



Piëzodynamische onderzoeken

<https://hdl.handle.net/1874/259382>

A^o 192

Phys. 5 Mei 1904

PIËZODYNAMISCHE
ONDERZOEKINGEN



H. F. G. KAISER

PIEZODYNAMISCHE ONDERZOEKINGEN

WOLFFE STUATZ, DER VERLEHNER VON DEN
GEWISSEN, DIE IN DE NACHSTEN JAH
DE LIEBENDE, DIE DE DIVERSE DE JAH
AN DEN NACHSTEN JAH LIEBENDE
PIEZODYNAMISCHE ONDERZOEKINGEN

DE NACHSTEN JAH DE JAH DE NACHSTEN
DE NACHSTEN JAH DE JAH DE NACHSTEN
DE NACHSTEN JAH DE JAH DE NACHSTEN
DE NACHSTEN JAH DE JAH DE NACHSTEN
DE NACHSTEN JAH DE JAH DE NACHSTEN

HERMANN FRIEDRICH GEORGE KASCH
DE NACHSTEN JAH DE JAH DE NACHSTEN



Diss. Utrecht 1914

PIËZODYNAMISCHE ONDERZOEKINGEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE AAN
DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG
VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR B. J. KOUWER
HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEES-
KUNDE VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT
DER UNIVERSITEIT IN HET OPENBAAR TE VER-
DEDIGEN OP DINSDAG 5 MEI 1914 DES
NAMIDDAGS TE 4 UUR DOOR

HENDRIK FREDERIK GEORGE KAISER
GEBOREN TE UTRECHT



A. H. KRUYT
AMSTERDAM

PIEZODYNAMISCHE ONDERZOEKINGEN

INHOUDSTAFEL
DEEL I
DEEL II
DEEL III
DEEL IV
DEEL V
DEEL VI
DEEL VII
DEEL VIII
DEEL IX
DEEL X
DEEL XI
DEEL XII
DEEL XIII
DEEL XIV
DEEL XV
DEEL XVI
DEEL XVII
DEEL XVIII
DEEL XIX
DEEL XX
DEEL XXI
DEEL XXII
DEEL XXIII
DEEL XXIV
DEEL XXV
DEEL XXVI
DEEL XXVII
DEEL XXVIII
DEEL XXIX
DEEL XXX
DEEL XXXI
DEEL XXXII
DEEL XXXIII
DEEL XXXIV
DEEL XXXV
DEEL XXXVI
DEEL XXXVII
DEEL XXXVIII
DEEL XXXIX
DEEL XL
DEEL XLI
DEEL XLII
DEEL XLIII
DEEL XLIV
DEEL XLV
DEEL XLVI
DEEL XLVII
DEEL XLVIII
DEEL XLIX
DEEL L
DEEL LI
DEEL LII
DEEL LIII
DEEL LIV
DEEL LV
DEEL LVI
DEEL LVII
DEEL LVIII
DEEL LIX
DEEL LX
DEEL LXI
DEEL LXII
DEEL LXIII
DEEL LXIV
DEEL LXV
DEEL LXVI
DEEL LXVII
DEEL LXVIII
DEEL LXIX
DEEL LXX
DEEL LXXI
DEEL LXXII
DEEL LXXIII
DEEL LXXIV
DEEL LXXV
DEEL LXXVI
DEEL LXXVII
DEEL LXXVIII
DEEL LXXIX
DEEL LXXX
DEEL LXXXI
DEEL LXXXII
DEEL LXXXIII
DEEL LXXXIV
DEEL LXXXV
DEEL LXXXVI
DEEL LXXXVII
DEEL LXXXVIII
DEEL LXXXIX
DEEL XL

HETZEL'S FRIEDRICH GEORGE KAISER
GEBOREN TE UTRECHT



A. N. 1000
1880

AAN
MIJNE OUDERS EN MIJNE
AANSTAANDE VROUW

Bij het verlaten der Hoogeschool is het mij een aangename taak U, Hoogleraren der Philosophische Faculteit der Rijks-Universiteit te Utrecht, dank te zeggen voor het onderwijs, van U genoten.

In het bijzonder geldt dit U, Hooggeleerde COHEN, Hooggeachte promotor; de leiding, welke ik van U mocht ontvangen bij de bewerking van dit proefschrift, alsmede de belangstelling en steun, welke ik daarbij steeds ondervond, zullen mij gedurende mijn verder leven met dankbaarheid blijven vervullen.

Ontvangt ook Gij, Hooggeleerde VAN ROMBURGH, mijn hartelijken dank voor het onderricht, dat Gij mij hebt gegeven.

Op deze plaats mag tevens een woord van erkentelijkheid aan U, Zeergeleerde KRUYT, niet ontbreken, waar Gij mij steeds met raad en daad hebt ter zijde gestaan.

Ten slotte een woord van dank aan den Heer VALETON, door wiens welwillendheid ik in staat was, reeds nu melding te maken van eenige resultaten, welke bij diens onderzoekingen zijn verkregen.

INHOUD

	Pag.
INLEIDING	1
EERSTE HOOFDSTUK. De regeling van de temperatuur en den druk.	
A. De reactietemperatuur	3
B. De regeling der temperatuur.	
1. De thermostaat	4
2. De koelinrichting	5
3. De thermoregulator	8
4. De thermometer van BECKMANN	9
C. De regeling van den druk.	
1. De compressiebom	9
2. De perspomp	11
3. De piëzostaat	12
D. Het ijken van den manometer	15
TWEDE HOOFDSTUK. De standaardoplossingen.	
A. Het water	17
B. Het Barnsteenzuur	17
C. De natronoplossing	17
D. De aethylacetaatoplossing	18
E. De zoutzuuroplossing	19
DERDE HOOFDSTUK. De titrimetrische snelheids- bepalingen.	
A. Algemeene beschouwingen	20

	Pag.
B. Apparatuur	
1. De mengpipetten	21
2. Het reactievat	23
3. De afzuiginrichting	23
C. De uitvoering der proeven	24
D. De resultaten	26
E. De correcties	29
 VIERDE HOOFDSTUK. De Electriche snelheids- bepalingen.	
A. Methode en apparatuur	35
1. Het weerstandsvat	36
2. De weerstandsbank	39
3. De meetlat	39
B. De voorproeven	39
C. Kritiek op de proeven van WALKER	43
D. De uitvoering der proeven	49
E. De resultaten	53
VIJFDE HOOFDSTUK. Discussie der verkregen resultaten	56
SAMENVATTING	69

ERRATA

Op pag. 2, onderste regel, staat: $\frac{1}{50}$ n.; lees: $\frac{1}{50}$ n. (vóór het mengen).

Op pag. 55, noot ¹⁾, staat: Braunschweig; lees: Braunschweig (1901).

Op pag. 62, 11e regel van boven, staat: imassa; lees: massa.

INLEIDING

Na de onderzoekingen van DE BOER, ¹⁾ die den invloed van den druk op de inversie van rietsuiker met zoutzuur als katalysator heeft bestudeerd, was het niet zonder belang den invloed van den druk op het verloop van een niet-gekatalyseerde reactie na te gaan, aangezien het mechanisme van zulk een reactie zooveel eenvoudiger is en men dus mag hopen langs dezen weg een dieper inzicht te krijgen in de werking, die de druk in het algemeen op reactiesnelheden uitoefent.

Bij het zoeken naar een reactie, welke zonder katalysator bij de gewone temperaturen met een meetbare snelheid verloopt, viel het oog allereerst op de klassieke verzeeping van aethylacetaat door natron, en wel om meer dan één reden.

Ten eerste verloopt de reactie tusschen verdunde natron- en aethylacetaat-oplossingen met een snelheid, welke haar zeer geschikt maakt voor het experiment.

Verder heeft het gebruik maken van zeer verdunde oplossingen het voordeel, dat bij het in rekening brengen der compressibiliteit van het systeem (immers ten gevolge der compressie verandert de concentratie en daardoor de snelheid der reactie), deze niet afzonderlijk behoeft te worden bepaald, doch gevoegelijk aan die van zuiver water kan worden gelijkgesteld.

¹⁾ Dissertatie Utrecht, 1913; Zeitschr. f. physik. Chem. 84, 41 (1913).

Bij het zoeken naar een werkwijze, om den druk-invloed te meten, lag het zeer voor de hand de titrimetrische methode, volgens welke, gelijk bekend is, de snelheid bij 1 atmosfeer wordt gemeten, uit te werken tot een meetmethode van snelheden bij hoogen druk.

Bovendien echter biedt deze reactie, die volgens het schema $\text{CH}_3 \text{ COOC}_2\text{H}_5 + \text{Na OH} = \text{CH}_3 \text{ COONa} + \text{C}_2\text{H}_5 \text{ OH}$ verloopt, een geheel ander gezichtspunt.

Bij den aanvang der omzetting bevindt zich de electrolyt natron naast den niet-electrolyt aethylacetaat; aan het einde geleidt slechts het natriumacetaat den stroom.

Daar het geleidingsvermogen van natron- en natriumacetaatoplossingen bij gelijke concentratie aanzienlijk uiteenloopt, lijkt het zeer wel mogelijk, een betrekking te vinden tusschen de verandering van den weerstand van het reactiemengsel en den voortgang der omzetting.

Oriënteerende proeven in deze richting zijn bij 1 atm. reeds genomen door WALKER.¹⁾

Bij de later te beschrijven elektrische snelheidsbepalingen zal dit onderzoek uitvoerig besproken en aan kritiek onderworpen worden.

Resumeerende, is dus de vraag, om welke het in de volgende bladzijden gaat, deze, dat bij een nog te kiezen temperatuur en bij verschillende drukken de snelheid der verzeeping van aethylacetaat door natron in zeer verdunde waterige oplossing moet worden gemeten.

De bepalingen zijn uitgevoerd volgens twee methoden, een titrimetrische en een elektrische, waarbij als concentratie zoowel voor het acetaat als voor de natron $\frac{1}{50}$ n. werd gekozen.

¹⁾ Proc. Roy. Soc. London 78, A. 157 (1906).

EERSTE HOOFDSTUK

DE REGELING VAN DE TEMPERATUUR EN DEN DRUK

A. DE REACTIE-TEMPERATUUR.

Daar te voorzien was, dat met het uitwisselen der compressiewarmte een aanzienlijke tijd zou verlopen, vóórdat het reactievat de temperatuur van den thermostaat zou hebben aangenomen, werd gezocht naar een zóódanige reactietemperatuur, bij welke na het tot stand komen van het warmte-evenwicht nog een voldoende hoeveelheid natron en aethylacetaat aanwezig zouden zijn, om de metingen in een gunstig stadium der reactie te kunnen uitvoeren.

De proeven van WARDER, ¹⁾ met mengels van $\frac{1}{20}$ n. aethylacetaat en $\frac{1}{20}$ n. natron, in gelijke volumina gemengd, uitgevoerd, toonen aan, dat de verzeeping bij 3° C. ongeveer vier maal zoo langzaam verloopt als bij 25°.

Daar evenwel, zooals uit het vervolg blijken zal, de door mij gebruikte koelinrichting bij het gebruik van ijs als koelmateriaal en bij een kamertemperatuur van 22° C. den thermostaat niet beneden 0°.98 C. kon afkoelen, werd bij de oriënteerende proeven 1°.5 C. als reactietemperatuur gekozen.

Bij de later te beschrijven titrimetrische snelheids-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 14, 1365 (1881).

bepalingen echter bleek, dat bij het snelle aflaten van den druk van 1500 op 1 atm. het reactiemengsel $\pm 2^\circ$ afkoelde, ten gevolge waarvan uitvriezing plaats had.

Dit gaf tot grove storingen aanleiding, waarom definitief werd vastgesteld, dat de proeven zouden worden uitgevoerd in de buurt van $2^\circ.5$ C.

B. REGELING DER TEMPERATUUR.

Uit de onderzoeken van WARDER ¹⁾ blijkt, dat de temperatuurcoëfficiënt der reactiesnelheid in het door mij onderzochte gebied ongeveer 1.13 is, d. w. z. één graad verhooging van temperatuur heeft tengevolge een snelheidstoename van 13% .

Uit deze cijfers volgt terstond, hoe noodzakelijk een gevoelige regeling der temperatuur is.

De inrichting, welke nu beschreven zal worden, was in staat de temperatuur tot op $0^\circ.01$ constant te houden, hetgeen een fout van 0.13% maximaal in de reactieconstante ten gevolge kon hebben.

Deze afwijking ligt binnen de proeffouten der gebezigde methoden, zoodat genoemde inrichting aan de te stellen eischen voldeed.

Zij bestond uit de volgende onderdeelen:

1. *De Thermostaat.*

De thermostaat, waarin de Compressie-Bom was opgehangen, bestond uit een koperen bak, 50 c.M. hoog, middellijn 34 c.M.

Deze bak was gevuld met petroleum (met het oog

¹⁾ loc. cit. pag. 3.

op de lage temperatuur werd de voorkeur gegeven aan petroleum boven minerale olie, welke eene te groote viscositeit bezit) en verbonden aan

2. De Koelinrichting (zie fig. 1).

Naast den thermostaat B werd een blinken bak C opgesteld, door middel van een buis D van compositie-

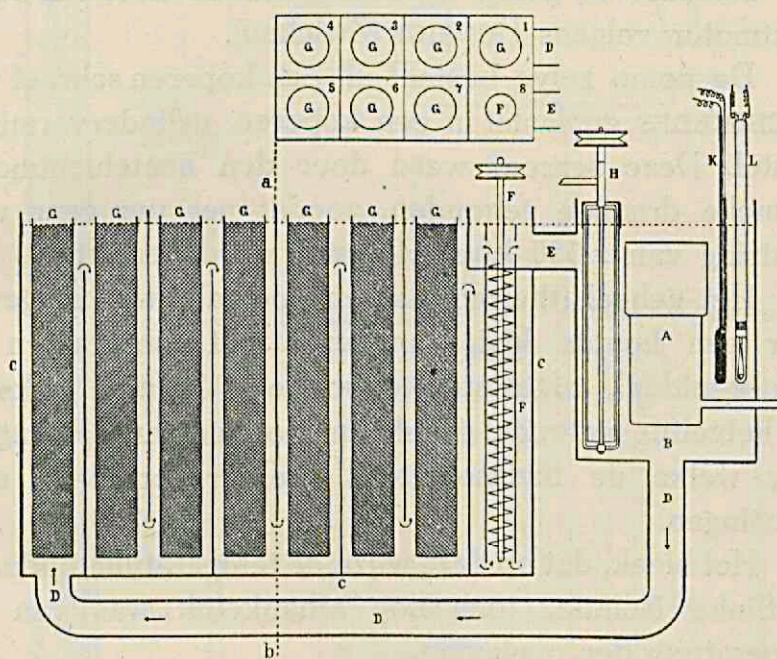


FIG. 1

metaal (5 c.M. wijd) met genoemden thermostaat communicateerend verbonden.

In dezen bak ($45 \times 22.5 \times 60$ c.M.) konden zeven koperen bussen, elk gevuld met ongeveer 1.5 K.G. geklopt ijs, worden geplaatst. Deze bussen waren 50 c.M. hoog, 7.5 c.M. wijd.

Zij waren door tusschenschotten dusdanig van

elkaar gescheiden, dat, wanneer de petroleum uit vak 8 werd opgepompt door de pomp F, deze vloeistof in op- en neergaande beweging langs de ijsbussen werd gezogen, zooals in de figuur door pijlen staat aangegeven.

Deze pomp bracht de aldus afgekoelde petroleum weer boven in den thermostaat terug, waarin een roerder voor de verdere verdeling zorgde.

Roerder en pomp werden gedreven door een heete luchtmotor volgens HENRICI (Zwickau).

De pomp zelf bestaat uit een koperen schroef van ARCHIMEDES, geplaatst in een koperen, cilindervormigen mantel. Deze schroef werd door den heeteluchtmotor in snelle draaiing gehouden, zoodat per uur eene verplaatsing van ± 750 Liter vloeistof werd bereikt.

Het geheel (thermostaat en koelbak) was omgeven door een houten kist, aangevuld met poetskatoen als isolatie-middel, afgesloten door holle houten deksels, met hetzelfde materiaal gevuld en voorzien van openingen, door welke de thermometers, roerder, pomp-as, enz. heengingen.

Het bleek, dat op deze wijze de temperatuur, ondanks de flinke isolatie, toch nog afhankelijk was van de temperatuur der omgeving.

