

# 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, Soerabaia.

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

---

Nr. 45. Amsterdam, 10 November 1906. 3<sup>e</sup> Jaargang.

---

INHOUD: Prof. J. F. EYKMAN, Refractometrische onderzoekingen. — Dr. C. RICHARD BÖHM, Over de qualiteit van thoriumpraeparaten uit den handel. — Boekaankondiging. — Nederl. Chem. Vereeniging. — Personalialia, tentoonstelling, prijsvragen, enz. — Chemisch Jaarboekje. — Errata Chemisch Jaarboekje. — Errata.

---

## Refractometrische onderzoekingen

(Vervolg)

DOOR

J. F. EYKMAN.

Volgens de opvatting, dat bij enkelvoudige atoombindingen de moleculaire refracties en dispersies gelijk zijn aan de som der atoomrefracties, heeft de ringsluiting van een koolstofketen geen bijzonder optisch effect, m. a. w., de bij de ringsluiting door uittreding van 2 H plaats vindende verkleining der genoemde grootheden is gelijk aan de optische waarde van H<sub>2</sub>.

Bij meervoudige koolstofbinding daarentegen zijn de refracties en dispersies steeds hooger bevonden dan de uit de atoomkonstanten berekende, waarop het eerst door GLADSTONE <sup>1)</sup> de aandacht is gevestigd; o.a. gaf hij voor koolwaterstoffen onderstaand tabelletje:

<i>Hydrocarbons.</i>	<i>Typical formula.</i>	<i>Refraction equivalent.</i>	
Paraffines . . . . .	C <sub>n</sub> H <sub>2n + 2</sub>	Normal	
Olefines . . . . .	C <sub>n</sub> H <sub>2n</sub>	"	
Terpenes. . . . .	C <sub>n</sub> H <sub>2n - 4</sub>	"	+ 3
Arom. Hydrocarbons .	C <sub>n</sub> H <sub>2n - 6</sub>	"	+ 6
Naphtaline . . . . .	C <sub>n</sub> H <sub>2n - 12</sub>	"	+ 14
Anthracene. . . . .	C <sub>n</sub> H <sub>2n - 18</sub>	"	+ 17

1) Journ. Chem. Soc. New Ser. 8, 107, 147.

Aangezien GLADSTONE meende, dat olefinen geen optisch increment vertoonden, op grond van eene bepaling van amyleen (waarvoor hij vond  $R = 37.6$ , terwijl ber. =  $38.0$ ) en ook bij de overige in de tabel voorkomende koolwaterstoffen geen evenredigheid bestond tusschen het gevonden increment en het aantal dubbelbindingen, moest hij aarzelen deze verhoogingen alleen op rekening dezer dubbelbindingen te stellen. BRÜHL toonde later aan, dat de olefinen wel een zoodanig increment bezaten (amyleen en enkele allylderivaten<sup>1)</sup> en van toen af dateert het gebruik van konstanten voor meervoudige bindingen naast de overige atoomkonstanten van LANDOLT en GLADSTONE.

Voor iedere koolstofdubbelbinding werd voor de formule  $G \& D$  als increment door BRÜHL aangegeven 2.4 voor  $H_z$  en 2 voor den straal  $A$  van oneindige golflengte (ber. volgens de CAUCHY'sche formule). Deze, destijds onder de qualificatie „Gesetze” door BRÜHL ingevoerde<sup>2)</sup> konstanten, zal tegenwoordig wel niemand meer aanzien voor datgene, waarvoor ze werden uitgegeven. Reeds destijds waren verschillende feiten bekend (o.a. de hiervoren vermelde GLADSTONE'sche bepalingen), die niet goed met zoodanige konstanten in overeenstemming te brengen waren, doch sedert werden zooveel afwijkingen<sup>3)</sup> geconstateerd, dat het zekerlijk mag bevreemden, dat BRÜHL later nog voor het increment der dubbelbinding voor de LORENZ'sche formule een cijfer 1.836 in drie decimalen opgeeft.

Een afdoend bewijs voor de niet-constantheid van het increment der dubbelbinding kon ik leveren<sup>4)</sup> door vergelijking van verschillende allyl- en propenyl-benzolderivaten, die, overigens van geheel gelijke constitutie, alléén in de plaats der dubbelbinding van elkaar verschilden. Voor den straal  $H_z$  vertoonden deze isomeren refractiever verschillen, die zelfs nagenoeg gelijk waren aan het geheele door BRÜHL aangegeven increment.

Het is nu de vraag in hoeverre het omtrent ringbindingen aangevoerde algemeene geldigheid bezit en de zoozeer uiteenloopende waarden, die voor het increment der dubbelbinding uit onverzadigde verbindingen kunnen worden afgeleid, zich laten ontwarren en terugbrengen tot konstanten, afhankelijk van de verschillende functies, die zoodanige dubbelbindingen in het molecuul bezitten.

1) Lieb. Ann., **200**, 139.


2) Lieb. Ann., **200**, 213–227.


3) In volgende mededeelingen zal ik gelegenheid vinden nog talrijke van deze voorbeelden aan te voeren.


4) Berl. Ber. (1889) 2736, (1890) 855.


## Ringbindingen.

Onderzocht werden de volgende cyclische koolwaterstoffen, met één- en meervoudige ringbinding, doch zonder extracyclische zijketens, en die alle door hydreeering volgens de methode SABATIER en SENDERENS werden verkregen. (Chem. Weekblad No. 1, A° 1903, p. 3).

