Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

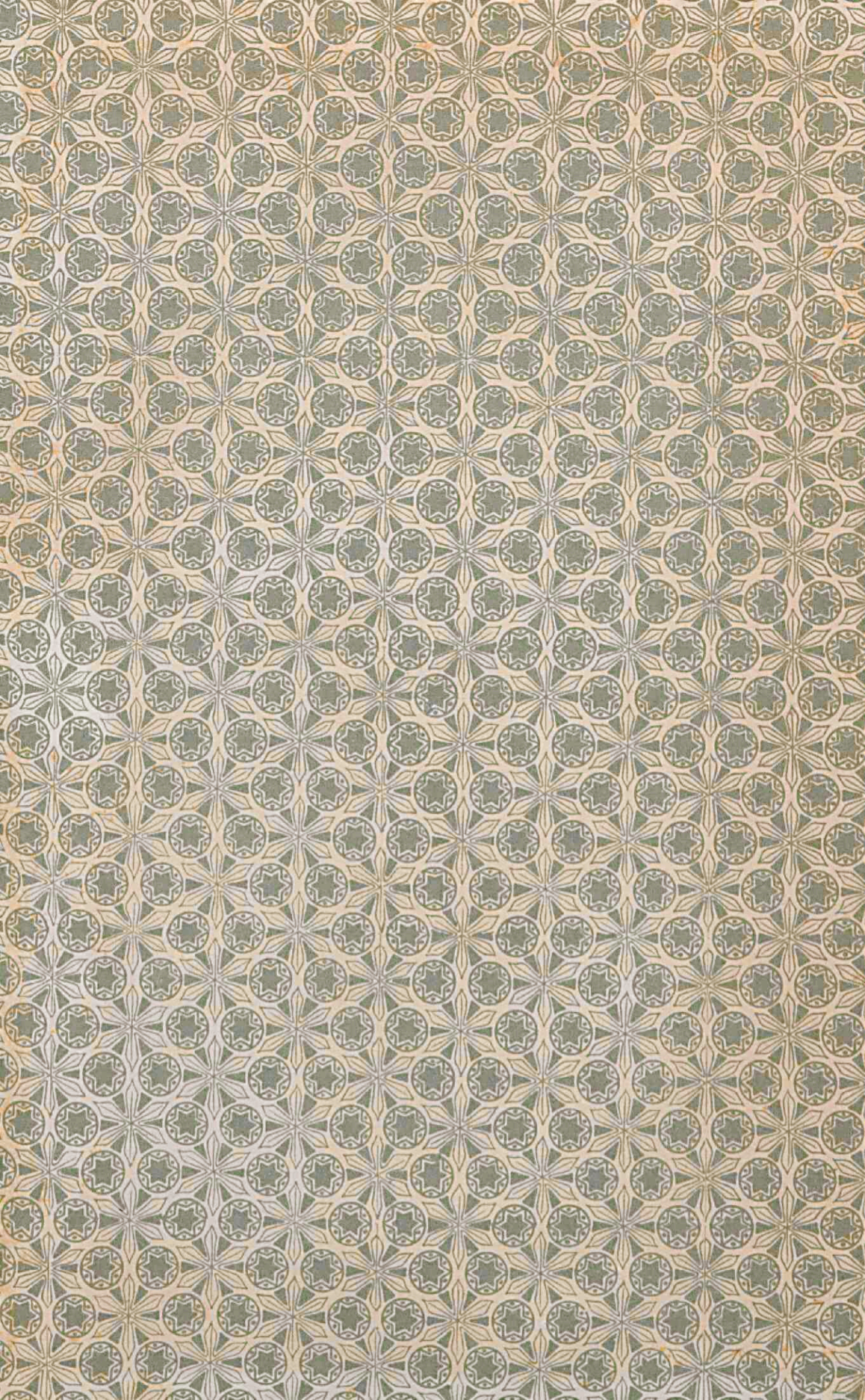
# Refractometrie der polymethyleenglykolen

https://hdl.handle.net/1874/292356

A 192.
1928.

# REFRACTOMETRIE DER POLYMETHYLEENGLYKOLEN

F. TH. VAN VOORST



:: REFRACTOMETRIE DER ::
POLYMETHYLEENGLYKOLEN

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK UTRECHT
3969 4272

A 192

# :: REFRACTOMETRIE DER :: POLYMETHYLEENGLYKOLEN

PROEFSCHRIFT
TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS DR. H. TH. OBBINK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GODGELEERDHEID, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 12 NOVEMBER 1928, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

FRANS THOMAS VAN VOORST
GEBOREN TE UTRECHT.

BIBLIOTHEEK DER RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT.

FIRMA P. HARTE — BERGEN OP ZOOM — 1928

*Aan mijne Ouders.*

*Aan Mien van Dobbenburgh.*

*Nascitur ex variis radiis lux candida solis*
*Artibus ex variis unica fax radiat.*

Wie voor de eerste maal het gebouw der Utrechtsche Universiteit binnentreedt, leest bovenstaande spreuk boven den ingang.

En wie voor de laatste maal in zijnen studietijd den drempel der Alma Mater overschrijdt, moet erkennen dat eene diepe waarheid in bovenstaande woorden ligt opgesloten.

Gaarne erkennende dat ik aan de Universiteit in haar geheel veel te danken heb, wil ik in het bijzonder U, Hoogleeraren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde mijne groote erkentelijkheid betuigen voor de leiding die van U is uitgegaan.

U, Hooggeleerde SCHOORL, Hooggeachte Promotor, dank ik in de eerste plaats voor de hulp, mij bij keuze en bewerking van het onderwerp mijner dissertatie verleend; bijzonder waardeer ik de welwillendheid waarmede gij, ondanks Uwen dikwijls zoo druk bezetten tijd, mij steeds hebt willen te woord staan.

Hooggeleerde VAN ROMBURGH, Uw enthousiast doceeren, Uw critische blik en vele andere niet gemakkelijk in woorden uit te drukken eigenschappen deden mijne belangstelling in de Scheikunde toenemen.

Hooggeleerde COHEN, in Uw laboratorium leerde ik voor het eerst dat goed en nauwkeurig uitgevoerd werk eene bron van groote vreugde en voldoening is. U houde zich overtuigd dat de tijd, in Uw laboratorium doorgebracht, door mij van groote waarde voor mijne vorming wordt geacht.

Hooggeleerde KRUYT, het was mij een groot voorrecht Uwe persoonlijkheid te leeren kennen. Uw algemeen inzicht en verziende blik waren niet alleen voor mijnen studietijd

van groot belang, maar waren mij ook later, toen ik tot het geven van onderwijs werd geroepen, van groote waarde.

U, Hooggeleerde RUZICKA, leerde ik eerst in de laatste jaren kennen. Uwe groote welwillendheid maakte het mogelijk een gedeelte van dit proefschrift in zeer volmaakten vorm te voltooien; voor Uwe belangstelling in mijn werk zeg ik U ten zeerste dank.

Hooggeleerde WENT, mijne latere studie heeft zich bewogen in eene richting die met plantkunde niets te maken heeft. Houdt U intusschen overtuigd dat nog steeds Uwe boeiende en heldere colleges over de physiologie der planten in mijne herinnering bewaard zijn gebleven.

Hooggeleerde DE GRAAFF, Uw practicum leerde mij eene belangrijke methode van onderzoek kennen; ook aan de samenwerking in niet-academische aangelegenheden behoud ik steeds de meest aangename herinnering.

Hooggeleerde DE VRIES, NIJLAND en ORNSTEIN, aan U dank ik leiding en steun bij het oplossen van mathematische en physische problemen. Dank zij U verwierf ik het inzicht dat de chemie nòch buiten wiskunde, nòch buiten natuurkunde beoefend kan worden.

Zeergeleerde DE HAAN, in Uwe lessen leerde ik voor het eerst de chemie kennen. De wijze waarop gij doceert was eens voor mij eene aansporing; nu eene kostbare herinnering.

Waarde VAN VELDHUIZEN, Uwe vaardigheid in het glasblazen is voor dit proefschrift van groot belang geweest.

Deze bladzijde zou onvolledig zijn, indien ik U, mijne vrienden uit den achter mij liggenden studietijd, niet noemde. Menige bijdrage tot levensinzicht en levenshouding dank ik U.

---

# INHOUD.


Bladzijde

INLEIDING . . . . . 1

HOOFDSTUK I . . . . . 6
Literatuuroverzicht; bereiding en zuivering der gebruikte stoffen.

HOOFDSTUK II . . . . . 28
Het bepalen der dichtheden.

HOOFDSTUK III . . . . . 40
Instrumenten voor het bepalen der brekingsindices.

HOOFDSTUK IV . . . . . 55
Dichtheden.

HOOFDSTUK V . . . . . 61
Brekingsindices.

HOOFDSTUK VI . . . . . 85
Moleculaire Refracties.

HOOFDSTUK VII . . . . . 92
De Groepsrefracties.

HOOFDSTUK VIII . . . . . 109
De temperatuurcoëfficient der verschillende formules.

OVERZICHT . . . . . 112

# INLEIDING.

Het is mogelijk gebleken den brekingsindex en de dichtheid eener stof (beide bij dezelfde temperatuur bepaald) zoodanig tot eene functie te vereenigen, dat eene van de temperatuur nagenoeg onafhankelijke formule verkregen wordt.

In het algemeen hebben de tot nu toe opgestelde formules den vorm $\frac{f(n)}{d}$ (in het vervolg ook door mij specifieke refractie genoemd), waarin n de brekingsindex en d de dichtheid is.

In de refractometrie zijn in den loop der jaren zeer vele dergelijke formules voorgesteld, waarvan echter slechts drie zich nog mogen verheugen in eene meer algemeene bekendheid. Deze zijn:

1°. De formule volgens GLADSTONE-DALE

$$\frac{n-1}{d}$$

2°. De formule volgens LORENTZ-LORENZ

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\quad\frac{1}{d}$$

3°. De formule volgens EYKMAN

$$\frac{n^2-1}{n+0.4}\quad\frac{1}{d}$$

Omstreeks het midden der negentiende eeuw was men van meening, dat de specifieke refractie eene additieve grootheid is, zoowel voor mengsels als voor chemische verbindingen. Hoewel, zooals wij later zullen zien, dit inzicht foutief geacht moet worden, leverde het voor de spectrochemie hare belangrijkste werkhypothese.

Volgens de klassieke spectrochemie dus zou het geoorloofd zijn de specifieke refractie te sommeeren. Dit werd aanleiding tot de ontwikkeling van het begrip moleculaire refractie, waaronder is te verstaan de specifieke refractie vermenigvuldigd met het moleculair gewicht der stof.

Men onderscheidt dus :

1°. Moleculaire refractie volgens GLADSTONE-DALE : $\frac{n-1}{d} M$, in het vervolg afgekort als G. D.

2°. Moleculaire refractie volgens LORENTZ-LORENZ : $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{M}{d}$ in het vervolg afgekort als L. L.

3°. Moleculaire refractie volgens EYKMAN : $\frac{n^2-1}{n+0.4} \frac{M}{d}$ in het vervolg afgekort als Ey.

Volgens de klassieke spectrochemie kon men de moleculaire refractie berekenen door sommeeren van een aantal atoomrefracties. In formule zou men dit kunnen voorstellen als $MR = \Sigma ar$.

Dit inzicht moest echter al spoedig gewijzigd worden toen bleek, dat niet alleen massale elementen (atomen) maar ook constitutieve factoren van invloed waren op de moleculaire refractie.

Bovengenoemde formule werd dus gewijzigd in :

$$MR = \Sigma ar + \Sigma C,$$

waarin $\Sigma C$ de som der constitutieve invloeden voorstelt.

In dezen vorm bevredigde de formule veel langeren tijd, vooral toen men de constitutieve invloeden beter meende te kennen. Spoedig waren dan ook waarden opgesteld voor verschillende constitutieve factoren, zooals dubbele binding en driedubbele binding. Ook bleek het noodzakelijk voor zuurstof drie verschillende atoomrefracties in te voeren, nl. voor hydroxylzuurstof (in C-O-H), carbonylzuurstof (in C = O) en aetherzuurstof (in C-O-C).

Men stond echter nog steeds op het standpunt dat de moleculaire refractie eene additieve grootheid is en zelfs het uitgebreide onderzoek van BRÜHL over de atoomrefractie van de stikstof kon hierin geene verandering brengen. Toch had dit onderzoek moeten leiden tot eene algeheele verandering van inzicht in de refractometrie.

BRÜHL vond, dat men, staande op het standpunt der additiviteit, voor de stikstof 17 verschillende atoomrefracties moest invoeren, afhankelijk van de functie van het stikstofatoom (amine, amide, primair, secundair en tertiair amine enz.). Zonder hier dieper op in te gaan, vermeld ik slechts, dat de atoomrefractie van stikstof in $\beta$-aminocrotonzuur 4.88 bedraagt tegen 2.45 voor aliphathische primaire aminen! (Formule L.L. geel natriumlicht.) Reeds uit het onderzoek van BRÜHL had men de conclusie moeten trekken, dat de moleculaire refractie in het algemeen niet additief, maar constitutief is en dat men in breed verband behoort te zoeken naar eene relatie tusschen moleculaire refractie en constitutie.

Het is waarschijnlijk te achten dat de electronentheorie ons daarbij van grooten dienst zal zijn.

Maar hoe dit zich in de toekomst ook moge ontwikkelen, in den tijd van BRÜHL kwam men tot dit inzicht niet en werd nog hardnekkig het standpunt der additiviteit gehandhaafd.

EYKMAN staat bij zijne refractometrische onderzoekingen op een geheel ander standpunt. Hij onderzoekt verbindingen met een bepaald (eenvoudig) structuurverschil (voorbeelden: stearinezuur en oliezuur) en vindt op deze wijze steeds verschillen, die aan ééne verandering in samenstelling kunnen worden toegeschreven. EYKMAN's standpunt verschilt aanmerkelijk van de oude opvattingen omtrent de moleculaire refractie; zijne methode is ongetwijfeld meer logisch en onafhankelijk.

Ook in den laatsten tijd zijn verschillende onderzoekingen verricht, die duidelijk aantoonen, dat de moleculaire refractie geenszins eene zuiver additieve grootheid is, doch ook eene constitutieve.

In dit verband mogen hier de onderzoekingen genoemd worden van VAN WOERDEN [1]) over methylhexahydroacetophenonen, van KALFF [2]) over de chloorbenzolen en van SPOELSTRA [3]) over het refractometrisch aequivalent der acetyleenbinding.

---

[1]) S. VAN WOERDEN: Proefschrift Leiden 1924.
[2]) J. KALFF: Proefschrift Amsterdam 1924.
[3]) D. B. SPOELSTRA: Proefschrift Utrecht 1927.

Uit hunne experimenten volgt dat nòch voor het chlooratoom, nòch voor de acetyleenbinding eene behoorlijk constante atoomrefractie berekend kan worden.

Belangrijk zijn de verschillen die KALFF vindt voor de „atoomrefracties" van het chloor (20° C., geel He licht, $\lambda$ = 5875.9 Å formule G. D.). Uit de door hem [1]) opgegeven cijfers berekent men gemakkelijk de volgende verschillen:

o-dichloorbenzol—monochloorbenzol = 8.72.

Sym.-trichloorbenzol—o-dichloorbenzol = 9.62.

Het verschil, dat op rekening komt van de substitutie van waterstof door chloor, is verre van constant en dus spelen constitutieve invloeden eene rol.

SPOELSTRA [2]) vindt voor de ($H_4$) waarde (d.i. het refractometrisch aequivalent van de driedubbele binding — het refractometrisch aequivalent van vier waterstofatomen) de volgende uiterste cijfers (geel He licht: $\lambda$ = 5875.9 Å; t = 20° C.): 3.26 en 2.05.

Zoowel KALFF als SPOELSTRA werkten met gekristalliseerde stoffen, die zij zorgvuldig zuiverden en op zuiverheid controleerden. De opgegeven waarden verschillen voor de chloorconstante ± 10 % en voor de drievoudige binding zelfs ± 59 % van de laagste waarde. Waar dergelijke verschillen optreden, vervalt natuurlijk alle additiviteit.

Volkomen terecht trekt men dan ook uit dergelijke onderzoekingen de conclusie, dat de moleculaire refractie geene zuivere additieve, doch ook eene constitutieve grootheid is.

En toch — vele organisch-chemici maken met goed gevolg gebruik van de atoomrefracties en berekenen daaruit door sommeering de moleculaire waarden. Voor de practische toepassing schijnt de additiviteit dus te kunnen worden gehandhaafd.

Geeft men zich echter nauwkeuriger rekenschap van de zaak, dan merkt men op dat bij verbindingen van koolstof, waterstof en zuurstof (zonder dubbele koolstofbindingen) de formule MR = $\Sigma$ar vrijwel steeds opgaat en dus de term

---

[1]) J. KALFF: Proefschrift Amsterdam 1924, blz. 52.

[2]) D. B. SPOELSTRA: Proefschrift Utrecht 1927, blz. 58.

$\Sigma C$ vervalt. Het zijn juist dergelijke verbindingen, waarmede organici vaak werken. Zoodra echter de term $\Sigma C$ eene rol gaat spelen, wordt de kans op afwijkingen van de additiviteit grooter (uitgezonderd bij de dubbele koolstofbinding, waarvan men het increment vrij goed kent).

Men zou kunnen zeggen, dat overal waar meer ingewikkelde electronenconfiguraties optreden, de additiviteit verdwijnt. Zooals boven werd gezegd, is inderdaad voor stikstof, chloor en driedubbele binding geen constant aequivalent gevonden.

En thans de vraag: hoe moeten wij de uitkomsten van refractometrisch onderzoek interpreteeren om ze van zoo groot mogelijke practische waarde voor de organische chemie te doen zijn? Mijns inziens moeten wij de additiviteit weer te voorschijn halen en op de juiste plaats zetten; door nauwkeurig te onderzoeken tot waar deze eigenschap nog geldt, kunnen wij er veel nut van hebben.

In de volgende bladzijden wordt besproken in hoeverre op de homologe reeks der polymethyleenglykolen ( $\alpha$-$\omega$ disjunctglykolen) de additiviteit van toepassing is.

Daartoe zijn de glykolen met 2, 3, 4 en 5 koolstofatomen in zuiveren toestand bereid, terwijl ik, dank zij de welwillendheid van Dr. CHUIT te Genève de beschikking kreeg over de glykolen $C_9$ tot en met $C_{14}$, die aan zorgvuldige zuivering werden onderworpen.

# HOOFDSTUK I.

# LITERATUUROVERZICHT.

## BEREIDING EN ZUIVERING DER GEBRUIKTE STOFFEN.

---

### *Aethyleenglykol.*

Voor de bereiding van glykol vindt men in de literatuur een aantal methoden opgegeven, welke in de volgende groepen kunnen worden verdeeld:

1e. Verzeeping van aethyleendiacetaat met basen. [1])

2e. Omzetting van aethyleenhalogeniden met basisch reageerende stoffen of met water in toegesmolten buizen. [2])

3e. Oxydatie van aethyleen met alkalische kaliumpermanganaatoplossing. [3])

4e. Omzetting van aethyleenbromide met behulp van methylalcoholisch zoutzuur. [4])

---

[1]) WURTZ; Ann. Chim. (3) **55**, 400 (1859).

[2]) SIMPSON; Ann. suppl. **6**, 253 (1868).

[3]) ELTEKOFF; Ber. **6**, 558 (1873).
DEMOLE; Ann. **173**, 117 (1874). **177**, 45 (1875). Ber. **7**, 641 (1874).
LIETZENMAYER; Ann. **180**, 282, (1876).
ZELLER; J. Prakt. Chem. (2), **10**, 268 (1874). (2), **11**, 229 (1875).
NIEDERIST; Ann. **186**, 393 (1877).
GROSZHEINTZ; Bull. Soc. chim. (2), **28**, 57 (1877).
STEMPNEWSKY; Ann. **192**, 241, (1878).
ELTEKOFF; Ber. **11**, 414 (1878). **11**, 990 (1878).
GROSZHEINTZ; Bull. soc. chim. (2), **31**, 293 (1879).
NIEDERIST; Ann. **196**, 354 (1879).
HAWORTH en PERKIN; J. Chem. Soc. **69**, 176 (1896).
HENRI; Bull. Soc. chim. (3), **17**, 207 (1897).
WAGNER; Ber. **21**, 1234 (1888).

[4]) HENRY; Chem. Zentr. 1907, I, 1314.

Uit de literatuur over glykol blijkt, dat volgens geen enkele der gebruikte methoden eene zuivere stof is verkregen, omdat geen der genoemde onderzoekers het glykol gezuiverd heeft via eene gekristalliseerde verbinding. Men kan ook uit de opgaven van kooktrajecten en opbrengsten duidelijk zien, dat naast glykol zonder twijfel andere stoffen gevormd worden.

Indien men glykol zou kunnen bereiden uit eene zuivere verbinding, waarvan het smeltpunt nauwkeurig te bepalen is, dan eerst zou glykol te verkrijgen zijn in eenen graad van zuiverheid, veel grooter dan de vroegere onderzoekers bereikt hebben.

Aethyleendibenzoaat voldoet aan den eisch dat het volkomen zuiver in handen te krijgen is. Ook kan het omgezet worden in glykol, zoodat de bereiding van glykol via zuiver dibenzoaat eene methode is om eerstgenoemde stof zuiver te krijgen.

Op gelijke wijze heb ik andere glykolen via hunne zuivere dibenzoaten bereid. Omdat ik daarbij de dibenzoaten zuiver in handen kreeg, werd ook van deze stoffen dichtheid en brekingsindex bepaald. Op bladzijde 20 vindt men beschreven hoe het zuivere glykol door mij werd bereid.

### *Trimethyleenglykol.*

Trimethyleenglykol werd door GEROMONT [1]) gemaakt door trimethyleendiacetaat te verzeepen met bariumhydroxyde en verkregen als eene van 208–218° C. kokende vloeistof.

REBOUL [2]) maakt het op geheel dezelfde wijze.

FREUD [3]) maakte het trimethyleenglykol door glycerine aan schizomycetengisting te onderwerpen, hij verkreeg eene vloeistof, die een kookpunt had van 216–216.5° C. bij 736 m.M.

ZANDER [4]) kookte trimethyleenbromide met kaliumcarbonaat en veel water; zijne opbrengst trimethyleenglykol was 50 % van de theoretische.

---

[1]) GEROMONT: Ann. **158**, 369 (1871).
[2]) REBOUL: Ann. chim. (5) **14**, 491 (1878).
[3]) FREUD: Monatsh. **2**, 636 (1882).
[4]) ZANDER: Ann. **214**, 178 (1882).

BEILSTEIN en WIEGAND [1]) behandelden trimethyleenbromide met een mengsel van zilveroxyde en water. Zij verkregen eene zure vloeistof, die ook trimethyleenglykol bevatte. Blijkens bovengenoemde zure reactie zal echter het verlies door bijreacties wel aanzienlijk geweest zijn.

NIEDERIST [2]) kookte trimethyleenbromide met water en verkreeg eene opbrengst van 90 % aan trimethyleenglykol.

HENRY [3]) verzeepte trimethyleendiacetaat met kaliumhydroxyde en verkreeg 83 % trimethyleenglykol.

Ook ontleedde hij [4]) trimethyleendiacetaat door drie kwartier koken met 1½ % methylalcoholisch zoutzuur.

Op bladzijde 20 vindt men beschreven hoe het zuivere trimethyleenglykol door mij werd bereid.

### *Tetramethyleenglykol.*

SAYTZEFF [5]) trachtte succinylchloride te reduceeren met natriumamalgama in een mengsel van ijsazijn en aether. Hij verkreeg geen tetramethyleenglykol. Evenmin gelukte de reductie van oxyboterzuurlacton.

DEKKERS [6]) heeft op de volgende manieren geprobeerd om het tetramethyleenglykol in handen te krijgen.

1°. Koppeling van chlooraethylbenzoaat met natrium:

$$\begin{array}{l} CH_2OCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} + 2Na \rightarrow 2NaCl + \begin{array}{l} CH_2OCOC_6H_5 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OCOC_6H_5 \end{array}$$

---

[1]) BEILSTEIN en WIEGAND: Ber. **15**, 1497 (1882).
[2]) NIEDERIST: Monatsh. **3**, 839 (1882).
[3]) HENRY: Chem. Zentr. 1899, I, 968.
[4]) HENRY: Chem. Zentr. 1907, I, 1314.
[5]) SAYTZEFF: Ann. **171**, 258 (1874).
[6]) DEKKERS: Rec. trav. chim. **9**, 92 (1890). Proefschrift Leiden.

2°. Inwerking van tetramethyleendiamine op natriumnitriet in zoutzure oplossing:

$$(CH_2)_4\langle^{NH_2}_{NH_2} + 2HNO_2 \rightarrow 2H_2O + 2N_2 + (CH_2)_4\langle^{OH}_{OH}$$

Deze beide methoden leverden echter geen resultaat, wel kon DEKKERS het tetramethyleenglykol krijgen door koken van tetramethyleendinitramine met verdund zwavelzuur. Hij beschrijft het tetramethyleenglykol als eene vloeistof die bij 752 m.M. kookt bij 203–205° C. en bij 120 m.M. bij 152–153° C. en identificeert de stof door middel van het bij 81 - 82° C. smeltende dibenzoaat.

DEMIANOFF [1]) probeerde ook het tetramethyleendiaminenitriet te ontleden; evenmin als DEKKERS verkreeg hij tetramethyleenglykol op deze wijze.

