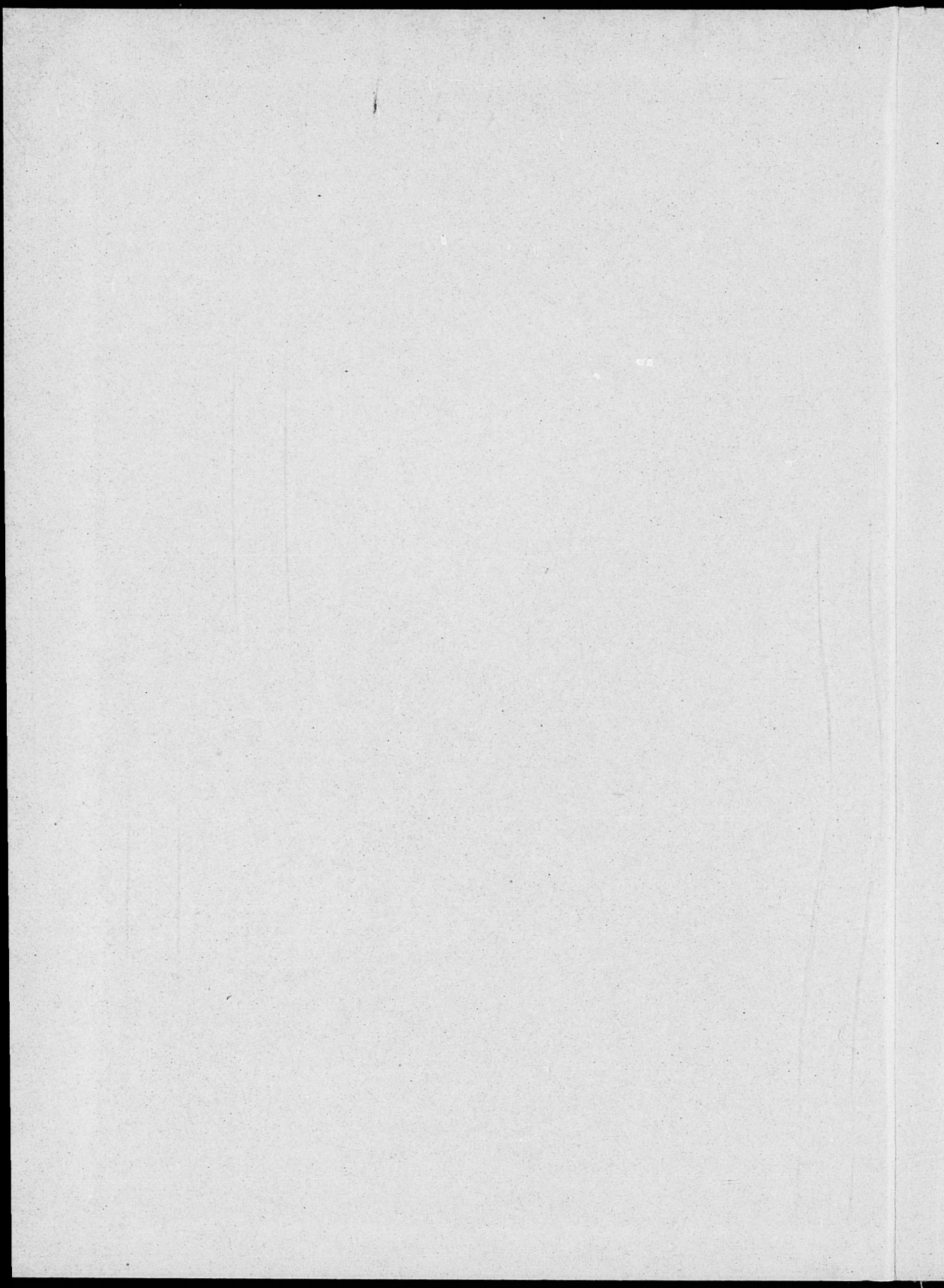
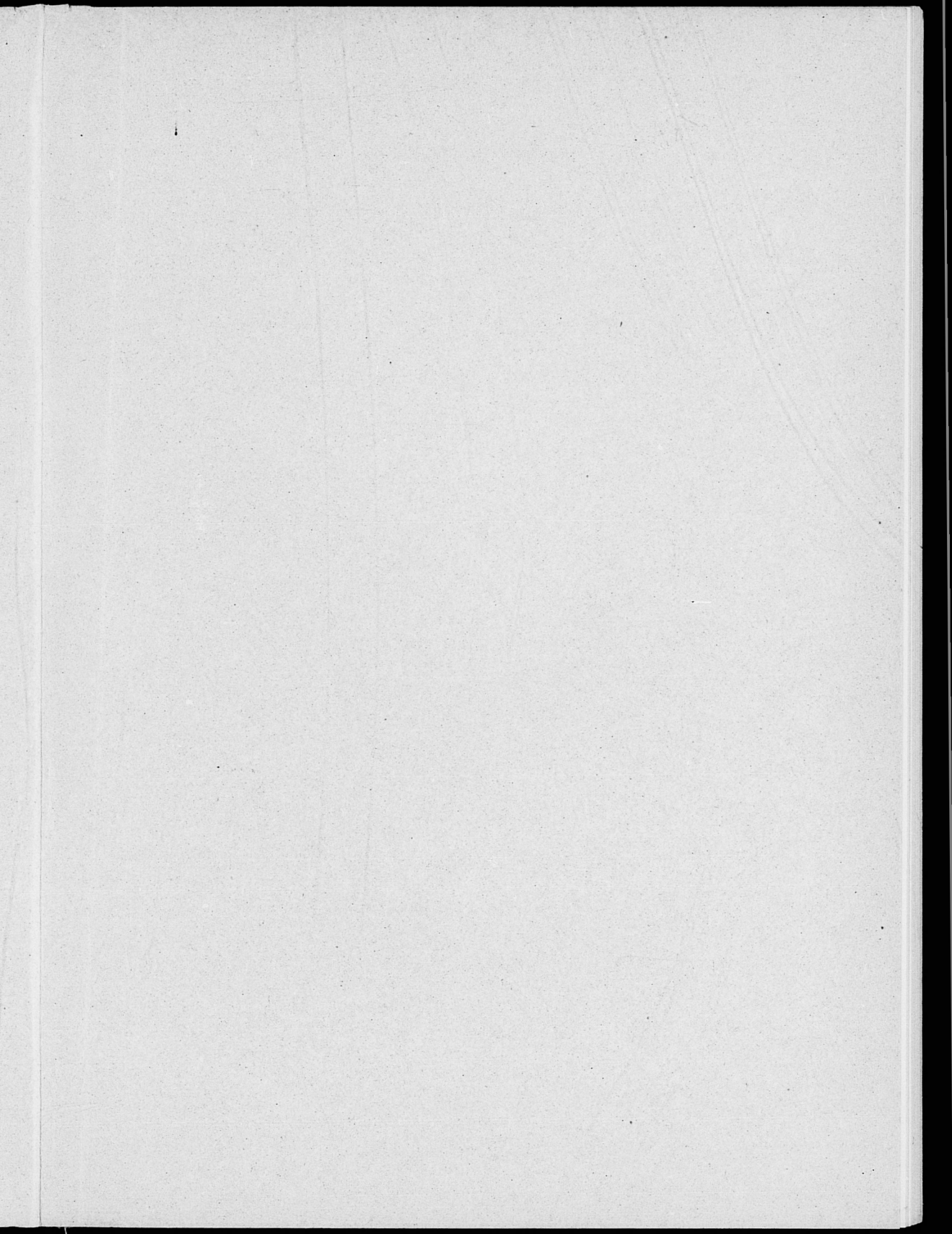


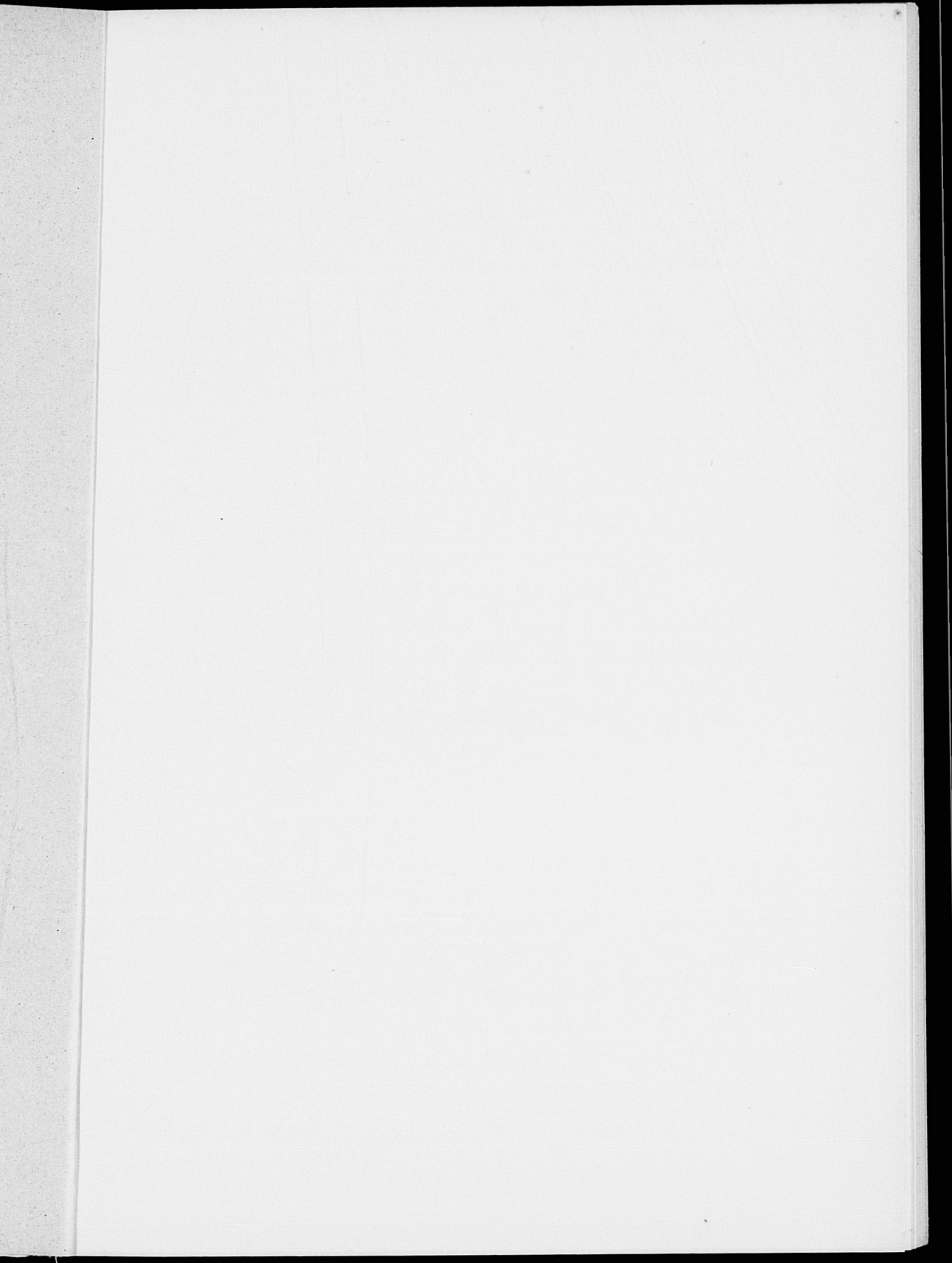
De omzettingssnelheid der
diazamidolichamen in de isomere
amidoazoverbindingen

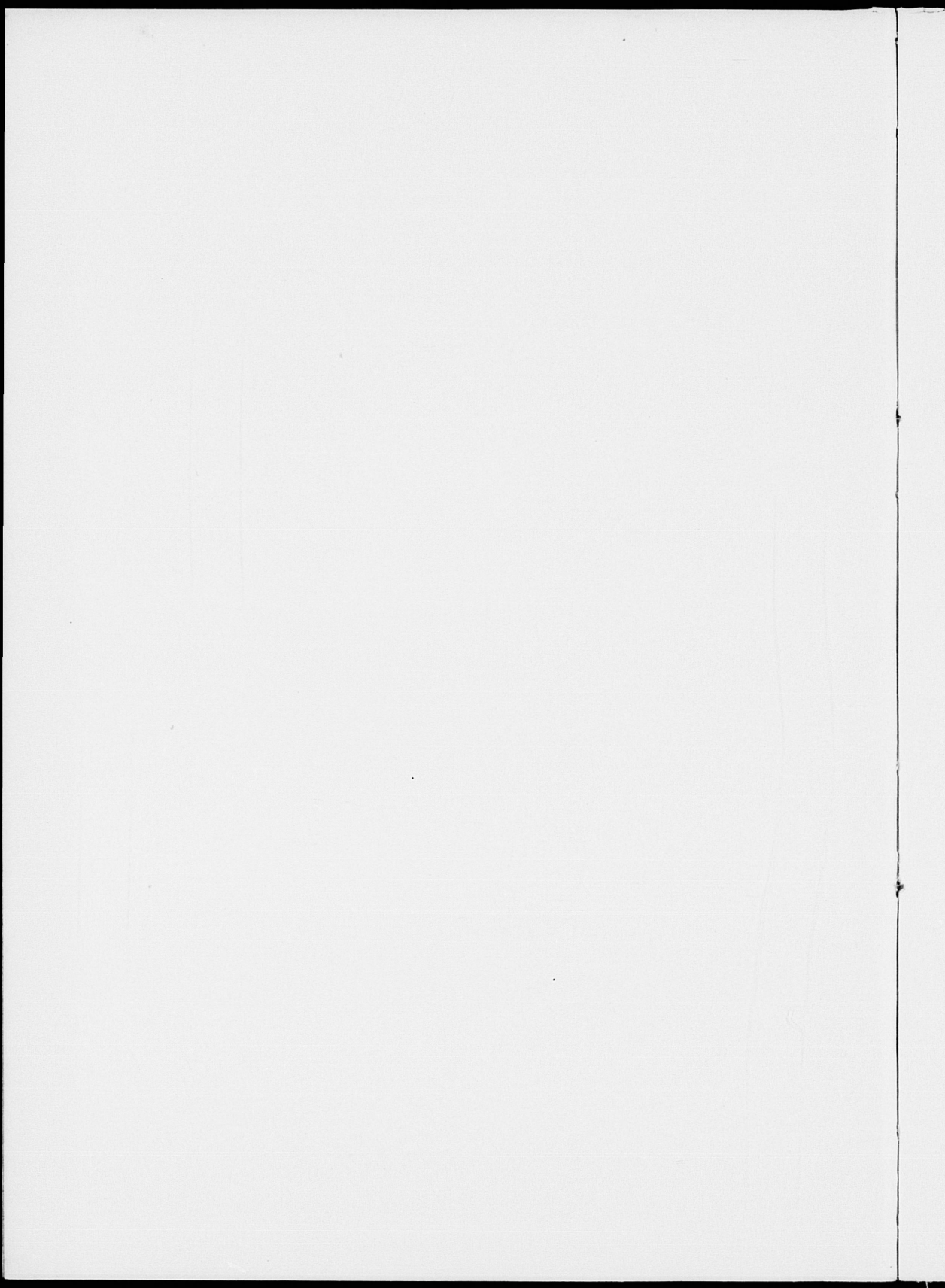
ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

G.U.









R. U. REINDERS

DE OMZETTINGSSNELHEID
DER DIAZOAMIDOLICHAMEN IN DE ISOMERE
AMIDOAZOVERBINDINGEN



RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



0523 3659

Diss Al'dom 90 1896

DE OMZETTINGSSNELHEID DER
DIAZOAMIDOLICHAMEN
IN DE ISOMERE AMIDOAZOVERBINDINGEN

Academisch Proefschrift

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE UNIVERSITEIT VAN AMSTERDAM