Bij 12° kamertemperatuur kon de petroleum tot $0^{\circ}.68$, bij 22° tot $0^{\circ}.98$ worden afgekoeld.

De gekozen reactietemperatuur ($2^{\circ}.5$ C.) kon nu worden bereikt, door in den thermostaat een electrische lamp met thermoregulator te plaatsen, terwijl uit bovenstaande cijfers blijkt, dat zelfs in den zomer, onafhankelijk van de kamertemperatuur, deze temperatuur gehandhaafd zou kunnen worden.

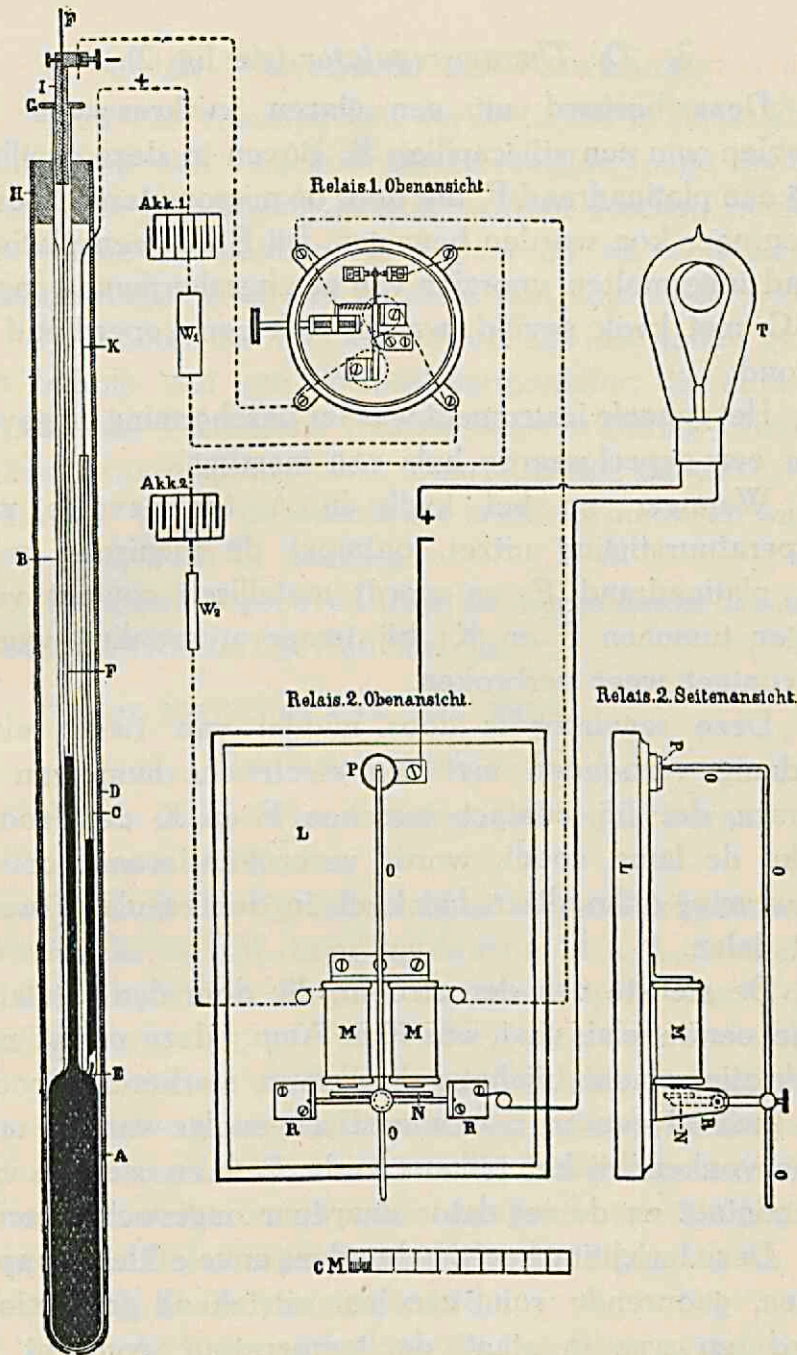


FIG. 2

3. *De Thermo-regulator* (zie fig. 2).

Deze bestond uit een glazen kwikreservoir A, voorzien van een stijgcapillair B. Boven in deze capillair hing een platinadraad F, die door de micrometerschroef G op en neer kon worden bewogen. Bij E was een platina-draad ingesmolten, voorzien van een beschermende capillair C, met kwik gevuld, waarin zich een koperdraad K bevond.

Het geheele instrument was ter bescherming omgeven door een geperforeerde huls van messing.

Wanneer nu het kwik in A ten gevolge van temperatuurstijging uitzet, ontmoet de meniscus in B den platinadraad F, en wordt metallisch contact verkregen tusschen F en K; bij temperatuurdaling wordt dit contact weer verbroken.

Deze regulator is door middel van twee relais dusdanig verbonden met een elektrische lamp van 50 kaarsen, dat bij contact tusschen F en K de stroom, welke de lamp voedt, wordt verbroken, waardoor de verwarming ophoudt en het kwik in den regulator weer gaat dalen.

De sterkte van den stroom, die door den regulator en het eerste relais gaat, was 10 m. Amp.; deze moest zoo zwak zijn, omdat bij het gebruik van sterkeren stroom het kwik-niveau in B oxydeert tengevolge van de ontstane vonken bij het telkens verbreken en sluiten van het contact en de regulator daardoor ongevoelig wordt.

Deze inrichting heeft, behoudens enkele kleine haperingen, gedurende ruim een jaar uitstekend gefunctioneerd en was in staat de temperatuur constant te houden op $0^{\circ}.01$ C.

4. *De Thermometer van BECKMANN.*

Deze was voorzien van verdeelingen in $0^{\circ}.02$. Door middel van een verschuifbaar bevestigde loupe konden honderdste graden gemakkelijk worden geschat, hetgeen voor mijne proefnemingen, zooals uit de voorgaande beschouwingen gebleken is, meer dan voldoende was.

Na afloop der metingen werd het instrument geijkt met behulp van een normaalthermometer, die door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Berlijn-Charlottenburg was gecontroleerd. Daarbij bleek, dat de temperatuur, bij welke de definitieve snelheidsmetingen waren uitgevoerd, $2^{\circ}.40$ C. bedroeg.

Tusschen de proeven werd de thermometer bewaard in een DEWAR-vat, gevuld met ijs.

C. DE REGELING VAN DEN DRUK.

1. *De Compressiebom (C. B.).*

Hierin werd het reactiemengsel onderworpen aan drukkingen tot 1500 atm.

De C. B. (zie fig. 3) 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.

De hierdoor ontstane holte staat aan de onderzijde door middel van het capillaire kanaal F in verbinding met een stalen capillair (lumen 2.5 m.M., uitwendige middellijn 15 m.M.), welke voert naar de later te beschrijven perspomp. Deze capillair wordt met de plug G in het lichaam der C. B. vastgeschroefd.

Aan de bovenzijde kan de bomholte worden afgesloten door de bomstop B, die bestaat uit een stalen

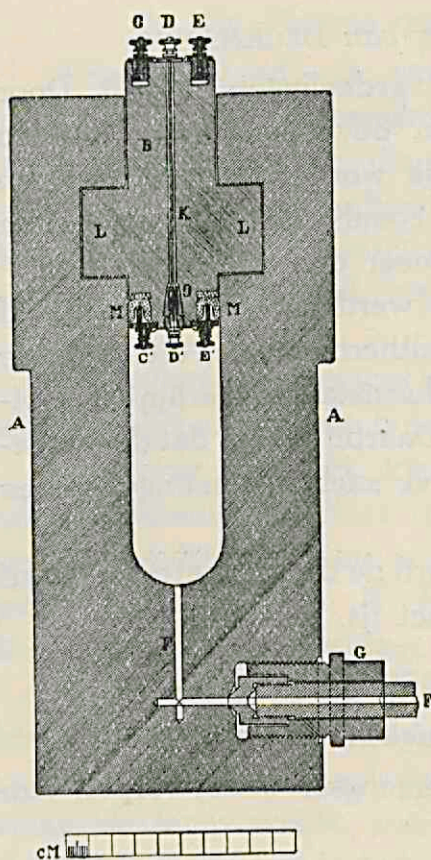


FIG. 3

cylinder van 4 c.M. middellijn, voorzien van twee vleugels L L, welke als bajonet-sluiting in de C.B. grijpen. Totale afsluiting wordt verkregen door de lederen manchet M M, welke gedrenkt is in een oplossing van celluloid in aceton. Bij het onder druk brengen der olie, welke de bomholte vult, drukt deze de manchet tegen de wanden en bewerkt aldus de afsluiting.

Ten einde verschillende elektrische metingen in de bomholte te kunnen uitvoeren, is de bomstop doorboord door het kanaal K, dat van onderen conisch

eindigt, en hetwelk dient tot het doorlaten van vier platinadraden, welke van elkaar geïsoleerd zijn door het aanrijgen van 4-voudig doorboorde ebonieten kralen.

In het onderende O van dit kanaal passen de platina-draden met conische verdikkingen in een ebonieten conus, zoodat bij het onder druk brengen van het apparaat alles wordt vastgedrukt en lekkage langs dezen weg is uitgesloten.

Onder en boven aan de bomstop bevinden zich vier poolschroeven (in de figuur slechts drie zichtbaar

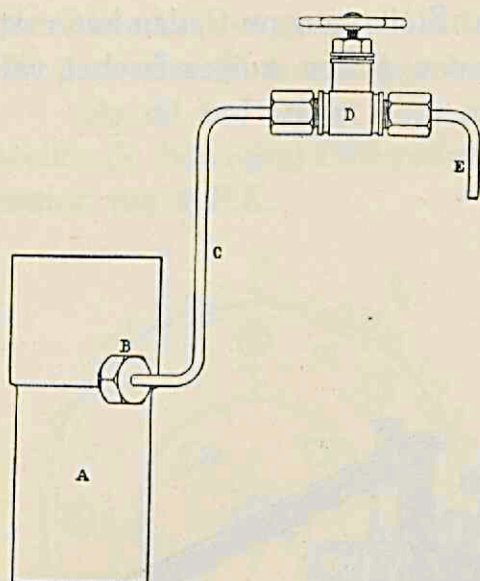


FIG. 4

n.l. C, D en E resp. C', D' en E') waarmede genoemde platina-draden zijn verbonden.

Bij de elektrische snelheidsmetingen werden doormijnslechts twee draden gebruikt, n.l. voor het meten van het geleidingsvermogen van het reactiemengsel.

Ten einde alle lucht uit de bom te kunnen verdrijven, is deze nog voorzien van een capil-

lair C (zie fig. 4), die door de plug B even onder de manchet in de bomholte uitmondt, zoodat bij het sluiten met de bomstop de lucht kan hierdoor ontwijken.

Deze capillair kan worden afgesloten door de kraan D.

2. De Perspomp (zie fig. 5).

Deze bestaat uit een stalen vat, waaraan een manometer is verbonden, en uit een reservoir, dat gevuld is met olie. (In verband met de lage temperatuur, bij welke de proeven werden uitgevoerd, is hier dunne minerale olie als persvloeistof gebruikt.)

Dit stalen vat staat door middel van drie kranen, A, B en C in verbinding resp. met C.B., de buitenlucht en met de handpomp, die, wanneer de B gesloten is, de olie van het reservoir naar de C.B. voert en tot op een druk

van 500 atm. kan brengen. Sluit men nu C, dan kan met behulp van het drukrad een stalen zuiger in het vat

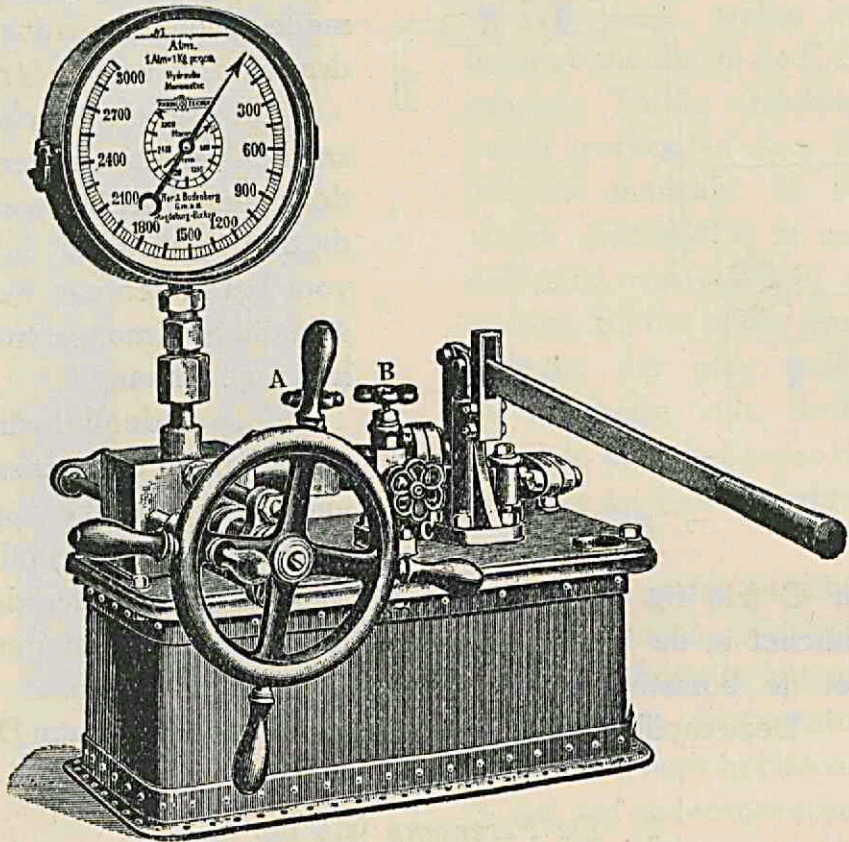


FIG. 5

geschroefd worden en de druk worden opgevoerd tot 1500 atmosferen. (De kraan A blijft steeds geopend; slechts in één geval, dat nader zal worden beschreven, wordt deze tijdelijk gesloten).

3. *De Piëzostaat* (zie fig. 7).

Ten einde den druk gedurende onbepaald langen tijd constant te kunnen houden, is het drukrad S (zie fig. 6) voorzien van een neven-tandrad Z, los draaibaar op dezelfde as bevestigd; door middel van een ijzeren

pin C kan het met genoemd rad worden verbonden, zoodat dit genoodzaakt is met het tandrad mede te draaien.

Op dit rad werkt door middel van een transmissie, welke de beweging 1700 malen verlangzaamt, een electromotor van 1 P.K.

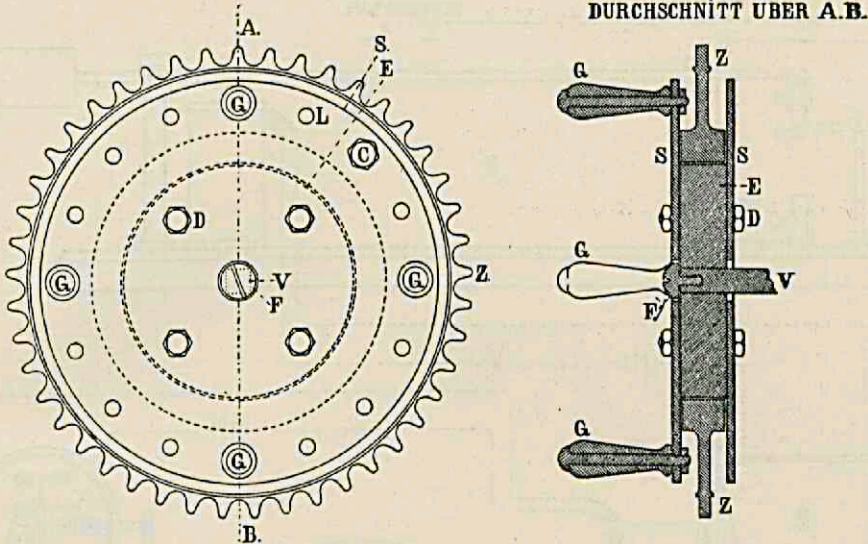


FIG. 6

De manometer, die den druk aangeeft, is voorzien van een alhidade A (zie fig. 7), die draaibaar in het dekglas is bevestigd, en door middel van een graphiet-stift (potlood) contact kan maken met een platina-plaatje, op de naald P van den manometer aangebracht. A en P zijn beide geschakeld in een stroomloop, die gaat naar relais 1, dat bij eventueel contact door middel van relais 2 en 3 den electromotor in gang zet, waardoor de druk wordt verhoogd, totdat het contact tusschen A en P is verbroken.

