

CHEMISCH WEEKBLAD.

Orgaan van de Nederlandsche Chemische Vereeniging.

ONDER REDACTIE VAN

Dr. L. TH. REICHER (Amsterdam) en Dr. W. P. JORISSEN (Helder)

Uitgever: D. B. CENTEN, Amsterdam.

Agent voor Ned.-Indië: H. VAN INGEN, Soerabaja.

Het auteursrecht van den inhoud van dit Blad wordt verzekerd volgens de Wet van 28 Juni 1881, Staatsblad No. 124.

Nr. 43. Amsterdam, 27 October 1906. 3^e Jaargang.

INHOUD: Prof. J. F. EYKMAN, Refractometrische onderzoekingen. — J. OLIE JR., De bereiding van metallisch chroom in het klein als demonstratie-proef en voor praeparatieve doeleinden. — Dr. G. L. VOERMAN, Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam. — Nederl. Chem. Vereeniging. — Personalia, industriele medededeelingen, enz. — Ontvangen boeken, brochures, enz. — Vraag en aanbod. — Correspondentie.

Refractometrische onderzoekingen

DOOR

J. F. EYKMAN.

In het Rec. d. trav. chim. A^o. 1893 (T. XII p. 160) heb ik op de wenschelijkheid gewezen de grondslagen der chemische refractometrie in verschillende richtingen aan een revisie te onderwerpen. Op grond van een destijds medegedeeld uitvoerig onderzoekingsmateriaal ¹⁾ werd o. a. reeds aangetoond: 1^o. dat de mol. dispersies van atomen of atoomgroepen in verschillende verbindingen alleen dan als konstant kunnen beschouwd worden, wanneer zij daarin geheel identieke chemische functiën vervullen, en dit geldt ook voor de mol. refracties, althans in zooverre deze de dispersie voor een zeker stralengebied in zich sluiten; 2^o. dat voor zooverre van atoom- (resp. atoomgroepen-) konstanten sprake kan zijn, deze tot nog toe te weinig nauwkeurig waren bepaald, zelfs voor de meest additieve grootheid, de homologie (CH₂); 3^o. dat het niet mogelijk is eene in 't algemeen geldige

¹⁾ Rec. d. trav. chim. T. XII 157, 248; XIII 13; XIV 185; XV 52.

eenvoudige formule te vinden, die de mol. refracties en dispersies van de temperatuur onafhankelijk maakt en dat daarvoor de LORENZ'sche formule de minst bruikbare resultaten geeft.

Het volgende handelt over:

- a. de refractie der homologie voor verschillende stralen van het zichtbare spectrum.
- b. de geldigheid der formule van CAUCHY.
- c. de beteekenis van dispersiequotienten.
- d. den invloed van ringbinding op dispersie en refractie.
- e. " " " koolstofdubbelbinding op dispersie en refractie.

Bij de vroeger verrichte bepalingen (l. c.) heb ik mij met de destijds beschikbare hulpmiddelen en wegens de mindere lichtsterkte der γ -lijn van het waterstofspectrum beperkt tot de bepaling der homologie-refractie voor H_β en H_α en daaruit met behulp der tweeledige CAUCHY'sche formule ook die voor een straal van oneindige golflengte (A) berekend. Voornamelijk met het doel om na te gaan in hoeverre de CAUCHY'sche formule voor deze meest additieve grootheid geldigheid bezit ¹⁾, heb ik later op analoge wijze de homologiewaarden ook voor H_γ alsmede voor de voornaamste stralen van het Heliumspectrum ²⁾ bepaald met behulp van twee zuivere koolwaterstoffen C_8H_{18} en $C_{32}H_{66}$.

¹⁾ Ten opzichte der bruikbaarheid der CAUCHY'sche formule zegt BRÜHL (Ann. d. Chem. 200 p. 212): „Zur Vergleichung der Molecularrefraction dieser (ungesättigten) Substanzen ist die von der Dispersion befreite CAUCHY'sche Constante A vorzuziehen." Later vond B. echter dat deze formule onbruikbaar is en gaf er zijne bevreesing over te kennen dat ik bij mijne bepalingen nog die CAUCHY'sche konstante gebruikte. Uit de grafische fig. (Rec. d. tr. chim. l. c. p. 193) blijkt echter voldoende dat de waarden voor A steeds tot betere konstanten voeren dan voor H_α of H_β . Voor de uiterste afwijkingen toch werd voor de homologie gevonden:

β	8.41—4.36	=	4.05	,	d. i. op de normale waarde 7.91 berekend ca. 50 %.
α	8.22—5.0	=	3.22	" " " " " "	7.77 " " 40 %.
A	8—5.7	=	2.3	" " " " " "	7.6 " " 30 %.