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. MAX CONRAT

Hoogleeraar in de faculteit der rechtsgeleerdheid

IN HET OPENBAAR TE VERDEDIGEN IN DE AULA DER UNIVERSITEIT

OP ZATERDAG DEN 9 MEI 1896, DES NAMIDDAGS TE 3½ UUR

DOOR

REINDER JNECO REINDERS

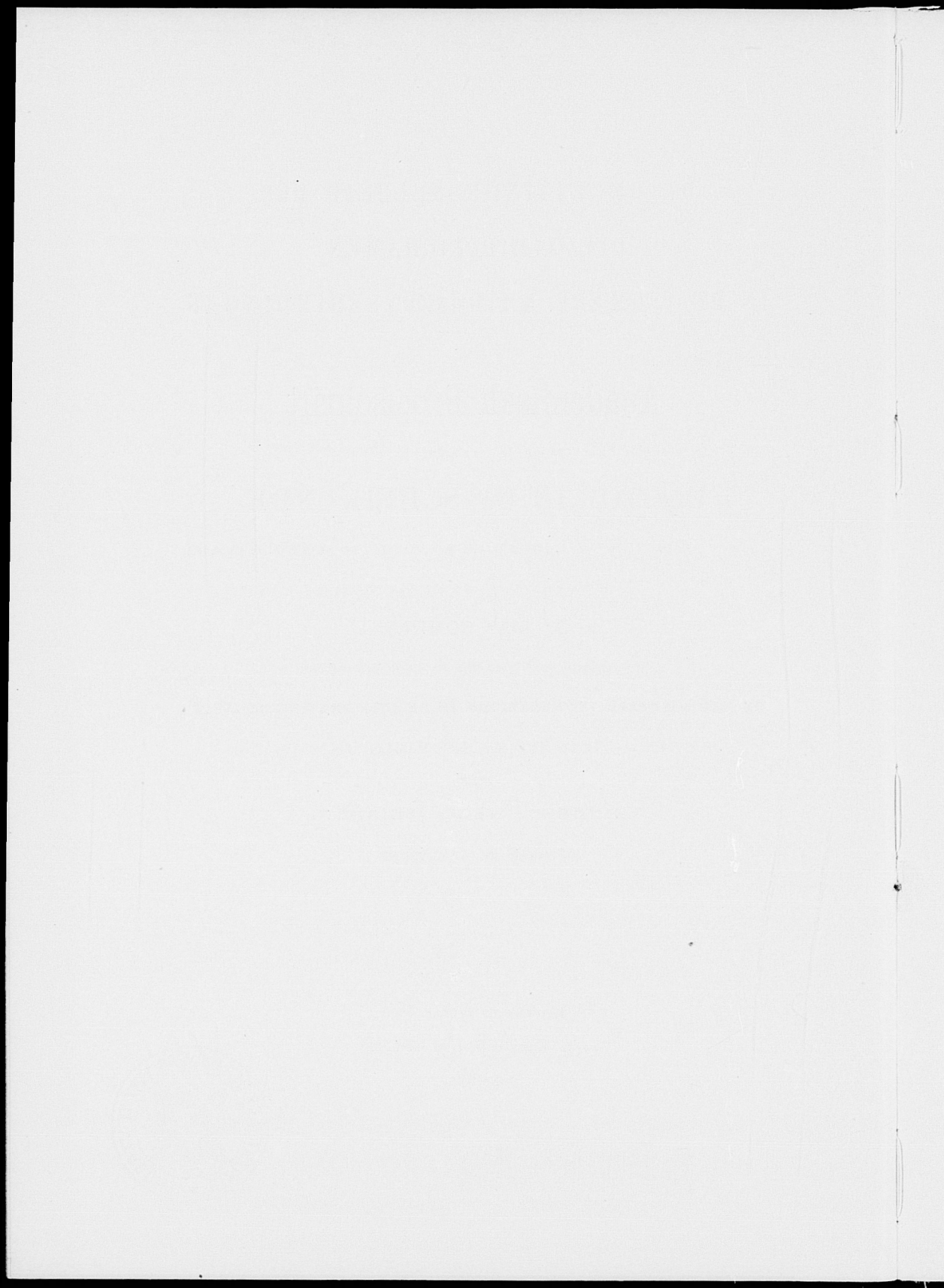
GEBOREN TE SLOCHTEREN

GEDRUKT TE ZWOLLE, BIJ

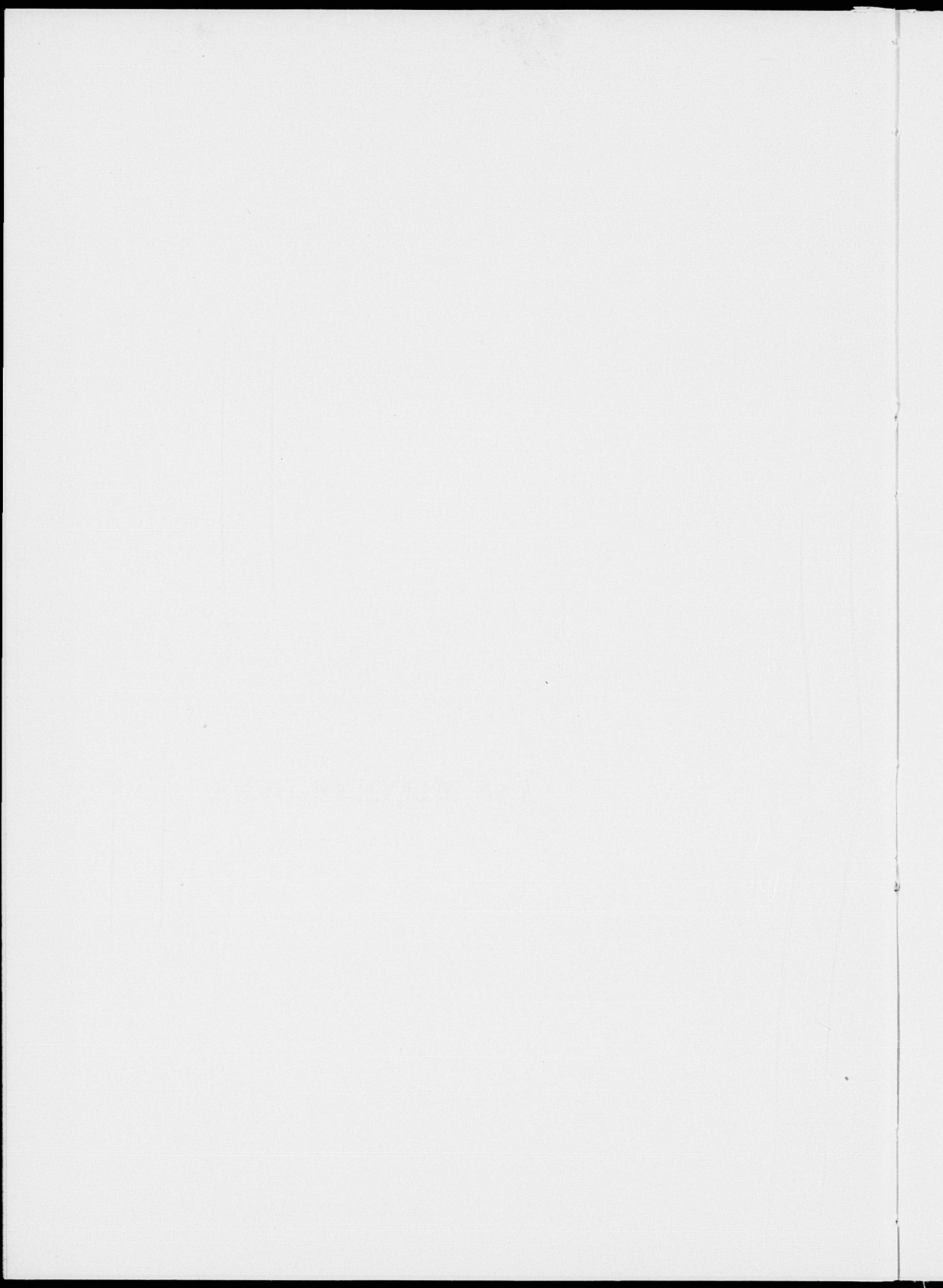
DE ERVEN J. J. TIJL

1896





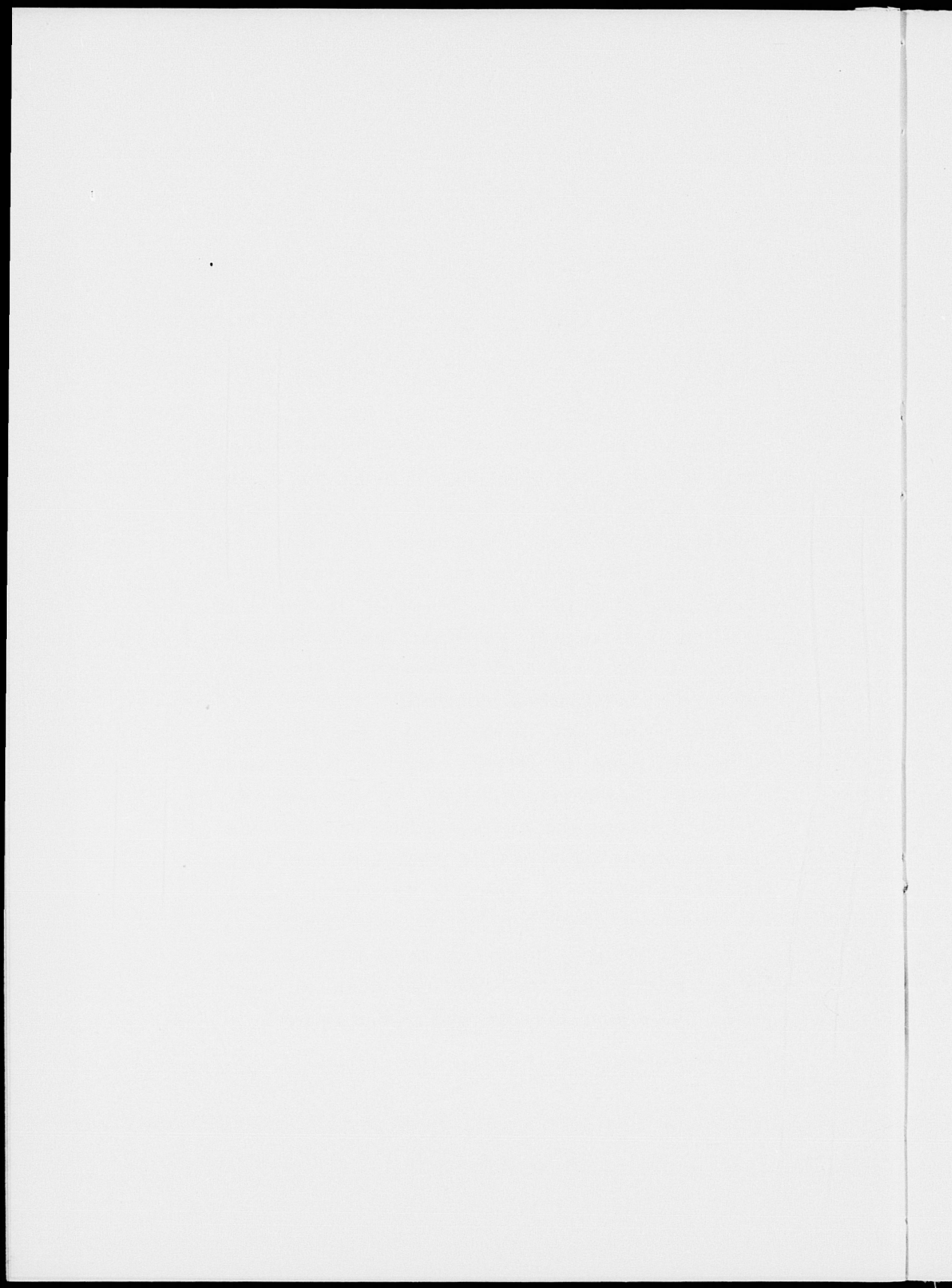
AAN MIJNE OUDERS.



Aan het einde mijner academische studiën gekomen, denk ik met groote erkentelijkheid terug aan al diegenen, welke hebben medegewerkt tot mijne wetenschappelijke opleiding. Voornamelijk heb ik hier het oog op die Professoren, bij wie ik te Amsterdam onderwijs mocht genieten; ik bedoel U, Hooggel. VAN 'T HOFF, GUNNING, VAN DER WAALS en MOLENGRAEFF, terwijl ik aan U, Hooggel. Professoren te Groningen, steeds met dankbaarheid terugdenk.

Maar vooral kan ik niet nalaten een woord van hartelijken dank te betuigen aan U, Hooggeleerde Professor GOLDSCHMIDT, die mij bij Professor VAN 'T HOFF's afwezigheid zoo belangeloos hebt bijgestaan met het samenstellen van dit proefschrift; aan Uwen grooten steun en niet genoeg te waardeeren hulp zal ik steeds met groote hartelijkheid gedachtig zijn.

Wees overtuigd, Hooggel. BAKHUIS ROOZEBOOM, dat ik ten hoogste de bereidwilligheid waardeer, waarmee U als mijn Promotor hebt willen optreden.



I N H O U D.

Historisch overzicht en doel van dit proefschrift.

HOOFDSTUK I.

Omzettingssnelheid van diazoamidobenzol in zijn isomeer bij 25° in anilinoplossing onder den invloed van zoutzuuranilin.

HOOFDSTUK II.

Omzettingssnelheid van diazoamidobenzol in zijn isomeer bij 25° onder den invloed van trichloorazijnzuuranilin en dichloorazijnzuuranilin.

HOOFDSTUK III.

Omzettingssnelheid van diazoamidobenzoltoluol bij 25° in anilinoplossing onder den invloed van zoutzuuranilin.

HOOFDSTUK IV.

Proefnemingen bij 45° Celsius over de omzettingssnelheid van diazoamidobenzol in zijn isomeer in anilinoplossing.

HOOFDSTUK V.

Toetsing van den temperatuur-coëfficiënt bij de temperaturen 35° en 55°.

HOOFDSTUK VI.

Invloed der concentratie van het diazoamidobenzol op de omzettingssnelheid. Algemeene formule voor de betrekking tusschen omzettingssnelheid en tijd bij de omzetting van diazoamidobenzol in zijn isomeer door zoutzuuranilin.

HOOFDSTUK VII.

Omzettingssnelheid van diazoamidotoluol bij 45° in paratoluidinoplossing onder den invloed van zoutzuurtoluidin en trichloorazijnzuurtoluidin.

HOOFDSTUK VIII.

Omzettingssnelheid van diazoamidobenzol in zijn isomeer bij 25° in verschillende oplosmiddelen.

HOOFDSTUK IX.

Omzettingssnelheid van diazoamidobenzol in zijn isomeer bij 25° onder den invloed van zoutzuuranilin.

HOOFDSTUK X.

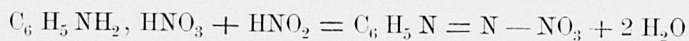
Omzettingssnelheid van diazoamidotoluol bij 25° in alcoholoplossing onder den invloed van zoutzuur.

HOOFDSTUK XI.

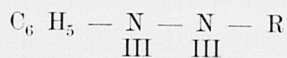
Omzettingssnelheid van diazoamidobenzol in zijn isomeer bij 25° in alcoholische oplossing onder den invloed van verschillende organische zuren.

HISTORISCH OVERZICHT EN DOEL VAN DIT PROEFSCHRIFT.

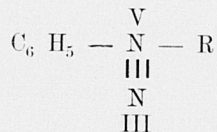
De diazoverbindingen zijn in 1860 door GRIESS ontdekt. Hij vond daarbij, dat bij de inwerking van salpetrigzuur op het zout van een aromatisch amido-derivaat, een stikstofatoom in de plaats van 3 waterstofatomen treedt; 2 waterstofatomen levert hierbij de amidogroep, het derde waterstofatoom geeft het zuur dat met de amidoverbinding verbonden is, b.v.



KEKULÉ neemt in deze verbindingen slechts drie-waardige stikstof aan, dus



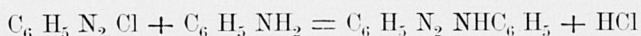
terwijl BLOMSTRAND de stikstof van het aromatisch amin vijfwaardig veronderstelt, dus



In den laatsten tijd hebben ook prof. GOLDSCHMIDT, BAMBERGER en HANTZSCH door hunne proefnemingen de wenschelijkheid dezer laatste formule in het licht gesteld.

De diazoverbindingen hebben eene groote rol gespeeld bij de relatieve plaatsbepaling van benzolderivaten, en zijn verder technisch belangrijk als uitgangspunt voor de fabricatie der amidoazokleurstoffen.

Wat de diazoamidoderivaten betreft, ook deze zijn door GRIESS gevonden; het best worden ze verkregen door een diazozout met een aromatisch amin te behandelen, bijvoorbeeld:



KEKULÉ, VICTOR MEIJER en SARAUW, NÜLTING en anderen hebben zich daarmee bezig gehouden en theoretische beschouwingen daaraan vastgeknoopt. Sedert 1887 heeft prof. GOLDSCHMIDT, te zamen met HOLM, MOLINARI, BADL en BARDACH veel op dit gebied gewerkt, en vooral de constitutie der diazoverbindingen met twee verschillende radicalen nader toegelicht en de groep der disdiazoverbindingen ontdekt.

Eene hoogst belangrijke omzetting ondergaan de diazoamidoverbindingen door overgang in de isomere amidoazolichamen; deze omzetting geschiedt bij diazoamidobenzol reeds eenigszins bij staan met alcohol, beter echter bij de inwerking van eene kleine hoeveelheid van een anilinzout. Over de snelheid dier

omzetting was tot op heden niets bekend; wel geeft FISCHER eene bereidingswijze aan van amidoazobenzol uit zijn isomeer diazoamidobenzol onder den invloed van zoutzuuranilin in anilinoplossing, bij eene temperatuur van $\pm 45^{\circ}$ C. en geeft als tijd, waarin de reactie ten einde loopt, $\frac{1}{2}$ tot 1 uur op, iets waarop ik later nader zal terugkomen.

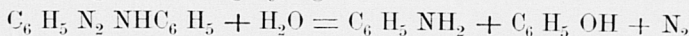
Het doel van dit proefschrift was nu, de snelheid van die omzetting onder den invloed van verschillende zuren in verschillende oplosmiddelen nader te bestudeeren bij verschillende temperaturen, en zoo mogelijk daaruit eenige conclusies te trekken.

METHODE VAN ONDERZOEK.

Het is bekend, dat de diazoamidolichamen bij verhitting met verdunde zuren bij kookhitte de 2 N atomen der diazogroep loslaten als vrije stikstof ¹⁾, terwijl de amidoazolichamen, op eenige uitzonderingen na, die reactie niet vertoonen.

Zooals zal blijken hebben wij juist in deze verschillende verhouding tegenover verdunde zuren een middel, om de snelheid van omzetting van het diazoamidolichaam in het isomeer te bestudeeren; immers hebben wij een diazoamidolichaam eenigen tijd blootgesteld aan de inwerking van een anilinzout, bijvoor-

¹⁾ Volgens de vergelijking:



beeld in anilinoplossing, dan zijn we in staat op een gegeven moment na te gaan, hoeveel diazoamidolichaam nog aanwezig is, want de hoeveelheid stikstof, bij verhitting met verdund H^2SO^4 vrijgekomen, is eene maat voor die hoeveelheid.

Daar de omzetting van diazoamidoverbindingen in de isomeren volgens de onderzoekingen van NÖLTING en WITT, en ook volgens uitkomsten vroeger in de praktijk verkregen, in aromatische amidoverbindingen zeer goed van stapel loopt, zoo werd anilin het eerst als oplosmiddel genomen, maar later ook andere aangewend; omdat we verder eene langdurige constante temperatuur noodig hadden, zoo heb ik eene vloeistofthermostaat aangeschaft van tamelijk groote afmetingen, voorzien van eenen thermoregulator en roerinrichting volgens OSTWALD, die mij veroorloofde de temperatuur tot op $\frac{1}{10}^{\circ}\text{C}$. constant te houden.

De Thermostaat werd op de temperatuur gebracht, waarbij gewerkt werd (25° , 35° , 45° en 55°C .) en nu als volgt gehandeld: eene bepaalde hoeveelheid anilin werd in een ruim dikwandig fleschje afgewogen, eene bepaalde hoeveelheid zoutzuuranilin daarin opgelost, wat bij lage temperatuur eenigen tijd duurt, en het geheel met eene goedsluitende kurk in de thermostaat gehangen; heeft de inhoud van het fleschje die temperatuur aangenomen, dan voegt men eene afgewogene hoeveelheid diazoamidobenzol er bij, dat zeer spoedig oplost, en noteert den tijd; dadelijk volgt nu,

onder den invloed van het zoutzuuranilin, de omzetting der diazoverbinding in haar isomeer, wat ook door het donker worden der vloeistof blijkt.

Op zeker moment kan men er nu eene hoeveelheid uitnemen, maar dient te zorgen, dat dadelijk na uitname de werking van het anilinzout op de diazoamidoverbinding ophoudt; dit kan geschieden door middel van een weinig natronloog, dat bij het mengsel gevoegd het zoutzuur van het anilinezout bindt, zoodat geene reactie verder plaats heeft; heeft men dus met eene pipet een deel van het mengsel op het bovengenoemde tijdstip er uitgenomen, dan laat men dit vloeien in een stopfleschje met een weinig NaOH gevuld, dat te voren is gewogen; wordt nu het fleschje wederom getareerd, dan geeft het verschil de hoeveelheid van het mengsel, waaruit men, door eene eenvoudige evenredigheid, tot het gewicht van het oorspronkelijke diazoamidobenzol opklint.

Is nu het gewicht van het mengsel bekend, dan wordt de inhoud van het stopfleschje door middel van gedistilleerd water gespoeld in een Erlenmeyer kolfje, van niet te groote afmetingen, daarop verdund zwavelzuur bijgevoegd, en nu het fleschje zijne plaats gegeven in den toestel, welke ik nu zal beschrijven en welke ook in dit proefschrift is afgebeeld.

BESCHRIJVING VAN DEN TOESTEL.

De kwestie komt nu nog alleen hierop neer, de

stikstof te bepalen, die vrijkomt bij verhitting van het mengsel met verdund H_2SO_4 .