$C_5H_{10}$ (70)		<i>Cyclopentiaan.</i>		
0.7543	1.40464	38.01	23.01	50.64
20°.1	0.00709	0.66	0.35	0.84
93.92	0.01125	1.05	0.55	1.33

$C_6H_{12}$ (84)		<i>Cyclohexaan.</i>		
0.7844	1.42777	45.81	27.54	60.85
13°.5	0.00754	0.81	0.42	1.01
107.09	0.01195	1.28	0.67	1.60
0.7820	1.42626	45.79	27.54	60.83
16°.1	0.00755	0.81	0.42	1.01
107.41	0.01194	1.28	0.67	1.70

$C_9H_{16}$ (124)	$(\frac{1}{6})(\frac{1}{9})$	<i>Dicyclononaan.</i>		
0.8759	1.46667	66.07	39.26	87.30
23°	0.00824	1.16	0.59	1.45
141.56	0.01314	1.87	0.95	2.32
0.8284	1.43955	65.80	39.42	87.26
81°.2	0.00780	1.16	0.60	1.45
149.69	0.01249	1.87	0.97	2.33

$C_{10}H_{16}$	$(\frac{1}{5})(\frac{6}{10})(\frac{1}{10})$	<i>Tricyclodekaan.</i>	Sm. 9°		
0.9492	1.49308	70.65	41.65	93.04	
20°.8	0.00876	1.26	0.62	1.55	
143.28	0.01398	2.00	0.99	2.47	
0.9027	1.46705	70.37	41.81	92.98	
79°.2	0.00833	1.25	0.64	1.55	
150.66	0.01316	1.98	1.00	2.46	
		<i>Tricyclodekaan.</i>	Sm. 77°.		
0.9128	1.47258	70.41	41.76	92.97	
79°	0.00843	1.26	0.64	1.56	
148.99	0.01334	1.99	1.01	2.46	

Vergelijken wij deze waarden met die van de corresponderende paraffinen  $C_{5-10}$  (berekend uit Oktaan), zoo vinden wij de volgende verschillen als gevolg van de ringbinding onder uittreding van  $(H_2)$ :

	G & D			L			L		
<i>Pentaaan</i> . . . .	41.00	0.71	1.12	25.19	0.39	0.61	55.05	0.90	1.42
<i>Cyclopentaaan</i> . . .	38.01	0.66	1.05	23.01	0.35	0.55	50.64	0.84	1.33
$(H_2) =$	<b>2.99</b>	<b>0.05</b>	<b>0.07</b>	<b>2.18</b>	<b>0.04</b>	<b>0.06</b>	<b>4.39</b>	<b>0.06</b>	<b>0.09</b>
<i>Hexaaan</i> . . . .	48.77	0.85	1.34	29.80	0.46	0.72 <sup>5</sup>	65.29	1.07	1.69
<i>Cyclohexaaan</i> . . .	45.81	0.81	1.28	27.54	0.43	0.67	60.86	1.01	1.60
$(H_2) =$	<b>2.96</b>	<b>0.04</b>	<b>0.06</b>	<b>2.26</b>	<b>0.03</b>	<b>0.05<sup>5</sup></b>	<b>4.43</b>	<b>0.06</b>	<b>0.09</b>
<i>Nonaan</i> . . . .	72.09	1.26	1.99	43.64	0.67 <sup>5</sup>	1.06	96.07	1.59	2.51
<i>Dicyclononaan</i> . . .	66.07	1.16	1.87	39.26	0.59	0.95	87.30	1.45	2.32
$2 \times H_2 =$	6.02	0.10	0.12	4.38	0.08 <sup>5</sup>	0.11	8.77	0.14	0.19
dus $(H_2) =$	<b>3.01</b>	<b>0.05</b>	<b>0.06</b>	<b>2.19</b>	<b>0.04</b>	<b>0.05<sup>5</sup></b>	<b>4.39</b>	<b>0.07</b>	<b>0.09<sup>5</sup></b>
<i>Dekaaan</i> . . . .	79.86	1.40	2.21	48.25	0.75	1.17 <sup>5</sup>	106.33	1.76	2.78
<i>Tricyclodekaaan</i> <sup>1)</sup> .	70.65	1.26	2.00	41.65	0.62	0.99	93.04	1.55	2.47
(Sm. 9°)									
$3 \times H_2 =$	9.21	0.14	0.21	6.60	0.13	0.18 <sup>5</sup>	13.29	0.21	0.31
dus $(H_2) =$	<b>3.07</b>	<b>0.04<sup>5</sup></b>	<b>0.07</b>	<b>2.20</b>	<b>0.04</b>	<b>0.06</b>	<b>4.43</b>	<b>0.07</b>	<b>0.10</b>

Uit deze gegevens volgt dus, dat bij meervoudige (4, 5, 6) ringsluiting de vermeerdering voor iedere  $(H_2)$  nagenoeg dezelfde is. Vooral voor de form. E stemmen de gevonden waarden voor de verschillende cyclische koolwaterstoffen vrij nauwkeurig overeen: de uitersten verschillen hier slechts om 1 %, bij de form. G & D en L om 3 à 4 %.

Als gemiddelden hebben wij dan:

	G & D			L			E		
$(H_2) =$	3.03	0.04 <sup>5</sup>	0.07	2.20	0.04	0.06	4.41	0.06 <sup>5</sup>	0.10

Vergelijken wij nu deze cijfers met die, welke wij vroeger hebben gevonden voor de  $H_2$ , berekend uit de paraffinen na aftrek van  $n CH_2$  (deze als konstant beschouwd), n.l.:

$H - H = 2.14$  0.01<sup>5</sup> 0.03 2.12 0.028 0.05 3.73 0.03 0.06<sup>5</sup>  
 zoo wijken die voor de form. G & D zeer sterk, die voor E nog vrij aanzienlijk, die voor de LORENZ'sche formule slechts om 4 proc. daarvan af; doch doet zich de eigenaardigheid voor, dat het omgekeerde het geval is, wanneer men deze waarden vergelijkt met de refracties

<sup>1)</sup> De voor het bij 77° smeltende Tricyclodekkaan gevonden waarden zijn na correctie voor de hoogere temp. bij de form. G & D en L bijna identiek met die voor het bij 9° smeltende tricyclodekkaan (zie hiervoren).

van vrije waterstof. Uit de geheel overeenstemmende bepalingen van LORENZ, MASCART en PERREAU voor den brekingsindex van waterstof, nl.  $n_D = 1.000139$ , volgt voor de mol. Refractie  $D$ :

$$H_2 = 3.09 \text{ (G \& D)} \quad 2.06 \text{ (L)} \quad \text{en} \quad 4.40 \text{ (E)},$$

Voor de form. E derhalve nauwkeurige overeenstemming, voor de form. G & D een verschil van 2 %, voor de form. L de sterkste afwijking van ca. 7 %.

