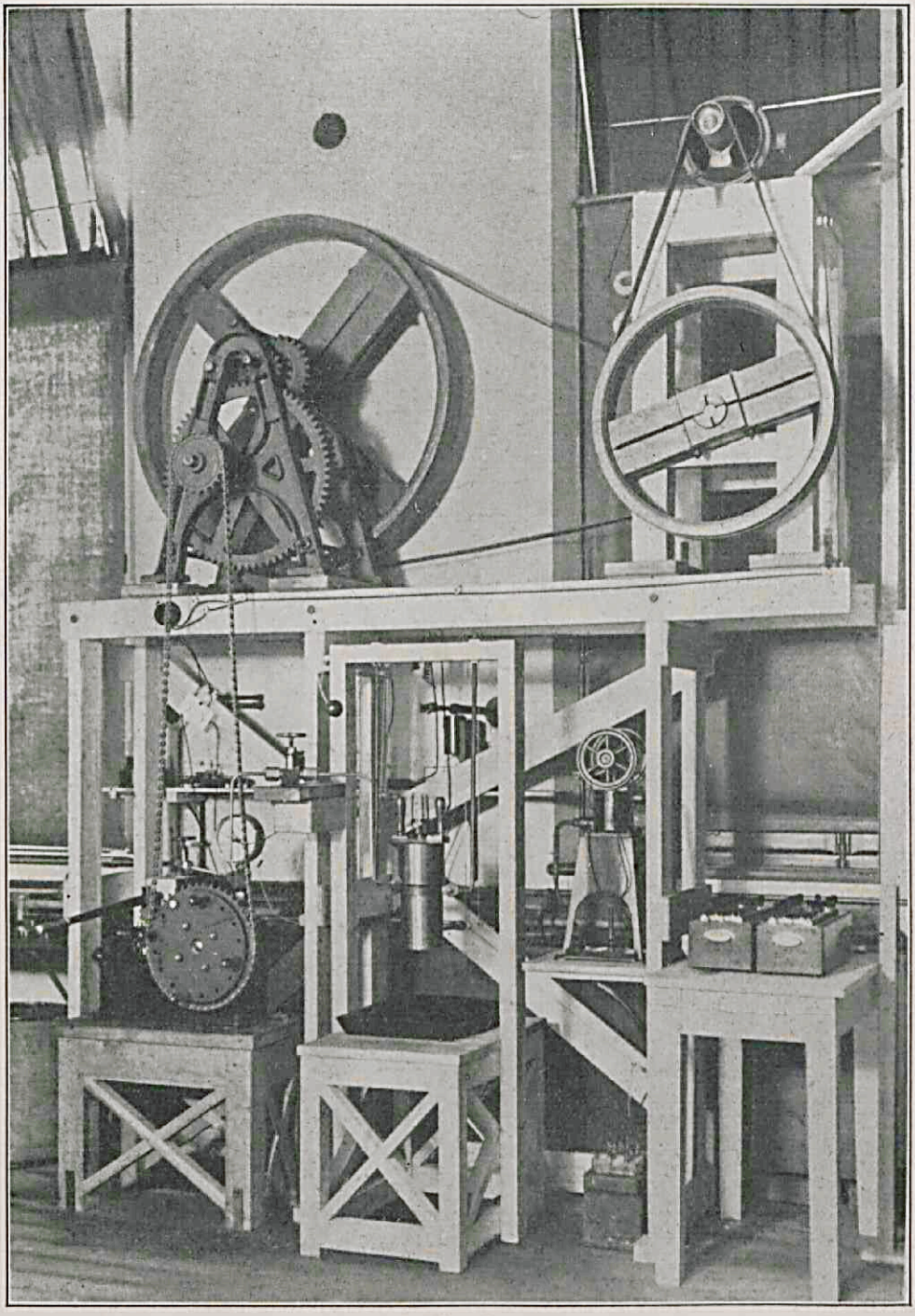


Fig. 7.

De zuiger wordt belast met zooveel gewichten, als overeenkomen met 1500 atm.; de kraan *H* wordt geopend, en terwijl men den zuiger in voortdurend draaiende beweging houdt, leest men den stand van den manometerwijzer af. Bij de eigenlijke proeven bij 1500 atm., zorgt men er dan voor, dat de manometerwijzer door de automatische drukregeling op die plaats van de schaal wordt gehouden, welke met 1500 atm. reëel overeenkomt.

Voor de metingen van de reactiesnelheid, die verricht werden bij 500 atm., werd een manometer gebruikt (no. 3978375) met een schaal, loopende van 0 tot 550 atm. en onderverdeeld in atmosferen.

Voor de hoogere drukken diende een manometer (no. 27) met een schaal van 0 tot 2500 atm., waarbij elke schaalverdeeling overeenkwam met 5 atmosferen, zoodat geschat kon worden tot op 1 à 2 atmosferen.

Tabel IV geeft de aanwijzingen van beide manometers op verschillende data.

TABEL IV.

No. Manometer.	IJking van de manometers No. 3978375 en No. 27 met de drukbalans.							
	Drukbalans atmosferen.	2 Febr. 1927	21 Febr. 1927	7 April 1927	25 April 1927	24 Juni 1927	29 Juni 1927	13 Juli 1927
3978375	500	518			518		519	
27	1000		1057	1050		1045		
27	1500		1559	1564				1564

De heele opstelling van het drukapparaat is in Fig. 7 weergegeven.

C. Toestellen, welke dienen tot het Verrichten der eigenlijke Snelheidsmetingen.

1. *Algemeene Beschouwingen.*

Alvorens deze apparaten nader te beschrijven, wijzen wij er op (zie Hfdst. VI pag. 55), dat wij de te meten snelheden hebben bepaald, door het vaststellen van het electrisch geleidings-

vermogen van het reactiemengsel gedurende de verschillende stadia der omzetting. Bij 1 atm. werd deze methode reeds door WALKER [1]) gebruikt, terwijl BOGOJAWSLENSKY en TAMMANN [2]) dezelfde methode toepasten bij hunne proeven over den invloed van druk bij 500 atm. op de verzeepingssnelheid van methylacetaat door ammoniak.

Het verband tusschen de gevonden weerstanden en de daarbij behoorende concentraties werd op later te beschrijven wijze vastgelegd en hieruit leidde men de constante der verzeepingssnelheid af.

Deze methode biedt het groote voordeel, dat, wanneer eenmaal het verband tusschen concentratie en geleidingsvermogen der bestudeerde oplossingen is bepaald, een aantal eenvoudige weerstandsmetingen, uitgevoerd, wanneer men zekerheid heeft, dat temperatuur- en drukevenwicht zijn ingetreden, voldoende zijn, om uit de daaruit afgeleide concentraties de snelheidsconstante te berekenen.

Zoodra men voldoende routine bereikt heeft, behoeft elke meting niet langer dan eenige seconden te duren. Hierdoor is de stroomwarmte, die zich gedurende de meting ontwikkelt, niet van invloed; temperatuur en druk blijven dus gedurende het geheele reactieverloop constant; daardoor wordt het mogelijk alle concentraties, noodig ter berekening van de reactieconstante in hetzelfde mengsel te bepalen.

Dit doet de electrische methode ter snelheidsbepaling verre verkiezen boven de titrimetrische, welke veel meer zorgvuldige manipulaties eischt. [3]) De weerstanden werden gemeten volgens de methode van KOHLRAUSCH [4]), met een brugschakeling volgens WHEATSTONE, waartoe, behalve de nader te beschrijven dompelelectrode, een inductorium, een rheostaat, een accumulator, een meetlat, en een telefoon dienst deden. Tevens was nog een variabele condensator aangebracht, die zoowel parallel met het reactievat als met de weerstandsbank geschakeld kon worden, om de capaciteit van beide

---

[1]) Proc. Roy. Soc. London. 78 A, 157 (1908).

[2]) Z. physik. Chem. 23, 13 (1897).

[3]) Proefschrift H. F. G. KAISER, Utrecht 1914. Speciaal pag. 35.

[4]) KOHLRAUSCH und HOLBORN. Das Leitvermögen der Electrolyte, 2e druk, Leipzig 1916, pag. 34.

zooveel mogelijk aan elkander gelijk te maken, waardoor een scherp minimum in de telefoon, binnen 1 m.M. op de meetlat, gehoord werd.

Voor de toeleiding van de contacten op de bomstop naar inductorium en rheostaat dienden geïsoleerde koperdraden, 6 m.M. dik, ten einde den uitwendigen weerstand zoo gering mogelijk te doen zijn. Alvorens tot de eigenlijke metingen over te gaan, werd de weerstand der leidingen tusschen reactievat en meetinrichtingen bepaald. Hij bleek 0.4 Ω te zijn, welk bedrag dus later van alle gevonden weerstanden moest worden afgetrokken.

2. *Het Weerstandsvat.* (Fig. 8).

Hiervoor diende het reeds voor de onderzoekingen van ERNST COHEN en H. F. G. KAISER [1]) en later ook door A. L. TH. MOESVELD [2]) gebruikte weerstandsvat met dompelelectrode.

Het vat *A* van Jena glas, is door middel van een capillaire opening verbonden met het vat *D*, dat aan de onderzijde eindigt in een capillair buisje. In dit vat *A* is de stop *B* passend geslepen; naar beneden loopt deze uit in het holle buisje *C*, dat aan de onderzijde is dichtgesmolten.

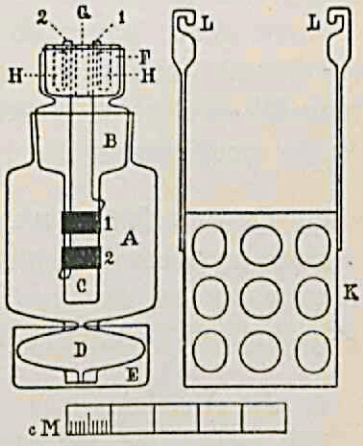


Fig. 8. Het Weerstandsvat.

Op deze buis *C* zijn twee omgebogen reepjes van platinablik (0.1 m.M. dik; 3 m.M. breed) door middel van platinadraad op een onderlingen afstand van 1 c.M. vastgesnoerd. De blikjes zijn bevestigd aan platinadraden van 0.3 m.M. dikte. Een van deze is door den wand van *C* gesmolten, de andere loopt eveneens door *C*, is echter door een afzonderlijk glazen buisje van den eersten geïsoleerd.

Beide gaan dan in bovenwaartsche richting door de ebonieten stop *F*, welke door middel van loodglit-glycerine in den kop van

[1]) Z. physik. Chem. **89**, 338 (1915).
[2]) ibidem **103**, 486 (1923).

B is vastgekit. Zij zijn aan het uiteinde omgebogen en monden uit in de kwiknapjes *H H*. De electroden werden geplatineerd volgens het voorschrift van LUMMER en KURLBAUM. [1])

Om springen van de stop, tengevolge van eenzijdigen hoogen druk te voorkomen, is *F* ter verkrijging van gelijken druk zoowel buiten als binnen, voorzien van een kanaal *G*.

E is een glazen bakje, dat gedeeltelijk met kwik wordt gevuld, om te voorkomen, dat bij verhooging van druk, olie in het reactievat dringt.

De afmeting van het bolletje *D* is zoodanig berekend, dat men, ook bij 1500 atm. er zeker van kan zijn, dat het ingeperste kwik, in verband met de compressibiliteit van de oplossing, niet verder zal komen dan *D*, en aldus gescheiden zal blijven van de ruimte, waarin de weerstanden gemeten worden. Hierdoor vermijdt men een capaciteitsverandering van het weerstandsvat. [2])

Dit laatste en het bakje *E* plaatst men in het mandje *K*, en bevestigt het geheel met de ophangarmpjes *LL* aan de bomstop. [3])

Twee korte koperdraden, aan de poolschroeven der bomstop gesoldeerd, reiken in de kwiknapjes *H H*, en maken het aldus mogelijk de electroden rechtstreeks te verbinden met het inductorium en de meetinstrumenten.

3. *De weerstandsbank.*

Deze (systeem CHAPERON) No. 10789, was geleverd door de firma HARTMANN en BRAUN (Frankfurt a/M.) en gecontroleerd door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Berlin-Charlottenburg.

4. *De Meetlat.*

Wij gebruikten een platinadraad van 1 M. lengte, gespannen op

---

[1]) KOHLRAUSCH und HOLBORN, Das Leitvermögen der Electrolyte, 2e druk, Leipzig, 1916, p. 9.

[2]) De inhoud van *D* bedraagt 3 cc., die van *A* 28 cc. De volumevermindering bij 1500 atm. is $1500 \times 28 \times 44 \times 10^{-6} = 1.8$ cc.

[3]) Om mogelijke geleiding te voorkomen tusschen het reactievat en den wand van de compressiebom (via het mandje *K*), omgaf men het reactievat en het bakje *E* met gehard filtreerpapier, alvorens beide in *K* te plaatsen.

een lat, waarop een verdeeling in m.M. was aangebracht. Deze draad droeg aan beide zijden een rol manganindraad, welks weerstand 4.5 maal zoo groot was als die van den platinadraad. Hiermee werd de nauwkeurigheid van de weerstandsmeting dus tien maal vergroot.

Daar bij de metingen het minimum zich steeds in de buurt van het midden der lat bevond (de grootste afstand van het midden bedroeg niet meer dan 5 m.M. naar beide zijden), werd de draad voor het gebruikte traject geijkt, door vergelijking met gecontroleerde, en van een certificaat voorziene rheostaten van HARTMANN en BRAUN.

De afwijkingen bedroegen niet meer dan 0.08%.

Op een dergelijke tien maal verlengde lat komt, wanneer men zorg draagt het minimum steeds ongeveer in het midden te houden, 1 m.M. overeen met 0.04% van den te meten weerstand.

Als telefoon diende een instrument van de firma ERICSSON.

HOOFDSTUK IV.

Gebruikte Materialen.

Het *l. bornylacetaat* (zie pag. 22) was geleverd door POLAK's Frutal Works te Amersfoort, in den vorm van kristallen, die reeds een hoogen graad van zuiverheid bezaten. De zuivering geschiedde door uitvriezen; de zuiverste fractie (smeltpunt 27.5° C.) deed dienst voor de verzeepingen.

Het gebruikte *water* was verkregen door destillatie van gedestilleerd water door een zilveren koeler. Alleen de middelste fractie namen wij in gebruik.

Koolzuurvrije *natronloog* (0.02 n.) hebben wij bereid door verdunnen (met het op bovenstaande wijze gezuiverde water) van een oplossing (± 12 n.), die verkregen was uit natrium, dat zich in een waterdamp-atmosfeer onder een glazen klok in een doorboorde nikkelen schaal bevond.

Door titratie met barnsteenzuur-oplossing werd de loog op de gewenschte sterkte gebracht.

0.02 n. *natriumacetaat* oplossing hebben wij voor elke proef opnieuw gemaakt door gelijke volumina 0.04 n. natronloog en 0.04 n. azijnzuur (verkregen door verdunnen van ijsazijn met „geleidingsvermogenwater") bij elkaar te pipetteeren.

De standaardoplossingen bewaarde men in uitgestoomde kolven van Jena glas; voor zoover het alkalische oplossingen betreft, waren deze voorzien van hevels met glazen kranen en buisjes, met natronkalk en chloorcalcium gevuld.

De 67.4 gew. %-ige alcohol was ontstaan door verdunnen van absoluten alcohol met „geleidingsvermogen-water".

HOOFDSTUK V.

Bepaling der Concentratie van de Reactiemengsels gedurende de Verzeeping.

Hierbij volgden wij de methode, zooals die door ERNST COHEN en H. F. G KAISER [1]) bij de verzeeping van aethylacetaat onder druk werd gebruikt.

Deze mag steeds worden toegepast, wanneer het de verzeeping van een ester door een sterke base geldt, zooals ook in het onderhavige geval.

Immers, zij verloopt voor een azijnzuren ester volgens het algemeene schema:

$$CH_3COOR + OH^- = CH_3COO^- + ROH.$$

Bij den aanvang der omzetting bevindt zich naast den ester (niet-electrolyt) de sterk gedissocieerde base; aan het eind een iets minder gedissocieerd zout, eveneens naast een niet-electrolyt (den alcohol).

Het resultaat zal dus zijn een afneming in het electrisch geleidingsvermogen van het mengsel tijdens de omzetting, hoofdzakelijk ten gevolge van de veel geringer bewegelijkheid van het zich vormende acetaat-ion ten opzichte van het verdwijnende hydroxyl-ion. Experimenteel hebben wij ook in ons geval vastgesteld, dat in deze verdunde oplossingen (wij werkten met 0.01 n. oplossingen) de invloed van den ester (resp. alcohol) op het geleidingsvermogen van de aanwezige electrolyten verwaarloosd mag worden.

Het op elk tijdstip gemeten geleidingsvermogen van het reactiemengsel hangt dus slechts af van de op dat tijdstip heerschende loog- en zoutconcentratie. Hierdoor is het mogelijk tevoren het verband tusschen het geleidingsvermogen van de oplossing en haar concentratie aan loog en zout vast te leggen. Te dien einde bepaalt

[1]) Z. physik. Chem. 89, 338 (1915).

men het geleidingsvermogen van verschillende oplossingen van loog en zout (in hetzelfde medium, waarin later de verzeeping zal plaats hebben), in dezelfde totaal-concentratie als die, welke bij de verzeeping van het bestudeerde reactiemengsel is gebruikt.

In 31.5%-igen alcohol werd dus het geleidingsvermogen gemeten van oplossingen, die met betrekking tot *NaOH* en tot natriumacetaat 0.01 n. waren, en tevens van oplossingen, waarin de concentraties der beide electrolyten zich verhielden als 1 : 1; 3 : 1 en 1 : 3. De som van de concentraties bedroeg voor alle gevallen 0.01 n.

Hierdoor krijgt men dus een kromme, die het verband geeft tusschen concentratie en geleidingsvermogen; de experimenteel bepaalde punten van deze kurve komen overeen met begin- en eindpunt der verzeeping, zoowel als met de tijden, waarop de reactie voor de helft, resp. een vierde en drie vierden verloopen is. Deze waarden werden achtereenvolgens bepaald bij 17°.00, 22°.00, 27°.00 en 32°.00 C. voor 1, 500, 1000 en 1500 atmosfeeren. Op deze wijze kan voor elke temperatuur en elken druk, waarbij gewerkt werd, met behulp van de methode der kleinste quadraten een vergelijking berekend worden, die het verband geeft tusschen concentratie en geleidingsvermogen, en met behulp van deze vergelijkingen kon bij de later verrichte verzeepingen voor elk experimenteel bepaald geleidingsvermogen de bijbehoorende concentratie worden afgeleid.

Ten einde het oplossen der waarde voor de concentratie uit een vierkantsvergelijking te omzeilen, ontwierpen wij tevoren een schaal voor de waarde van het geleidingsvermogen bij de concentraties tusschen $c = 1$ en $c = 0$, met intervallen van 0.05; de juiste waarde voor c gedurende de verzeepingen werd dan door interpolatie verkregen.