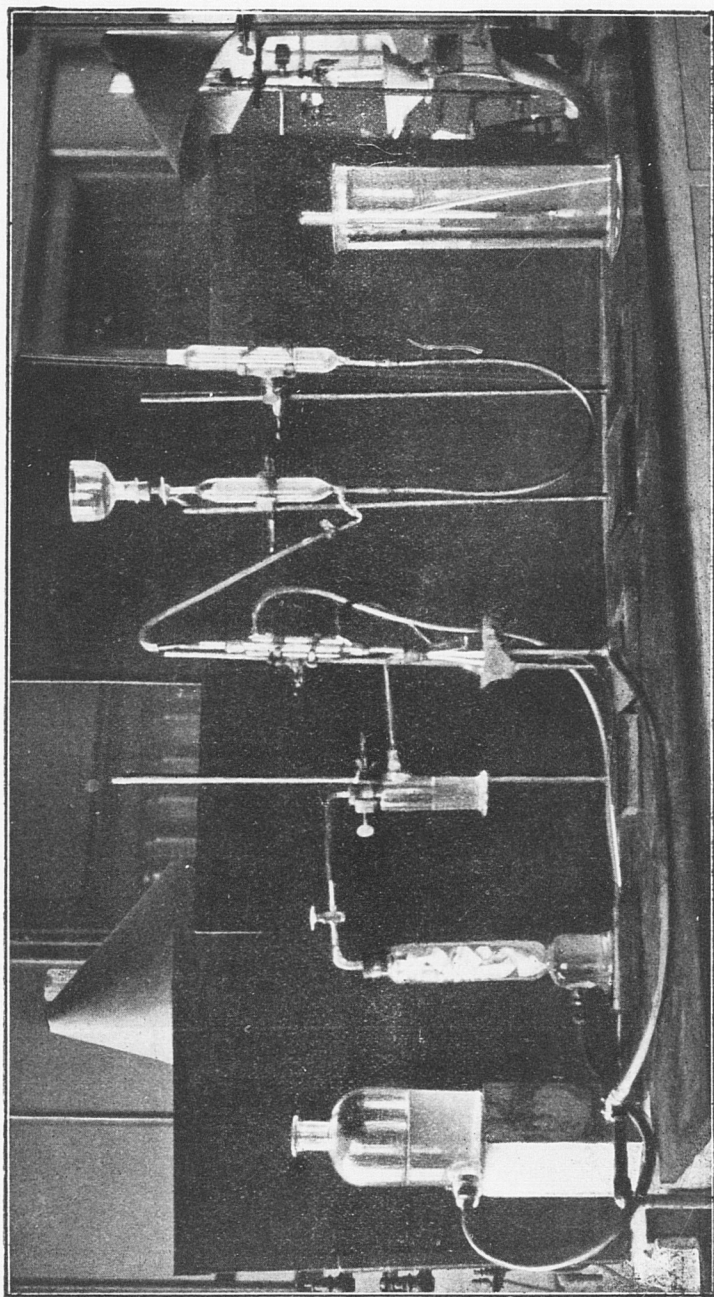
Het apparaat, waarmede dit gebeurde, bestaat, links beginnende, uit de volgende deelen (zie afbeelding):

- 1°. Koolzuur apparaat (*a*).
- 2°. Waschflesch met water gevuld (*b*).
- 3°. Het zooeven genoemde kookkolfje met het mengsel + verdund H_2SO_4 (1 op 4) (*c*).
- 4°. Koeler, op het kolfje geplaatst (*d*).
- 5°. Verbindingsbuis, die het bovineinde van den koeler verbindt met den zoogenaamden toestel van Städel (*e*).

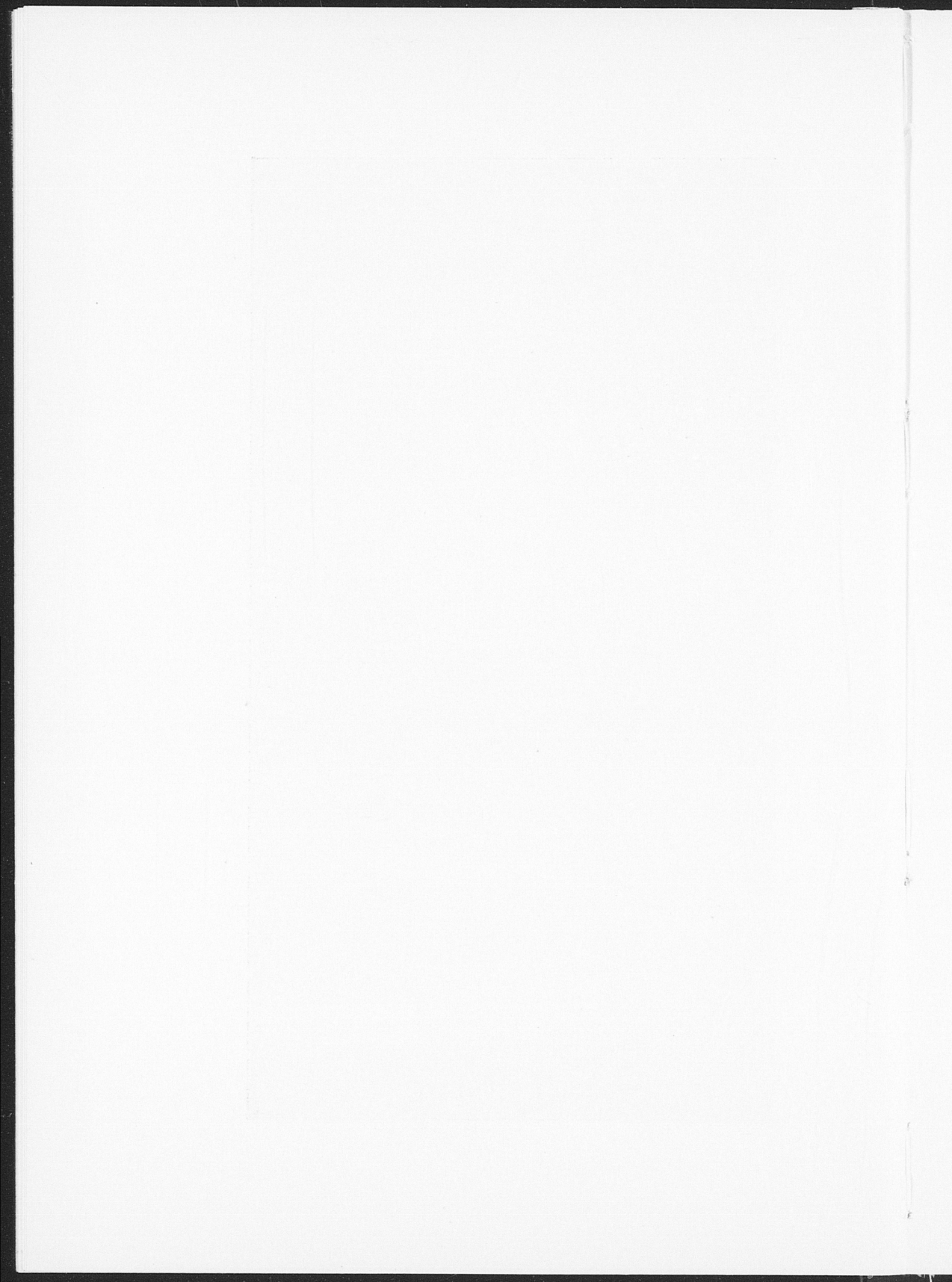
De toestel van Städel is in het *Zeitschrift für Analytische Chemie* 19, 452 beschreven; ze bestaat uit 2 cylinders, door eene caoutchoucslang verbonden, waarvan de eene, in de figuur links, dient om het gas, hier de stikstof, op te vangen, terwijl de andere als reservoir fungeert, en tevens toelaat den druk te regelen; het geheel is met zooveel vijf en twintig procentige Na OH gevuld, dat bij communicatie met elkaar het stikstofreservoir ruimschoots wordt gevuld. Het marmer, dat diende voor de bereiding van het koolzuur, was te voren een uur lang met water gekookt om de lucht te verdrijven, en werd daarna voortdurend onder water bewaard.

WERKING VAN DEN TOESTEL.

Door middel van het koolzuur, dat uit marmer en



a *b* *c* *d* *e* *f*



verdund zoutzuur is bereid, en in de waschflesch behoorlijk is gereinigd, wordt de lucht uit den toestel gedreven; is dit het geval, hetgeen men kan constateeren, door in den toestel van Städel een zeker volumen op te vangen, en te zien of alles geabsorbeerd wordt, dan kan men het Erlenmeyer kolfje gaan verhitten en den inhoud een minuut of vijf koken, terwijl men steeds een langzamen stroom Co_2 laat doorvoeren; het nog aanwezige diazolichaam verliest de 2 atomen stikstof, en deze wordt door dit gas, maar vooral door de opstijgende waterdampen, die echter door den koeler weer worden neergeslagen, in het apparaat van Städel gedreven; na koking zet men het doorleiden nog eenigen tijd voort, maakt het Städelsche apparaat los van het verbindingsstuk, na de klem-schroef (*g*) te hebben aangedraaid. Na een half uur staan en herhaaldelijk schudden is alle nog aanwezige Co_2 door de Na OH geabsorbeerd, en kan de N afgetapt worden in eenen, tot in twee tienden van cm^3 . nauwkeurige eudiometer, die boven de opening, in het ten deele met water gevulde, reservoir (*k*) wordt geplaatst. Dan wordt hij overgebracht in eenen diepen wijden glazen cylinder, temperatuur en druk tegelijk met het stikstofvolumen afgelezen, en deze waarden gesubstitueerd in de formule:

$$\frac{v (b-w) s}{760 (1 + \alpha t)} = g$$

waarin:

v = afgelezen volumen der N in cm^3 .

b = barometerstand in mm .

w = spanning van den waterdamp bij de temperatuur t .

s = soortgelijk gewicht der N = 0,00125.

α = het dilatatiebinomium = $\frac{1}{273}$.

g = gewicht der N in Grammen.

t = temperatuur.

Allereerst werd nu nagegaan of het diazoamidobenzol bij verhitting met verdund zwavelzuur, werkelijk de 2 stikstofatomen der diazogroep loslaat. Daarvoor werd eene gewogen hoeveelheid diazoamidobenzol in het Erlenmeyer kolfje gespoeld, verdund zwavelzuur bijgevoegd, het kolfje zijne plaats gegeven in den hierboven beschreven toestel, de lucht door het Co_2 verdreven, en de inhoud daarop eenige minuten gekookt, en verder gehandeld, zooals reeds hiervoor is aangegeven. Wij zullen dit de controleproef noemen.

CONTROLEPROEF.

Gewicht weegbuisje + diazoamidobenzol 2,8165 Gram

Gewicht weegbuisje 2,6012 »

Gewicht diazoamidobenzol . 0,2153 Gram

$b = 746 \text{ mm}$. $t = 19^\circ \text{ Celsius}$

$w = 16,3 \text{ mm}$.

Afgelezene hoeveelheid stikstof + lucht 37,3 cM³

Afgelezene hoeveelheid lucht 8,7 »

Afgelezene hoeveelheid stikstof . 28,6 cM³

Substitueeren wij deze waarde voor x in de bovengenoemde formule, dan vinden wij voor het gewicht der N in Grammen 0,03175 of 14,75 %.

Theoretisch 14,22 %.

HOOFDSTUK I.

ONDERZOEKINGEN OVER DIAZOAMIDOBENZOL BIJ 25° IN ANILIN- OPLOSSING ONDER DEN INVLOED VAN ZOUTZUURANILIN.

Nu het blijkt dat het diazoamidobenzol aan den gestelden eisch voldoet, kan worden overgegaan tot de eigenlijke proefnemingen en wel aanvankelijk over de omzetting in anilinoplossing onder den invloed van verschillende hoeveelheden zoutzuuranilin.

In een dikwandig ruim fleschje, voorzien van eene goed sluitende kurk, werd afgewogen 50 Gram anilin, 0,6475 Gr. zoutzuuranilin ($\frac{1}{10}$ N op 1000 Gr. anilin) daarin opgelost, en het geheel in den thermostaat gehangen, die op 25° Celsius was gebracht; als de inhoud die temperatuur had aangenomen, werd bijgevoegd 4,925 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{2}$ N) en de tijd genoteerd.

Bij de berekening der eerste proef zal ik wat uitvoeriger zijn om later meer beknopt de resultaten in tabellen te vermelden. Wij hebben nu:

Bij 25° Celsius { 50 Gram anilin
 een { 0,6475 Gram zoutzuuranilin ($\frac{1}{10}$ N)
 mengsel van { 4,925 " diazoamidobenzol ($\frac{1}{2}$ N)

Eerste proef: (Uitgenomen na 18.11 uur.)

Gewicht stopfleschje + Natronloog + Mengsel 77,665 Gr.

Gewicht stopfleschje + Natronloog . . . 75,020 »

Gewicht mengsel . . . 2,645 Gr.

Nu hebben we 50 Gram anilin, 0,6575 Gram zoutzuuranilin en 4,925 Gram diazoamidobenzol genomen; samen dus 55,5725 Gram. Op 55,5725 Gr. mengsel is dus 4,925 Gram diazoamidobenzol, dus om de hoeveelheid diazoamidobenzol op 2,645 Gram mengsel te vinden, heeft men slechts x op te lossen uit de evenredigheid:

$$55,5725 : 2,645 = 4,925 : x \text{ of } x = 0,2344 \text{ Gram.}$$

Verder is:

$$b = 750 \text{ mM.}; t = 14^{\circ} \text{ Celsius}; w = 17,4$$

Afgelezen volumen der lucht + stikstof . 25 cM³

Afgelezen volumen der lucht 2,2 cM³

Afgelezen volumen der stikstof . . 22,8 cM³

Uit de reeds vroeger vermelde formule

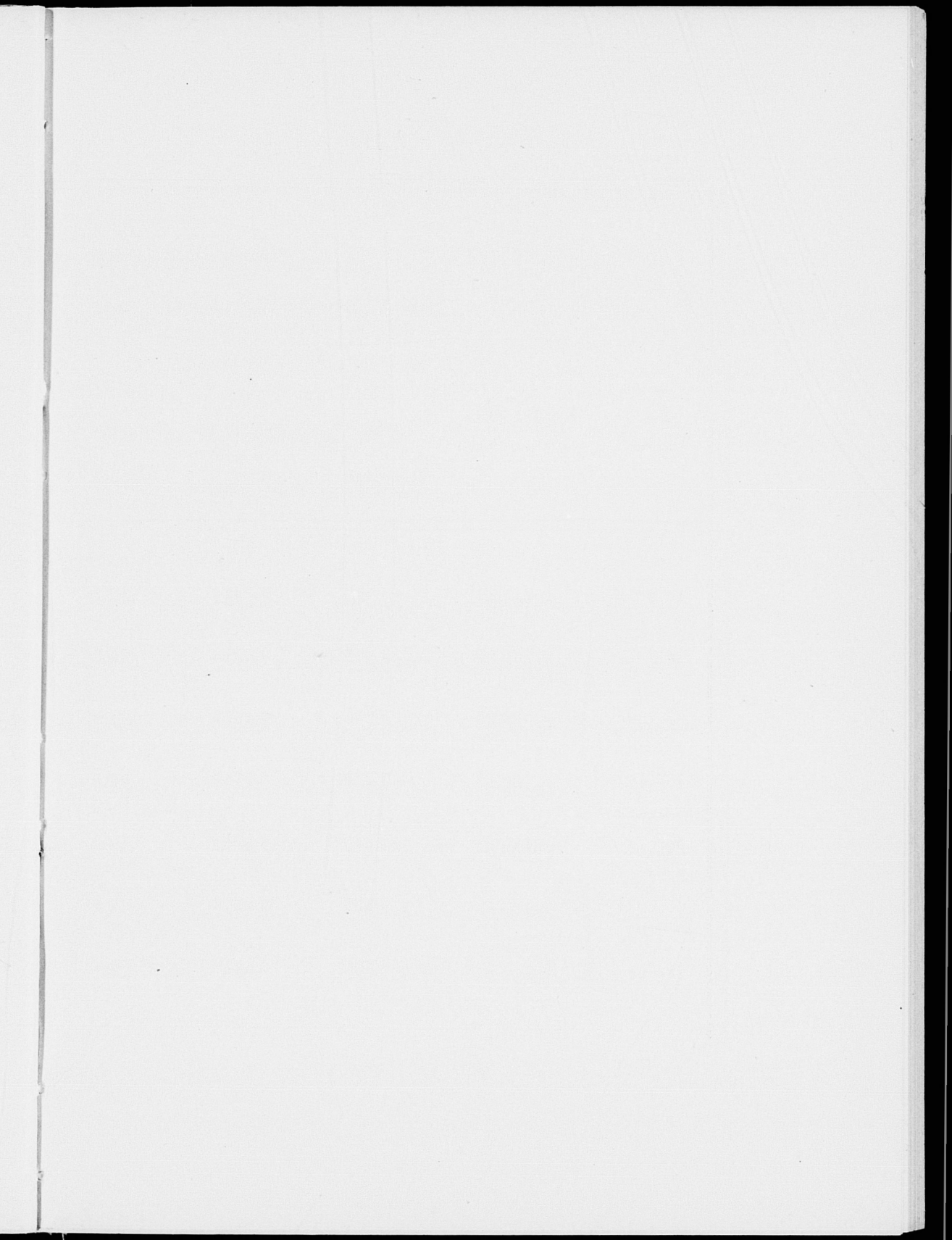
$$\frac{V (b - w) s}{760 (1 + \alpha t)} = g$$

vindt men na substitutie der bovenstaande waarden voor het gewicht der stikstof (g) 0,026323 Gram.

Op 0,2344 Gram diazoamidobenzol is dus 0,026323 Gram stikstof of 11,23 %. Men ziet dus dat reeds

een deel van het diazoamidolichaam in zijn isomeer is omgezet, want het eerste lichaam bevat 14,22 % Diazostikstof.

De resultaten met $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$ en $\frac{3}{10}$ normaal zoutzuuranilin (namelijk $\frac{1}{10}$, $\frac{2}{10}$, $\frac{3}{10}$ Grammoleculen zoutzuuranilin op 1000 Gram anilin) verkregen, zijn nu in de 3 volgende tabellen vermeld.



Proeven bij 25° Celsius met

	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .
1e proef . .	18,11	2,645	0,2344	22,8
2e » . .	40,50	3,965	0,3513	25,5
3e » . .	66,25	5,255	0,4657	21,8
4e » . .	90,53	5,770	0,5113	16,5
5e » . .	115,2	5,940	0,5318	12,9
6e » .	163	9,335	0,8273	9,4
7e » . .	214,5	9,490	0,8218	5,8

50 Gram anilin.

0,6475 Gram zoutzuuranilin ($\frac{1}{10}$ N).

4,925 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{2}$ N).

Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
750	14	11,23	0,00566	{ gemiddelde van 7 waarnemingen 0,006
748	13	8,541	0,00546	
748	12,5	5,428	0,00631	
750	11	3,777	0,00643	
753	8,5	2,881	0,00602	
756	12,5	1,331	0,00630	
764	15	0,822	0,00577	

Proeven bij 25° Celsius met

	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .
1e proef . .	20,25	6,195	0,5426	33,7
2e » . .	44	4,885	0,4279	16
3e » . .	71,08	6,160	0,5396	8
4e » . .	117,25	5,445	0,4629	3,1

50 Gram anilin.

1,295 Gram zoutzuuranilin ($\frac{2}{10}$ N).

4,925 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{2}$ N).

Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .
-------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------

764,5	12	7,379	0,0140
-------	----	-------	--------

753	11	4,393	0,0116
-----	----	-------	--------

753	14,5	1,715	0,0129
-----	------	-------	--------

748	13	0,7745	0,0108
-----	----	--------	--------

gemiddelde
van 4
waarnemingen
0,0123

Proeven bij 25° Celsius met

	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .
1e proef . .	6	3,015	0,2611	25,6
2e » . .	24,58	4,860	0,4209	17,9
3e » . .	48,42	6,030	0,5222	8,9
4e » . .	54,35	6,205	0,5373	7,2
5e » . .	74,33	5,650	0,4893	4

50 Gram anilin.

1,9425 Gram zoutzuuranilin ($\frac{3}{10}$ N).

4,925 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{2}$ N).

Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .
-------------------------------	---------------------------------------	-----------------------------------	-------------------------

748	14	11,25	0,0170
-----	----	-------	--------

748	11	4,964	0,0186
-----	----	-------	--------

750	11	1,985	0,0177
-----	----	-------	--------

750	11	1,566	0,0177
-----	----	-------	--------

754	10	0,491	0,0196
-----	----	-------	--------

gemiddelde
van 4
waarnemingen
0,0181

DISCUSSIE OVER DE UITKOMSTEN.

Wanneer wij een' blik slaan op de tabellen, dan zien we dat het stikstofgehalte, in den aanvang 14,22 %, na verloop van tijd minder en minder wordt, eindelijk tot nul nadert; met andere woorden de reactie is ten einde en al het diazoamidobenzol is veranderd in de isomere verbinding.

Van de 3 lichamen, die in het mengsel voorkomen, diazoamidobenzol, zoutzuuranilin en anilin, wordt alleen het eerste veranderd, terwijl het zout en de anilin onveranderd blijven in concentratie. Wij hebben dus met eene unimoleculaire omzetting te doen, evenals bij de suikerinversie.

Noemen wij de hoeveelheid diazoamidabenzol, die op den tijd t is omgezet x , en die in den aanvang aanwezig is a , dan is dus op den tijd t nog eene hoeveelheid $a-x$ niet veranderd.

Nu is op elk oogenblik de hoeveelheid, die in den tijd dt wordt omgezet, (dus $\frac{dx}{dt}$) evenredig met het gewicht van het diazoamidobenzol, dat er nog is ($a-x$), of in formule:

$$\frac{dx}{dt} = k (a-x) \text{ of } \frac{dx}{a-x} = k dt, \text{ of geïntegreerd:}$$

$$- \ln (a-x) = kt + c.$$

Nu is voor $t = 0$, ook $x = 0$, dus $-\log a = c$, of gesubstitueerd:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$$

Deze formule is reeds in 1850 door WILHELMJ toegepast op de suikerinversie, en in alle opzichten juist bevonden. De beteekenis der constante k is deze, dat hare reciproque waarde met $\log 2$ vermenigvuldigd den tijd aangeeft, waarop juist de helft is omgezet, zooals blijkt als men voor x de waarde $\frac{1}{2} a$ in de formule substitueert.

Daar bij onze omzetting de hoeveelheid diazoamidobenzol in den aanvang (a) en die op den tijd t aanwezig ($a-x$), evenredig is met de hoeveelheid diazostikstof op die tijden gevonden, zoo kunnen we voor a die hoeveelheid stikstof in procenten (14,22) substitueeren, en voor $a-x$ het aantal procenten aan N op dat moment door de proef gevonden.

De waarden nu voor de constante k gevonden, zijn in de vorige tabellen in eene der laatste kolommen te vinden. In plaats van Neper. logarithmen, heb ik Briggiaansehe gebruikt, wat bij dergelijke bepalingen van omzettingssnelheden steeds gebeurt.

Berekenen wij uit de eerste tabel de gemiddelde constante van 7 waarnemingen, en uit de 2e en 3e die uit 4 waarnemingen, dan vinden wij respectievelijk de volgende waarde:

voor $\frac{1}{10}$	Normaal zoutzuuranilin . . .	0,00600
» $\frac{2}{10}$	» » . . .	0,0123
» $\frac{3}{10}$	» » . . .	0,0181

Wordt dus de hoeveelheid zoutzuuranilin tweemaal en driekeer zoo groot genomen, dan wordt de om-

zettingssnelheid twee- en driekeer zoo groot, met andere woorden:

De omzettingssnelheid van diazoamidobenzol in zijn isomeer in anilinoplossing is evenredig met de hoeveelheid toegevoegde zoutzuuranilin.

HOOFDSTUK II.

OMZETTING VAN DIAZOAMIDOBENZOL IN ZIJN ISOMEER ONDER DEN INVLOED VAN TRICHLLOORAZIJNZUUR- ANILIN EN DICHLLOORAZIJNZUURANILIN.

Ik heb nu getracht de omzetting na te gaan van diazoamidobenzol in zijn isomeer onder den invloed van verschillende anilinzouten; wanneer het anilinzout als zoodanig de omzetting bewerkt, dan moet het onverschillig zijn welk anilinzout men daarvoor neemt; om dit na te gaan werden verschillende van deze zouten achtereenvolgens genomen, maar de keuze bleek mij eene kleinere te zijn, dan ik oorspronkelijk had gedacht; want terwijl sommigen b.v. het zwavelzure en het oxaalzure zout in anilin zeer weinig oplossen, bleken de zouten der zwakke organische zuren onbruikbaar te zijn, daar ze met anilin de zogenaamde aniliden vormen.

Het monochloorazijnzuuranilin was niet aan te wenden, omdat het in anilinoplossing snel zoutzuur afsplitst

onder vorming van phenylglycocol, zooals mij door eene proef gebleken is; er blijven dus alleen dichloor- en trichloorazijnzuuranilin over, van welke het eerste zout op den duur zich ook nog met het anilin omzet, onder afsplitsing van zoutzuur. Daarom zijn de constanten met het laatste zout verkregen ook minder goed overeenstemmend dan bij al de andere proeven.

Het trichloor- en dichloorazijnzuuranilin, die al door BEAMER en CLARKE (Ber. XII, 1067) gemaakt zijn.

10 Gram trichloorazijnzuur werd in zeer weinig water opgelost, met koud water afgekoeld en de berekende hoeveelheid anilin bijgevoegd; de ontstane kristalkoek werd op een zuigtrechter gebracht, afgezogen en in weinig water opgelost onder verwarming tot 60° Celsius; het schaalte met de oplossing werd daarna in een vacuum boven chloorcalcium gebracht en aan zich zelf overgelaten; de gevormde kristallen werden nogmaals afgezogen, met zeer weinig water afgespoeld, afgeperst tusschen filtreerpapier en in den exsiccator boven chloorcalcium volkomen gedroogd.

Ter beoordeeling der zuiverheid werden 0,3130 Gram in water opgelost en getitreerd met 0.1017 N baryt, met phenolphthalein als indicator; noodig waren ter neutralisatie 12 cM³, hetgeen wijst op 0,1995 Gr. trichloorazijnzuur; theoretisch 0,1994 Gram.

Het dichloorazijnzuuranilin werd als volgt gemaakt: 5 Gram dichloorazijnzuur in weinig water opgelost werd door middel van het water der leiding be-

hoorlijk afgekoeld en nu de berekende hoeveelheid anilin langzaam onder voortdurend roeren bijgevoegd; zoo werden kleurlooze kristallen verkregen, die werden afgezogen, afgewasschen met weinig water en na afpersing met filtreerpapier in een vacuumexsiccator boven chloorcalcium verder werden gedroogd. Ter beoordeeling der zuiverheid werd 0,3039 Gram in water opgelost en getitreerd met 0,1017 normale baryt; noodig waren ter neutralisatie 13,5 cM³, hetgeen wijst op 0,1771 Gram dichloorazijnzuur, theoretisch 0,1765 Gram.

Proeven bij 25° Celsius met					25
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	1,5 2,5 Baro s in
1e proef . .	20,58	3,340	0,2862	23,3	7
2e » . .	44,5	4,145	0,3548	17,7	
3e » . .	71,5	4,655	0,3978	11,7	

25 Gram anilin.

1,2776 Gram trichloorazijnzuuranilin ($\frac{2}{10}$ N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{2}$ N).

en M ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
	752	15	9,389	0,00877	} gemiddelde van 3 waarnemingen 0,00873
	761	16,5	5,778	0,00871	
	762	18	3,389	0,00871	

Proeven bij 25° Celsius m						25
						0,2
						2,4
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazoamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro	st in
1e proef . .	20,2	3,5806	0,3175	36,7	7	
2e » . .	46,97	5,8371	0,5177	52,6	7	
3e » . .	120	5,4810	0,4860	37,2	7	
4e » . .	191,25	7,4083	0,6570	33,7	7	

25 Gram anilin.

0,2775 Gram dichloorazijnzuuranilin (0,05 N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($1\frac{1}{2}$ N).

Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
764	15,5	13,50	0,00111	gemiddelde van 4 waarnemingen 0,00163
758	17	11,69	0,00180	
770	16	8,996	0,00165	
764,5	12	6,017	0,00195	

Proeven bij 25° Celsius ne					25
					0,4
					2,4
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazoomido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Bar s in
1e proef . .	46,4	3,770	0,3311	31,7	7
2e » . .	70,25	3,870	0,3399	27,8	
3e » . .	117,4	4,340	0,3812	20,5	
4e » . .	167,7	4,390	0,3855	15,1	

25 Gram anilin.

0,555 Gram dichloorazijnzuuranilin ($\frac{1}{10}$ N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{2}$ N).

men r cm ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
7	775	14	11,42	0,00205	{ gemiddelde van 4 waarnemingen 0,00259
8	772	13,5	9,748	0,00232	
5	760	13	6,313	0,00300	
	753,5	16	4,513	0,00297	

Proeven bij 25° Celsius met

	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .
1e proef . . .	19,66	3,540	0,3091	32,8
2e » . . .	67,92	5,855	0,5112	39,6
3e » . . .	93,3	5,3	0,4627	39,2
4e » . . .	165	4,610	0,4025	14,8

75 Gram anilin.

2,22 Gram dichloorazijnzuuranilin (0,133 N).

7,387 Gram diazoamidobenzol ($1\frac{1}{2}$ N).

is me M ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
	753	9,5	12,55	0,00276	} gemiddelde van 4 waarnemingen 0,00289
	756	12	9,075	0,00287	
	761	13	7,683	0,00286	
	772	14	4,372	0,00311	

DISCUSSIE OVER DE UITKOMSTEN.

Wanneer wij op het gedrag der verschillende zuren letten bij hunne inverteerende werking op suiker, eene katalytische werking evenals bij onze omzetting, dan zien we dat deze zuren eenzelfde suiker verschillend snel in hare componenten doen uiteenvallen. Broomwaterstof staat in dit opzicht bovenaan, dan volgen zoutzuur met salpeterzuur, dan trichloor-, dichloor- en monochloorazijnzuur.

Stellen wij de inversiesnelheid van zoutzuur = 100, dan is die van Broomwaterstof = 111, die van de drie chloorazijnzuren respect. 75,4, 27,1, 4,84.

Wanneer wij de gemiddelde constante 0,00873, uit drie waarnemingen bij onze laatste proeven verkregen (zie tabel), vergelijken met die, welke uit de overeenkomstige zoutzuuranilinproeven, 0,0123, is berekend (zie vroegere tabel) dan valt duidelijk in het oog dat de verhouding dezer getallen

$$(0,0123 : 0,00873 = 100 : 71)$$

ongeveer gelijk is aan de verhouding der inversiesnelheden van zoutzuur en trichloorazijnzuur, dus:

De omzettingssnelheden van diazoamidobenzol in zijn isomeer onder den invloed van zoutzuur en trichloorazijnzuur verhouden zich ongeveer als de inversiesnelheden dier zuren.

Wat de proeven met dichloorazijnzuuranilin betreft,

deze konden niet plaats vinden met zulke sterke concentraties van het zout als die met trichloorazijnzuuranilin, want terwijl dit laatste zout zeer gemakkelijk in anilin oplost, bleek het andere zout zeer lastig op te lossen, en was het niet mogelijk eene proef te nemen met $\frac{2}{10}$ normaal zout. In de drie tabellen blijkt bij de eerste proeven, waar de zoutzuurafsplitting nog zeer gering is, de evenredigheid van omzettingssnelheid en hoeveelheid zout wederom zeer duidelijk, zooals volgt uit:

concentratie . . .	0,05	0,1	0,133
<i>k</i> gevonden . . .	0,00111	0,00205	0,00276
<i>k</i> berekend uit de			
waarde voor $\frac{1}{10}$ N .	0,00103	0,00205	0,00273

Neemt men de omzettingssnelheid met zoutzuuranilin = 100, dan vindt men voor dezelfde concentratie der anilinzouten:

$C_6H_5NH_2HCl$	$C_6H_5NH_2CCl_3COOH$	$C_6H_5NH_2CHCl_2COOH$
100	71	33

terwijl de inversiesnelheden voor die drie zuren respectievelijk zijn: 100, 75 en 27,1.

Deze overeenstemming wijst misschien daarop dat bij de omzetting van diazoamidobenzol de anilinzouten niet als zoodanig werkzaam zijn, maar gesplitst zijn in zuur en basis.

Daar verder bij de suikerinversie de omzettingssnelheid afhankelijk is van den graad der electrolytische dissociatie der zuren, dus van de concentratie

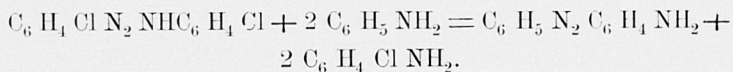
der waterstofionen, zoo kan het misschien wel mogelijk zijn, dat ook in anilinoplossing de zuren eene dergelijke, maar zeker zeer kleine dissociatie ondergaan, welke dissociatie echter bij de drie onderzochte zuren in dezelfde verhouding moet staan als in waterige oplossing. Dat deze dissociatie zeer klein moet zijn, blijkt uit de onderzoekingen van prof. GOLDSCHMIDT en BARDACH, die de geleidbaarheid van oplossingen van anilinzouten in anilin uiterst klein vonden. (Ber. XXV, 1375).

Dat zoutzuuranilin in anilinoplossing gesplitst is, schijnt op het eerste gezicht vreemd, maar als men bedenkt dat hydraten in waterige oplossing waarschijnlijk ook eene dergelijke splitsing ondergaan, en dus als watervrije verbindingen in oplossing aanwezig zijn, dan schijnt ons bovengenoemd resultaat minder bevreemdend.

HOOFDSTUK III.

OMZETTINGSSNELHEID VAN DIAZOAMIDOBENZOLTOLUOL IN ANILINOPLOSSING ONDER DEN INVLOED VAN ZOUTZUURANILIN.

Het is van belang na te gaan hoe groot de omzettingssnelheden zijn van andere diazoamidolichamen in anilinoplossing onder den invloed van zoutzuuranilin. Nu is het echter bekend, dat diazoamidolichamen, die een of twee radicalen bezitten, die geen phenyl zijn, dikwijls door anilin met zoutzuuranilin zoo veranderd worden, dat niet isomere amidoazolichamen ontstaan, maar eenvoudig amidoazobenzol gevormd wordt; zoo wordt bijvoorbeeld uit paradichloor-diazoamidobenzol, amidoazobenzol en parachlooranilin gevormd, ¹⁾ volgens de vergelijking:



¹⁾ GOLDSCHMIDT en BARDACH, Ber. 25, pag. 1368.

Deze omzetting verloopt aldus, dat eerst uit het diazoamidolichaam, diazoamidobenzol ontstaat, dat dan op de gewone wijze in het isomeer overgaat, zooals door prof. GOLDSCHMIDT en BARDACH door verschillende voorbeelden bewezen is.

Van diazoamidobenzoltoluol echter kan men door inwerking van anilin en zoutzuuranilin tot het isomeer paratoluolazoanilin komen, volgens de vergelijking:



Daarom heb ik deze verbinding gekozen, en heb dit praeparaat eerst op de volgende wijze gemaakt, in navolging van FISCHER, die eene geschikte bereidingswijze voor diazoamidobenzol opgeeft:

10 Gram toluidin (para) werden in 100 Gram water en de voor 2,5 moleculen berekende hoeveelheid sterk HCl (van 25 % ongeveer) opgelost, met koud water afgekoeld, en door toevoeging van de berekende hoeveelheid Na NO₂ in diazotoluolchlorid omgezet. Niet noodig is het met ijswater te koelen zooals FISCHER opgeeft bij het diazoamidobenzol, daar het diazotoluolchlorid veel bestendiger is dan diazobenzolchlorid. Intusschen worden 8,7 Gram anilin in 50 Gram water en de juist berekende hoeveelheid HCl opgelost en bij de oplossing van het diazotoluolchlorid gevoegd en ten slotte 30 Gram Na CH₃ COO bijgevoegd, dat in weinig water is opgelost.

Daarbij scheidt zich, onder voortdurend roeren, het

diazoamidobenzoltoluol als geel neerslag neer. Is het praeparaat donkergeel of bruin gekleurd, dan is een overschot van diazoverbinding voorhanden.

De afscheiding duurt ongeveer een half uur voort; wanneer dan een proefje der moederloog met eenig $\text{Na CH}_3\text{Coo}$ geen neerslag meer geeft, wordt de verbinding op een linnen doek gebracht, afgezogen, uitgewasschen met koud water, tusschen filtreerpapier afgeperst, gedroogd bij lage temperatuur, en uit ligroïn, dat tusschen 70 en 100° kookt, omgekristalliseerd.

Ter onderzoek op zuiverheid werd het smeltpunt bepaald, en bleek 85° te zijn.

Nu werden genomen, 50 Gram anilin, $1,295$ Gram zoutzuuranilin ($\frac{2}{10}$ N) daarin opgelost en als het de temperatuur van 25° had aangenomen, $5,275$ Gram diazoamidobenzoltoluol ($\frac{1}{2}$ N) daarin opgelost.

Wij hebben dus.

Proeven bij 25° Celsius met					
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzoltoluol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Bar s in
1e proef . .	22,53	3,960	0,3690	22,8	7
2e » . .	48,63	4,590	0,428	12,4	7
3e » . .	71,33	5,945	0,5543	7,6	7
4e » . .	143,75	5,290	0,4932	2,6	7

25 Gram anilin.

1,295 Gram zoutzuuranilin ($\frac{2}{10}$ N).

5,275 Gram diazoamidobenzoltoluol ($\frac{1}{2}$ N).

Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
772	12,5	7,396	0,0113	gemiddelde van 4 waarnemingen 0,0116
764,7	12,5	3,485	0,0119	
768	12,5	1,635	0,0127	
753	14,5	0,4068	0,0105	

DISCUSSIE OVER DE UITKOMSTEN.

Daar het diazoamidobenzoltoluol slechts 13,27 % N bezit, zoo werd in de formule

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

voor a nu deze waarde gesubstitueerd, terwijl de andere letters hare vroegere genoemde beteekenis behouden.