Deze verhoudingen bewijzen voldoende dat de konstantheid voor A het grootst is en waar men, zooals B. dat gewoon is, het zwaartepunt van refractometrische bepalingen legt op de overeenstemming van de gevonden Mol. Refr. met de uit z.g. atoomkonstanten berekende, men steeds rationeeler doet met deze CAUCHY'sche waarden te rekenen, dan met H_α of D .

²⁾ Wegens de helderheid der voornaamste lijnen schijnt mij het Heliumspectrum voor refractometrische doeleinden boven het waterstofspectrum te verkiezen.

Gevonden werd voor Oktaan C_8H_{18} (114) ¹⁾

$d_{vac} = 0.7019$ bij $20^\circ.6$. $MV = 162.42$.

n	$n_{\lambda-r}$	G & D	L	E ²⁾
r 1.39572	0	64.274	39.002	85.751
α 1.39599	0.00027	64.318	39.026	85.806
f 1.39807	0.00235	64.656	39.207	86.231
v 1.40197	0.00625	65.290	39.547	87.029
β 1.40292	0.00720	65.444	39.629	87.223
c 1.40398	0.00826	65.616	39.721	87.440
i 1.40583	0.01011	65.917	39.882	87.818
γ 1.40692	0.01120	66.094	39.976	88.040

Voor $C_{32}H_{66}$ (450)

$d_{vac} 0.7754$ bij $79^\circ.4$. $MV = 580.35$ ³⁾

	$n_{\lambda-r}$	G & D	L	E
v 1.43064	0	249.92	150.11	331.83
α 1.43094	0.00030	250.10	150.21	332.05
f 1.43324	0.00260	251.43	150.90	333.72
v 1.43754	0.00690	253.93	152.21	336.84
β 1.43859	0.00795	254.54	152.52	337.60
c 1.43976	0.00912	255.22	152.88	338.45
i 1.44179	0.01115	256.39	153.49	339.92
γ 1.44299	0.01235	257.09	153.85	340.79

Brengen wij nu voor de waarden (G & D) de temperatuurcorrectie $+\frac{3}{1000}$ en voor (L) $-\frac{3}{1000}$ aan en trekken dan van deze gecorrigeerde waarden als ook van die voor E de gevonden Mol. Refractie van C_8H_{18} af, zoo vinden wij na deeling door 24 voor CH_2 :

1) Praeparaat van KAHLBAUM. Het werd tot blijvende kleuring met broom-azijnzuur behandeld, daarna herhaaldelijk ter verwijdering van gevormd bromide met ijsazijn + weinig water uitgeschud, vervolgens met loog gewasschen, op KOH gedroogd en, na lang verwarmen met Na, over Na geredificeerd. Het ontkleurde geen broom meer. Kpt. konstant $125^\circ-752mm$.

2) Ter verkorting worden de Mol. Refr. voor de form. $n-1$ van GLADSTONE en DALE door (G & D), voor n^2-1/n^2+2 van LORENZ door L en voor $n^2-1/n+0.4$ door E aangeduid en verder de Heliumlijnen: rood (golflengte 668) door r (ruber), geel (587) door f (flavus), groen (502) door v (viridis), blauw (470) c (coeruleus) en donkerblauw door i (indigo), de roode waterstoflijn (656) door α , de groene (486) door β , de blauwe (434) door γ , de natriumlijn door D.

3) Deze koolwaterstof bestond uit hetzelfde, van Prof. KRAFFT afkomstige praeparaat, hetwelk reeds vroeger onderzocht was (l. c.) en waarvoor gevonden werd:

	G & D	L	E	G & D	L	E
bij $80^\circ.4$	α 250.07	150.22	332.05	β 254.48	152.53	337.56
" 140°	" 249.27	150.70	331.97	" 253.61	153.03	337.46

	G & D		L		E	
	Refr.	Disp. $\lambda - r$	Refr.	Disp. $\lambda - r$	Refr.	Disp. $\lambda - r$
r	7.7664	0	4.6101	0	10.253	0
α	7.7717	0.0053	4.6132	0.0031	10.260	0.007
f	7.8137	0.0473	4.6352	0.0251	10.312	0.059
v	7.8923	0.1259	4.6756	0.0655	10.409	0.156
β	7.9107	0.1443	4.6851	0.0750	10.432	0.179
c	7.9318	0.1654	4.6957	0.0856	10.459	0.206
i	7.9683	0.2019	4.7145	0.1044	10.504	0.251
γ	7.9902	0.2238	4.7257	0.1156	10.531	0.278

Met behulp dezer waarden voor CH_2 vinden wij dan door van Oktaan 8 CH_2 af te trekken, die voor de beide eindstandige H_2 (alle CH_2 als konstant beschouwd).