Op deze wijze is het mogelijk elken druk tusschen 250 en 1500 atm. gedurende onbepaald langen tijd constant

belet door een aan den zuiger bevestigde koperen stang, te houden, door het apparaat op den gewenschten druk te brengen, en A bijna contact te doen maken met P (beneden 250 atm. is de sluiting onvoldoende, waardoor het constant houden van den druk bezwaarlijk wordt).

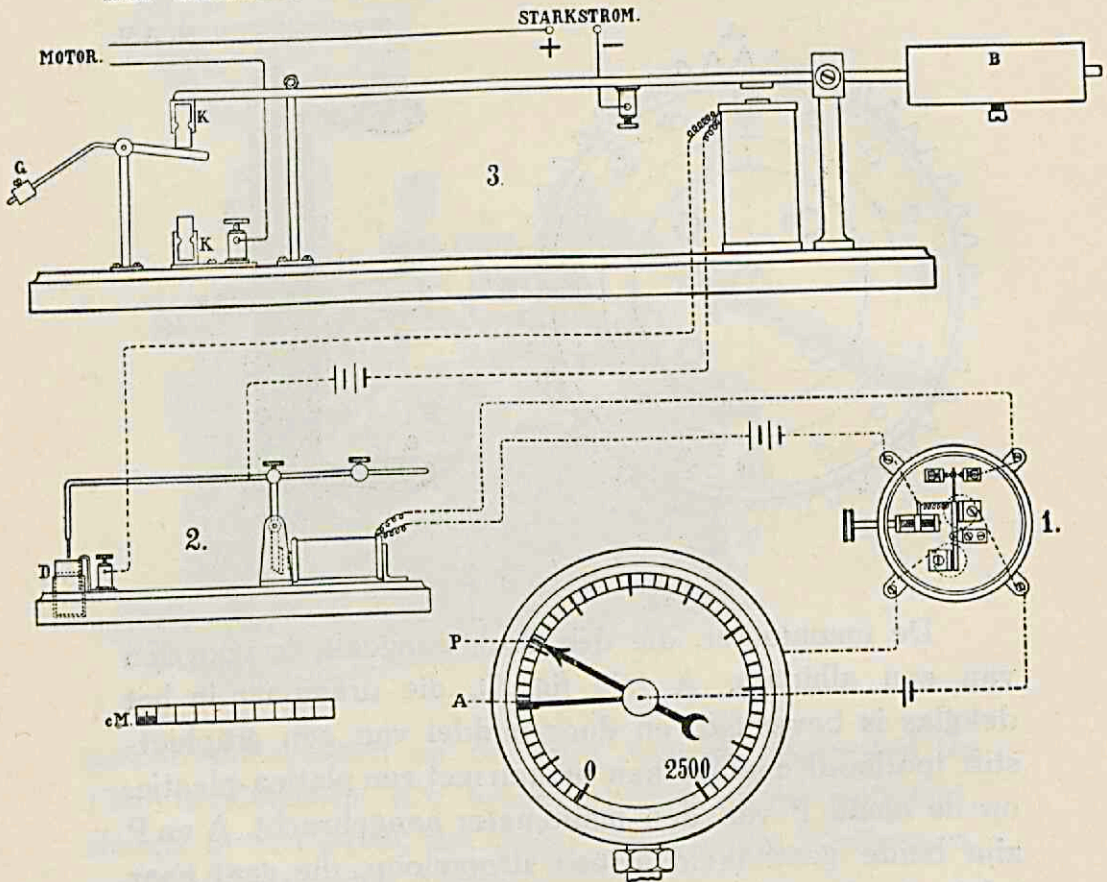


FIG. 7

Daar de C. B. altijd een weinig lekt, en de zuiger ten slotte dus totaal in het drukvat is geschroefd, is het apparaat voorzien van een veiligheids-inrichting, welke dient om te voorkomen, dat de motor in dat geval zou doorwerken en het apparaat zou vernielen. Dit nu wordt

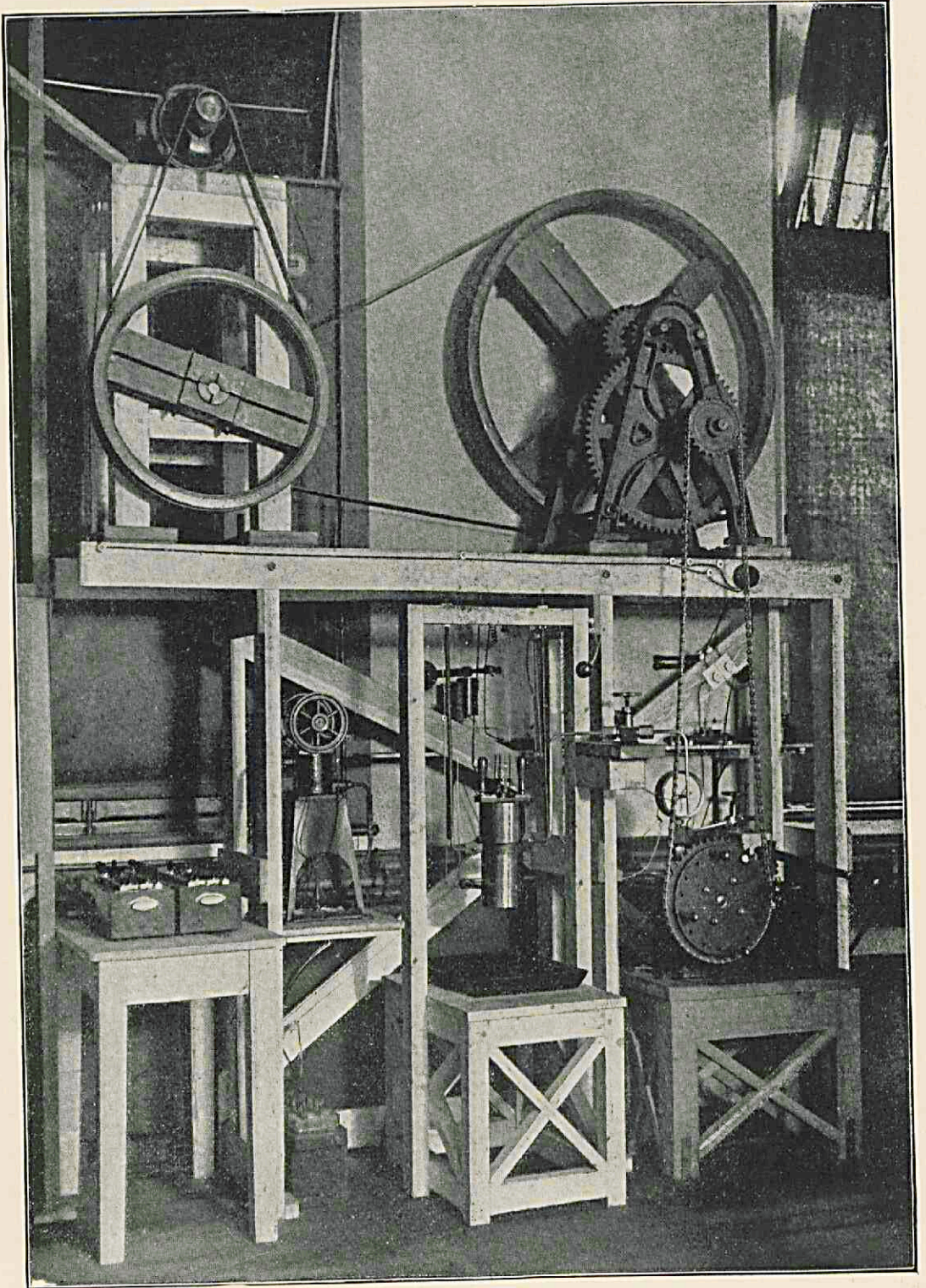


FIG. 8

die, even voordat de zuiger totaal is ingeschroefd, een veercontact, dat zich in den stroomloop van relais 1 bevindt, verbreekt en daardoor den motor uitschakelt.

Indien het voor de proeven noodzakelijk is, dat de C. B. langer onder druk blijft, moet, alvorens de zuiger totaal is ingeschroefd, de begintoestand hersteld worden, hetgeen als volgt kan geschieden:

De kraan A der perspomp (fig. 5) wordt gesloten, ten einde de C. B. haren druk te doen behouden. Nadat de alhidade is teruggedraaid, wordt de pin C uitgenomen en met het drukrad de zuiger zoover mogelijk uitgeschroefd. Nu brengt men met de handpomp den druk in de toeleidingsbuizen en den manometer op 500 atm. en met het drukrad op den ouden druk. Hiertoe zijn, ten gevolge van het geringe volume van de capillair, enkele omwentelingen voldoende. Wanneer nu de kraan A wordt geopend en de alhidade opnieuw ingesteld, is de begintoestand weer hersteld.

Het apparaat, waarvan Fig. 8 een voorstelling geeft, sluit het best bij hogere drukken, daar de manchets dan vaster wordt aangedrukt. Tusschen 1000 en 1500 atm. kunnen drukverschillen met het bloote oog niet worden waargenomen; in de buurt van 750 atm. bedragen ze 1 à 2, en bij 250 atm. 4 à 8 atm.

D. HET IJKEN VAN DEN MANOMETER.

Wegens de onbetrouwbaarheid van veermanometers werd de gebruikte manometer van tijd tot tijd vergeleken met een rustend exemplaar, dat was geijkt van 1—1000 atm. op de drukbalans van het VAN 'T HOFF-Laboratorium, van 1000—1500 op die van het Physisch Laboratorium te Amsterdam.

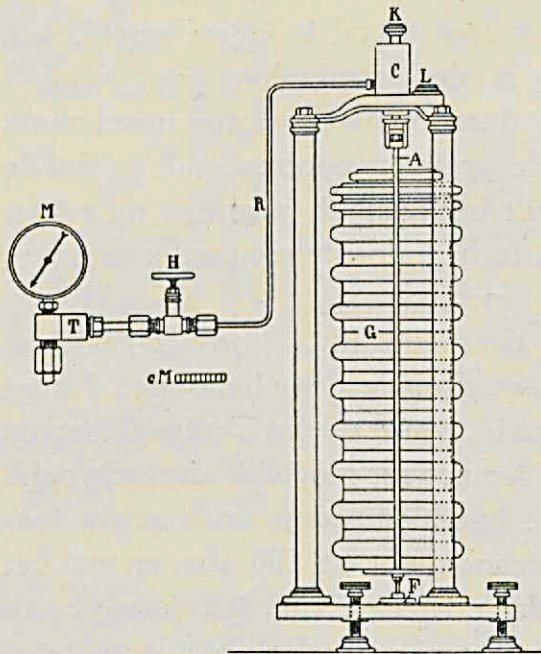


FIG. 9

De Drukbalans (fig. 9) was, evenals de C. B. en de pers-pomp, betrokken uit de fabriek der firma SCHÄFFER und BUDENBERG uit Magdeburg-Buckau.

Inrichting en gebruik zijn uitvoerig beschreven bij DE BOER.¹⁾

Uit Tabel I blijkt, dat de manometer, waarmede ik de drukken mat, tijdens mijne

onderzoekingen practisch niet is veranderd in zijne aanwijzingen.

TABEL I

Vergelijking der manometer-aanwijzingen met de reële drukwaarden.

REËLE WAARDE IN ATMOSFEEREN	AANWIJZING VAN DEN MANOMETER No. 26	
	19 Nov. 1913	17 FEBR. 1914
250	276	276
500	529	530
750	773	774
1000	1016	1013
1250	1260	1259
1500	1506	1504

De definitieve snelheidsbepalingen zijn tusschen genoemde datums uitgevoerd.

¹⁾ Loc. cit. pag. 1

TWEEDE HOOFDSTUK

DE STANDAARDOPLOSSINGEN

A. HET WATER.

Het water, dat ter bereiding van de oplossingen werd gebruikt, was verkregen door destillatie van reeds eenmaal gedestilleerd water. De koeler was van zilver; alleen de middelste fractie werd opgevangen. Dit water werd dan eenige dagen onder glazen klokken boven vaste natron bewaard.

Het specifiek geleidingsvermogen van aldus behandeld water bedroeg $1 \text{ à } 2 \times 10^{-6}$ recip. Ohm.

B. HET BARNSTEENZUUR.

Dit was driemaal omgekristalliseerd uit salpeterzuurhoudend water en met zuiver water uitgewasschen, totdat salpeterzuur met diphenylamine niet meer kon worden aangetoond.

Het werd daarna bij 100°C. in een droogstoof gedroogd.

C. DE NATRONOPLOSSING.

Ter bereiding van deze werd uitgegaan van sterke koolzuurvrije loog, die met het op bovenstaande wijze gezuiverde water werd gemengd en door titratie met barnsteenzuuroplossing op de sterkte 0.02 n. werd gebracht.

De koolzuurvrije loog werd verkregen door onder

een glazen klok natrium in een geperforeerde nikkelen schaal bloot te stellen aan een atmosfeer van waterdamp, verkregen, door onder de klok tevens een met water gevulde schaal te plaatsen. De aflekkende loog werd in een nikkelen schaal opgevangen.

D. DE AETHYLACETAATOPLOSSING.

Het gebezigde aethylacetaat werd gereinigd volgens een voorschrift van BECKMANN.¹⁾ Deze doet het acetaat ter verwijdering van aanwezigen alkohol aan een koeler met terugvloeiing koken met acetylchloride, totdat nevels van zoutzuur niet meer ontwijken, schudt na afkoeling met soda en wast met water. Daarna droogt hij het afgescheiden aethylacetaat gedurende eenige weken op watervrij kopersulfaat.

Het aldus gezuiverde preparaat werd aan destillatie onderworpen; de groote massa ging bij 76°.9 C. over (764 m.M. druk). Het acetaat werd in water (zie boven) opgelost; door middel van verzeeping met natron werd de sterkte bepaald. Hiertoe gebruikte men steeds 25 cc. der oplossing, die in een uitgestoomd kolfje van Jenaglas werden samengebracht met 50 cc. der natronoplossing. Dit kolfje bleef gedurende 24 uren in een thermostaat bij 40° C. (uit eenige tot dat doel genomen proeven bleek deze tijd voldoende te zijn, om de verzeeping totaal te doen plaats hebben). Daarna werd het mengsel in overmaat barnsteenzuuroplossing gegoten en deze overmaat met loog teruggetitreerd; hieruit laat zich de sterkte van de aethylacetaatoplossing berekenen.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 18, 473 (1895).

Door bijvulling met water werd de vloeistof dan op de sterkte 0.02 n. gebracht, waarna deze sterkte door verzeeping in duplo werd gecontroleerd.

E. DE ZOUTZUROPLOSSING.

Daar barnsteenzuuroplossingen, ten gevolge van schimmelvorming, niet lang houdbaar zijn, werd bij de titrimetrische proeven voor het tot stilstand brengen der reactie een zoutzuuroplossing gebruikt, die met phenolphtaleïne op de natronoplossing was gesteld. Hare sterkte was 0.01998 n.

De standaardoplossingen werden bewaard in uitgestoomde kolven (van 5 L.) van Jenaglas, voorzien van hevels met glazen kranen en buisjes, met natronkalk gevuld.

DERDE HOOFDSTUK

DE TITRIMETRISCHE SNELHEIDSBEPALINGEN

A. ALGEMEENE BESCHOUWINGEN

Bij het toepassen der formule der bimoleculaire reactie:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{c_1 - c_2}{c_1 \times c_2} \dots\dots\dots (1),$$

waarin k de reactieconstante, t_1 en t_2 twee willekeurige tijdstippen (het tijdsverloop $t_2 - t_1$ uit te drukken in minuten), c_1 en c_2 de concentraties der stoffen, welke aan de reactie deelnemen, gemeten op die tijdstippen, zijn, moeten, zooals van zelf spreekt, gedurende het tijdsinterval $t_2 - t_1$, druk en temperatuur constant zijn.

Evenwel zegt deze formule niets over den toestand van het reactiemengsel in den tijd, voorafgaande aan t_1 , het tijdstip der eerste meting.