Ook de inwerking van salpeterigzuur op $\gamma$-aminobutylalcohol leverde aan HENRY [2]) slechts geringe hoeveelheden tetramethyleenglykol van het kookpunt 220° C.

HAMONET meent, dat DEKKERS nooit het tetramethyleenglykol in handen heeft gehad. Deze bewering is mijns inziens moeilijk vol te houden, omdat het dibenzoaat van DEKKERS hetzelfde smeltpunt heeft als het dibenzoaat van HAMONET.

HAMONET heeft getracht langs de volgende wegen het tetramethyleenglykol (of derivaten) in handen te krijgen:

1°. Koppeling van aethyleenchloridejodide met natrium, magnesium, zink, kwik of zilver:

$$2\ \begin{array}{l}CH_2Cl\\|\\CH_2J\end{array} + 2\ Na \rightarrow 2\ NaJ + \begin{array}{l}CH_2Cl\\|\\CH_2\\|\\CH_2\\|\\CH_2Cl\end{array}$$

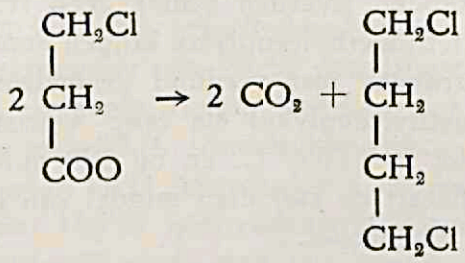
[1]) DEMIANOFF; Journ. Russ. ph. ch. Ges. **24**, 354 (1892).

[2]) HENRY; Bull. de l'acad. roy. Belg. 1900 pag. 584. Rec. trav. chim. **21**, 5 (1902).

[3]) HAMONET; Bull. soc. chim. **33** 513 (1905).

Deze methode leverde geen resultaat op.

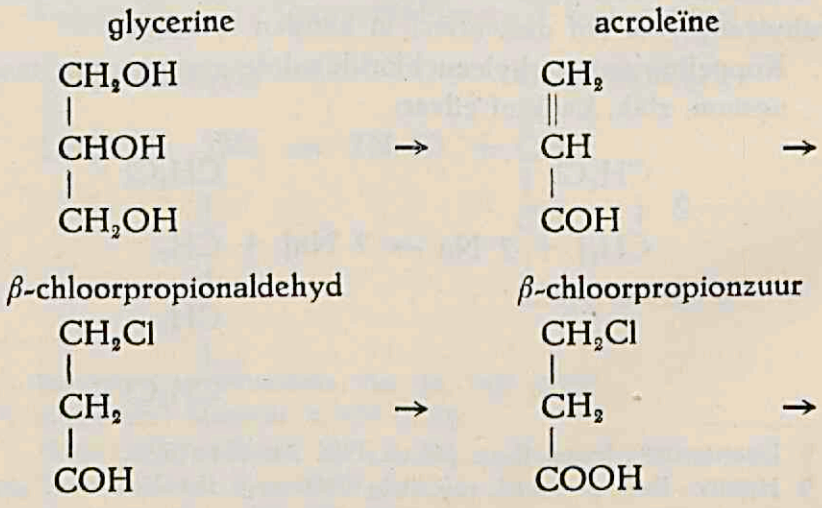
2°. Electrolyse van het kaliumzout van $\beta$-chloorpropionzuur, wat feitelijk neerkomt op eene koppeling van fragmenten van ontladen ionen:



Electrolyse van 150 gram $\beta$-chloorpropionzuur kalium leverde 12 gram van eene olieachtige vloeistof, die bij 120–220° C. kookte en dus blijkbaar niet homogeen was.

3°. Electrolyse van $\beta$-amyloxypropionzuur natrium, waarbij de diamylaether van tetramethyleenglykol wordt verkregen (opbrengst 50 %).

De weg, die gevolgd moet worden om uit glycerine als uitgangsproduct het glykol te krijgen, zij hier in het kort aangegeven:



β-chloorpropionzure amylester

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_5H_{11} \end{array}$$

$\rightarrow$ β-amyloxypropionzure amylester

$$\begin{array}{l} CH_2OC_5H_{11} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOC_5H_{11} \end{array} \rightarrow$$

β-amyloxypropionzuur natrium

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2OC_5H_{11} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COONa \end{array}$$

electrolyse $\rightarrow$ diamylaether van tetramethyleenglykol

$$\begin{array}{l} CH_2OC_5H_{11} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OC_5H_{11} \end{array} \rightarrow$$

tetramethyleenjodide

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2J \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2J \end{array}$$

$\rightarrow$ tetramethyleendiacetaat

$$\begin{array}{l} CH_2OCOCH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OCOCH_3 \end{array}$$

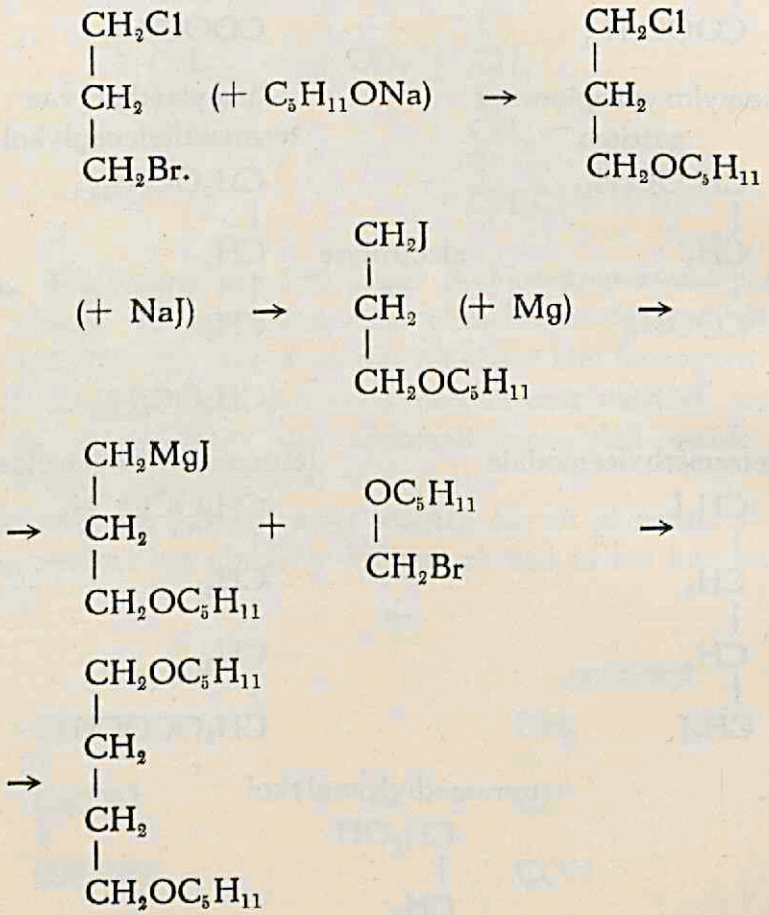
tetramethyleenglykol

$$\rightarrow \begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2OH \end{array}$$

Zooals wij zien is de gevolgde weg niet eenvoudig, maar leidt tenslotte naar het tetramethyleenglykol. Opgemerkt dient te worden, dat het gebruik van amylverbindingen geene andere

bedoeling heeft dan te ontkomen aan den fiscus, omdat HAMONET (die aan eene katholieke instelling werkte) geenen accijnsvrijen aethylalcohol kon krijgen.

4°. Omzetting van trimethyleenchloridebromide op de volgende wijze:



Deze diamylaether werd dan weder op de onder 3° aangegeven wijze in tetramethyleenglykol omgezet.

HARRIES [1]) verkreeg tetramethyleenglykol door de glasachtige modificatie van succinaldehyde te reduceeren met aluminiumamalgama in vochtigen aether.

---

[1]) HARRIES, Ber. **35**, 1187 (1902).

Ook ik zelf meende, alvorens tot eene meer ingewikkelde methode ter bereiding van tetramethyleenglykol over te gaan, nog eene poging te moeten doen om uit eenvoudige grondstoffen het tetramethyleenglykol te maken.

Ik trachtte in de eerste plaats diaethylsuccinaat te reduceeren met behulp van natrium en absoluten alcohol, die minder dan 0.1 % water bevatte. Hoewel de grootst mogelijke voorzorgen werden genomen om de aanwezigheid van water te voorkomen, gelukte het toch niet op deze wijze tetramethyleenglykol te bereiden.

Evenmin gelukte het mij de verbinding $\begin{matrix} CH_2OMgBr \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$ (bereid uit magnesiumaethylbromide en glykolchloorhydrine) met natrium of magnesium te koppelen.

Nadat deze eenvoudige methoden niet tot een resultaat gevoerd hadden, besloot ik het tetramethyleenglykol te maken via tetramethyleendibenzoaat.

Nadere bijzonderheden omtrent de bereiding van deze laatste stof uit adipinezuur vindt men op bladzijde 16 van dit proefschrift, terwijl naar blz. 20 wordt verwezen voor de bereiding van het zuivere tetramethyleenglykol uit het dibenzoaat.

### *Pentamethyleenglykol.*

GUSTAVSON en DEMIANOFF[1]) reduceerden trimethyleencyanide met natrium en alcohol; het verkregen pentamethyleendiamine werd met zilvernitriet en zoutzuur ontleed, waarbij een pentamethyleenglykol werd gevormd dat bij 31 m.M. bij 162° C. kookt. Uit 80 gram trimethyleencyanide kon 80 gram (= 54 %) zoutzuur pentamethyleendiamine gemaakt worden en daaruit weer 12 gram pentamethyleenglykol (25 %), zoodat in totaal de omzetting van trimethyleencyanide in pentamethyleenglykol 14 % opbrengst gaf.

---

[1]) GUSTAVSON en DEMIANOFF, J. prakt. chem. (2), **39**, 542, (1889).

HAMONET [1]) verkreeg de diamylaether van pentamethyleenglykol door amyloxymethylbromide te laten reageeren met amyloxymagnesiumbutylbromide.

$$\begin{matrix} CH_2Br \\ | \\ OC_5H_{11} \end{matrix} + (CH_2)_4 \begin{matrix} MgBr \\ OC_5H_{11} \end{matrix} \rightarrow (CH_2)_5 \begin{matrix} OC_5H_{11} \\ OC_5H_{11} \end{matrix}$$

Deze diamylaether werd dan met broomwaterstof omgezet in het pentamethyleendibromide, dat via het diacetaat in glykol werd veranderd.

$$(CH_2)_5 \begin{matrix} OC_5H_{11} \\ OC_5H_{11} \end{matrix} + 2\ HBr \rightarrow (CH_2)_5 \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}$$

$$\rightarrow (CH_2)_5 \begin{matrix} OCOCH_3 \\ OCOCH_3 \end{matrix} \rightarrow (CH_2)_5 \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$$

DEMIANOF en DOJARENKO [2]) vonden onder de inwerkingsproducten van salpeterigzuur op pentamethyleendiamine o.a. het pentamethyleenglykol, terwijl zij niet konden aantoonen, dat tegelijkertijd tetramethyleenglykol werd gevormd, zooals HAWORTH en PERKIN [3]) beweerd hadden.

Voor de bereiding van zuiver pentamethyleenglykol via het dibenzoaat zij verwezen naar blz. 20.

*Aethyleendibenzoaat.*

Deze stof is reeds bereid door WURTZ [4]), die aethyleenbromide met zilverbenzoaat liet reageeren en het verkregen product uit aether omkristalliseerde. Als smeltpunt wordt door hem 67° C. opgegeven.

Ruim 30 jaar na WURTZ werd de stof door GABRIEL en HEYMANN [5]) bereid door glykol te benzoyleeren volgens BAUMANN-SCHOTTEN. Zij vinden een eenigszins hooger liggend smeltpunt, n.l. 73—74° C.

---

[1]) HAMONET, Compt. rend. **139**, 59 (1904) Bull. soc. chim. **33**, 531 (1905).
[2]) DEMIANOFF en DOJARENKO, Ber. **40**, 2593 (1907).
[3]) HAWORTH en PERKIN, J. chem. Soc. **65**, 95 (1894).
[4]) WURTZ, Ann. chim. (3) **55**. 436 (1859).
[5]) GABRIEL en HEYMANN, Ber. **23**, 2498 (1890).

Door mij werd het aethyleendibenzoaat volgens twee verschillende methoden bereid. Een preparaat, gemaakt volgens de methode GABRIEL en HEYMANN, werd tot op constant smeltpunt uit alkohol omgekristalliseerd en smolt daarna bij 70.90° C.[3])

Een ander preparaat werd gemaakt door aethyleenbromide met loodbenzoaat om te zetten, de verkregen massa met kokenden alkohol te extraheeren en den alkohol op het waterbad te verdampen. De rest werd in vacuo gefractioneerd en het bij ± 270° C. (4 c.M.) kokende product tot op constant smeltpunt uit alkohol omgekristalliseerd, waarna het bij 70.90° C. smolt.

*Trimethyleendibenzoaat.*

REBOUL[1]) verwarmde trimethyleenbromide met zilverbenzoaat en drogen aether en verkreeg bijna quantitatief trimethyleendibenzoaat met smeltpunt 53° C; hij vermeldt dat zijn preparaat lang in oversmolten toestand kon blijven (zelfs drie dagen op 23° C.).

Aan de door mij bereide stof was hetzelfde verschijnsel waar te nemen.

GABRIEL[2]) heeft een zuiverder preparaat van het smeltpunt 57.5° C. kunnen verkrijgen door trimethyleenglykol te benzoyleeren.

Ter bereiding van het trimethyleendibenzoaat verwarmde ik trimethyleenbromide met loodbenzoaat in een oliebad op 150–180° C. en kookte de verkregen massa met alkohol uit.

Na afzuigen van de kokende alkoholische oplossing werd deze afgekoeld, het uitgekristalliseerde trimethyleendibenzoaat in vacuo gedestilleerd (kookpunt 270° C. bij 4 c.M.) en tot constant smeltpunt uit alkohol omgekristalliseerd; het smolt[3]) daarna bij 57.50° C.

---

[1]) REBOUL, Ann. chim. (5), **14**, 500, (1878).

[2]) GABRIEL, Ber. **38**, 2406, (1905).

[3]) Zie voor nadere bijzonderheden blz. 27.

*Tetramethyleendibenzoaat.*

DEKKERS [1]) heeft het eerst deze stof in handen gehad en geïdentificeerd. Hij verkreeg haar door benzoyleeren van tetramethyleenglykol. Als smeltpunt vond hij 81–82° C., wat later bevestigd is door HAMONET [2]), die zilverbenzoaat liet inwerken op een mengsel van 1.4 dijoodbutaan en aether. Zijn preparaat smolt bij 82° C.

De volgende weg levert gemakkelijk het tetramethyleendibenzoaat.

Indien men adipinezuur (welke stof tegenwoordig goedkoop te verkrijgen is) smelt met ureum, vindt eene omzetting plaats, waarbij in hoofdzaak adipinezuurdiamide gevormd wordt.

$$(CH_2)_4\begin{matrix}COOH\\COOH\end{matrix} + OC\begin{matrix}NH_2\\NH_2\end{matrix} \rightarrow (CH_2)_4\begin{matrix}CONH_2\\CONH_2\end{matrix} + H_2O + CO_2$$

Men heeft in deze reactie een eenvoudig middel, om zich groote hoeveelheden ruw adipinezuurdiamide in zeer korten tijd te verschaffen.

500 Gram adipinezuur wordt met 225 gram ureum verhit in eene geëmailleerd ijzeren pan, waarin een thermometer geplaatst is.

Bij langzame verhitting treedt bij 140–160° C. eene stormachtige gasontwikkeling op, die (zooals gemakkelijk is aan te toonen) het gevolg is van de vorming van groote hoeveelheden koolzuurgas en water.

Om de reactie zoo volledig mogelijk te doen afloopen, wordt nog eenigen tijd op hoogere temperatuur verwarmd, waarbij zich ook nog eenig ammoniakgas vormt. Als de thermometer in de massa tot 200° C. is gestegen, onderbreekt men het verhitten. De massa (die eenigszins groen van kleur is) wordt afgekoeld en daarna gepoederd.

---

[1]) DEKKERS, Rec. trav. Chim. **9**, 101, (1890). Proefschr. Leiden.

[2]) HAMONET, Bull. Soc. Chim. (3), **33**, 523, (1905).

Volgens bovenstaande methode verkrijgt men 490 gram ruwe stof, dus ± 99 % van de theoretische opbrengst.

Dit ruwe, gepoederde adipinezuurdiamide kan met broomloog geoxydeerd worden tot tetramethyleendiamine, waarna men in dezelfde vloeistof benzoyleert tot dibenzoyltetramethyleendiamine, eene bij 177–178° C. smeltende stof, die door omkristalliseeren uit alcohol zeer gemakkelijk te zuiveren is.

Deze laatste omzetting is, evenals de eerstvolgende bewerking, reeds in de literatuur beschreven. [1])

Ik wil er slechts op wijzen, dat men goed doet, het benzoyleeren langzaam en onder goed roeren uit te voeren en af en toe te controleeren, of eene afgefiltreerde hoeveelheid vloeistof nog met benzoylchloride reageert. Dit spaart benzoylchloride en tijd, terwijl men het dibenzoyltetramethyleendiamine verkrijgt in eenen fijnen, gemakkelijk uit te wasschen vorm.

Nadat het dibenzoyltetramethyleendiamine door omkristalliseeren gezuiverd is, wordt het onderworpen aan destillatie met phosphorpentabromide in vacuo, waarbij een mengsel van phosphoroxybromide, benzonitril en tetramethyleendibromide ontstaat. Door uitgieten op ijs kan het phosphoroxybromide verwijderd worden; lost men de rest van de vloeistof in aether op en bevrijdt men de aetherische oplossing door schudden met verdunde sodaoplossing van broomwaterstof, dan houdt men in den aether slechts benzonitril en tetramethyleendibromide over.

Na afdestilleeren van den aether destilleerde ik het mengsel van nitril en dibromide nog één keer in vacuo. Eene scheiding of verdere zuivering van de verkregen vloeistof is niet noodig.

Het mengsel van nitril en dibromide werd met eene gelijke gewichtshoeveelheid loodbenzoaat op 170° C. verhit, na afkoeling de massa met kokenden alcohol uitgetrokken en de alkoholische oplossing op het waterbad ingedampt. Bij eene daarop volgende vacuumdestillatie gaat het benzonitril over, waarna de achtergebleven vloeistof bij destillatie in hoogvacuo

[1]) VON BRAUN en LEMKE, Ber. **55**, 3526 (1922).

het tetramethyleendibenzoaat levert als eene bij 210° C. (0.25 m.M.) kokende stof, die door omkristalliseeren uit alcohol gemakkelijk op het constante smeltpunt 80.95° C. gebracht kan worden.

*Pentamethyleendibenzoaat.*

Het pentamethyleendibenzoaat is in de literatuur nog niet beschreven; om het te bereiden, koos ik als uitgangsproduct piperidine, dat volgens eene door VON BRAUN gegeven methode werd omgezet in benzoylpiperidine en daarna in pentamethyleendibromide (door vacuumdestillatie met phosphorpentabromide. [1])

Ook hier verkrijgt men een mengsel van dibromide en nitril, dat door verhitting met de dubbele gewichtshoeveelheid loodbenzoaat op 150–200° C. omgezet kan worden in een dibenzoaat-nitril mengsel.

Men kan dit laatste mengsel uit de kolf, waarin de omzetting heeft plaats gehad met aether extraheeren, de aetherische oplossing met verdunde soda wasschen, drogen op calciumchloride en daarna het mengsel van aether, benzonitril en pentamethyleendibenzoaat scheiden door destillatie, vacuumdestillatie en hoogvacuumdestillatie.

Ik verkreeg het pentamethyleendibenzoaat als eene bij 210° C. kokende (0.5 m.M.) vloeistof, die bij kamertemperatuur langen tijd dik kan blijven, maar toch kristalliseert tot eene vaste massa, die bij ongeveer 25° C. smelt. De stof was nog niet geheel kleurloos, maar lichtgeel en werd daarom (in tweeën gedeeld) als volgt gezuiverd:

Nadat het ruwe pentamethyleendibenzoaat in een bekerglas op het waterbad gesmolten en daarna tot kamertemperatuur afgekoeld was, werd een gelijk volume aether-petroleumaether (1 : 1) toegevoegd en met behulp van eenen electrisch gedreven roerder sterk geroerd. Na eenigen tijd be-

[1]) VON BRAUN, Ber. **37**, 3210 (1904).

gonnen zich fijne kristallen af te scheiden en toen de vloeistof tot eene dikke brij geworden was, zoog ik snel af en waschte met aether-petroleumaether na.

Op deze wijze verkreeg ik twee hoeveelheden gezuiverd pentamethyleendibenzoaat, die beide het smeltpunt 25.60° Celsius hadden. Deze hoeveelheden werden bij elkaar gevoegd en op de boven beschreven wijze nogmaals omgekristalliseerd. Het smeltpunt bleef daarna 25.60° C., de kristallen waren zuiver wit en smolten tot eene kleurlooze vloeistof.

Ook uit de moederloogen kon nog eene hoeveelheid pentamethyleendibenzoaat van het smeltpunt 25.60°C. bereid worden.

Een overzicht van de smeltpunten der zuivere dibenzoaten vindt men in de volgende tabel.

### Smeltpunten der Dibenzoaten.

| | |
|---|---|
| Aethyleendibenzoaat | 70.90° C. |
| Trimethyleendibenzoaat | 57.50° C. |
| Tetramethyleendibenzoaat | 80.95° C. |
| Pentamethyleendibenzoaat | 25.60° C. |

### Bereiding van Loodbenzoaat.

Voor de omzettingen van de bromiden in dibenzoaten werd gebruik gemaakt van loodbenzoaat, omdat het gewoonlijk gebruikte zilverbenzoaat te duur was.

Dit loodbenzoaat heb ik als volgt bereid:

4 Kilo benzoëzuur werd vermengd met 1 Liter water en bij dit mengsel gevoegd eene oplossing van 1320 gram natriumhydroxyde, opgelost in 5 Liter water. Onder voortdurend omroeren werd de vloeistof aan de kook gebracht, in eenen Keulschen pot gedaan en toegevoegd eene warme oplossing van 5700 gram gekristalliseerd loodacetaat in 6 Liter warm water. De inhoud van den pot wordt goed omgeroerd en gedurende den nacht aan zichzelf overgelaten.

Den volgenden morgen heeft zich het loodbenzoaat afgescheiden. De vloeistof wordt afgeheveld op een over een tenakel gespannen doek, koud water wordt in den pot gedaan en, zoo voortgaande, wordt afgeheveld, tot het filtraat nog slechts eene zwakke loodreactie geeft.

Het neerslag van loodbenzoaat werd nu op den doek gebracht, na uitdruipen uitgeknepen en daarna in eene pers in hoofdzaak van water bevrijd.

Daarna wordt de stof in eene geëmailleerd ijzeren pan op een zandbad verhit, totdat geen water meer ontwijkt. Het loodbenzoaat smelt hierbij en men kan na afkoeling de massa gemakkelijk uit de pan verwijderen en in eenen ijzeren mortier poederen. [1])

Men krijgt zoo een preparaat loodbenzoaat, dat voor omzettingen met dibromiden direct te gebruiken is. Opbrengst 5880 gram = 87 %.

## Omzetting der Dibenzoaten in Glykolen.

De aangewezen weg om uit de dibenzoaten glykolen te bereiden, is verzeeping met kokende alkoholische kali:

$$(CH_2)n\begin{matrix}OCOC_6H_5\\OCOC_6H_5\end{matrix} + 2\ KOH \rightarrow 2\ \begin{matrix}C_6H_5\\|\\COOK\end{matrix} + (CH_2)n\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Voert men deze verzeeping uit (ik nam steeds eene kleine overmaat KOH en zooveel alcohol dat het dibenzoaat bij kooktemperatuur gemakkelijk in oplossing bleef) en laat daarna afkoelen, dan kristalliseert zeer veel kaliumbenzoaat uit, dat door afzuigen verwijderd wordt. Het is niet gemakkelijk uit het filtraat het glykol te verkrijgen; het best gaat dit bij het pentamethyleenglykol, waarbij men door langdurig perforeeren met kokenden benzol uit het van alcohol bevrijde filtraat het glykol extraheeren kan. Na afkoeling scheidt men het zich in

[1]) Men zij hiermede voorzichtig en zorge het droge, opstuivende (giftige) loodbenzoaatpoeder niet in te ademen. Zeer doelmatig is het binden van eenen natten doek voor neus en mond.

den benzol bevindende vloeibare pentamethyleenglykol af en zuivert het door destillatie in vacuo.