	G & D	L	E
r	2.143	2.121	3.727
α	2.144	2.120	3.726
f	2.149	2.125	3.735
v	2.152	2.142	3.757
β	2.158	2.148	3.759
c	2.162	2.155	3.768
i	2.171	2.166	3.786
γ	2.172	2.170	3.792

Deze cijfers hebben, zooals duidelijk is, slechts een benaderende waarde, daar de experimenteele fout in zijn geheel op deze verschillen terugvalt. De fout bedraagt voor de refractie echter hoogstens c.a. 0.1, daar bijna dezelfde waarden zich uit de mol. refractie van methaan laten berekenen. Uit den brekingsindex toch van Methaan $n_D = 1.000444$ (MASCART) volgt:

Mol. Refr. D = 9.92 (G & D), 6.62 (L) en 14.16 (E)
 en na aftrek der refr. van CH_2 : $\text{H}_2 = 2.12$ (G & D), 2.0 (L) en 3.85 (E)
 cijfers, die voldoende met de bovenstaande overeenstemmen.

Terwijl nu uit enkele vroegere bepalingen voor γ , β en α reeds gebleken was, dat de formule van CAUCHY vrij nauwkeurig voor de

en later nogmaals:

bij 79°.1	α 250.10	150.21	332.06	β 254.52	152.52	337.58
„ 139°.6	„ 249.23	150.68	331.92	„ 253.64	153.02	337.45

derhalve nauwkeurig ook met bovenstaande overeenkomende waarden.

homologie geldig was, m. a. w. dat de absolute dispersies $\gamma - \infty$ en $\beta - \infty$ omgekeerd evenredig zijn aan de kwadraten der golflengten, heb ik nu voor alle hierboven genoemde stralen benevens voor D en λ_∞ de homologiewaarden met behulp der tweeledige CAUCHY'sche formule berekend. Wegens de kleinheid der dispersies en den grooten invloed der experimenteele fout heeft hier de berekening met behulp der meerledige CAUCHY'sche formule geen beteekenis.

De konstante B werd, daar voor alle stralen de mogelijke waarnemingsfout dezelfde is, uit de som der verschillende dispersies afgeleid.

Uit de formule:

$$n_\lambda = A + \frac{B}{\lambda^2} \quad , \quad n_{\lambda_1} = A + \frac{B}{\lambda_1^2} \quad , \quad n_{\lambda_2} = A + \frac{B}{\lambda_2^2} \text{ enz.}$$

volgt:

$$n_{\lambda_1 - \lambda} = B \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) \quad , \quad n_{\lambda_2 - \lambda} = B \left(\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) \text{ etc.}$$

en door optelling:

$$(n_{\lambda_1 - \lambda}) + (n_{\lambda_2 - \lambda}) + (n_{\lambda_3 - \lambda}) \text{ enz.} \dots = B \left\{ \left(\frac{1}{\lambda_1^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) + \left(\frac{1}{\lambda_2^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) + \left(\frac{1}{\lambda_3^2} - \frac{1}{\lambda^2} \right) \text{ enz.} \right\}$$

waaruit dus B gemakkelijk is af te leiden.

De berekende waarden zijn dan:

G & D		L		L	
	$\lambda - r$		$\lambda - r$		$\lambda - r$
∞ 7.6039		4.5258		10.051	
r 7.7664	0	4.6101	0	10.253	0
α 7.7724	0.0060	4.6132	0.0031	10.2605	0.0075
D 7.8129	0.0465	4.6343	0.0242	10.3108	0.0578
f 7.8143	0.0479	4.6350	0.0249	10.3126	0.0596
v 7.8916	0.1252	4.6751	0.0650	10.4087	0.1557
β 7.9109	0.1445	4.6851	0.0750	10.4326	0.1796
c 7.9321	0.1657	4.6961	0.0860	10.4590	0.2060
i 7.9684	0.2020	4.7150	0.1049	10.5041	0.2511
γ 7.9889	0.2225	4.7256	0.1155	10.5296	0.2766

Vergelijkt men nu deze berekende waarden met de gevondene, zoo blijkt een zeer goede overeenstemming; de grootste afwijkingen behoren ongeveer tot de orde 10^{-4} , overeenkomende met een waarnemingsfout van 0.00005 in den brekingsindex.