Het is dus voor het bepalen der reactiesnelheid onverschillig, welke temperaturen en drukken het systeem in den aanvang doorloopt, mits men slechts zekerheid heeft, dat op het tijdstip der eerste meting druk- en temperatuurevenwicht is ingetreden.

Deze beschouwing gaat echter alleen dān op, wanneer c_1 en c_2 in hetzelfde mengsel kunnen worden gemeten.

Bij het uitvoeren eener titrimetrische snelheidsbepaling

onder hoogen druk is dit evenwel onmogelijk, daar voor het bepalen van c_1 de druk moet worden afgelaten, opdat een gedeelte van het reactiemengsel kan worden getitreerd; het restant kan echter niet meer dienen tot het meten van c_2 , omdat, tengevolge dier manipulaties, het druk- en warmte-evenwicht is gestoord.

Hieruit volgt, dat in dit geval beide concentraties in afzonderlijke mengsels van oorspronkelijk gelijke samenstelling zullen moeten worden bepaald en wel met dien verstande, dat in beide gevallen de voorgeschiedenis, wat betreft temperatuur en druk, dezelfde zij.

Voor het in rekening brengen van den tijd in dit geval diene het volgende:

Wanneer voor het bepalen van c_1 en c_2 het mengen plaats heeft gehad resp. op de tijdstippen t_0 en t'_0 en de reactie wordt tot stilstand gebracht resp. op t_1 en t'_1 , dan is het tijdsverloop, dat in formule (1) moet worden ingevoerd, gelijk aan

$$(t'_1 - t'_0) - (t_1 - t_0).$$

B. APPARATUUR.

1. *De mengpipetten.*

Indien men de natron- en aethylacetaatoplossingen bij kamertemperatuur bijeenbracht en het mengsel daarna in de C. B. plaatste, zou, alvorens het temperatuurevenwicht was ingetreden, een groot deel van genoemd mengsel reeds aan de reactie hebben deelgenomen en zouden de metingen in een minder gunstig stadium der reactie moeten worden uitgevoerd.

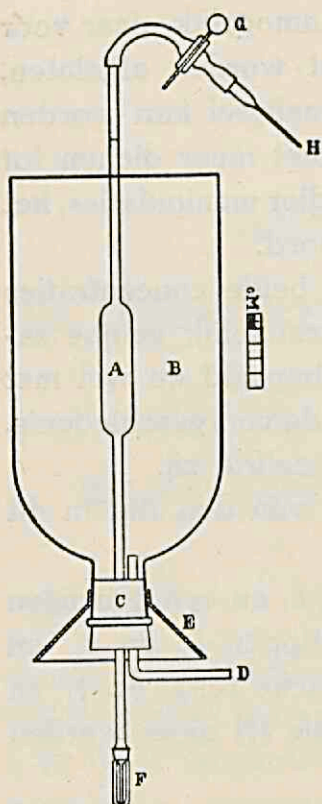


FIG. 10

Ten einde dit te voorkomen, werden de vloeistoffen in mengpipetten voorgekoeld (fig. 10). De beide pipetten waren elk omgeven door een glazen mantel, verkregen door van glazen flesschen van 5 L. inhoud den bodem te doen afspringen en de stelen der pipetten met gummi-kurken in den hals te bevestigen. De aldus verkregen vaten B. werden met geklopt ijs gevuld en waren voorzien van buizen D., welke dienden tot het afvoeren van het smeltwater. Om te voorkomen, dat het water, hetwelk op de buitenwanden van B. condenseerde, langs de pipetten zou afdruipe, waren de halzen der flesschen voorzien van manchetten E. van gummi.

Aan de pipetten waren gummislangen bevestigd, waarin de uitgetrokken capillairen H; deze slangen konden worden afgesloten door klemkranen G. Een en ander diende voor het gemakkelijk instellen der menisci op de ijkstrepen der pipetten. Met het oog op de vluchtigheid van aethylacetaat en de inwerking van het kooldioxyde der lucht op de natronoplossing waren de pipetten voorzien van opgeslepen glazen dopjes F.

Aan beide mengpipetten was een capillaire punt volgens STAS¹⁾ aangesmolten; ze waren op vrijen uitloop

¹⁾ Mém. de l'Acad. Roy. de Belg. 43. Tome II, pag. 2 (1882).

op elkaar geijkt (volume ongeveer 25 cc.). Wanneer ze buiten gebruik waren, hield men ze gevuld met een oplossing van kaliumbichromaat in zwavelzuur.

2. *Het reactievat.*

Dit bestond uit een nauwmondsfleschje van Jenaglas (B in fig. 11) met ingeslepen capillaire stop. Bij de proeven werd het totaal gevuld met het reactiemengsel en de stop op hare plaats gebracht, waardoor de capillair zich vulde met vloeistof. Daarna kon het vat omgekeerd geplaatst worden in een glazen bakje met kwik, zoodat dus de capillair zich onder het kwik bevond. Het geheel, vat met bakje, paste in een koperen mandje, dat onderaan de bomstop kon worden opgehangen. De inhoud van het reactievat, welke door de geringe afmetingen der bomholte werd beperkt, bedroeg ca. 35 cc.

3. *De afzuiginrichting* (Zie fig. 11).

Met behulp van deze werd het reactiemengsel uit het reactievat B. overgebracht in het weegfleschje A., waarin van te voren een overmaat zoutzuur was gegoten, ten einde de reactie tot stilstand te brengen. Aan D.

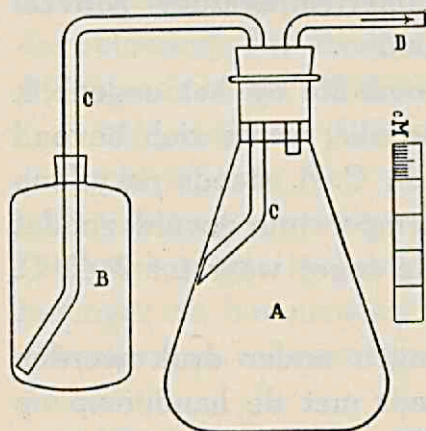


FIG. 11

werd met den mond gezogen, waardoor de vloeistof door de buis C. overging. Deze buis was aan beide uiteinden eenigszins gebogen; dit had ten doel te verhinderen, dat kwikdruppeltjes, afkomstig van de kwiksluiting, uit B. werden medegevoerd; in het vat A. werd op deze wijze spatten vermeden.

C. DE UITVOERING DER PROEVEN.

Nadat de mengpipetten met alkohol en aether waren gedroogd, werden zij met de natron-resp. de aethylacetaat-oplossing gevuld, afgesloten en gedurende een uur in ijs gekoeld.

Na verloop van dezen tijd werden de sluitdopjes weggenomen, de menisci op de strepen ingesteld en de capillairen verwijderd. Daarna mengde men de vloeistoffen in een droog kolfje van Jenaglas, waarbij het gemiddelde der tijdstippen van begin en einde der uitvloeijing der tweede pipet als t_0 werd genoteerd. Het spreekt van zelf, dat de vloeistoffen na het mengen flink dooreengeschied behooren te worden. Het reactievat werd met het mengsel gevuld, de stop op hare plaats gebracht en het geheel in het koperen mandje met kwikafsluiting onder de bomstop gehangen, nadat het vat op doelmatige wijze aan het mandje was vastgebonden.

Met het oog op een volkomen reproduceerbare voorgeschiedenis werd de bomstop met het reactievat steeds $2\frac{1}{2}$ minuut na het oogenblik van mengen in de C. B. gebracht, terwijl de kamertemperatuur zooveel mogelijk op 16° C. werd gehouden.

Om te zorgen, dat de bomholte op het oogenblik van inbrengen voorzien was van olie, welke zich bevond op reactietemperatuur, werd de C. B. steeds na afloop eener proef met olie van kamertemperatuur gevuld, zoodat zij bij het begin der volgende proef weer tot $2^\circ.40$ C. was afgekoeld.

Wanneer snelheidsbepalingen onder druk werden uitgevoerd, werd de C. B. steeds met de handpomp op 500 atm. en hierna met de machine op den gewenschten

druk gebracht. Dit geschiedde aldus, omdat de machine den druk zeer langzaam verhoogde en de compressiewarmte geleidelijk kon worden afgevoerd, waardoor de temperatuur van het reactiemengsel minder steeg dan het geval zou zijn geweest, wanneer het drukrad met de hand ware aangedraaid.

Bij alle metingen onder druk werd tevens het tijdstip genoteerd, waarop de gewenschte druk was bereikt. Het bleek, dat de machine zóó regelmatig werkte en dat de beschreven manipulaties zich zóó reproduceerbaar lieten uitvoeren, dat bij verschillende bepalingen onder denzelfden druk het tijdsverloop tusschen het mengen en het bereiken van dien druk binnen enkele seconden constant was.

Om nu echter een concentratiebepaling te kunnen uitvoeren, moest allereerst worden uitgemaakt, in hoeveel tijd een aldus behandeld reactiemengsel de gewenschte temperatuur zou hebben aangenomen. Daar de compressiewarmte bij het op druk brengen tot 1500 atm. het grootst is, werd genoemde tijd slechts bij dezen druk bepaald en wel door middel van het electrisch geleidingsvermogen der oplossing. Tot dit doel werd het later te beschrijven weerstandsvat gevuld met een in ijs voorgekoelde oplossing van chloorkalium 0.01 n., met de machine op druk gebracht en ging men na, binnen welken tijd na het vullen de weerstand der oplossing constant was geworden. Dit bleek plaats te hebben in $1\frac{1}{2}$ uur, waarom bij alle metingen na het mengen steeds $1\frac{3}{4}$ uur werd gewacht, alvorens met de concentratiemetingen een aanvang werd gemaakt.

Hiertoe werd op het gegeven oogenblik de druk

snel afgelaten, de bomstop uitgenomen, het reactievat losgemaakt, hals en stop met watten bevrijd van de aanhangende olie, waarbij het vat werd vastgehouden in een prop watten, ten einde te vermijden, dat de temperatuur door aanraking met de hand zou worden verhoogd. Daarna bracht men door middel der beschreven afzuiginrichting het reactiemengsel voor het grootste deel over in het weegfleschje, waarbij het verschil der gemiddelde tijden van het aflaten van den druk en het afzuigen *steeds* twee minuten bedroeg.

De hoeveelheid afgezogen vloeistof werd bepaald door het weegfleschje met opgeslepen glazen stop vóór en na het afzuigen op een milligrambalans te wegen.

Hierna werd door titratie met natronoplossing (0.02 n.) de overmaat zoutzuur bepaald en hieruit de concentratie der loog in het reactiemengsel berekend.

Als regel werd c_1 gemeten $1\frac{3}{4}$ uur, c_2 $2\frac{3}{4}$ uur na het mengen; bij enkele drukken werd evenwel ook na $3\frac{1}{4}$ uur nog een waarde der concentratie (c_3) bepaald, om aan te toonen, dat de waarden van $k_{1,2}$ en $k_{1,3}$, berekend uit c_1 en c_2 , resp. uit c_1 en c_3 , inderdaad overeenstemden.

D. DE RESULTATEN.

Ten einde een duidelijk inzicht in den zooeven beschreven gang van zaken alsmede in de berekening der snelheidsconstanten te geven, worde hier een voorbeeld eener titrimetrische bepaling bij 1500 atm. uitgewerkt. Eenvoudigheidshalve is hier als 0-punt voor den tijd het oogenblik van mengen gekozen.

1. *Bepaling van c_1 .*

Reactievat in C. B. gebracht	2m. 30 ^{sec.}
Druk van 1500 atm. bereikt	24m. 5 ^{sec.}
Druk afgelaten	1u. 45m. 0 ^{sec.}
Reactie tot stilstand gebracht	1u. 47m. 0 ^{sec.}

Gewicht weegfleschje met reactie-

	mengsel en zoutzuur = 112.638 gr.
" "	met zoutzuur = 79.006 "
" reactiemengsel	= 33.632 "

Aantal cc. loog, benodigd ter neutralisatie

der overmaat zoutzuur = 19.42

De sterkten der gebruikte oplossingen waren:

natronloog = 0.02000 n.

aethylacetaat = 0.02000 n.

zoutzuur = 0.01998 n.

In het weegfleschje waren toegevoegd 25×0.01998 milli-aequivalenten zoutzuur. Hiervan werd bij het neutraliseeren 19.42×0.02 m. aeq. gebonden door het toevoegen van loog uit de buret. Het restant m. aeq. = $25 \times 0.01998 - 19.42 \times 0.02 = 0.1111$ was dus reeds gebonden door de nog aanwezige loog in het reactiemengsel, dat een volume innam van 33.63 cc. (met het oog op de proeffouten kan zonder meer van gr. op cc. worden overgegaan). Hieruit volgt:

$$c_1 = \frac{0.1111}{33.63} = 0.00330.$$

Twee parallelbepalingen van c_1 gaven beide de waarde 0.00329.

c_1 gemiddeld = 0.00329.

2. *Bepaling van c_2 .*

Reactievat in C. B. gebracht	2 ^m . 30 ^{sec} .
Druk van 1500 atm. bereikt	24 ^m . 15 ^{sec} .
Druk afgelaten	2 ^u . 45 ^m . 0 ^{sec} .
Reactie tot stilstand gebracht	2 ^u . 47 ^m . 0 ^{sec} .

Gewicht weegfleschje met reactie-	
mengsel en zoutzuur =	112.139 gr.
" " met zoutzuur =	79.008 "
" reactiemengsel =	33.131 "

Aantal cc. loog, benodigd ter neutralisatie
der overmaat zoutzuur = 20.96

Analoog aan het voorgaande is hier het aantal
m. aeq. loog, dat nog aanwezig was in het reactiemengsel =
 $25 \times 0.01998 - 20.96 \times 0.02 = 0.0803$, waaruit volgt:

$$c_2 = \frac{0.0803}{33.13} = 0.00242.$$

Twee parallel-bepalingen van c_2 gaven beide de
waarde 0.00243; c_2 gemiddeld = 0.00243.

3. *Berekening der reactieconstante.*

De tijd, welke in rekening moet worden gebracht,
bedraagt hier 2^u. 47^m. 0^{sec}. - 1^u. 47^m. 0^{sec}. = 60 min.

Volgens formule (1) is nu:

$$k = \frac{1}{60} \times \frac{0.00329 - 0.00243}{0.00329 \times 0.00243} = 1.79_8.$$

Tabel II (pag. 30 en 31) geeft een overzicht der snelheidsbepalingen bij verschillende drukkingen volgens de titrimetrische methode.

E. DE CORRECTIES.

Bij tabel II worde het volgende opgemerkt: Men zou de vraag kunnen stellen, of er niet rekening moet worden gehouden met het feit, dat bij de bepalingen onder druk het reactiemengsel zich gedurende twee minuten vóór het tot stilstand brengen der omzetting onder den druk van 1 atm. bevindt, terwijl bovendien ten gevolge van het aflaten van den druk de temperatuur is gedaald.

Bij proeven onder 1500 atm. druk, waar deze daling het grootst is, bedroeg zij ongeveer 2° C. Uit de volgende cijfers kan evenwel blijken, dat de gevonden waarden der concentraties (c_1 , c_2 , c_3) voor deze invloeden *niet* behoeven te worden gecorrigeerd.

De snelheid der reactie bij 1 atm. en bij $2^{\circ}.4$ C. bedraagt volgens tabel II 1.22. Bij het in rekening brengen van den temperatuurcoëfficiënt, die, berekend uit de proeven van WARDER,¹⁾ in dit gebied = 1.13 is, volgt voor de snelheid bij $0^{\circ}.5$ C. onder 1 atm. druk de waarde $k=0.90$.

Bij het hierboven uitgewerkte voorbeeld bij 1500 atm. waarin $c_1 = 0.00329$, $c_2 = 0.00243$ is gevonden, zou dus moeten worden bepaald, hoe groot de concentraties 2 min. voor het tijdstip van het stoppen der reactie geweest zouden zijn, indien deze gedurende die twee minuten met een snelheid 0.90 ware verlopen. Noemen wij deze concentraties c'_1 en c'_2 , dan geeft formule (1) voor c'_1 :

$$0.90 = \frac{1}{2} \times \frac{c'_1 - 0.00329}{c'_2 \times 0.00329} \text{ of } c'_1 = 0.00331$$

en voor c'_2 :

$$0.90 = \frac{1}{2} \times \frac{c'_2 - 0.00243}{c'_2 \times 0.00243} \text{ of } c'_2 = 0.00244.$$

¹⁾ Loc. cit. pag. 3.