Deze methode is niet toe te passen voor de glykolen waarvan het aantal koolstofatomen minder dan 5 bedraagt en wel wegens hunne uiterst geringe oplosbaarheid in kokenden benzol. Deze lagere glykolen zijn als volgt uit de van kaliumbenzoaat (door filtratie) en aethylalcohol (door destillatie) bevrijde verzeepingsvloeistof te verkrijgen. Men maakt de vloeistof juist zuur met sterk zoutzuur, waardoor nagenoeg al het nog in oplossing zijnde benzoëzuur neerslaat, zuigt daarna af en maakt het filtraat zeer zwak alkalisch met KOH. Nu wordt het water verdampt in vacuo, waarbij men gebruik maakt van eene vacuumkolf met wijde capillair (doorsnede ± 1 m.M.) en gaat met het indampen door, totdat het sterke stooten van de vloeistof verdere concentratie onmogelijk maakt. Daarna laat men afkoelen, extraheert met alcohol van 96 % en zuigt af. Het filtraat wordt op dezelfde wijze in vacuo ingedampt tot het stooten van de vloeistof te bezwaarlijk wordt. Opnieuw wordt met alcohol geëxtraheerd enz. Op dezelfde wijze gaat men door tot bij verder indampen slechts weinig water meer overdestilleert, waarna koolzuurgas door de vloeistof wordt geleid tot het KOH geneutraliseerd is. Het nu overblijvende mengsel van water, glykol, weinig kaliumcarbonaat en sporen kaliumbenzoaat en kaliumchloride kan zonder bezwaar in vacuo gedestilleerd worden, waarbij men het glykol in zuiveren toestand verkrijgt. Op deze wijze bereidde ik:

| | Druk in m.M. kwik | Kook-temperatuur |
|---|---|---|
| Aethyleenglykol . . . . . | 29 | 115° C. |
| Trimethyleenglykol . . . . . | 28 | 128° C. |
| Tetramethyleenglykol . . . . . | 28 | 140° C. |
| Pentamethyleenglykol . . . . . | 29 | 152° C. |

Deze glykolen werden steeds bewaard in eenen exsiccator met phosphorpentoxyde.

Nadat de bereiding van de glykolen $(CH_2)_2(OH)_2$ tot en met $(CH_2)_5(OH)_2$ reeds was uitgevoerd, verschenen eenige publicaties van MÜLLER, RÖLZ en SAUERWALD [1]), waarin eene methode wordt beschreven om door reductie uit esters van tweebasische zuren enkele lagere glykolen te bereiden.

*Enneamethyleenglykol* (Nonaandiol 1.9).

SCHEUBLE en LOEBL [2]) bereidden enneamethyleenglykol door azelaïnezuurdiamide te reduceeren met natrium en amylalcohol. Opbrengst 35 %; smeltpunt 45.5° C.; kookpunt 177° C. (15 m.M.).

BLAISE en HOUILLON [3]) reduceerden den azelaïnezuren aethylester met natrium en absoluten alcohol en verkregen het enneamethyleenglykol als eene bij 45° C. smeltende en bij 162–163° C. (10 m.M.) kokende stof.

CHUIT [4]) werkte volgens de methode van BOUVEAULT en BLANC [5]) en verkreeg het enneamethyleenglykol als eene bij 45.8° C. smeltende en bij 150–151° C. (8 m.M.) kokende stof. Opbrengst 63 %.

*Dekamethyleenglykol* (Decaandiol 1.10).

BOUVEAULT en BLANC [5]) reduceerden methylsebaat met natrium en absoluten alcohol en verkregen dekamethyleenglykol als eene bij 71.5° C. .smeltende en bij 179° C. (11 m.M.) kokende stof.

---

[1]) MÜLLER en SAUERWALD, Monatsh. **48**, 523 (1927).
MÜLLER en RÖLZ , Monatsh. **48**, 736 (1927).
MÜLLER , Monatsh. **49**, 27 (1928).

[2]) SCHEUBLE en LOEBL, Monatsh. **25**, 1085 (1904).

[3]) BLAISE en HOUILLON, Bull. Soc. Chim. (3), **31**, 960 (1904).

[4]) CHUIT, Helv. Chim. Acta, **9**, 264 (1926).

[5]) BOUVEAULT en BLANC, Compt. rend. **137**, 329 (1903). Bull. Soc. Chim. 3, **31**, 1205, (1904).

SCHEUBLE en LOEBL [1]) reduceerden sebacinezuurdiamide met natrium en amylalcohol; zij verkregen een glykol met smeltpunt 71° C. en kookpunt 179° C. bij 15 m.M. en 192 ° C. bij 20 m.M.

CHUIT [2]), die werkte volgens de methode van BOUVEAULT en BLANC, vond als smeltpunt 72.2° C. en als kookpunten 170° C. bij 8 m.M. en 175–176° C. bij 14 m.M.

Eene reeks der hoogere glykolen is bereid door CHUIT; kortheidshalve heb ik de voornaamste gegevens omtrent de glykolen $C_{11}$ tot en met $C_{16}$ in bijgaande tabel vereenigd.

Onder de methode BOUVEAULT en BLANC wordt verstaan de bekende reductie met natrium en absoluten alcohol; onder de methode DIONNEAU de omzetting van de dimagnesiumverbinding van een polymethyleendibromide met eenen gebromeerden aether:

$$(CH_2)_n\!<\!\begin{matrix}MgBr\\MgBr\end{matrix} + 2\ CH_2\!<\!\begin{matrix}O{-}CH_3\\Br\end{matrix} \rightarrow (CH_2)_{n+2}\!<\!\begin{matrix}OCH_3\\OCH_3\end{matrix}$$

gevolgd door omzetting met broomwaterstof. Uit het daarbij gevormde dibromide wordt een diacetaat gemaakt, dat bij verzeeping het glykol geeft.

---

[1]) SCHEUBLE en LOEBL, Monatsh. **24**, 619 (1903). Monatsh. **25**, 344, (1904).

[2]) CHUIT, Helv. Chim. Acta, **9**, 265, (1926).

TABEL 1.

| Glykol | Bereid uit | Methode | Kookpunt | Smeltpunt | Literatuur |
|---|---|---|---|---|---|
| Undecaandiol 1.11 | Nonaandicarbonzure-diaethylester | BOUVEAULT & BLANC | 180° C. bij 13 mM. | 62.5° C. | CHUIT, HELV. CHIM. ACTA 1926, pg. 266 |
| Dodecaandiol 1.12 | Decamethyleendicarbonzure dimethylester | „ | 185° C. bij 8 mM. | 79.2° C. | 268 |
| Tridecaandiol 1.13 | Brassylzure dimethylester | „ | 197° C. bij 10 mM. | 76.6° C. | 270 |
| Tetradecaandiol 1.14 | Dodecaandicarbonzure dimethylester | „ | 200° C. bij 9 mM. | 84.8° C. | 272 |
| Pentadecaandiol 1.15 | Dodecamethyleendibromide | DIONNEAU | | 87° C. | 273 |
| Hexadecaandiol 1.16 | Tetradecamethyleendidibromide | „ | | 91.4° C. | 274 |

Door bemiddeling van Dr. CHUIT kon ik beschikken over de glykolen $(CH_2)_9(OH)_2$ tot en met $(CH_2)_{14}(OH)_2$.

Van deze stoffen was slechts 1½—2 gram aanwezig; daarom werd het raadzaam geacht, na éénen keer omkristalliseeren smeltpunt, dichtheid en refractie te bepalen en eerst daarna tot opnieuw omkristalliseeren over te gaan.

Het bleek daarbij, dat de meeste glykolen reeds door CHUIT in zeer zuiveren toestand waren verkregen. Slechts het tridecaandiol 1.13 moest herhaald worden omgekristalliseerd.

De resultaten vindt men vereenigd in de volgende tabel, waarin alle smelttemperaturen in graden Celsius zijn opgegeven.

| | CHUIT | | VAN VOORST | |
|---|---|---|---|---|
| | Smeltpunt van het preparaat | Smeltpunt van het meest zuivere prep. | Smeltpunt na 1 × omkristalliseeren | Smeltpunt na 2 × omkristalliseeren |
| Nonaandiol 1.9 | 45 | 45.8 | 44.5 | 44.8 |
| Decaandiol 1.10 | 72.2 | 72.2 | 72.6 | 72.6 |
| Undecaandiol 1.11 | 62.2 | 62.5 | 61.5 | 61.5 |
| Dodecaandiol 1.12 | 79.2 | 79.2 | 80.3 | 80.3 |
| Tridecaandiol 1.13 | 74.4 | 76.6 | 74.0 | 75.7 |
| Tetradecaandiol 1.14 | 84.8 | 84.8 | 85.7 | 85.7 |

Het blijkt derhalve, dat de zuiverheid van de diolen $C_{10}$, $C_{11}$, $C_{12}$ en $C_{14}$ reeds voldoende was. Voor het nonaandiol 1.9 en het tridecaandiol 1.13 was opnieuw omkristalliseeren noodig; het resultaat van deze bewerkingen vindt men in het kort samengevat in de volgende tabellen:

Smeltpunt Nonaandiol 1.9.

| | |
|---|---|
| Na 1 × omkristalliseeren . . . . | 44.5 |
| „ 2 × „ . . . . | 44.8 |
| „ 3 × „ . . . . | 44.8 |

Smeltpunt Tridecaandiol 1.13.

| | |
|---|---|
| Na 1 × omkristalliseeren . . . . | 74.0 |
| „ 2 × „ . . . . | 75.7 |
| „ 3 × „ . . . . | 75.9 |
| „ 4 × „ . . . . | 76.5 |
| „ 5 × „ . . . . | 76.8 |
| „ 6 × „ . . . . | 77.5 |
| „ 7 × „ . . . . | 77.5 |

Een enkel woord nog over het omkristalliseeren der stoffen en de bepaling van hunne smeltpunten.

Aethyleendibenzoaat, trimethyleendibenzoaat en tetramethyleendibenzoaat kunnen uitstekend uit alcohol van 96 % worden omgekristalliseerd; voor pentamethyleendibenzoaat is aether-petroleumaether meer geschikt.

Voor het omkristalliseeren der hoogere glykolen gebruikte ik watervrije benzol, die van te voren door destillatie was gezuiverd.

Nadat de glykolen in kokende benzol waren opgelost, werd warm gefiltreerd en het filtraat afgekoeld. Spoedig scheidden zich kristallen uit de benzolische oplossing af. Om verontreiniging van deze kristallen met vezels filtreerpapier te voorkomen, zoog ik steeds de stof af door eenen van te voren met benzol uitgekookten glasfilterkroes van SCHOTT (Jena).

Vooral voor kleine hoeveelheden stof is deze methode aan te bevelen. Voor het door ons te verrichten onderzoek was een vezelvrij preparaat absoluut noodzakelijk, omdat zelfs zeer geringe hoeveelheden vuil de capillaire punt der pyknometers volgens EYKMAN gemakkelijk kunnen verstoppen.

## HET BEPALEN VAN HET SMELTPUNT.

Het smeltpunt van de dibenzoaten werd steeds bepaald door 1 tot 2 gram der stof in een dubbelwandig smeltpuntsapparaat te brengen, eenen thermometer volgens ANSCHÜTZ in de stof te plaatsen en op de gebruikelijke wijze het stolpunt te bepalen. Daarbij werd zorg gedragen, dat de temperatuur van het verwarmingsbad (een bekerglas met paraffine-olie) niet meer dan 2° C. lager was dan die van de gesmolten stof.

Deze macrostolpuntsmethode kon bij de glykolen niet worden gevolgd, omdat te weinig stof ter beschikking stond. Daarom werd daarbij gebruik gemaakt van eene differentiaalmicrosmeltpuntsmethode, die in staat stelde met eenige tiende milligrammen stof uitkomsten te verkrijgen, die minder dan 0.1° C. verschilden.

Twee capillaire microsmeltpuntsbuisjes (doorsnede ± 1 m.M.) worden met behulp van een dun aluminiumdraadje bevestigd aan het ondereinde van eenen geijkten thermometer volgens ANSCHÜTZ. De bevestiging geschiedt zoodanig, dat het ondereinde der buisjes zich op gelijke hoogte met het kwikreservoir van den thermometer bevindt.

De thermometer met de beide buisjes plaatst men in een met paraffineolie gevuld bekerglas van 1 Liter inhoud, dat men zoodanig verwarmt, dat de temperatuur ± 0.1° C. per minuut stijgt.

Om onregelmatigheden in de temperatuur te voorkomen, wordt de paraffine-olie geroerd met behulp van eenen electrisch gedreven roerder.

Indien nu in één der bovengenoemde buisjes eene hoeveelheid van het n keer omgekristalliseerde glykol en in het andere eene hoeveelheid van het n + 1 keer omgekristalliseerde glykol gebracht wordt, levert deze methode een zeer nauwkeurig criterium voor de zuiverheid van het preparaat, ook indien men daarvan slechts weinig heeft.

## HOOFDSTUK II.

### HET BEPALEN DER DICHTHEDEN.

*Balans, gewichten en wegingen.*

Alle wegingen werden uitgevoerd op eene analytische balans van SARTORIUS met gewichten van BECKER's SONS, die door mij waren gecontroleerd volgens de methode door RICHARDS [1]) beschreven. Daarbij bleek, dat bij geen der gewichtsstukken correctie behoefde te worden aangebracht.

Alle wegingen werden op het luchtledig herleid; alle soortelijke gewichten zijn berekend met water van 4° C. als eenheid.

*Methode.*

De methode, die EYKMAN [2]) heeft aangegeven voor het bepalen van het soortelijk gewicht van vloeistoffen bij verschillende temperaturen, leek mij voor mijn doel de meest geschikte. Ik heb echter eenige wijzigingen aangebracht, waardoor de aflezing van den pyknometer-inhoud en van de temperatuur zekerder en gemakkelijker wordt.

In de eerste plaats werd de steel van den pyknometer van EYKMAN voorzien van eene millimeterverdeeling, die in het glas was geëtst. Deze millimeterverdeeling was geheel rondgetrokken, behalve bij de strepen 0, 5, 10, 15 enz., die slechts kort waren. Het rondtrekken geschiedt om parallax bij het aflezen te vermijden. [3])

Ik liet elke vijfde streep kort trekken om het aftellen der strepen zekerder en gemakkelijker te maken.

---

[1]) RICHARDS, Z. physik. Chem. **33**, 605 (1900).

[2]) EYKMAN, Rec. trav. Chem. **13**, 24 (1894).

[3]) KALFF, Proefschrift. Amsterdam 1924.

*Dampthermostaten.*

In de tweede plaats maakte ik niet gebruik van de verwarmingsbaden volgens EYKMAN, maar van den dampthermostaat volgens KALFF [1]).

Deze bestaat uit eenen rondbodemkolf van ongeveer vier liter inhoud, waaraan loodrecht op den hals een tubus bevestigd is.

Aan dezen tubus wordt door middel van eene kurk een koeler verbonden, terwijl in den horizontaal geplaatsten hals eene glazen buis wordt bevestigd, waarin eene tweede buis met behulp van twee kurkringen wordt vastgehouden.

Onder in den rondbodemkolf bevindt zich eene vloeistof, benevens eene hoeveelheid puimsteenpoeder. Brengt men nu de vloeistof aan de kook, dan vult zich de geheele rondbodemkolf met damp en in de binnenste ingestoken buis bevindt zich eene ruimte, die tot op 0.01° C. constant in temperatuur blijft.

Door verschillende kookvloeistoffen te nemen, kan men bij verschillende temperaturen metingen verrichten.

Opgemerkt moet worden, dat in dezelfde dampthermostaat de temperatuur niet altijd dezelfde is. In de eerste plaats zal een verschil in barometerstand zijnen invloed doen gelden en in de tweede plaats zal de snelheid van koken ook eenigszins van invloed kunnen zijn. Indien men echter eene goede verhouding handhaaft tusschen kooksnelheid en koelsnelheid, is het mogelijk, langen tijd zeer constante temperaturen te verkrijgen.

Het boven beschreven toestel kan ook gebruikt worden voor metingen bij kamertemperatuur. Men behoeft dan echter geenen tubus met koeler aan den bovenkant aan te brengen, doch vult den geheelen rondbodemkolf op eene kleine ruimte na met water van kamertemperatuur.

Indien men zorg draagt, dat het toestel niet wordt blootgesteld aan belangrijke temperatuurswisselingen in korten tijd (tengevolge van staan in de zon of dicht bij eene verwar-

---

[1]) KALFF, Proefschrift. Amsterdam 1924.

mingsinstallatie) blijft in de binnenste ingestoken buis de temperatuur uitstekend constant.

Het laten circuleeren van eenen stroom leidingwater door het toestel, zooals door KALFF wordt aangegeven, is niet noodig, zoolang men de hierboven aangegeven voorzorgsmaatregelen in acht kan blijven nemen.

### *Thermometers.*

Bij de metingen werd gebruik gemaakt van drie verschillende thermometers volgens ANSCHÜTZ, die een meettraject van 50° C. hadden, en verdeelingen van 0.2° C. lengte.

Thermometer I had een meettraject van 0°–50° C. en werd gecontroleerd bij het smeltpunt van ijs en bij het overgangspunt van zuiver natriumsulfaat ($Na_2 SO_4$ 10 $H_2O$). Zoowel bij 0° C. als bij 32.5° C. bedroeg de correctie, die op de aanwijzing aangebracht moest worden + 0.40° C.

Thermometer II had een meettraject van 50–100° C. en werd gecontroleerd bij het kookpunt van water. De correctie bedroeg + 0.33° C.

Thermometer III had een meettraject van 100–150° C. en werd gecontroleerd bij het kookpunt van water. De correctie bedroeg + 0.24° C.

In alle in dit proefschrift nauwkeurig opgegeven temperaturen zijn de bovenstaande correcties reeds verwerkt.

### *De Pyknometers.*

De pyknometers werden vervaardigd uit capillaire glasbuis van 0.7 tot 0.75 m.M. inwendige doorsnede. Het verdient aanbeveling, een stuk glazen capillair te nemen van gelijkmatige wijdte en dit stuk te reserveeren voor het vervaardigen van pyknometers. Men kan zoodoende steeds gebruik maken van dezelfde glassoort, indien men later meer pyknometers wenscht bij te maken. Dit is van belang, omdat men in verband met metingen bij hoogere temperaturen den uitzettingscoëfficient van het glas dient te kennen.

De kubieke uitzettingscoëfficient van het glas bepaalt men in den regel door uitwegen met kwik bij verschillende temperaturen.

Deze methode kan bij de pyknometers volgens EYKMAN niet worden toegepast, omdat de punt nauwer is dan de steel. Dit brengt met zich mede ,dat water en bijna alle andere vloeistoffen capillair in de punt worden gezogen; kwik echter is capillair negatief en wordt juist in de steel gedrukt. Het is dus nooit mogelijk, de beide capillairen van den pyknometer geheel vol te krijgen met kwik.

Ik besloot daarom, water als ijkvloeistof te gebruiken, zoowel bij lage als bij hoogere temperatuur. Het ijken met water heeft ongetwijfeld nadeelen en brengt met zich mede, dat men juist op de grens der mogelijke nauwkeurigheid komt, maar bij zorgvuldig werken is het mogelijk, om voor pyknometerinhoud en uitzettingscoëfficient van het glas waarden te vinden, die toestaan het soortelijk gewicht te bepalen met eene nauwkeurigheid van ééne eenheid in de vierde decimaal.

Vóór het uitijken werden de pyknometers steeds gedroogd door twee maal uitspoelen met alkohol van 96 %, die er met behulp van eene zuigpomp doorheen werd gezogen. Indien men daarna aan de lucht droogzuigt, en in de balanskast op temperatuur laat komen, is de pyknometer zoodanig gereinigd, dat het gewicht tot op minder dan 0.1 m.G. reproduceerbaar is.

Door uitweging met water werd het volume van den pyknometer tot aan het begin van den steel en tot aan het einde van den steel bepaald. Uit deze gegevens kan men gemakkelijk het volume tusschen twee streepjes berekenen; indien men bij het bepalen van de soortelijke gewichten zorg draagt, dat de vloeistof ook steeds aan het begin of aan het einde van den pyknometersteel staat, wordt de mogelijke fout tot op een minimum gereduceerd. Ik kom hier later nog op terug.

In tabel 2 vindt men de gevolgde methode van berekening uitvoerig aangegeven voor één geval, terwijl tabel 3 in het kort alle uitkomsten geeft van de ijkingen met water der vijf verschillende pyknometers, aangegeven met de nummers 1, 2, 5, 6 en 8.

## TABEL 2.

UITYKEN VAN PYKNOMETER 6 MET WATER BIJ KAMERTEMPERATUUR

| | | | | |
|---|---|---|---|---|
| Temperatuur | 12.35° C. | 12.35° C. | 12.25° C. | 13.40° C. |
| Stand | 0.3 | 3.1 | 68.9 | 66.3 |
| Gewicht met water | 13.2999 | 13.3010 | 13.3268 | 13.3256 |
| Gewicht leeg | 11.8989 | 11.8989 | 11.8989 | 11.8989 |
| | 1.4010 | 1.4021 | 1.4279 | 1.4267 |
| Luchtcorrectie | 15 | 15 | 15 | 15 |
| | 1.4025 | 1.4036 | 1.4294 | 1.4282 |
| S. g. Water | 0.999483 | 0.999483 | 0.999371 | 0.999351 |
| Inhoud | 1.4032 | 1.4043 | 1.4303 | 1.4291 |

$V + 0.3\ v = 1.4032$ $\quad V + 68.9\ v = 1.4303$

$V + 3.1\ v = 1.4043$ $\quad V + 66.3\ v = 1.4291$

$2V + 3.4\ v = 2.8075$ $\quad 2V + 135.2\ v = 2.8594$

$2V + 3.4\ v = 2.8075$

$131.8\ v = 0.0519$

$v = 0.000393$

waaruit volgt:

Volume tot aan streep 0: 1.4031 en 1.4031

„ „ „ de eindstreep: 1.4307 en 1.4306

„ van 1 streep: 0.000393

Temperatuur gemiddeld: 12.8° C.

## TABEL 3.

IJKEN VAN DE PYKNOMETERS 1, 2, 5, 6 en 8 MET WATER BIJ KAMERTEMPERATUUR.

| | No. 1 | No. 2 | No. 5 | No. 6 | No. 8 |
|---|---|---|---|---|---|
| Volume tot streep 0 | 2.8200<br>2.8200 | 2.2177<br>2.2178 | 1.8469<br>1.8469 | 1.4031<br>1.4031 | 0.9479<br>0.9479 |
| Volume tot de eindstr. | 2.8484<br>2.8484 | 2.2462<br>2.2462 | 1.8737<br>1.8737 | 1.4307<br>1.4306 | 0.9758<br>0.9758 |
| Volume van één streep | 0.000438 | 0.000437 | 0.000383 | 0.000393 | 0.000400 |
| Temperatuur | 15.3° C. | 16.4° C. | 13.3° C. | 12.8° C. | 13.2° C. |

Pyknometers 1 en 2 waren vervaardigd uit dezelfde capillaire glasbuis, de pyknometers 5, 6 en 8 uit eene andere capillair. De pyknometers 1 en 2 hadden op den steel eene millimeterverdeeling met 65 streepjes; de pyknometers 5, 6 en 8 daarentegen 70.

Bij het bepalen der dichtheden heb ik er steeds naar gestreefd, gebruik te maken van verschillende pyknometers voor het meten van dezelfde dichtheid, om ook op die wijze zekerder te zijn, dat de soortelijke gewichten nauwkeurig reproduceerbaar waren.

### *Keuze der kookvloeistoffen.*

Als kookvloeistoffen voor de dampthermostaten koos ik propylalcohol (K.p. ± 95° C.), toluol (K.p. ± 110° C.) en amylalcohol (K.p. ± 128° C.), omdat met eerstgenoemde

vloeistof eene temperatuur wordt bereikt, die nog juist eenige graden beneden het kookpunt van water ligt en dus ijking der pipetten met water toelaat. Bovendien ligt de met behulp van deze kookvloeistof verkregen temperatuur ver genoeg boven het smeltpunt van alle onderzochte stoffen, om een gemakkelijk manipuleeren mogelijk te maken.

Omdat de temperatuur der binnenbuis van de dampthermostaat niet altijd dezelfde is en men dus de temperatuurcoëfficient van de dichtheid moet kennen, maakte ik ook gebruik van twee andere kookvloeistoffen, waardoor het mogelijk is, ook bij hoogere temperaturen dichtheden te meten.

*De uitzettingscoëfficient van het glas der pyknometers.*

Indien de pyknometer, tot aan eenen bepaalden streep met water van de temperatuur t gevuld, een volume V heeft (gerekend tot aan dien streep), dan kan men, door bij 2 verschillende temperaturen $t_2$ en $t_1$ het volume te bepalen, den kubieken uitzettingscoëfficient $\alpha$ uitrekenen met behulp van de bekende formule:

$$\alpha = \frac{Vt_2 - Vt_1}{t_2 - t_1}$$

Voor $t_1$ koos ik de kamertemperatuur; voor $t_2$ de temperatuur van den dampthermostaat met propylalcohol. De beide temperaturen liggen dan ver genoeg van elkaar verwijderd, om eene nauwkeurige bepaling van $\alpha$ toe te laten.

De gevolgde methode van berekenen vindt men in tabel 4 aangegeven, terwijl tabel 5 alle uitkomsten bevat, die bij het bepalen van den uitzettingscoëfficient verkregen zijn.