HOOFDSTUK VI.

De Uitvoering der Proeven.

A. Het Prepareeren der Oplossingen voor de Meting.

Thans moge een beschrijving volgen van de methode, welke wij volgden, zoowel bij het vastleggen van de ijkkrommen, als bij het uitvoeren der verzeepingen.

Wij maakten gebruikt van oplossingen in 31.5 gew.%-igen alcohol. Experimenteel was nl. gevonden, dat bij 17°C. de ester in een medium van deze samenstelling juist in oplossing gehouden kon worden. De natronoplossing (0.02n.) werd bereid zonder toevoeging van alcohol; den ester loste men op in alcohol van zoodanige concentratie, dat beide stoffen na verdunnen met een gelijk volume natron-oplossing in 31.5 gew.%-igen alcohol in 0.01 n. oplossing aanwezig waren.

Hiertoe werd een 67.4 gewichts-procentige alcoholoplossing gebruikt.

Bij het mengen van deze met de gebruikte loogoplossing treedt een geringe contractie op, die echter, daar steeds met 67.4%-igen alcohol gewerkt werd, voor alle proeven dezelfde is, en bij de definitieve berekening van k in aanmerking is genomen.

Het benoodigde volume der waterige oplossingen van natron en natriumacetaat werd door pipetteeren verkregen; de alcoholische esteroplossingen woog men in, daar het volume eener alcoholische oplossing, dat uit een voor water geijkte pipet vloeit, c. p. niet hetzelfde is, als het volume water, dat uit dezelfde pipet zou uitloopen.

Het s. g. van de esteroplossing werd bepaald door 1 L. daarvan in een geijkte maatkolf bij 15.0° C. in te wegen.

Daar alcoholische oplossingen de eigenschap hebben, reeds bij 17° C., doch veel sterker nog bij de hoogere temperaturen waarbij wij werkten, opgeloste lucht af te staan, die zich in den vorm van kleine belletjes bij voorkeur aan de electroden van het weerstandsvat verzamelen, wat verandering in den weerstand tengevolge heeft, werden alle oplossingen tevoren luchtvrij gemaakt door verwarmen op ± 40° C. in kolfjes van Jena glas. Van tijd tot tijd nam men de caoutchouc stoppen een oogenblik er af, zoodat de lucht kon ontwijken. Daarbij bleek, dat de hoeveelheid vloeistof, die door deze manipulatie verdampte, te gering was om merkbare concentratie-verandering te veroorzaken.

Een tweede storing, die moest worden voorkomen bij het vullen van het weerstandsvat, was het opnemen van koolzuurgas uit de lucht door de natronoplossing.

Wij gingen hiertoe te werk volgens de reeds door A. L. Th. Moesveld [1]) beschreven methode. In een weegglas (inhoud ± 60 cc.) werden 25 cc. 0.02n. esteroplossing gewogen; vervolgens bedekte men dit glas met een horlogeglas, dat in het midden een zoodanige boring had, dat de uitvloeibuis van een pipet van 25 cc. er juist doorheen gestoken kon worden.

Men plaatst het weegglas in een exsiccator, waarin zich, zoowel in den voet, als in de bovenruimte, natronkalk bevindt. Dezen exsiccator houdt men zooveel mogelijk gesloten. Het deksel verwijdert men slechts om uit een pipet, welke door het horlogeglas heengestoken wordt, 25 cc. 0.02n. natronloog bij de esteroplossing te doen vloeien, het mengsel om te roeren, en het weerstandsvat tot aan den bovenrand in de oplossing te dompelen. Hierbij draagt men er zorg voor, dat alle lucht uit de benedenruimte *D* door vloeistof vervangen wordt. Daarna sluit men den exsiccator.

Men spoelt de electroden met de oplossing. Hiertoe namen wij met een pipet eenige cc. uit het weegglas en deden deze over de electroden vloeien, waarna de stop *B* op het weerstandsvat *A* geplaatst werd. [2])

[1]) Z. physik. Chem. **105**, 455, (1923). Speciaal p. 460.

[2]) Het slijpstuk van *B* werd met een weinig vaseline ingevet.

Een geëtste merkstreep op *B* en op den hals van *A* stelde ons in staat na te gaan of elken keer de electroden ten opzichte van het vat denzelfden stand innamen, waardoor mogelijke kleine veranderingen in de weerstandscapaciteit (als gevolg van een eventueel niet volkomen cylindrischen vorm van het vaatje) konden worden voorkomen.

Om het weerstandsvat en het bakje *E* in de bom te brengen, gingen wij te werk, zooals in Hoofdstuk III pag. 50 is beschreven.

Geheel dezelfde methode werd gevolgd als het gold het weerstandsvat te vullen met de oplossingen, die gebruikt werden voor het vastleggen van de ijkkurven, welke het geleidingsvermogen der oplossingen als functie van de concentratie weergaven.

B. Het Vastleggen der IJkkurven.

Alvorens de krommen te ontwerpen, bepaalden wij de weerstandscapaciteit van het reactie-vat met 1/50 n. *KCl* oplossing, zooals dat is aangegeven door KOHLRAUSCH en HOLBORN [1]). Hiervoor gebruikten wij een *KCl*-preparaat van KAHLBAUM, dat na twee maal omkristalliseeren bij ± 170° was gedroogd.

Noch bij het vastleggen van de ijkkurve, noch bij de verzeepingen behoefde met de weerstandscapaciteit van het vat rekening te worden gehouden, daar de absolute waarden van het geleidingsvermogen bij de berekening geen rol spelen. Het bepalen van de weerstandscapaciteit met een standaardoplossing was alleen van belang om van tijd tot tijd te kunnen controleeren, of die capaciteit onveranderd was gebleven, en om, aangezien gedurende het onderzoek met twee verschillende weerstandsvaten werd gewerkt, den verhoudingsfactor tusschen de capaciteiten dezer beide vast te leggen. Hierdoor was het dan mogelijk reactieconstanten, bepaald in het eene vat, te vergelijken met die, bepaald in het andere.

Na het meten van de weerstandscapaciteit kon worden overgegaan tot het vastleggen van de ijkkurve. Allereerst geschiedde dit

[1]) KOHLRAUSCH und HOLBORN. Das Leitvermögen der Electrolyte, 2e druk, Leipzig, 1916, p. 75.

bij 17°.00 C voor 1, 500, 1000 en 1500 atm. Nadat de oplossingen zich ± $^3/_4$ uur in de compressiebom hadden bevonden, waren druk- en temperatuurevenwicht ingetreden. Dat dit inderdaad het geval was, bleek uit het feit, dat de weerstand der oplossingen gedurende eenige achtereenvolgende waarnemingen (met tusschenpoozen van ± 10 min. uitgevoerd) constant bleef.

Wij brachten het weerstandsvat dan op een volgenden druk, bepaalden weer den weerstand na verloop van een uur, enz., aldus voortgaande, tot bij alle gewenschte drukken de weerstand van de betreffende oplossing was gemeten.

De Tabellen V, VI, VII en VIII bevatten de geleidingsvermogens (100000 : weerstand) bij verschillende drukken en temperaturen van oplossingen, in welke natron en natriumacetaat in de boven vermelde verhoudingen voorkomen. De normaliteiten hebben betrekking op de loog, zoodat 0.0075 norm. beteekent, dat het mengsel bovendien 0.0025 n. aan natriumacetaat is geweest.

TABEL V. 17°.00 C.

Druk in atm.	0.0100 norm.		0.0075 norm.		0.0050 norm.		0.0025 norm.		0.0000 norm.	
	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.
1	154.63	155.14	127.45	126.83	100.97	100.63	76.04	76.46	54.36^5	54.36
500	154.56	154.85	126.90	126.31^5	99.58	99.63	74.30^5	74.80	52.06	51.82
1000	154.49	154.83	126.70	126.00	98.77^5	98.88	72.96^5	73.49	50.09	49.82
1500	154.25	154.51	125.77	125.11	97.62	97.70	71.48^5	71.96	48.24	47.99

TABEL VI. 22°.00 C.

Druk in atm.	0.0100 norm.		0.0075 norm.		0.0050 norm.		0.0025 norm.		0.0000 norm.	
	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.
1	183.48	184.19	152.21	150.64	118.94	119.36^5	89.37	90.37	64.24	63.66
500	183.65	184.35	151.54	149.97	117.52	117.94	87.26	88.27	61.54	60.97
1000	183.79	184.51	151.04	149.46	116.33	116.80	85.62	86.54	59.22	58.70
1500	183.92^5	184.59	150.69	149.17	115.57	116.04	84.31	85.22	57.23	56.69

TABEL VII. 27°.00 C.

Druk in atm.	0.0100 norm.		0.0075 norm.		0.0050 norm.		0.0025 norm.		0.0000 norm.	
	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.
1	227.80	228.03	186.36	186.16	148.02	147.93	112.74	113.31	82.47	82.33
500	227.80	228.05	185.53	185.06	145.92	145.84	109.80	110.41	79.05	78.75
1000	227.80	228.05	184.53	184.07	144.17	144.03	107.25	197.92	76.04	75.74
1500	227.80	228.09	183.55	183.07	142.19	142.19	104.64	105.44	73.17	72.82

TABEL VIII. 32°.00 C.

Druk in atm.	0.0100 norm.		0.0075 norm.		0.0050 norm.		0.0025 norm.		0.0000 norm.	
	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.	gev.	ber.
1	254.00	254.30	211.06	210.70	170.13	169.54	129.63	130.82	95.06	94.54
500	254.00	254.40	210.35	209.75	168.18	167.57	126.58	117.85	91.11	90.58
1000	254.00	254.38	209.29	208.70	166.17	165.58	123.63	125.02	87.63	87.02
1500	254.00	254.00	208.68	208.08	164.72	164.20	121.42	122.74	84.26	83.70

Voor elken druk werd een vergelijking afgeleid, die het geleidingsvermogen als functie van de natronconcentratie voorstelt.

Zoo werd gevonden voor 17°.00 C:

$$\mu_1 = 54.36 + 84.28\ c + 16.50\ c^2$$
$$\mu_{500} = 51.82 + 88.19^5\ c + 14.83^5\ c^2$$
$$\mu_{1000} = 49.82 + 91.24\ c + 13.76\ c^2$$
$$\mu_{1500} = 47.99 + 92.32^5\ c + 14.19^5\ c^2$$

Voor 22°.00 C:

$$\mu_1 = 63.66 + 102.29\ c + 18.24\ c^2$$
$$\mu_{500} = 60.97 + 104.50\ c + 18.88\ c^2$$
$$\mu_{1000} = 58.70 + 106.58\ c + 19.23\ c^2$$
$$\mu_{1500} = 56.69 + 109.52\ c + 18.38\ c^2$$

Voor 27°.00 C:

$$\mu_1 = 82.33 + 116.70\ c + 29.00\ c^2$$
$$\mu_{500} = 78.75 + 119.08\ c + 30.22\ c^2$$
$$\mu_{1000} = 75.74 + 120.84\ c + 31.74\ c^2$$
$$\mu_{1500} = 72.82 + 122.20\ c + 33.07\ c^2$$

Voor 32°.00 C:

$$\mu_1 = 94.54 + 140.24\ c + 19.52\ c^2$$
$$\mu_{500} = 90.58 + 144.12\ c + 19.70\ c^2$$
$$\mu_{1000} = 87.02 + 146.88\ c + 20.44\ c^2$$
$$\mu_{1500} = 83.70 + 151.32\ c + 19.36\ c^2$$

Met behulp van deze vergelijkingen konden nu de waarden van het geleidingsvermogen berekend worden voor alle concentraties tusschen $c = 1$ en $c = 0$. Deze waarden werden dan gebruikt om uit de weerstanden, die op verschillende tijdstippen gedurende de verzeeping gemeten waren, de bijbehoorende concentraties af te leiden.

C. De Orde en het Verloop van de Reactie.

Nadat aldus de ijkkurven waren vastgelegd, kon worden overgegaan tot de eigenlijke snelheidsmetingen.

De eerste bepaling van den weerstand van een te onderzoeken reactiemengsel werd eerst uitgevoerd ongeveer een uur, nadat het mengsel onder druk was gebracht.

Afhankelijk van de snelheid, waarmee de reactie verliep, werd gemeten met tusschenpoozen van 30 — 20 — 15 of 10 minuten.

Den gebruikten chronometer, die 1/5 secunden aangaf, hebben wij van tijd tot tijd gecontroleerd op de Radiotijdseinen van Greenwich. De afwijkingen vielen verre binnen de overige fouten der metingen.

Bij de eerste bepalingen, die verricht werden bij 1500 atm. en 17°.00 C., bleek er een geringe „gang" (in stijgenden zin) in de reactieconstante te bestaan.

Deze kon hiervan het gevolg zijn, dat niet rekening gehouden

was met den dissociatiegraad van de natron. De vergelijking voor een bimoleculaire reactie, zooals die hier gebruikt werd, mag men alleen dàn toepassen, als de concentratie van de *OH*-ionen aequivalent is met de concentratie van den ester [1]). Dit is slechts het geval, indien het natriumhydroxyde volkomen gedissocieerd is.

Voor 0.01 n. oplossing in water is dit niet het geval en te meer geldt dit voor deze alcoholische oplossing.

Wil men het begrip dissociatiegraad voor een sterken electrolyt als *NaOH* niet meer gebruiken, dan treedt hiervoor de „kinetische activiteitscoëfficiënt" in de plaats, met behoud van dezelfde redeneering.

Dat de onderstelling, als zoude de gang in de constante veroorzaakt worden door het niet-aequivalent zijn der reageerende stoffen, niet een hypothese zonder meer is, moge op de volgende wijze gemotiveerd worden:

De reactieconstante voor een bimoleculaire reactie, waarbij de reageerende stoffen in aequivalente hoeveelheden aanwezig zijn, is:

$$k_{II} = \frac{1}{at}\left(\frac{a}{a-x} - 1\right) \qquad (1)$$

Zijn de reageerende stoffen *niet* in aequivalente hoeveelheden aanwezig, dan heeft men:

$$k_{ab} = \frac{1}{t\,(a-b)}\,l.\,\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}, \qquad (2)$$

waarin a en b de aanvangsconcentraties der beide reageerende stoffen zijn.

Nadert $a-b$ tot nul, dan moet dus ook k_{ab} tot k_{II} naderen, hetgeen uit het onderstaande blijkt:

Noemen wij $a-b = \varepsilon a$, dan wordt (2) na substitutie:

$$at\,k_{ab} = \frac{1}{\varepsilon}\,l.\,\frac{(1-\varepsilon)\,(a-x)}{a-x-\varepsilon a}$$

$$at\,k_{ab} = -\frac{1}{\varepsilon}\,\{l.\,(a-x-\varepsilon a) - l.\,(a-x) - l.\,(1-\varepsilon)\}$$

---

[1]) A. L. Th. Moesveld. Z. physik. Chem., **105**, 455 (1923). Speciaal p. 461.

Noemen wij $-\varepsilon a = h$ en $a - x = x'$
dan kunnen wij in verband met het theorema van TAYLOR:

$$f(x+h) - f(x) = h f'(x) + \frac{h^2}{1.2} f''(x) + \ldots . \qquad (3)$$

de eerste twee logarithmen vervangen door:

$$f(x'+h) - f(x') = h f'(x') + \ldots .$$

terwijl wij voor *lim.* $\varepsilon a = o$, de reeks afbreken na den eersten term. Schrijven wij verder voor $-l.(1-\varepsilon) = \varepsilon$, dan krijgen wij na herleiding en substitutie:

$$at\, k_{ab} = -\frac{1}{\varepsilon}\left\{-\frac{\varepsilon a}{a-x} + \varepsilon\right\}$$

$$k_{ab} = \frac{1}{at}\left(\frac{a}{a-x} - 1\right),$$

waaruit dus blijkt, dat wanneer de aanvangsconcentraties gelijk worden, (2) overgaat in (1).

Berekent men nu de reactieconstante van een bimoleculaire reactie met behulp van (1), terwijl de concentraties van de reageerende stoffen *niet* volkomen aequivalent zijn, dan maakt men daarmede een fout, waarvan de grootte op de volgende wijze kan worden gevonden, waarop DR. A. L. TH. MOESVELD ons opmerkzaam heeft gemaakt.

De boven gegeven reeksontwikkeling mag men dan niet meer na den eersten term afbreken, daar ε nu een eindige waarde heeft. Wij krijgen dus:

$$at\, k_{ab} = -\frac{1}{\varepsilon}\left\{h f'(x') - \frac{h^2}{1.2} f''(x') + \frac{h^3}{1.2.3} f'''(x') \pm \ldots . - l.(1-\varepsilon)\right\}$$

$$= -\frac{1}{\varepsilon}\left\{-\varepsilon a\, dl.(a-x) - \frac{\varepsilon^2 a^2}{1.2}\frac{d^2 l.(a-x)}{dx^2} - \frac{\varepsilon^3 a^3}{1.2.3}\frac{d^3 l.(a-x)}{dx^3} - \ldots . + \varepsilon\right\}$$

$$= -\frac{1}{\varepsilon}\left\{-\frac{\varepsilon a}{a-x} - \frac{1}{2}\frac{\varepsilon^2 a^2}{(a-x)^2} - \frac{2}{6}\frac{\varepsilon^3 a^3}{(a-x)^3} - \ldots . + \varepsilon + \frac{1}{2}\varepsilon^2 + \frac{1}{3}\varepsilon^3 + \ldots\right\}$$

$$= \left(\frac{a}{a-x} - 1\right) + \frac{1}{2}\varepsilon\left\{\frac{a^2}{(a-x)^2} - 1\right\} + \frac{1}{3}\varepsilon^2\left\{\frac{a^3}{(a-x)^3} - 1\right\} + \ldots . \qquad (4)$$

Wanneer men nu bedenkt, dat de constanten voor een bi- resp. tri- en quadrimoleculaire reactie gegeven zijn door:

$$k_{II} = \frac{1}{at}\left(\frac{a}{a-x} - 1\right)$$

$$k_{III} = \frac{1}{2\,a^2t}\left\{\frac{a^2}{(a-x^2)} - 1\right\}$$

$$k_{IV} = \frac{1}{3a^3t}\left\{\frac{a^3}{(a-x^3)} - 1\right\},$$

dan kunnen wij (4) aldus schrijven:

$$k_{ab} = k_{II} + \varepsilon a\, k_{III} + \varepsilon^2 a^2\, k_{IV} + \ldots.$$

Berekent men dus, bij niet-aequivalent zijn der reageerende stoffen, de constante met behulp van (1), dan verwaarloost men de termen $\varepsilon a\, k_{III} + \varepsilon^2 a^2\, k_{IV} + \ldots\ldots\ldots\ldots$, hetgeen den „gang" in de constante tengevolge heeft. Gedurende de reactie zal de gang voortdurend toenemen, daar het verschil tusschen de concentraties der reageerende stoffen relatief grooter wordt.