Zooals men ziet komt de gemiddelde waarde der constante (0.016) zeer goed overeen met de overeenkomstige waarde vroeger bij het diazoamidobenzol gevonden (0,0123); het vermoeden ligt voor de hand dat het diazoamidobenzoltoluol zich toch eerst in diazoamidobenzol omzet, en dat zich daarna onder den invloed van het zoutzuuranilin het isomeer hiervan vormt met de vroeger bepaalde omzettingssnelheid. Daartoe werd datgene, wat van deze proef nog was overgebleven, met verdund HCl behandeld om anilin op te lossen, het neerslag op een filter gebracht, afgezogen en daarna uit weinig benzol omgekristalliseerd; het smeltpunt der kristallen (125° Celsius) wees op de aanwezigheid van amidoazobenzol. Ergo:

Het diazoamidobenzoltoluol zet zich in anilinoplossing onder den invloed van zoutzuuranilin in amidoazobenzol om. Dat men vroeger steeds toluolazoanilin gekregen heeft, is daaraan toe te schrijven, dat men hier eene overmate van anilin heeft aangewend, en ook bij lagere temperatuur gewerkt is dan vroeger het geval is geweest.

HOOFDSTUK IV.

PROEFNEMINGEN BIJ 45° CELSIUS.

Terwijl al onze vorige proefnemingen plaats hadden bij eene temperatuur van 25° Celsius, werd de omzetting van diazoamidobenzol in zijn isomeer nu bij 45° nagegaan, en weer de constante k bepaald; als oplosmiddel fungeerde weer anilin, waarin verschillende hoeveelheden zoutzuuranilin werden opgelost; de concentraties der zouten werden hier 0,05 en 0,1 normaal gekozen, daar de omzetting hier veel sneller in zijn werk gaat, en 0,2 normaal zout de omzettingssnelheid zooveel vergroot zou hebben, dat de proefnemingen in te korten tijd na elkaar moesten plaats hebben. Voortaan werd ook eerst het diazoamidobenzol opgelost, en daarna het anilinzout, omdat dit zout in de warmte beter oplosbaar is.

Proeven bij 45° Celsius met					
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro st in
1e proef . .	1,5	4,5104	0,3993	36,5	7
2e » . .	2,5	4,8115	0,4260	32,3	7
3e » . .	3,5	4,7201	0,4179	26,8	7
4e » . .	4,5	4,6794	0,4143	22,4	7
5e » . .	5,5	4,7010	0,4162	18	7

25 Gram anilin.

0,3238 Gram zoutzuuranilin (0,1 N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($1\frac{1}{2}$ N).

en M ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
	746	9,5	10,71	0,082	} gemiddelde van 5 waarnemingen 0,081
	745	9,5	8,871	0,082	
	745	10,5	7,472	0,079	
	743	11	6,267	0,079	
	743	11	5,014	0,082	

Proeven bij 45° Celsius met					
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro s in
1e proef . .	2	4,8426	0,4312	44,7	7
2e » . . .	2,5	4,6913	0,4154	38,8	7
3e » . . .	4	4,6746	0,4139	34,5	7
4e » . . .	5,1	4,7112	0,4171	31	7
5e » . . .	23,3	9,6659	0,8550	11,5	7

25 Gram anilin.

0,1619 Gram zoutzuuranilin (0,05 N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($1/2$ N).

Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
755	16	11,94	0,0379	} gemiddelde van 5 waarnemingen 0,041
757	13	10,93	0,045	
758	13,5	9,752	0,041	
759	14	8,688	0,041	
762	12	1,590	0,041	

DISCUSSIE OVER DE RESULTATEN EN BEREKENING VAN DEN
TEMPERATUURCOEFFICIENT DER OMZETTINGSSNELHEID

Uit de toename der omzettingssnelheid (van 0,041 op 0,081) als de concentratie van 0,05 tot 0,1 N aangroeit, blijkt wederom zeer duidelijk:

De omzettingssnelheid van het diazoamidobenzol in zijn isomeer is evenredig met de hoeveelheid toegevoegd zoutzuuramin.

In de bekende door VAN 'T HOFF afgeleide formule

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{q}{2 T^2}$$

is K (de evenwichtsconstante) de verhouding der snelheden van de 2 tegenovergestelde reacties k en k' ; substitueeren wij deze waarde, dan komt er:

$$\frac{d \ln \frac{k}{k'}}{dT} = \frac{q}{2 T^2}$$

of

$$\frac{d \ln k}{dT} - \frac{d \ln k'}{dT} = \frac{q}{2 T^2},$$

welke vergelijking te splitsen is in:

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

en

$$\frac{d \log k'}{dT} = \frac{A'}{T^2} + B$$

als

$$A - A' = \frac{q}{2}$$

De vergelijking, die de reactiesnelheid aan de temperatuur bindt, heeft dus den vorm:

$$\frac{d \log k}{dT} = \frac{A}{T^2} + B$$

B is eene temperatuurfunctie, die zooals Van 't Hoff heeft gevonden, dikwijls nul is. Dus

$$d \log k = \frac{A}{T^2}$$

of geïntegreerd:

$$\log k = -\frac{A}{T} + C$$

waarin A en C twee constanten zijn en T de absolute temperatuur.

ARRHENIUS heeft de geldigheid dezer formule voor vele gevallen bewezen ¹⁾.

Daar wij nu de omzettingssnelheden bij 25° en 45° Celsius kennen, kunnen wij deze in de vergelijking substitueeren, uit deze 2 vergelijkingen, de 2 onbekenden A en C berekenen, en zijn dan in staat voor elke temperatuur de omzettingssnelheid te vinden.

Voorbeeld:

Voor de constante *k* bij 25° en 0,1 N zoutzuur-anilin vonden we 0,0060 ($T = 273 + 25$).

Voor de constante *k* bij 45° en 0,1 N zoutzuur-anilin vonden we 0,081 ($T = 273 + 45$).

Deze waarden substitueerend komt er:

¹⁾ Zeitschrift für Physikalische chemie 4, pag. 226.

$$\log 0,0060 = - \frac{A}{298} + C$$

$$\log 0,081 = - \frac{A}{318} + C$$

of

$$A = 5355,77698.$$

Deze waarde in eene der vergelijkingen substituërend krijgt men voor C:

$$C = 15,75055.$$

Substitueeren wij deze waarden voor A en C, in de vergelijking

$$\log k = - \frac{A}{T} + C,$$

dan kunnen wij k voor alle temperaturen berekenen.

HOOFDSTUK V.

TOETSING VAN DEN TEMPERATUUR-COËFFICIENT.

Om de boven ontwikkelde formule:

$$\log k = - \frac{5355,77698}{T} + 15,75055$$

te toetsen, heb ik 2 reeksen van proefnemingen bij 35° en 55° uitgevoerd; voor de temperatuur van 35° heeft men $T = 273 + 35 = 318$ in te voegen. Zoo berekent men $k = 0,02230$; bij 55° wordt $T = 273 + 55 = 328$; voor k vindt men dan evenzoo: 0,2642.

Proeven bij 55° Celsius met

	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazoomido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .
1e proef . .	1,2	3,7545	0,3324	20,4
2e » . .	2,2	4,7462	0,4202	14
3e » . .	3	7,9254	0,7017	13,8
4e » . .	4	10,2431	0,9069	9,3

25 Gram anilin.

0,3238 Gram zontzuuranilin ($\frac{1}{10}$ N)

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{2}$ N).

Barometer-
stand
in mM.

Temperatuur
in Celsius-
graden.

Hoeveelheid
N in
procenten.

Constante
k.

772

11

7,396

0,2366

777,5

11,5

4,009

0,2499

777,5

11,5

2,366

0,2596

777,5

12

1,231

0,2657

gemiddelde

van 4

waarnemingen

0,2529

Proeven bij 35° Celsius met					
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro st in
1e proef . .	21,87	5,1136	0,4442	15,8	7
2e » . .	26,85	7,0144	0,6211	15,8	7
3e » . .	31	12,0458	1,066	20,5	7

us met	25 Gram anilin.				
	0,3238 Gram zoutzuuranilin ($1/10$ N).				
	2,46 Gram diazoamidobenzol ($1/2$ N).				
nen eM ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
	782,5	12	4,327	0,0236	} gemiddelde van 3 waarnemingen 0,0246
	782	14,5	3,059	0,0248	
	782	15	2,307	0,0254	

DISCUSSIE OVER DE UITKOMSTEN.

Zooals uit het volgende tafeltje duidelijk blijkt, stemmen de gevondene en de berekende waarden voor k goed met elkaar overeen.

Temperatuur	k	
	berekend	gevonden
35°	0,0223	0,0246
55°	0,2642	0,2529

Zooals men ziet is de formule van VAN 't HOFF

$$\log k = - \frac{A}{T} + C$$

ook in dit geval de juiste vorm, die de betrekking tusschen omzettingssnelheid en temperatuur uitdrukt.

Wij hebben dus gevonden voor de constante k bij $\frac{1}{10}$ N zoutzuuranilin bij:

25° Celsius		0,0060
35° »		0,0246
45° »		0,0810
55° »		0,2529

Van 25°—35° C. is dus k 4 maal zoo groot geworden

» 35°—45° C.	» » » 3,3	» » » »
» 45°—55° C.	» » » 3,1	» » » »

HOOFDSTUK VI.

INVLOED DER CONCENTRATIE VAN HET DIAZOAMIDOBENZOL OP DE
OMZETTINGSSNELHEID.

ALGEMEENE FORMULE VOOR DE BETREKKING TUSSEN
OMZETTINGSSNELHEID EN TIJD BIJ DE OMZETTING
VAN DIAZOAMIDOBENZOL IN ZIJN ISOMEER
DOOR ZOUTZUURANILIN.

Reeds vroeger heb ik er op gewezen dat bij unimoleculaire omzettingen, de hoeveelheid omgezette stof onafhankelijk is van het volumen dat de stof inneemt, die de omzetting ondergaat. Is dit werkelijk het geval, dan moeten verschillende hoeveelheden diazoamidobenzol in gelijke hoeveelheden anilin opgelost onder den invloed van gelijke hoeveelheden zoutzuuranilin bij dezelfde temperatuur dezelfde constante te geven. Om dit na te gaan heb ik daarover proeven bij 35° en 55° C. opgesteld.

Terwijl vroeger de concentratie van het diazoamidobenzol steeds 0,5 N was genomen ($\frac{1}{2}$ Grammolecule op 1000 Gram anilin), werd nu de concentratie 1,5 maal zoo sterk genomen, en dus 0,75 Grammolecule op 1000 Gram anilin. De concentratie van het zoutzuuranilin was weer evenals bij de vorige proeven 0,1 N.

Proeven bij 35° Celsius met					25
					0,32
					3,65
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro st in
1e proef . .	22,75	5,0126	0,6364	20,9	7
2e » . .	27,42	7,2082	0,9167	21,2	

25 Gram anilin.

as me

0,3238 Gram zoutzuuranilin ($\frac{1}{10}$ N)

3,69 Gram diazoamidobenzol ($\frac{3}{4}$ N).

en

M³.

Barometer-
stand
in mM.

Temperatuur
in Celsius-
graden.

Hoeveelheid
N in
procenten.

Constante
k.

782,5

13

3,977

0,0243

gemiddelde

van 2

waarnemingen

782

14,5

2,781

0,0258

0,0250

Proeven bij 55° Celsius met					25
					0,3
					3,6
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro s in
1e proef . .	0,817	4,4927	0,5714	41,1	
2e » . .	1,583	4,7095	0,5989	27,3	
3e » . .	2,617	7,0100	0,8915	20,7	

25 Gram anilin.

0,3238 Gram zoutzuuranilin ($\frac{1}{10}$ N).

3,69 Gram diazoamidobenzol ($\frac{3}{4}$ N).

Barometer- stand in m.M.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
782	13,5	8,685	0,2622	{ gemiddeld van 3 waarnemingen 0,2643
782	14	5,492	0,2610	
782	14	2,779	0,2697	

DISCUSSIE OVER DE UITKOMSTEN.

Gelijk men uit de volgende tabel kan zien, stemt de gevondene constante zeer goed met die overeen, welke vroeger met 0,5 normaal diazoamidobenzol is gevonden.

Temperatuur	concentratie 0,5	k	0,75
35°		0,0246	0,0250
55°		0,2529	0,2643

De concentratie van het diazoamidobenzol is dus voor de omzettingssnelheid onverschillig, als men niet met al te sterke concentraties werkt: bij de omzetting komt het alleen aan op de temperatuur en op de concentratie van het zoutzuuranilin.

Wanneer men dus voor het vraagstuk geplaatst is, in welken tijd eene willekeurige hoeveelheid diazoamidobenzol bij de temperatuur t , in eene oplossing van zoutzuuranilin in anilin van de normaliteit c , in het isomeer omgezet is, zoo heeft men eerst volgens de formule

$$\log k(t) = - \frac{5355,77689}{273 + t} + 15,75055$$

de constante voor de temperatuur t en de normaliteit 0,1 te berekenen ($k(t)$).

Daar de omzettingssnelheid evenredig is met de concentratie van het zoutzuuranilin, zoo vindt men dan $k(t,c) = 10 \cdot c \cdot k(t)$.

Wil men bijvoorbeeld de concentratie van het zoutzuuranilin berekenen, als in één uur 95 % van het diazoamidobenzol moet worden omgezet, bijvoorbeeld bij 45°, dan heeft men in de formule

$$k_{(t,c)} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

voor a de waarde 14,22 te substitueeren, evenals vroeger, en voor $a-x$ het stikstofgehalte in procenten na één uur nog aanwezig, dus 0,711; dus

$$k_{(t,c)} = \frac{1}{1} \log \frac{14,22}{0,711} = 1,30103$$

Verder heeft men dan voor k_t de vroegere bepaalde constante 0,081, voor 45° en $\frac{1}{10}$ normaal zoutzuuranilin geldende, te substitueeren in $k_{(t,c)} = 10 c k_t$, zoodat

$$c = \frac{k_{(t,c)}}{10 k_t} = \frac{1,30103}{0,81} = 1,60$$

Heeft men dus, zooals FISCHER opgeeft, voor de bereiding van het amidoazobenzol 20 Gram anilin genomen als oplosmiddel, dan heeft men om die omzetting van diazoamidobenzol in amidoazobenzol in één uur ten einde te brengen

$$\frac{129,5 \times 1,60}{50} = 4,144 \text{ Gram}$$

zoutzuuranilin te nemen; zooals men ziet stemt deze uitkomst zeer goed met die van FISCHER overeen, die als practisch gevondene waarde 5 Gr. zoutzuuranilin aangeeft, om de reactie in $\frac{1}{2}$ tot 1 uur te doen eindigen. Betere overeenkomst is trouwens ook niet te verwachten, daar de formule

$$k_{(t,c)} = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

alleen voor kleine concentraties geldt.

HOOFDSTUK VII.

Wij staken hier de proefnemingen over de omzetting van diazoamidobenzol in anilinoplossing onder den invloed van verschillende anilinzouten en gaan over tot het bestudeeren der omzettingssnelheid van diazoamidotoluol ($C_7H_7N_2NH C_7H_7$) in paratoluidin, weer met verschillende toluidinzouten als katalysator. Wij nemen de temperatuur van 45° , omdat lagere temperatuur niet te gebruiken zijn, daar paratoluidin alsdan vast is.

Het zoutzuurtoluidin werd gemaakt door eene afgewogene hoeveelheid paratoluidin bij de berekende hoeveelheid sterk zoutzuur te voegen op een waterbad; bij bekoeling scheidt zich eene kristal massa af, die na afzuigen, afwasschen met weinig water en afpersen nog eens in niet te veel warm water werd opgelost en omgekristalliseerd; na afpersing met filtreerpapier werden de kristallen in een vacuumexsiccator boven chloorcalcium gedroogd. Ter beoordeeling van de zuir-

verheid werden 0,1699 Gram in water opgelost en met 0,10224 normale baryt getitreerd; het bleek mij dat 11,45 cM³ noodig waren ter neutralisatie; dit wijst op 0,042728 Gram HCl; theoretisch 0,0432 Gram.

Het diazoamidotoluol werd op dezelfde wijze gemaakt als FISCHER voor diazoamidobenzol opgeeft, alleen werd voor anilin nu steeds toluidin gelezen; eene analoge bereiding heb ik vroeger ook reeds voor het diazoamidobenzoltoluol vermeld. Om k te berekenen moet men nu voor a in de formule

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

het stikstofgehalte in procenten van het diazoamidotoluol, 12,44, substitueeren; de andere waarden behouden de vroeger genoemde beteekenis. Het zoutzuur-toluidin werd weer in twee concentraties, namelijk 0,05 en 01, normaal aangewend en de volgende uitkomsten hiermee verkregen:

Proeven bij 45° Celsius m					25 0,1 2,8
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- toluol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro s in
1e proef . .	22,3	4,5144	0,4506	36,9	7
2e » . .	49,05	4,4678	0,4459	26,5	7
3e » . .	74,45	4,7622	0,4753	20,2	7
4e » . .	100	4,3282	0,4320	13,4	7

25 Gram paratoluidin.

0,17935 Gram zoutzuurtoluidin (0,05 N).

2,812 Gram diazoamidotoluol ($\frac{1}{2}$ N).

Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
768	11	9,817	0,00461	gemiddelde van 4 waarnemingen 0,0049
762	10	7,099	0,00496	
767	9	5,403	0,00486	
772	11	3,7613	0,00519	

Proeven bij 45° Celsius met

	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- toluol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .
1e proef . .	21,65	4,4675	0,4459	28,6
2e » . .	26,57	4,5160	0,4507	26
3e » . .	46,47	4,455	0,4447	16,7
4e » . .	71,80	9,1776	0,9161	18,8

25 Gram paratoluidin.

0,3587 Gram zoutzuurtoluidin (0,1 N).

2,812 Gram diazoamidotoluol ($\frac{1}{2}$ N).

as me en M ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	Constante <i>k</i> .	
	773	11	7,740	0,0095	gemiddelde van 4 waarnemingen 0,0095
	771	11,5	6,928	0,0095	
	766	11,5	4,480	0,0095	
	771	13	2,449	0,0098	

DISCUSSIE OVER DE RESULTATEN.

Ook hier valt de evenredigheid van de omzettingssnelheid en hoeveelheid zoutzuurtoluidin dadelijk in het oog; ook blijkt dat de omzettingssnelheid hier veel kleiner is dan bij het diazoamidobenzol in anilinoplossing onder den invloed van $\frac{1}{10}$ normaal zoutzuur-anilin; want daar was $k = 0,0810$, hier $0,0095$.

Om de werking van trichloorazijnzuurtoluidin op de omzetting te kunnen nagaan, werd dit praeparaat eerst op de volgende wijze gemaakt:

Eene hoeveelheid trichloorazijnzuur werd in weinig water opgelost en in de warmte, op een waterbad, de berekende hoeveelheid toluidin bijgevoegd; de kristalmassa, die bij bekoeling zich afscheidde, werd afgezogen, afgewasschen met weinig water en in het vacuum boven Ca Cl_2 gedroogd.

Ter beoordeeling van de zuiverheid werden $0,1376$ Gr. van het zout in water opgelost, en met $0,10224$ normale baryt getitreerd met phenolphthaleïne als indicator; het bleek mij dat er 5 cM^3 van die loog noodig waren, hetgeen wijst op een gewicht aan trichloorazijnzuur van $0,08358$ Gram; theoretisch $0,08311$ Gram ¹⁾.

¹⁾ Het trichloorazijnzuur-p-toluidin is al door BARALIS (Jahresberichte 1884, 698) beschreven.