## TABEL 4.

IJKEN VAN PYKNOMETER 6 MET WATER BIJ ± 96° C.

| | |
|---|---|
| Temperatuur . . . . . | 96.57° C. |
| Stand . . . . . | 49.3 |
| Gewicht vol . . . . . | 13.2669 |
| Gewicht leeg . . . . . | 11.8984 |
| | 1.3685 |
| Luchtcorrectie . . . . . | 15 |
| | 1.3700 |
| S.g. water . . . . . | 0.96082 |
| Volume bij 96.57° C. . . . . | 1.4259 |
| „ „ 12.8° C. . . . . | 1.4226 |
| Verschil 83.8° C. . . . . | 0.0033 |

$\alpha = 0.0000277$

## TABEL 5.

### Uitzettingscoëfficient van het glas der Pyknometers 1 en 2.

| | |
|---|---|
| $\alpha$ = 0.0000259 | Pyknometer 1 |
| 262 | 1 |
| 261 | 1 |
| 260 | 2 |
| 265 | 2 |
| 264 | 2 |
| 258 | 2 |

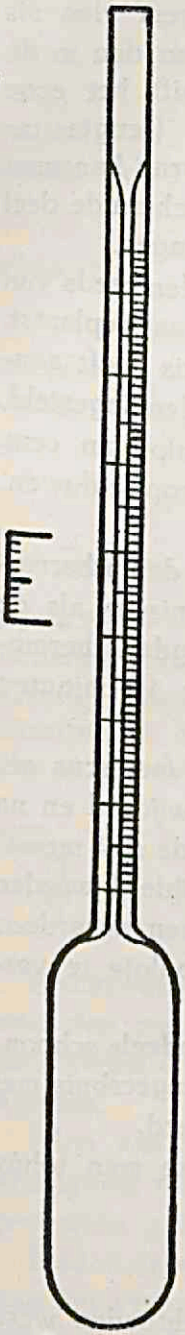
Gemiddeld $\alpha$ = 0.0000261.

### Uitzettingscoëfficient van het glas der Pyknometers 5, 6 en 8.

| | |
|---|---|
| $\alpha$ = 0.0000272 | Pyknometer 5 |
| 275 | 5 |
| 277 | 6 |
| 275 | 6 |
| 277 | 8 |
| 273 | 8 |

Gemiddeld $\alpha$ = 0.0000275.

Ofschoon uit de gevonden cijfers blijkt dat eene ijking met water ook bij hoogere temperaturen uitvoerbaar is, kan niet worden ontkend dat de boven beschreven methode bezwaren heeft. Het leek mij daarom raadzaam den uitzettingscoëfficient van het glas ook te bepalen door ijking met kwik bij verschillende temperaturen. Niet alleen biedt dit het voordeel dat men ook boven 100° C. kan werken en daardoor het temperatuurtraject vergroot, maar ook is verdamping van de ijkvloeistof vrijwel uitgesloten.



Figuur 1.

De moeilijkheid doet zich nu voor dat men de pyknometers volgens Eijkman niet met kwik kan vullen, omdat deze vloeistof niet (zooals water) in de punt gezogen, maar juist eruit gedrukt wordt. Ik liet daarom uit een stuk van de capillaire buis, waaruit ook het glas voor de pyknometers 5, 6 en 8 gesneden was, eenen dilatometer van nevenstaanden vorm vervaardigen en ijkte dezen bij kamertemperatuur met kwik. De dilatometer werd vervolgens ook bij ± 128° C. met kwik geijkt, waardoor het mogelijk was den uitzettingscoëfficient te berekenen.

Gevonden werd: $\alpha = 0.0000267$ en $0.0000268$.

Zooals a priori te verwachten was is de nauwkeurigheid van de laatste methode (ijking met kwik) grooter dan die van de eerste (ijking met water).

*Het bepalen der dichtheden.*

Voor het bepalen der dichtheden werd eene hoeveelheid stof in een klein kolfje volgens Erlenmeyer gebracht en in eene droogstoof verwarmd tot eenige graden boven de temperatuur, waarbij de meting moest worden uitgevoerd.

Ook de pyknometer werd in de stoof op deze temperatuur gebracht. Daarna werd het kolfje uit de droogstoof genomen en de pyknometer snel gevuld. Dit vullen kan zeer vlug als volgt geschieden: met een klein doekje pakt men den in de droogstoof liggenden pyknometer vast en schuift het eene uiteinde van een passend stuk gummislang (lengte ± 20 c.M.) over het einde van den steel heen. Daarna kan men den warmen pyknometer aan het door gummi beschermde deel vasthouden en door opzuigen de vloeistof erin brengen.

Na het vullen wordt de pyknometer direct in den reeds van te voren op temperatuur gebrachten dampthermostaat geplaatst. Zoodra het geheel de temperatuur der binnenbuis heeft aangenomen, kan, indien noodig, de meniscus worden ingesteld, door het einde van den pyknometer met behulp van eene pincet vast te houden en de punt in eene wattenprop te duwen, die van te voren in de binnenbuis is gebracht.

Na het instellen wordt de pyknometer in den dampthermostaat gelaten tot zoowel de stand van den meniscus als de aanwijzing van eenen in de binnenste buis gelegden thermometer volgens ANSCHÜTZ gedurende tenminste 15 minuten constant blijven.

Daarna wordt temperatuur en stand van den meniscus genoteerd, de pyknometer uit den thermostaat verwijderd en na volledige afkoeling gewogen. Na dit afkoelen is de stof meestal geheel vast en kan uit den pyknometer verwijderd worden door den laatsten in eene droogstoof te verwarmen, waardoor de inhoud smelt en met behulp van een blaasbalgje te verwijderen is.

Na deze behandeling is de pyknometer grootendeels schoongemaakt en kan de rest door plaatsen in eene reageerbuis met kokenden alcohol in den regel worden verwijderd.

Mocht dit niet mogelijk blijken, dan gebruike men toluol en droge met alcohol na.

*Het berekenen der dichtheden.*

De methode, die voor het berekenen der dichtheden werd gevolgd, vindt men aangegeven in tabel 6.

## TABEL 6.

BEPALEN VAN DE DICHTHEID VAN PENTAMETHYLEENDIBENZOAAT.

| | Pykn. 6 | Pykn. 2 | Pykn. 1 | Pykn. 5 |
|---|---|---|---|---|
| Gewicht leeg . . | 11.8975 | 12.1786 | 12.1438 | 11.2936 |
| Gewicht vol. . . | 13.4232 | 14.5232 | 15.1608 | 13.2526 |
| | 1.5257 | 2.3446 | 3.0170 | 1.9590 |
| Luchtcorr. . . . . | 14 | 22 | 28 | 18 |
| G = | 1.5271 | 2.3468 | 3.0198 | 1.9608 |
| Temperatuur . . | 97.15 | 111.44 | 97.33 | 111.58 |
| IJktemp. v. d. pykn. | 12.8 | 16.4 | 15.3 | 13.3 |
| $\Delta$ t | 84.4 | 95.0 | 82.0 | 98.3 |
| Stand vloeistof . | 67.7 | 4.7 | 18.3 | 19.3 |
| Volume bij ijktemperatuur | 1.4298 | 2.2199 | 2.8280 | 1.8543 |
| Correctie voor uitzetting v. h. glas = $V \alpha \Delta t$ | 0.0033 | 0.0055 | 0.0061 | 0.0050 |
| $V_{gecorr.}$ . . . . . | 1.4331 | 2.2254 | 2.8341 | 1.8593 |
| $D = \frac{G}{V_{gecorr.}}$ . . | 1.0656 | 1.0545 | 1.0655 | 1.0546 |

Slechts ééne opmerking valt te maken. Om het ware gewicht van den pyknometerinhoud te berekenen, is het noodig, de dichtheden der stoffen bij kamertemperatuur bij benadering te kennen.

Men kan deze benaderde waarden met voldoende nauwkeurigheid berekenen uit de dichtheden, die bij hoogere temperaturen gevonden zijn.

Nadat de dichtheid op deze wijze nauwkeurig berekend is, kan het verband tusschen dichtheid en temperatuur gevonden worden met behulp van de methode der kleinste kwadraten.

# HOOFDSTUK III.

## INSTRUMENTEN VOOR HET BEPALEN DER BREKINGSINDICES.

Voor het bepalen der brekingsindices werd gebruik gemaakt van den refractometer volgens EYKMAN[1]). Ter verduidelijking volge eene beschrijving van dit instrument en van de verschillende voorzorgen, die men bij de metingen heeft te treffen.

### *De Refractometer volgens Eykman.*

De refractometer van EYKMAN werkt volgens de methode der constante deviatie.

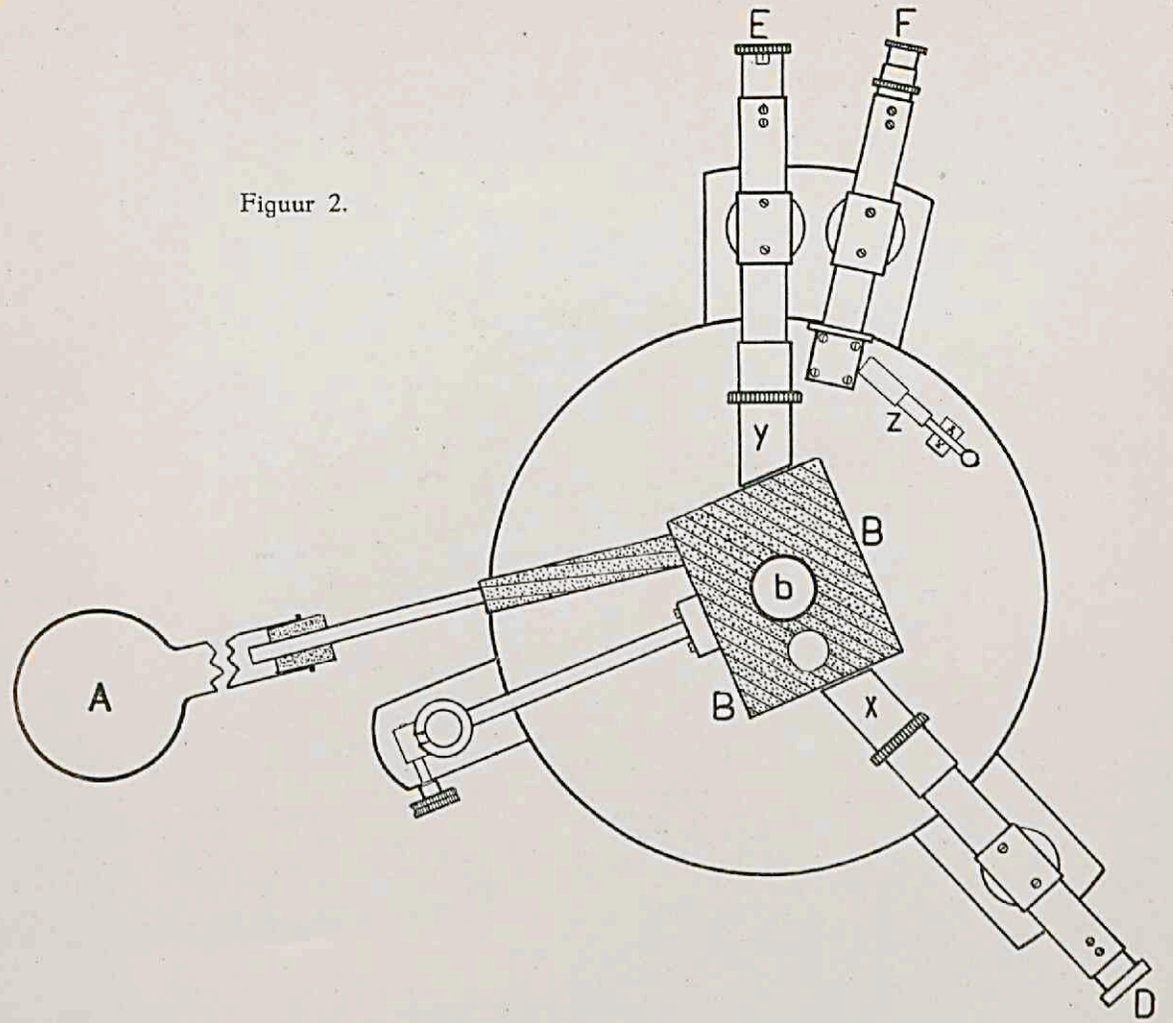
Licht wordt geworpen op de spleet van den collimator D en kan door eenen kijker E waargenomen worden, indien een in de ruimte b opgesteld prisma, waarin zich de te onderzoeken stof bevindt, bepaalde standen inneemt.

De ruimte b is van onderen en van boven met watten afgesloten en kan worden verwarmd op eene nader te omschrijven wijze. Onder b bevindt zich de schroef o, waarin het prisma wordt vastgeklemd, terwijl de sleden p en q voor het centreeren dienst doen. Door middel van eene draaiinrichting met grove en fijne beweging wordt het prisma gedraaid en tegelijkertijd eene rond het toestel loopende schaalverdeeling, waarvan de stand steeds kan worden waargenomen met behulp van den afleeskijker F. Gedurende het aflezen belicht men de schaal met het lampje Z.

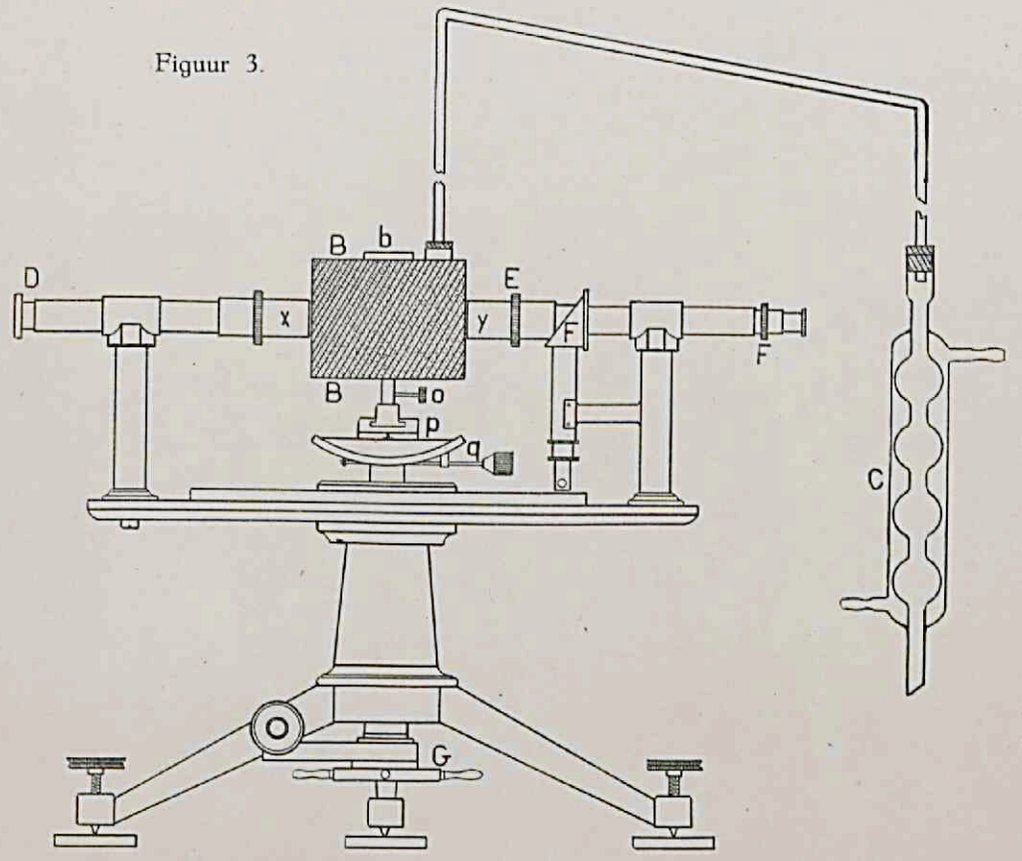
---

[1]) EYKMAN; Rec. trav. chim. **13**, 13 (1894).

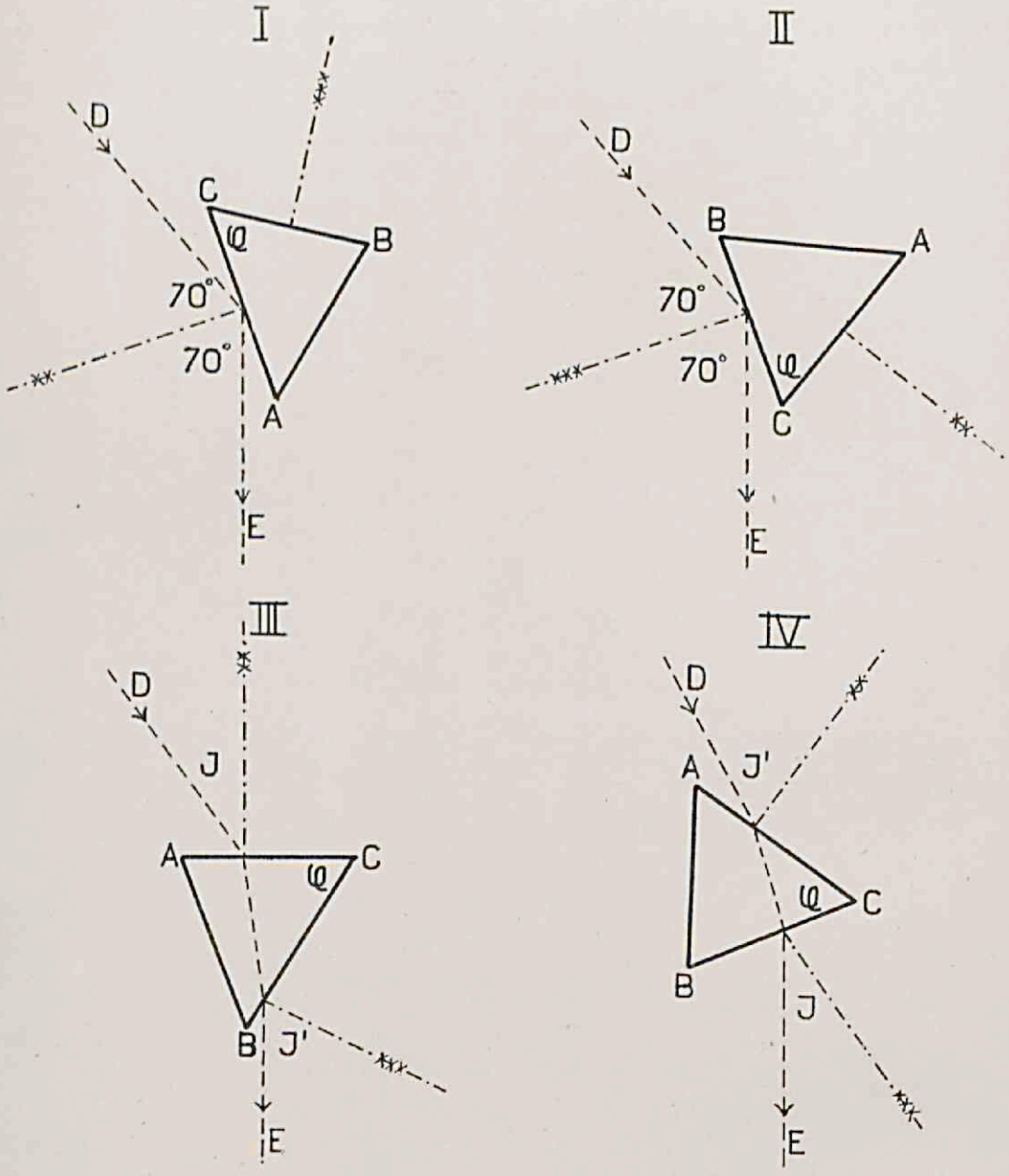
Figuur 2.




Figuur 3.



Figuur 4.



Er zijn vier standen van het prisma ACB, waarbij men het licht dat uit den collimator komt, in den kijker waarneemt.

In de standen I en II (zie figuur 4) wordt het invallende licht op de prismavlakken teruggekaatst, in de standen III en IV vindt breking plaats. Omdat $J + J' = \varphi + 40° =$ constant, zijn de hoeken J en J' natuurlijk verwisselbaar, zooals ook in de figuur is aangegeven. De hoek J nu is zeer gemakkelijk te bepalen. Vergelijkt men n.l. de standen der loodlijn op het vlak AC in I en in III, dan ziet men, dat het verschil juist $70° + J$ is; dit is ook het geval voor de loodlijn op B C in II en IV.

Het is op deze wijze dus mogelijk den hoek $70° + J$ tweemaal te bepalen, zoodat men nog eene extra contrôle op de juistheid der metingen heeft.

Is uit de standen I en II de prismahoek $\varphi$ gevonden en ook op de bovengenoemde wijze J bepaald, dan kan n het gemakkelijkst worden berekend met behulp van de tabellen, die EYKMAN daarvoor heeft vervaardigd. Men is dan wel genoodzaakt altijd te werken met prismahoeken tusschen 44° en 64° (voor deze uiterste waarden zijn de tabellen gemaakt), maar dit is minder bezwaarlijk dan dat men n berekenen moet uit:

$$n = \frac{\text{Sin } J}{\text{Sin } i} \quad \text{en} \quad \text{tg } i = \frac{\text{Sin } \varphi}{\dfrac{\text{Sin } (\varphi + 40 - J)}{\text{Sin } J} + \cos\varphi}$$

*De hoek tusschen collimatoras en kijkeras.* ($\alpha$)

De hoek tusschen de assen van den collimator D en den kijker E moet nauwkeurig 140° zijn. Ter contrôle levert de firma FUESS bij den refractometer een asspiegeltje en een oculair volgens GAUSS.

Deze beide apparaten stellen ons in staat door den kijker E licht waar te nemen dat uit den collimator D komt en ook

om licht uit den kijker E zelf te zien. Vergelijkt men de standen waarin deze beide reflecties worden waargenomen, dan moet het verschil juist 70° 0.0′ zijn. Het door mij gebruikte apparaat voldeed hieraan volkomen.

Om na te kunnen gaan, welken invloed eene afwijking van den collimator-kijkerhoek heeft, heb ik voor het geval de hoek van inval op het prisma J = 38° en de brekende hoek $\varphi$ = 58°, den brekingsindex berekend [1]) voor $\alpha$ = 140°, voor $\alpha$ = 140° 1′ en voor $\alpha$ = 140° 5′.

Men vindt:

| $\alpha$ | n |
|---|---|
| 140° | 1.53480 |
| 140° 1′ | 1.53465 |
| 140° 5′ | 1.53401 |

waaruit onmiddellijk is af te leiden, dat eene fout van 0.1′ in den deviatiehoek $\alpha$ eene onnauwkeurigheid van 0.000015 in den brekingsindex met zich mede brengt voor $\varphi$ = 58° en J = 38°.

*De contrôle der Refractometerschaal.*

Indien de refractometerschaal niet juist verdeeld of niet centrisch is, kunnen fouten in de aflezingen ontstaan. Daarom werd op de volgende wijze de juistheid der schaal gecontroleerd.

Een prisma [2]), dat van onderen nog niet op een messingstaafje was vastgekit, werd daarop gezet. Een stukje papier zorgde, dat het staafje met voldoende wrijving in het onderste stuk van den prismasteel pakte. Het geheel werd in den refractometer geplaatst, nauwkeurig gecentreerd en de twee reflectiestanden der prismavlakken afgelezen. Daarna werd het prisma ten opzichte van het staafje eenigszins gedraaid, opnieuw

---

[1]) De berekening moet worden uitgevoerd met behulp van eenen logarithmentafel in 7 decimalen.

[2]) Zie voor nadere bijzonderheden blz. 44.

nauwkeurig gecentreerd en weer de reflectiestanden afgelezen. Dit werd eenige malen herhaald, zoodanig, dat de geheele refractometerschaal werd bestreken.

De volgende waarden werden gevonden:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Eerste beeld | 185° 28.1′ | 123° 7.5′ | 163° 11.6′ |
| Tweede beeld | 69° 29.5′ | 7° 10.9′ | 47° 15.0′ |
| | 115° 56.6′ | 115° 56.6′ | 115° 56.6′ |
| Eerste beeld | 218° 58.6′ | 273° 3.7′ | 333° 22.0′ |
| Tweede beeld | 103° 2.0′ | 157° 7.1′ | 217° 25.4′ |
| | 115° 56.6′ | 115° 56.6′ | 115° 56.6′ |

Op grond van deze contrôle werd de juistheid der refractometerschaal als bewezen beschouwd.

### *De Verwarming.*

In de kookkolf A (liefst van PYREX-glas vervaardigd) wordt eene vloeistof aan de kook gebracht waarvan de damp het verwarmingslichaam B doorstroomt en door middel van eene tweemaal omgebogen glazen buis (die als luchtkoeler werkt) in den waterkoeler C komt.

Dit verwarmingslichaam bestaat uit eenen cylinder met zijbuis van messing, omgeven door eene dikke laag vilt. Aan voor- en achterkant bevinden zich kleine openingen om de lichtstralen door te laten. Door middel van twee schuifjes X en Y wordt het verwarmingslichaam met collimator en kijker verbonden.

Het op temperatuur brengen van het toestel vraagt veel tijd; indien men echter nauwkeurige resultaten wil verkrijgen, moet men de verwarming langen tijd aan laten staan.

### *De kookvloeistoffen.*

Als kookvloeistoffen werden gebruikt propylalcohol, toluol en amylalcohol, waardoor het mogelijk is metingen uit te

voeren bij ongeveer 95°, 110° en 128° C. Evenals bij het bepalen der dichtheden wordt eene bepaalde *constante* temperatuur niet gehandhaafd; de verschillen zijn echter zoo klein, dat men gemakkelijk om kan rekenen op dichtbijliggende punten der thermometerschaal. Voor het berekenen dezer kleine correcties is groote nauwkeurigheid der temperatuurcoëfficienten natuurlijk niet noodzakelijk.

### *Het Prisma.*

Het prismalichaam e is vervaardigd uit een stuk glasbuis van ongeveer 12 m.M. doorsnede, waarvan de uiteinden onder eenen bepaalden hoek zijn afgeslepen.

Deze hoek is afhankelijk van den te bepalen brekingsindex; de grootte ervan zal aan eene afzonderlijke bespreking worden onderworpen.