Het feit nu dat de formule van CAUCHY vrij nauwkeurig voor de

groep CH_2 over het geheele stralengebied γ -r geldig is, mag tevens als een nader bewijs voor de optische additiviteit der homologie worden aangezien. Zoodra toch sterk sprekende constitutieve functies in de verbinding optreden, die de dispersie abnormaal verhoogen, houdt ook de geldigheid der CAUCHY'sche formule in meer of mindere mate op. Zoo moet volgens deze formule de verhouding der dispersies $\text{H}_{\beta-\alpha} : \text{H}_{\gamma-\alpha}$ gelijk zijn aan 1 : 1.563, terwijl gevonden werd voor de Homologie 1 : 1.572¹⁾. Daarentegen is die verhouding bijv. voor

p Methoxykaneelzuren aethylester als 1 : 1.786

voor Cinnamenylacrylzuren aethylester als 1 : 1.828,

zooals uit de volgende optische data kan worden afgeleid:

$\text{CH}_3\text{O.C}_6\text{H}_4\text{CH:CH.COOC}_2\text{H}_5$ p Methoxykaneelzure aethylester.

			G & D	L	E
T	78°	α 1.54726	107.29	62.60	140.34
d	1.0508	$\beta-\alpha$ 0.03514	6.88	3.46	8.39
MV	196.04	$\gamma-\alpha$ 0.06276	12.30	5.77	14.95

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH:CH.CH:CH.COOC}_2\text{H}_5$ Cinnamenylacrylzure aethylester.

T	79.8	α 1.57683	116.69	67.02	152.11
d	0.9985	$\beta-\alpha$ 0.04737	9.59	4.43	11.60
MV	202.30	$\gamma-\alpha$ 0.08660	17.53	7.97	21.13

Naarmate nu deze verhoudingen (dispersiequotienten) van de normale afwijken, m. a. w. de dispersies voor het zichtbare deel van het spectrum sterk verhoogd zijn, zullen ook de Mol. Refracties voor die stralen, daar zij nog een aanzienlijk deel der dispersie ($\lambda \rightarrow \infty$) in zich sluiten, abnormaal verhoogd zijn en afwijken van de met behulp van z.g. atoomkonstanten berekende waarden²⁾, en daar het juist constitutieve functies zijn, welke daarvan de oorzaak zijn, en het bij de chemische refractometrie allereerst om de herkenning van zoodanige constitutieve functies te doen is, volgt daaruit dat de vergelijking met gemiddelde waarden van atoomrefracties (z.g. atoomkonstanten) ook weinig beteekenis heeft.

1) Voor andere dispersies zijn deze quotienten:

$\gamma-f : \beta-f$ ber. 1.807, gev. 1.819; $i-r : v-r$ ber. 1.613, gev. 1.604;
 $i-\alpha : v-\alpha$ ber. 1.644, gev. 1.630, etc.

2) Zoo zijn bijv. de volg. BRÜHL'sche constanten berekende waarden voor p. Methoxykaneelz. ester $R_\alpha = 56.398$ en $\Delta_{\gamma-\alpha} = 2.016$, terwijl gevonden werd 62.60, resp. 5.77; voor Cinnamenylacrylz. aethyl $R_\alpha = 59.084$ en $\Delta_{\gamma-\alpha} = 2.266$, terwijl gevonden werd 67.02 en 7.97. (Zie verder Chem. Weekbl. 1905 No. 5, Oxyacetophenonderivaten, etc.)

Het is verder duidelijk, dat men door invoering van CH_2 tusschen de sterk op elkaar influenceerende groepen het dispersiequotient kan doen dalen, hetgeen des te sneller zal intreden, naarmate die invoering aan de sterker dispersegerende groepen intreden. In de daardoor veroorzaakte verandering van het dispersiequotient kan dan een hulpmiddel gevonden worden ter beantwoording van allerlei constitutieve vragen. Wij kunnen dit aan een voorbeeld illustreeren en bezigen daartoe de dispersiequotienten (γ , β , α) van de vroeger (Chem. Weekbl. 1905 No. 5) onderzochte oxyacetophenonderivaten ter opheldering der constitutie van het destijds vermelde Acetothymon (Chem. Weekbl. 1904 31, p. 4).

Dit lichaam $\text{C}_6\text{H}_2 (\text{CH}_3) (\text{C}_3\text{H}_7) (\text{OH}) \text{COCH}_3$ werd, zooals l. c. is aangegeven, verkregen door thymol met acetylchloride te behandelen en op het gevormde acetaat in de koude ZnCl_2 te laten inwerken. Uit alcohol gekristalliseerd vormt het groote zuilen, die een stolpunt bezitten van $125^\circ.6$; de methylether kookt bij $122^\circ.4$, de aethylether bij 188°_{17} . 140°_6 , Sm 37° .

0.3012 g. gaven bij verbranding 0.8272 g. CO_2 en 0.2291 g. H_2O ,
ber. voor $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$.

of C	74.9	75.0	%
H	8.45	8.33	„

De bewijsvoering der relatieve plaatsing van de vier substituenten is langs chemischen weg niet dan vrij omslachtig te leveren. Zoo bijv. zijn de verschillende zuren, die door oxydatie van den methylether kunnen ontstaan, geen van alle voldoende ter identificeering bekend.