Proeven bij 45° Celsius met				
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazoaamido- toluol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .
1e proef . .	20,2	4,8858	0,4822	43
2e » . .	45,9	4,4577	0,4400	37,8
3e » . .	91,65	4,4389	0,4381	37,3

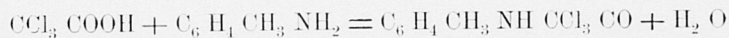
25 Gram paratoluidin.

0,6762 Gram trichloorazijnzuurtoluidin ($\frac{1}{10}$ N).

2,812 Gram diazoamidotoluol ($\frac{1}{2}$ N).

S me en M ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.		
	763	9,5	10,69		
	766	9	10,37		
	772	11	10,26		

Wij komen hier tot het eigenaardige resultaat, dat de in het begin omgezette hoeveelheid diazoamidotoluol niet meer verandert, want de hoeveelheid losgelatene N blijft constant, hoe lang wij ook de proef voortzetten. Het is zeer waarschijnlijk dat wij hier met eene toluidvorming te doen hebben, volgens de vergelijking:



zoodat het trichloorazijnzuur door deze reactie langzamerhand geheel in toluid wordt omgezet. Van dat oogenblik af moet de hoeveelheid ontwikkelde stikstof constant zijn, zooals hierboven gebleken is.

H O O F D S T U K V I I I .

Om de omzetting van diazoamidobenzol in zijn isomeer ook in andere oplosmiddelen te kunnen bestudeeren, werd hiervoor chloroform genomen.

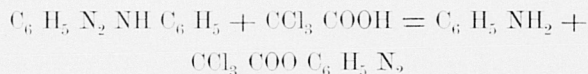
In 25 Gram chloroform werden 0,4724 Gram monochloorazijnzuur ($^{2/10}$ N) opgelost en daarna als de inhoud van het fleschje de temperatuur van 25° C. had aangenomen, 2,46 Gram diazoamidobenzol bijgevoegd; een dag later had zich een groote bruine kristal massa afgezet; het onderzoek hiermee werd daarom afgebroken.

Als derde oplosmiddel koos ik benzol; in 25 Gram benzol werden 0,8174 Gram trichloorazijnzuur opgelost ($^{2/10}$ N), en daarna 2,46 Gram diazoamidobenzol.

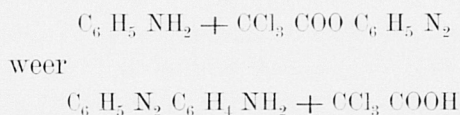
Reeds een kwartier later hadden zich groote zwart-bruine kristallen afgescheiden, die na verloop van tijd in zwart overgingen; om nader te kunnen constateeren wat hier had plaats gevonden, werd de kristal massa op een filter gebracht en afgezogen; met

verdund zoutzuur behandeld, werd de kleur rood, om daarna met natronloog in geel over te gaan. Wij besluiten hieruit dat amidoazobenzol aanwezig is; verder werd in het filtraat naar anilin gezocht, door dit met water uit te schudden, het water met scheitrechter te verwijderen en hierin met chloorkalk te reageeren. De paarsche kleur wees op de aanwezigheid van anilin.

Het verloop der reactie is dus waarschijnlijk de volgende:



en daarna geven



Ook het bestudeeren dezer omzetting is dus onmogelijk.

Daar deze vloeistoffen zich dus niet leenen voor het bestudeeren der omzetting, daar òf de zouten niet oplossen òf zich producten afscheiden, werd absolute alcohol genomen, waarin zoutzuur werd opgelost; door titratie werd de normaliteit vastgesteld, zoodat men in staat is door slechts bepaalde hoeveelheden van deze oplossing bij eene hoeveelheid absolute alcohol te voegen, de normaliteit van de laatste willekeurig groot of klein te maken; een klein dun buisje met de getitreerde en gewogene oplossing werd daarvoor op een bepaald tijdstip bij de oplossing van diazoa-

midobenzol in absoluten alcohol gevoegd, die eerst natuurlijk weer op de temperatuur van 25° Celsius was gebracht.

Ter neutralisatie van de natron werd voortaan azijnzuur genomen, omdat mij te voren gebleken was dat natron de oplossing van diazoamidobenzol in alcohol donker kleurt en er dus eene reactie plaats vindt, terwijl voor de uitdrijving der stikstof nu azijnzuur werd genomen in plaats van verdund zwavelzuur, omdat in het kolfje, waarin de ontleding plaats heeft, in het mengsel van alcohol en water (het laatste is door het inspoelen bijgekomen) bij aanwezigheid van een sterk zuur de omzetting van diazoamidobenzol in zijn isomeer verder zou gaan, terwijl zulk een zwak zuur als azijnzuur in zulk een korten tijd geene merkbare verdere omzetting geeft.

Proeven bij 25° Celsius n

	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .
1e proef . .	1,133	7,3754	0,3436	27,5
2e » . .	2,633	10,0343	0,4674	32,4
3e » . .	22,33	11,2592	0,5244	17,5
4e » . .	48,6	11,6811	0,5441	10,1

ius m men r cM ³ .	50 Gram absolute alcohol. 0,3474 Gram absolute alcohol + zoutzuur van normaliteit 1,587.					De normaliteit van het zoutzuur is dus 0,0103
	2,46 Gram diazoamidobenzol.					
	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	<i>k.</i>	<i>K z c</i>	
5	762	13,5	9,414	0,1578	0,0126	
4	763	14	8,146	0,0918	0,0100	
5	760	11	3,958	0,02484	0,0056	
1	756	11,5	2,186	0,01638	0,0049	

Proeven bij 25° Celsius me

	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazoomido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .
1e proef . .	1,11	4,260	0,1907	19,5
2e » . .	2,51	5,8847	0,2453	20,2
3e » . .	3,817	7,2573	0,3249	24,4
4e » . .	5,166	7,5496	0,3379	23,8
5e » . .	24,3	7,5260	0,3369	19,7

s me	50 Gram absolute alcohol. 2,4879 Gram absolute alcohol + zoutzuur van 0,11 N. 2,46 Gram diazoamidobenzol.			De normaliteit van het zoutzuur wordt hier 0,0051.	
en M ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	k.	K z e
	753	17	11,69	0,0766	(0,00315)
	753	17,5	9,394	0,0717	0,00658
	752	18	8,537	0,0581	0,00658
	752	18	8,005	0,0483	0,00607
	759	16	6,773	0,0133	(0,00210)

DISCUSSIE OVER DE UITKOMSTEN.

Wanneer wij eenen blik slaan op de vorige tabellen, dan zien wij een groot verschil met onze vorige onderzoeken; immers terwijl wij daar steeds eene constante waarde voor de omzettingssnelheid vonden, wordt de k (in de voorlaatste reeks) hier steeds kleiner, hoe verder de omzetting voortschrijdt. Klaarblijkelijk komt het daarvan dat de absolute alcohol niet van basisch karakter is, zooals het oplossingsmiddel bij de vorige proeven, maar zich neutraal verhoudt; want hier vindt het gevormde amidoazobenzol gelegenheid zich ten deele met het zoutzuur te binden, eene reactie die niet kon plaats hebben toen anilin als medium fungeerde, want anilin, dat bovendien in groote overmate voorhanden is, is sterker basisch dan amidoazobenzol. Hoe meer amidoazobenzol dus gevormd wordt, hoe langzamer de omzetting moet verlopen, want des te meer vrij zoutzuur wordt aan de reactie onttrokken, een resultaat dat ook uit de tabellen duidelijk blijkt. Zooals men uit de tabellen ziet, dalen de waarden voor k , uit de gewone formule voor de monomoleculaire reactie berekend, zeer snel.

Ofschoon ik altijd zeer weinig zoutzuur met betrekking tot de hoeveelheid amidoazobenzol, dat zich vormen kan, heb genomen, ging de reactie toch steeds verder, hoewel reeds na korten tijd veel meer amidoazobenzol aanwezig is, dan ter neutralisatie van het zoutzuur noodig is.

Dit wijst daarop dat zoutzuuramidoazobenzol in alcoholische oplossing voor een klein deel in zoutzuur en amidoazobenzol gesplitst is. Dat dit werkelijk het geval is blijkt uit proefnemingen, door prof. GOLDSCHMIDT uitgevoerd over de versnelling der esterificatie van phenylazijnzuur in alcoholische oplossing door zoutzuuramidoazobenzol, terwijl phenylazijnzuur in alcohol alleen opgelost, ook na zeer lang staan hiermee geene noemenswaardige esterificatie vertoonde.

Zoo kon bij eene 0,0086 normale oplossing van zoutzuuramidoazobenzol eene vrij sterke versnelling der esterificatie opgemerkt worden, wat met zekerheid de aanwezigheid van vrij zoutzuur in zulk eene oplossing bewijst.

Trachten wij de omzetting van diazoamidobenzol in zijn isomeer in alcoholoplossing onder den invloed van zoutzuur aan eene formule te binden. De hoeveelheid vrij zoutzuur, die in een mengsel van diazoamidobenzol, alcohol en zoutzuur aanwezig is, wordt door de evenwichtsvergelijking bepaald:

$$\frac{\text{amidoazobenzol} \times \text{vrije zoutzuur}}{\text{amidoazobenzolchloorhydraat} \times \text{alcohol}} = \text{constant.}$$

Stellen wij de hoeveelheid alcohol constant en noemen wij de geheele hoeveelheid amidoazobenzol, zoo wel in vorm van zoutzuurzout als vrij aanwezig, x ; verder stellen wij de geheele hoeveelheid zoutzuur $= c$, dus dat is die concentratie van het zoutzuur, die wij voor de omzetting hebben genomen; verder

noemen wij y dat gedeelte van het zoutzuur dat in vrijen toestand aanwezig is, dan is $c-y$ het aan amidoazobenzol gebondene zoutzuur, dus de concentratie van het amidoazobenzolchlorhydraat.

Voor de concentratie van het vrije amidoazobenzol vinden wij dus $x-c+y$; zetten wij deze waarde in de evenwichtsvergelijking, dan komt er:

$$\frac{(x-c+y)y}{c-y} = z$$

of

$$y = -\frac{x+z-c}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{x+z-c}{2}\right)^2 + xc}$$

Daar de omzettingssnelheid evenredig is met de hoeveelheid vrij zoutzuur, en met de hoeveelheid diazoamidobenzol op den tijd t nog aanwezig, zoo krijgen wij, wanneer K de snelheidsconstante voor eene normale oplossing van het zoutzuur is, bij aanwezigheid van eene hoeveelheid y vrij zoutzuur, de vergelijking:

$$\frac{dx}{dt} = K y (a-x)$$

Substitueeren wij hierin de bovengenoemde waarde van y , dan komt er:

$$\frac{dx}{dt} = K \left\{ -\frac{x+z-c}{2} + \sqrt{\left(\frac{x+z-c}{2}\right)^2 + xc} \right\} (a-x)$$

Het is moeilijk deze betrekking te integreeren en het integraal in een passenden vorm te brengen. Bijzonder moeilijk is het echter de evenwichtsconstante

z te bepalen. Wel heeft prof. GOLDSCHMIDT door middel van esterificatiesnelheden bij benadering de waarde 0,000055 voor z gevonden, maar voor andere zuren die z te bepalen is tot heden niet mogelijk geweest. Men kan echter door de volgende beschouwingen deze moeilijkheden vermijden.

Wanneer men in aanmerking neemt, dat in de formule

$$\frac{(x - c + y) y}{c - y} = z$$

y na verloop van korten tijd tengevolge van de vorming van eene groote overmate van amidoazobenzoi zeer klein wordt, (dit volgt daaruit dat z zoo klein is) zoo mag men y tegen c verwaarloozen. De formule krijgt dan den vorm:

$$\frac{(x - c) y}{c} = z \text{ en } y = \frac{z c}{x - c}$$

Substitueert men dit in de formule voor de reactiesnelheid, dan komt er:

$$\frac{dx}{dt} = K \frac{z c}{x - c} (a - x)$$

of:

$$\frac{(x - c) dx}{z c (a - x)} = K dt.$$

Dit is gemakkelijk te integreeren; er komt dan namelijk:

$$Kt = \frac{1}{c z} \left\{ -(a - c) l(a - x) - x \right\} + \text{constant}.$$

Voor $t = 0$ is $x = 0$, dus met invoering van de Brigg. logaritmen:

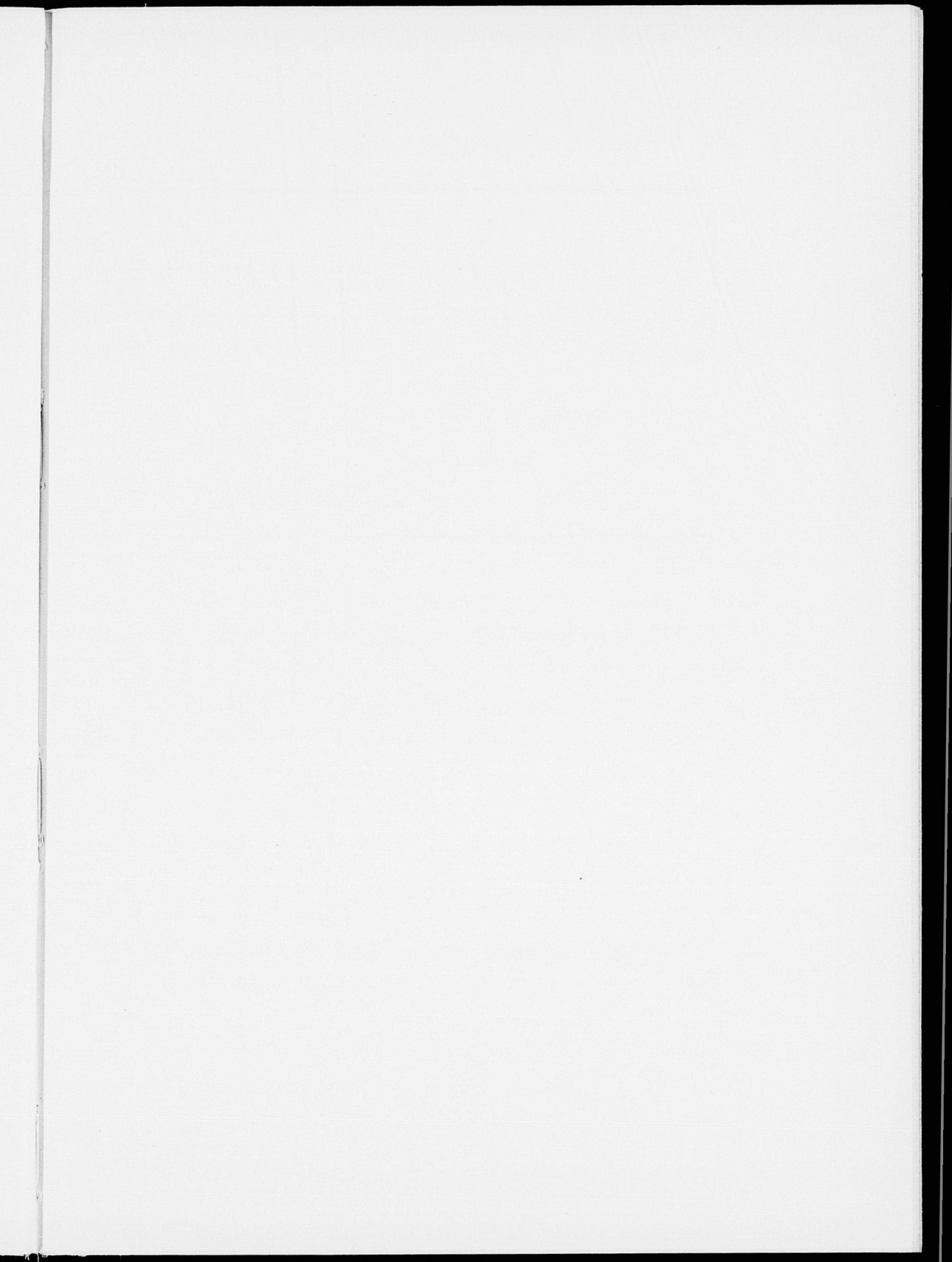
$$K = \frac{1}{tcz} \left\{ 2,3 (a - c) \log \frac{a}{a - x} - x \right\}$$

z is een gemeenschappelijke factor, en is het dus niet noodig deze te bepalen. In de tabellen is onder Kzc de constante uit deze vergelijking berekend.

Zooals men ziet neemt deze constante veel langzamer af dan de k volgens de gewone vergelijking berekend; ook valt duidelijk in het oog dat de reactiesnelheid evenredig met de hoeveelheid zoutzuur verloopt. Dat de overeenstemming bij de sterke concentratie van het zuur minder goed is, komt waarschijnlijk daarvan, dat de nevenreacties bij de aanwezigheid van veel vrij zoutzuur het sterkst optreden.

Om nog een rechtstreeksch bewijs daarvoor te hebben dat het amidoazobenzolchloorhydraat, tengevolge van gedeeltelijke splitsing in zijne componenten in staat is de omzetting te bewerken, heb ik de volgende proef opgesteld:

Zuiver amidoazobenzolchloorhydraat, naar het voorschrift van E. FISCHER (Anleitung zur Darstellung Chemischer Präparate) gemaakt, werd in alcohol opgelost en wel 0,1167 Gram op 50 Gram alcohol, dus 0,01 grammolecule op 1000 Gram alcohol. Bij deze oplossing werd 2,46 Gram diazoamidobenzol gevoegd en verder evenals bij de vorige proefnemingen gewerkt. Zooals men uit de volgende tabel ziet, heeft de omzetting op dezelfde wijze plaats.



Proeven bij 25° Celsius n					50
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	0,1 2,4 Baro st in
1e proef . .	1,13	8,1164	0,3798	34,1	7
2e » . .	2,63	8,0338	0,3759	29,8	7
3e » . .	22,33	11,0260	0,5159	22,9	7
4e » . .	48,6	12,9799	0,6071	14,6	7

50 Gram absoluten alcohol.

0,1167 Gram zoutzuuramidoazobenzol ($\frac{1}{100}$ N)

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{4}$ N).

men er cm ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	<i>k</i> .	<i>K z c</i>
1	746	16	10,20	0,1272	0,00743
8	746	17	8,98	0,0756	0,00684
9	742	15	5,047	0,0201	0,00391
6	746	13	2,778	0,01458	0,00392

De constante $K \times c$ werd evenzoo berekend als bij de vorige proeven. Bij de eerste proefnemingen krijgt men waarden, die ongeveer met de uitkomsten, met dezelfde concentratie van het vrije HCl, overeenstemmen. Later dalen de waarden, evenals bij de andere proeven; het maakt dus den indruk of bij langen tijd staan op een of andere wijze HCl aan de reactie onttrokken wordt.

HOOFDSTUK IX.

Het oudste voorschrift ter bereiding van amidoazobenzol is dit, dat men op eene alcoholische oplossing van diazoamidobenzol zoutzuuranilin laat inwerken. Ik heb ook dit geval onderzocht. Diazoamidobenzol werd in alcoholische oplossing door zoutzuuranilin omgezet, waarbij de concentraties van dit zout zeer verschillend waren gekozen (0,1 en 0,00526 N), dus de eene 19 keer zoo groot als de andere.