Ten slotte kan men zich nog afvragen of bij den aanvang der reactie, als $t = o$ en $x = o$, k_{II} gelijk is aan k_{ab}.

Uit

$$k_{ab} = \frac{1}{t\,(a-b)}\, l.\, \frac{b(a-x)}{a(b-x)}$$

volgt voor t:

$$t = \frac{1}{k_{ab}\,(a-b)}\, l.\, \frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}$$

Substituteert men dit in (1), dan vindt men:

$$k_{II} = \frac{\frac{1}{a}\left(\frac{a}{a-x} - 1\right)(a-b)\,k_{ab}}{l.\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}} = \frac{a-b}{a}\,k_{ab}\,\frac{\frac{a}{a-x} - 1}{l.\frac{b\,(a-x)}{a\,(b-x)}}$$

Dit geeft na herleiding:

$$k_{II} = k_{ab}\,\frac{b-x}{a-x}$$

dus voor $x = o$: $\qquad k_{II} = \frac{b}{a}\,k_{ab}$

Bij het begin der reactie verhouden zich dus k_{II} en k_{ab} als de aanvangsconcentraties van de reageerende stoffen en is dus ook de gevonden constante niet gelijk aan de ware.

Experimenteel werd nu uitgemaakt, dat een gang in de constante niet meer optreedt, als men de esterconcentratie 0.95×0.02 n. maakt, inplaats van, zooals oorspronkelijk, 0.02 n. Dit wil dus zeggen, dat men moet aannemen, dat de natron voor 95% gedissocieerd is.

Voor alle verzeepingen bij 17.°00 C. werd daarom de esterconcentratie tevoren op 0.0190 norm. gebracht. Voor de verzeepingen, die verricht werden bij 22.°00, 27.°00 en 32.°00 C. bleek de esterconcentratie 0.0193 n. te moeten zijn om een gang in de constante te voorkomen.

D. Bronnen van Fouten en de bereikte Nauwkeurigheid.

Bij de uitvoering van deze metingen kunnen een aantal toevallige en systematische fouten optreden, waarvan moest worden nagegaan, in hoeverre zij merkbaar invloed hadden op de uitkomsten. Wat de eerste betreft, hieronder moet men rekenen de fouten, die veroorzaakt worden door schommelingen in temperatuur, onzekerheden in de manometeraflezingen en in de aflezingen op de meetlat.

De temperatuurschommelingen bedroegen niet meer dan 0.01 à 0.02 graden. Een dergelijke geringe temperatuurverandering in den thermostaat zal niet merkbaar zijn binnen in het reactievat, dat zich in de compressiebom bevindt. Met deze temperatuurwisselingen behoefden wij dus niet rekening te houden. Bij het ontwerpen van de ijkkurven bleek inderdaad meermalen, dat de weerstand van de gemeten oplossing constant bleef, ook al vertoonde de temperatuur schommelingen van genoemd bedrag.

De onzekerheid in de manometeraflezingen bedroeg voor de metingen bij 500 atm. maximaal $^1/_2$ atm. of $1^0/_{00}$. Afwijkingen van deze orde liggen binnen de proeffouten.

Voor 1000 en 1500 atm. was de grootste afleesfout 2 atm., hetgeen voor het eerste geval $2^0/_{00}$, voor het tweede $^4/_3$ $^0/_{00}$ beteekent; ook deze fouten mogen wij verwaarloozen.

Wat betreft de aflezingen op de meetlat: hier komt 1 m.M. overeen met 0.04% in den weerstand; een afleesfout van $^1/_5$ m.M. (grootere fouten bij het aflezen zijn niet waarschijnlijk), mag dus zeer zeker verwaarloosd worden.

Waarschijnlijker is het, dat fouten gemaakt zullen worden met het vastleggen van het minimum. Behalve, dat de nauwkeurigheid van het bepalen daarvan van subjectieve factoren afhangt, zal ook, wanneer men den tijd daarvoor te lang neemt, tengevolge van stroomwarmte de gevonden weerstand afwijken van dien, welken men op dat moment had moeten vinden.

Uit de reproduceerbaarheid van de metingen bij het ontwerpen der ijkkurven en uit het feit, dat voor een meting nooit langer dan 5 sec. noodig waren, mogen we besluiten, dat groote fouten op deze laatst genoemde wijze nooit gemaakt zullen zijn. Ongetwijfeld blijft als een der gevaarlijkste toevallige bronnen van fouten de mogelijkheid bestaan, dat de natronoplossing, tijdens het inbrengen in het weerstandsvat, ondanks de hiertegen genomen voorzorgen, koolzuurgas uit de lucht opneemt, terwijl verder moet rekening gehouden worden met weegfouten bij het bereiden der oplossingen.

Het is moeilijk den invloed van deze fouten vast te stellen en op zich zelf op te sporen.

Ook hier stond ons als eenigste controle de reproduceerbaarheid van metingen aan verschillende vullingen van een zelfde soort oplossingen (bij het bepalen der ijkkurven) ten dienste.

In het algemeen liet deze weinig te wenschen, mits men er op lette, alle voorzorgen ter vermijding van fouten zoo nauwkeurig mogelijk in acht te nemen.

Systematische fouten kunnen zich voordoen o. a. door foutieve aanwijzing van de manometers. Deze werden echter na elke bepaling gecontroleerd door ijking met de drukbalans; in het algemeen werd over langeren tijdsduur (Zie Tabel IV p. 47) een constante waarde gevonden.

HOOFDSTUK VII.

De Berekening van de Reactieconstante.

A. Algemeene Beschouwingen.

Bij het meten van reactiesnelheden kan men, ter bepaling van de reactieconstante, twee wegen volgen.

Men kan nl. *a*): Op een bepaald tijdstip de reactie stoppen en de concentratie, die men voor de berekening noodig heeft, bepalen in een zich niet meer wijzigend mengsel.

Dit heeft plaats bij titrimetrische snelheidsbepalingen en in het algemeen, wanneer men de concentratie van het reactiemengsel langs analytischen weg vaststelt.

b) De tweede methode bestaat hierin, dat men de reactie ongestoord laat verloopen en op bepaalde tijden een grootheid meet, waarvan het functioneel verband met de concentratie bekend is.

Een voorbeeld hiervan is de door ons gevolgde snelheidsbepaling door electrische weerstandsmeting. Ook behooren hiertoe die methoden, welke berusten op het verband, dat bestaat tusschen de verandering in concentratie en die van bepaaalde physische eigenschappen van het reactiemengsel.

Wat betreft de eerst genoemde groep van methoden: hierbij kunnen verschillende fouten optreden, die tot onnauwkeurigheden in de constante aanleiding geven. Ook wanneer de analytische meting van de concentratie na het stoppen van de reactie fouten niet vertoont, (titratiefouten e. d.), rest toch nog de onzekerheid, die het gevolg is daarvan, dat de genoteerde tijd en concentratie op het oogenblik van het stoppen der reactie niet geheel met elkaar correspondeeren.

Dit stoppen bestaat nl. in plotseling afkoelen, of in het toevoegen van een stof, welke een der reactiecomponenten onwerkzaam maakt.

Dit kan nooit oogenblikkelijk geschieden, waardoor er dus steeds onzekerheid blijft in het bepalen van de juiste concentratie op het oogenblik, waarop de reactie geacht werd gestopt te zijn. De hierdoor ontstane afwijkingen zijn van geval tot geval verschillend.

Bij het begin van de reactie zal in het algemeen een aldus gemaakte fout grooter zijn dan aan het einde, daar de hoeveelheid stof, die zich per tijdseenheid omzet, dan grooter is.

Wat betreft de fout bij de bepaling van de concentratie, ook hier kan men niet a priori aannemen, dat zij constant is. Of zij in dit geval procentueel grooter is aan het begin, dan wel aan het einde van de reactie, hangt er van af, of men de concentratie bepaalt van het verdwijnende, dan wel van het ontstaande reactieproduct.

Gewoonlijk zal het eerstgenoemde het geval zijn, en dan zal de gemaakte fout aan het eind van de reactie grooter zijn, dan aan het begin, omdat de concentratie van de stof, die zich omzet, dan nog slechts gering is. Bovendien kan de nauwkeurigheid van de analyse zelf door de ontstane reactieproducten aanmerkelijk gewijzigd worden. Men denke aan de verandering van het omslagpunt van een indicator, wanneer de waterige oplossing bij een verzeeping steeds meer alcohol gaat bevatten.

Het is dus als regel niet mogelijk voor het geval onder *a* genoemd een definitieve uitspraak te doen over de nauwkeurigheid der gemeten concentraties.

Bepaalt men de concentraties op verschillende tijden bij een ongestoord reactieverloop (*b*), dan zullen, indien fouten gemaakt worden bij het fixeeren van het tijdstip van meting, deze zich het sterkst doen gevoelen bij het begin der reactie, omdat dan de concentratie-verandering per tijdseenheid het grootst is.

De concentratie wordt nu secundair gevonden uit het functioneel verband tusschen de concentratie en de gemeten grootheid; dit kan allerlei gedaanten hebben. Afhankelijk hiervan zal de fout in de bepaling van *c* op verschillende tijdstippen gedurende de reactie evenmin constant behoeven te zijn, maar zij zal zoowel kunnen toenemen als afnemen.

Bovendien zal men bij het bepalen van reactiesnelheden zoowel voor geval *a* als voor geval *b*, bij de eerste metingen rekening moeten houden met „beginstoringen", veroorzaakt o. a. door autokatalyse van de stoffen, welke bij den aanvang aanwezig zijn en eventueel optredende nevenreacties. Het effect van beide zal grooter zijn, naarmate de concentratie van de stoffen, die bij het begin der reactie aanwezig zijn, grooter is en afnemen bij verder verloop van de reactie. Bestudeert men een niet al te snel loopende omzetting, dan kunnen deze beginstoringen worden ontweken door eerst waarde te hechten aan die concentratiebepalingen, waarvan men mag verwachten, dat zij niet meer merkbaar door storingen geïnfluenceerd zijn.

Aan het einde van de reactie kan katalyse door de gevormde reactieproducten eindstoringen veroorzaken, evenals het bereiken van mogelijke evenwichten; dit heeft ten gevolge, dat de gemeten concentraties niet overeenkomen met die, behoorende bij de voor de normale reactie aangenomen vergelijking.

Om deze fouten te vermijden, zal men ook de metingen niet tot het uiterste voortzetten, doch ophouden, alvorens de eindstoringen merkbaar haar invloed doen gelden.

Zoowel begin- als eindstoringen treden natuurlijk gedurende het geheele reactieverloop op; de eerste zullen echter, naarmate de reactie voortschrijdt, afnemen, de tweede toenemen. Als totaal doet zich dus de algebraïsche som van deze beide effecten gelden.

Zorgt men er nu voor, steeds het middengedeelte van het reactieverloop voor de bepalingen van de snelheidsconstante te gebruiken, dan zullen de storende effecten het geringst zijn.

Wanneer men niet beschikt over de noodige data om een juiste schatting te verrichten omtrent de optredende fouten in de concentratiebepaling, is er alle reden, om voor het bruikbare middengedeelte van de reactie aan alle waarnemingsvergelijkingen, die voor de afleiding van de reactieconstante gebruikt worden, een gelijk gewicht toe te kennen.

B. Wijze van Berekening.

Om nu de snelheidsconstante te berekenen uit de concentraties, gedurende het reactieverloop bepaald, volgden wij den door A. L. Th. Moesveld [1]) aangegeven weg.

Bedraagt het aantal metingen, waaruit de concentraties worden berekend, n, dan kan men n—1 onafhankelijke verschillen afleiden tusschen de volgens de in de mathematische formuleering van de reactievergelijking optredende machten (resp. logarithmen) der concentraties.

In het hier beschouwde geval van een bimoleculaire reactie geldt:

$$k = \frac{1}{t}\left(\frac{1}{A-x} - \frac{1}{A}\right), \qquad (1)$$

waarin $A-x$ de concentratie is op den tijd t en A die bij $t = o$, terwijl k de reactieconstante voorstelt. Schrijven we deze vergelijking in den vorm

$$\frac{1}{A-x} = kt + \frac{1}{A}, \qquad (2)$$

dan blijkt, dat er een lineaire betrekking bestaat tusschen den tijd en de reciproke waarde der concentratie.

De gezochte reactieconstante is de richtingscoëfficiënt van de kromme $\left(\frac{1}{A-x}, t\right)$, die deze betrekking weergeeft. De n waarnemingen, die alle onderworpen zijn aan dezelfde voorwaarde (2), geven n—1 onafhankelijke waarden voor de reactieconstante.

Wanneer wij nu (2) opschrijven voor deze n waarnemingen, dan ontstaan zoodoende n vergelijkingen met 2 onbekenden, nl. k en $\frac{1}{A}$, waarin k de richting van de lijn aangeeft en $\frac{1}{A}$ de plaats van een punt der lijn (in ons geval het midden).

In plaats van de n waarnemingen in een diagram uit te zetten tegen den tijd en daarna de best aansluitende rechte lijn te trek-

[1]) Z. physik. Chem. **103**, 481 (1922).

ken, kunnen we nu deze vergelijkingen oplossen met behulp van de methode der kleinste quadraten; wij vinden dan een waarde voor k, die zich het best aansluit aan alle metingen.

In overeenstemming met het op pag. 68 besprokene, kennen we aan alle waarnemingsvergelijkingen eenzelfde gewicht toe.

C. Kritiek op de Bezwaren van WAGNER en van SCHMID.

Tegen deze methode ter berekening van k zijn van verschillende zijden bezwaren opgeworpen. De bedenkingen van C. WAGNER [1]) zijn door G. SCHMID [2]) reeds ten deele weerlegd. Bovendien zijn wij het in het geheel niet eens met WAGNER voor wat zijn bezwaren betreft, om aan alle n vergelijkingen een zelfde gewicht toe te kennen. Kan men op goede gronden verschillend gewicht aan de waarnemingsvergelijkingen toekennen, dan heeft het natuurlijk zin bij de berekening van k hiermede rekening te houden. Men zie in verband hiermee pag. 68.

De methode, die SCHMID in zijn verhandeling aangeeft, lijkt ons een resultaat te leveren, dat zich minder goed aan de werkelijkheid aansluit, terwijl zijn bedenkingen tegen de methode van MOESVELD o. i. op verkeerde onderstellingen berusten.

Over de methode van SCHMID het volgende: De eenvoudige wijze, waarop hij tot zijn resultaat komt, is daaraan te danken, dat hij niet ten volle van zijn waarnemingen partij trekt. Hij leidt zijn betrekking als volgt af:

„Nach der Definition ist [3])

$$k = \frac{l_a - l_b}{t_b - t_a} = \frac{l_c - l_d}{t_d - t_c} = \frac{l_e - l_f}{t_f - t_e} = \ldots\ldots, \qquad (1)$$

wo l_a, l_b. l_c.... Beobachtungswerte zu den beliebigen Zeiten t_a, t_b, t_c.... sind. Durch korrespondierende Addition erhält man daraus

$$k = \frac{l_a - l_b + l_c - l_d + l_e - l_f \pm \ldots.}{t_b - t_a + t_d - t_c + t_f - t_e \pm \ldots.} \qquad (2)$$

---

[1]) Z. physik. Chem. **115**, 130 (1925).

[2]) ibidem **119**, 8 (1926).

[3]) ibidem **119**, 8 (1926); zie vooral p. 10.

In dieser Gleichung für k kommen die Grössen l alle nur einmal und ohne verschiedenen Faktor vor. Halten wir also an der vorhin gemachten Voraussetzung fest, dass sie alle von gleicher mittlerer Genauigkeit seien, so hat der Fehler eines jeden den gleichen Einfluss auf das Resultat. Wir haben damit unser Problem schon gelöst. Da wir den Indizes $a, b, c \ldots$ keine bestimmte Bedeutung gegeben haben, so bleibt noch die Frage, wie die Messungen am besten auf die Formel zu verteilen sind. Offenbar ist diese Verteilung für die Genauigkeit des Zählers ohne Belang; hier werden ν zufällige teils positive, teils negative Fehler zur Hälfte addiert, zur Hälfte subtrahiert. Bei gleicher Genauigkeit des Zählers wird aber die Konstante k um so genauer, je grösser der Nenner ist. Den grösstmöglichen Nenner hat folgende Formel:

$$k_{III} = \frac{l_1+l_2+l_3+\ldots.+l_{\frac{\nu}{2}} - (l_{\frac{\nu}{2}+1} + l_{\frac{\nu}{2}+2} + \ldots\ldots l_\nu)}{t_{\frac{\nu}{2}+1} + t_{\frac{\nu}{2}+2} + \ldots. + t_\nu - (t_1+t_2+t_3+\ldots.+t_{\frac{\nu}{2}})} \qquad (3)$$

wo $t_1 < t_2 < t_3 < \ldots\ldots$ Dabei ist, wie aus der Ableitung hervorgeht, zu beachten, dass genau gleich viele Beobachtungsgrössen und -zeiten addiert wie subtrahiert werden".

Aan (1) ziet men direct, dat SCHMID uit n waarnemingen slechts $^1/_2\ n$ waarden van k afleidt, en dat de verdere herleiding tot de gunstigste uitdrukking voor k dit aantal niet wijzigt, doch slechts betrekking heeft op een herschikking der termen tot de uitdrukking, die hij voor k_{III} afleidt.

Bij nadere beschouwing blijkt, dat niet zijn opgeschreven de uitdrukkingen:

$$k = \frac{l_b - l_c}{t_c - t_b} = \frac{l_d - l_e}{t_e - t_d} = \ldots\ldots,$$

hetgeen experimenteel beteekent, dat storingen in de tijdsintervallen t_b tot t_c, t_d tot t_e etc. hoegenaamd geen effect hebben op de waarde van k bij zijn methode van berekening.

De definitieve uitdrukking (3) doet niet anders, dan de waarnemingen op andere wijze combineeren.

De herleiding tot (3) kan men direct ontstaan denken uit een sommatie van een aantal uitdrukkingen zooals in (1) neergeschreven, nl.:

$$k = \frac{l_1 - l_{\frac{\nu}{2}+1}}{t_{\frac{\nu}{2}+1} - t_1} = \frac{l_2 - l_{\frac{\nu}{2}+2}}{t_{\frac{\nu}{2}+2} - t_2} = \ldots\ldots \qquad (4)$$

Dat deze systematisch willekeurige keuze der waarnemingen niet ten volle partij trekt van de resultaten der metingen, maar bovendien een geheel verkeerd beeld van het reactieverloop kan geven, kan men gemakkelijk aantoonen op de volgende wijze:

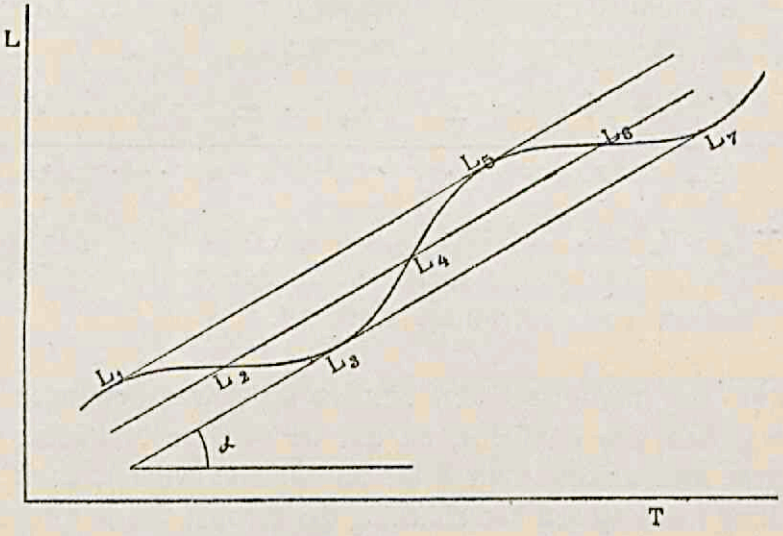


Fig. 9.