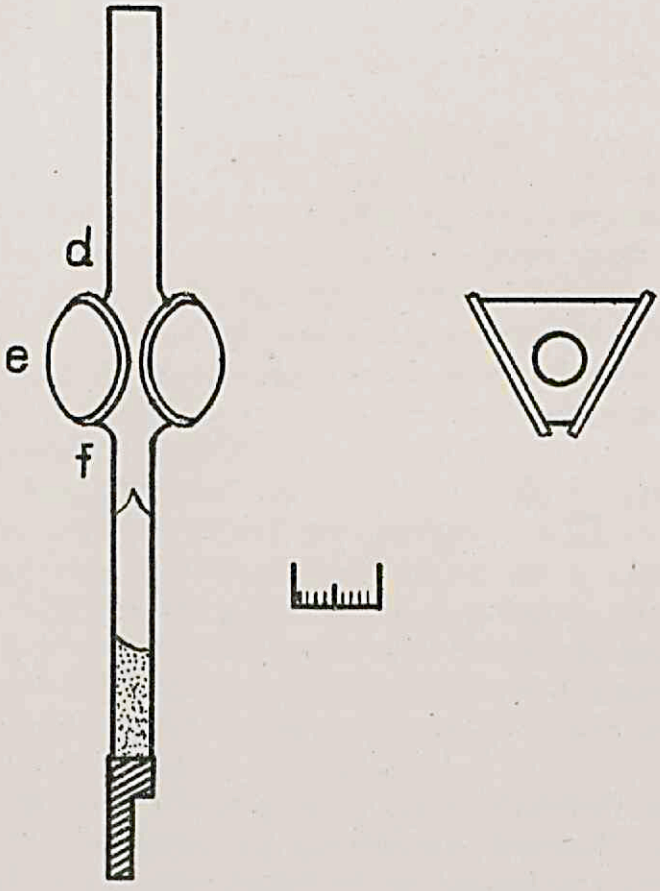
Aan het prismalichaam is van boven het prismabuisje d gesmolten, dat eene zoodanige doorsnede heeft, dat de te gebruiken thermometers er juist doorheen kunnen gaan.

Aan den onderkant van het prismalichaam is een glazen staafje f aangesmolten, dat weer aan een buisje (doorsnede ± 3 m.M.) bevestigd is. In dit buisje kit men een messing staafje, dat van boven rond is en van onderen eenen zoodanigen vorm heeft, dat het juist in de slede van den refractometer past.

De lengten der buisjes en van het messing staafje behooren zoo te zijn dat de lichtstralen uit den collimator D juist op het midden van het prisma kunnen vallen en de bovenkant van het prismabuisje niet te ver buiten de binnenruimte van den verwarmingsmantel uitsteekt.

Nadat het prisma op den gewenschten hoek is afgeslepen, wordt het gereinigd en het messing staafje erin gekit. Hiervoor is eene uit loodoxyde en glycerine vervaardigde kit aan te bevelen. Deze wordt namelijk spoedig hard en heeft niet het bezwaar bij hoogere temperaturen week te worden. Met nadruk moet worden afgeraden het gebruik van kitsoorten die bij verwarming zacht worden; bij de meting gaat dan het

Figuur 5.



prisma verzakken en wordt bij het ronddraaien van zijne plaats gehaald.

Nadat men het prisma een dag heeft laten liggen (de kit is dan voldoende hard) worden op de vlakgeslepen randen twee planparallelle plaatjes gelijmd.

Ik gebruikte hierbij steeds syndetikon, eene lijm, die reeds door EYKMAN voor dit doel wordt opgegeven en uitstekend voldoet.

Aan deze plaatjes dient men zeer bijzondere zorg te besteden, omdat de meeste ervan (ik gebruikte steeds polarimeterplaatjes van SCHMIDT en HAENSCH) voor het gebruik ongeschikt zijn. Het keuren der plaatjes geschiedt op de volgende wijze. Een plaatje wordt op het prismalichaam bevestigd door op twee plaatsen een weinig syndetikon aan te brengen. Daarna plaatst men het prisma in den refractometer en draait het zóó, dat men in den kijker E een reflectiebeeld van de spleet kan waarnemen.

Indien het plaatje niet volkomen planparallel is, ziet men in den kijker twee reflectiebeelden, één van het voorvlak en één van het achtervlak (het laatste het zwakst). Is de afstand tusschen de twee beelden groot, dan is de afwijking van de planparallelliteit van invloed en wordt het plaatje afgekeurd. Is de afstand tusschen de twee reflectiebeelden slechts gering, dan kan men door draaien het plaatje eenen zoodanigen stand geven, dat de beide beelden samenvallen.

Slechts zelden treft men onder de in den handel zijnde polarimeterplaatjes exemplaren aan, die absoluut planparallel zijn. Meestal vindt men kleine afwijkingen en het aantal plaatjes, geschikt om het refractometerprisma af te sluiten, is slechts gering (ongeveer 5 %).

Heeft men het plaatje op de bovenbeschreven wijze gekeurd, dan brengt men er een merk op aan (b.v. eene ingekraste streep) om later gemakkelijk te kunnen zien, hoe het plaatje opgeplakt moet worden. Zijn eenmaal een aantal uitgezochte plaatjes in voorraad, dan kan men met het definitief lijmen van het prisma beginnen.

Men smeert daartoe den afgeslepen rand van het prismalichaam in met eene dunne laag syndetikon (b.v. met behulp van den kop eener speld), legt een polarimeterplaatje klaar en drukt den rand er voorzichtig op. Daarna bevestigt men het prisma in den refractometer, beoordeelt het reflectiebeeld en stelt eenen eventueel nog aanwezigen afstand tusschen de reflecties van voor- en achtervlak bij door het plaatje voorzichtig te verdraaien. Is het plaatje in den goeden stand gekomen, dan wordt het prisma van den refractometer afgenomen, vast aangedrukt en nog even gecontroleerd of de bevestiging goed is uitgevoerd. Daarna wordt op geheel dezelfde wijze het tweede plaatje opgelijmd; vervolgens laat men het prisma eenige dagen liggen of droogt het door langzame verhitting tot 110° C. in eene droogstoof.

Indien het plaatje niet met groote zorg op het prisma is geplakt, kan het op den duur gaan lekken, wat vrijwel zeker mislukken van de bepaling ten gevolge heeft, omdat de uit het prisma loopende stof naar beneden vloeit, in de onderaan zittende wattenprop stolt en deze aan den prismasteel vastkit. Daardoor gaat de geheele prop meedraaien, schuift tegen de wanden van de cylindrische binnenruimte en decentreert het prisma.

Gekitte prisma's kunnen steeds gemakkelijk van de plaatjes ontdaan worden door voorzichtige behandeling met lauw of warm water.

De boven beschreven prisma's hebben eenen inhoud van ± 1 c.M.$^3$; later construeerde ik ook kleinere prisma's van ± 150 m.M.$^3$ Ofschoon het werken hiermede minder gemakkelijk en het verkregen beeld minder fraai is, kunnen zij toch gebruikt worden om van zeer kleine hoeveelheden stof bij hoogere temperaturen den brekingsindex te bepalen voor één of twee lijnen van het helium-spectrum.

*De hoek van het prisma.*

De hoek van het prisma kieze men zóó, dat de meting met dien hoek nog juist mogelijk is.

Met behulp van een voorbeeld is dit het best toe te lichten. Bij de door mij onderzochte dibenzoaten was een brekingsindex van ongeveer 1.53 te verwachten. Kiest men nu den hoek $\varphi$ van het prisma b.v. 44°, dan wordt de hoek van inval J ongeveer 7°, de afname van den brekingsindex per minuut verschil in $\varphi$:

$$-\frac{\Delta n}{\Delta \varphi} = \frac{0.00040}{1'}$$

en de toename van den brekingsindex per minuut verschil in J:

$$+\frac{\Delta n}{\Delta J} = \frac{0.00023}{1'}$$

Om precies te kunnen nagaan, welken invloed de fouten in $\varphi$ en J uitoefenen op den brekingsindex, heb ik tabel 7 samengesteld, waaruit men kan zien dat door geschikte keuze van den prismahoek de invloed der fouten in $\varphi$ en J belangrijk te beperken is. Hoe grooter de hoek van het prisma, des te kleiner de invloed der fouten. Maximaal zou een hoek van 60° bruikbaar zijn; ik bleef er meestal 1° tot 2° beneden om het slijpen der prisma's niet al te tijdroovend te maken en ook om geene moeilijkheden te ondervinden bij het meten der indigokleurige heliumstraal, waarvan de brekingsindex maximaal 1.547 is (voor aethyleendibenzoaat bij 95° C.). Deze brekingsindex is slechts te meten als $\varphi < 58° 46'$.

## TABEL 7.

AFHANKELIJKHEID DER FOUTEN VAN DEN PRISMAHOEK.
VOOR n = ± 1.53.

| $\varphi$ | J | $-\frac{\Delta n}{\Delta \varphi} \times \frac{10^5}{1'}$ | $+\frac{\Delta n}{\Delta J} \times \frac{10^5}{1'}$ |
|---|---|---|---|
| 44° | ± 7° | 40 | 23 |
| 45° | 9° | 39 | 21 |
| 46° | 10° | 37 | 21 |
| 47° | 12° | 36 | 20 |
| 48° | 14° | 35 | 19 |
| 49° | 16° | 34 | 18 |
| 50° | 18° | 33 | 17 |
| 51° | 20° | 32 | 16 |
| 52° | 22° | 31 | 15 |
| 53° | 24° | 30 | 14 |
| 54° | 26° | 29 | 13 |
| 55° | 29° | 27 | 11 |
| 56° | 31° | 27 | 10 |
| 57° | 34° | 25 | 8 |
| 58° | 37° | 24 | 7 |
| 59° | 41° | 23 | 5 |
| 60° | 47° | 21 | 2 |

$>60^0$ niet meer bruikbaar

*Temperatuurmeting.*

Voor het meten der temperatuur werd gebruik gemaakt van dezelfde thermometers volgens ANSCHÜTZ, die ook hadden dienst gedaan bij het meten der dichtheid.

Terwijl daarbij echter geene temperatuurcorrectie voor uitstekenden kwikdraad behoefde te worden aangebracht, moest dit bij het meten der refracties natuurlijk wel geschieden. Deze correctie werd berekend door de lengte van den uitstekenden

kwikdraad (in graden gemeten) en het temperatuurverschil van de stof met de omgeving (t—t′) af te lezen.

Omdat de geheele omgeving niet dezelfde temperatuur heeft, werd steeds t′ (temperatuur der omgeving) gemeten op de halve hoogte van den uitstekenden kwikdraad. De correctie volgt dan uit:

$$C = \frac{n\,(t - t')}{6400}$$

en bedroeg nooit meer dan 0.59° C.

Men dient er op te letten dat het reservoir van den thermometer zich in het prismalichaam bevindt, omdat anders belangrijke fouten in de temperatuurmeting kunnen optreden. Het is echter ook noodzakelijk, dat het reservoir van den thermometer den gang der lichtstralen niet in den weg staat.

*Gang eener bepaling.*

Nadat de kolf A met kookvloeistof is gevuld, wordt de vlam eronder aangestoken en door den koeler C stroomend water geleid.

Het toestel begint dan langzaam op temperatuur te komen. tegelijkertijd steekt men ook de vlam aan onder het stoofje, waarin de te onderzoeken stof verwarmd wordt.

Zoodra de vloeistof in A kookt en de damp door het verwarmingslichaam en den luchtkoeler stroomt, vindt in den waterkoeler C condensatie plaats. Men regelt dan de vlam onder A zóó, dat slechts weinig vloeistof door C overdestilleert. Intusschen heeft men nu den tijd om de rest van het toestel in gereedheid te brengen.

Onder in de cylindrische binnenruimte b van het verwarmingslichaam B brengt men eene wattenprop, die dient om temperatuuruitwisseling met de omgeving tegen te gaan. Het vormen van deze wattenprop eischt bijzondere zorg, omdat, indien zij te los is de gewenschte isolatie niet voldoende wordt bereikt. Aan den anderen kant mag de prop ook niet vast

zitten, omdat het prisma bij het ronddraaien dan eenigszins zou kunnen worden verschoven.

De beste proppen verkrijgt men door eene hoeveelheid watten om den onderkant f van het prisma heen te slaan en door eenige malen draaien een kanaal te vormen, waarin de steel zich gemakkelijk doch niet te ruim kan bewegen. De grootte van de wattenprop kiest men zóó, dat de onderkant van de cylindrische ruimte b goed gevuld is. Nu schuift men prisma met wattenprop in de binnenruimte b en zet het aan den onderkant vast met behulp van den schroef o. Daarna controleert men of de wattenprop zich werkelijk alleen aan den onderkant van het prisma bevindt en niet bij het inzetten te ver naar boven is geschoven. Mocht de wattenprop zich vóór het prismalichaam bevinden, dan schuift men haar met behulp van eenen dikken koperdraad naar beneden en overtuigt zich ervan dat bij het ronddraaien van het prisma de wattenprop behoorlijk op hare plaats blijft zitten. Het verdient aanbeveling bij dit controleeren de binnenruimte te verlichten met behulp van eenen zaklantaarn.

Eerst wanneer de onderste isolatie goed in orde is, mag men met den bovenkant beginnen. Men legt daartoe om het prismabuisje eene passende hoeveelheid watten en duwt deze met behulp van eene pincet niet te ver in de binnenruimte b van het verwarmingslichaam. Nogmaals wordt door draaien van het prisma nagegaan of ook de bovenste prop doelmatig is aangebracht.

Als op deze wijze het prisma is bevestigd en geïsoleerd, moet het voorloopig gecentreerd worden met behulp van de twee sleden p en q. Men plaatst daartoe voor den collimator D eene goed lichtgevende lamp en draait het prisma zóó, dat één der zijvlakken het licht uit den collimator juist reflecteert in den kijker E, waarin men dan het reflectiebeeld van de spleet kan waarnemen.

Dit reflectiebeeld bevindt zich niet in het snijpunt der kruisdraden van den kijker E, maar gewoonlijk ver er buiten. Met behulp van één der sleden stelt men nu het prisma bij, zoo-

danig, dat het reflectiebeeld ongeveer over de helft van den afstand naar het snijpunt der kruisdraden wordt verschoven. Door draaiing van het prisma plaatst men het zóó, dat het tweede prismavlak reflecteert en stelt nu met behulp van de andere slede het tweede reflectiebeeld halverwege bij. Daarna draait men het prisma weer zóó, dat het eerste reflectiebeeld zichtbaar wordt, stelt dit halverwege bij en gaat door tot beide beelden in het snijpunt der kruisdraden liggen. Eerst nadat op deze wijze de as van het prisma verticaal geplaatst is, leest men de beide reflectiestanden af met behulp van den kijker F.

Het verdient aanbeveling na dit centreeren het prisma eenige malen geheel rond te draaien en daarna opnieuw de reflectiestanden af te lezen. Mocht bij het draaien het prisma op eenige plaats wrijving ondervinden, dan zullen de reflectiebeelden gewoonlijk èn verschoven èn gedecentreerd zijn. Het is van belang dat men dit tijdig opmerkt, omdat de daardoor optredende moeilijkheid het best verholpen kan worden als het prisma nog niet gevuld is.

Blijkt alles in orde te zijn, dan gaat men over tot het vullen van het prisma. Zooals boven is aangegeven, was de te onderzoeken stof reeds in een droogstoofje op temperatuur gebracht, terwijl tijdens het centreeren van het prisma de binnenruimte b van het verwarmingslichaam ook voldoende gelegenheid heeft gehad om in temperatuur te stijgen. Met behulp van een klein pipetje, (van te voren verwarmd en van een stukje gummislang voorzien om het opzuigen te vergemakkelijken) wordt de gesmolten stof in het prisma overgebracht, waarbij men zorgt, dat de vloeistof niet verder dan tot aan den onderkant van het prismabuisje komt te staan.

Tijdens het inbrengen van de gesmolten stof in het prisma is vlug werken gewenscht om stollen in het pipetje te voorkomen. Dit bezwaar zal zich des te eerder kunnen voordoen, naarmate de stof hooger smelt.

Is het prisma gevuld, dan draait men het zóó, dat men in den kijker een breed spectrum ziet van de voor D staande lichtbron en stelt ongeveer op geel in. Men noteert den stand

van het prisma om later (bij het instellen der heliumbuis) gemakkelijk het spectrum terug te kunnen vinden.

Omdat men steeds met twee spectra te maken heeft (links en rechts van het minimum van deviatie) zal bij verder doordraaien van het prisma opnieuw een gekleurde lichtband verschijnen. Het is gemakkelijk om den thermometer (dien men van te voren verwarmt om plaatselijk stollen van den prisma-inhoud te voorkomen) zóó in het prisma te plaatsen dat zijne schaal ongeveer midden tusschen de beide spectra instaat. Hierbij wordt erop gelet, dat de thermometerbol onderin het prisma komt te staan.

Men dient er nu nog op bedacht te zijn, dat bij het vullen en het inzetten van den thermometer het prisma een weinig gedecentreerd kan zijn. Men controleert daarom opnieuw de reflectiebeelden, stelt zoo noodig met behulp van de sleden bij en zorgt ervoor prisma en thermometer niet meer aan te raken.

Men moet nu wachten tot de prisma-inhoud op constante temperatuur gekomen is en heeft dus den tijd om voor de spleet van den collimator de heliumbuis te plaatsen. Ik gebruikte eene H-vormige heliumbuis en plaatste de capillair daarvan horizontaal, zoodat een lichtcirkeltje uit de buis op de spleet van den collimator werd geworpen. Deze plaatsing vraagt wel wat meer moeite bij het instellen, maar de lichtsterkte is grooter en de brekings- en reflectiebeelden worden duidelijker dan bij verticalen stand van den capillair het geval zou zijn. Dit is vooral van belang met het oog op de minder intensieve lijnen van het heliumspectrum.

Als de lichtbron goed geplaatst is en de inhoud van het prisma niet meer in temperatuur stijgt, kan met de eigenlijke meting begonnen worden. Ik werkte daarbij steeds in dezelfde volgorde: aflezen der beide reflectiestanden, aflezen van den thermometer, aflezen van de beide spectra (van elk 6 lijnen) terugdraaien van het prisma, opnieuw aflezen van de beide spectra, aflezen van den thermometer, aflezen van de beide reflectiestanden.

De meting werd slechts dan als juist aanvaard, indien de

aflezingen op de refractometerschaal niet meer dan 0.1′ verschilden en indien de thermometer geene grootere stijging of daling dan 0.02° C. aanwees. Was dit niet het geval, dan werd de meting opnieuw uitgevoerd.

Indien men metingen verricht bij verschillende temperaturen, verdient het aanbeveling met de hoogste temperatuur te beginnen. Na afloop der eerste meting draait men dan de vlam onder de kolf A uit, wacht tot de inhoud eenigszins is afgekoeld, verwisselt de kookvloeistof voor eene andere en brengt deze aan de kook. Zoodra het prisma met inhoud op temperatuur is gekomen, wordt opnieuw eene meting uitgevoerd onder de boven beschreven voorzorgen.

Mocht verwisseling van den thermometer tevens noodig zijn, dan verwijdere men dezen eerst en zorge daarna voor de kookvloeistof. Het kan namelijk gebeuren, dat door de afkoeling aan den bovenkant van het prismabuisje de stof gaat stollen, waardoor de thermometer vast gaat zitten en slechts met veel tijdverlies is los te krijgen.

Verwisseling van den thermometer kan decentreeren van het prisma ten gevolge hebben; een eventueel verschil stelle men bij met behulp der sleden.

Na afloop der metingen wordt de vlam onder de kolf A uitgedraaid, het koelwater afgezet, de wattenprop boven uit de binnenruimte van den verwarmingsmantel gehaald en het prisma losgemaakt. Daarna giet men den vloeibaren inhoud snel uit het prisma en spoelt dit uit met eene warme vloeistof, waarvan het kookpunt ligt boven het smeltpunt van de stof (ik gebruikte steeds toluol of amylalcohol). Mocht tijdens het uitgieten een restje der stof gaan stollen, dan verdient het aanbeveling het geheele prisma in een stoofje te verwarmen tot boven het smeltpunt der stof en eerst daarna verder uit te spoelen.

Indien tenslotte wordt nagespoeld met alcohol (96 %) en gedroogd in het stoofje, is het prisma weder voor het gebruik gereed.

Bij de door mij verrichtte metingen maakte ik steeds van ver-

schillende prisma's gebruik, om de juistheid der gevonden cijfers meer onafhankelijk te kunnen controleeren.

Duidelijkheidshalve volgt hier nog een kort overzicht van de fouten der methode en hunnen invloed op den brekingsindex voor het geval $n = \pm 1.53$, $\varphi = 58°$, $J = 37°$.

De uitkomst der bepaling kan fout zijn tengevolge van:

1e. Afwijking van den collimator-kijkerhoek.

Invloed op n: 0.000015 per 0.1′.

2e. De fout in J; „ „ „ 0.00002 „ 0.1′.

3e. „ „ „ $\varphi$; „ „ „ 0.00001 „ 0.1′.

4e. Verkeerde temperatuuraflezing: 0.00004 per 0.1°.

5e. Excentriciteit en foute verdeeling van de refractometerschaal.

Zooals uit de beschrijving van het toestel blijkt, vragen zoowel waarneming als berekening veel zorg en tijd, maar wie de moeite neemt zichzelf met het apparaat vertrouwd te maken, zal ervaren dat de refractometer van EYKMAN bij nauwkeurig werken zeer goede uitkomsten geeft, waarvan de onnauwkeurigheid beperkt blijft tot eenige eenheden in de vijfde decimaal.

Bedenkt men, dat andere refractometers niet boven 100° C. bruikbaar zijn en dat bij hoogere temperaturen de nauwkeurigheid der metingen te wenschen overlaat, dan is EYKMAN's apparaat ongetwijfeld eene voortreffelijke vinding, die èn in nauwkeurigheid èn in toepassingsmogelijkheid ver boven andere instrumenten uitsteekt.

## HOOFDSTUK IV.

### DICHTHEDEN.

De volgende tabellen hebben geene lange toelichting noodig. Er zij slechts op gewezen dat alle soortelijke gewichten berekend zijn ten opzichte van water van 4°C. als eenheid en dat correctie voor den opwaartschen druk der lucht is aangebracht.

Voor de vier laagste termen der glykolenreeks zijn bovendien metingen bij kamertemperatuur uitgevoerd. De metingen tusschen ± 95°C. en ± 125°C. zijn door middel van eene lineaire functie tot eene algemeene formule vereenigd, waardoor het tevens mogelijk wordt een oordeel over de nauwkeurigheid der methode te verkrijgen. Zooals uit de tabellen is te zien, bedraagt de grootste afwijking twee eenheden in de vierde decimaal (meestal minder).

Men bedenke daarbij dat de metingen werden uitgevoerd met 1—1.5 Gram stof.