Wegens de analogie met de door inwerking van acetyl- en zinkchloride op m. kresol en resorcine ontstaande acetophenonen, is het echter waarschijnlijk dat de CH_3CO groep niet de ortho- maar de paraplats ten opzichte der OH inneemt. Het acetothymol toch was, evenals het p. acetokresol, in de koude ontstaan, bezat geheel overeenkomstige eigenschappen, werd niet door FeCl_3 gekleurd en leverde geen oxime met NH_2OH .

Dit nu wordt door vergelijking der dispersiequotienten (γ , β , α) geheel bevestigd:

o. Acetokresol	CH_3	OHCOCH_3	1.753
Methylether	"	CH_3 $\text{OCH}_3\text{COCH}_3$	1.691
Aethyl	"	CH_3 $\text{OC}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$	1.678
Resacetophenon	p. methylether	CH_3O OHCOCH_3	1.761
o. Methyl	"	CH_3O $\text{OCH}_3\text{COCH}_3$	1.707
o. Aethyl	"	CH_3O $\text{OC}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$	1.701
Resacetophenon	p. aethylether	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ OHCOCH_3	1.761
o. Methyl	"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{OCH}_3\text{COCH}_3$	1.705
o. Aethyl	"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ $\text{OC}_2\text{H}_5\text{COCH}_3$	1.700

p. Acetokresol	OH	CH_3COCH_3	1.691
Methylether	"	CH_3O CH_3COCH_3	1.679
Aethyl	"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ CH_3COCH_3	1.679
Resacetophenon	HO	OHCOCH_3	1.775
p. Methylether	"	CH_3O OHCOCH_3	1.761
p. Aethyl	"	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ OHCOCH_3	1.761
p. Propyl	"	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ OHCOCH_3	1.751
p. Butyl	"	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$ OHCOCH_3	1.744

Overeenkomstig den grooteren constitutieven invloed van de *ortho* OH op de CH_3CO groep is het dispersiequotient van *Orthoacetokresol* (1.753) belangrijk hooger dan dat van *p. Acetokresol* (1.691).

Door de intrede van CH_3 (methyleering) zien wij ook het eerste veel sterker verlaagd worden dan het tweede, terwijl reeds bij den aethylether beide quotienten aan elkaar gelijk worden.

Het *Resacetophenon*, dat evenals o. acetokresol een *Orthoxyaceto-phenon* is, bezit eveneens een hoog dispersiequotient, hetwelk zelfs wegens de tevens voorhanden *p. OH* nog iets hooger is dan dat van o. acetokresol. Bij methyleering nu van de *p. OH* vindt, evenals bij *p. Acetokresol*, slechts een geringe afname van het quotient plaats, terwijl bij de methyleering van de *Ortho OH* (in resacetophenon-*p. methyl- en aethylether*) dezelfde plotselinge verlaging als bij *Orthoacetokresol* plaats vindt.

Voor Acetothymol en zijn methyl- en aethylether werden nu de volgende optische konstanten gevonden :

$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192) Acetothymol. $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{COCH}_3)(\text{OH})(\text{C}_3\text{H}_7)$

		G & D	L	E
139°.2	α 1.50558	100.07	58.77	131.58
0.9700	$\beta - \alpha$ 0.02141	4.24	2.08	5.23
197.94	$\gamma - \alpha$ 0.03638	7.21	3.52	8.84

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (206) Acetothymol methylether.

14°.1	α 1.52477	107.56	62.60	140.91
1.0242	$\beta - \alpha$ 0.02043	4.11	1.97	5.03
201.13	$\gamma - \alpha$ 0.03442	6.92	3.31	8.45

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{O}_2$ (220) Acetothymol aethylether.

16°.9	α 1.52386	115.35	67.36	151.33
0.9991	$\beta - \alpha$ 0.01967	4.34	2.10	5.30
220.20	$\gamma - \alpha$ 0.03293	7.25	3.50	8.87

Hieruit volgen de dispersiequotienten (γ, β, α):

voor	Acetothymol	1.699
" methyl	"	1.685
" aethyl	"	1.675,

waaruit blijkt, dat door de alkyleering het dispersiequotient van het acetothymol slechts een betrekkelijk geringe daling ondergaat en derhalve de OH wel de *para*-, doch niet de *Ortho*-plaats ten opzichte van de acetogroep kan innemen.

Overigens blijkt uit de aangehaalde voorbeelden ten duidelijkste, dat de zeer hooge dispersiequotienten der oxyacetophenonderivaten slechts voor een klein deel op rekening van de phenolhydroxyl kunnen gesteld worden, daar de ethers nog sterk verhoogde quotienten vertoonen. Voor het grootste deel moet het dus veroorzaakt worden door de binding der COCH_3 groep aan de benzolkern en is het nauwelijks aan twijfel onderhevig, dat door invoering van CH_2 tusschen deze aceto-groep en de benzolkern eene veel sterkere verlaging van het dispersie-quotient zal intreden, dan dit bij de methyleering van de phenolhydroxyl het geval is.