Elk willekeurig, niet rechtlijnig verloop van de l-waarden met den tijd kan een constante volgens (3) geven, wanneer de in (4) gecombineerde l-waarden zich slechts bevinden op evenwijdige lijnen met den juisten richtingscoëfficiënt, zooals in fig. 9 is aangegeven. Indien ook de andere onafhankelijke combinaties der l-waarden in een dergelijk geval zouden worden opgeschreven, zou terstond het niet constant zijn van k aan het licht treden.

Men zou dus op een dergelijke wijze een periodieke reactie kunnen

aanzien voor een normaal verloopende, terwijl in een concreet geval de nauwkeurigheid van k door de willekeurige keuze der l-waarden geringer moet zijn, dan bij gebruikmaking van alle onafhankelijke verschillen der l-waarden. Wel is waar, vindt men dus op deze wijze vrijwel de juiste waarde van de reactieconstante, maar nu treedt het bezwaar op, dat men zonder meer niet kan zien, of de waarnemingen voldoen aan de gekozen reactievergelijking, een bezwaar, dat SCHMID zelf onderaan p. 13 noemt. Men moet dan dus langs den gebruikelijken weg de reactieconstante voor de afzonderlijke intervallen toch weer berekenen en met de waarde van k volgens SCHMID, of grafisch, de aansluiting beoordeelen. Nu is juist het voordeel van de door ons gebruikte methode, dat de eene normaalvergelijking de waarde van k geeft en de andere de l-waarde van het midden der lijn. Men berekent dan de andere l-waarden en beoordeelt het al of niet voldoen van de reactievergelijking uit de toevallige, resp. systematische verdeeling der afwijkingen.

Het voordeel, dat de door SCHMID aangegeven methode ter berekening van k eenvoudiger is dan de onze, kan o. i. niet opwegen tegen bovengenoemde bezwaren.

Stelt men als voornaamsten eisch voor een berekeningswijze van k, dat deze eenvoudig moet zijn, dan kan men begin- en eindwaarde der concentratie deelen door den totalen tijd, gedurende welken de reactie verliep, en alle tusschenliggende waarnemingen weglaten. Het zal echter een ieder duidelijk zijn, dat de aldus verkregen constante minder goed met de waarheid overeen zal komen, dan wanneer men een berekening toepast, waarbij ten volle partij wordt getrokken van alle experimenteel bepaalde gegevens.

Er moge misschien ten overvloede op gewezen worden, dat een zelfde wijze van berekenen o. a. toepassing vindt bij het bepalen van de golflengte van trillingen volgens de methode van KUNDT [1]). Wanneer men in dat geval de meest waarschijnlijke waarde wil afleiden voor deze golflengte uit een aantal metingen van de plaats der knoopen, past men een uitdrukking toe, door KUNDT met be-

[1]) KOHLRAUSCH, Leitfaden der praktischen Physik., 14e druk, Leipzig, 1923 p. 15.

hulp van de methode der kleinste quadraten afgeleid, die geheel overeenkomt met de door ons gebruikte uitdrukking voor k, nl.

$$k = 6\,\frac{(n-1)(l_n - l_1) + (n-3)(l_{n-1} - l_2) + \ldots .}{n(n^2-1)} \qquad (\alpha)$$

hetgeen men door een eenvoudige herleiding van de eerste normaalvergelijking gemakkelijk kan aantoonen. Behalve deze volkomen strenge, vindt men daar ook een benaderende uitdrukking, welke vrijwel overeenkomt met die van SCHMID en waarbij de waarnemingen gecombineerd worden op dezelfde wijze, als in de strenge uitdrukking (α), echter met weglating der coëfficiënten n—1, n—3, enz.

SCHMID [1]) geeft vervolgens als meest nauwkeurige methode de grafische aan, waarbij de reciproke waarden van de concentraties (resp. reciproke machten of logarithmen der concentraties) als ordinaten, de bijbehoorende tijden als abscissen worden uitgezet. De aldus verkregen punten moeten op een rechte lijn liggen, welker richtingscoëfficiënt de reactieconstante bepaalt.

Deze aanschouwelijke methode kan volgens SCHMID niet door een mathematische vervangen worden.

Wij hebben de methode der kleinste quadraten echter tot niets anders gebruikt, dan tot het berekenen van de lijn, die zich het best aansluit aan de experimenteel bepaalde punten, welke ons de n waarnemingen van $\frac{1}{c}$ geven in de onderstelling, dat alle punten der lijn even nauwkeurig zijn vastgesteld.

In tegenstelling met WAGNER gaat SCHMID, evenals wij doen, uit van de onderstelling, dat aan alle waarnemingsvergelijkingen dezelfde graad van nauwkeurigheid kan worden toegekend.

SCHMID merkt op, dat hij zich met de methode van berekening volgens MOESVELD niet heeft kunnen vereenigen, omdat de verschillende l-waarden met zeer verschillende factoren worden ver-

---

[1]) Wij vestigen er de aandacht op, dat op pag. 14 in de verhandeling van SCHMID een drukfout staat. Voor: „Man trage .... die zugehörigen *Konzentrationen* als Abszissen in ein Koordinatensystem ein", leze men: ....die zugehörigen *Zeiten*.

menigvuldigd. Dit slaat op de wijze, waarop de normaalvergelijkingen worden afgeleid uit de waarnemingsvergelijkingen, een procédé echter, dat volkomen onafhankelijk is van de physisch-chemische beteekenis van de metingen. Dit vermenigvuldigen met zeer verschillende factoren vindt dan ook zijn rechtvaardiging volkomen daarin, dat de richting van een lijn des te nauwkeuriger bepaald kan worden, naarmate de twee punten, die haar definieeren, verder van elkaar verwijderd zijn. Stellen wij ons dus met SCHMID op het standpunt, dat de *l*-waarden alle een zelfde gewicht hebben, dan moet ook een waarde, die op zekeren afstand van het midden der waarnemingen gelegen is, met een factor vermenigvuldigd worden, die evenredig toeneemt met den afstand, waarop die waarneming van het midden ligt.

Wij willen er nog even de aandacht op vestigen, dat het essentiëele van de door ons gevolgde berekeningsmethode niet is gelegen in de wijze, waarop de waarnemingstijd in gelijke intervallen is verdeeld. Dit is slechts gedaan, ten eerste, omdat door uitsluitend gebruik te maken van het middengedeelte van het reactieverloop, een ongeveer gelijke nauwkeurigheid aan alle waarnemingsvergelijkingen kan worden toegekend, en ten tweede, omdat deze wijze van doen het berekenen met behulp van deze vergelijkingen eenigermate vereenvoudigt.

Het essentieele van de methode echter is gelegen in de poging om ten volle partij te trekken van *alle* waarnemingen en de willekeur op te heffen, die aan de keuze van één beginwaarde kleeft, met welke alle verdere metingen gecombineerd worden.

Er bestaat dan ook niet het minste bezwaar om de metingen uit te voeren in tijdsintervallen, die afnemen tot het midden der reactie en daarna weer toenemen. Om in dat geval de lijn, die het best aansluit aan de *l*-waarden, te construeeren, leidt men op dezelfde wijze de normaalvergelijkingen met behulp van de methode der kleinste quadraten af uit de waarnemingsvergelijkingen. Mits men de tijden op dezelfde wijze doet opklimmen naar beide zijden van het midden der reactie af, blijft zelfs het voordeel bestaan, dat de normaalvergelijkingen elk slechts één der onbekenden bevatten, terwijl het

meerdere werk ter berekening van [$t\,t$] in het geval van seriewerk van geen beteekenis is.

D. Kritiek op de Bezwaren van VERSCHUUR.

Ten slotte zijn in het proefschrift van R. VERSCHUUR (Delft 1927) eveneens een aantal bezwaren geopperd tegen de wijze van berekening volgens MOESVELD, en in verband hiermede tevens tegen de ordening der metingen. Terwijl wij voor deze bezwaren, die in het voorafgaande reeds ten deele zijn weerlegd, naar genoemd proefschrift verwijzen, merken wij op, dat VERSCHUUR's bedenkingen tegen de toepassing van de methode der kleinste quadraten vervallen, als men de nauwkeurigheid der waarnemingen vervangt door de nauwkeurigheid der waarnemingsvergelijkingen (l-waarden). Dit speelt bovendien alleen een rol bij niet-bimoleculaire reacties, want bij een bimoleculaire reactie zijn de nauwkeurigheden van beide gelijk. In dit laatste geval gaat dus de redeneering van VERSCHUUR in het geheel niet op.

Tabel 13 op pag. 23 van zijn proefschrift levert ons juist een illustratie, hoe noodzakelijk het is, af te stappen van de willekeurige keuze van de aanvangsconcentratie, waarmede alle andere achtereenvolgens gecombineerd worden bij het afleiden van een aantal waarden voor k. Hij vindt nl., uitgaande van de beginwaarde, voor de constante: 28.2; uitgaande van de middenwaarde: 29.4; dit maakt een verschil van 4%. Toevallig stemt de waarde 29.4 goed overeen met de constante, die men vindt, als men de door ons gebruikte wijze van berekening toepast, maar men mag allerminst verwachten, dat dit steeds het geval zal zijn, aangezien het bezwaar blijft bestaan, dat aan die middenwaarde een onevenredig groot gewicht wordt toegekend, indien men alle andere daarmede combineert.

VERSCHUUR's bezwaar tegen het verrichten van waarnemingen na gelijke tijdsintervallen, hebben we in het voorafgaande reeds besproken. Waarom ten slotte *in het algemeen* aflezingen op bepaalde tijdstippen belangrijk in nauwkeurigheid zouden achterstaan bij het vaststellen van het intreden van een verschijnsel, waarbij het

correspondeerende tijdstip wordt vastgelegd met behulp van stopwatch en chronometer, is ons in het minst niet duidelijk. Dit is zeer zeker niet het geval bij metingen van het geleidingsvermogen; mocht zulks bv. bij metingen van de draaiing van het polarisatievlak wèl het geval zijn, dan is het zeer eenvoudig de waarnemingen te corrigeeren tot die, geldig voor het nabij gelegen juiste tijdsinterval. Deze wijze van werken is, mutatis mutandis, bv. met succes door ons toegepast bij de berekening van compressibiliteiten, waar het niet wel doenlijk was de drukintervallen volkomen aan elkaar gelijk te maken. (Zie Hoofdstuk VIII p. 92).

HOOFDSTUK VIII.

De Resultaten der Metingen.

A. Overzicht.

Zooals in het voorafgaande werd meegedeeld, bepaalden wij de verzeepingssnelheid van 0.0095 n. (resp. 0.0096^5 n.) [1]) bornylacetaat, opgelost in 31.5 gew. %-igen alcohol, door 0.01 n. natronloog, bij 17°.00, 22°.00, 27°.00 en 32°.00 C. voor elk dier temperaturen bij 1, 500, 1000 en 1500 atm. Hierdoor was het mogelijk temperatuur- en drukcoëfficiënt van de reactiesnelheid te berekenen. [2])

Verder werd, in verband met de voorspellingen omtrent het drukeffect, die uitvoerig in Hoofdstuk II p. 32 zijn behandeld, de verzeepingssnelheid bepaald bij 32°.00 C. van een mengsel, dat 0.0096^5 n. aan ester, 0.01 n. aan loog en 0.04342 n. aan borneol was, zoowel als van een mengsel, dat 1.6×0.0096^5 n. ester [3]) + 0.01 n. loog bevatte; in beide gevallen bleef het oplosmiddel 31.5 gew.%-ige alcohol.

B. Voorbeeld van Berekening.

Ter oriënteering moge het getallenmateriaal voor een der verzeepingen eenigszins uitvoerig worden meegedeeld. Zie Tabel IX p. 79.

---

[1]) Zie Hoofdstuk VI p. 64.

[2]) Voor de berekening van de gemiddelde waarde der snelheidsconstante gebruikten wij alleen die waarden, welke niet meer dan $\pm$ 1% van elkaar afweken. Bepalingen, welke een grooter afwijking vertoonden, kwamen van tijd tot tijd ook voor, waarbij de constante dan tevens meestal neiging tot een „gang" vertoonde. Waarschijnlijk had de natron in die gevallen gelegenheid gehad koolzuurgas op te nemen, waardoor de aanvangsconcentratie van de loog niet langer gelijk was aan die van den ester. Deze bepalingen werden niet voor de berekening gebruikt, en werden ook niet in de Tabellen opgenomen.

[3]) Zie Hoofdstuk VI p. 64 en Hoofdstuk II p. 33.

TABEL IX.

Bepaling van de Reactiesnelheid voor de Verzeeping van 0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew.%-igen alcohol bij 1000 atm. (Nominaal 1050 atm.).

Temp. 22°.00 C.

Tijd	Weerstand W	$\mu = \frac{100000}{W}$	$c \times 10^3$	$\frac{100}{c}$ (gev.)	$\frac{100}{c}$ (ber.)	ber.-gev.[1] ‰	k
10u 25m	626.6	159.59	8.241	12134			
10u 55m	659.1	151.72	7.667	13043	13075	+ 2.5	909
11u 25m	690.2	144.89	7.161	13965	13976	+ 0.8	922
11u 55m	719.6	138.97	6.717	14888	14877	— 0.8	923
12u 25m	746.8	133.91	6.333	15790	15778	— 0.7	902
12u 55m	772.3	129.48	5.993	16686	16680	±	896
1u 25m	796.6	125.52	5.686	17587	17581	±	901
1u 55m	819.9	121.97	5.408	18491	18482	— 0.5	904
2u 25m	841.9	118.78	5.157	19391	19383	±	900
2u 55m	862.9	115.89	4.928	20292	20284	±	901
3u 25m	882.9	113.26	4.717	21200	21186	— 0.7	908
3u 55m	901.8	110.89	4.527	22090	22087	±	890
4u 25m	919.8	108.72	4.352	22978	22988	+ 0.5	888
4u 55m	936.8	106.75	4.191	23861	23889	+ 1.2	883

k[2]) = 901

In Hoofdstuk III p. 49 werd reeds vermeld, dat van den direct gemeten weerstand steeds 0.4 Ω moest worden afgetrokken voor de toeleidingsdraden, ter verkrijging van den weerstand van de oplossing. Nadat het reactievat in de bom en op druk was gebracht (9u 37m), werd ± 1 uur gewacht om evenwicht in temperatuur en

[1]) De afwijkingen, die minder bedragen dan 0.5‰, zijn aangegeven met ±; op de tien maal verlengde meetlat komt dit overeen met minder dan 1 m.M.

[2]) Zie voor herleiding tot de juiste eenheden p. 82.

druk te laten intreden. De eerste meting werd verricht te $10^u\,25^m$; deze werd niet voor de berekening gebruikt.

De waarden van $c.\ 10^3$ in de vierde kolom zijn uit de reciproke weerstanden berekend met behulp van de vergelijking op p. 59.

De vergelijking, die voor het hier behandelde geval geldt, is:

$$\mu_{1000} = 58.70 + 106.58\ c + 19.23\ c^2$$

Hieruit leidden wij de onderstaande reeks waarden voor het geleidingsvermogen (μ) af, behoorende bij de waarden voor $c = 0$ tot $c = 1$, opklimmende met 0.05 (Tabel X). Dit stelde ons in staat, door een eenvoudige interpolatie de concentratie uit de reciproke waarde van den gemeten weerstand te berekenen. Zulks diende ter vermijding van het omslachtige en onnauwkeurige oplossen van vierkantsvergelijkingen (Hoofdstuk V p. 54).

TABEL X.

c	μ	c	μ
1.00	184.51	0.45	110.55
0.95	177.31	0.40	104.41
0.90	170.20	0.35	98.36
0.85	163.19	0.30	92.40
0.80	156.27	0.25	86.55
0.75	149.45	0.20	80.78
0.70	142.73	0.15	75.12
0.65	136.10	0.10	69.55
0.60	129.57	0.05	64.08
0.55	123.14	0	58.70
0.50	116.80		

De waarden $\frac{100}{c}$ in de zesde kolom van Tabel IX zijn met behulp van de normaalvergelijkingen berekend, die uit de waarden der vijfde kolom werden afgeleid.

De waarnemingsvergelijkingen (zie (2) p. 69), die we krijgen, zijn dus de volgende:

$$13043 = -6 \times k + \frac{1}{c_m}$$

$$13965 = -5 \times k + \frac{1}{c_m}$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

$$23861 = +6 \times k + \frac{1}{c_m}$$

Uit deze vergelijkingen kunnen k en $\frac{1}{c_m}$ worden opgelost.

c_m is de concentratie, bepaald op den tijd $t_0 = 0$ van de middelste waarneming.

Duiden wij de coëfficiënten van k aan door a, die van $\frac{1}{c_m}$ door b, en den bekenden term door p, dan zijn de normaalvergelijkingen:

$$[aa]\, k + [ab] \frac{1}{c_m} = [ap]$$

$$[ab]\, k + [bb] \frac{1}{c_m} = [bp]$$

Hierin stelt $[aa]$ voor de som der quadraten van den coëfficiënt van k, $[ab]$ de som van de dubbele producten der coëfficiënten van k en $\frac{1}{c_m}$, die voor elke vergelijking wordt opgemaakt. In ons voorbeeld van 13 vergelijkingen wordt dus $[aa] = 182$, $[bb] = 13$ en $[ab] = 0$, want $b = 1$ en er zijn even zoovele positieve als negatieve waarden van a aanwezig; $[ap]$ verkrijgt men door de waarden van $\frac{1}{c}$ resp. met -6, -5, ... 5 en 6 te vermenigvuldigen, en deze producten te sommeeren; $[bp]$ wordt verkregen door de waarden van $\frac{1}{c}$ bij elkaar op te tellen ($b = 1$). Zoo vinden wij: $[ap] = 164027$ en $[bp] = 240262$.