TABEL II

Titrimetrische bepalingen der verzeepingssnelheid van natron en aethylacetaat (0.01 n.) bij 2°.40 C. en verschillende drukkingen.

Druk in atmosferen	Concen- tratie	Druk bereikt na . . . min.	Druk afgelaten na . . . min.	Reactie gestopt na . . . min.	Hoeveelheid reactiemengsel in cc.	cc. loog 0.02 n. gebruikt bij het terugtitreeren ¹⁾	Concentratie van het reactiemengsel gevonden $\times 10^5$	Concentratie van het reactiemengsel gemiddeld $\times 10^5$	k _{1 2} berekend uit c ₁ en c ₂	k _{1 3} berekend uit c ₁ en c ₃
1	c ₁			105	33.81	18.12	406			
				105	33.56	18.15	407	408		
				105	33.55	18.08	411			
	c ₂			165	33.75	19.69	313		1.22	
				165	33.60	19.72	313	314		
				165	33.49	19.69	316			
	c ₃			195	33.52	20.25	282			1.22
				195	33.91	20.20	282	282		
250	c ₁	7.08	105	107	33.00	18.48	394			
		7.00	105	107	33.46	18.36	395	394.5		
	c ₂	7.18	165	167	33.65	19.91	301		1.28	
		7.08	165	167	34.27	19.77	304	302.5		
500	c ₁	7.00	105	107	33.75	18.47	385			
		7.25	105	107	33.27	18.53	387	386		
	c ₂	7.25	165	167	33.49	20.08	292		1.38	
		7.13	165	167	33.38	20.09	293	292.5		
	c ₃	7.03	195	197	34.05	20.55	260			1.39
		7.42	195	197	33.95	20.55	261	260.5		

TABEL II (vervolg)

Druk in atmosferen	Concen- tratie	Druk bereikt na . . . min.	Druk afgelaten na . . . min.	Reactie gestopt na . . . min.	Hoeveelheid reactiemengsel in cc.	cc. loog 0.02 n. gebruikt bij het terugtitreeren ¹⁾	Concentratie van het reactiemengsel gevonden $\times 10^5$	Concentratie van het reactiemengsel gemiddeld $\times 10^5$	$k_{1.2}$ berekend uit c_1 en c_2	$k_{1.3}$ berekend uit e_1 en c_2
750	c_1	11.25 11.18	105 105	107 107	33.96 33.15	18.71 18.87	369 368	368.5		
	c_2	11.25 11.00	165 165	167 167	33.72 33.70	20.26 20.32	280 276	278	1.49	
1000	c_1	15.75 15.75	105 105	107 107	33.48 33.76	19.05 18.95	354 357	355.5		
	c_2	15.83 15.50	165 165	167 167	33.13 33.33	20.58 20.54	265 266	265.5	1.59	
1250	c_1	20.00 20.18	105 105	107 107	34.15 33.48	19.13 19.23	342 343	342.5		
	c_2	20.08 20.25	165 165	167 167	33.12 33.20	20.76 20.76	255 254	254.5	1.68	
1500	c_1	24.08 23.75 23.83	105 105 105	107 107 107	33.63 34.05 33.47	19.42 19.37 19.46	330 329 329	329		
	c_2	24.25 23.75 23.83	165 165 165	167 167 167	33.13 33.16 33.11	20.96 20.94 20.95	242 243 243	243	1.79	
	c_3	23.88 23.83	195 195	197 197	33.34 33.35	21.35 21.40	217 214	215.5		1.78

¹⁾ Het reactiemengsel werd steeds uitgegoten in 25 cc. HCl 0.01998 n.

De gecorrigeerde reactieconstante k' wordt dan

$$= \frac{1}{60} \times \frac{0.00331 - 0.00244}{0.00331 \times 0.00244} = 1.79_5, \text{ terwijl zonder correctie gevonden was } k = 1.79_3. \text{ Daar dit verschil binnen de fouten van het experiment lag, is deze correctie achterwege gelaten.}$$

Een tweede correctie, welke wél in rekening werd gebracht, betreft den invloed van den druk op de concentratie van het reactiemengsel. Immers, bij snelheidsbepalingen onder druk zijn de door titreeren bij 1 atm. gemeten concentraties niet de ware, die ter bepaling der snelheidsconstante in rekening moeten worden gebracht. Zulks is een gevolg van de compressie, welke het mengsel ondergaat.

Noemen wij de *schijnbare* snelheidsconstante, zooals die uit de titraties bij 1 atm. druk wordt afgeleid, k , dan bestaat de betrekking:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{c_1 - c_2}{c_1 \times c_2} \dots \dots \dots (1)$$

k_1 (de *ware* snelheidsconstante) wordt gegeven door de vergelijking:

$$k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{(c_1 + \frac{c_1}{100} a) - (c_2 + \frac{c_2}{100} a)}{(c_1 + \frac{c_1}{100} a) \times (c_2 + \frac{c_2}{100} a)}$$

$$\text{of } k' = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{c_1 - c_2}{c_1 \times c_2} \cdot \frac{1}{1 + \frac{a}{100}}, \dots \dots \dots (2)$$

indien wij a de procentische toeneming der concentratie tengevolge der compressibiliteit van het systeem bij den heerschenden druk noemen.

Uit (1) en (2) volgt:

$$k' = \frac{k}{1 + \frac{a}{100}}; \dots \dots \dots (3).$$

Daar het onderzochte mengsel (0.02 n. aethylacetaat en 0.02 n. natron) in zijn samenstelling zoo weinig van water verschilt, zal hier, waar het een correctie geldt, de compressibiliteit van het mengsel zonder bezwaar aan die van *water* onder de heerschende omstandigheden van temperatuur en druk mogen worden gelijk gesteld.

Tabel III, ontleend aan de onderzoekingen van BRIDGMAN¹⁾ geeft een overzicht van de in rekening te brengen waarden van *a*.

TABEL III

De compressibiliteit van water bij 0° C. en verschillende drukkingen.

<i>p</i> IN ATMOSFEREN	$\beta \cdot 10^6$	<i>a</i> .
250	—	1.2
500	46.2	2.4
750	—	3.4
1000	42.5	4.4
1250	—	5.4
1500	39.9	6.4

De waarden van *a* onder 250, 750 en 1250 atm. druk zijn door interpolatie verkregen. Daar de waarden der compressibiliteit van water in een temperatuurtraject van eenige graden zeer weinig uiteenloopen en de veranderingen, welke de reactieconstanten door het in rekening

¹⁾ Proc. Amer. Acad. of Arts and Sciences, 47, No. 13, Jan. 1912.

brengen dezer verschillen zouden ondergaan, klein zijn t. o. van de proeffouten, zijn voor de compressibiliteit van water bij $2^{\circ}.40$ C. de waarden, welke BRIDGMAN bij 0° C. bepaald heeft, in rekening gebracht.

Tabel IV geeft ten slotte de aldus gecorrigeerde einduitkomsten weer.

TABEL IV

Titrimetrische snelheidsbepalingen bij $2^{\circ}.40$ C., gecorrigeerd voor den invloed van den druk op de concentratie.

p IN ATMOSFEREN	k GEVONDEN	k GECORRIGEERD
1	1.22	1.22
250	1.28	1.26
500	1.38	1.35
750	1.49	1.44
1000	1.59	1.52
1250	1.68	1.59
1500	1.78	1.67

VIERDE HOOFDSTUK

DE ELECTRISCHE SNELHEIDSBEPALINGEN

A. METHODE EN APPARATUUR.

Zooals reeds in de inleiding is vermeld, werd bij deze bepalingen, die principieel niet anders dan titraties langs electrischen weg zijn, het electrisch geleidingsvermogen van het reactiemengsel in de verschillende stadia der reactie gemeten en het verband tusschen de gevonden weerstanden met de daarbij behorende concentraties bepaald, ten einde langs dezen weg de snelheidsconstante der verzeeping te kunnen berekenen. Gelijk toen reeds werd vermeld, heeft WALKER¹⁾ dezen weg bij gewonen druk gevolgd. Ook BOGOJAWLENSKY en TAMMANN hebben bij hunne onderzoekingen,²⁾ over den invloed van den druk (tot 500 atm.) op de snelheid der verzeeping van methylacetaat door ammoniak, het geleidingsvermogen als maat voor de reactiesnelheid gebruikt. De groote afwijkingen, welke deze proeven onderling vertoonen, maken het overbodig, er te dezer plaatse verder op in te gaan; evenwel komen wij later op deze verhandeling terug.

Het voordeel van deze methode boven de hiervoor beschreven titrimetrische valt aanstonds in het oog,

¹⁾ Loc. cit. pag. 2.

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

wanneer het geldt snelheidsbepalingen onder hoogen druk uit te voeren. Immers, wanneer het verband tusschen concentratie en geleidingsvermogen van het reactiemengsel is vastgelegd, zijn twee metingen, uitgevoerd op tijdstippen, waarin evenwicht van temperatuur en druk is ingetreden, voldoende, om de bijbehorende c_1 en c_2 , en daaruit k , te berekenen. Daar, bij het meten van den weerstand, het reactiemengsel in de C.B. blijft en de stroomwarmte, welke zich bij snelle meting ontwikkelt, zeer gering is, blijven temperatuur en druk constant, waardoor het mogelijk wordt, c_1 en c_2 in *hetzelfde* mengsel te bepalen. Hierdoor vallen alle voorzorgen, welke bij de titrimetrische methode, tot het verkrijgen van eene steeds gelijke voor-geschiedenis t.o. van temperatuur en druk, angstvallig moesten worden in acht genomen, weg.

Wel moesten de vloeistoffen ook hier worden voor-gekoeld, om de reactie in den aanvang niet te snel te doen verloopenen, maar uit den aard der zaak was het niet noodig alle voorbereidende maatregelen op reproduceerbare wijze te doen plaats vinden, hetgeen het experiment zeer vereenvoudigt.

De weerstanden werden gemeten volgens de bekende methode van KOHLRAUSCH, met wisselstroom en telefoon. Voor de toeleiding dienden geïsoleerde koperdraden, 6 m.M. dik, ten einde den uitwendigen weerstand zoo gering mogelijk te doen zijn. De primaire stroom werd geleverd door één accumulator, waarbij het verzwakken van den stroom, gelijk dit dikwijls geschiedt, onnoodig bleek te zijn. (In de enkele seconden, welke voor het meten van den weerstand voldoende waren, was een toeneming van het geleidingsvermogen, ten gevolge van de door de

ontwikkelde stroomwarmte ontstane temperatuurverhoging, niet waar te nemen).

1. *Het weerstandsvat.* (Zie fig. 12.)

Bij het zoeken naar een weerstandsvat, waarin onder hoogen druk de weerstand van het reactiemengsel zou kunnen worden bepaald, werd allereerst een proef genomen met een vat, dat zeer veel overeenkomst ver-

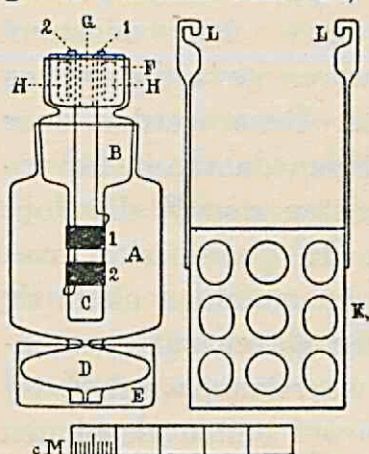


FIG. 12

toonde met het weerstandsvat, waarvan KÖRBER¹⁾ zich bediend heeft bij het bepalen van den invloed van den druk op het geleidingsvermogen van verschillende zoutoplossingen.

Verschillende pogingen, om een dergelijk vat te construeeren, hadden evenwel geen resultaat. Bij gebruikmaken van platinadraad van een dikte van

0.2 m.M., zooals KÖRBER aangeeft, kon een constante capaciteit niet worden verkregen tengevolge van de geringe stevigheid, welke platinadraden van die dikte bezitten; bij het gebruik van dikkere draden barstte onder hoogen druk, analoog aan KÖRBER's ervaringen, het glas op de plaats van insmelting der platinadraden.

Alle moeilijkheden in deze richting werden overvallen door het gebruik van een dompelelectrode (fig. 12), welke voor dit doel werd geconstrueerd. Deze bestond uit een vat A, van Jenaglas, door middel van een capillair verbonden met het vat D, dat aan de onderzijde overging

¹⁾ Zeitschr. f. physik Chem. 67, 212 (1909).

in een capillair buisje. In dit vat A was de stop B passend geslepen, die naar beneden smaller uitliep in het buisje C, dat aan de onderzijde was dichtgesmolten. Op deze buis C werden twee omgebogen bandjes van platinablik (0.1 m.M. dik, breed 3 m.M.) door middel van dun platinadraad op een onderlingen afstand van 3 m.M. vastgewurgd. (Enkele tot dit doel uitgevoerde metingen toonden aan, dat met deze afmetingen bij het bepalen van den weerstand der gebruikte oplossingen een scherp minimum viel waar te nemen.) De blikjes waren geweld aan twee platinadraden van 0.3 m.M. dikte. Deze werden door den wand van C gesmolten en liepen daarna in bovenwaartsche richting door de ebonieten stop F, die door middel van loodglit-glycerine in de glazen stop was vastgekit. Zij waren omgebogen en mondden uit in de kwikbakjes H H. Daar een gesloten glazen vat een eenzijdigen hoogen druk niet kan weerstaan, werd F, ter verkrijging van gelijken druk zoowel buiten als binnen in de stop, voorzien van een kanaal G. Bij het vervaardigen dezer electrode strekte mij de technische hulp van den amanuensis van het VAN 'T HOFF-Laboratorium, den heer J. W. DE GROOT, tot grooten steun.

De electrode werd geplatineerd volgens het voorschrift van LUMMER u. KURLBAUM ¹⁾; zij gaf bij de metingen steeds een minimum, dat zich op $\frac{1}{4}$ m.M. liet instellen.

Het vullen van het weerstandsvat had op de volgende wijze plaats: De te meten vloeistof werd gebracht in een bekerglaasje van 50 cc.; het glazen vat werd nu zoolang ingedompeld, tot de afdeeling D totaal en A ten deele was gevuld. Daarna werd het vat snel uitgenomen, de

¹⁾ KOHLRAUSCH u. HOLBORN. Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, 1898. Pag. 9.

onderste capillair met den vinger afgesloten en totaal gevuld. De stop, die in een daartoe vervaardigd statief was opgehangen, werd dan op hare plaats gebracht en het geheel, evenals bij het titrimetrisch reactievat, in het mandje K met kwikbakje E vastgebonden. Het mandje werd dan dusdanig onder de bomstop gehangen, dat twee korte koperdraden, aan de poolschroeven der bomstop gesoldeerd, in de kwikbakjes H H reikten. Aldus was het mogelijk de electroden rechtstreeks te verbinden met het inductorium en de meetinstrumenten.

Het weerstandsvat had een totaal-inhoud van 28 cc.; het bolletje D 3 cc. Dit laatste was aangebracht om het bij het comprimeeren ingeperste kwik gescheiden te houden van de ruimte, waarin de weerstanden werden gemeten en aldus eene capaciteitsverandering van het weerstandsvat te vermijden. Volgens tabel III bedraagt de volumevermindering van 28 cc. water tengevolge van het comprimeeren op 1500 atm. druk

$$1500 \times 39.9 \times 28 \times 10^{-6} = 1.7 \text{ cc.},$$

waaruit volgt, dat de inhoud van D voor dit doel ruim voldoende was.

2. *De weerstandsbank.*

Deze was geleverd door de firma HARTMANN u. BRAUN (Frankfurt a/M.); zij was gecontroleerd door de Phys. Techn. Reichsanstalt te Berlijn-Charlottenburg.

3. *De meetlat.*

Deze bestond uit een platinadraad (lang 1 M., dik ca. 0.2 m.M.), welke was gespannen op een lat, waarop een verdeling in m.M. was aangebracht.

Daar bij mijne metingen het minimum zich steeds in de buurt van het midden der lat bevond, is de meet-

draad in het gebruikte traject geijkt, door bekende weerstanden met elkaar te vergelijken. Het bleek, dat de aflezing steeds met 0.5 m.M. moest worden verminderd, om den waren weerstand te vinden.