Groningen, 1 Oct. 1906.

(Wordt vervolgd).

De bereiding van metallisch chroom in het klein als demonstratieproef en voor praeparatieve doeleinden,

DOOR

J. OLIE JR.

In voorschriften voor de bereiding van koolstofvrije metalen langs aluminothermischen weg (procédé GOLDSCHMIDT) kan men steeds vermeld vinden, dat chroom zich niet leent voor bereiding in het klein. Men moet minstens van eenige kilo's van het mengsel van aluminium en chroomoxyde uitgaan, om een eenigszins behoorlijken chroomregulus te verkrijgen.

Het is mij echter gebleken dat een kleine verandering in de samenstelling van het mengsel voldoende is, om met werkelijk bevredigende opbrengst chroom te maken, uitgaande van slechts 100 à 200 Gr. stof in het geheel. De mogelijkheid om door menging van het chroomoxyde met een gemakkelijker reduceerbaar oxyde (bijv. NiO of Fe_2O_3) de reactietemperatuur zoodanig te verhoogen, dat ook met *kleine* hoeveelheden werkende een goede regulus van een alliage van chroom met een ander metaal (Ni, Fe) gemakkelijk te verkrijgen was, bracht mij op het denkbeeld, in plaats van een oxyd van een ander metaal een zuurstofrijkere verbinding van chroom zelf te gebruiken. Kaliumbichromaat scheen daartoe in de eerste plaats aangewezen.

Ik laat hier volgen een voorschrift, dat in de practijk zeer vol-daan heeft.

- A. Men smelte kaliumbichromaat, poedere de smelt en mengde de droge stof met eveneens vooraf *goed gedroogd* Al-poeder in de verhouding 1 Gr. Mol. $K_2Cr_2O_7$: 4 Gr. At. Al. of 50 Gr. $K_2Cr_2O_7$ op 18 Gr. Al. (Men zij voorzichtig met dit mengsel, daar het bij ontsteking explodeert).
- B. Goed uitgegloeid chroomoxyde en droog Al-poeder mengen in de verhouding 1 Gr. Mol. Cr_2O_3 : 2 Gr. at. Al. of 450 Gr. Cr_2O_3 op 160 Gr. Al-poeder.

100 Gr. van B goed gemengd met 20 Gr. van A leveren een mengsel, dat circa 50 % van de theoretische hoeveelheid chroom geeft. Wil men grootere hoeveelheden chroom maken, dan is 15 à 10 Gr. van A op iedere 100 Gr. van B voldoende; de opbrengst wordt daarbij naar evenredigheid nog beter (circa 75 %).

De kroes, waarin de reactie plaats heeft, droge men liefst vóór de vulling door uitgloeien. De gevulde kroes plaatse men daarna veiligheidshalve in een bak met goed droog zand. De ontsteking geschiedt op de gewone manier, door een paar gram van een mengsel van BaO_2 en Al-poeder bovenop te strooien en dit met een stukje brandend Mg-draad (of met een Bunsen-brander) aan te steken. De reactie verloopt rustig, doch onder groote warmteontwikkeling en smelting van de geheele massa tot een klein volumen. Onder in de kroes vormt zich een goede chroomregulus.

In dezen vorm leent zich de chroombereining, evenals verschillende andere aluminothermische processen, zeer goed voor demonstratie. Ook voor praeparatieve doeleinden, als bijv. het maken van het anhydriche chroomchloride, dat verreweg het gemakkelijkst uit metallisch chroom door verhitting in chloorstroom verkregen wordt, is het van belang dat men kleine hoeveelheden chroom op weinig kostbare en omslachtige wijze bereiden kan.

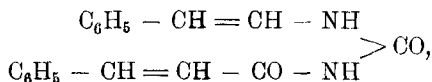
Amsterdam, October 1906.

Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

Vergadering van 29 September 1906.

R. A. WEERMAN, „Inwerking van kaliumhypochloriet op kaneelzuuramide”.

Bij deze reactie ontstaat een ureumderivaat



waarbij de helft van het amide dus de omzetting volgens de HOFMANN'sche reactie heeft ondergaan. Hoewel dus niet het amine ontstaat, blijkt evenwel dat de dubbele binding geen beletsel voor de reactie van HOFMANN is.