Proeven bij 25° Celsius					
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazoamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro st in
1e proef . .	1,66	5,6493	0,2617	13,5	7
2e » . .	2,75	12,1784	0,5641	19,2	7
3e » . .	4,933	15,2092	0,7045	16,1	7
4e » . .	27,03	14,8904	0,6897	3,6	7

50 Gram absoluten alcohol.

0,6475 Gram zontzuuranilin ($\frac{1}{10}$ N)

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{4}$ N).

men r cM ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	<i>k.</i>	<i>K z c</i>
5	769	11	5,954	0,2268	0,043
e	769	10,5	4,068	0,1974	0,048
	769	10,5	2,731	0,1452	0,035
	768	11,5	0,619	0,05034	(0,020)

Proeven bij 25° Celsius					
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Barom. sta. in mm.
1e proef . .	3,75	5,7426	0,2691	20,5	760
2e » . .	23,36	9,8495	0,4616	24,3	760
3e » . .	49,02	9,9444	0,4469	17	760
4e » . .	73,66	14,9432	0,7003	18,6	760

50 Gram absoluten alcohol.

0,0340 Gram HCl anilin (0,00526 N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{4}$ N).

men er cM ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	<i>k.</i>	<i>K z c</i>
5	768	13,5	9,029	0,00526	(0,0059)
3	764	14	6,200	0,01542	0,0026
	762	13	4,643	0,00992	0,0023
6	760	12	3,136	0,0089	0,0025

De berekening der constanten kan hier niet plaats hebben op dezelfde wijze als bij het vrije zoutzuur.

Daar de hoeveelheid vrij zoutzuur (c), die afgesplitst is, zeer klein is, zooals uit esterificatieproeven blijkt, zoo werd de formule

$$K = \frac{1}{t z c} \left(2.3 a \log \frac{a}{a-x} - x \right) \text{ gebruikt.}$$

De constanten stemmen in beide tabellen beter overeen, dan bij het werken met vrij zoutzuur. Men ziet dus dat de nevenreacties, die het regelmatig verloop storen, hier minder plaats vinden, en dat dus weer de practijk de betere methode heeft aangewezen.

Van de laatste waarde in de tabel van de sterke oplossing kan men afzien, omdat het gehalte aan onveranderd diazoamidobenzol daar reeds te klein is: evenzoo van de eerste waarde, in de 2e tabel, omdat daar nog te weinig omgezet is. Als men de andere waarden vergelijkt, dan ziet men dat de reactiesnelheid evenredig is met de concentratie van het zoutzuuranilin.

HOOFDSTUK X.

In aansluiting met de voorgaande proeven heb ik ook eenige opgesteld met paradiazoamidotoluol; men meende vroeger dat dit lichaam niet werd omgezet in zijn isomeer, maar later hebben NÖLTING en WITT gevonden dat men de omzetting in paratoluidin onder den invloed van zoutzuurtoluidin kan bewerkstelligen; echter is ook door SONNENFELD ¹⁾ bewezen dat dit ook in alcoholoplossing gebeurt, mits men slechts eene groote hoeveelheid zoutzuurparatoluidin toevoegt.

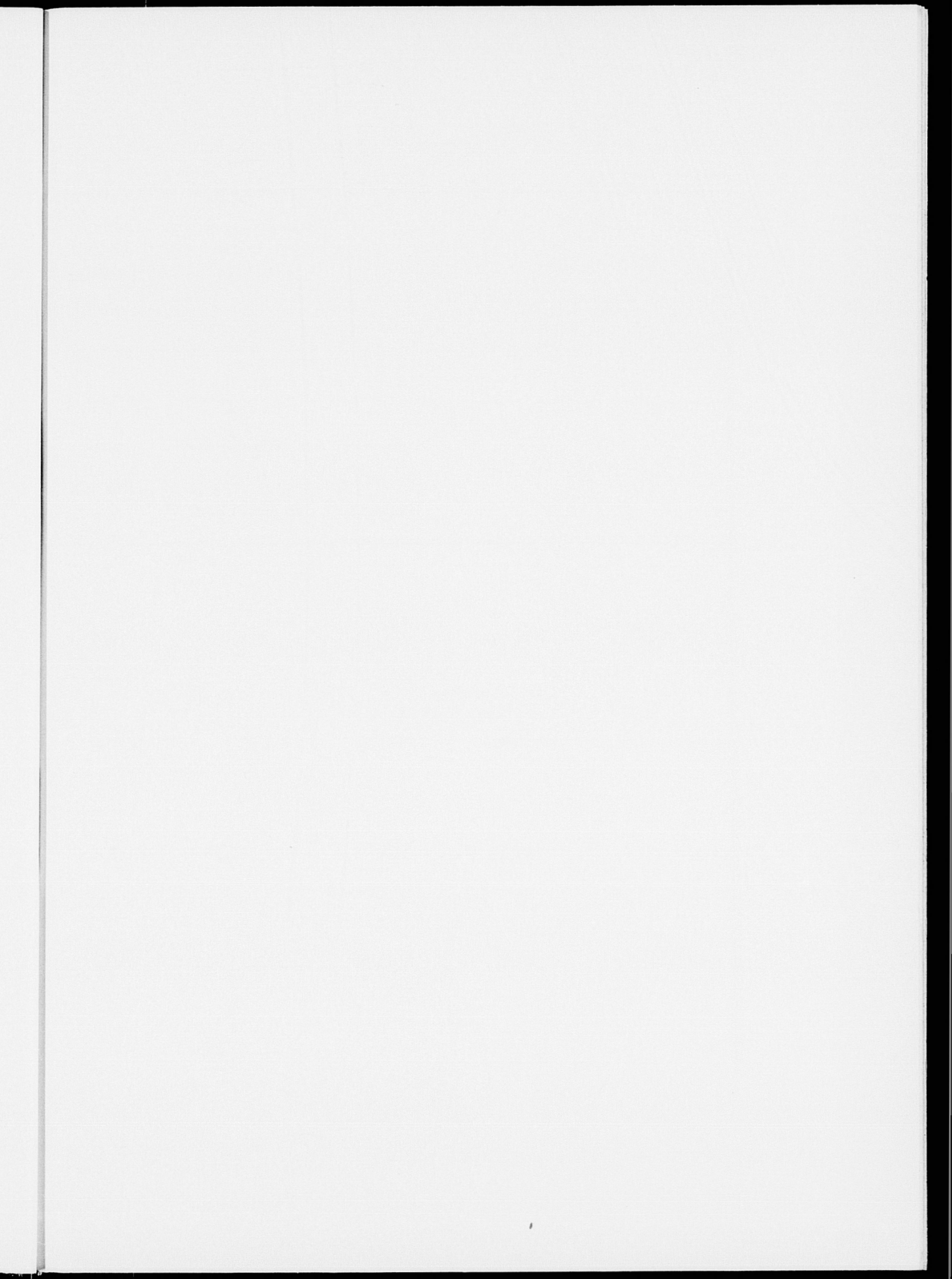
Daarom moest het mogelijk zijn ook de omzetting in alcoholische oplossing onder den invloed van vrij zoutzuur uit te voeren. Dit was ook het geval, ofschoon vele nevenproducten daarbij ontstonden.

De concentratie van het diazoamidobenzol is slechts $\frac{1}{8}$ normaal genomen wegens de slechte oplosbaarheid in kouden alcohol.

In de volgende tabel zijn de resultaten te vinden.

¹⁾ Inauguraldissertation, Zürich 1894.

Men ziet dat de reactie veel langzamer gaat dan bij diazoamidobenzol. Men heeft er aan te denken, dat α in dit geval de evenwichtsconstante van zoutzuur-amidoazotoluol en zijne componenten grooter is, dan bij amidoazobenzol, want amidoazotoluol is eene zwakkere basis dan het voorgaande lichaam; desniettegenstaande zijn de waarden van $K \alpha c$ veel kleiner dan bij de overeenkomstige omzetting bij amidoazobenzol.



Proeven bij 25° Celsius m					
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- toluol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro s in
1e proef . .	4,1	7,3110	0,1902	16,1	7
2e » . .	23,23	7,6141	0,1981	13,5	
3e » . .	48,91	9,4980	0,2472	15,1	
4e » . .	143,6	6,9404	0,1844	9,6	

50 Gram absoluten alcohol.

2,6186 Gram absoluten alcohol + zoutzuur
van normaliteit 0,102.

De normaliteit van
het HCl wordt
dus 0,00513.

1,406 Gram diazoamidotoluol ($\frac{1}{8}$ N).

Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	<i>k.</i>	<i>K z c</i>
767,5	13,5	10,03	0,0228	0,00039
767,5	11	8,165	0,00786	0,00033
755	11	7,197	0,004854	0,00027
769	10	5,996	0,00221	0,00016

HOOFDSTUK XI.

Ten slotte werd nog de omzetting van diazoamido-benzol in alcoholische oplossing onder den invloed van organische zuren onderzocht.

Gebruikt werden *o* - nitrobenzoëzuur, *m* - nitrobenzoëzuur, *o* - toluylzuur en benzoëzuur. Deze zuren zijn in waterige oplossing van zeer verschillende sterkte, zooals uit het volgende tabelletje der affiniteitsconstanten (100 *k*) blijkt:

<i>o</i> - nitrobenzoëzuur	0,616
<i>m</i> - nitrobenzoëzuur	0,0345
<i>o</i> - toluylzuur	0,0120
benzoëzuur	0,0060

Omdat de omzetting vrij langzaam gaat heb ik de concentraties der zuren $\frac{1}{10}$ normaal gekozen. Wanneer men de constante (*k*) naar de gewone vergelijking voor monomoleculaire omzettingen berekent, ziet men deze waarden weer snel afnemen. De oorzaak is dezelfde als bij het zoutzuur, namelijk deze, dat het

ontstane amidoazobenzol een deel van het zuur bindt en wel des te meer, hoe verder de reactie voortgeschreden is. Eene rationeele formule af te leiden is zeer lastig, daar men van de dissociatie dier zuren in alcoholoplossing niet veel weet.

De beste overeenstemming heb ik gekregen, wanneer ik weer de waarde K_{zc} uit de formule

$$K = \frac{1}{ztc} \left(2.3 a \log \frac{a}{a-x} - x \right)$$

berekende.

De laatste kolom der tabellen bevat deze waarden; men ziet dat bij de zwakkere zuren goede overeenstemming is verkregen, terwijl het sterkste zuur het orthonitrobenzoëzuur eene groote afname vertoont. Zooals men ziet wijzen de constanten daarop, dat deze zuren niet dezelfde dissociatie vertoonen, als in waterige oplossing, want het *m*-nitrobenzoëzuur, dat in waterige oplossing sterker is, dan *o*-toluylzuur en benzoëzuur, geeft eene kleinere constant dan deze. Dat de constanten voor benzoëzuur en *o*-toluylzuur bijna gelijk zijn, wijst daarop dat deze twee zuren in alcoholische oplossing bijna even sterk gesplitst zijn.

Hetzelfde hebben LELLMANN en SCHLIEMANN, *Annalen* 270 Bl. 216, gevonden; zij hebben het evenwicht van de baryumzouten dezer zuren en oxyanthrachinon in alcoholische oplossing, spektrometrisch bestudeerd, en hebben voor de evenwichtsconstanten van benzoëzuur 20,7 en voor die van *o*-toluylzuur 21,9 gevonden.

Proeven bij 25° Celsius met					
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro- st in
1e proef . .	1,133	8,1370	0,3756	34,5	7
2e » . .	2,633	8,6042	0,3971	33	7
3e » . .	23,47	10,4086	0,4804	25,1	7
4e » . .	49,97	12,0113	0,5544	18,5	7
5e » . .	71,83	5,9980	0,2768	7,2	7

50 Gram absolute alcohol.

0,8350 Gram orthonitrobenzoëzuur ($\frac{1}{10}$ N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{4}$ N).

Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	<i>k.</i>	<i>K z c</i>
757	12	10,80	0,1050	0,0076
757	12	9,775	0,0618	0,0051
758	15	6,071	0,01572	0,0030
764	15	3,906	0,01122	0,0028
754	12,5	3,044	0,00930	0,0026

Proeven bij 25° Celsius met					50
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	1,8 2,4
1e proef . .	1,133	5,7961	0,2675	29,1	Baro s in
2e » . .	2,633	6,4278	0,2965	30	7
3e » . .	22,33	9,6671	0,4462	34,3	7
4e » . .	48,6	9,2984	0,4292	25,6	7

50 Gram absolute alcohol.

1,8350 Gram metanitrobenzoëzuur ($\frac{1}{10}$ N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{4}$ N).

n M ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	<i>k.</i>	<i>K z c</i>
	758	14	12,69	0,04362	0,0013
	758	14,5	11,78	0,03102	0,0016
	764	14,5	9,025	0,00882	0,0010
	753	14	6,916	0,00642	0,0011

Proeven bij 25° Celsius met					50
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	0,6 2,4
1e proef . .	18,85	12,0252	0,5567	32,8	7
2e » . .	23,15	11,8014	0,5463	31,7	7
3e » . .	43,85	11,4434	0,5297	24,5	
4e » . .	93,43	13,4381	0,6221	19,4	

50 Gram absolute alcohol.

0,6800 Gram *o*-toluylzuur ($\frac{1}{10}$ N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{4}$ N).

as me hen eM ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	<i>k.</i>	K $\propto c$
	761	13	6,937	0,01656	0,0033
	761	16	6,739	0,01404	0,0023
	760	16	5,364	0,00966	0,0019
	742	16	3,468	0,00654	0,0018

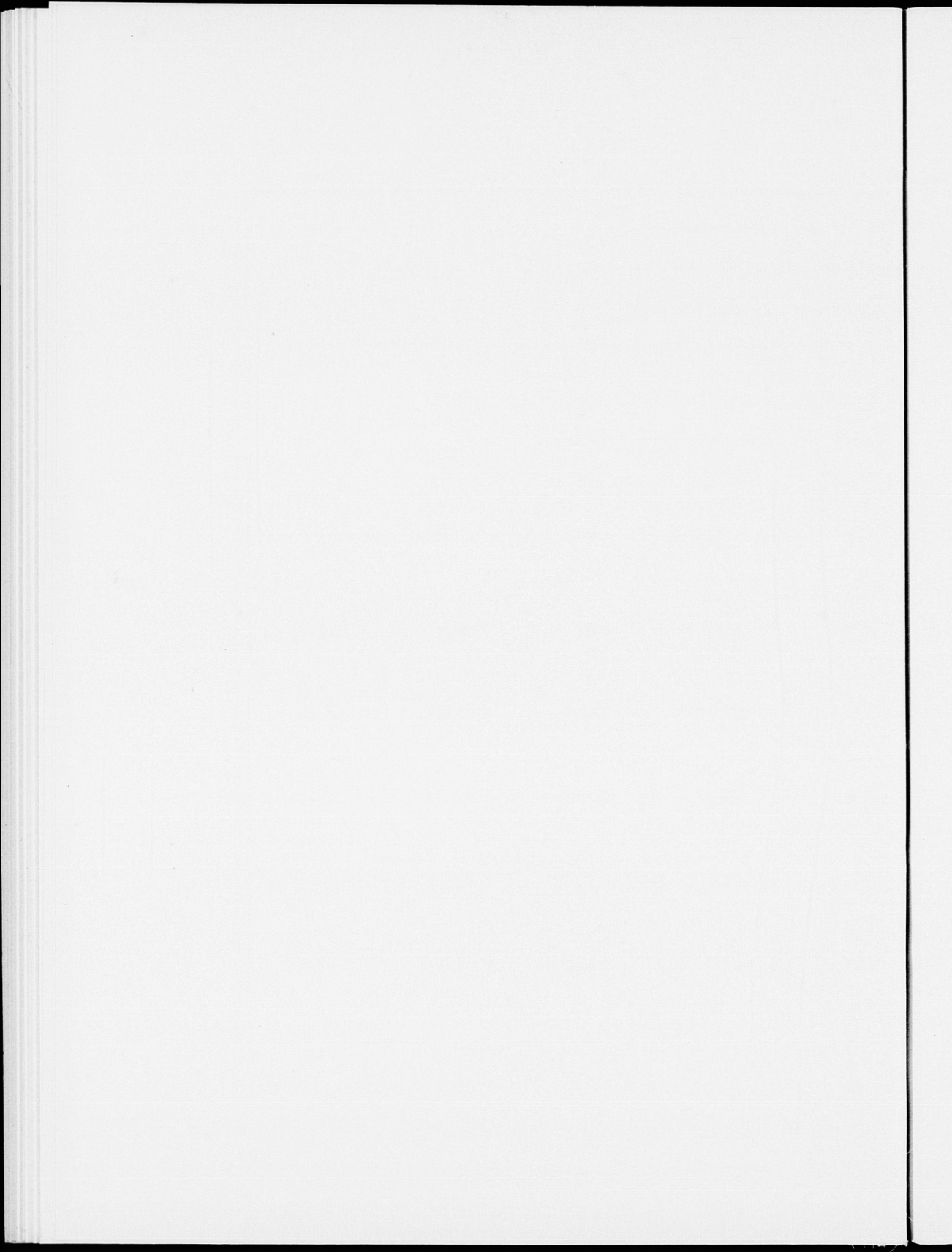
Proeven bij 25° Celsius met					50
					0,6
					2,4
	Tijd in uren.	Gewicht van het mengsel in Grammen.	Gewicht van het diazamido- benzol in Grammen.	Volumen der N in cM ³ .	Baro sta in
1e proef . .	18,85	9,2306	0,4279	27,7	73
2e » . . .	23,15	9,9458	0,4610	27,7	73
3e » . . .	44,33	9,1549	0,4244	19,9	73
4e » . . .	67,27	12,0336	0,5578	20,9	70
5e » . . .	91,91	10,9434	0,5065	15,6	70

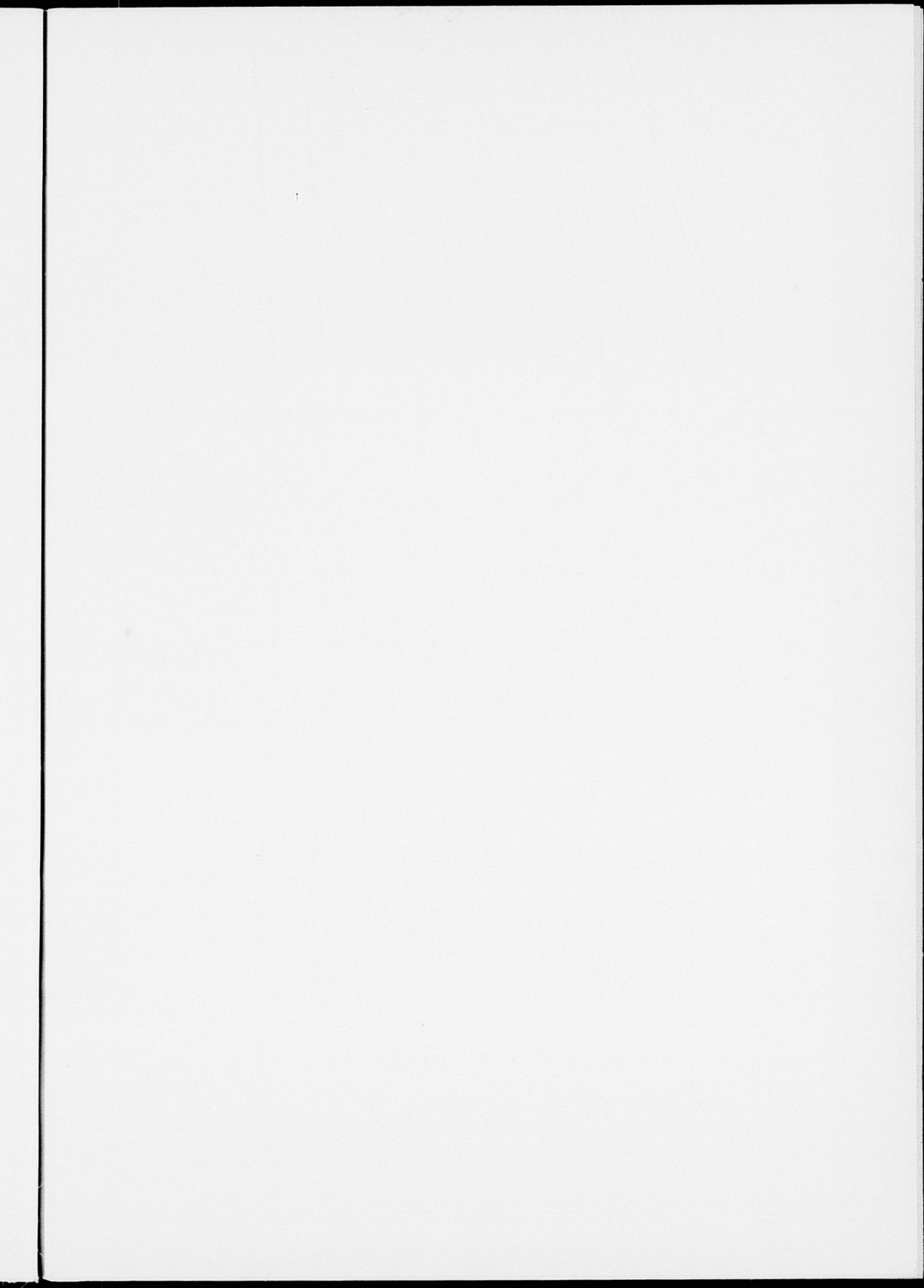
50 Gram absolute alcohol.