DICHTHEDEN BIJ KAMERTEMPERATUUR.

| Stof | t | d |
|---|---|---|
| Aethyleenglykol | 17.52<br>17.52 | 1.1149<br>1.1149 |
| Trimethyleenglykol | 19.76<br>19.80 | 1.0533<br>1.0532 |
| Tetramethyleenglykol | 19.58<br>20.36 | 1.0170<br>1.0164 |
| Pentamethyleenglykol | 19.50<br>19.62 | 0.9917<br>0.9916 |

Uit deze cijfers volgt in verband met de bij hoogere temperatuur gevonden waarden :

| Stof | $d_{20}$ |
|---|---|
| Aethyleenglykol | 1.1133 |
| Trimethyleenglykol | 1.0531 |
| Tetramethyleenglykol | 1.0167 |
| Pentamethyleenglykol | 0.9914 |

DICHTHEDEN BIJ HOOGERE TEMPERATUREN.

| Stof | t | $d_{gev.}$ | $d_{ber.}$ | $(d_{gev.}-d_{ber.}) \times 10^4$ |
|---|---|---|---|---|
| Aethyleendibenzoaat | 96.75 | 1.1176 | 1.1176 | ± 0 |
| $d_t = 1.1191-0.000831\ (t-95)$ | 96.73 | 1.1176 | 1.1177 | − 1 |
| | 96.77 | 1.1177 | 1.1176 | + 1 |
| | 108.34 | 1.1079 | 1.1080 | − 1 |
| | 108.50 | 1.1080 | 1.1079 | + 1 |
| | 108.70 | 1.1076 | 1.1077 | − 1 |
| | 125.84 | 1.0934 | 1.0935 | − 1 |
| | 125.84 | 1.0935 | 1.0935 | ± 0 |
| Trimethyleendibenzoaat | 96.73 | 1.1015 | 1.1015 | ± 0 |
| $d_t = 1.1029-0.000800\ (t-95)$ | 96.75 | 1.1016 | 1.1015 | + 1 |
| | 110.50 | 1.0905 | 1.0905 | ± 0 |
| | 111.24 | 1.0899 | 1.0899 | ± 0 |
| | 126.54 | 1.0778 | 1.0777 | + 1 |
| | 127.40 | 1.0771 | 1.0770 | + 1 |
| Tetramethyleendibenzoaat | 95.28 | 1.0836 | 1.0836 | ± 0 |
| $d_t = 1.0838-0.000775\ (t-95)$ | 95.28 | 1.0836 | 1.0836 | ± 0 |
| | 111.68 | 1.0710 | 1.0709 | + 1 |
| | 111.96 | 1.0708 | 1.0707 | + 1 |
| | 127.08 | 1.0590 | 1.0589 | + 1 |
| | 127.62 | 1.0585 | 1.0585 | ± 0 |

| Stof | t | $d_{gev.}$ | $d_{ber.}$ | $(d_{gev} - d_{ber.}) \times 10^4$ |
|---|---|---|---|---|
| Pentamethyleendibenzoaat | 97.15 | 1.0656 | 1.0656 | ± 0 |
| $d_t = 1.0673 - 0.000771\ (t\text{-}95)$ | 97.33 | 1.0655 | 1.0655 | ± 0 |
| | 113.44 | 1.0545 | 1.0546 | − 1 |
| | 111.58 | 1.0546 | 1.0545 | + 1 |
| | 128.24 | 1.0416 | 1.0417 | − 1 |
| | 128.54 | 1.0415 | 1.0414 | + 1 |
| Aethyleenglykol | 95.63 | 1.0584 | 1.0585 | − 1 |
| $d_t = 1.0590 - 0.000829\ (t\text{-}95)$ | 95.69 | 1.0585 | 1.0584 | + 1 |
| | 111.05 | 1.0457 | 1.0457 | ± 0 |
| | 111.21 | 1.0456 | 1.0455 | + 1 |
| | 127.73 | 1.0319 | 1.0318 | + 1 |
| | 127.79 | 1.0317 | 1.0318 | − 1 |
| Trimethyleenglykol | 95.95 | 1.0038 | 1.0038 | ± 0 |
| $d_t = 1.0045 - 0.000747\ (t\text{-}95)$ | 95.97 | 1.0038 | 1.0038 | ± 0 |
| | 111.61 | 0.9919 | 0.9921 | − 2 |
| | 111.69 | 0.9919 | 0.9920 | − 1 |
| | 128.21 | 0.9797 | 0.9797 | ± 0 |
| | 128.25 | 0.9797 | 0.9797 | ± 0 |
| Tetramethyleenglykol | 95.83 | 0.9689 | 0.9689 | ± 0 |
| $d_t = 0.9695 - 0.000700\ (t\text{-}95)$ | 95.95 | 0.9688 | 0.9688 | ± 0 |
| | 110.51 | 0.9586 | 0.9586 | ± 0 |
| | 111.05 | 0.9583 | 0.9583 | ± 0 |
| | 128.25 | 0.9462 | 0.9462 | ± 0 |
| | 128.37 | 0.9461 | 0.9461 | ± 0 |

| Stof | t | $d_{gev.}$ | $d_{ber.}$ | $(d_{gev.}-d_{ber.}) \times 10^4$ |
|---|---|---|---|---|
| Pentamethyleenglykol | 95.89 | 0.9451 | 0.9452 | − 1 |
| $d_t = 0.9458-0.000680\ (t-95)$ | 96.15 | 0.9448 | 0.9450 | − 2 |
| | 110.94 | 0.9352 | 0.9350 | + 2 |
| | 111.04 | 0.9351 | 0.9349 | + 2 |
| | 126.04 | 0.9246 | 0.9247 | − 1 |
| | 129.22 | 0.9225 | 0.9225 | ± 0 |
| Enneamethyleenglykol | 95.57 | 0.8904 | 0.8904 | ± 0 |
| $d_t = 0.8908-0.000676\ (t-95)$ | 95.63 | 0.8903 | 0.8904 | − 1 |
| | 111.74 | 0.8796 | 0.8795 | + 1 |
| | 112.14 | 0.8793 | 0.8792 | + 1 |
| | 128.26 | 0.8682 | 0.8683 | − 1 |
| | 129.08 | 0.8678 | 0.8678 | ± 0 |
| Decamethyleenglykol | 95.73 | 0.8821 | 0.8822 | − 1 |
| $d_t = 0.8827-0.000703\ (t-95)$ | 95.73 | 0.8822 | 0.8822 | ± 0 |
| | 110.77 | 0.8717 | 0.8716 | + 1 |
| | 110.85 | 0.8717 | 0.8716 | + 1 |
| | 128.45 | 0.8591 | 0.8592 | − 1 |
| | 128.45 | 0.8592 | 0.8592 | ± 0 |
| Undecamethyleenglykol | 95.53 | 0.8752 | 0.8753 | − 1 |
| $d_t = 0.8757-0.000681\ (t-95)$ | 96.15 | 0.8750 | 0.8749 | + 1 |
| | 108.24 | 0.8668 | 0.8667 | + 1 |
| | 110.86 | 0.8650 | 0.8649 | + 1 |
| | 127.44 | 0.8535 | 0.8636 | − 1 |
| | 127.72 | 0.8535 | 0.8634 | + 1 |

| Stof | t | $d_{gev.}$ | $d_{ber.}$ | $(d_{gev.}-d_{ber.}) \times 10^4$ |
|---|---|---|---|---|
| Dodecamethyleenglykol | 95.73 | 0.8700 | 0.8700 | ± 0 |
| $d_t = 0.8705-0.000696\ (t-95)$ | 95.93 | 0.8698 | 0.8699 | − 1 |
| | 111.32 | 0.8591 | 0.8591 | ± 0 |
| | 111.54 | 0.8589 | 0.8590 | − 1 |
| | 128.55 | 0.8472 | 0.8472 | ± 0 |
| | 128.55 | 0.8472 | 0.8472 | ± 0 |
| Tridecamethyleenglykol | 95.75 | 0.8656 | 0.8656 | ± 0 |
| $d_t = 0.8661-0.000685\ (t-95)$ | 95.83 | 0.8655 | 0.8655 | ± 0 |
| | 110.90 | 0.8552 | 0.8552 | ± 0 |
| | 111.06 | 0.8551 | 0.8550 | + 1 |
| | 128.44 | 0.8432 | 0.8432 | ± 0 |
| | 128.44 | 0.8432 | 0.8432 | ± 0 |
| Tetradecamethyleenglykol | 96.03 | 0.8614 | 0.8614 | ± 0 |
| $d_t = 0.8621-0.000709\ (t-95)$ | 96.09 | 0.8614 | 0.8614 | ± 0 |
| | 109.11 | 0.8522 | 0.8521 | + 1 |
| | 109.33 | 0.8521 | 0.8519 | + 2 |
| | 128.31 | 0.8385 | 0.8385 | ± 0 |
| | 128.35 | 0.8385 | 0.8385 | ± 0 |

Uit deze cijfers volgt

| | $d_{95}$ | $d_{125}$ |
|---|---|---|
| Aethyleenglykol | 1.0590 | 1.0341 |
| Trimethyleenglykol | 1.0045 | 0.9821 |
| Tetramethyleenglykol | 0.9695 | 0.9485 |
| Pentamethyleenglykol | 0.9458 | 0.9254 |
| Enneamethyleenglykol | 0.8908 | 0.8705 |
| Decamethyleenglykol | 0.8827 | 0.8616 |
| Undecamethyleenglykol | 0.8757 | 0.8553 |
| Dodecamethyleenglykol | 0.8705 | 0.8496 |
| Tridecamethyleenglykol | 0.8661 | 0.8455 |
| Tetradecamethyleenglykol | 0.8621 | 0.8409 |

Zooals men ziet daalt in de homologe reeks de dichtheid regelmatig; de temperatuurcoëfficient $\left(-\frac{dd}{dt}\right)$ blijft echter bij de hoogere termen (te beginnen met tetramethyleenglykol) constant ± 0.00069.

Bij benadering mag dit getal beschouwd worden als de temperatuurcoëfficient der groep $CH_2$, indien de beide eindstandige hydroxylgroepen tenminste geenen merkbaren invloed meer uitoefenen.

Dat dit inderdaad zoo is, wordt bewezen door de cijfers die men uit andere polymethyleenverbindingen berekent. Uit waarnemingen aan stearinezuur en beheenzuur [1]) kan worden berekend:

| | $-\frac{dd}{dt}\left(\begin{smallmatrix}\text{tusschen}\\ 80^0 \text{ en } 100^0 \text{ C.}\end{smallmatrix}\right)$ |
|---|---|
| Stearinezuur | 0.00069 |
| Beheenzuur | 0.00068 |

De onderlinge overeenstemming laat niets te wenschen over en wij mogen derhalve de gevolgtrekking maken dat wij den temperatuurcoëfficient der $CH_2$groep op deze wijze kunnen berekenen.

---

[1]) D. B. Spoelstra. Proefschrift Utrecht 1927 pg. 45.

# HOOFDSTUK V.

## BREKINGSINDICES.

In de volgende tabellen is in het kort het resultaat der refractiemetingen vereenigd.

Alle metingen zijn uitgevoerd bij ± 95°C., ± 110°C. en ± 128°C.; bovendien vindt men van de vier laagste glykolen metingen bij kamertemperatuur opgegeven.

BREKINGSINDICES BIJ KAMERTEMPERATUUR.

| Kleur | Å | Aethyleenglykol | | Trimethyleen-glykol | | Tetramethyleen-glykol | | Pentamethyleen-glykol | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | 17.46° | 17.56° | 18.46° | 18.42° | 19.74° | 19.84° | 18.50° | 18.50° |
| Rood | 6678.4 | 1.43076 | 1.43071 | 1.43704 | 1.43708 | 1.44336 | 1.44331 | 1.44857 | 1.44858 |
| Geel | 5875.9 | 1.43331 | 1.43326 | 1.43959 | 1.43962 | 1.44598 | 1.44593 | 1.45112 | 1.45113 |
| Groen | 5015.7 | 1.43740 | 1.43737 | 1.44376 | 1.44376 | 1.45030 | 1.45027 | 1.45555 | 1.45555 |
| Blauw-groen | 4922.1 | 1.43796 | 1.43792 | 1.44436 | 1.44436 | 1.45097 | 1.45093 | 1.45622 | 1.45624 |
| Blauw | 4713.1 | 1.43945 | 1.43939 | 1.44580 | 1.44581 | 1.45242 | 1.45237 | 1.45772 | 1.45772 |
| Indigo | 4471.6 | 1.44133 | 1.44129 | 1.44772 | 1.44772 | 1.45435 | 1.45431 | 1.45975 | 1.45975 |

Hieruit kan, in verband met de bij hoogere temperaturen gevonden brekingsindices, $n_{20}$ worden afgeleid :

| | | $n_{20}$ | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Kleur | Å | Aethyleen-glykol | Trimethyleen-glykol | Tetramethyleen glykol | Pentamethyleen-glykol |
| Rood | 6678.4 | 1.42999 | 1.43662 | 1.44328 | 1.44815 |
| Geel | 5875.9 | 1.43253 | 1.43917 | 1.44590 | 1.45069 |
| Groen | 5015.7 | 1.43663 | 1.44334 | 1.45022 | 1.45512 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.43719 | 1.44394 | 1.45089 | 1.45579 |
| Blauw | 4713.1 | 1.43868 | 1.44528 | 1.45234 | 1.45729 |
| Indigo | 4471.6 | 1.44056 | 1.44730 | 1.45427 | 1.45931 |

Aethyleendibenzoaat.

| Kleur | Å | 95.7° | 96.8° | 97.1° | 111.1° | 126.7° | 129.1° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.52025 | 1.51968 | 1.51962 | 1.51380 | 1.50729 | 1.50636 |
| Geel | 5875.9 | 1.52615 | 1.52560 | 1.52552 | 1.51966 | 1.51308 | 1.51208 |
| Groen | 5015.7 | 1.53653 | 1.53598 | 1.53588 | 1.52989 | 1.52318 | 1.52213 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.53805 | 1.53751 | 1.53745 | 1.53143 | 1.52468 | 1.52364 |
| Blauw | 4713.1 | 1.54187 | 1.54132 | 1.54130 | 1.53521 | 1.52841 | 1.52735 |
| Indigo | 4471.6 | 1.54720 | — | — | 1.54043 | 1.53358 | 1.53251 |

Trimethyleendibenzoaat.

| Kleur | Å | 95.1° | 109.2° | 109.6° | 129.0° | 129.7° | 129.3° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.51693 | 1.51151 | 1.51140 | 1.50383 | 1.50351 | 1.50371 |
| Geel | 5875.9 | 1.52271 | 1.51716 | 1.51706 | 1.50941 | 1.50910 | 1.50930 |
| Groen | 5015.7 | 1.53269 | 1.52704 | 1.52689 | 1.51908 | 1.51881 | 1.51903 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.53414 | 1.52851 | 1.52835 | 1.52054 | 1.52026 | 1.52047 |
| Blauw | 4713.1 | 1.53787 | 1.53216 | 1.53200 | 1.52412 | 1.52385 | 1.52406 |
| Indigo | 4471.6 | 1.54298 | 1.53723 | 1.53706 | 1.52910 | 1.52883 | 1.52905 |

Tetramethyleendibenzoaat.

| Kleur | Å | 95.0° | 95.9° | 108.0° | 108.3° | 127.7° | 128.2° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.51260 | 1.51227 | 1.50773 | 1.50762 | 1.50055 | 1.49995 |
| Geel | 5875.9 | 1.51813 | 1.51781 | 1.51318 | 1.51308 | 1.50596 | 1.50536 |
| Groen | 5015.7 | 1.52778 | 1.52745 | 1.52275 | 1.52263 | 1.51535 | 1.51476 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.52918 | 1.52889 | 1.52414 | 1.52404 | 1.51676 | 1.51614 |
| Blauw | 4713.1 | 1.53275 | 1.53244 | 1.52768 | 1.52757 | 1.52019 | 1.51965 |
| Indigo | 4471.6 | 1.53776 | 1.53734 | 1.53256 | 1.53245 | 1.52501 | 1.52437 |

Pentamethyleendibenzoaat.

| Kleur | Å | 93.9° | 95.1° | 108.3° | 108.5° | 127.4° | 128.3° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.50885 | 1.50840 | 1.50329 | 1.50321 | 1.49607 | 1.49570 |
| Geel | 5875.9 | 1.51418 | 1.51377 | 1.50865 | 1.50854 | 1.50128 | 1.50090 |
| Groen | 5015.7 | 1.52353 | 1.52304 | 1.51782 | 1.51775 | 1.51039 | 1.50997 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.52492 | 1.52440 | 1.51918 | 1.51908 | 1.51176 | 1.51134 |
| Blauw | 4713.1 | 1.52834 | 1.52785 | 1.52260 | 1.52250 | 1.51508 | 1.51467 |
| Indigo | 4471.6 | 1.53314 | 1.53259 | 1.52730 | 1.52720 | 1.51970 | 1.51929 |

Aethyleenglykol.

| Kleur | Å | 94.0° | 95.3° | 106.9° | 107.2° | 128.5° | 128.8° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.40793 | 1.40754 | 1.40362 | 1.40366 | 1.39679 | 1.39673 |
| Geel | 5875.9 | 1.41034 | 1.40994 | 1.40600 | 1.40600 | 1.39913 | 1.39906 |
| Groen | 5015.7 | 1.41421 | 1.41384 | 1.40983 | 1.40984 | 1.40292 | 1.40286 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.41470 | 1.41431 | 1.41041 | 1.41040 | 1.40349 | 1.40349 |
| Blauw | 4713.1 | 1.41612 | 1.41571 | 1.41173 | 1.41173 | 1.40484 | 1.40479 |
| Indigo | 4471.6 | 1.41796 | 1.41758 | 1.41351 | 1.41351 | 1.40652 | 1.40654 |

Trimethyleenglykol.

| Kleur | Å | 95.1° | 96.0° | 107.6° | 107.7° | 127.6° | 127.9° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.41565 | 1.41535 | 1.41142 | 1.41141 | 1.40509 | 1.40499 |
| Geel | 5875.9 | 1.41807 | 1.41777 | 1.41379 | 1.41380 | 1.40744 | 1.40732 |
| Groen | 5015.7 | 1.42199 | 1.42172 | 1.41771 | 1.41773 | 1.41130 | 1.41117 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.42261 | 1.42234 | 1.41827 | 1.41828 | 1.41183 | 1.41170 |
| Blauw | 4713.1 | 1.42393 | 1.42365 | 1.41969 | 1.41962 | 1.41314 | 1.41304 |
| Indigo | 4471.6 | 1.42576 | 1.42549 | 1.42148 | 1.42147 | 1.41500 | 1.41485 |

Tetramethyleenglykol.

| Kleur | Å | 95.8° | 96.5° | 106.5° | 106.7° | 128.1° | 128.3° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.42200 | 1.42181 | 1.41828 | 1.41820 | 1.41170 | 1.41161 |
| Geel | 5875.9 | 1.42449 | 1.42430 | 1.42071 | 1.42068 | 1.41412 | 1.41401 |
| Groen | 5015.7 | 1.42853 | 1.42833 | 1.42467 | 1.42467 | 1.41809 | 1.41798 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.42911 | 1.42897 | 1.42531 | 1.42528 | 1.41864 | 1.41856 |
| Blauw | 4713.1 | 1.43052 | 1.43035 | 1.42671 | 1.42668 | 1.42002 | 1.41997 |
| Indigo | 4471.6 | 1.43239 | 1.43225 | 1.42859 | 1.42857 | 1.42187 | 1.42176 |

Pentamethyleenglykol.

| Kleur | Å | 94.2° | 95.8° | 107.9° | 108.4° | 129.2° | 129.7° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.42703 | 1.42656 | 1.42274 | 1.42262 | 1.41587 | 1.41569 |
| Geel | 5875.9 | 1.42956 | 1.42907 | 1.42520 | 1.42509 | 1.41828 | 1.41811 |
| Groen | 5015.7 | 1.43375 | 1.43321 | 1.42935 | 1.42921 | 1.42238 | 1.42217 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.43435 | 1.43386 | 1.42995 | 1.42987 | 1.42303 | 1.42283 |
| Blauw | 4713.1 | 1.43581 | 1.43533 | 1.43136 | 1.43124 | 1.42441 | 1.42423 |
| Indigo | 4471.6 | 1.43773 | 1.43723 | 1.43330 | 1.43316 | 1.42633 | 1.42609 |

Enneamethyleenglykol.

| Kleur | Å | 95.8° | 96.1° | 108.2° | 108.6° | 129.1° | 129.5° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.43285 | 1.43274 | 1.42846 | 1.42833 | 1.42113 | 1.42105 |
| Geel | 5875.9 | 1.43540 | 1.43530 | 1.43095 | 1.43085 | 1.42361 | 1.42349 |
| Groen | 5015.7 | 1.43965 | 1.43957 | 1.43516 | 1.43506 | 1.42778 | 1.42765 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.44032 | 1.44020 | 1.43583 | 1.43575 | 1.42837 | 1.42828 |
| Blauw | 4713.1 | — | — | 1.43731 | 1.43719 | 1.42982 | 1.42966 |
| Indigo | 4471.6 | — | — | 1.43928 | 1.43917 | 1.43177 | 1.43162 |

Decamethyleenglykol.

| Kleur | Å | 97.9° | 98.6° | 107.3° | 107.7° | 128.1° | 128.3° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.43298 | 1.43280 | 1.42951 | 1.42940 | 1.42200 | 1.42195 |
| Geel | 5875.9 | 1.43557 | 1.43536 | 1.43205 | 1.43195 | 1.42451 | 1.42445 |
| Groen | 5015.7 | 1.43982 | 1.43958 | 1.43629 | 1.43619 | 1.42866 | 1.42862 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.44051 | 1.44028 | 1.43697 | 1.43687 | 1.42925 | 1.42924 |
| Blauw | 4713.1 | 1.44200 | 1.44175 | 1.43838 | 1.43826 | 1.43072 | 1.43067 |
| Indigo | 4471.6 | 1.44400 | 1.44374 | 1.44043 | 1.44032 | 1.43264 | 1.43264 |

Undecamethyleenglykol.

| Kleur | Å | 94.4° | 96.3° | 107.6° | 107.7° | 125.3° | 125.7° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.43482 | 1.43422 | 1.43023 | 1.43016 | 1.42393 | 1.42367 |
| Geel | 5875.9 | 1.43744 | 1.43678 | 1.43274 | 1.43268 | 1.42646 | 1.42627 |
| Groen | 5015.7 | 1.44173 | 1.44107 | 1.43701 | 1.43698 | 1.43063 | 1.43044 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.44232 | 1.44173 | 1.43763 | 1.43755 | 1.43121 | 1.43105 |
| Blauw | 4713.1 | 1.44387 | 1.44321 | 1.43913 | 1.43905 | 1.43270 | 1.43251 |
| Indigo | 4471.6 | 1.44586 | 1.44522 | 1.44111 | 1.44109 | 1.43464 | 1.43453 |

Dodecamethyleenglykol.

| Kleur | Å | 94.6° | 95.0° | 108.1° | 108.2° | 129.2° | 129.5° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.43554 | 1.43544 | 1.43071 | 1.43068 | 1.42312 | 1.42305 |
| Geel | 5875.9 | 1.43815 | 1.43805 | 1.43328 | 1.43325 | 1.42560 | 1.42550 |
| Groen | 5015.7 | 1.44244 | 1.44233 | 1.43757 | 1.43752 | 1.42979 | 1.42970 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.44305 | 1.44298 | 1.43812 | 1.43811 | 1.43040 | 1.43032 |
| Blauw | 4713.1 | 1.44458 | 1.44454 | 1.43962 | — | — | — |
| Indigo | 4471.6 | — | — | — | — | — | — |

Tridecamethyleenglykol.

| Kleur | Å | 95.8° | 96.2° | 108.4° | 108.6° | 127.9° | 128.7° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.43587 | 1.43576 | 1.43137 | 1.43135 | 1.42432 | 1.42405 |
| Geel | 5875.9 | 1.43847 | 1.43831 | 1.43397 | 1.43390 | 1.42685 | 1.42659 |
| Groen | 5015.7 | 1.44280 | 1.44267 | 1.43820 | 1.43817 | 1.43108 | 1.43077 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.44344 | 1.44326 | 1.43887 | 1.43880 | 1.43170 | 1.43141 |
| Blauw | 4713.1 | 1.44494 | 1.44481 | 1.44038 | 1.44029 | 1.43315 | 1.43284 |
| Indigo | 4471.6 | 1.44698 | 1.44687 | 1.44235 | 1.44234 | 1.43514 | 1.43487 |

Tetradecamethyleenglykol.

| Kleur | Å | 94.2° | 94.7° | 107.6° | 108.1° | 126.4° | 126.4° |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 1.43694 | 1.43677 | 1.43211 | 1.43195 | 1.42515 | 1.42514 |
| Geel | 5575.9 | 1.43952 | 1.43934 | 1.43468 | 1.43454 | 1.42764 | 1.42767 |
| Groen | 5015.7 | 1.44383 | 1.44365 | 1.43894 | 1.43880 | 1.43188 | 1.43188 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.44450 | 1.44425 | 1.43958 | 1.43944 | 1.43252 | 1.43251 |
| Blauw | 4713.1 | 1.44594 | 1.44579 | 1.44108 | 1.44094 | 1.43397 | 1.43397 |
| Indigo | 4471.6 | 1.44801 | 1.44787 | 1.44310 | 1.44296 | 1.43595 | 1.43598 |

Omtrent de in bovenstaande tabellen gegeven getallen valt op te merken, dat voor de dibenzoaten en de glykolen (behalve aethyleenglykol) de brekingsindex eene lineaire functie van de temperatuur is. Stelt men deze voor door:

$$n_t = n_{95} - \beta\ (t - 95),$$

dan blijkt, dat $n_t$ zich met behulp van deze formule zoodanig nauwkeurig laat berekenen, dat de gemiddelde afwijking niet grooter is dan 3 eenheden in de vijfde decimaal.

Anders staat de zaak bij aethyleenglykol, waarbij de n-t curve eene zwak gebogen lijn is.

Dit behoeft ons niet te verwonderen; in het algemeen heeft men juist bij laag kokende stoffen altijd gebogen n-t lijnen gevonden, terwijl, indien men voldoende ver van het kookpunt verwijderd blijft, de functie lineair blijkt te zijn. [1])

In de volgende tabellen vindt men de waarden voor $n_{95}$, $n_{125}$ en $\beta$ der verschillende dibenzoaten en polymethyleenglykolen.