A. F. HOLLEMAN en H. A. SIRKS. „*De zes isomere dinitrobenzoëzuren*”.

Van deze zuren werden de esterificatiesnelheden, met zoutzuur als katalysator, en de geleidingsvermogens bepaald, bij temperaturen van 25°, 40° en 50°. Het blijkt dat de dissociatieconstante het grootste is voor zuren met ortho-standige nitrogroep; daarentegen is dan de esterificatieconstante het kleinste. In het algemeen bleek hier dat de sterkste zuren de kleinste esterificatiesnelheid hadden en omgekeerd. Een verklaring hiervan zou kunnen gelegen zijn in de aanname, dat bij de esterificatie alleen de ongesplitste moleculen der zuren aan de reactie deelnemen.

Vijf der isomere zuren werden door oxydatie uit de overeenkomstige dinitrotoluenen bereid; het zesde (1.3.5) door nitratie van m. nitrobenzoëzuur.

A. F. HOLLEMAN en J. HUISINGA. „*Over de nitratie van phtaalzuur en isophtaalzuur*”.

Onderzocht werd de verhouding waarin de verschillende mononitrophtaalzuren bij de nitratie van phtaalzuur en isophtaalzuur ontstaan. Daarvoor was eerst noodig de nitrozuren in zuiveren toestand te kennen.

De α - en β -nitrophtaalzuren werden verkregen door nitratie van phtaalzuur en scheiding der isomeren, het symmetrisch nitroisophtaalzuur door nitratie van isophtaalzuur, het asymmetrische en het vicinale door oxydatie van de overeenkomstige nitro-xylolen.

De quantitative nitratie der phtaalzuren geschiedde met reëel salpeterzuur bij 30°, en vereischte ± 3 weken. De bepaling der relatieve hoeveelheden, waarin de isomeren ontstaan, geschiedde door oplosbaarheidsbepalingen. Aldus werd gevonden:

bij de nitratie van phtaalzuur: 49.5 % α en 50.5 % β nitrozuur en bij de nitratie van isophtaalzuur: 96.9 % symm. en 3.1 % asymm. nitrozuur.

Het vicinale nitroisophtaalzuur bleek geheel afwezig te zijn.

Verder bevat deze verhandeling eenige beschouwingen, over het berekenen van de relatieve hoeveelheden der isomeren, die ontstaan kunnen.

J. J. BLANKSMA. „*Nitratie van metagesubstitueerde phenolen*”.

Verscheidene 3.5 gesubstitueerde nitrophenolen (NO_2 op 3, op 5 en andere groep als Cl, Br, OH, OCH_3 etc.) blijken bij behandeling met Br- water gemakkelijk 3 atomen Br op te nemen; bij nitratie 3 nitro-

groepen. Door koking met water verwisselen de lichamen met vier nitrogroepen gemakkelijk één of meer nitrogroepen tegen hydroxyl.

Vervangt men in de 3.5 gesubst. nitrophenolen OH door OCH_3 , dan gaat de nitratie niet zoo ver.

J. J. VAN LAAR. „Over het verloop der spinodale en plooiingslijnen bij binaire mengsels van normale stoffen”. (IV: De lengteplooi).

Na een recapitulatie van het reeds in vroegere mededeelingen behandelde, gaat schrijver thans het ontstaan en den vorm van de lengteplooi na voor verschillende gevallen. Hiervoor zij naar het origineel verwezen.

G. I. V.

Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Adresveranderingen:

D. INGERMAN, Leeraar a/d. Handelsschool te Amsterdam, Nicolaes Maesstr. 56.
G. A. BRENDER à BRANDIS, te Bruxelles, Avenue du Roi 89.

* *

Dr. H. C. BIJL heeft, wegens drukke werkzaamheden, bedankt als lid van de Bibliotheekcommissie.

D. J. HISSINK, *Secretaris*, Goes.

Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.

Tot tijdelijk leerares in de natuur- en scheikunde aan de Hoogere Burgerschool voor Meisjes te Leiden is, voor den tijd van één jaar, benoemd Mej. J. A. KITS VAN HEIJNINGEN, te Leiden.

* *

Bij beschikking van den Minister van Landbouw, Nijverheid en Handel is:
a. te rekenen met ingang van 1 dezer, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan Dr. A. VAN RAALTE, als tijdelijk leeraar aan de Rijkslandbouwwinterschool te Dordrecht;

b. voor het tijdvak van 20 dezer tot en met 19 April 1907, tot leeraar aan de voornoemde school benoemd Dr. W. REINDERS, te Breda.

* *

Het aantal ingeschrevenen aan de Technische Hoogeschool bedroeg op 15 October j.l. 1095, waarvan voor scheikundig ingenieur 147, voor mijn-ingenieur 68.

* *

B. en W. van 's-Gravenhage roepen sollicitanten op voor de betrekking van Directeur van den Gemeentelijken Keuringsdienst van Voedingsmiddelen. Aanvangssalaris f2800.—; door 4 driejaarlijksche verhoogingen van f300.— klimt dit salaris tot f4000.—. Sollicitatiën worden ingewacht tot en met 1 November a.s. ten stadhuiize.