Een afdoende verklaring te geven voor deze overeenstemmingen en afwijkingen schijnt mij voorshands niet mogelijk en ik acht het ook voorbarig daaraan motieven te ontleenen ten gunste of ten nadeele van een der gebruikelijke formules, zooals door BRÜHL geschiedde in zijne verhandeling in het *Zeitschr. f. phys. chem.* VII, p. 17. Volgens de formule van G & D was n.l. de aangenomen atoomrefractie van waterstof voor den straal  $H_\alpha = 1.3$ , dus  $H_2 = 2.6$ , afgeleid als gemiddelde uit de refracties van verschillende verbindingen in vloeibaren staat (een cijfer, dat trouwens met geen enkel der drie hierboven gevonden waarden overeenkomt). BRÜHL nu meent, dat, aangezien dit cijfer van dat voor de refractie van vrije waterstof ( $H_2 = 3.09$ ) aanzienlijk afwijkt, de formule van G & D tegenover die van LORENZ te verwerpen is. Had B echter de waarden van  $H_2$  afgeleid uit de cyclische verbindingen, zoo zou hij juist tot de tegenovergestelde conclusie hebben moeten komen, daar het door mij gevonden cijfer 3.03 beter met 3.09 overeenkomt, dan de beide LORENZ'sche waarden 2.20 en 2.06.

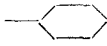


Verder is nog uit de bepalingen van alle onderzochte cyclische koolwaterstoffen af te leiden, dat de ringbinding geen verhoogenden invloed uitoefent op de dispersie. Berekenen wij toch bijv. uit de gevonden Mol. Disp. van cyclopentaan en cyclohexaan de dispersies voor 1  $CH_2$ , door de gevonden waarden door 5, resp. 6 te deelen, zoo vinden wij:

	G & D	L	E
$\beta - \alpha$	0.132	0.07	0.168
$\gamma - \alpha$	0.21	0.111	0.266

welke cijfers zelfs iets kleiner zijn dan die voor  $CH_2$  in de aliphatische koolwaterstoffen, evenals dit met de refracties het geval is. BRÜHL daarentegen zegt (*Lieb. Ann.* **200**, 201): „*Es scheint demnach, dass die ringförmige Schliessung der Atomkette einen ganz besonders grossen Einfluss ansübt auf das Vermögen der Körper das Licht zu zerstreuen.*”

Waar nu bij de cyclische koolwaterstoffen, wier koolstofatomen alle deel uitmaken van de ringen, een nog zeer goede overeenstemming is

waar te nemen in de waarden voor elke (H<sub>2</sub>), die ten gevolge der ringbinding uittreedt, vinden wij reeds afwijkingen, zoodra extracyclische C-atomen aanwezig zijn, zooals uit de volgende voorbeelden <sup>1)</sup> kan blijken:

$C_7H_{14}$ (98)		<i>Methylcyclohexaan</i>				
	0.7725	$\alpha$	1.42330	53.70	32.33	71.37
1.	16°.3	$\beta-\alpha$	0.00758	0.96	0.50	1.20
	126.86	$\gamma-\alpha$	0.01203	1.53	0.79	1.91
	0.7718	$\alpha$	1.42296	53.70	32.33	71.38
3.	16°.9	$\beta-\alpha$	0.00757	0.96	0.51	1.20
	126.97	$\gamma-\alpha$	0.01202	1.53	0.80	1.91
	0.7174	$\alpha$	1.39116	53.43	32.47	71.34
3.	78°.8	$\beta-\alpha$	0.00700	0.96	0.51	1.20
	136.60	$\gamma-\alpha$	0.01114	1.53	0.81	1.91
$C_8H_{16}$ (112)		<i>m. Dimethylcyclohexaan</i>				
	0.7661	$\alpha$	1.42060	61.48	37.04	81.75
1.	25°.4	$\beta-\alpha$	0.00757	1.11	0.58	1.39
	146.19	$\gamma-\alpha$	0.01199	1.76	0.92	2.20
	0.7672	$\alpha$	1.42127	61.50	37.04	81.76
2.	25°.4	$\beta-\alpha$	0.00760	1.11	0.59	1.39
	145.99	$\gamma-\alpha$	0.01211	1.77	0.93	2.21
	0.7208	$\alpha$	1.39405	61.23	37.17	81.70
2.	81°	$\beta-\alpha$	0.00708	1.10	0.59	1.39
	155.38	$\gamma-\alpha$	0.01123	1.74	0.94	2.20
$C_{10}H_{20}$ (140)		<i>Menthaan</i>				
	0.7904	$\alpha$	1.43418	76.90	46.15	102.06
1.	20°.1	$\beta-\alpha$	0.00778	1.38	0.72	1.72
	177.13	$\gamma-\alpha$	0.01233	2.19	1.13	2.73

<sup>1)</sup> Het *methylcyclohexaan* werd mij welwillend door Prof. SABATIER ver-schaft. Het werd nogmaals in een fractionneerapparaat met glaskralen boven Na gefractionneerd en de eerste (Kpt. 100°.4—100°.8) en derde fractie (Kpt. 101°—101°.3) onderzocht, die beide bijna volkomen identieke waarden gaven. Het *m. Dimethylcyclohexaan* dank ik eveneens aan Prof. SABATIER, en wel twee fracties (Kpt. 119°—120°<sub>755</sub> en 120°—121°<sub>755</sub>), die eveneens bijna identieke cijfers gaven. Het Menthaan (Kpt. 171°) werd verkregen volgens de reductiemethode van SABATIER en SENDERENS uit Mentheen, dat langs de xanthogeenmethode uit menthol was bereid. Ook hiervan werden twee fracties onderzocht.