De normaalvergelijkingen worden dus:

$$182k = 164027$$

$$13\frac{1}{c_m} = 240262$$

Hieruit volgt:

$$k_1 = 901.2$$

$$\frac{1}{c_m} = 18482$$

Met behulp van deze waarden zijn die voor $\frac{100}{c}$ in de zesde kolom (Tabel IX) berekend. Het verschil tusschen elk der opeenvolgende getallen in de zesde kolom geeft ons de reactieconstante (tot op een multiplicatieve constante = 100, in verband met het feit, dat we de waarde voor $\frac{1}{c}$ steeds met 100 vermenigvuldigden) in overeenstemming met de vergelijking:

$$k = \frac{1}{t_n - t_{n-1}} \left(\frac{1}{c_n} - \frac{1}{c_{n-1}} \right)$$

De aldus berekende waarden van k vindt men in de achtste kolom. De constante, die men uit de waarden van $\frac{100}{c}$ in de zesde kolom met behulp van de methode der kleinste quadraten berekent, is hier 9.01^2, of 18.02^4, indien men als tijdseenheid 1 uur kiest. [1])

Deze waarde voor k is ongecorrigeerd; correcties voor compressibiliteit, contractie enz. worden eerst later aangebracht. (Zie p. 105).

---

[1]) Ter vergelijking van deze constante met die van andere onderzoekers houde men er rekening mede, dat de minuut de gebruikelijke tijdseenheid is in de literatuur. In ons geval hebben wij steeds een uur als eenheid genomen. Ter herleiding op de minuut als eenheid, moeten onze constanten door 60 gedeeld worden.

C. Resultaten der Metingen bij verschillende Temperaturen en onder Toevoeging van verschillende Katalysatoren.

De resultaten van de snelheidsmetingen, die steeds op dezelfde wijze werden uitgevoerd bij verschillende drukken en de temperaturen 17°.00, 22°.00, 27°.00 en 32°.00 C., zijn in de Tabellen XI, XII, XIII en XIV samengevat.

TABEL XI.

Reactieconstanten der Verzeeping van 0.0095 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew. %-igen alcohol bij verschillende drukken.

Temp. 17°.00 C.

Druk in Atm.	*k* gev.			*k* gem.	*k* ber.
1	4.67	4.70	4.69	4.68	4.65
500	8.03	8.18	8.12	8.11	8.21
1000	13.22	13.42	13.51	13.38	13.28
1500	19.81	19.76	19.91	19.83	19.86

TABEL XII.

Reactieconstanten der Verzeeping van 0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew. %-igen alcohol bij verschillende drukken.

Temp. 22°.00 C.

Druk in Atm.	*k* gev.			*k* gem.	*k* ber.
1	6.68	6.69	6.62	6.66	6.73
500	11.53	11.53	11.44	11.50	11.28
1000	17.99	18.02	17.98	18.00	18.22
1500	27.76	27.38	27.70	27.62	27.54

TABEL XIII.

Reactieconstanten der Verzeeping van 0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew. %-igen alcohol bij verschillende drukken.

Temp. 27°.00 C.

Druk in Atm.	k gev.				k gem.	k ber.
1	9.22	9.32	9.27		9.27	9.32
500	15.56	15.51	15.56	15.58	15.55	15.40
1000	24.93	24.61	24.68		24.74	24.90
1500	37.67	38.00	37.94		37.87	37.82

TABEL XIV.

Reactieconstanten der Verzeeping van 0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew. %-igen alcohol bij verschillende drukken.

Temp. 32°.00 C.

Druk in Atm.	k gev.				k gem.	k ber.
1	12.77	12.66	12.66		12.70	12.75
500	21.12	21.75	20.95	21.68	21.40	21.24
	21.42	21.45				
1000	33.69	33.46	33.53		33.56	33.71
1500	50.09	50.55	49.98		50.21	50.16

De in de laatste kolom van elk der tabellen vermelde constanten zijn berekend uit de onderstaande vergelijkingen; zij werden afgeleid met behulp van de methode der kleinste quadraten uit de gemiddelden der constanten voor elken druk.

Voor 17°.00 C.: $k_p = 4.64^6 + 2.81^0 p + 0.75^4 p^2$

Voor 22°.00 C.: $k_p = 6.73^4 + 3.35^7 p + 1.19^3 p^2$

Voor 27°.00 C.: $k_p = 9.32^4 + 4.37^0 p + 1.70^9 p^2$
Voor 32°.00 C.: $k_p = 12.75^2 + 6.50^5 p + 1.98^8 p^2$

Als eenheid van druk werd hier 500 atm. genomen. Uit deze vergelijkingen leidden wij die voor de drukcoëfficiënten van de reactieconstante bij de verschillende temperaturen af; de positieve waarden van den coëfficiënt van p doen duidelijk zien, hoe deze stijgen met den druk.

Zoo krijgen wij voor den drukcoëfficiënt

$$\text{bij } 17°.00 \text{ C.: } \frac{dk}{dp} = 2.810^0 + 1.508\, p$$

$$\text{bij } 22°.00 \text{ C.: } \frac{dk}{dp} = 3.357 + 2.386\, p$$

$$\text{bij } 27°.00 \text{ C.: } \frac{dk}{dp} = 4.370 + 3.418\, p \text{ en}$$

$$\text{bij } 32°.00 \text{ C.: } \frac{dk}{dp} = 6.505 + 3.976\, p$$

De verzeepingssnelheid van de oplossingen, die resp. overmaat ester en borneol bevatten, werd alleen bepaald bij 1 en 1500 atm., daar het er ons alleen om te doen was, na te gaan of de drukcoëfficiënt (in verband met de voorspellingen vroeger gemaakt, zie p. 33 en 35) onder deze omstandigheden met den druk toeneemt.

De resultaten van deze metingen zijn in de Tabellen XV en XVI samengevat.

TABEL XV.

Reactieconstanten der Verzeeping van 1.6 × 0.00965 n. [1]) bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew. %-igen alcohol bij 1 en 1500 atm.

Temp. 32°.00 C.

Druk in Atm.	k gev.				k gem.
1	12.37	12.43	12.42		12.40
1500	50.65	50.80	50.94	50.32	50.68

[1]) Zie Hoofdstuk VI p. 64 en Hoofdstuk II p. 33.

TABEL XVI.

Reactieconstanten der Verzeeping van 0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH bij aanwezigheid van 0.04342 n. borneol, in 31.5 gew. %-igen alcohol bij 1 en 1500 atm.

Temp. 32°.00 C.

Druk in Atm.	k gev.			k gem.
1	11.44	11.64	11.61	11.56
1500	47.45	47.77	47.26	47.49

D. Bepaling der Correcties.

1. *De Compressibiliteit.*

Alvorens wij de boven ontwikkelde theorie met behulp van deze gegevens kunnen toetsen, dienen wij aan de gevonden constanten verschillende correcties aan te brengen.

In de eerste plaats moeten wij de volumevermindering in rekening brengen, die het gevolg is van den uitgeoefenden uitwendigen druk. Aangezien de concentraties (normaliteiten) vastgesteld zijn bij 1 atm. en 15° C., kunnen wij hare juiste waarden bij elken druk berekenen, wanneer de compressibiliteiten der oplossingen zijn gevonden.

Ter bepaling daarvan gebruikten wij de methode van RICHARDS en STULL [1]), welke ook, in eenigszins gewijzigden vorm, door ERNST COHEN en R. B. DE BOER, [2]) ERNST COHEN en A. M. VALETON [3]), zoowel als door A. L. TH. MOESVELD [4]) werd toegepast. Deze komt in het kort op het volgende neer:

---

[1]) Carnegie Institution of Washington. Publication **No. 7** (1903); **No. 76** (1907).
[2]) Z. physik. Chem. **84**, 41 (1913).
[3]) ibidem **92**, 433 (1917).
[4]) ibidem **105**, 442 (1923).

Het vat *A* (Fig. 10) van een piëzometer (inhoud ± 10 cc.) wordt door middel van de holle stop *D* gesloten. Aan de onderzijde van *A* is een capillair *H* gesmolten, welke in de wijde buis *E* uitloopt.

F en *G* zijn platinadraden, die in de buisjes *B* en *C* zijn ingesmolten, welke laatste met kwik worden gevuld. De platinadraad *G* eindigt met een fijne punt in de as van de capillair *H*.

Men vult eerst den piëzometer geheel met zuiver, tweemaal gedestilleerd kwik, onder verwijdering van eventueel aanwezige luchtbellen en brengt de stop *D*, die met een weinig vaseline is ingevet, op haar plaats. Nu zorgt men ervoor, dat bij de temperatuur, waarbij de compressibiliteit bepaald moet worden, het kwikniveau in *H* zich even boven de punt van den platinadraad bevindt. Door *E* kan met een capillair een teveel aan kwik worden verwijderd, of een nieuwe hoeveelheid worden toegevoegd.

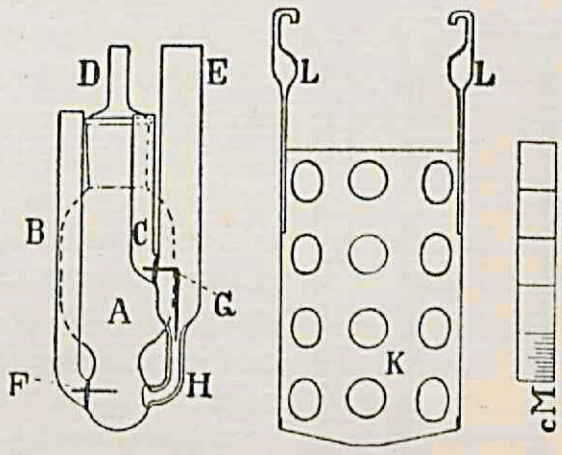


Fig. 10. Piëzometer.

Om verontreiniging van het kwikoppervlak in *H* door olie uit de bom tijdens de proef te voorkomen, brengt men in *E* een kolom gedestilleerd water.

Daar de mogelijkheid blijft bestaan, dat het kwikoppervlak verontreinigd wordt door, uit de olie afkomstige, vaste deeltjes, die door de waterkolom heen het kwik zullen bereiken, brachten wij in *E*, halverwege deze kolom, een wattenpropje aan.

Den piëzometer plaatst men nu in het ijzeren mandje *K*, dat door middel van de armpjes *LL* aan de bomstop bevestigd wordt.

Ten einde de compressiewarmte, die optreedt bij het op druk brengen, snel weg te voeren, laat men in de bomruimte een ijzeren

cylinder (Fig. 11) zakken, welke gedeeltelijk met kwik is gevuld. Het mandje K past juist in dezen cylinder. Door deze inrichting werd bereikt, dat binnen ± een half uur de inhoud van de bom op temperatuur was en de aanwijziging van den manometer niet meer veranderde.

Aan de uiteinden van twee der geleiddraden, welke zich onder aan de bomstop bevinden, (Zie Hoofdstuk III p. 44) zijn twee koperdraden gesoldeerd, welke in het kwik in *B* en *C* kunnen worden gedompeld.

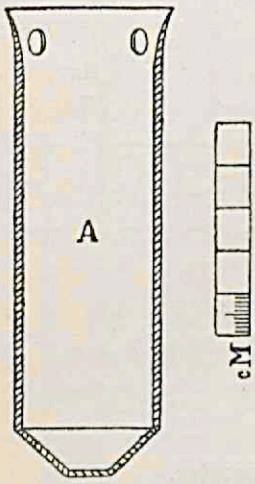


Fig. 11.

Wordt nu het geheele apparaat in de compressiebom neergelaten en aan een alzijdig gelijkmatigen druk onderworpen, dan zal het kwik in de capillair *H* tengevolge van de intredende volumevermindering worden teruggedrongen en bij een zekeren druk beneden de platinapunt bij *G* komen te staan, zoodat het contact tusschen *G* en het kwik verbroken wordt.

Deze verbreking (resp. het weer sluiten van het contact bij drukvermindering) constateert men door *F* en *G* met behulp van de bovengenoemde geleiddraden in een stroomkring te schakelen, waarin een accumulator en een milli-amperemeter zijn opgenomen. Tevens werd nog zooveel weerstand ingeschakeld, dat de stroomsterkte niet meer dan ± 1 m.A. bedroeg.

Bij het op druk brengen stijgt de temperatuur van de vloeistof in den piëzometer door de adiabatische compressiewarmte, waardoor het kwik uitzet. Hieruit volgt, dat de druk, waarbij het contact verbroken is, hooger is dan die, waarbij dit zou gebeuren, als eenmaal de piëzometer de juiste temperatuur heeft aangenomen.

Men verlaagt dus den druk een weinig en schakelt den drukautomaat in. Wanneer na eenigen tijd de druk wat gedaald is (tengevolge van weglekken door de kraan *A* (Fig. 3 p. 42), wordt automatisch olie in de bom geperst, de druk stijgt en men regelt nu den stand van de contactstift op den manometer van den druk-

automaat (zie pag. 45) voortdurend zoo bij, dat door het automatisch oploopen van den druk het contact in den piëzometer wordt verbroken.

Zoodra de druk dan weer afneemt, vertoont de milliamperemeter weer een uitslag, enz.

Nadat zich dit spel gedurende ± 30 minuten herhaald heeft, noteert men den druk, welken de manometer aanwijst, wanneer het contact weer hersteld wordt [1]) en ijkt dan den manometer voor dezen druk met de drukbalans.

Vervolgens neemt men den piëzometer uit de bom en voegt, na de hieronder beschreven manipulaties te hebben uitgevoerd, door *E* een nauwkeurig afgewogen hoeveelheid kwik toe; dan brengt men het apparaat weer in de bom en bepaalt op dezelfde wijze den druk, waarbij nu het contact hersteld wordt.

Er moge met nadruk op gewezen worden, dat het van zeer veel belang is de buis *E*, alvorens een nieuwe hoeveelheid kwik toe te voegen, zorgvuldig te reinigen, daar, zooals ons bleek, de geringste verontreiniging van het kwikoppervlak bij *H* groote storingen kan veroorzaken bij het meten der compressibiliteiten.

Wij gingen hiertoe als volgt te werk:

Het water uit *E* werd door middel van een capillair tot dicht boven het kwikoppervlak verwijderd; daarna spoelde men de buis achtereenvolgens met alcohol en drogen aether uit, nam de laatste resten aether met gehard filtreerpapier weg, (*gehard* papier werd gebruikt ter vermijding van pluisjes) en bracht opnieuw een kolom gedestilleerd water in *E*. Ten slotte liet men voorzichtig den afgewogen kwikdruppel door het water heen in *E* vallen.

De bovenbeschreven metingen worden herhaald, tot men het geheele drukinterval, waarvoor men de compressibiliteit bepalen wil (in ons geval dus tusschen 1 en 1500 atm.), heeft doorgemeten.

De methode ter compressibiliteitsbepaling van RICHARDS en STULL, bestaat nu hierin, dat men eerst den piëzometer geheel met kwik vult, en door steeds een kleine hoeveelheid kwik bij te wegen, bv.

[1]) De bepaling van den druk, waarbij het contact verbroken wordt, is minder nauwkeurig, daar dan altijd de mogelijkheid bestaat, dat het kwik aan de platinapunt blijft hangen, „draden trekt".

tusschen 1 en 1500 atm. de drukken bepaalt, waarbij het contact hersteld wordt; vervolgens herhaalt men hetzelfde, wanneer een gedeelte van het kwik in den piëzometer door de oplossing vervangen is, waarvan men de compressibiliteit wil bepalen.

Om nu uit de experimenteel gevonden grootheden de compressibiliteit van de oplossing te berekenen, leidden RICHARDS en STULL de volgende vergelijking af:

$$\beta = \frac{(w - w_1)(1 - P_1 \beta_{Hg})\, D}{D_{Hg}\, W\, (P_1 - P_2)} + \beta_{Hg} \qquad (1)$$

Hierin hebben de gebruikte letters de volgende beteekenis:

w = Gewicht van de hoeveelheid kwik die bijgewogen moet worden om het contact te verbreken, als de druk van P_2 op P_1 verhoogd wordt, voor het geval dat de piëzometer met kwik gevuld is.

w_1 = De overeenkomstige waarde van de bijgewogen hoeveelheid kwik, als het kwik in den piëzometer gedeeltelijk door oplossing is vervangen.

D = Soortelijk gewicht van de gebruikte oplossing bij de temperatuur van de proef.

W = Gewicht van de gebruikte oplossing.

D_{Hg} = Soortelijk gewicht van het kwik bij de temperatuur van de proef.

β_{Hg} = Absolute compressibiliteitscoëfficiënt van het kwik, welke, in verband met de nauwkeurigheid van de experimenten, als onafhankelijk van den druk beschouwd kan worden.

Zoodoende vindt men dus de compressibiliteit van de oplossing voor het drukinterval P_2 tot P_1.

De bepalingen, die men uitvoert, indien de piëzometer geheel met kwik gevuld is, geven dus het verschil tusschen den compressibiliteitscoëfficiënt van het kwik en dien van het glas bij de bepaalde drukken. De resultaten van deze metingen kan men in een curve vastleggen door de hoeveelheden bijgewogen kwik als ordinaten uit te zetten tegen de daarbij behoorende drukken als abscissen.

Hetzelfde kan men doen voor de waarden, die men verkrijgt, wanneer de piëzometer gedeeltelijk met oplossing, gedeeltelijk met kwik gevuld is.

De verschillen tusschen de bijgewogen hoeveelheden kwik bij bepaalde drukverschillen voor beide gevallen (dat zijn dus de verschillen tusschen de ordinaten van de beide curven), die men uit de krommen kan aflezen, komen dan overeen met de verschillen tusschen de volumeveranderingen van de oplossing en van een gelijk volume kwik tusschen P_2 en P_1 atmosferen. De compressibiliteit van het glas valt dus uit de berekening weg.

Wil men echter de middelbare compressibiliteit (β_m) kennen, d. w. z. de compressibiliteit in het drukinterval van 0 tot P atmosferen, hetgeen voor ons van belang was, dan moet men eerst de beide curven extrapoleeren voor de waarde $P = 0$, vervolgens de bij te wegen hoeveelheden kwik daaruit aflezen en ten slotte voor elk interval van 0 tot P de waarde van β_m daaruit berekenen.

Inplaats van deze, vrij omslachtige en onnauwkeurige methode, volgden wij den door A. L. TH. MOESVELD aangegeven weg, [1]) die ons een uitdrukking levert, welke direct de middelbare compressibiliteit als functie van den druk voorstelt.

2. *Wijze van Berekening.*

Een getallenvoorbeeld, aan onze metingen ontleend, moge dit duidelijk maken.

Vooraf echter deze opmerking:

Geldt het de bepaling der compressibiliteit van een mengsel van ester en loog, dan kan deze zonder meer niet worden uitgevoerd, daar dan verzeeping intreedt, die door een volumeverandering begeleid wordt. Er zou tengevolge daarvan een voortdurende verandering van den stand van den meniscus in den piëzometer plaats grijpen, die de eigenlijke compressibiliteitsbepaling onmogelijk zou maken. Wij hebben daarom de natronoplossing vervangen door een natriumacetaat-oplossing van gelijke concentratie.