B. DE VOORPROEVEN.

Allereerst werden met de beschreven dompelelectrode proeven genomen, om uit te maken, of niet ten gevolge van den hoogen druk deformaties zouden intreden. Ten einde hieromtrent zekerheid te verkrijgen werd het weerstandsvat, gevuld met een oplossing van chloorkalium 0.01 n., in de C.B. geplaatst en de druk afwisselend op 1 en 1500 atm. gehouden.

TABEL V

No.	p in atmosferen.	Tijd, gedurende welken deze drukkingen werden gehandhaafd, in uren.	Aflezing op de meetlat in m.M.
1	1	11.0	509.5
2	1500	10.0	473.5
3	1	1.5	510.2 ₅
4	1500	2.0	473.5
5	1	2.0	509.5
6	1500	1.5	473.5
7	1	2.0	509.5
8	1500	4.0	473.5
9	1	9.5	509.5
10	1500	1.5	473.5
11	1	1.5	509.5

Tabel V geeft een overzicht over deze waarnemingen, die bewijzen, dat bij elken druk de capaciteit der electrode

steeds op hare oude waarde terugkeerde. Bij alle metingen was de weerstand in de rheostaat 340 Ohm. De proeven 1—10 zijn met eenzelfde mengsel uitgevoerd; voor de proeven 10 en 11 werd het vat opnieuw gevuld.

Vervolgens werden bij 1 atm. en 20.40 C. eenige electrische snelheidsbepalingen uitgevoerd. Bij herhaalde proefnemingen vond men evenwel steeds voor k de waarde 1.38, terwijl titrimetrisch 1.22 was gevonden.

In den aanvang werd deze grootere reactieconstante toegeschreven aan een storenden invloed van het platina-zwart, waarmede de electrode was bedekt. KOHLRAUSCH en HOLBORN ¹⁾ zeggen hierover het volgende: „Die Schicht von Platinmohr hat alkalischen oder sauren Lösungen gegenüber die oft unbequeme Eigenschaft, Stoffe aus der Lösung zu absorbieren; bei schwachen derartigen Lösungen nimmt man leicht wahr, dass das Leitvermögen nach eingetretener Berührung mit solchen Elektroden anfangs abnimmt.” Bovendien leek, na de onderzoeken van

SULC, ²⁾ die den katalytischen invloed van verschillende metalen op het ontleden van esters door water heeft bestudeerd, een dergelijke werking hier ook niet uitgesloten.

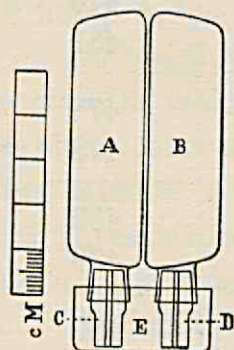


FIG. 13

Ten einde uit te maken, of een der genoemde storingen hier in het spel was, werden twee half-cylindervormige fleschjes van Jenaglas (fig. 13), overigens ingericht als het reactievat, gebruikt bij

de titrimetrische snelheidsbepalingen, gelijktijdig met het

¹⁾ Leitvermögen der Elektrolyte, Leipzig, 1898 (pag. 10).

²⁾ Zeitsch. f. physik. Chem. 33, 47 (1900).

reactiemengsel gevuld, terwijl een der fleschjes tevens een geplatineerd reepje platinablik van dezelfde afmetingen, als bij het vervaardigen der electroden was gebezigd, bevatte.

Deze fleschjes werden, door kwik afgesloten, in het in Fig. 12 beschreven koperen mandje geplaatst en in de C. B. gebracht.

Na verloop van $1\frac{1}{2}$ uur werden de fleschjes uitgenomen en, analoog aan de beschreven uitvoering der titrimetrische bepalingen, hun inhoud afzonderlijk en gelijktijdig overgebracht in 25 cc. barnsteenzuur-oplossing

TABEL VI

Bepaling van den invloed van platinazwart op de snelheid der verzeeping van aethylacetaat door natron onder 1 atm. druk en bij 2.40° C.

No.	Hoeveelheid afgezogen reactiemengsel in cc.	Aantal cc. loog 0.02 n. benoodigd voor het terugtitreeren der overmaat barnsteenzuur. ¹⁾	Gevonden concentratie $\times 10^5$
1a	16.65	21.02	478
1b	17.94	20.68	481
2a	16.79	20.98	479
2b	17.85	20.73	478
3a	16.65	21.00	480
3b	17.98	20.69	479
4a	16.62	21.01	480
4b	17.92	20.71	479

¹⁾ Bij alle proeven werd het reactiemengsel 95 min. na het oogenblik van mengen uitgegoten in 25 cc. barnsteenzuuroplossing 0.02 n.; de indices a en b geven de beide fleschjes aan; de proeven 3b en 4b zijn uitgevoerd bij aanwezigheid van platina-zwart.

0.02 n, waarna door terugtitratie met 0.02 n. loog de concentraties werden bepaald. Tabel VI geeft een overzicht dezer proeven.

Uit deze cijfers blijkt voldoende, dat het platina-zwart in dezen een katalytische werking op de reactie *niet* uitoefent, daar anders niet na gelijke tijden steeds dezelfde concentraties zouden zijn gevonden.

Nu het vinden van een te groote waarde voor de snelheidsconstante bij 1 atm. op deze wijze niet kon worden gemotiveerd, moest naar een andere verklaring worden gezocht. Deze nu werd, gelijk uit het volgende zal blijken, gevonden in het feit, dat eene der onderstellingen, van welke WALKER bij zijne onderzoeken gebruik heeft gemaakt en die ook bij de berekening mijner hierboven aangehaalde voorloopige proeven had dienst gedaan, onjuist bleek te zijn.

C. KRITIEK OP DE PROEVEN VAN WALKER.

In de verhandeling, ¹⁾ in welke WALKER zijne elektrische snelheidsmetingen bij 1 atm. publiceert, beschrijft hij het principe dezer methode als volgt:

„A possible method of following the progress of a reaction in which electrolytes are involved is to measure the electrical conductivity of the solution at stated intervals. This method was employed by WALKER and KAY ²⁾ in their investigation of the conversion of ammonium cyanate into urea, and is capable of a more extended application.

The chief conditions for the convenient application of the method are: first, that there should be a considerable difference in conductivity between the initial and final systems, and second, that the change in conductivity

¹⁾ Loc. cit. pag. 2.

²⁾ Journ. Chem. Soc., 71, 489 (1897).

should be proportional to the progress of the reaction. It occurred to me that these conditions would be well fulfilled in the saponification of an ester by a caustic alkali. The conductivity of the alkali, say sodium hydroxide, is much greater than that of the sodium salt produced by the saponification, owing to the high velocity of hydroxidion as compared with the salt anion. Since, too, sodium hydroxide and sodium salts of monobasic acids are approximately equally ionised under the same conditions, the ionisation in dilute solution remains practically the same throughout the saponification, and thus the alteration in the conductivity is almost exactly proportional to the progress of the reaction."

Na aldus geconcludeerd te hebben tot een lineair verband tusschen de afneming van het geleidingsvermogen en die der concentraties van het reactiemengsel, geeft hij eenige cijfers over de verzeeping van methylen aethylacetaat door natron, waarin de esteroplossingen (0.02 n.) met een gelijk volume natronoplossing (0.02 n.) waren gemengd. De constanten, welke hieruit worden berekend, zijn inderdaad zeer fraai te noemen en passen, wat het aethylacetaat aangaat, (voor methylacetaat ontbreken cijfers ter vergelijking) in krommen, door WARDER¹⁾ en REICHER²⁾ langs titrimetrischen weg bepaald. Niettegenstaande deze goede uitkomsten mag evenwel aan deze cijfers niet de waarde worden toegekend, welke hun oogenschijnlijk toekomt en wel om de volgende reden: WALKER maakt bij het berekenen der concentraties uit de gevonden weerstanden van het reactiemengsel gebruik

¹⁾ Loc. cit. pag. 3.

²⁾ Lieb. Ann. 232, 103, (1886).

van de onderstelling, dat oplossingen van natron en natriumacetaat (beide 0.01 n.), denzelfden dissociatiegraad zouden bezitten.

Uit de tabellen van KOHLRAUSCH und HOLBORN ¹⁾ laat zich de dissociatiegraad van natron- en natriumacetaat-oplossingen 0.01 n. berekenen. Deze bedraagt voor de natron 96.2 %, voor het natriumacetaat 91.4 %.

Nu uit bovenstaande cijfers blijkt, dat de dissociatiegraad in beide genoemde oplossingen wel degelijk verschilt en bovendien, bij het mengen van beide, terugdringing der ionisatie moet intreden, was het noodzakelijk het verband tusschen de weerstanden en de bijbehorende concentraties der reactiemengsels empirisch te bepalen.

Voor de hiertoe benoodigde loogoplossing 0.01 n. werd de door mij gebruikte natron 0.02 n. met een gelijk volume water gemengd. Verder werd een hoeveelheid anhydrisch natriumacetaat, verkregen door een oplossing van koolzuurvrije loog met ijsazijn te neutraliseeren, het door indampen afgescheiden zout drie malen uit zuiver water om te kristalliseeren en dit door smelten te bevrijden van het kristalwater, ingewogen en in water opgelost tot de sterkte 0.01 n.

Deze vloeistoffen werden in verschillende verhoudingen met elkaar gemengd en van deze mengsels de weerstanden gemeten. Het onderscheid tusschen deze kunstmatige reactiemengsels en die, welke gedurende de omzetting ontstaan, bestaat slechts hierin, dat zij aethylacetaat en alcohol niet bevatten. Ten einde uit te maken of de aanwezigheid van deze stoffen invloed uitoefende op de weerstanden der reactiemengsels, werd bij 2°.40 C.

¹⁾ Das Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig, 1898, pag. 159 en 160.

en 1 atm. het geleidingsvermogen gemeten van chloorkaliumoplossingen 0.01 n., in het eene geval verkregen door 25 cc. chloorkalium 0.02 n. te mengen met 25 cc. water, in het andere met 25 cc. aethylacetaatoplossing 0.02 n. Het bleek, dat de aanwezigheid van het aethylacetaat geen invloed had op de gevonden weerstanden; deze bedroegen 352.3 resp. 351.9 Ohm. Hieruit blijkt, dat wij in de mengsels, die moesten dienen om het verband tusschen concentratie en geleidingsvermogen vast te stellen, het aethylacetaat en den alcohol mochten weglaten.

De weerstanden der mengsels van natron en natriumacetaatoplossingen werden bij 25° C. en 1 atm., bij welke temperatuur en druk de onderzoekingen van WALKER werden uitgevoerd, gemeten. Hiertoe werden de ijsbussen uit de koelinrichting (fig. 1, blz. 5) genomen; deze werd verder aangevuld met petroleum, de lamp van 50 kaarsen vervangen door een van 16 en de regulator ingesteld op de gewenschte temperatuur. Deze laatste werd afgelezen op een normaalthermometer en bedroeg 25°.00 C.; de temperatuurschommelingen waren, evenals bij 2°.40 C., niet grooter dan 0°.01.

De tabellen VII, VIII en IX geven een overzicht van de resultaten dezer metingen. In tabel VII staan onder W_0 en W_∞ de gemeten weerstanden van een natron-, resp. van een natriumacetaatoplossing 0.01 n. De grootheden l zijn de reciproke waarden dezer weerstanden en moeten nog met de capaciteit van het weerstandsvat worden vermenigvuldigd, om het specifiek geleidingsvermogen dier oplossingen te verkrijgen. Daar evenwel alle weerstanden in *hetzelfde* weerstandsvat werden gemeten, kunnen wij de capaciteit hier gelijk één stellen.

In tabel VIII is de gevonden waarde van l van een mengsel van 2 vol. der natron- met 1 vol. der natriumacetaat-oplossing vergeleken met de berekende waarde van l , verkregen door lineaire interpolatie der gegevens uit tabel VII (l_1 berekend $= \frac{2l_0 + l_\infty}{3}$). Tabel IX geeft een dergelijke vergelijking van gevonden en berekende waarden van l voor een mengsel van 2 vol. der natriumacetaat- en 1 vol der natronoplossing (l_2 berekend $= \frac{l_0 + 2l_\infty}{3}$). De concentraties der natron in de verschillende oplossingen zijn aangegeven door c_0 , c_∞ , c_1 en c_2 . Bij deze metingen zijn de oplossingen van natron en natriumacetaat in duplo bereid en in twee series met een gecontroleerde buret in de gewenschte verhoudingen gemengd. Alle gevonden weerstanden werden gecorrigeerd voor de reeds vermelde fout der meetlat, terwijl tevens de weerstand der toeleidingsdraden, welke 0.35 Ohm bedroeg, in mindering werd gebracht (dit bedrag werd gevonden door de beide poolschroeven der bomstop kort te sluiten, de bomstop in de C.B. te brengen en den weerstand te meten).

TABEL VII

SERIE	W_0	$l_0 \times 10^6$	C_0	W_∞	$l_\infty \times 10^6$	C_∞
I	130.8	—	—	364.3	—	—
II	130.8	—	—	365.8	—	—
gemiddeld	130.8	7645	0.01	365.1	2739	0.00

TABEL VIII

SERIE	W_1	$l_1 \times 10^6$ gevonden	$l_1 \times 10^6$ berekend naar WALKER	C_1
I	171.7	—	—	—
II	170.7	—	—	—
gemiddeld	171.2	5841	6010	0.00666 ₇

TABEL IX

SERIE	W_2	$l_2 \times 10^6$ gevonden	$l_2 \times 10^6$ berekend naar WALKER	C_2
I	239.1	—	—	—
II	237.2	—	—	—
gemiddeld	238.2	4199	4374	0.00333 ₃

Zooals men ziet, verschillen de waarden, welke voor het geleidingsvermogen der mengsels zijn gevonden, 3 à 4 % van die, welke volgens WALKER's onderstelling werden berekend. Bij bepaalde concentraties vindt men een geleidingsvermogen, dat *kleiner* is dan het berekende; omgekeerd zal men bij een bepaald geleidingsvermogen een *grootere* concentratie vinden, dan door berekening zou zijn verkregen. Gelijk uit het vervolg zal blijken, stemden de langs electrischen weg gevonden snelheden, nadat was rekening gehouden met bovenstaande afwijkingen, volkomen overeen met de vroeger langs titrimetrischen weg gevonden waarden.

Als bewijs, dat de door mij gebruikte oplossingen van natron en aethylacetaat practisch dezelfde sterkte hadden als die, welke WALKER heeft gebezigd, zij vermeld, dat $\frac{w_{\infty}}{w_0}$ volgens tabel VII 2.791 bedraagt, terwijl voor $\frac{w_{\infty}}{w_0}$, uit zijn cijfers berekend, de waarde 2.786 volgt.

D. DE UITVOERING DER PROEVEN.

Alvorens tot de eigenlijke snelheidsmetingen kon worden overgegaan, moest, zooals is aangetoond, bij 2°.40 C. en onder verschillende drukkingen het verband tusschen het geleidingsvermogen van het reactiemengsel en de bijbehorende concentraties empirisch worden bepaald.

De tabellen X, XI, XII en XIII geven een overzicht van de metingen, welke tot dit doel werden uitgevoerd. Slechts zulke mengsels werden gemeten, welke zich konden voordoen in het traject der reactie, waarin alle reactieconstanten werden bepaald. De tabellen zijn volkomen analoog aan de hiervoor beschreven No's VII, VIII en IX. De index 1 heeft betrekking op mengsels van 1 vol. natron met 1 vol. natriumacetaat, de index 2 op mengsels van 1 vol. natron met 2 vol. natriumacetaat en de index 3 op mengsels van 1 vol. natron met 5 vol. natriumacetaatoplossing (natron- en acetaatoplossing beide 0.01 n.).

Bij het berekenen der concentraties is rekening gehouden met de compressie; zoo is bijv. de concentratie der natron in het mengsel, beschreven in tabel XI, bij 1 atm. = 0.005; deze waarde wordt vergroot volgens tabel III onder een druk van 1500 atm. voor een bedrag van 6.4 % en wordt = 0.00532.