	0.7904	$\alpha$	1.43458	76.97	46.18	102.15
2.	19°.9	$\beta-\alpha$	0.00776	1.38	0.72	1.71
	177.12	$\gamma-\alpha$	0.01236	2.19	1.14	2.73
	0.7448	$\alpha$	1.40789	76.67	46.37	102.13
2.	79°.2	$\alpha-\beta$	0.00732	1.38	0.72	1.71
	187.97	$\gamma-\alpha$	0.01165	2.19	1.15	2.73

Vergeleken met de konstanten der corresponderende paraffinen, vinden wij voor de door de ringbinding uitgetreden ( $H_2$ )

uit:

<i>Methylcyclohexaan</i>	. 2.84	0.03	0.03	2.08	0.03	0.04 <sup>5</sup>	4.18	0.04	0.05	
<i>Dimethyl.</i>	. „ .	2.82	0.02	0.02	1.98	0.01	0.02 <sup>5</sup>	4.06	0.02	0.03
<i>Hydromentheen</i>	. .	2.93	0.02	0.02	2.09	0.03	0.03	4.22	0.05	0.05

Vooral de afwijking der dispersie wijst er op, dat zich hier reeds constitutieve invloeden doen gelden, en die daarin bestaan dat methylgroepen aan den 6 ring hangend een verhoogde refractie en dispersie veroorzaken, analoog aan hetgeen vroeger bij den benzolring werd gevonden, hoewel daar in veel sterkere mate.

Door aftrekking van de konstanten van cyclohexaan van die der homologen vinden wij n.l.:

<i>Methylcyclohexaan</i>	. 53.70	0.96	1.53	32.33	0.50 <sup>5</sup>	0.79 <sup>5</sup>	71.37	1.20	1.91	
<i>Cyclohexaan</i>	. . .	45.81	0.81	1.28	27.54	0.43	0.67	60.86	1.01	1.60
<b>CH<sub>2</sub> =</b>	<b>7.89</b>	<b>0.15</b>	<b>0.25</b>	<b>4.79</b>	<b>0.07<sup>5</sup></b>	<b>0.12<sup>5</sup></b>	<b>10.51</b>	<b>0.19</b>	<b>0.31</b>	
<i>Dimethylcyclohexaan</i>	61.49	1.11	1.76 <sup>5</sup>	37.04	0.58 <sup>5</sup>	0.92 <sup>5</sup>	81.75	1.39	2.20 <sup>5</sup>	
<i>Cyclohexaan</i>	. . .	45.81	0.81	1.28	27.54	0.43	0.67	60.86	1.01	1.60
2 × CH <sub>2</sub> =	15.68	0.30	0.48 <sup>5</sup>	9.50	0.15 <sup>5</sup>	0.25 <sup>5</sup>	20.89	0.38	0.60 <sup>5</sup>	
dus <b>CH<sub>2</sub> =</b>	<b>7.84</b>	<b>0.15</b>	<b>0.24</b>	<b>4.75</b>	<b>0.08</b>	<b>0.12<sup>5</sup></b>	<b>10.45</b>	<b>0.19</b>	<b>0.30</b>	

d. i. gemiddeld voor iedere CH<sub>2</sub>, hangende aan den zesring, een verhooging boven de normale waarden der paraffinen van:

$$(p) = 0.09 \quad 0.01 \quad 0.02 \quad 0.16 \quad 0.01 \quad 0.01^5 \quad 0.22 \quad 0.02 \quad 0.03^5.$$


Trekken wij de waarden van *Methylcyclohexaan* af van die van *Menthaan*, zoo vinden wij voor de constanten der p. isopropylgroep de waarden:

76.97	1.38	2.19	46.18	0.72	1.14	102.15	1.71	2.73
53.70	0.96	1.53	32.33	0.50	0.79	71.37	1.20	1.91
<b>23.27</b>	<b>0.42</b>	<b>0.66</b>	<b>13.85</b>	<b>0.22</b>	<b>0.35</b>	<b>30.78</b>	<b>0.51</b>	<b>0.82</b>

die zoo goed als identiek zijn met de normale waarden van 3 CH<sub>2</sub>, n.l.

23.31	0.42	0.66	13.84	0.21	0.34	30.78	0.51	0.81
-------	------	------	-------	------	------	-------	------	------


Bij het *Hydrodiphenylmethaan* =  $(\frac{1}{6})(\frac{8}{13})$  *Dicyclotridekaan* <sup>1)</sup> zijn aan een extracyclisch CH<sub>2</sub> twee ringen verbonden; volgens de onderstaande konstanten, voor deze koolwaterstof gevonden, heeft ook hier een verhooging plaats, welke die der zooeven genoemde CH<sub>3</sub>-groepen nog overtreft.

C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> (180)		<i>Hydrodiphenylmethaan.</i>				
0.8765	α	1.47475	97.50	57.79	128.70	
19.7	β-α	0.00853	1.75	0.89	2.17	
205.86	γ-α	0.01353	2.77	1.41	3.44	
0.8342	α	1.45053	97.21	58.05	128.73	
79.5	β-α	0.00809	1.75	0.89	2.17	
215.77	γ-α	0.01283	2.77	1.42	3.44	

*Hydrodiphenylmethaan* :

	97.50	1.75	2.77	57.79	0.89	1.41	128.70	2.17	3.44
+ 2 (ring) H <sub>2</sub>	6.06	0.09	0.14	4.40	0.08	0.12	8.82	0.13	0.20
	103.56	1.84	2.91	62.19	0.97	1.53	137.52	2.30	3.64
Tridekaan=	103.17	1.82	2.88	62.09	0.96	1.50	137.11	2.27	3.59
Verhooging:	0.39	0.02	0.03	0.10	0.01	0.03	0.41	0.03	0.05


Opvallend is nu, dat, waar bij deze zesringen een verhooging voor de zijketens was waar te nemen, dit niet het geval is bij vijfringen, waar zelfs eerder een verkleining der normale waarden is te constateren, en men zoude hieruit kunnen afleiden, dat het mogelijk is om homologen van zes- en vijfringen optisch te onderscheiden.


C <sub>9</sub> H <sub>18</sub> (126)		<i>Hydrocampholeen.</i> <sup>2)</sup>				
0.7820	α	1.42781	68.93	41.44	91.56	
14.°1	β-α	0.00760	1.23	0.64	1.53	
161.13	γ-α	0.01205	1.94	1.01	2.43	

<sup>1)</sup> Het werd bereid door reductie van *Diphenylmethaan* met Ni-H (Chem. Weekbl. I, p. 3, A<sup>0</sup> 1903)

<sup>2)</sup> Het *Hydrocampholeen* werd volgens de methode SABATIER en SENDERENS uit 100 g. Campholeen en dit, volgens TRIEMANN uit kamfer, kamferoxime, kamfoleennitril, β kamfoleenzuur bereid, en zorgvuldig gefractionneerd over Na na behandeling met H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + weinig H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. De grootste fractie, kokend bij 132°.7, werd onderzocht. De waarden voor *Hydro-lauroleen* en *Hydroiso-lauroleen* zijn berekend uit bepalingen van PERKIN, voorkomende in een arbeid van CROSSLEY en RENOUF (Journ. Chem. Soc. DXIX, Jan. 1906, p. 34-35).