In dit geval komt het mengsel, wat den electrolyt betreft, overeen met de oplossing, die aan het eind van de reactie aanwezig is.

---

[1]) Z. physik. Chem., **105**, 442 (1923).

Bepaling van de middelbare Compressibiliteit van 0.00965 n. bornylacetaat + 0.01 n. natriumacetaat in 31.5 gew. %-igen alcohol als Functie van den Druk.

Temperatuur 32.°0 C. Gewicht van den leegen piëzometer 15.3733 gram. Gewicht van het ingewogen kwik 175.5792 gram. Bij 32°.0 C. bedroeg de druk, die noodig was om het contact te herstellen bij deze vulling 162 atmosferen. Tabel XVII geeft de waarden van den druk met de bijbehoorende bijgewogen hoeveelheden kwik.

TABEL XVII.

Druk in atm., waarbij het contact wordt verbroken.	Gewicht v/d. toegevoegde hoeveelheid kwik in grammen.
162	
	0.0569
356	
	0.0558
549	
	0.0549
746	
	0.0537
943	
	0.0526
1139	
	0.0514
1325	

Ter vereenvoudiging berekenden wij uit deze getallen de hoeveelheden kwik, die men zou moeten toevoegen om herstellen van het contact bij drukkingen te doen intreden, welke onderling een gelijk aantal atmosferen verschillen en die zoo goed mogelijk aan de gevonden drukken aansluiten.

Zoodoende vindt men:

TABEL XVIII.

Druk in atm., waarbij het contact wordt verbroken.	Gewicht v/d. toegevoegde hoeveelheid kwik in grammen.	w	$p.$
162			— 3
356	0.0569	— 0.1671	— 2
550	0.0561	— 0.1102	— 1
744	0.0541	— 0.0541	0
938	0.0529	0.0529	1
1132	0.0521	0.1050	2
1326	0.0534	0.1584	3

Wij kiezen nu voorloopig als nulpunt van den druk de in het midden liggende waarde 744 atm., en als drukeenheid het constante interval van 194 atm. Het is nu mogelijk zes vergelijkingen op te stellen van den vorm

$$w_p - w_{744} = \alpha p + \beta p^2,$$

welke de toegevoegde hoeveelheden kwik, berekend van het gekozen nulpunt af tot aan den bepaalden druk, als functie van den druk voorstellen.

Deze vergelijkingen zijn:

$$\begin{aligned} -0.1671 &= -3\alpha + 9\beta & \qquad 0.1584 &= 3\alpha + 9\beta \\ -0.1102 &= -2\alpha + 4\beta & \qquad 0.1050 &= 2\alpha + 4\beta \\ -0.0541 &= -\alpha + \beta & \qquad 0.0529 &= \alpha + \beta \end{aligned}$$

Lossen wij deze op met behulp van de methode der kleinste quadraten, dan vinden wij:

$$\alpha = 0.05380 \text{ en } \beta = -0.512 \,.\, 10^{-3}, \text{ zoodat}$$

$$w_p - w_{744} = 0.05380\, p - 0.512 \,.\, 10^{-3}\, p^2 \qquad (2)$$

De met behulp van deze vergelijking berekende waarden voor de toegevoegde hoeveelheden kwik zijn:

TABEL XIX.

Toegevoegde hoeveelheid kwik in grammen.	
Gevonden.	Berekend.
0.0569	0.0564
0.0561	0.0553
0.0541	0.0543
0.0529	0.0533
0.0521	0.0523
0.0534	0.0512

Vervangen wij nu weer in (2) p door $\frac{p-744}{194}$, waardoor wij het nulpunt van den druk weer op 0 atm. brengen en als drukeenheid in plaats van 194 atm. 1 atm. kiezen, dan vinden wij:

$$w_p = w_o + 0.0002975\, p - 0.0136 \,.\, 10^{-6}\, p^2 \qquad (3)$$

Deze vergelijking leert ons dus, hoeveel gram kwik men moet toevoegen, om te maken, dat bij p atm. de meniscus van het kwik in de capillair H juist weer het contact bereikt.

Op dezelfde wijze vonden wij, wanneer de piëzometer gevuld was met 11.3790 gram oplossing, waarvan wij de compressibiliteit wenschten te bepalen en 14.0221 grammen kwik:

TABEL XX.

Druk in atm., waarbij het contact wordt verbroken.	Gewicht v/d. toegevoegde hoeveelheid kwik in grammen.
283	
470	1.1538
653	1.0647
835	1.0000
1020	0.9541
1209	0.9190
1407	0.8609

Berekenen wij weer door interpolatie de waarden van de hoeveelheden kwik, die moeten worden toegevoegd voor drukken, welke met een gelijk interval opklimmen en die zoo dicht mogelijk liggen bij de experimenteel gevondene, dan ontstaat:

TABEL XXI.

Druk in atm., waarbij het contact wordt verbroken.	Gewicht v/d. toegevoegde hoeveelheid kwik in grammen.
283	
470	1.1538
657	1.0867
844	1.0269
1031	0.9603
1218	0.9054
1405	0.8107

Kiezen wij als nulpunt van den druk 844 atm. en als drukeenheid 187 atm., dan vinden wij geheel op dezelfde wijze de volgende vergelijkingen:

$$-1.027 = -\alpha + \beta \qquad 0.960 = \alpha + \beta$$
$$-2.114 = -2\alpha + 4\beta \qquad 1.866 = 2\alpha + 4\beta$$
$$-3.267 = -3\alpha + 9\beta \qquad 2.676 = 3\alpha + 9\beta$$

Lossen wij deze vergelijkingen op, dan vinden wij:

$$w_p - w_{844} = 0.992\, p - 0.0325\, p^2 \qquad (4)$$

De toegevoegde hoeveelheden kwik, die door middel van deze vergelijking berekend kunnen worden, zijn:

TABEL XXII.

Toegevoegde hoeveelheid kwik in grammen.

Gevonden.	Berekend.
1.1538	1.1545
1.0867	1.0895
1.0269	1.0245
0.9603	0.9605
0.9054	0.8935
0.8107	0.8295

Vervangen wij nu p weer door $\frac{p - 844}{187}$, om als nulpunt van druk 0 atm. en als drukeenheid 1 atm. in te voeren, dan vinden wij:

$$w_p = w_o + 0.00687\, p - 0.9294 \,.\, 10^{-6}\, p^2 \qquad (5)$$

Wanneer wij thans in de vergelijking van RICHARDS en STULL (1) voor w en w_1 de waarden, met behulp van (3) en (5) gevonden, invullen, die dus functies van den druk p zijn, terwijl wij $P_2 = 0$ en $P_1 = p$ moeten stellen, gaat zij over in:

$$\beta_m = \frac{D}{D_{Hg} W} \frac{\{(0.00687p - 0.9294.10^{-6}p^2) - (0.000297^5 p - 0.0136.10^{-6}p^2)\}\{1 - 4.04.10^{-6}p\}}{p} + \beta W$$

Hierin is $D = 0.9431$ [1]; $D_{Hg} = 13.517$ en $W = 11.379$. Ten slotte vinden wij:

[1]) Experimenteel werd uitgemaakt, dat het s. g. van een 31.5 gew. %-ige alcoholoplossing niet merkbaar verandert, indien men deze 0.01n. aan ester-

$$\beta = 44.32 \,.\, 10^{-6} - 0.578 \,.\, 10^{-8}\, p \qquad (6)$$

De met behulp van deze vergelijking berekende compressibiliteiten zijn dus middelbare compressibiliteiten, geldig tusschen 0 en p atmosferen.

3. *De Resultaten der Compressibiliteitsbepalingen.*

Tabel XXIII bevat de op deze wijze afgeleide vergelijkingen, die ons de middelbare compressibiliteiten geven als functie van den druk voor verschillende door ons gebruikte oplossingen bij 17°.0 en 32°.0 C.

TABEL XXIII

Samenstelling van de oplossing.	Temp.	β_m	β_m gemiddeld.
A. 0.00965 n. Ester in 31.5% alc.	32°.0	$43.95\times10^{-6} - 0.514\times10^{-8}\, p$	$44.13\times10^{-6} - 0.546\times10^{-8}\, p$
B.		$44.32^5\times10^{-6} - 0.578\times10^{-8}\, p$	
A. 0.00965 n. Ester + 0.01 n. Na. acetaat in 31.5% alc.	32°.0	$44.18\times10^{-6} - 0.466\times10^{-8}\, p$	$44.25\times10^{-6} - 0.518\times10^{-8}\, p$
B.		$44.32\times10^{-6} - 0.571\times10^{-8}\, p$	
A. 0.00965 n. Ester + 0.04342 Borneol in 31.5% alc.	32°.0	$45.08\times10^{-6} - 0.597\times10^{-8}\, p$	$44.78\times10^{-6} - 0.583\times10^{-8}\, p$
B.		$44.49\times10^{-6} - 0.570\times10^{-8}\, p$	
A. 0.00965 n. Ester + 0.01 n. Na. acetaat	17°.0	$42.86\times10^{-6} - 0.581\times10^{-8}\, p$	$42.99\times10^{-6} - 0.572\times10^{-8}\, p$
B.		$43.12\times10^{-6} - 0.562\times10^{-8}\, p$	

of natriumacetaat maakt. Wij namen dus voor het s. g. van de door ons gebruikte oplossingen de waarde van dat van een 31.5 gew.%-igen alcohol bij 32° C., welke wij ontleenden aan de alcohol-tabellen in LANDOLT-BÖRNSTEIN. Physikalisch-Chemische Tabellen, Berlin, 1923, I p. 449.

Wij wijzen er, wellicht ten overvloede, op, dat de verandering van de compressibiliteit gedurende de verzeeping ver binnen de proeffouten van de compressibiliteitsbepalingen ligt. Daar deze compressibiliteiten slechts dienen tot het afleiden van de waarde van een kleine correctie, kan met de beneden gegeven waarden worden volstaan.

De compressibiliteiten voor de tusschenliggende temperaturen (22°.0 en 27°.0 C.) werden hieruit door interpolatie afgeleid.

Voor een oplossing, die bevatte 0.00965 n. ester en 0.01 n. natriumacetaat in 31.5 gew. %-igen alcohol, ontstaan de volgende vergelijkingen [1]):

$$\text{Bij } 17°.0 \text{ C.} : \beta_m = 42.99 \,.\, 10^{-6} - 0.572 \,.\, 10^{-8}\, p$$

$$\text{Bij } 22°.0 \text{ C.} : \beta_m = 43.41 \,.\, 10^{-6} - 0.554 \,.\, 10^{-8}\, p$$

$$\text{Bij } 27°.0 \text{ C.} : \beta_m = 43.83 \,.\, 10^{-6} - 0.536 \,.\, 10^{-8}\, p$$

$$\text{Bij } 32°.0 \text{ C.} : \beta_m = 44.25 \,.\, 10^{-6} - 0.518 \,.\, 10^{-8}\, p \qquad (7)$$

Voor een oplossing, die bevatte 0.00965 n. ester en 0.04342 n. borneol, vonden wij bij 32°.0 C.

$$\beta_m = 44.78 \,.\, 10^{-6} - 0.583 \,.\, 10^{-8}\, p \qquad (8)$$

De compressibiliteiten, geldend voor de drukintervallen 0-500, 0-1000 en 0-1500 atm., voor elk der gemeten oplossingen bij verschillende temperaturen zijn samengevat in Tabel XXIV.

---

[1]) Deze zelfde vergelijkingen konden wij gebruiken voor de oplossing, die overmaat ester bevatte, daar deze op de compressibiliteit niet van invloed was, zooals bleek uit de zeer geringe verandering in de compressibiliteit, ingeval de oplossing een veel grootere overmaat borneol bevatte. Zie boven, verg. (7) en (8).

TABEL XXIV.

Middelbare Compressibiliteit $\times 10^6$

Drukinterval in Atm.	0.00965 n. Ester + 0.01 n. Na. acetaat in 31.5 % alc. Temp. 32°.0 C.	0.00965 n. Ester + 0.01 n. Na. acetaat in 31.5 % alc. Temp. 27°.0 C.	0.00965 n. Ester + 0.01 n. Na. acetaat in 31.5 % alc. Temp. 22°.0 C.	0.00965 n. Ester + 0.01 n. Na. acetaat in 31.5 % alc. Temp. 17°.0 C.	0.00965 n. Ester + 0.04342 n. Borneol in 31.5 % alc. Temp. 32°.0 C.
0 [1])	44.25	43.83	43.41	42.99	44.78
0— 500	41.66	41.15	40.64	40.13	41.87
0—1000	39.07	38.47	37.87	37.27	38.95
0—1500	36.48	35.79	35.10	34.41	36.04

4. *Het corrigeeren der Reactieconstanten voor de Compressibiliteit.* Vermenigvuldigen wij deze waarden met den bijbehoorenden druk, dan vinden wij de volumeverandering per volume-eenheid. Het volume V′ bij den druk p kan men berekenen uit het volume V bij gewonen druk volgens de vergelijking:

$$V' = V_o (1 - \beta \Delta p)$$

Tusschen de concentraties, die bij die volumina behooren, bestaat dus de betrekking:

$$c' = \frac{c_o}{1 - \beta \Delta p}$$

Wanneer nu k' de voor de compressibiliteit gecorrigeerde constante is, en k de ongecorrigeerde, dan is

$$k' = k (1 - \beta \Delta p)$$

De Tabellen XXV tot en met XXX bevatten de, voor de compressibiliteit gecorrigeerde, reactieconstanten, voor verschillende oplossingen bij verschillende temperaturen en drukken.

---

[1]) Bij het punt van aanvang is de middelbare compressibiliteit gelijk aan de ware.

TABEL XXV

Reactieconstanten (gecorrigeerd voor de compressibiliteit) van de Verzeeping van 0.0095 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew.%-igen alcohol.

Temp. 17°.00 C.

Druk in atm.	k gev.	$\beta \Delta p$	k'	k' ber.
0	4.68	—	4.68	4.64
500	8.11	$2.01.10^{-2}$	7.95	8.05
1000	13.38	$3.73.10^{-2}$	12.88	12.78
1500	19.83	$5.16.10^{-2}$	18.81	18.83

De waarden van k' in de vijfde kolom zijn afgeleid uit de vergelijking:

$$k' = 4.64^{0} + 2.75^{3}\, p + 0.65^{9}\, p^{2},$$

welke met de methode der kleinste quadraten uit de waarden van k', in de vierde kolom vermeld, werd berekend. Hierin, zoowel als in de onderstaande vergelijkingen, is als eenheid van druk $p = 500$ atm. gekozen.

TABEL XXVI

Reactieconstanten (gecorrigeerd voor de compressibiliteit) van de Verzeeping van 0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew.%-igen alcohol.

Temp. 22°.00 C.

Druk in atm.	k gev.	$\beta \Delta p$	k'	k' ber.
0	6.66	—	6.66	6.73
500	11.50	$3.03.10^{-2}$	11.27	11.07
1000	18.00	$3.79.10^{-2}$	17.32	17.52
1500	27.62	$5.27.10^{-2}$	26.17	26.09

$$k' = 6.73^{1} + 3.27^{4}\, p + 1.06^{0}\, p^{2}$$

TABEL XXVII

Reactieconstanten (gecorrigeerd voor de compressibiliteit) van de Verzeeping van 0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew.%-igen alcohol.

Temp. 27°.00 C.

Druk in atm.	k gev.	$\beta \Delta p$	k'	k' ber.
0	9.27	—	9.27	9.31
500	15.55	$2.06.10^{-2}$	15.23	15.09
1000	24.74	$3.85.10^{-2}$	23.80	23.91
1500	37.87	$5.37.10^{-2}$	35.84	35.77

$$k' = 9.31^{5} + 4.26^{1}\, p + 1.52^{0}\, p^{2}$$

TABEL XXVIII

Reactieconstanten (gecorrigeerd voor de compressibiliteit) van de Verzeeping van 0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew.%-igen alcohol.

Temp. 32°.00 C.

Druk in atm.	k gev.	$\beta \Delta p$	k'	k' ber.
0	12.70	—	12.70	12.75
500	21.40	$2.08.10^{-2}$	20.96	20.82
1000	33.56	$3.91.10^{-2}$	32.25	32.37
1500	50.21	$5.47.10^{-2}$	47.46	47.40

$$k' = 12.75^{0} + 6.33^{2}\, p + 1.74^{1}\, p^{2}$$

TABEL XXIX

Reactieconstanten (gecorrigeerd voor de compressibiliteit) van de Verzeeping van 0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH bij aanwezigheid van 0.04342 n. borneol in 31.5 gew.%-igen alcohol.

Temp. 32°.00 C.

Druk in atm.	k gev.	$\beta \Delta p$	k'
0	11.56	—	11.56
1500	47.49	$5.41.10^{-2}$	44.93

Tabel XXX

Reactieconstanten (gecorrigeerd voor de compressibiliteit) van de Verzeeping van 1.6×0.00965 n. bornylacetaat door 0.01 n. NaOH in 31.5 gew.%-igen alcohol.

Temp. 32°.00 C.

Druk in atm.	k gev.	$\beta \Delta p$	k'
0	12.40	—	12.40
1500	50.68	$5.47.10^{-2}$	47.91

5. *Overige Correcties en definitieve Waarden der Reactieconstanten.* Behalve de correctie voor de compressibiliteit moeten wij aan de reactieconstanten nog correcties aanbrengen, die betrekking hebben op den dissociatiegraad van de natron, op de contractie, welke optreedt bij het mengen van de alcoholische oplossingen met natron en op het feit, dat de gegeven normaliteiten voor 15° C. gelden, terwijl de metingen bij 17°.00; 22°.00; 27°.00 en 32°.00 C. verricht werden.

Wij hebben (zie Hoofdstuk VI pag. 64) op grond der aequivalentie van ester- en natronoplossing aangenomen, dat de dissociatiegraad van de natron-oplossing bij 17°.00 C. ongeveer 95% bedroeg, bij de hoogere temperaturen, waarbij wij werkten, 96.5%.

Verder berekenden wij uit gegevens, ontleend aan de Tabellen van LANDOLT-BÖRNSTEIN [1]), dat een mengsel van 100 cc. 67.4 gew.%-igen alcohol en 100 cc. water een volume inneemt van:

bij 15° C. : 196.58 cc.
„ 17° „ : 196.83 cc.
„ 22° „ : 197.49 cc.
„ 27° „ : 198.19 cc.
„ 32° „ : 199.21 cc.

Voor 17° C. hebben wij dus in verband met de niet volkomen dissociatie van de natron een hoeveelheid ester ingewogen, zoodanig, dat de concentratie 0.95 × 0.01 n. was; dit geeft dus een concentratie*vermindering* van 5% en tengevolge van de beide andere effecten (contractie en uitzetting tusschen 15° C. en 17° C.) een concentratie*vermeerdering* van 1.6%. Totaal dus een concentratievermindering van 3.4%. Hierdoor worden alle bij 17° C. bepaalde reactieconstanten 3.4 % grooter. Op dezelfde wijze berekenden wij voor 22°, 27° en 32° C. een toeneming van de reactieconstanten resp. met 2.2, 2.6 en 3.1 %.