[1]) Zie hierover ook: KALFF; Proefschrift Amsterdam 1924 pg. 29 en 30.

| Kleur | Å | Aethyleendibenzoaat | | | Trimethyleendibenzoaat | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta \times 10^6$ | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta \times 10^6$ |
| Rood | 6678.4 | 1.52051 | 1.50803 | 416 | 1.51696 | 1.50538 | 386 |
| Geel | 5875.9 | 1.52641 | 1.51381 | 420 | 1.52274 | 1.51098 | 392 |
| Groen | 5015.7 | 1.53680 | 1.52390 | 430 | 1.53271 | 1.52071 | 400 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.53834 | 1.52541 | 431 | 1.53416 | 1.52216 | 400 |
| Blauw | 4713.1 | 1.54219 | 1.52920 | 433 | 1.53788 | 1.52576 | 404 |
| Indigo | 4471.6 | 1.54751 | 1.53430 | 440 | 1.54298 | 1.53077 | 407 |

| Kleur | Å | Tetramethyleendibenzoaat | | | Pentamethyleendibenzoaat | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta \times 10^6$ | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta \times 10^6$ |
| Rood | 6678.4 | 1.51261 | 1.50118 | 381 | 1.50839 | 1.49696 | 381 |
| Geel | 5875.9 | 1.51816 | 1.50661 | 385 | 1.51376 | 1.50218 | 386 |
| Groen | 5015.7 | 1.52783 | 1.51604 | 393 | 1.52306 | 1.51130 | 392 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.52922 | 1.51740 | 394 | 1.52441 | 1.51265 | 392 |
| Blauw | 4713.1 | 1.53276 | 1.52091 | 395 | 1.52788 | 1.51600 | 396 |
| Indigo | 4471.6 | 1.53771 | 1.52571 | 400 | 1.53263 | 1.52063 | 400 |

| Kleur | Å | Aethyleenglykol | | Trimethyleen-glykol | | Tetramethyleen-glykol | | Pentamethyleenglykol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta \times 10^6$ |
| Rood | 6678.4 | 1.40762 | 1.39794 | 1.41570 | 1.40593 | 1.42229 | 1.41268 | 1.42684 | 1.41724 | 320 |
| Geel | 5875,9 | 1.41003 | 1.40031 | 1.41812 | 1.40828 | 1.42478 | 1.41509 | 1.42936 | 1.41967 | 323 |
| Groen | 5015.7 | 1.41391 | 1.40409 | 1.42206 | 1.41214 | 1.42881 | 1.41906 | 1.43350 | 1.42375 | 325 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.41439 | 1.40468 | 1.42268 | 1.41267 | 1.42942 | 1.41965 | 1.43416 | 1.42441 | 325 |
| Blauw | 4713.1 | 1.41580 | 1.40601 | 1.42399 | 1.41399 | 1.43083 | 1.42104 | 1.43558 | 1.42577 | 327 |
| Indigo | 4471.6 | 1.41764 | 1.40774 | 1.42583 | 1.41584 | 1.43272 | 1.42286 | 1.43728 | 1.42747 | 327 |

| Kleur | Å | Enneamethyleenglykol | | | Decamethyleenglykol | | | Undecamethyleenglykol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta\times10^6$ | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta\times10^6$ | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta\times10^6$ |
| Rood | 6678.4 | 1.43313 | 1.42260 | 351 | 1.43406 | 1.42311 | 365 | 1.43466 | 1.42398 | 356 |
| Geel | 5875.9 | 1.43567 | 1.42505 | 354 | 1.43663 | 1.42562 | 367 | 1.43723 | 1.42655 | 356 |
| Groen | 5015.7 | 1.43993 | 1.42922 | 357 | 1.44089 | 1.42982 | 369 | 1.44154 | 1.43074 | 360 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.44059 | 1.42985 | 358 | 1.44160 | 1.43044 | 372 | 1.44215 | 1.43135 | 360 |
| Blauw | 4713.1 | 1.44203 | 1.43129 | 358 | 1.44304 | 1.43185 | 373 | 1.44367 | 1.43278 | 363 |
| Indigo | 4471.6 | 1.44399 | 1.43325 | 358 | 1.44509 | 1.43384 | 375 | 1.44565 | 1.43479 | 362 |

| Kleur | Å | Dodecamethyleenglykol | | | Tridecamethyleenglykol | | | Tetradecamethyleen-glykol | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta\times10^6$ | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta\times10^6$ | $n_{95}$ | $n_{125}$ | $\beta\times10^6$ |
| Rood | 6678.4 | 1.43541 | 1.42464 | 359 | 1.43616 | 1.42539 | 359 | 1.43668 | 1.42570 | 366 |
| Geel | 5875.9 | 1.43801 | 1.42712 | 363 | 1.43877 | 1.42794 | 361 | 1.43926 | 1.42822 | 368 |
| Groen | 5015.7 | 1.44232 | 1.43134 | 366 | 1.44309 | 1.43214 | 365 | 1.44358 | 1.43245 | 371 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 1.44293 | 1.43195 | 366 | 1.44372 | 1.43277 | 365 | 1.44421 | 1.43308 | 371 |
| Blauw | 4713.1 | 1.44448 | 1.43344 | 368 | 1.44526 | 1.43422 | 368 | 1.44572 | 1.43456 | 372 |
| Indigo | 4471.6 | — | — | — | 1.44730 | 1.43623 | 369 | 1.44776 | 1.43654 | 374 |

Naar aanleiding van bovenstaande tabellen valt het volgende op te merken :

1e. Naarmate men hooger in de reeks komt, neemt de brekingsindex toe.

2e. Bij korte golflengten is $\beta$ grooter dan bij lange.

3e. Voor de hoogere termen der reeks is $\beta$ nagenoeg constant en bedraagt gemiddeld : 0.00036.

Uit de cijfers van SPOELSTRA kan worden berekend :

$$-\frac{dn}{dt}$$

| | |
|---|---|
| Stearinezuur | 0.00037 |
| Beheenzuur | 0.00036 |

Inderdaad is dus het gevonden getal de temperatuurcoëfficient der $CH_2$ groep.

---

[1]) D. B. SPOELSTRA ; Proefschrift Utrecht 1927 pg. 39 en 41.

## HOOFDSTUK VI.

### MOLECULAIRE REFRACTIES.

---

Uit de in de Hoofdstukken IV en V gegeven waarden voor $d_{95}$, $d_{125}$, $n_{95}$ en $n_{125}$, kan met behulp van het moleculairgewicht de moleculaire refractie der polymethyleenglykolen worden afgeleid.

Volledigheidshalve volgt hieronder nog eene tabel van de gebruikte moleculairgewichten:

| | |
|---|---|
| Aethyleenglykol | 62.05 |
| Trimethyleenglykol | 76.06 |
| Tetramethyleenglykol | 90.08 |
| Pentamethyleenglykol | 104.10 |
| Enneamethyleenglykol | 160.16 |
| Decamethyleenglykol | 174.18 |
| Undecamethyleenglykol | 188.19 |
| Dodecamethyleenglykol | 202.21 |
| Tridecamethyleenglykol | 216.22 |
| Tetradecamethyleenglykol | 230.24 |

Ter nadere toelichting diene, dat onder $GD_t$ wordt verstaan de moleculaire refractie volgens GLADSTONE-DALE bij $t^0$ C. $\left(\text{dus } \frac{n_t - 1}{d_t} M\right)$; de overige notaties, die betrekking hebben op de door LORENTZ-LORENZ en EIJKMAN gegeven formules zullen zonder meer duidelijk zijn.

$\lambda$ = 6678.4 Å (Rood)

| | $GD_{20}$ | $LL_{20}$ | $Ey_{20}$ | $GD_{95}$ | $LL_{95}$ | $Ey_{95}$ | $GD_{125}$ | $LL_{125}$ | $Ey_{125}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aethyleenglykol | 23.97 | 14.40 | 31.83 | 23.88 | 14.44 | 31.81 | 23.88 | 14.47 | 31.84 |
| Trimethyleenglykol | 31.54 | 18.91 | 41.84 | 31.48 | 18.99 | 41.88 | 31.44 | 19.02 | 41.88 |
| Tetramethyleenglykol | 39.28 | 23.50 | 52.06 | 39.24 | 23.63 | 52.12 | 39.19 | 23.66 | 52.17 |
| Pentamethyleenglykol | 47.06 | 28.12 | 62.33 | 46.98 | 28.25 | 62.41 | 46.94 | 28.30 | 62.43 |
| Enneamethyleenglykol | — | — | — | 77.87 | 46.74 | 103.36 | 77.75 | 46.81 | 103.35 |
| Decamethyleenglykol | — | — | — | 85.65 | 51.40 | 113.67 | 85.53 | 51.49 | 113.68 |
| Undecamethyleenglykol | — | — | — | 93.41 | 56.04 | 123.96 | 93.29 | 56.14 | 123.98 |
| Dodecamethyleenglykol | — | — | — | 101.14 | 60.66 | 134.21 | 101.07 | 60.81 | 134.30 |
| Tridecamethyleenglykol | — | — | — | 108.86 | 65.30 | 144.47 | 108.79 | 65.44 | 144.55 |
| Tetradecamethyleenglykol | — | — | — | 116.62 | 69.92 | 154.70 | 116.57 | 70.12 | 154.88 |

$\lambda$ = 5875.9 Å (Geel)

| | $GD_{20}$ | $LL_{20}$ | $Ey_{20}$ | $GD_{95}$ | $LL_{95}$ | $Ey_{95}$ | $GD_{125}$ | $LL_{125}$ | $Ey_{125}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aethyleenglykol | 24.11 | 14.47 | 32.01 | 24.02 | 14.52 | 31.99 | 24.02 | 14.55 | 32.02 |
| Trimethyleenglykol | 31.72 | 19.00 | 42.07 | 31.66 | 19.09 | 42.11 | 31.62 | 19.12 | 42.11 |
| Tetramethyleenglykol | 39.51 | 23.62 | 52.35 | 39.47 | 23.75 | 52.45 | 39.42 | 23.79 | 52.45 |
| Pentamethyleenglykol | 47.32 | 28.26 | 62.67 | 47.26 | 28.40 | 62.76 | 47.21 | 28.45 | 62.78 |
| Enneamethyleenglykol | — | — | — | 78.33 | 46.98 | 103.93 | 78.20 | 47.05 | 103.91 |
| Decamethyleenglykol | — | — | — | 86.16 | 51.66 | 114.31 | 86.04 | 51.76 | 114.32 |
| Undecamethyleenglykol | — | — | — | 93.96 | 56.33 | 124.65 | 93.85 | 56.44 | 124.68 |
| Dodecamethyleenglykol | — | — | — | 101.74 | 60.98 | 134.96 | 101.66 | 61.12 | 135.04 |
| Tridecamethyleenglykol | — | — | — | 109.54 | 65.63 | 145.28 | 109.44 | 65.79 | 145.36 |
| Tetradecamethyleenglykol | — | — | — | 117.31 | 70.28 | 155.58 | 117.26 | 70.48 | 155.75 |

$\lambda$ = 5015.7 Å (Groen).

| | $GD_{20}$ | $LL_{20}$ | $Ey_{20}$ | $GD_{95}$ | $LL_{95}$ | $Ey_{95}$ | $GD_{125}$ | $LL_{125}$ | $Ey_{125}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aethyleenglykol | 24.34 | 14.59 | 32.29 | 24.25 | 14.64 | 32.27 | 24.25 | 14.67 | 32.30 |
| Trimethyleenglykol | 32.02 | 19.16 | 42.44 | 31.96 | 19.25 | 42.48 | 31.92 | 19.28 | 42.49 |
| Tetramethyleenglykol | 39.89 | 23.82 | 52.83 | 39.84 | 23.95 | 52.92 | 39.80 | 23.99 | 52.93 |
| Pentamethyleenglykol | 47.79 | 28.50 | 63.25 | 47.71 | 28.63 | 63.33 | 47.67 | 28.69 | 63.35 |
| Enneamethyleenglykol | — | — | — | 79.10 | 47.38 | 104.89 | 78.97 | 47.45 | 104.87 |
| Decamethyleenglykol | — | — | — | 87.00 | 52.11 | 115.36 | 86.89 | 52.20 | 115.38 |
| Undecamethyleenglykol | — | — | — | 94.89 | 56.81 | 125.80 | 94.77 | 56.92 | 125.83 |
| Dodecamethyleenglykol | — | — | — | 102.75 | 61.50 | 136.21 | 102.66 | 61.65 | 136.30 |
| Tridecamethyleenglykol | — | — | — | 110.62 | 66.20 | 146.63 | 110.51 | 66.35 | 146.70 |
| Tetradecamethyleenglykol | — | — | — | 118.46 | 70.88 | 157.02 | 118.42 | 71.09 | 157.20 |

$\lambda$ = 4922.1 Å (Blauwgroen)

| | $GD_{20}$ | $LL_{20}$ | $Ey_{20}$ | $GD_{95}$ | $LL_{95}$ | $Ey_{95}$ | $GD_{125}$ | $LL_{125}$ | $Ey_{125}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aethyleenglykol | 24.37 | 14.61 | 32.33 | 24.28 | 14.65 | 32.31 | 24.28 | 14.69 | 32.35 |
| Trimethyleenglykol | 32.06 | 19.18 | 42.50 | 32.01 | 19.27 | 42.54 | 31.96 | 19.30 | 42.54 |
| Tetramethyleenglykol | 39.95 | 23.85 | 52.90 | 39.90 | 23.98 | 52.99 | 39.85 | 24.02 | 53.00 |
| Pentamethyleenglykol | 47.86 | 28.53 | 63.33 | 47.79 | 28.67 | 63.42 | 47.74 | 28.73 | 63.44 |
| Enneamethyleenglykol | — | — | — | 79.21 | 47.44 | 105.04 | 79.09 | 47.51 | 105.02 |
| Decamethyleenglykol | — | — | — | 87.14 | 52.17 | 115.53 | 87.02 | 52.27 | 115.54 |
| Undecamethyleenglykol | — | — | — | 95.02 | 56.88 | 125.97 | 94.91 | 57.00 | 126.01 |
| Dodecamethyleenglykol | — | — | — | 102.89 | 61.57 | 136.39 | 102.81 | 61.73 | 136.48 |
| Tridecamethyleenglykol | — | — | — | 110.77 | 66.28 | 146.82 | 110.67 | 66.43 | 146.91 |
| Tetradecamethyleenglykol | — | — | — | 118.64 | 70.97 | 157.23 | 118.59 | 71.18 | 157.42 |

$\lambda$ = 4713.1 Å (Blauw)

| | $GD_{20}$ | $LL_{20}$ | $Ey_{20}$ | $GD_{95}$ | $LL_{95}$ | $Ey_{95}$ | $GD_{125}$ | $LL_{125}$ | $Ey_{125}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aethyleenglykol | 24.45 | 14.65 | 32.43 | 24.36 | 14.70 | 32.41 | 24.36 | 14.73 | 32.45 |
| Trimethyleenglykol | 32.17 | 19.24 | 42.63 | 32.10 | 19.32 | 42.67 | 32.06 | 19.36 | 42.67 |
| Tetramethyleenglykol | 40.08 | 23.92 | 53.06 | 40.03 | 24.04 | 53.15 | 39.98 | 24.09 | 53.16 |
| Pentamethyleenglykol | 48.02 | 28.61 | 63.53 | 47.94 | 28.75 | 63.61 | 47.90 | 28.81 | 63.64 |
| Enneamethyleenglykol | — | — | — | 79.47 | 47.57 | 105.36 | 79.35 | 47.65 | 105.35 |
| Decamethyleenglykol | — | — | — | 87.42 | 52.32 | 115.89 | 87.30 | 52.42 | 115.90 |
| Undecamethyleenglykol | — | — | — | 95.34 | 57.05 | 126.37 | 95.22 | 57.16 | 126.40 |
| Dodecamethyleenglykol | — | — | — | 103.25 | 61.76 | 136.83 | 103.16 | 61.91 | 136.92 |
| Tridecamethyleenglykol | — | — | — | 111.16 | 66.48 | 147.31 | 111.05 | 66.63 | 147.37 |
| Tetradecamethyleenglykol | — | — | — | 119.04 | 71.18 | 157.73 | 119.00 | 71.39 | 157.92 |

$\lambda$ = 4471.6 Å (Indigo)

| | $GD_{20}$ | $LL_{20}$ | $Ey_{20}$ | $GD_{95}$ | $LL_{95}$ | $Ey_{95}$ | $GD_{125}$ | $LL_{125}$ | $Ey_{125}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Aethyleenglykol | 24.56 | 14.71 | 32.56 | 24.47 | 14.75 | 32.55 | 24.46 | 14.79 | 32.58 |
| Trimethyleenglykol | 32.31 | 19.31 | 42.80 | 32.24 | 19.40 | 42.84 | 32.20 | 19.43 | 42.85 |
| Tetramethyleenglykol | 40.25 | 24.01 | 53.27 | 40.21 | 24.14 | 53.37 | 40.16 | 24.18 | 53.38 |
| Pentamethyleenglykol | 48.23 | 28.72 | 63.79 | 48.13 | 28.85 | 63.85 | 48.09 | 28.91 | 63.87 |
| Enneamethyleenglykol | — | — | — | 79.83 | 47.76 | 105.80 | 79.71 | 47.84 | 105.80 |
| Decamethyleenglykol | — | — | — | 87.83 | 52.53 | 116.39 | 87.70 | 52.63 | 116.49 |
| Undecamethyleenglykol | — | — | — | 95.77 | 57.27 | 126.91 | 95.67 | 57.39 | 126.95 |
| Dodecamethyleenglykol | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| Tridecamethyleenglykol | — | — | — | 111.67 | 66.74 | 147.94 | 111.56 | 66.90 | 148.01 |
| Tetradecamethyleenglykol | — | — | — | 119.61 | 71.46 | 158.41 | 119.54 | 71.68 | 158.59 |

# HOOFDSTUK VII.

## De Groeprefracties.

Uit de in het vorige hoofdstuk medegedeelde cijfers kan men de groeprefracties van $CH_2$ en van $CH_2OH$ berekenen.

Bij deze berekening werd de eerste term der reeks (aethyleenglykol) niet medegerekend, omdat deze geen regelmatig verschil met den volgenden term vertoont.

Verder werden de metingen aan enneamethyleenglykol bij de berekening niet medegeteld, omdat van dit glykol de zuiverheid niet voldoende vaststond. (Zooals op blz. 26 is beschreven, kon wegens gebrek aan stof de zuivering niet ver genoeg voortgezet worden).

Noemt men de refractie van $CH_2$ x en de refractie van $CH_2OH$ y, dan gelden de volgende vergelijkingen:

$$\begin{aligned} x + 2y &= m_3 \\ 2x + 2y &= m_4 \\ 3x + 2y &= m_5 \end{aligned}$$

waarin $m_3$, $m_4$ en $m_5$ respectievelijk de moleculaire refracties van tri-, tetra- en pentamethyleenglykol voorstellen.

Door aftrekking vindt men:

$$\begin{aligned} m_5 - m_4 &= x \\ m_4 - m_3 &= x \end{aligned}$$

Neemt men van de zoo verkregen waarden voor x het gemiddelde, dan kan men met behulp hiervan en van het drietal bovengenoemde vergelijkingen drie waarden voor y berekenen. Door van deze het gemiddelde te nemen, vindt men eene voldoend nauwkeurige waarde.

Voor de berekening der groeprefracties bij 95°C. en bij 125°C. staan de volgende vergelijkingen ter beschikking:

$$\begin{aligned} x + 2y &= m_3 \\ 2x + 2y &= m_4 \\ 3x + 2y &= m_5 \\ 8x + 2y &= m_{10} \\ 9x + 2y &= m_{11} \\ 10x + 2y &= m_{12} \\ 11x + 2y &= m_{13} \\ 12x + 2y &= m_{14} \end{aligned}$$

Uit dit stel vergelijkingen werden x en y met behulp van de methode der kleinste quadraten opgelost en daarna in de oorspronkelijke vergelijkingen ingevuld. Daardoor verkrijgt men een aantal berekende waarden voor de moleculaire refracties der glykolen. Noemt men deze waarden $M_3$, $M_4$, ..... $M_{14}$ en verder de afwijkingen van de gevonden waarden $\nu_3$ $(= M_3 - m_3)$, $\nu_4$ $(= M_4 - m_4)$, ..... $\nu_{14}$, dan wordt de waarschijnlijke fout in de moleculaire refractie

$$\varepsilon = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{\Sigma\nu^2}{n-1,}}$$

waarin n het aantal vergelijkingen (dus in ons geval $n = 8$). Uit de bij de berekening gevonden normaalvergelijkingen kan men vinden hoe groot de waarschijnlijke fouten in x en in y zijn. Kortheidshalve noem ik hier slechts de uitkomsten:

$$\varepsilon_x = \varepsilon\sqrt{\frac{8}{1056}} = \frac{1}{11}\,\varepsilon$$

$$\varepsilon_y = \frac{1}{2}\,\varepsilon\sqrt{\frac{524}{1056}} = 0.35\,\varepsilon$$

In achterstaande tabellen is (voor zoover ze met behulp van de methode der kleinste quadraten berekend zijn) ook steeds $100^2\Sigma\nu^2$ en $100\varepsilon$ opgenomen.

Men neme daarbij in aanmerking dat voor de indigokleurige heliumlijn ($\lambda = 4471.6$ Å) met ééne vergelijking minder moest worden volstaan.

Groeprefracties bij 20°C.

| Kleur | Å | G.D. $CH_2$ | G.D. $CH_2OH$ | L.L. $CH_2$ | L.L. $CH_2OH$ | Ey. $CH_2$ | Ey. $CH_2OH$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 7.76 | 11.89 | 4.605 | 7.15 | 10.245 | 15.79 |
| Geel | 5875.9 | 7.80 | 11.96 | 4.63 | 7.18 | 10.30 | 15.88 |
| Groen | 5015.7 | 7.885 | 12.065 | 4.67 | 7.24 | 10.405 | 16.015 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 7.91 | 12.07 | 4.675 | 7.25 | 10.415 | 16.04 |
| Blauw | 4713.1 | 7.925 | 12.12 | 4.685 | 7.275 | 10.45 | 16.085 |
| Indigo | 4471.6 | 7.96 | 12.17 | 4.705 | 7.30 | 10.495 | 16.15 |

Groeprefracties (formule G.D.) bij 95°C.

| Kleur | Å | $100^2\Sigma\nu^2$ | $100\,\varepsilon$ | $CH_2$ | $CH_2OH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 7 | 0.67 | 7738 ± 0.001 | 11.878 ± 0.002 |
| Geel | 5875.9 | 8 | 0.71 | 7.785 ± 0.001 | 11.945 ± 0.002 |
| Groen | 5015.7 | 12 | 0.87 | 7.864 ± 0.001 | 12.054 ± 0.003 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 9 | 0.76 | 7.874 ± 0.001 | 12.080 ± 0.003 |
| Blauw | 4713.1 | 15 | 0.98 | 7.903 ± 0.001 | 12.108 ± 0.003 |
| Indigo | 4471.6 | 9 | 0.82 | 7.941 ± 0.001 | 12.154 ± 0.003 |

Groeprefracties (formule G.D.) bij 125°C.

| Kleur | Å | $100^2\Sigma\nu^2$ | $100\,\varepsilon$ | $CH_2$ | $CH_2OH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 80 | 2.25 | 7.735 ± 0.002 | 11.855 ± 0.008 |
| Geel | 5875.9 | 51 | 1.80 | 7.781 ± 0.002 | 11.922 ± 0.006 |
| Groen | 5015.7 | 57 | 1.90 | 7.859 ± 0.002 | 12.035 ± 0.007 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 55 | 1.87 | 7.871 ± 0.002 | 12.050 ± 0.007 |
| Blauw | 4713.1 | 89 | 2.38 | 7.898 ± 0.002 | 12.086 ± 0.008 |
| Indigo | 4471.6 | 62 | 2.14 | 7.936 ± 0.002 | 12.135 ± 0.007 |

Groeprefracties (formule L.L.) bij 95°C.

| Kleur | Å | $100^2\Sigma\nu^2$ | $100\,\varepsilon$ | $CH_2$ | $CH_2OH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 3 | 0.44 | 4.630 ± 0.000 | 7.182 ± 0.002 |
| Geel | 5875.9 | 2 | 0.36 | 4.654 ± 0.000 | 7.220 ± 0.001 |
| Groen | 5015.7 | 4 | 0.50 | 4.694 ± 0.000 | 7.278 ± 0.002 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 3 | 0.44 | 4.700 ± 0.000 | 7.287 ± 0.002 |
| Blauw | 4713.1 | 4 | 0.50 | 4.715 ± 0.000 | 7.303 ± 0.002 |
| Indigo | 4471.6 | 7 | 0.72 | 4.734 ± 0.001 | 7.332 ± 0.002 |

Groeprefracties (formule L.L.) bij 125°C.

| Kleur | Å | $100^2\Sigma\nu^2$ | $100\,\varepsilon$ | $CH_2$ | $CH_2OH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 27 | 1.29 | 4.643 ± 0.001 | 7.184 ± 0.005 |
| Geel | 5875.9 | 17 | 1.04 | 4.667 ± 0.001 | 7.224 ± 0.004 |
| Groen | 5015.7 | 24 | 1.23 | 4.708 ± 0.001 | 7.283 ± 0.004 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 22 | 1.18 | 4.714 ± 0.001 | 7.292 ± 0.004 |
| Blauw | 4713.1 | 24 | 1.23 | 4.728 ± 0.001 | 7.313 ± 0.004 |
| Indigo | 4471.6 | 22 | 1.28 | 4.748 ± 0.001 | 7.336 ± 0.005 |