$C_8H_{16}$ (112)		<i>Hydrolauroleen.</i> <sup>1)</sup>				
0.7588	$\alpha$	1.41424	61.14	36.90	81.36	
19°.8	$\beta - \alpha$	0.00738	1.09	0.57 <sup>5</sup>	1.37	
147.60	$\gamma - \alpha$	0.01167	1.72	0.91	2.16	

$C_8H_{16}$ (112)		<i>Hydroisolauroleen.</i>				
0.7746	$\alpha$	1.42244	61.08	36.78	81.19	
16.2	$\beta - \alpha$	0.00754	1.09	0.57 <sup>5</sup>	1.36	
144.59	$\gamma - \alpha$	0.01154	1.73 <sup>5</sup>	0.91 <sup>5</sup>	2.18	

Trekken wij van deze data de waarden van cyclopentaan af, zoo vinden wij voor de homologie der zijketens:

	G & D			L			E		
<i>Hydrocampholeen</i>	68.93	1.23	1.94	41.44	0.64	1.01	91.56	1.53	2.43
af <i>Cyclopentaan</i>	. 38.01	0.66	1.05	23.01	0.35	0.55	50.64	0.84	1.33
4 $CH_2 =$	30.92	0.57	0.89	18.43	0.29	0.46	40.92	0.69	1.10
dus 1 $CH_2 =$	<b>7.73</b>	<b>0.14</b>	<b>0.22</b>	<b>4.61</b>	<b>0.07</b>	<b>0.11<sup>5</sup></b>	<b>10.23</b>	<b>0.17</b>	<b>0.27<sup>5</sup></b>
<i>Hydrolauroleen</i>	. 61.14	1.09	1.72	36.90	0.57 <sup>5</sup>	0.91	81.36	1.37	2.16
af <i>Cyclopentaan</i>	. 38.01	0.66	1.05	23.01	0.35	0.55	50.64	0.84	1.33
3 $CH_2 =$	23.13	0.43	0.67	13.89	0.22 <sup>5</sup>	0.36	30.72	0.53	0.83
dus 1 $CH_2 =$	<b>7.71</b>	<b>0.14</b>	<b>0.22</b>	<b>4.63</b>	<b>0.07<sup>5</sup></b>	<b>0.12</b>	<b>10.24</b>	<b>0.17<sup>5</sup></b>	<b>0.27<sup>5</sup></b>
<i>Hydroisolauroleen.</i>	61.08	1.09	1.73 <sup>5</sup>	36.78	0.57 <sup>5</sup>	0.91 <sup>5</sup>	81.19	1.36	2.18
af <i>Cyclopentaan</i>	. 38.01	0.66	1.05	23.01	0.35	0.55	50.64	0.84	1.33
3 $CH_2 =$	23.07	0.43	0.68 <sup>5</sup>	13.77	0.22 <sup>5</sup>	0.36 <sup>5</sup>	30.55	0.52	0.85
dus $CH_2 =$	<b>7.70</b>	<b>0.14</b>	<b>0.23</b>	<b>4.59</b>	<b>0.07<sup>5</sup></b>	<b>0.12</b>	<b>10.18</b>	<b>0.17</b>	<b>0.28</b>

Deze waarden zijn, wat de dispersies betreft, volkomen in overeenstemming met de normale waarden van  $CH_2$ , alleen de refracties zijn een weinig kleiner; in deze Cyclopentaan-homologen brengt dus de ringbinding de normale verkleining te weeg.

Groningen, Oct. 1906.

(Wordt vervolgd).

1) De bovenstaande formule voor Hydrolauroleen heb ik aangenomen op grond van optische gegevens, die in een volgende mededeeling zullen worden vermeld.

# Over de kwaliteit van thoriumpraeparaten uit den handel

DOOR

C. RICHARD BÖHM.

Sedert de invoering van het gasgloeilicht is het thoriumnitraat een belangrijk handelsartikel geworden, dat aan de meest verschillende prijsveranderingen onderhevig was; van 2000 M. per K.G. is het tot 27 M. per K.G. gedaald.

Nu zou men kunnen veronderstellen, dat de thorium-industrie in het begin van hare ontwikkeling met bijzondere moeielijkheden en met groot verlies aan materiaal moest werken. Maar dat was niet het geval. Integendeel, het uitgangsmateriaal, dat in het begin alleen in aanmerking kwam voor het bereiden van thoriumnitraat, was de *thoriet*, die 50 en meer procenten thoriumoxyde, naast 2 tot 3 % andere oxyden bevat, terwijl het uitgangsmateriaal tegenwoordig het betrekkelijk zeer arme, slechts ongeveer 5 % thoriumoxyde bevattende, *monazietzand* is.

Zoals ik in mijne uitvoerige verhandeling over „Die Thorium-industrie” <sup>1)</sup> heb aangetoond, kan men, ook bij den tegenwoordig zeer lagen prijs van het thoriumnitraat, een praeparaat leveren, dat aan de eischen der gloeikousjesfabrikanten voldoet.

WITT heeft destijds de volgende vraag gesteld: „Is een van huis uit ceriumhoudend thoriumzout, zelfs indien het ceriumgehalte juist overeenkomt met dat hetwelk het bekende lichteffect van het gloeikousje veroorzaakt, identisch (wat het resultaat betreft) met een opzettelijk bereid mengsel van gelijk ceriumgehalte?” Deze vraag moet ontkennend beantwoord worden en wel op grond van het volgende:

De zuiveringsmethoden, die toegepast worden op de thoriumzouten, bepalen zich niet tot de verwijdering van ceriumoxyde. In ruw thoriumzout, van welke herkomst ook, bevinden zich behalve ceriumoxyde, nog een heele reeks andere oxyden, met welke het ceriumoxyde in de natuur steeds te zamen voorkomt. De belangrijkste zijn de cerietaarden (lanthaan-, neodymium-, praseodymium-, samarium- en skandiumoxyden) en de ytterietaarden (yttrium-, erbium-, terbium-, ytterbium- en gadoliniumoxyden); bovendien geringe hoeveelheden ijzer. De genoemde oxyden gelijken in hunne eigenschappen zooveel op ceriumoxyde, dat zij bij de zuivering meer of minder bij elkaar blijven.