Tabel XXXI geeft ons de vergelijkingen voor k (na aanbrengen van alle correcties) als functie van p voor de verschillende verzeepingen bij verschillende temperaturen, alsmede de drukcoëfficiënten van de reactieconstanten.

Fig. 12 brengt het verloop in beeld van de reactiesnelheid met den druk voor verschillende temperaturen.

De punten stellen voor de berekende, de kruisjes de gevonden waarden.

---

[1]) Physikalisch-Chemische Tabellen. Berlin 1923. I p. 450.

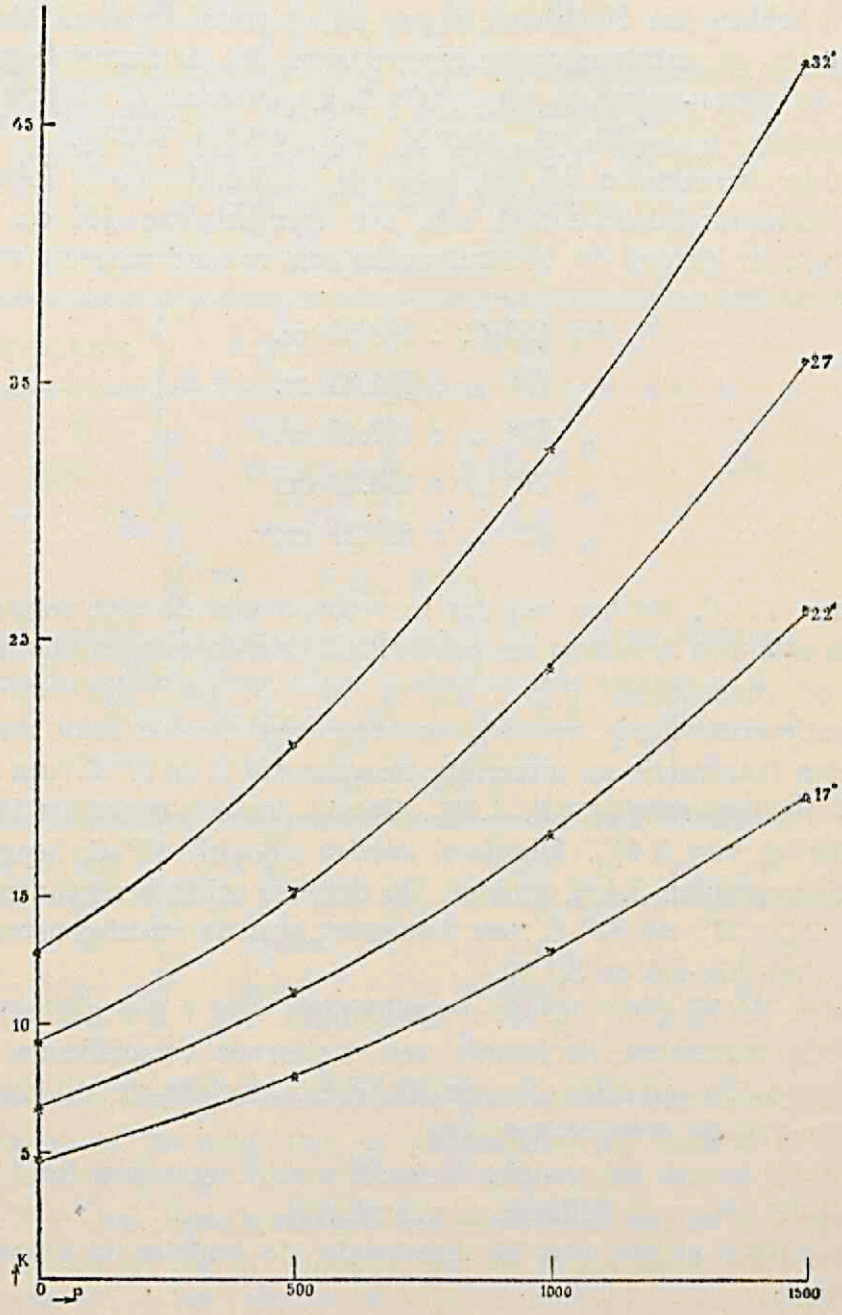


Fig. 12.

TABEL XXXI.

Temp.	Samenstelling van de oplossing.	k	$\frac{dk}{dp}$	$\frac{k_{1500}}{k_1}$ gev.	$\frac{k_{1500}}{k_1}$ ber.
17°.00 C.	0.0095 n. Ester + 0.01 n. NaOH in 31.5% alc.	$4.80 + 2.85\,p + 0.68\,p^2$	$2.85 + 1.36\,p$	4.02	4.06
22°.00	0.00965 n. Ester + 0.01 n. NaOH in 31.5% alc.	$6.88 + 3.34\,p + 1.08\,p^2$	$3.34 + 2.16\,p$	3.93	3.88
27°.00	0.00965 n. Ester + 0.01 n. NaOH in 31.5% alc.	$9.56 + 4.36\,p + 1.56\,p^2$	$4.36 + 3.12\,p$	3.86^5	3.84
32°.00	0.00965 n. Ester + 0.01 n. NaOH in 31.5% alc.	$13.14 + 6.53\,p + 1.79\,p^2$	$6.53 + 3.58\,p$	3.73^5	3.72
32°.00	$1.6 \times$ 0.00965 n. Ester + 0.01 n. NaOH in 31.5% alc.	$k_1 = 12.80$; $k_{1500} = 49.38$		3.86	—
32°.00	0.00965 n. Ester + 0.04342 n. Borneol. + 0.01 n. NaOH in 31.5% alc.	$k_1 = 11.92$; $k_{1500} = 46.30$		3.88^5	—

In het volgende hoofdstuk zullen deze resultaten nader worden besproken in verband met de theorie, opgesteld in Hoofdstuk II.

HOOFDSTUK IX.

Discussie der verkregen Resultaten.

A. Invloed van de Temperatuur.

Alvorens na te gaan, in hoeverre de door ons verkregen resultaten in overeenstemming zijn met de theorie en de voorspellingen, opgesteld in Hoofdstuk II, zullen wij eerst de uitkomsten van de experimenten als zoodanig beschouwen.

De invloed van de temperatuur op de reactiesnelheid bij 1 atm. in het door ons onderzochte geval is in het onderstaande weergegeven:

$$\frac{k_{22°}}{k_{17°}} = \frac{6.88}{4.80} = 1.43^5$$

$$\frac{k_{27°}}{k_{22°}} = \frac{9.56}{6.88} = 1.39$$

$$\frac{k_{32°}}{k_{27°}} = \frac{13.14}{9.56} = 1.37^5$$

Die invloed neemt dus bij verhooging van temperatuur af, in overeenstemming met de formule van ARRHENIUS.

Voor 5 graden vindt men hier gemiddeld 40 %; dus ongeveer dezelfde waarde als REICHER [1]) bij de verzeeping van aethylacetaat door natron heeft waargenomen. De verandering van den temperatuurcoëfficiënt met den druk staat in nauw verband met de

---

[1]) Ann. **232**, 109 (1886).

verandering van den drukcoëfficiënt met de temperatuur, waarop wij nog nader terugkomen.

B. Drukcoëfficiënt van de Reactiesnelheid.

1. *Vergelijking met vroegere, voorloopige Resultaten en Beschouwing van de Grootte van den Drukcoëfficiënt.*

Wanneer men de verzeeping van bornylacetaat vergelijkt met de andere, tot nog toe onder druk bestudeerde reacties (Zie Tabel III p. 31) dan blijkt, dat in ons geval de invloed van den druk grooter is, dan in een der overige vermelde gevallen.

De overeenstemming met de bij de voorloopige metingen verkregen resultaten is zeer bevredigend; vroeger werd nl. gevonden voor $\frac{k_{1500}}{k_1} = 4.5$, welke waarde echter nog niet gecorrigeerd was, voor wat betreft de volume-verkleining door den druk. Brengt men deze correctie aan, dan verandert dit de waarde met $\pm$ 6%, en wordt dus $\frac{k_{1500}}{k_1} = 4.2$, terwijl wij vinden bij 17°.00 C. $\frac{k_{1500}}{k_1} = 4.02$.

Bovendien waren voor beide gevallen de alcoholconcentraties niet volkomen gelijk. Bij de definitieve proeven was deze 0.5% grooter, hetgeen den drukcoëfficiënt verkleint, in overeenstemming met de resultaten, gevonden voor 41 gew.%-igen alcohol; hiervoor was nl. $\frac{k_{1500}}{k_1} = 3.9$ (ongecorrigeerd).

Wij willen hierbij aansluitend nog even wijzen op de resultaten, verkregen zoowel voor de verzeeping van bornylacetaat, als van *o*-methoxykaneelzuren aethylester in verschillende media.

Beschouwen wij de waarde van $\frac{k_{1500}}{k_1}$ in het geval van de verzeeping van bornylacetaat in 31 gew.%-igen methylacohol, 19 gew.%-igen propylalcohol en 22.5 gew.%-ige pyridine (welke

concentraties voor deze media met de kritische samenstelling overeenkomen), dan blijkt duidelijk de specifieke werking van het oplosmiddel.

Vergelijken wij de gevallen van aethylalcohol en pyridine met elkaar, dan volgt uit de hiervoor geldende waarden van $\frac{k_{1500}}{k_1}$, dat de kritische samenstelling van het medium (dat wil dus zeggen, die verhouding tusschen de hoeveelheden oplosmiddel en water, waarin de ester juist in oplossing gehouden kan worden en waarvoor dus de deformatie het grootst zal zijn), niet uitsluitend de waarde van het drukeffect beheerscht.

Wij zien nl. dat, waar zoowel in het geval van aethylalcohol als in dat van pyridine gewerkt werd met een medium van de kritische samenstelling, de waarden voor $\frac{k_{1500}}{k_1}$ sterk uiteenloopen (voor alcohol 4.5, voor pyridine 3.5).

Men zou nu kunnen meenen, dat dit een gevolg is van het feit, dat de kritische samenstelling voor de verschillende media bij zeer uiteenloopende concentraties ligt, maar zelfs als de concentraties nagenoeg gelijk zijn, vindt men een groot verschil in de drukeffecten.

Dit blijkt hieruit (zie Tabel III, p. 31), dat bij het verzeepen in een mengsel van water en propylalcohol, en water en pyridine in concentraties van resp. 19 en 22.5%, de drukeffecten sterk van elkaar afwijken (4.5 en 3.5), niettegenstaande de concentraties hier ongeveer gelijk zijn, terwijl voor aethyl- en propylalcohol, waar de concentraties resp. 31 en 19% bedroegen, een gelijk drukeffect verkregen werd.

Evenmin als de kritische samenstelling blijkt dus de concentratie van het medium een maatstaf te zijn voor de grootte van het drukeffect.

Het zou van belang wezen esterverzeepingen uit te voeren in oplossingen van verschillende concentratie der bovengenoemde oplosmiddelen, teneinde na te gaan, hoe het drukeffect met de concentratie verandert voor verschillende media.

Indien het mogelijk ware te werken in oplossingen, die geleidelijk waterrijker zouden worden gekozen (door de esteroplossing oververzadigd te houden), zouden voor verschillende media de waarden van het drukeffect steeds minder uiteen moeten gaan loopen, tot bij het punt van zuiver water een zelfde eindwaarde zou moeten worden bereikt.

Het bereiken van deze gemeenschappelijke eindwaarde zou een gevolg kunnen zijn van het feit, dat de drukcoëfficiënt ten naastenbij evenredig toeneemt met het watergehalte, dat dus de lijn, die de verandering van den drukcoëfficiënt met de concentratie aangeeft, voor elk gemengd medium vrijwel lineair verloopt en haar eindpunt vindt bij de waarde van den drukcoëfficiënt voor zuiver water.

Men kan echter ook aannemen in overeenstemming met onze beschouwing in Hoofdstuk II, dat voor een enkelvoudig medium de drukcoëfficiënt een kleine waarde heeft, en dat voor verschillende gemengde media een maximum van den drukcoëfficiënt bereikt wordt in de nabijheid van het punt der kritische samenstelling, zoodat daarna een daling moet volgen, die de lijnen voor de verschillende oplosmiddelen tenslotte doet samenvallen in het punt van zuiver water.

Dit laatste is het meest waarschijnlijk; het wordt gesteund door hetgeen we zien in het geval water-pyridine, waar, bij een zeer veel grooter watergehalte, in het punt van de kritische samenstelling, de drukcoëfficiënt nog aanzienlijk geringer is, dan in het geval water-aethylalcohol, eveneens bij de kritische samenstelling.

Aangezien tenslotte alle lijnen in hetzelfde punt moeten samenvallen, is dit voor het eerste geval slechts denkbaar, indien men voor de verzeeping in pyridine-water mengsels een zeer veel sterker verandering van den drukcoëfficiënt met de concentratie mag aannemen, dan wanneer de tweede component van het medium uit aethylalcohol bestaat.

Nu behoeft er aan water minder pyridine te worden toegevoegd dan aethylalcohol, om eenzelfde hoeveelheid bornylacetaat in oplossing te brengen en uit dien hoofde zou men dus een grooter deformatie en een grooteren drukcoëfficiënt mogen ver-

verwachten. Het blijkt echter, dat de drukcoëfficiënt in dit geval juist veel kleiner is.

Stelt men zich daarentegen op het standpunt van onze beschouwingen in Hoofdstuk II, dan is het zeer begrijpelijk, dat voor een pyridine-watermengsel, waarvan de kritische samenstelling veel dichter ligt bij het punt van zuiver water, toch de drukcoëfficiënt kleiner is, dan voor het geval van aethylalcohol-water, waar veel minder water aanwezig is bij de kritische samenstelling.

Immers, bij dit punt zou ongeveer het maximum moeten liggen en de drukcoëfficiënt zou van dit punt af moeten dalen tot aan de waarde voor zuiver water.

De lijnen, die het verloop aangeven van den drukcoëfficiënt met de concentratie van het medium, wanneer de tweede component resp. pyridine of propylalcohol is, behoeven dan niet zoo sterk af te wijken van die voor alcohol-water, gebonden als zij zijn aan de voorwaarde, dat zij het punt moeten bevatten behoorende bij de kritische samenstelling, (resp. 4.5 en 3.5) en dat voor zuiver water.

Hoe moet men zich nu voorstellen, in overeenstemming met onze beschouwingen, dat bij geringer worden van de alcohol-concentratie (dit heeft dus betrekking op de aan ester oververzadigde oplossing), de drukcoëfficiënt en daarmede de deformatie, weer geringer wordt, dan in de nabijheid van de kritische samenstelling?

Dit moet samenhangen met het kleiner worden van het diffusiestreven en dit zal inderdaad het geval zijn, wanneer de concentratie aan alcohol zoo gering is geworden, dat alle alcohol in de atmosfeer van een bornylacetaat-molecule is getrokken, zoodat de vrije ruimte slechts den anderen component bevat (in casu water). Het diffusiestreven wordt dan met dalende alcoholconcentratie geringer, omdat deze diffusie verloopt tusschen zuiver water eenerzijds, en water, waaraan een steeds geringer hoeveelheid alcohol is toegevoegd (de atmosfeer van het estermolecule) anderzijds.

Beschouwen wij de vergelijkingen op p. p. 84 en 85, die k geven als functie van p voor verschillende temperaturen, dan blijkt duidelijk, hoe sterk de reactiesnelheid toeneemt met den druk.

Uit de vergelijking geldig voor 17°.00 C. volgt voor:

$$\left(\frac{dk}{dp}\right)_{1\text{ atm.}} = 2.81$$

$$\left(\frac{dk}{dp}\right)_{1500\text{ atm.}} = 7.34$$

In dit interval wordt dus de drukcoëfficiënt ruim 2.5 maal zoo groot (Zie ook p. 34). Dit effect is dus nog sterker uitgesproken, dan bij de verzeeping van den *o*-methoxykaneelzuren aethylester [1]).

2. *Bevestiging der Voorspellingen.*

Thans zullen wij nagaan, in hoeverre de voorspellingen, in Hoofdstuk II door ons opgesteld, door het experiment worden bevestigd.

(1.) In de eerste plaats voorspelden wij, dat verhooging van temperatuur een verkleining van den drukcoëfficiënt tengevolge zou hebben, in verband met het feit, dat eenerzijds temperatuurverhooging de vorming van concentratieverschillen in het gemengde medium belemmert en dat anderzijds dit laatste bij hoogere temperatuur verder van de kritische samenstelling verwijderd zal zijn.

De vijfde kolom in Tabel XXXI doet ons het duidelijkst zien, in hoeverre deze voorspelling wordt bewaarheid. Hier toch vindt men de waarde van $\frac{k_{1500}}{k_1}$ berekend uit de direct gevonden reactieconstanten, voor verschillende temperaturen.

Vergelijken we deze waarde voor 17°.00 C. met die van 32°.00 C., dan zien wij een vermindering van den drukcoëfficënt van 4.52 tot 3.73, dus van 8%. Een beschouwing van de eveneens bij 22°.00 C. en 27°.00 C. verrichte experimenten geeft niet alleen nogmaals bevestiging van dit resultaat, maar toont bovendien aan, dat de nauwkeurigheid van de proeven veel grooter is, dan de verandering van $\frac{k_{1500}}{k_1}$ per 5 graden. Blijkbaar neemt de drukcoëfficiënt met de temperatuur vrijwel regelmatig af, met een verschil van 2 à 3.5% voor 5 graden.

---

[1]) A. L. Th. Moesveld. Z. physik. Chem. **105**, 455 (1923). Zie in 't bijzonder p. 464.

(2.) De tweede voorspelling, welke wij deden, was deze, dat verhooging van de esterconcentratie ten opzichte van de natron een vergrooting van den drukcoëfficiënt tengevolge zou hebben.

Wij moeten dus met elkaar vergelijken een verzeeping met aequivalente hoeveelheden ester en natron, en eene met overmaat ester ten opzichte van de natron, onder overigens gelijke omstandigheden.

Wanneer wij Tabel XXXI nogmaals nader beschouwen, zien wij uit de gegevens in de tweede kolom, dat toevoeging van overmaat ester de reactiesnelheid bij 1 atm. vermindert (k_1 voor aequivalente hoeveelheden ester en natron = 13.14; k_1 voor overmaat ester = 12.80). Dit is eveneens het geval, wanneer overmaat borneol wordt toegevoegd (k_1 = 11.92).

Wat nu den invloed betreft, dien toevoeging van overmaat ester of borneol bij 1 atm. op de reactiesnelheid zal hebben, hiervan laat zich het effect nog niet voorspellen.

Toevoeging van andere stoffen aan een reactiemengsel zal nl. verandering in viscositeit enz. teweeg brengen, waarvan het effect onbekend is. De reactiesnelheid bij 1 atm. kan hierdoor dus zoowel toe- als afnemen. In ons geval bleek zij, zooals boven reeds werd aangetoond, zoowel na toevoeging van overmaat ester, als van borneol, te verminderen.