Dat persoonlijke bezoeken konden worden afgelegd ten stadhuiize (Groenmarkt) op Woensdag en Donderdag 17 en 18 en 24 en 25 Oct. van 10—12 en van 2—4 uur, hebben wij tot onze spijt niet meer kunnen vermelden, daar ons het bericht van de oproeping eerst den 20^{sten} bereikte.

Wij verzoeken daarom nogmaals *dringend* aan de lezers van dit Weekblad, mededeelingen betreffende vacatures, enz. (ook desbetreffende uitknipsels uit dagbladen) ten spoedigste aan een onzer te willen zenden.

(Red.)

Ontvangen boeken, brochures, enz.

- G. H. LEOPOLD, Driephasenlijnen met minimumdruk bij choralaehtylalcoholaat en zoutzuuraniline, Amsterdam, J. H. DE BUSSEY, 1906.
- A. J. J. VANDEVELDE et M. HENSEVAL, Répertoire des travaux publiés sur la composition, l'analyse et la falsification des denrées alimentaires pendant l'année 1905; Bruxelles, F. VANBUGGENHOUDT, 1906.
- J. L. BEYERS' Antiquariat, Utrecht, Bibliothekswerke; seltene und werthvolle Bücher nebst Serienwerken aus allen Wissensgebieten; Antiquariats-Catalog 124.
- E. G. A. TEN SIETHOFF, arts en J. J. REIJST, scheikundige, Nieuwe sluiting voor melkflesschen, *mededeeling uit het Laboratorium der Kindermelkfabriek en Modelstal „Berkendaal” te Loosduinen*. Overgedrukt uit het Nederl. Tijdschrift voor Geneeskunde 1906, Tweede deel, No. 5.
- H. WEFERS BETTINK en W. H. P. v. D. DRIESSEN MAREEUW, Vergiftiging door sterk azijnzuur. Overgedrukt uit het Pharmaceutisch Weekblad 1906, No. 37.
- N. SCHOORL, De analyse der meest voorkomende organische zuren, vetachtige stoffen, suikers en alkaloiden, Amsterdam, D. B. CENTEN, 1906. Mededeelingen der Coöp. Apoth. Ver. „De onderlinge pharm. groothandel”, Juni–Sept. 1906.
- O. KAUSCH, Die Herstellung, Verwendung und Aufbewahrung von flüssiger Luft; zweite Auflage, Weimar, C. STEINERT, 1905.
- M. GRESHOFF, Scheikundige arbeid in Nederl. Indië; overgedrukt uit „De Indische Gids”, Oct. 1906.
- E. SCHMIDT, Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, I. Anorganische Chemie, 5^{te} Auflage, Braunschweig, F. VIEWEG und Sohn.
- A. SMITS, De algemeene chemie en hare beteekenis voor de practijk; rede uitgesproken bij de aanvaarding van het hoogleeraarsambt aan de Technische Hoogeschool te Delft, den 4^{den} October 1906, J. WALTMAN Jr., Delft, 1906.
- J. BÖESEKEN, Ontwikkeling van enkele chemische problemen; rede uitgesproken bij de aanvaarding van het lectoraat in de chemie aan de Rijksuniversiteit te Groningen; Groningen, J. B. WOLTERS, 1906.

Vraag en aanbod.

(Ruil en verkoop van boeken, tijdschriften, separatafdrukken, enz.).

Ter overname aangeboden 12 jaargangen Chem. Zeitung 1892–1903 met Chem. Repert., compleet en stevig ingenaaid, het Rep. afzonderlijk. Adres: Red. van dit Weekblad.

Correspondentie.

Lid der N. C. V. Over de *synthetische* bereiding van „rubber”, waarvan in „Van Dag tot Dag” (In ’t Alg. Handelsbl.) onlangs sprake was, kunnen wij U, ondanks ingewonnen informatie bij een zeer deskundige op dit gebied, nog geen nadere inlichtingen geven. Wij zullen echter, zoodra wij iets er over vernemen, U dit mededeelen.

Onze laboratoria en zij, die er in werken.

Het ligt in de bedoeling der redactie van dit blad beschrijvingen op te nemen van de chemische, pharmaceutische en physische laboratoria, landbouwproofstations en dergelijke laboratoria hier te lande, voor zooverre zij de beschikking over de noodige gegevens kan krijgen. Zij zal het zeer op prijs stellen te vernemen, wie haar daarbij behulpzaam willen zijn met beschrijvingen, teekeningen en foto's.

 **Onderwerpen voor verzamelreferaten worden gaarne ingewacht bij de Redactie.**