<sup>1)</sup> Chem. Ind. 1906, Heft 17/18 u. 19.

Gaan wij nu een praeparaat van cerium bevrijden, waarbij wij in de gloeikousreactie een bijzonder geschikt middel hebben om na te gaan, in welke mate een thoriumpraeparaat van cerium bevrijd is, dan mogen we tevens besluiten, dat wij met cerium langzamerhand ook de andere verontreinigingen van het thorium-praeparaat, welke veel moeilijker aangetoond kunnen worden, verwijderen. Voegen wij dan weer bij het zuivere thoriumpraeparaat een ceriumzout, dan stellen wij minstens even groote eischen aan de zuiverheid van dat zout.

De rol, die de andere zeldzame aarden, behalve ceriumoxyde, in de gloeikousjes spelen, is uitvoerig bestudeerd door FRESSENIUS en HINTZ, DROSSBACH, MUTHMANN, BRUNO en KILLING.

De natuur van het neodymium maakt, dat het bij alle zuiveringsmethoden het thorium volgt; evenzoo volgt het praseodymium steeds het lanthaan.

Verder hebben nieuwere onderzoekingen geleerd, dat een zekere groep der yttriumaarden schadelijk werkt op het licht van het gloeikousje; daarentegen zou volgens HINTZ een aanzienlijke hoeveelheid neodymium geen invloed uitoefenen op het fotometrische effect.

Van de ijzerverontreiniging is bekend, dat zij, evenals chroom, de lichtsterkte van het kousje verhoogt, maar dat zij na korten tijd vervluchtigt.

Terwijl het opsporen van neodymium en ijzer betrekkelijk gemakkelijk is, is het slechts den specialiteit mogelijk de aanwezigheid van bovengenoemde yttriumaarden aan te toonen. MUTHMANN en BAUR zijn eenigen tijd geleden, met behulp der door MUTHMANN en mij gewijzigde chroomzuurmethoden, er in geslaagd geringe hoeveelheden dezer aarden uit thoriumpraeparaten van den handel af te scheiden. Spoedig nadat dit feit bekend was geworden, gelukte het aan de thoriumindustrie, volgens MUTHMANN'S eigen uitspraak, de handelspraeparaten zoodanig te zuiveren, dat zelfs de verontreiniging door schadelijke yttriumaarden, resp. terbiумаarden, niet meer kan aangetoond worden.

Menig gloeikousjesfabrikant meent ten onrechte, dat reeds zeer geringe verontreiniging door ijzer en didymium de lichtsterkte van de gloeikousjes vermindert en andere veranderingen, zooals gaten, veroorzaken kan. Juist zooals in het begin van de ontwikkeling der gloeikousjes-industrie vele fabrikanten de meest eigenaardige eischen aan de thorium-fabrikanten stelden, zoo komen nu nog ongemotiveerde klachten over thoriumnitraat voor. Als voorbeeld vermeld ik een geval, waarbij het de schuld van den thorium-fabrikant heette te zijn

dat in de met zijn thoriumnitraat vervaardigde gloeikousjes gaten ontstonden en andere onregelmatigheden gevonden werden.

Bij nader onderzoek kon echter WENGHÖFFER constateeren, dat in het eene geval het ruwe weefsel niet voldoende ontvet was, in het andere geval koperhoudend gedestilleerd water gebruikt was. Van dergelijke voorbeelden zou ik nog een heele reeks kunnen aanvoeren; ik volsta echter met het oordeel van den bekenden practicus BRUNO te vermelden. Volgens dezen kan n.l. het thoriumnitraat geringe hoeveelheden ijzer en didymium (neodymium en praseodymium) bevatten, zonder dat de kwaliteit van het gloeikousje er onder lijdt. Dit komt geheel overeen met de uitkomsten van het onderzoek van HINTZ en met mijne ervaring. Het „fluïd” der Amerikaansche Auer-maatschappij zou zelfs tot 1% neodymium bevatten, hetwelk aan het licht eene aangename rose kleur zou verleenen.

Als gevolg van de bekende groote prijsverlaging van 53 M. tot 27 M., is door gloeikousjesfabrikanten, die in hun contract met den thoriumfabrikant geen baisse-clausule opgenomen hadden, wel getracht de aangetoonde aanwezigheid van ijzer en cerium te gebruiken, om het contract te kunnen verbreken (onder aanvoering van het sprookje, dat deze verontreinigingen een ongunstigen invloed op het kousje zouden uitoefenen).

Ik moet hierbij opmerken, dat mij slechts het thoriumnitraat van ééne fabriek als ijzervrij bekend is en het is begrijpelijk, dat het in eene fabriek uiterst moeielijk is, de praeparaten ijzervrij te houden. Bovendien zijn de reacties op ijzer zoo gevoelig, dat het gemakkelijk is eene ijzerreactie bij vele chemisch zuivere praeparaten te vinden.

Het onderzoek op de aanwezigheid van didymium is ook betrekkelijk eenvoudig, ten minste kwalitatief, want men behoeft slechts eene sterke oplossing spectroscopisch te onderzoeken. De didymium-componenten vertoonen n.l. zeer karakteristieke absorptiebanden, die zelfs bij zeer geringe verontreiniging waarneembaar zijn en uit de duidelijkheid dezer banden kan men afleiden of het praeparaat meer of minder didymiumhoudend is. Eene quantitative bepaling van didymium langs gewichts-analytischen weg is nog niet gevonden; toch kan men eene quantitative bepaling uitvoeren door de te onderzoeken oplossing met eene didymium-oplossing van bekende sterkte te vergelijken en deze zoo lang te verdunnen, totdat beide oplossingen banden van gelijke intensiteit vertoonen.

Men dient daarbij echter het volgende in acht te nemen.