Zooals gebleken is uit onderzoekingen in waterig milieu, heeft drukverandering slechts een zeer gering effect op factoren als viscositeit enz. [1]), evenwel zal men in verband met onze beschouwingen in Hoofdstuk II mogen verwachten, dat druk wel een merkbaren invloed op de deformatie van de opgeloste moleculen uitoefent, evenals op de partiëele scheiding van het medium.

Hierdoor was het dus wèl mogelijk, van te voren aan te geven, hoe de drukcoëfficiënt der reactieconstante zou veranderen na toevoeging van overmaat ester of borneol.

Wij brengen hierdoor den ester nl. in een milieu, dat dichter bij de kritische samenstelling is gelegen, hetgeen een grootere deformatie van de estermoleculen tengevolge heeft.

[1]) Zie Ernst Cohen en W. Schut: Piezochemie kondensierter Systeme. Leipzig 1919 p. 254 vv.

Voor $\frac{k_{1500}}{k_1}$ van een verzeeping met aequivalente hoeveelheden ester en natron vonden wij bij 32°.00 C. de waarde 3.73^5, terwijl deze in het geval van overmaat ester 3.86 bedroeg. Dit beteekent dus een aanmerkelijke vergrooting van den drukcoëfficiënt en wel van ruim 3%, welk bedrag ver buiten de fouten van de proef valt.

(3.) De derde voorspelling betrof de verandering van den drukcoëfficiënt door toevoeging van borneol in een concentratie, welke 4.5 maal zoo groot was als die van den ester.

Vergelijken wij nu weer de drukcoëfficiënten der verzeepingssnelheid bij 32°.00 C. *met* en *zonder* toevoeging van borneol, dan zien wij, dat deze voor het eerste geval 3.88^5, voor het tweede 3.73^5 bedraagt, hetgeen een vergrooting van dit effect beteekent (van 3.75%), wederom geheel in overeenstemming met wat wij omtrent dit effect verwacht hadden.

Samenvattende, kunnen wij dus zeggen, dat alle drie voorspellingen omtrent wijziging van den drukcoëfficiënt der reactiesnelheden in een gemengd medium bij verandering van de omstandigheden, waaronder de reactie verloopt, door de proeven ondubbelzinnig zijn bevestigd.

3. *Verdere Mogelijkheden.*

In verband met het bovenstaande kunnen wij ons nu nog afvragen, welk effect men zal mogen verwachten, indien aan het reactiemengsel een stof wordt toegevoegd, die zich ten opzichte van het medium tegengesteld gedraagt als borneol.

Bij het borneol bestaat nl. een specifieke affiniteit van de toegevoegde stof tot den alcohol, waardoor het medium dus dichter bij de kritische samenstelling werd gebracht, ten gevolge waarvan een vergrooting van den drukcoëfficiënt optreedt.

Voegen wij nu echter een stof toe, die een uitgesproken affiniteit heeft tot water, dan heeft dus het omgekeerde plaats en zal de ester zich bevinden in een milieu, dat verder van de kritische samenstelling verwijderd is, hetgeen met een verkleining van den drukcoëfficiënt gepaard zou moeten gaan.

Geldt het den invloed van een dergelijke stof te bestudeeren,

dan zou men in de eerste plaats kunnen onderzoeken, hoe het drukeffect verandert na toevoeging van electrolyten, die, zooals bekend, groote affiniteit tot water vertoonen (vorming van hydraten).

Meet men de reactiesnelheid langs conductometrischen weg, dan is toevoegen van electrolyten echter een groot bezwaar, daar dan de verandering in het geleidingsvermogen gedurende het voortschrijden van de reactie relatief gering is. Deze moeilijkheid kan men vermijden door in plaats van electrolyten, stoffen toe te voegen, die zich ten opzichte van het medium op dezelfde wijze gedragen, doch die geen invloed op het geleidingsvermogen uitoefenen. Het effect van deze niet-electrolyten zal waarschijnlijk minder uitgesproken zijn. Men denke bv. aan stoffen als suiker of aceetamide, waarbij men echter het bezwaar heeft, dat er vorming van saccharaten intreedt of verzeeping.

Dat electrolyten inderdaad een selectieve concentratieverandering bewerkstelligen, blijkt uit het volgende eenvoudige experiment.

Heeft men twee oplossingen van gelijke bornylacetaat concentratie in hetzelfde gemengde medium (alcohol-water), die bij 30° C. bv. nog juist helder zijn, dan treedt bij afkoeling opalescentie op, doordien de oplosbaarheid bij dalende temperatuur geringer wordt. Voegt men nu vóór de afkoeling aan een der beide oplossingen een kleine hoeveelheid van een willekeurigen electrolyt, bv. NaCl toe, dan ziet men in deze oplossing opalescentie eerst bij lagere temperatuur intreden, tengevolge van het feit, dat de electrolyt een gedeelte van het water bindt en het milieu t. o. v. het bornylacetaat dus verder van de kritische samenstelling is gebracht.

De beschouwingen omtrent voorspelling (1) zijn gebaseerd op het meest voorkomende geval, dat de oplosbaarheid van de reageerende stof bij verhooging van temperatuur toeneemt.

Wanneer een stof aan een reactie zou deelnemen, die zich juist omgekeerd gedraagt (nicotine, triaethylamine enz.), zou temperatuurverhooging het medium juist dichter bij de kritische samenstelling brengen; men zou dan, uit dien hoofde, een vergrooting van den drukcoëfficiënt met de temperatuur mogen verwachten.

Proeven in deze richting zijn echter door ons nog niet uitgevoerd.

HOOFDSTUK X.

Verband tusschen Optische Draaiing en Deformatie.

A. Algemeene Beschouwingen.

Bij de uiteenzetting van onze theoretische beschouwingen in Hoofdstuk II [1]) vermeldden wij terloops, dat reeds door LANDOLT [2]) verband werd gelegd tusschen de optische draaiing als functie van het oplosmiddel en de deformatie der opgeloste stof.

LANDOLT zegt nl. wanneer hij de verandering bespreekt, die het optisch draaiingsvermogen van bijna alle stoffen door aanwezigheid van oplosmiddelen ondergaat, het volgende:

„Erscheinungen solcher Art lassen sich vielleicht durch die Vorstellung erklären, dass, wenn zwischen die Moleküle einer aktiven Substanz (Terpentinöl) andere Moleküle (Alkohol) treten, dadurch eine gewisse Modifikation in der Struktur der ersteren hervorgebracht wird, und zwar in der Weise, dass in jedem Molekül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raume, sowie die Art der Atombewegungen, sich etwas ändert. Dies wird in um so stärkerem Grade der Fall sein, je grösser die Zahl der inactiven Teilchen ist" [3]).

Hij geeft dan verder als voorbeeld de verandering die het draaiingsvermogen van campher ondergaat in mengsels van aethylacetaat en benzol, waarvoor hij de gegevens ontleende aan de experimenten van RIMBACH [4]).

---

[1]) Zie p. 20 noot 1).

[2]) Das optische Drehungsvermögen, Braunschweig 1898, p. 210.

[3]) Men zie ook VAN 'T HOFF, Etudes de dynamique chimique, Amsterdam, 1884, p. 41.

[4]) Z. physik. Chem. 9, 698 (1892).

Hier ligt de, na de menging verkregen, specifieke draaiing, tusschen de waarden, die men vindt voor de afzonderlijke componenten. Het komt echter ook voor, dat de eerste veel hooger ligt; er vertoont zich dan bij een bepaalde verhouding van de hoeveelheden der componenten een maximum in de rotatie.

Dit komt o. a. voor bij cinchonidine in een mengsel van alcohol en chloroform, zooals door HESSE [1]) werd aangetoond, evenals bij cinchonine in chloroform-alcoholmengsels [2]). In dit laatste geval blijkt ook weer duidelijk de specifieke werking van het oplosmiddel.

Het bleek nl., dat men in een alcoholische oplossing van cinchonine ongeveer de helft van den alcohol door chloroform kan vervangen, zonder dat hierdoor een merkbare verandering in de specifieke draaiing optreedt, terwijl, wanneer in een oplossing van cinchonine in chloroform slechts $\frac{1}{300}$ gedeelte van de laatste door alcohol wordt gesubstitueerd, reeds een verandering in de draaiing van 4° plaats heeft.

Ten einde na te gaan, of voor het geval van l. bornylacetaat in mengsels van water en alcohol de deformatie van den ester, die optreedt tengevolge van de aanwezigheid van het milieu, zich ook in verandering van de optische rotatie manifesteert, hebben wij de optische draaiing bepaald van l. bornylacetaat in verschillende verdunning en in verschillende water-alcoholmengsels.

In tegenstelling met tal van andere physische eigenschappen van mengsels, welke hetzij ten naastenbij additief (spec. vol.) of sterk constitutief (spec. warmte) zijn, maar waar beide componenten bijdragen tot de numerieke waarde van die eigenschappen en beide ook gewijzigd worden t. o. v. de waarde, die zij bezitten in zuiveren toestand, heeft men in het geval van de optische draaiing met een physische eigenschap te maken, welke slechts aan een der componenten van het mengsel toekomt [3]) en waarbij men dus de verandering van die eigenschap ook alleen behoeft toe te schrijven aan

---

[1]) Ann. 176, 219 (1875).

[2]) OUDEMANS, Ann. 166, 71 (1873).

[3]) Wanneer men natuurlijk mengsels uitzondert, bestaande uit stoffen, die beide optische activiteit vertoonen.

den invloed van den niet-draaienden component op de optisch actieve stof.

B. Apparatuur en Voorloopige Metingen.

Alvorens de resultaten van deze metingen mee te deelen, moge een beschrijving van de hiertoe gebezigde apparaten volgen.

Wij gebruikten een polarimeter volgens LIPPICH met een driedeelig gezichtsveld en een nonius, welke laatste aflezing tot in honderdste graden mogelijk maakte.

De lengte van de buis, waarin zich de te onderzoeken vloeistof bevond, bedroeg 20 cM.

Aanvankelijk deed als lichtbron dienst een Teclu-brander, waarin langs electrischen weg broomnatriumoplossing werd verstoven.

Daar het gold, het draaiingsvermogen van zeer verdunde oplossingen te meten, moesten wij, ter verkrijging van voldoende nauwkeurigheid, den halfschaduwhoek instellen op $\pm$ 1°.

Dit had echter als gevolg, dat, wat wij wonnen aan nauwkeurigheid, aan lichtsterkte werd ingeboet.

Teneinde hieraan tegemoet te komen, vervingen wij de natriumvlam door een klein booglampje. Om hiermede monochromatisch natriumlicht te verkrijgen, doorboorden wij, hierbij het voorbeeld van LOWRY [1]) volgende, de koolspits, welke de positieve pool vormde, volgens de lengte-as en brachten in de boring een glasstaaf aan. Zoodoende werd een zeer krachtige, overheerschend monochromatische, lichtbron verkregen.

Men bevrijdde het licht van de nog aanwezige andere stralen met behulp van een cuvet volgens SCHOORL [2]), welke cuvet gevuld was met een oplossing van kaliumbichromaat en kopersulfaat in water. Dit bakje werd geplaatst tusschen lichtbron en polarimeter.

Alle metingen werden verricht bij 32°.0 C. Om de polarimeterbuis gedurende onbepaalden tijd op deze temperatuur te kunnen

---

[1]) Trans. Roy. Soc. London **212***A*, 212 (1913).

[2]) Chem. Weekblad 22, 597 (1925).

houden, was naast den polarimeter een thermostaat geplaatst, welke tot op 0.1° constant was geregeld. Een door een heete-luchtmotor gedreven pompje deed het water uit dezen thermostaat door een, om de polarimeterbuis aangebrachten, mantel circuleeren. Deze laatste was voorzien van een thermometer. Het bleek, dat men het water in den thermostaat op 32°.4 C. moest verwarmen, om in de polarimeterbuis een temperatuur van 32°.0 C. te verkrijgen.

Wij bepaalden nu het draaiingsvermogen van resp. 0.5 n.; 0.15 n.; 0.05 n. en 0.016 n. l.bornylacetaat in alcohol-wateroplossingen van verschillende samenstelling. Tevens onderzochten wij, hoe de optische rotatie veranderde, indien een electrolyt (NaCl) aan de oplossing werd toegevoegd. Het bornylacetaat was ingewogen in maatkolven van 50 cc., die bij 15° C. geijkt waren; men voegde de berekende gewichten alcohol toe en vulde verder tot aan de merkstreep met water.

Daar deze metingen slechts een voorloopig karakter dragen, kunnen uit de resultaten ook nog geen definitieve conclusies getrokken worden. Wel toonen zij aan, dat er inderdaad een verandering van de optische rotatie met de samenstelling van het medium plaats heeft.

In de eerste plaats blijkt, dat de draaiing in absoluten alcohol evenredig is met de esterconcentratie. Wij vonden nl. voor 0.5 n.; 0.15 n.; 0.05 n. en 0.016 n. l. bornylacetaat in absoluten alcohol respectievelijk: 8°.72, 2°.59, 0°.85 en 0°.25, terwijl evenredigheid 8°.72, 2°.61, 0°.87 en 0°.28 zou doen verwachten.

Daarentegen is de draaiing niet constant, wanneer het oplosmiddel van samenstelling verandert. Zoo bedroeg bv. de optische draaiing van 0.15 n. l. bornylacetaat in 100, 80, 60 en 47 gew. %-igen alcohol, resp. 2°.59, 2°.64, 2°.69 en 2°.66.

Voor de 0.5 n. oplossing kregen wij den indruk, dat een maximum gepasseerd werd bij 80 %-igen alcohol. Wij vonden nl. voor 100, 80, 60 en 49.4 %-igen alcohol resp. 8°.72, 9°.15, 8°.90 en 8°.94. Herhaling van de meting in 80 %-igen alcohol gaf 9°.23. De voorraad l. bornylacetaat, die voor het geheele onderzoek dienst had gedaan, was echter niet meer toereikend om deze metingen voort te zetten.

De waarde van de draaiing in 60 %-igen alcohol voor de concentratie 0.15 n. bedraagt 0.3 van de waarde voor 0.5 n. oplossing, eveneens in 60 %-igen alcohol ($0.3 \times 8.90 = 2°.67$, terwijl gevonden is 2°.69) geheel in overeenstemming met de waarde voor den 100 %-igen alcohol.

In de oplossingen, die 0.05 en 0.016 n. waren, lagen de verschillen van draaiing bij wijziging van de alcoholconcentratie binnen de fouten der proef.

Ook bij toevoeging van electrolyt kregen wij den indruk, dat verandering in het draaiingsvermogen plaats had.

Hoewel er dus aanwijzigingen zijn, dat toevoeging van water invloed heeft op de draaiing, is, vooral bij de verdunde oplossingen, die het best kunnen worden vergeleken met die, welke bij de snelheidsmetingen een rol hebben gespeeld, de fout der proef nog te groot om hier vaststaande conclusies te trekken.

Het ligt echter in ons voornemen om een uitvoerig onderzoek in te stellen omtrent den invloed van verschillende enkelvoudige en gemengde media op de rotatie en op de rotatie-dispersie van oplossingen van actief bornylacetaat.

SAMENVATTING.

Uitgaande van hetgeen bekend is omtrent de rol van enkelvoudige en gemengde media bij reacties, die in oplossing verloopen, werd een theorie opgesteld ter verklaring van den invloed van druk op de reactiesnelheid.

Voor zoover het gemengde media betreft, is deze theorie gebaseerd op het aannemen van de gedeeltelijke scheiding van de componenten van het medium, die door de moleculen der opgeloste stof wordt veroorzaakt. Hiermede gaat een deformatie van deze laatste gepaard.

Aan de hand van deze theorie kon de richting van het drukeffect worden aangegeven en tevens konden een drietal voorspellingen worden uitgewerkt omtrent den invloed van wijzigingen in de omstandigheden, waaronder een reactie verloopt (veranderingen van temperatuur en van katalysatoren) op den drukcoëfficiënt van de reactiesnelheid.

Ten einde deze theorie alsmede de genoemde voorspellingen aan het experiment te toetsen, werd bepaald:

1°. De invloed van druk op de verzeeping van l.bornylacetaat door natron bij verschillende temperaturen;

2°. De verandering van dit drukeffect, nadat aan het reactiemengsel hetzij overmaat van den ester zelf, hetzij overmaat borneol was toegevoegd.

De resultaten van dit onderzoek hebben deze voorspellingen volkomen bevestigd.

Ten slotte werden eenige oriënteerende metingen verricht omtrent het verband tusschen optische draaiing en deformatie van stoffen, welke in gemengde media zijn opgelost.

Deze metingen (welke eveneens aan l.bornylacetaat uitgevoerd werden) laten, in verband met haar voorloopig karakter, het vaststellen van definitieve conclusies niet toe, doch wijzen er wèl op, dat verandering in de samenstelling van het medium gepaard gaat met een verandering in de deformatie van de opgeloste stof, die zich manifesteert in verandering der optische rotatie.

b 9624

STELLINGEN.

I

De bezwaren, die SCHMID aanvoert, tegen de methode van MOESVELD ter berekening van reactieconstanten, berusten op verkeerde onderstellingen.

Z. physik. Chem. **119**, 8 (1926).

II

De hypothesen, waarop INGOLD zijn spanningstheorie baseert, zijn aan bedenking onderhevig.

J. Chem. Soc. **107**, 1080 (1915).

III

De methoden, door SKITA gegeven ter bepaling van de cis-resp. trans-configuratie, moeten met veel voorbehoud worden toegepast.

Ann. **431**, 1 (1923).

IV

Methaan heeft een tetraëdrische- en niet een pyramidale structuur.

V. HENRI, Chem. Reviews **4**, 188 (1927).

V

Ook de vertakking voor de actiniumreeks is niet in strijd met het mechanisme, door LISE MEITNER gegeven voor de opvolging van de radioactieve afbraak reeksen.

Z. Physik **4**, 146 (1921).

VI

De vorming van vluchtige phosphaten kan niet de verklaring zijn van de verhooging van het kookpunt van intensief gedroogde stoffen.

BALAREW, J. prakt. Chem. **116**, 57 (1927).

VII

Het heeft geen zin de krachten, die bij de adsorptie op vloeistoffen worden uitgeoefend, te vergelijken met drukken van vele duizenden atmosferen.

HARKINS en EWING, J. Am. Chem. Soc. **43**, 1787 (1921).

VIII

De experimenten van LEWIS en MAYER ontnemen in het minst niet steun aan de stralingshypothese van reactiesnelheden.

Proc. Nat. Acad. Sci. **13**, 623 (1927).

IX

De experimenten van MILLER en SELMA BANDEMER geven geen aanleiding voor de onderstelling, dat aan kool geadsorbeerde zuren ongedissocieerd zijn.

J. Am. Chem. Soc. **49**, 1686 (1927).