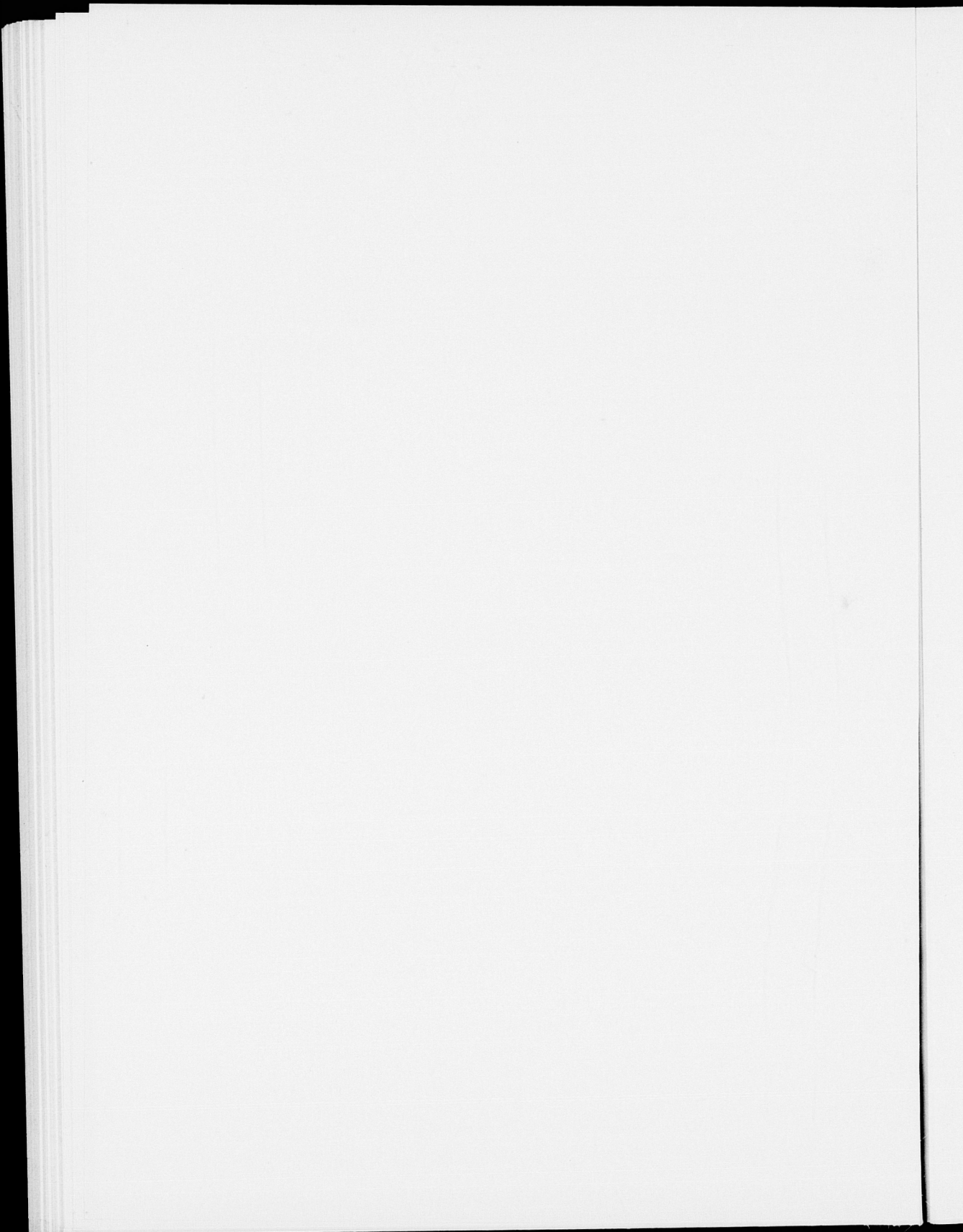
0,6100 Gram benzoëzuur ($\frac{1}{10}$ N).

2,46 Gram diazoamidobenzol ($\frac{1}{4}$ N).

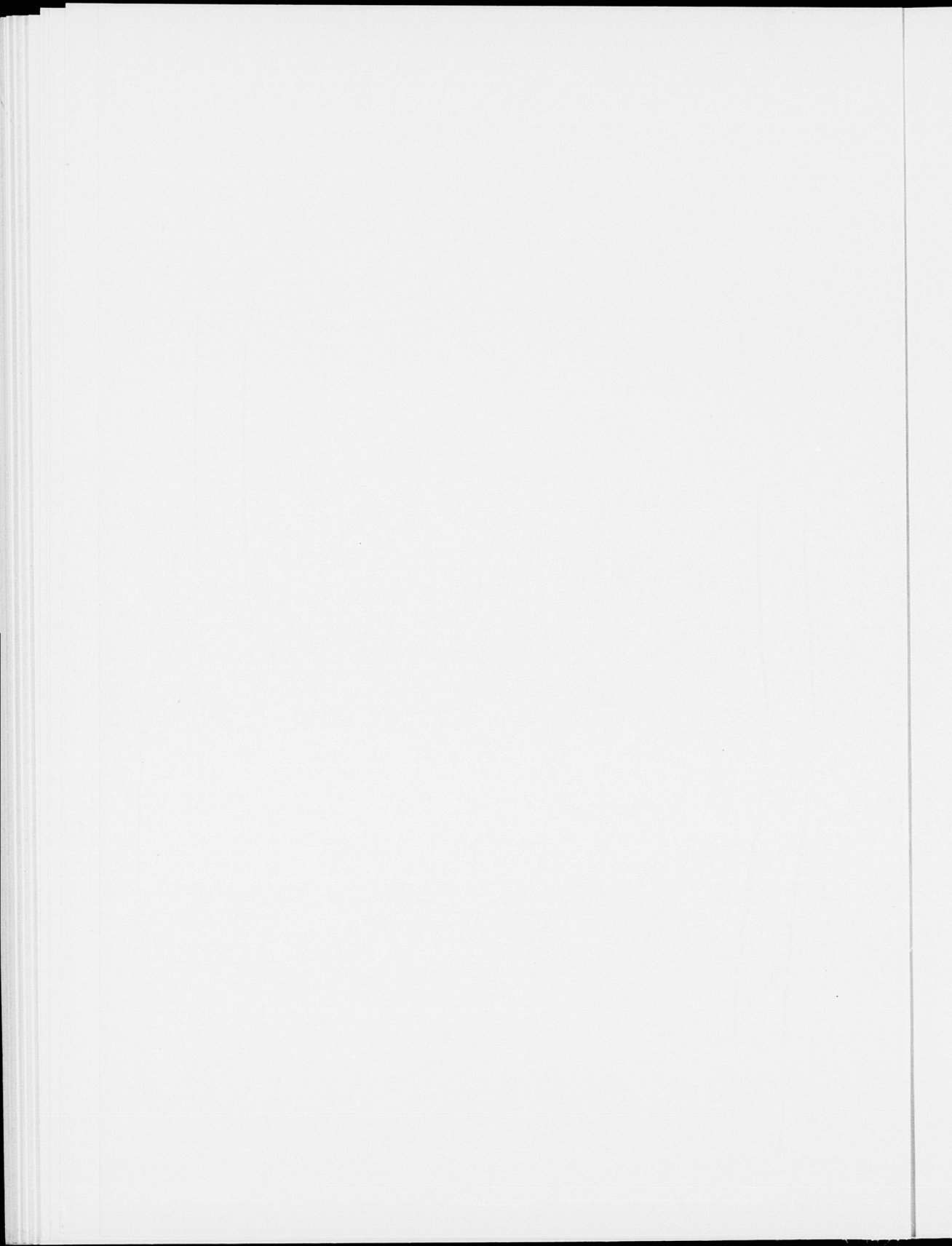
en M ³ .	Barometer- stand in mM.	Temperatuur in Celsius- graden.	Hoeveelheid N in procenten.	k.	K x c
	756	11,5	7,621	0,01434	0,0021
	756	10,5	7,058	0,01314	0,0021
	759	12	5,529	0,00924	0,0019
	765	13,5	4,425	0,00750	0,0018
	761	15	3,593	0,00648	0,0017







STELLINGEN.



I.

De omzetting der diazoamidolichamen in de isomere amidoazoverbindingen in anilinoplossing onder den invloed van verschillende anilinzouten is eene één-atomige katalytische reactie.

II.

Bij katalytische omzettingen kan men door snelheidsbepalingen te weten komen, of de katalysator als zoodanig, of een der splitsingsproducten daarvan de omzetting bewerkt.

III.

Het tijdelijk verleen van octrooi voor nuttige uitvindingen is wenschelijk.

IV.

Voor de gerechtelijke chemie is de dialyse van weinig belang.

V.

Argon is geen element, en vindt daardoor geene plaats in het periodiek systeem.

VI.

Er bestaat levenskracht.

VII.

Anilinzouten in anilin opgelost zijn gesplitst in het oplosmiddel en het zuur.

VIII.

Het is wenschelijk de lengte van den meter in lichtgolven uit te drukken.

IX.

De bewering van Loew en Bokorny (Ber. 14, 2508, 2589; Ber. 15, 383, 695, 2753), waarbij ze in de aldehydgroep de chemische oorzaak van het leven zien, is onjuist.

X.

Er dient een beter criterium te worden gegeven voor het al of niet plaats vinden van isomorphie.

XI.

Het is wenschelijk in het leerplan der gymnasia hier te lande, óók aan het woord »sport« eene plaats te geven.

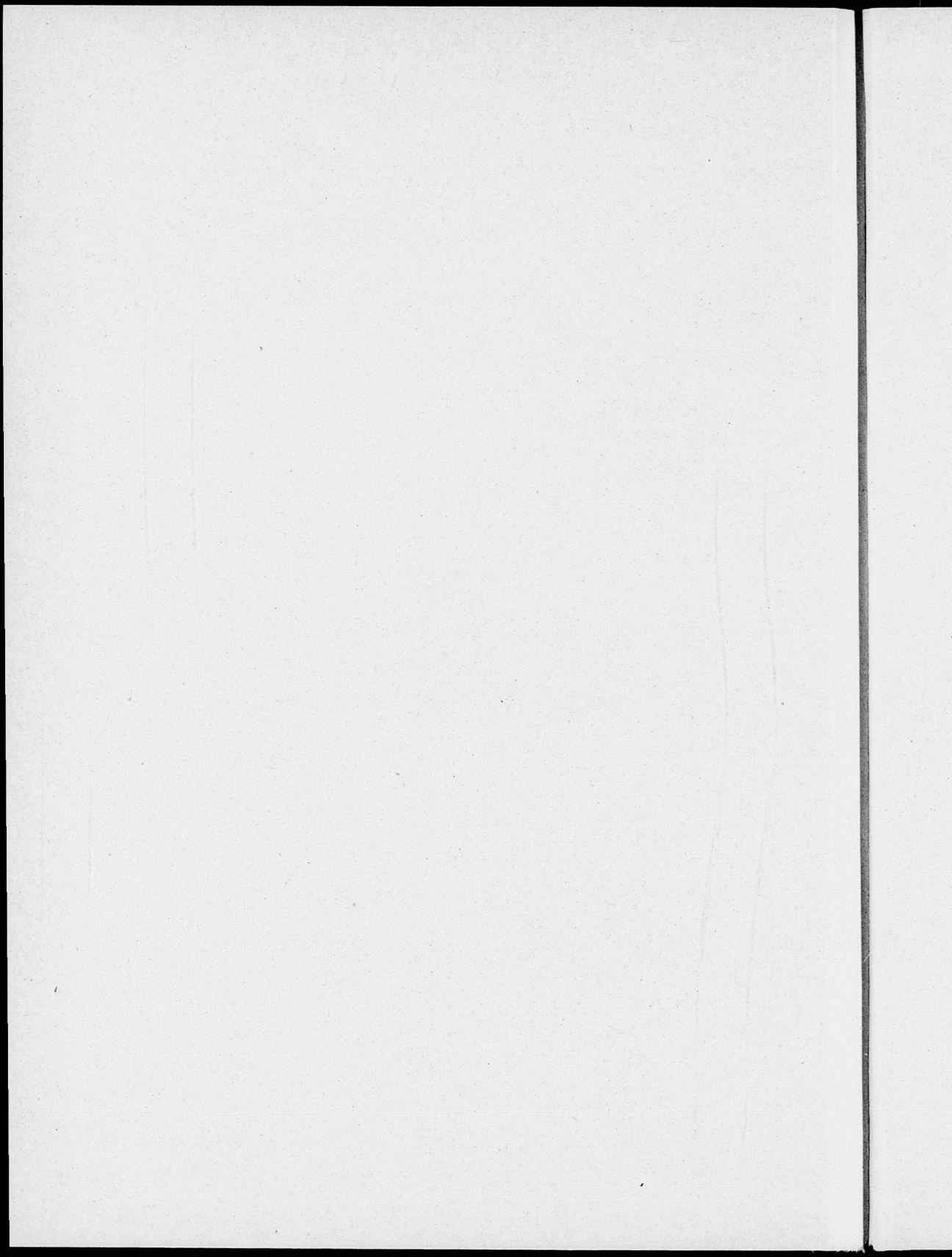
XII.

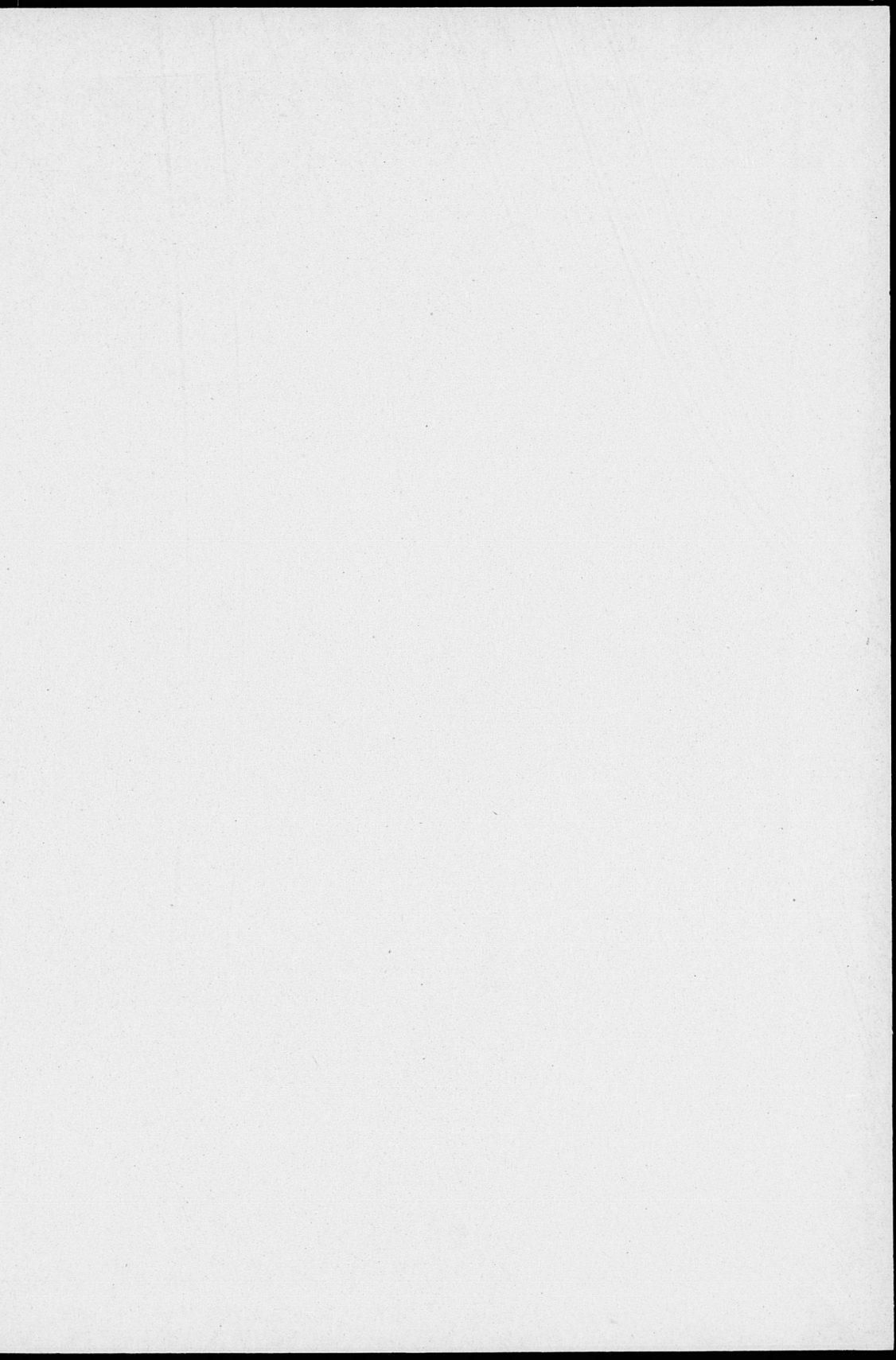
De isomerie der twee reeksen diazolichamen wordt het best verklaard door de beschouwingen van Goldschmidt en Hantzsch.

XIII.

Het zout van van der Heide $K_2 SO_4 Mg SO_4 4aq$ kristalliseert in rhombische tweelingen.







Amste