TABEL X

Druk in atmosferen	$C_0 \cdot 10^5$	W_0	W_0 gemiddeld	$I_0 \cdot 10^6$	$C_\infty \cdot 10^5$	W_∞	W_∞ gemiddeld	$I_\infty \cdot 10^6$
1	1000	209.6 209.8	209.7	4769	0	655.5 655.5	655.5	1526
500	1024	198.2 198.4	198.3	5043	0	618.4 617.8	618.1	1618
1000	1044	190.4 190.8	190.6	5247	0	599.1 598.5	598.8	1670
1500	1064	185.4 185.5	185.5	5391	0	586.8 586.8	586.8	1704

TABEL XI

Druk in atmosferen	$C_1 \cdot 10^5$	W_1	W_1 gemiddeld	$I_1 \cdot 10^6$ gevonden	$I_1 \cdot 10^6$ berekend naar WALKER
1	500	326.7 326.7	326.7	3061	3147
500	512	308.7	308.7	3239	3330
1000	522	297.3 296.7	297.0	3367	3458
1500	532	289.7	289.7	3452	3547

TABEL XII

Druk in atmosferen	$C_2 \cdot 10^5$	W_2	W_2 gemiddeld	$l_2 \cdot 10^6$ gevonden	$l_2 \cdot 10^6$ berekend naar WALKER
1	333	393.6 392.8	393.2	2543	2607
500	341	370.8	370.8	2697	2760
1000	348	357.3 356.8	357.0	2801	2862
1500	354	348.3	348.3	2871	2933

TABEL XIII

Druk in atmosferen	$C_3 \cdot 10^5$	W_3	W_3 gemiddeld	$l_3 \cdot 10^6$ gevonden	$l_3 \cdot 10^6$ berekend naar WALKER
1	167	499.5 498.5	499.0	2004	2066
500	171	473.4	473.4	2112	2189
1000	174	455.4 453.3	454.4	2201	2266
1500	178	445.8	445.8	2243	2318

Bij tabel X worde het volgende opgemerkt: De beide waarden voor w_{∞} , welke voor elken druk worden vermeld, zijn langs twee verschillende wegen verkregen, t.w. door den weerstand te meten 1^o van een ingewogen oplossing van natriumacetaat 0.01n. en 2^o van een totaal verzeept reactiemengsel, hetgeen een contrôle is op de sterkte der gebezigde oplossingen.

Nu werden, op groote schaal en voor elken druk afzonderlijk, deze gevonden waarden op millimeterpapier, (de concentraties als abscissen, de bijbehorende waarden van l als ordinaten), uitgezet. Door de verschillende punten werden krommen getrokken, zoodat bij elken druk, uit het bij de eigenlijke snelheidsmetingen bepaalde geleidingsvermogen, de concentratie door graphische interpolatie kon worden gevonden. Bij de electriche bepalingen werd volstaan met onder 1, 500, 1000 en 1500 atm. druk slechts c_1 - en c_2 -bepalingen uit te voeren, waarbij ongeveer $1\frac{3}{4}$ uur na het mengen der vloeistoffen een aanvang werd gemaakt met het meten van den weerstand. Gelijk vermeld, waren, bij metingen onder druk, de aldus gevonden concentraties, uit welke de reactieconstante werd berekend, in tegenstelling met hetgeen bij de titrimetrische methode het geval was, reeds gecorrigeerd voor de vergrooting der normaliteit ten gevolge der compressie.

De weerstanden, welke in den rheostaat werden ingeschakeld, werden steeds zóó gekozen, dat het minimum ongeveer in het midden der meetlat werd afgelezen, daar de aflezingsfout dan den geringsten invloed heeft op den gevonden weerstand.

E. DE RESULTATEN.

Deze zijn samengevat in tabel XIV. De verschillende metingen werden steeds uitgevoerd, nadat evenwicht van temperatuur en druk was ingetreden. W is de gemeten weerstand, l de reciproke waarde hiervan (een grootheid, evenredig met het specifiek geleidingsvermogen van het reactiemengsel); k en k' zijn volgens vergelijking (1) (pag. 20) berekend uit de waarden, vermeld onder $c \cdot 10^5$, resp. $c' \cdot 10^5$.

TABEL XIV

Electrische bepalingen der verzeepingssnelheid van aethylacetaat (0.01n.) door natron (0.01n.) bij 20.40 C. en verschillende drukkingen.

Druk in atmosferen	Concen- tratie ¹⁾	W	$l \cdot 10^6$	$c \cdot 10^5$ volgens kromme	$c' \cdot 10^5$ berekend naar WALKER	k berekend uit c_1 en c_2	k' berekend naar WALKER uit c'_1 en c'_2
1	c_1	367.6	2720	393	368	1.22	1.38
	c_2	409.7	2441	305	282		
	c_1	365.4	2737	398	373	1.21	1.36
	c_2	407.6	2453	309	286		
500	c_1	367.8	2719	354	330	1.37	1.54
	c_2	406.4	2461	274	253		
1000	c_1	355.3	2815	357	334	1.53	1.73
	c_2	397.1	2518	269	248		
1500	c_1	356.7	2803	339	316	1.67	1.88
	c_2	398.1	2512	253	233		

¹⁾ Het tijdsverloop tusschen het meten van c_1 en c_2 bedroeg steeds 60 min.

In tabel XV zijn de waarden, langs electrischen weg verkregen, vergeleken met de vroeger titrimetrisch bepaalde. Uit de overeenstemming dezer cijfers blijkt, dat de verschillen, welke de naar WALKER (zie tabel XIV, laatste kolom) berekende reactieconstanten vertoonen met de langs titrimetrischen weg bepaalde, inderdaad verklaard moeten worden door het verschil in dissociatiegraad van natron- en natriumacetaatoplossingen 0.01 n.

TABEL XV

DRUK IN ATMOSFEREN	k TITRIMETRISCH	k ELECTRISCH	INVLOED VAN DEN DRUK ¹⁾ IN %
1	1.22	1.21	—
250	1.26	—	3.7
500	1.35	1.37	11.9
750	1.44	—	18.5
1000	1.52	1.53	25.5
1250	1.59	—	30.9
1500	1.67	1.67	37.4

Ten slotte worde er op gewezen, dat men de electrische methode in plaats van de titrimetrische dikwijls met vrucht zal kunnen toepassen, daar zij niet slechts in de uitvoering de voordeelen biedt, die boven (blz. 35) reeds zijn genoemd, maar ook dan kan worden gebruikt, wanneer de analytische methode ter bepaling van de samenstelling van eenig reactiemengsel niet kan worden gevolgd. Aan den anderen kant wordt hare toepassing beperkt door het feit, dat de electrische concentratiebepaling slechts in die gevallen mogelijk is, waar, tengevolge van de omzetting zelve, een duidelijke verandering in het electrisch geleidingsvermogen van het reactiemengsel intreedt.

¹⁾ De invloed is uitgedrukt in procenten van de waarde van k bij 1 atm. druk.

VIJFDE HOOFDSTUK

DISCUSSIE DER VERKREGEN RESULTATEN

Gelijk bekend is, hebben de pogingen, aangewend om den invloed der *temperatuur* op de snelheid van chemische reacties te verklaren, nog niet tot een bevredigend resultaat geleid, niettegenstaande op dit gebied het experimenteele materiaal in de laatste vijf en twintig jaren zeer uitgebreid is geworden. Dat reeds thans een verklaring zou kunnen worden gegeven van den invloed, dien de *druk* op dergelijke omzettingen uitoefent, mag dus allerminst worden verwacht, waar in dit geval slechts de eerste stappen zijn gedaan om betrouwbare experimenteele gegevens te verkrijgen. Toch mogen in de volgende regels, naast een beknopt overzicht van den tegenwoordigen stand van zaken, eenige beschouwingen worden gegeven, die zich aan de cijfers, hierboven verkregen, vastknoopen.

In de eerste plaats worde nagegaan in hoeverre de verkregen resultaten voldoen aan eene betrekking, door VAN 'T HOFF ¹⁾ voorgesteld.

Zooals bekend is, geldt voor reacties, welke volgens het schema $A + B \rightleftharpoons C + D$ verlopen, de betrekking

$$K = \frac{k_2}{k_1} \dots \dots \dots (4)$$

¹⁾ Vorlesungen über Theoretische und Physikalische Chemie. Braunschweig
2. Auflage pag. 238.

waarin K de evenwichtsconstante, k_1 de snelheid der omzetting $A + B \rightarrow C + D$, k_2 die der omzetting $C + D \rightarrow A + B$ voorstelt.

Wordt deze betrekking ingevoerd in de formule van PLANCK ¹⁾

$$\frac{d \ln K}{dp} = \frac{\Delta V}{RT} \dots \dots \dots (5),$$

waarin K de evenwichtsconstante, ΔV de volumeverandering (in M^3) voorstelt, welke optreedt, wanneer een kilomol van het eene systeem zich in het andere omzet en R de gasconstante is (p wordt uitgedrukt in K.G./ M^2), dan volgt:

$$\frac{d \ln k_2}{dp} - \frac{d \ln k_1}{dp} = \frac{V_2}{RT} - \frac{V_1}{RT} \dots \dots \dots (6);$$

hierin is V_2 het volume van het tweede, V_1 dat van het eerste systeem.

Na splitsing in twee factoren volgt hieruit:

$$\frac{d \ln k}{dp} = \frac{V}{RT} + A \dots \dots \dots (7),$$

waarin A een constante is.

Wanneer we nu de verandering van het volume (V) door den druk (p) verwaarloozen, is

$$\frac{d \ln k}{dp} = \text{constante} \dots \dots \dots (8)$$

¹⁾ Wied. Ann. 32, 495 (1887).

of, in woorden: gelijke snelheidsquotienten bij gelijke drukverschillen.

Evenwel moet deze betrekking om verschillende redenen als weinig vaststaand worden beschouwd. Ten eerste is de boven uitgevoerde splitsing in twee factoren een zeer willekeurige, waardoor de hieruit volgende betrekking (7) slechts een *mogelijken* vorm van den drukinvloed weergeeft, *andere* gedaanten evenwel niet uitsluit. Ten tweede is het nog de vraag, of de compressibiliteit van het systeem (bij water onder 1500 atm. druk reeds 6⁰!) mag worden verwaarloosd; immers, wanneer V een functie is van p , kan de invloed van p op den term

$$\frac{V}{RT} + A$$

alle mogelijke waarden hebben, zoolang omtrent de grootte der constante A niets bekend is.

Wanneer men bovendien nagaat, welke experimenteele gegevens ter toetsing van formule (8) ten dienste staan, komt men tot de conclusie, dat deze haar op zijn hoogst niet tegenspreken, maar zeker niet bewijzen, hetgeen moge blijken uit de tabellen XVI en XVII, waarin de resultaten der onderzoekingen van DE BOER ¹⁾ en van die welke hier zijn beschreven, zijn samengevat. (De proeven van ROTHMUND ²⁾ en STERN ³⁾ zijn, gelijk uit de publicatie van DE BOER kan blijken, van oriënteerenden aard).

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

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 20, 168 (1896).

³⁾ Wied. Ann. N. F. 59, 653 (1896).

TABEL XVI

De invloed van den druk op de inversie van rietsuiker met zoutzuur
als katalysator bij 25° C. ¹⁾

p IN ATM.	$k \cdot 10^6$ GEVONDEN	$k \cdot 10^6$ LINEAIR GEÏNTERPOLEERD	$k \cdot 10^6$ LOGARITHMISCH GEÏNTERPOLEERD
1	243	(243)	(243)
250	231	233	231
500	220	222	220
750	210	212	210
1000	197.5	202	200
1250	190	191	190
1500	181	(181)	(181)

TABEL XVII

De invloed van den druk op de verzeeping van aethylacetaat (0.01n.)
door natron (0.01n.) bij 2.°4 C.

p IN ATM.	k GEVONDEN	k LINEAIR GEÏNTERPOLEERD	k LOGARITHMISCH GEÏNTERPOLEERD
1	1.21	(1.21)	(1.21)
250	1.26	1.29	1.28
500	1.36	1.36	1.35
750	1.44	1.44	1.42
1000	1.52	1.52	1.50
1250	1.59	1.59	1.58
1500	1.67	(1.67)	(1.67)

¹⁾ De suikeroplossing bevatte per 100 cc. 20 gr. suiker; de sterkte van het zoutzuur was $\frac{1}{16}$ n.

Gelijk uit deze tabellen te zien is, zijn de verschillen tusschen de lineair en logaritmisch geïnterpoleerde waarden zóó gering, dat ze binnen de experimenteele fouten vallen.

Bij de proeven van ROTHMUND worde het volgende opgemerkt:

Deze nam aan, analoog aan de wijze, waarop door ARRHENIUS ¹⁾ de invloed der temperatuur op de reactiesnelheid werd verklaard, dat bij de inversie van rietsuiker onder den katalytischen invloed van zuren, de suikermoleculen zouden zijn gesplitst in actieve en inactieve, en dat de druk het evenwicht tusschen deze beide moleculesoorten zou verschuiven, ten gevolge waarvan de actieve massa (gedurende het verloop der reactie evenredig met de concentraties der suiker), zou worden veranderd en hierdoor de snelheid der reactie.

Hoewel een dergelijke hypothese het veranderen der reactiesnelheid met den druk zeer plausible maakt, is zij, zoolang omtrent het bestaan van actieve en inactieve suikermoleculen niets bekend is, en de volumeverandering, welke optreedt bij overgang van de eene soort in de andere, niet kan worden bepaald, zoo al niet onaanvaardbaar, dan toch zeer gezocht.

Zijn nu de argumenten, welke de betrekking

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

zouden kunnen wettigen, na het voorgaande reeds zwak te noemen, zoo hebben de onderzoekingen van VALETON,

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 226 (1889).

welke eerstdaags zullen worden gepubliceerd, aangetoond, dat de invloed van den druk op de inversiesnelheid van rietsuiker, met azijnzuur als katalysator, afwijkingen vertoont van deze betrekking, welke ver buiten de experimenteele fouten vallen; hierdoor is bewezen, dat aan bovengenoemde betrekking een *algemeene* beteekenis niet toekomt.

Ter verkrijging van eenig inzicht in dit vraagstuk kan evenwel ook een andere weg worden ingeslagen. Daartoe ontleedt men den totalen invloed, welchen de druk op de reactiesnelheid uitoefent, in zijne componenten en onderzoekt, op welke wijze elk dier componenten door druk verandert.

De variabelen, welke voor een dergelijke beschouwing het meest in aanmerking komen, zijn:

1. de affiniteit, welke de reageerende stoffen t.o. van elkaar bezitten;
2. de actieve massa dier stoffen, waarbij, wanneer het electrolyten betreft, de dissociatiegraad, welchen de electrolyten bij gegeven concentratie in het gekozen medium bezitten, in rekening moet worden gebracht en
3. de viscositeit van dat medium (bij electrolyten tevens de ionenwrijving).

Over de sub 1 genoemde veranderlijke moge het volgende worden opgemerkt: De reactiesnelheid kan in het algemeen worden gedefinieerd als de verhouding

$$\frac{\text{chemische kracht}}{\text{weerstand}}$$

Bij omkeerbare omzettingen zijn dergelijke affiniteitsmetingen inderdaad reeds uitgevoerd, evenals zulks met den weerstand het geval is, ingeval de reactie langs galvanischen weg verloopt. ¹⁾ Is dit laatste niet het geval, dan laat zich tot dusverre omtrent dien weerstand niets zeggen. Bovendien ontbreekt op dit oogenblik nog elk gegeven omtrent den invloed van den druk op de affiniteit, indien de onderzochte reactie niet in een omkeerbare galvanische cel kan worden tot stand gebracht, zoodat het niet mogelijk is den sub 1 genoemden invloed in rekening te brengen. Een verschil tusschen het experiment en een berekening, waarbij de overige genoemde variabelen in rekening zijn gebracht, zou dus steeds kunnen worden toegeschreven aan het verwaarloozen van den sub 1 genoemden. Hieruit blijkt, hoe noodzakelijk experimenteele onderzoekingen in deze richting zijn, wil men op deze wijze verder komen.

Een poging, om met de sub 2 genoemde veranderlijken rekening te houden, is door BOGOJAWLENSKY en TAMMANN ²⁾ gedaan, toen zij den invloed van den druk op de actieve massa, welke bij de verschillende door hen onderzochte reacties een rol speelt, bepaalden en trachtten, langs dezen weg een verklaring te vinden voor de onderlinge verschillen in drukinvloed, welke bij genoemde reacties werden gevonden. De experimenteele gegevens aan welke hun beschouwingen zijn getoetst, vertoonen echter onderling groote afwijkingen en zijn in een klein drukinterval bepaald (tot 500 atm.), redenen,

¹⁾ COHEN. Versl. Kon. Akad. v. Wet. 1899, pag. 400 en 497.