Tot 1886 werd didymium als een element beschouwd. In dat

jaar gelukte het aan AUER VON WELSBACH het in zijne componenten neodymium en praseodymium te splitsen.

Nu is het echter aan de techniek tot dusver niet mogelijk geweest een didymium te fabricceeren, dat alleen uit neodymium en praseodymium bestaat. Dit bewijzen de onderzoekingen van WITT, BRAUNER, MUTHMANN, ROELIG, STÜTZEL, DEMARÇAY, MEYER, JONES, BÖHM e.a., volgens welke het didymium van den handel meestal door ongeveer 50 % lanthaan, samarium en verscheidene yttriumaarden verontreinigd is.

De chemische fabriek van E. MERCK, te Darmstadt, die, zooals bekend is, de zuiverste chemische praeparaten levert, is niet in staat een zuiver didymium, zelfs voor zeer hoogen prijs te bereiden.

Het door E. MERCK met „didymium purissimum” aangeduide praeparaat werd meermalen bij wetenschappelijke onderzoekingen gebruikt en bleek in boven aangegeven zin onzuiver te zijn, zoodat het dikwijls als uitgangsmateriaal voor de bereiding van zeldzame aarden diende. Gebruikt nu een scheikundige, bij het onderzoek van een thoriumnitraat uit den handel, een zoodanig didymiumpraeparaat voor de spectroscopische bepaling van didymium, dan loopt hij gevaar — indien hij het didymium-paeparaat als zuiver beschouwt — een tweemaal te groot didymiumgehalte in het thoriumnitraat te vinden.

Ik geloof, dat het bovenstaande op voldoende wijze aantoonst, dat het chemisch onderzoek van thoriumnitraat tot de moeielijkste opgaven der anorganische chemie behoort en slechts behoort uitgevoerd te worden door een specialiteit op het gebied der zeldzame aarden. Zooals echter WITT heeft aangetoond en zooals ook in overeenstemming daarmede de praktijk geleerd heeft, is het niet noodig een omvangrijk chemisch onderzoek uit te voeren, ten einde de kwaliteit van een thoriumpraeparaat vast te stellen. De gloeikousreactie is daarvoor voldoende en deze is bovendien een uiterst gevoelig middel. Bovendien fabricceeren de grootere thorium-fabrieken het thoriumnitraat volgens meer of minder bekende methoden en leveren zij een tamelijk gelijkwaardig praeparaat. Bij de betrekkelijk zorgvuldig uitgevoerde fabrieksmethoden kan het echter voorkomen, dat de eene of de andere partij niet zoo zuiver is als gewenscht mag worden. Het is mij ook bekend, dat eene nu niet meer bestaande kleine thoriumfabriek destijds, tengevolge van een fabrikatiefout, een zeer sterk didymiumhoudend thoriumnitraat leverde. Nadat dit opgemerkt was, werd naar de fout gezocht en werd deze verder vermeden, zoodat nu het bereide thoriumnitraat weer bruikbaar was. Dit kan natuurlijk even-

goed bij de grootere fabrieken voorkomen, zoolang de mensch niet door eene machine kan vervangen worden, want eene of andere onnauwkeurigheid in den tijd van behandeling of in de toevoeging van een scheidingsmiddel kan zoodanige fouten te voorschijn roepen. Daarom zal iedere vakman het vergeeflijk vinden, indien de fabrikant onbewust eene partij, niet geheel aan de eischen voldoende, in den handel brengt. Het zou onbillijk zijn, indien de gloeikousjesfabrikant daaruit het besluit wilde trekken, dat het thorium-fabrikaat dier thoriumfabriek als onbruikbaar veroordeeld moest worden.

*Berlin*, Okt. 1906.

---

### Boekaankondiging.

J. BÖESEKEN, Ontwikkeling van enkele chemische problemen; Rede uitgesproken bij de aanvaarding van het lectoraat in de chemie aan de Rijks Universiteit te Groningen, den 22<sup>sten</sup> September 1906; Groningen, J. B. WOLTERS, 1906, 29 blz., f0.50.

Het is eene goede gewoonte het uitspreken en in druk doen verschijnen van eene intree-rede. Ook voor den chemicus, die de ontwikkeling der chemie goed meent te volgen, door hetgeen hij leest en bestudeert, kan het lezen van eene dergelijke rede vaak een aansporing zijn, zich van een vraagstuk, dat hem slechts in vage trekken bekend was, op de hoogte te stellen. Zoo aansporend werkt de rede door Prof. VAN ROMBURGH bij de opening der 133<sup>e</sup> Alg. Vergadering van het Prov. Utrechtsch Genootschap (6 Juni 1906) gehouden (De ontwikkeling der chemie in de laatste decennien), zoo werkt de intree-rede van Prof. SMITS te Delft (De algemeene chemie en hare beteekenis voor de practijk, uitgesproken op 4 Oct. 1906), zoo die van den lector Dr. BÖESEKEN. Het lezen er van wordt hier gaarne aanbevolen.

---

### Nederlandsche Chemische Vereeniging.

**Zaterdag 15 December a.s. Buitengewone Algemeene Vergadering. Plaats en plannen worden spoedig medegedeeld.**

\* \*

#### *Candidaat-Leden:*

Mejuffr. E. VAN WEST, Scheik. Ing., te Rotterdam, Noordsingel 30,  
voorgesteld door: Prof Dr. L. ARONSTEIN en  
Prof. Dr. S. HOOGWERFF, beiden te Delft.  
Dr. R. SPANJAARD, Dir. der Ned. Verf- & Chemicaliënfabriek te Delft,  
Spoorsingel 201,  
voorgesteld door: H. J. W. J. REMMERS, te Zutphen en  
Prof. Dr. L. ARONSTEIN, te Delft.

*Aangenomen als Leden:*

J. G. JURLING, Scheik. Ing., Phys. Lab. Univ. Leiden, te den Haag, Weimarstraat 138.

M. J. C. GROENEVELD, Scheik. Ing., te Rotterdam, Jacobusstraat 23.

A. RUYS, Scheik. Ing., te Amsterdam, Haarlemmerplein 29.

*Adresveranderingen:*

L. R. SINNIGE, te Utrecht, Schroeder van der Kolkstraat 19bis.

C. W. J. HOYER, te Rotterdam, 62 Maaskade W.Z., T. bij v. D. BERGHS Ltd.

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

**Personalia, vacatures, industrieële mededeelingen, enz.**

Aan de Universiteit van Amsterdam is met gunstig gevolg het doct. examen in de chemie afgelegd door den Heer F. E. C. SCHEFFER.

Mej. E. WEST, Scheik. Ing., is benoemd tot assistente-scheikundige bij den Keuringsdienst van Voedingsmiddelen te Rotterdam.

Sollicitanten naar de betrekkingen van assistent bij de scheikunde (5 plaatsen) en assistent bij de pharmacie (2 plaatsen) aan de Rijks-Universiteit te Leiden, die op 31 Dec. a.s. zullen openkomen, worden uitgenoodigd hun op zegel geschreven, aan den Minister van Binnenlandsche Zaken gerichte, requesten vóór 1 Dec. a.s. in te leveren bij Curatoren der Universiteit (adres Academiegebouw). De benoemingen geschieden voor het jaar 1907. De jaarwedden bedragen ieder f1000.—.

*Genootschap ter bevordering der natuur-, genees- en heekunde te Amsterdam.* De algemeene vergadering zal plaats vinden op Woensdag 14 November 1906 in het American Hótel. Prof. Dr. C. H. WIND zal eene voordracht houden over het aardmagnetisme. Behalve het jaarverslag is verder aan de orde de verkiezing van nieuwe leden.

De vergaderingen van de eerste sectie (natuurkundige wetenschappen) zullen gehouden worden op Vrijdagen 16 November en 14 December 1906, 8 Februari en 15 Maart 1907, des avonds te 8 uur in het Natuurkundig Laboratorium der Universiteit van Amsterdam. Voorzitter is Prof. Dr. H. W. BAKHUIS ROOZEBOOM, secretaris is Dr. J. C. A. SIMON THOMAS.

*Prijsvragen, uitgeschreven door de Koninklijke Belgische Akademie.*

A. Wiskunde en Physica: I. Men kan bij het verschijnsel van het eigenlijk vloeibaar worden ook rekenen verschillende gevallen, waarbij een gas of damp door vaste stoffen of vloeistoffen worden geabsorbeerd, bijv. absorptie van zwaveldioxyde door kamfer en aceton, van ammonia door verschillende ammoniumzouten, vooral het nitraat, van chloor door antimoontrichloride, enz. Men vraagt onze kennis van dergelijke feiten te vermeerderen door stelselmatige onderzoekingen. Prijs fr. 1000.—.

IV. Men vraagt nieuwe onderzoekingen over den zetel van den osmotischen druk. Prijs fr. 600.—.

B. Natuurwetenschappen: I. Men vraagt nieuwe onderzoekingen van de veranderingen, welke stikstofhoudende stoffen (matières azotées) in het dierlijk of plantaardig organisme ondergaan. Prijs fr. 1000.—.

III. Te beschrijven de silicaten van België met inbegrip van die, welke deel uitmaken van de rotsen. Prijs fr. 800.—.

De oplossingen mogen in het Fransch, Vlaamsch of Latijn gesteld zijn. Zij moeten voorzien zijn van een spreuk en een verzegelden brief, waarin de naam van den bewerker voorkomt en vóór 1 Aug. 1907 ingezonden worden aan den Secretaris, Palais des Académies, Brussel.

Leiden, October 1906.

L. S.

Ondergeteekende stelt zich voor, ter gelegenheid van het XI<sup>e</sup> Natuur- en Geneeskundig Congres, een tentoonstelling te houden van voorwerpen, welke op de Geschiedenis der Natuur- en Geneeskundige Wetenschappen betrekking hebben.

Hiermede beoogt hij een tweeledig doel.

In de eerste plaats: meerdere belangstelling te wekken in de Geschiedenis der Natuurwetenschappen, waarvan het belang in den laatsten tijd meer en meer wordt erkend.

Ten tweede: een overzicht te verkrijgen van hetgeen op dit oogenblik aan geschiedkundig-natuurwetenschappelijke voorwerpen in ons land nog voorhanden is. Daardoor zal tevens met de samenstelling van een beschrijvend catalogus, waarvan de wenschelijkheid onlangs door VAN 'T HOFF (de „Gids”, 1906, No. 5) is betoogd, een begin kunnen gemaakt worden.

Mochten dusdanige voorwerpen in uw bezit zijn, of in de onder uw beheer staande wetenschappelijke inrichting berusten, dan verzoekt ondergeteekende U beleefd, deze zaken, gedurende den tijd dat het Congres te Leiden bijeenkomt, voor het beoogde doel af te staan.

Het spreekt van zelf, dat voor de inzendingen de noodige zorg zal gedragen worden.

Ten einde de zending van duplicaten te voorkomen, en tevens een overzicht te kunnen verkrijgen, verzoekt ondergeteekende U, op nevensgaande lijst <sup>1)</sup> een beknopte omschrijving te geven van hetgeen U ter beschikking wenscht te stellen.

Hoogachtend,

Uw Dw.

E. C. VAN LEERSUM.

<sup>1)</sup> Deze vermeldt onder „Scheikunde” (en „alchymie”) de volgende rubrieken: 1. Instrumenten; 2. Portretten; 3. Handschriften, dictaten, brieven; 4. Zeldzame drukwerken, en onder „Artsenijbereidkunde”: 1. Instrumenten, apothekers-utensiliën; 2. Oude geneesmiddelen, simpliciakasten, huisapotheken; 3. Portretten; 4. Handschriften; 5. Pharmacopeëen, zeldzame drukwerken.

### Chemisch Jaarboekje.

*Adreslijst* Ned. O.-Indië: R. J. KÖHLER, Fabricatiechef Suikerfabr. Ponen, Djombang.

### Errata Chemisch Jaarboekje.

Blz. 318, schrappen: HOYER (C. W. J.) en wat op dien naam volgt.  
Blz. 280, achter HOYER (C. W. J.) te lezen: Rotterdam, 62 Maaskade W.Z., T. bij VAN DEN BERGHS Ltd.

### Errata.

Afl. 43, blz. 659, regel 4 van boven, staat: „intreden”, lees: „plaats vindt”.