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

waarom deze verder buiten beschouwing kunnen worden gelaten.

Bovendien zijn hunne theoretische beschouwingen niet geheel juist, hetgeen uit het volgende moge blijken.

Wanneer wij m_1 en m_2 de hoeveelheden der op elkaar inwerkende stoffen noemen, m'_1 en m'_2 hare actieve massa's, γ een constante is en ϱ de reactiesnelheid, dan is

$$\varrho = \gamma m'_1 m'_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Voor een electrolyt kan, wanneer de dissociatiegraad bekend is, m'_1 worden berekend: $m'_1 = a m_1$. Verder nemen zij met ARRHENIUS ¹⁾ aan, dat, evenals bij een electrolyt de actieve inassa niet identiek is met de ingewogen concentratie, dit evenmin het geval kan zijn bij den niet electrolyt, en hier dus ook een splitsing in actieve en inactieve moleculen zou plaats vinden.

Om nu uit te maken, van welken aard de invloed van den druk op de reactiesnelheid zal zijn, differentieeren zij betrekking (9) naar p :

$$\frac{d\varrho}{dp} = \gamma \left(m'_2 \frac{dm'_1}{dp} + m'_1 \frac{dm'_2}{dp} \right) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

De gedaante van formule (10) doet oogenblikkelijk zien, dat hieruit quantitative gegevens niet kunnen worden geput, zoolang de bepaling van m'_2 en $\frac{dm'_2}{dp}$ langs experimenteelen weg niet is door te voeren.

Bovendien is bij het differentieeren naar p aan-

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 4, 226 (1889).

genomen, dat γ *niet* een functie van den druk zou zijn. Dit sluit in, dat, waar alle variabelen, welke bij constanten druk geen rol spelen bij het toepassen van de wet der massawerking, in de constante γ zijn samengevat, ook de *veranderingen*, welke deze door den druk ondergaan, zonder invloed op de reactie-snelheid zouden zijn.

Uit de beschouwingen, welke reeds over het begrip affiniteit zijn gegeven, volgt, dat de veranderingen dezer grootheid niet ongemotiveerd bij een dergelijke redeneering mogen worden uitgesloten.

Verder mogen m. i. de veranderingen van viscositeit en ionenwrijving met den druk niet worden verwaarloosd; immers, waar wij ons gewoonlijk het tot stand komen der reactie denken als het resultaat van het samentreffen der verschillende moleculen of ionen, kan men toch moeilijk aannemen, dat een verandering der wrijving, welke genoemde deeltjes in het medium ondervinden, zonder invloed op het aantal ontmoetingen in de tijds-eenheid en dus op de reactie-snelheid zou zijn.

In verband met het onderscheid, dat door BOGOJAW-LENSKY en TAMMANN wordt gemaakt tusschen ingewogen concentratie en actieve massa, worde opgemerkt dat bij de berekening mijner proeven met een dergelijk verschil niet werd rekening gehouden, omdat de natron (0.01 n.) bijna totaal in ionen is gesplitst en het standpunt werd ingenomen, dat een splitsing van aethylacetaat in actieve en inactieve moleculen *niet* zou plaats vinden.

Het verband tusschen vloeistofwrijving en reactie-snelheid is reeds langs verschillende wegen aan een onderzoek onderworpen, hetzij door de snelheid eener

reactie in verschillende media te meten, hetzij door deze te bepalen bij aanwezigheid van verschillende indifferente stoffen (dit zijn zulke, welke op de stoffen, die aan de reactie deelnemen, niet chemisch inwerken), welker toevoeging de viscositeit van het medium verandert.

In de eerste plaats worden hier genoemd de onderzoeken van MENSCHUTKIN¹⁾ en die van VON HALBAN²⁾, die de snelheden van enkele reacties in verschillende oplosmiddelen bepaalden. Daar evenwel de door hen gevonden invloed van het oplosmiddel op de snelheden dier reacties zóó groot is, dat deze moeilijk kan worden toegeschreven aan de verandering der wrijving alleen, komt men tot de conclusie, dat het kiezen van een ander oplosmiddel een maatregel van *te* ingrijpenden aard is, dan dat hieruit een verband tusschen de wrijving van het medium en de snelheid der reactie zou kunnen worden geput.

REFORMATSKY³⁾ bepaalde de snelheid der katalyse van methylacetaat door zoutzuur bij 25° C. in water en in een waterige oplossing van c.a. 0.4 % agar-agar en kwam tot het verrassende resultaat, dat in beide media de reactie met dezelfde snelheid verliep, niettegenstaande de agaroplossing bij genoemde temperatuur vast is. Hieruit trok hij de conclusie, dat de vloeistofwrijving niet in verband met de snelheid der reactie zou staan.

VOIGTLÄNDER⁴⁾ toonde aan, dat de diffusiesnelheid in dergelijke agaroplossingen dezelfde is als in water.

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 6, 41 (1890).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 67, 129 (1909).

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 34 (1891).

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 3, 316 (1889).

LEVI ¹⁾ bepaalde het geleidingsvermogen van joodkalium, opgelost in water, in gelatine 0.6 %, in agar-agar 1 %, in kiezelzuur 1.6 %; hij vond voor het geleidingsvermogen in deze verschillende media practisch gelijke waarden.

Het raadselachtige, dat in al deze proeven schijnt te schuilen, verdwijnt voor een groot deel door de onderzoeken van BECHHOLD en ZIEGLER. ²⁾ Deze vonden, dat bij grootere concentratie van agar-agar en gelatine de diffusiesnelheid aanzienlijk wordt verminderd. ZSIGMONDY ³⁾ zegt over deze proeven het volgende: „Diese Erfahrungstatsache ist ganz gut zu vereinbaren mit den ultramikroskopischen Befunden, welche auf eine körnige Structur der Gallerten schliessen lassen. Es ist sehr wohl erklärlich, dass die Diffusion in den relativ grossen Räumen zwischen den Gallertteilchen (den Aggregaten von Submikronen und Amikronen) ohne besondere Verringerung der Geschwindigkeit verläuft. Bei dichteren Gallerten hingegen muss eine beträchtliche Verlangsamung der Diffusion eintreten, schon wegen der Verlängerung der Diffusionswege durch die vielen Wände, die der fortschreitenden Bewegung der Moleküle ein Hindernis in den Weg legen.“

Ten slotte worden nog vermeld de onderzoeken van BUCHBÖCK, ⁴⁾ die de ontledingssnelheid van carbonylsulfide bepaalde bij aanwezigheid van verschillende indifferente electrolyten en een verband zocht tusschen

¹⁾ Gazz. Chim. 30, II, 64 (1900).

²⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 56, 105 (1906).

³⁾ Kolloidchemie. Leipzig, 1912.

⁴⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 123 (1897).

deze snelheden en de viscositeit der oplossingen. Hoewel hij in veel gevallen vond, dat bij grootere viscositeit een kleinere snelheid werd gevonden, deden zich zooveel uitzonderingen voor, dat uit zijn experimenteel materiaal conclusies van algemeenen aard niet konden worden getrokken.

Bij de hier beschreven onderzoeken over den invloed van den druk op de verzeeping van aethylacetaat door natron wordt de wrijving, welke moleculen en ionen in het medium ondervinden, door den druk duidelijk veranderd; deze verandering is hoogstwaarschijnlijk minder ingrijpend, dan die, welke wordt teweeg gebracht door het kiezen van een ander oplosmiddel of het toevoegen van indifferente stoffen. De invloed van den druk op de concentratie is bij het berekenen der snelheidsconstanten reeds in rekening gebracht, terwijl de dissociatiegraad van de natron door den druk slechts zeer weinig kan worden veranderd (bij het uiteenvallen in ionen treedt volumevermindering op en dus moet het verhoogen van den druk een vergrooting van den dissociatiegraad tengevolge hebben). Daar de natron (0.01 n.) bijna totaal gesplitst is, mag van deze verandering worden afgezien.

Van alle variabelen, welke voor directe meting vatbaar zijn, blijven hier dus slechts ionenwrijving en viscositeit over. Daar nu bovendien TAMMANN¹⁾ heeft aangetoond, dat de verandering, welke de ionenwrijving van verdunde oplossingen van electrolyten door verhoogen van den druk ondergaat, in een aantal gevallen parallel

¹⁾ Wied. Ann. 69, 767 (1899).

loopt met de verandering der viscositeit van water, ligt het voor de hand den invloed van den druk op de ionenwrijving uit het geleidingsvermogen der natronoplossingen bij verschillende drukkingen te berekenen, gelijk dit door TAMMANN wordt aangegeven.

De door hem opgestelde betrekking:

$$\frac{1}{\lambda} \frac{\Delta \lambda}{\Delta p} = \frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p} + \frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta p} + \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta \alpha}{\Delta p} \dots (11)$$

waarin λ het geleidingsvermogen en v het volume der oplossing, η de ionenwrijving en α de dissociatiegraad van de opgeloste stof bij gewonen druk voorstellen, kan in dit geval in de gedaante

$$\frac{1}{l'_0} \frac{\Delta l'_0}{\Delta p} = \frac{1}{\eta} \frac{\Delta \eta}{\Delta p} \dots (12)$$

worden geschreven, wanneer l'_0 de volgens tabel III (pag. 33) gecorrigeerde waarden van l_0 (een grootheid, evenredig met het geleidingsvermogen; zie tabel X pag. 50) voorstelt.

Immers, wanneer wij het geleidingsvermogen corrigeren voor den invloed van den druk op de concentratie, vervalt de term $\frac{1}{v} \frac{\Delta v}{\Delta p}$, terwijl tevens bij verdunde natronoplossing, gelijk reeds werd gemotiveerd, de term $\frac{1}{\alpha} \frac{\Delta \alpha}{\Delta p}$ buiten beschouwing kan blijven.

De aldus berekende waarden zijn in tabel XVIII samengevat; tevens zijn in de laatste kolom opgenomen de waarden, berekend voor $\sqrt{\frac{1}{k} \frac{\Delta k}{\Delta p}}$, waarin k de reactieconstante onder verschillende drukkingen voorstelt.

TABEL XVIII

De invloed van den druk op de ionenwrijving van een waterige
natronoplossing (0.01 n.) bij 2°.40 C.

p IN ATM.	$l_0 \cdot 10^6$	$l'_0 \cdot 10^6$	$\frac{1}{\eta} \cdot \frac{\Delta \eta}{\Delta p}$	k	$\sqrt{\frac{1}{k} \cdot \frac{\Delta k}{\Delta p}}$
1	4769	4769	—	1.21	—
500	5043	4925	3.3	1.36	3.4
1000	5247	5026	5.4	1.52	5.1
1500	5391	5076	6.4	1.67	6.1

De overeenkomst, welke de cijfers der vierde en zesde kolom met elkander vertoonen, schijnt te wijzen op een eenvoudig verband tusschen de wrijving, welke de ionen in het medium ondervinden, en de snelheid der reactie. Daar evenwel een mogelijke verandering der affiniteit, gelijk reeds werd vermeld, hier ook een rol kan spelen, en het experimenteele materiaal, waaraan de betrekking, welker bestaan hier wordt vermoed, zou kunnen worden getoetst, tot dusverre uiterst gering is, moge worden volstaan met de mededeeling der genoemde gegevens.

SAMENVATTING

De resultaten der onderzoekingen, in de voorafgaande bladzijden beschreven, kunnen als volgt worden samengevat:

1. Een titrimetrische methode werd uitgewerkt, waarmee de verzeepingssnelheid van aethylacetaat (0.01 n.) door natron (0.01 n.) bij 2^o.40 C. en onder drukkingen tot 1500 atm, met dezelfde nauwkeurigheid kan worden bepaald, als zulks bij gewonen druk het geval is.
2. De methode, door WALKER gebezigd tot het bepalen der snelheid van genoemde reactie door meting van het electrisch geleidingsvermogen van het reactiemengsel, werd aan kritiek onderworpen en aangetoond, dat dit geleidingsvermogen niet lineair met de concentratie afneemt, gelijk door hem werd ondersteld.
3. Deze electrische methode werd, met inachtneming van de feiten, sub 2 genoemd, uitgewerkt tot een meetmethode voor reactiesnelheden onder druk en gaf, toegepast op genoemde verzeeping, resultaten, welke in volkomen overeenstemming waren met de langs titrimetrischen weg gevonden waarden.
4. De gevonden *toeneming*, welke de verzeepings-snelheid bij 2^o.40 C. tengevolge van den druk ondergaat, bedraagt, nadat de concentraties voor den

invloed der compressie zijn gecorrigeerd, bij 500 atm. 11.9 %, bij 1000 atm. 25.5 % en bij 1500 atm. 37.4 % van haar bedrag bij gewonen druk.

5. De verschillende pogingen, reeds aangewend om den invloed van den druk op de reactiesnelheid, hetzij te formuleeren, hetzij te verklaren, werden besproken aan de hand van het op dit oogenblik beschikbare, experimenteele materiaal; daarbij werd de aandacht gevestigd op een mogelijke betrekking tusschen de wrijving van het medium en de reactiesnelheid.

STELLINGEN

1. De wijze, waarop BOGOJAWLENSKY en TAMMANN den invloed van den druk op de snelheid van chemische reacties formuleeren, is onvolledig en geeft aanleiding tot een ongerijmdheid.
Zeitschr. f. physik. Chem. 23, 13 (1897).
2. De meening van STAUDINGER, dat bij de reactie tusschen een keteen en een verbinding volgens GRIGNARD, deze laatste aan de aethyleenbinding wordt geaddeerd, is onwaarschijnlijk.
„Die Ketene," Stuttgart (1912) pag. 93.
3. De conclusies, welke REFORMATSKY trekt uit zijne onderzoekingen over reactiesnelheden in gelatineuse media, zijn onjuist.
Zeitschr. f. physik. Chem. 7, 34 (1891).
4. De beschouwingen van GOUY over de natuur van het witte licht zijn te verkiezen boven die van GARBASSO en CARVALLO.
Journ. de Phys. 5, 354 (1886).
Compt. Rend. 130, 79, 241, 401 (1900).

5. Bij voldoende hoogen druk worden alle zuren en basen even sterk.
6. De opvatting van GUERTLER omtrent het meteoriet (met 20% Ni) verdient de voorkeur boven die van FRAENKEL en TAMMANN.
Zeitschr. f. physik. Chem. 74, 428 (1910).
Zeitschr. f. anorg. Chem. 60, 416 (1908).
7. De verklaring, welke SCHROETER geeft voor de benzylzuur-omzetting, is te verkiezen boven die van NEF.
Ber. d.d. chem. Ges. 42, 2345 (1909).
Lieb. Ann. 298, 372 (1897).
8. De electronen-emissie van metalen bij hooge temperaturen is een secundair verschijnsel en het gevolg van een chemische omzetting.
Ann. d. Phys. 30, 411 (1909);
36, 308 (1911).
9. De meening van WEIGERT, dat het bestaan van dynamische evenwichten in strijd zou zijn met de tweede hoofdwet der thermodynamica, is onhoudbaar.
Zeitschr. f. physik. Chem. 53, 385 (1905).
10. De onderstelling van HENSELING (dissertatie Karlsruhe 1906), dat bij de synthese van methaan volgens SABATIER en SENDERENS, secundair aethaanvorming zou optreden, is onjuist.

11. De juistheid der door VAN 'T HOFF voorgestelde betrekking

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

is aan twijfel onderhevig.

12. De mate van hydratatie in oplossing kan niet worden bepaald op de wijze, waarop dit door RIESENFELD en MILCHSACK is uitgevoerd.

Zeitschr. f. anorg. Chem. 85, 401 (1914).

1. The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem.

2. In the second part we shall consider the case of a single particle.

3. The third part is devoted to the case of a system of particles.

4. In the fourth part we shall consider the case of a continuous medium.

5. The fifth part is devoted to the case of a system of continuous media.

6. In the sixth part we shall consider the case of a system of continuous media.

7. The seventh part is devoted to the case of a system of continuous media.

8. In the eighth part we shall consider the case of a system of continuous media.

9. The ninth part is devoted to the case of a system of continuous media.

10. In the tenth part we shall consider the case of a system of continuous media.

11. The eleventh part is devoted to the case of a system of continuous media.

D
Ut
19