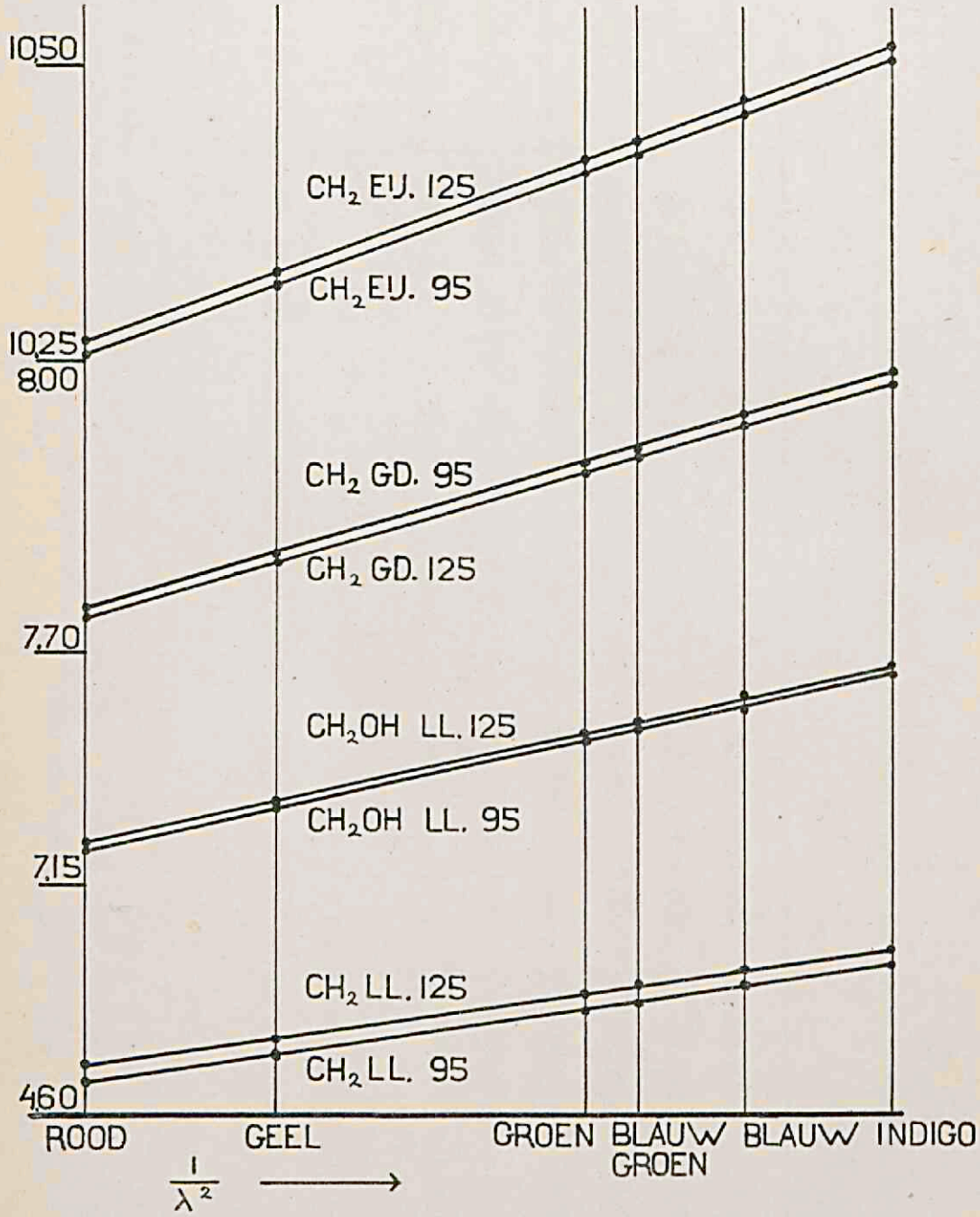
Groeprefracties (formule Ey.) bij 95°C.

| Kleur | Å | $100^2\Sigma\nu^2$ | $100\,\varepsilon$ | $CH_2$ | $CH_2OH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 19 | 1.10 | 10.258 ± 0.001 | 15.810 ± 0.004 |
| Geel | 5875.9 | 10 | 0.80 | 10.315 ± 0.001 | 15.904 ± 0.003 |
| Groen | 5015.7 | 11 | 0.84 | 10.412 ± 0.001 | 16.042 ± 0.003 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 15 | 0.98 | 10.426 ± 0.001 | 16.066 ± 0.003 |
| Blauw | 4713.1 | 15 | 0.98 | 10.461 ± 0.001 | 16.111 ± 0.003 |
| Indigo | 4471.6 | 13 | 0.98 | 10.507 ± 0.001 | 16.170 ± 0.003 |

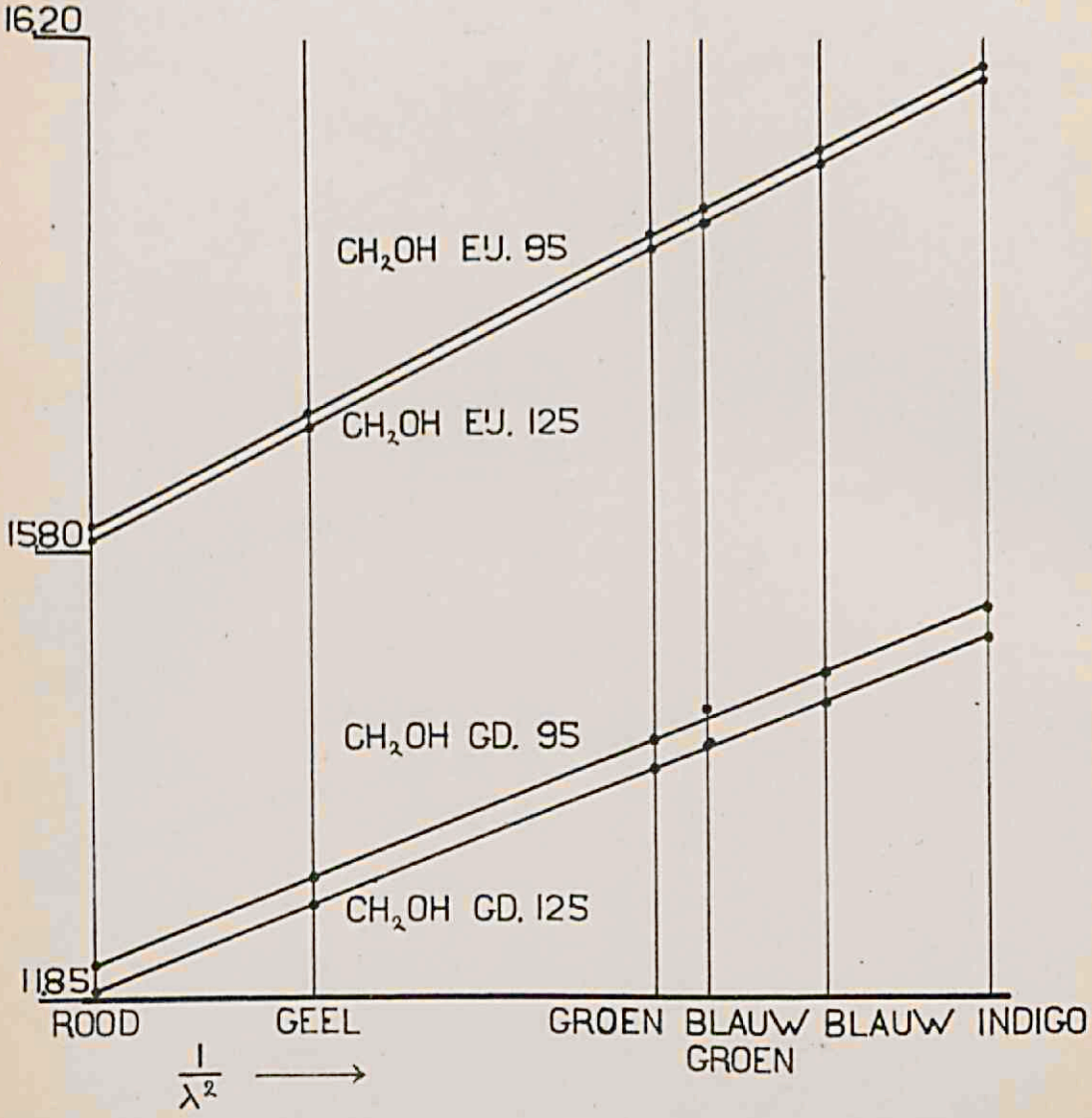
Groeprefracties (formule Ey.) bij 125°C.

| Kleur | Å | $100^3\Sigma\nu^3$ | $100\,\varepsilon$ | $CH_2$ | $CH_3OH$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Rood | 6678.4 | 113 | 2.68 | 10.267 ± 0.002 | 15.806 ± 0.009 |
| Geel | 5875.9 | 103 | 2.56 | 10.325 ± 0.002 | 15.892 ± 0.009 |
| Groen | 5015.7 | 104 | 2.57 | 10.422 ± 0.002 | 16.033 ± 0.009 |
| Blauwgroen | 4922.1 | 102 | 2.54 | 10.437 ± 0.002 | 16.053 ± 0.009 |
| Blauw | 4713.1 | 129 | 2.86 | 10.471 ± 0.003 | 16.101 ± 0.010 |
| Indigo | 4471.6 | 55 | 2.02 | 10.518 ± 0.002 | 16.164 ± 0.007 |

Figuur 6.


10,50
10,25
8,00
7,70
7,15
4,60
CH2 EU. 125
CH2 EU. 95
CH2 GD. 95
CH2 GD. 125
CH2OH LL. 125
CH2OH LL. 95
CH2 LL. 125
CH2 LL. 95
ROOD
GEEL
GROEN
BLAUW GROEN
BLAUW
INDIGO
1/λ²

Figuur 7.


16,20
15,80
11,85
CH₂OH EU. 95
CH₂OH EU. 125
CH₂OH GD. 95
CH₂OH GD. 125
ROOD
GEEL
GROEN
BLAUW GROEN
BLAUW
INDIGO
1/λ²

Teekent men in eene grafiek de groeprefracties als functie van $\frac{1}{\lambda^2}$, dan verkrijgt men rechte lijnen. (zie figuur 6 en 7)

Voor de groeprefracties geldt derhalve de interpolatie-formule van CAUCHY.

Men kan dus de groeprefracties vinden uit:

$$G = x + \frac{y}{\lambda^2}$$

(G = groeprefractie
$\lambda$ = golflengte in microns
x en y zijn constanten).

In deze formule is x de groeprefractie bij oneindige golflengte, terwijl y met de dispersie in verband staat. Rekent men x en y uit volgens de methode der kleinste quadraten, dan wordt gevonden:

| Formule | Groep | t | x | y |
|---|---|---|---|---|
| G.D. | $CH_2$ | 95 | 7.573 ± 0.001 | 0.0734 ± 0.0003 |
| G.D. | $CH_2$ | 125 | 7.571 ± 0.001 | 0.0728 ± 0.0003 |
| G.D. | $CH_2OH$ | 95 | 11.653 ± 0.005 | 0.1013 ± 0.0010 |
| G.D. | $CH_2OH$ | 125 | 11.627 ± 0.002 | 0.1020 ± 0.0005 |
| L.L. | $CH_2$ | 95 | 4.545 ± 0.001 | 0.0377 ± 0.0002 |
| L.L. | $CH_2$ | 125 | 4.557 ± 0.001 | 0.0380 ± 0.0002 |
| L.L. | $CH_2OH$ | 95 | 7.063 ± 0.002 | 0.0539 ± 0.0004 |
| L.L. | $CH_2OH$ | 125 | 7.062 ± 0.003 | 0.0554 ± 0.0007 |
| Ey. | $CH_2$ | 95 | 10.054 ± 0.001 | 0.0903 ± 0.0003 |
| Ey. | $CH_2$ | 125 | 10.062 ± 0.002 | 0.0909 ± 0.0004 |
| Ey. | $CH_2OH$ | 95 | 15.522 ± 0.005 | 0.1307 ± 0.0010 |
| Ey. | $CH_2OH$ | 125 | 15.515 ± 0.001 | 0.1301 ± 0.0003 |

Uit de waarschijnlijke fouten blijkt dat de aansluiting tusschen berekende en gevonden groeprefracties zeer goed moet zijn.

Verder valt op te merken:

1e Voor de formule G.D. zijn de temperatuurcoëfficienten der groeprefracties negatief; voor de formule L.L. daarentegen positief. Dit is in overeenstemming met de ervaring van vroegere onderzoekers bij de moleculaire refractie.

2e Voor de formule Ey, is de temperatuurcoëfficient der $CH_2$-groep positief, die der $CH_2OH$-groep daarentegen negatief.

3e Of de waarde van y van de temperatuur afhangt, is uit de beschikbare gegevens niet met zekerheid af te leiden.

4e Men kan de gevonden waarde der groeprefractie in verband brengen met de diëlectriciteitsconstante.

Berekent men n.l. voor de vier hoogste termen der reeks het moleculairvolume $\frac{M}{d}$, dan vindt men:

| | 95°C. | 125°C. |
|---|---|---|
| Undecamethyleenglykol | 214.90 | 220.03 |
| Dodecamethyleenglykol | 232.29 | 238.00 |
| Tridecamethyleenglykol | 249.65 | 255.74 |
| Tetradecamethyleenglykol | 267.07 | 273.80 |

Hieruit volgt het moleculairvolume van de $CH_2$-groep:

| | 95°C. | 125°C. |
|---|---|---|
| $C_{12} - C_{11}$ | 17.39 | 17.97 |
| $C_{13} - C_{12}$ | 17.36 | 17.74 |
| $C_{14} - C_{13}$ | 17.42 | 18.06 |
| Gemiddeld: $\frac{M}{d}$ = | 17.39 | 17.92 |

Indien men nu deze waarden invult in G.D.$\infty$ en L.L.$\infty$, kan men $n\infty$ respectievelijk $n^2\infty$ berekenen. In aanmerking nemende dat (bijzondere omstandigheden uitgesloten) de diëlectriciteitsconstante $\varepsilon = n^2\infty$ kan men dus langs dezen weg laatstgenoemde grootheid berekenen.

Kortheidshalve vermeld ik alleen het eindresultaat:

| | $\varepsilon_{95}$ | $\varepsilon_{125}$ |
|---|---|---|
| Uit G.D. | 2.061 | 2.023 |
| Uit L.L. | 2.061 | 2.023 |

De gevonden cijfers zouden dus voorstellen de diëlectriciteitsconstante eener stof die alleen uit $CH_2$groepen is opgebouwd. Dit is ten naastenbij het geval bij paraffine en de gevonden cijfers komen dan ook zeer goed overeen met de diëlectriciteitsconstante van deze laatste stof.

Berekent men ook voor de $CH_2OH$groep de diëlectriciteitsconstante, dan wordt gevonden:

| | 95°C. | 125°C. |
|---|---|---|
| Uit G.D. | 1.958 | 1.949 |
| Uit L.L. | 1.958 | 1.950 |

Zooals vooruit te verwachten was, kloppen deze cijfers in het geheel niet met de waarden, gevonden voor stoffen die rijk aan $CH_2OH$groepen zijn.

Het is namelijk reeds lang bekend dat voor deze stoffen de betrekking $\varepsilon = n^2\infty$ niet opgaat; de diëlectriciteitsconstante is abnormaal hoog.

## Berekening van de Groeprefractie van $CH_2OH$ uit de Literatuur.

Ook uit waarnemingen van andere onderzoekers kan het refractometrisch aequivalent der $CH_2OH$-groep worden afgeleid. Bij deze berekening, die hieronder wordt uitgevoerd,

zal ik mij bepalen tot de formule van Gladstone-Dale voor geel Heliumlicht (of Natriumlicht).

Het is in de eerste plaats noodig om uit de homologe reeks der paraffinen de waarden voor $CH_2$ en H (eindstandig) te berekenen. Door daarna van deze cijfers gebruik te maken in de homologe reeks der eenwaardige verzadigde alcoholen, kan men het aequivalent der groep $CH_2OH$ vinden.

Voor de homologe reeks der paraffinen zijn de volgende waarden gevonden:

*Temperatuur* = 15°C.

| Aantal C-atomen | Koolwaterstof | G.D. | △ | Auteur |
|---|---|---|---|---|
| 7 | Heptaan | 56.89 | | L.J. [1]) |
| 8 | Octaan | 64.68 | 7.79 | L.J. [1]) |
| 10 | Decaan | 80.28 | 2 × 7.80 | L.J. [1]) |
| 17 | Heptadecaan | 134.92 | 7 × 7.81 | Ey. [2]) |

De waarden voor $CH_2$ en voor H (eindstandig) kan men vinden door oplossen van de volgende vergelijkingen.

$$\begin{aligned} 7\ CH_2 + 2\ H &= 56.89 \\ 8\ CH_2 + 2\ H &= 64.68 \\ 10\ CH_2 + 2\ H &= 80.28 \\ 17\ CH_2 + 2\ H &= 134.92 \end{aligned}$$

Lost men deze vergelijkingen op volgens de methode der kleinste kwadraten, dan vindt men: [3])

$$\left.\begin{aligned} CH_2 &= 7.80 \pm 0.00 \\ H &= 1.13 \pm 0.01 \end{aligned}\right\} t = 15°C.$$

---

[1]) LANDOLT en JAHN: Z. physik. Chem. **10**, 302 (1892).

[2]) EYKMAN: Recherches refractometriques.

[3]) Alle fouten zijn *waarschijnlijke* fouten.

Om ook bij 80°C. deze waarden te berekenen kan men gebruik maken van een aantal door Eykman[1]) gevonden cijfers, die in de volgende tabel vereenigd zijn.

*Temperatuur* = 80°C.

| Aantal C-atomen | Koolwaterstof | G.D. | Δ |
|---|---|---|---|
| 8 | Octaan | 64.38 | |
| 17 | Heptadecaan | 134.48 | 9 × 7.79 |
| 18 | Octadecaan | 142.26 | 7.78 |
| 19 | Nonadecaan | 150.06 | 7.80 |
| 20 | Eikosaan | 157.87 | 7.81 |
| 21 | Heneikosaan | 165.65 | 7.78 |
| 22 | Dokosaan | 173.46 | 7.81 |
| 23 | Trikosaan | 181.20 | 7.74 |
| 32 | Dotriakontaan | 251.43 | 9 × 7.79 |

Door oplossing van de vergelijkingen:

$$\begin{aligned}
8\ CH_2 + 2\ H &= 64.38\\
17\ CH_2 + 2\ H &= 134.48\\
18\ CH_2 + 2\ H &= 142.26\\
19\ CH_2 + 2\ H &= 150.06\\
20\ CH_2 + 2\ H &= 157.87\\
21\ CH_2 + 2\ H &= 165.65\\
22\ CH_2 + 2\ H &= 173.46\\
23\ CH_2 + 2\ H &= 181.20\\
32\ CH_2 + 2\ H &= 251.43
\end{aligned}$$

vinden wij:

$$\left.\begin{aligned} CH_2 &= 7.79 \pm 0.00\\ H &= 1.04 \pm 0.03 \end{aligned}\right\} t = 80°C.$$

Dat de waterstofwaarde hier zooveel minder nauwkeurig berekend kan worden ligt voor een gedeelte aan het geringe gewicht van twee waterstofatomen in eenen langen $CH_2$-keten.

---

[1]) EYKMAN: Recherches refractometriques.

## Berekening van de Waarde voor $H + CH_2OH$.

Voor de homologe reeks der verzadigde eenwaardige alcoholen vindt men in de literatuur de volgende cijfers opgegeven:

*Temperatuur* 18°C.

| Aantal C-Atomen | Naam | G.D. | △ | Auteur |
|---|---|---|---|---|
| 3 | Propylalcohol | 28.73 | | L.J. [1]) |
| 4 | Butylalcohol | 36.53 | 7.80 | Ey. [2]) |
| 7 | Heptylalcohol | 59.93 | 3 × 7.80 | Ey. [2]) |

Door oplossing van de vergelijkingen:

$$2\ CH_2 + (H + CH_2OH) = 28.73$$
$$3\ CH_2 + (H + CH_2OH) = 36.53$$
$$6\ CH_2 + (H + CH_2OH) = 59.93$$

wordt gevonden:

$$\left.\begin{aligned} CH_2 &= 7.80 \pm 0.00 \\ H + CH_2OH &= 13.13 \pm 0.00 \end{aligned}\right\} \quad t = 18°C.$$

Verder vinden wij [2]):

*Temperatuur* = 80°C.

| Aantal C-atomen | Naam | G.D. | △ |
|---|---|---|---|
| 7 | Heptylalcohol | 59.77 | |
| 8 | Octylalcohol | 67.56 | 7.79 |
| 16 | Cetylalcohol | 129.90 | 8 × 7.79 |

---

[1]) Landolt en Jahn; Z. Physik. Chem. **10**, 317 (1892).
[2]) Eykman; Recherches refractometriques.

Dus:

$$6\ CH_2 + (H + CH_2OH) = 59.77$$
$$7\ CH_2 + (H + CH_2OH) = 67.56$$
$$15\ CH_2 + (H + CH_2OH) = 129.90$$

waaruit volgt:

$$\left.\begin{aligned} CH_2 &= 7.79 \pm 0.00 \\ H + CH_2OH &= 13.02 \pm 0.00 \end{aligned}\right\} \quad t = 80^0C.$$

In verband met de bij 18°C. voor deze grootheden gevonden waarden volgt:

$$\left.\begin{aligned} CH_2 &= 7.80 \pm 0.00 \\ H + CH_2OH &= 13.13 \pm 0.00 \end{aligned}\right\} \quad t = 20^0C.$$

Alles bij elkaar genomen hebben wij nu de volgende gegevens ter beschikking:

| | 20°C. | 80°C. |
|---|---|---|
| $CH_2$ = | 7.80 ± 0.00 | 7.79 ± 0.00 |
| $H + CH_2OH$ = | 13.13 ± 0.00 | 13.02 ± 0.00 |

| | 20°C. | 80°C. |
|---|---|---|
| $CH_2$ = | 7.80 ± 0.00 | 7.79 ± 0.00 |
| $H$ = | 1.13 ± 0.01 | 1.04 ± 0.03 |

waaruit volgt:

| | 20°C. | 80°C. |
|---|---|---|
| $CH_2OH$ = | 12.00 ± 0.01 | 11.98 ± 0.03 |

Uit de door mij verrichtte metingen volgt voor de waarde van $CH_2OH$:

| | | |
|---|---|---|
| bij | 20°C. | 11.958 ± 0.004 |
| „ | 95°C. | 11.945 ± 0.002 |
| „ | 125°C. | 11.922 ± 0.006 |

De uit de literatuur opgaven berekende waarden voor de $CH_2$groep zijn ongetwijfeld onnauwkeurig wegens de onzekerheid in het equivalent der eindstandige waterstof.

# HOOFDSTUK VIII.

## De Temperatuurcoëfficienten der verschillende Formules.

---

In het algemeen is gebleken dat de formule G.D. eenen negatieven en de formule L.L. eenen positieven temperatuurcoëfficient heeft.

De formule Ey. zou zich van de beide andere in zooverre onderscheiden dat de temperatuurcoëfficient nagenoeg nul wordt.

Intusschen bleken deze algemeene regelen niet altijd op te gaan. Het lijkt derhalve gewenscht een nader onderzoek in te stellen naar de afhankelijkheid der specifieke refracties van de temperatuur.

Stellen wij $\frac{n-1}{d} = gd$, dan is $\frac{dgd}{dt} = -\frac{n-1}{d^2}\frac{dd}{dt} + \frac{1}{d}\frac{dn}{dt}$

Is hierin $-\frac{dd}{dt} = \alpha$ en $-\frac{dn}{dt} = \beta$, dan wordt:

$$\frac{dgd}{dt} = \frac{n-1}{d^2}\alpha - \frac{\beta}{d}$$

$$\frac{dgd}{dt} = \frac{1}{d}\left(\frac{n-1}{d}\alpha - \beta\right)$$

De temperatuurcoëfficient der functie volgens Gladstone-Dale is derhalve negatief als $\beta > \frac{n-1}{d}\alpha$ en dit is meestal het geval. Wordt echter $\frac{n-1}{d}\alpha > \beta$, dan wordt $\frac{dgd}{dt}$ een positief getal.

KALLF[1]) vond voor pentachloorbenzol (geel He licht: 5876 Å)

$$n_{95} = 1.58218,\ d = 1.6330$$
$$\alpha = 0.00132,\ \beta = 0.000457,$$

waaruit volgt:

$$\frac{n-1}{d}\alpha = 0.000471$$
$$\beta = 0.000457$$

zoodat inderdaad $\frac{dgd}{dt}$ hier positief wordt.

Onderzoeken wij ook de afhankelijkheid van $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ van de temperatuur, dan blijkt:

$$\frac{dll}{dt} = \frac{1}{d}\left\{\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}\alpha - \frac{6n}{(n^2+2)^2}\beta\right\}$$

Voor pentachloorbenzol is

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}\alpha = 0.0002698$$

$$\frac{6n}{(n^2+2)^2}\beta = 0.0002139$$

zoodat hier de temperatuurcoëfficient positief blijft.

Voor de formule van EYKMAN $\left(\frac{n^2-1}{n+0.4}\frac{1}{d} = ey\right)$ geldt:

$$\frac{dey}{dt} = \frac{1}{d}\left[\frac{n^2-1}{n+0.4}\frac{1}{d}\alpha - \frac{n^2+0.8n+1}{n^2+0.8n+0.16}\beta\right]$$

waarbij voor pentachloorbenzol:

$$\frac{n^2-1}{n+0.4}\frac{1}{d}\alpha = 0.00061$$

$$\frac{n^2+0.8n+1}{n^2+0.8n+0.16}\beta = 0.00055$$

---

[1]) Proefschrift: Amsterdam 1924 blz. 50.

Ook hier is dus de temperatuurcoëfficient positief en in grootte ongeveer gelijk aan die van de formule L.L.

Uit de door mij gevonden cijfers (zie blz. 97-103) kwam vast te staan dat de onderzochte groepaequivalenten ook verschillende temperatuurcoëfficienten hebben. Ik moet dus op grond van anderer en eigen onderzoek tot de conclusie komen dat het geenen zin heeft te zoeken naar eene formule zonder temperatuurcoëfficient. Wèl zal men door zorgvuldige berekening uit een meer of minder gelukkig gekozen materiaal tot eene „gemiddelde formule" (type Eykman) kunnen komen, maar niets geeft ons waarborg dat die formule ook zal kunnen worden gebruikt bij andere stoffen.

Men kan dus de formule van Eykman zonder bezwaar laten vervallen. Blijft de keuze tusschen G.D. en L.L. Velen kiezen de laatste formule, omdat deze met behulp van de electronentheorie kan worden afgeleid; zij vergeten echter dat de formule slechts juist is indien $\lambda = \infty$.

Men gebruike daarom liever de formule G.D. welke het voordeel heeft veel eenvoudiger te zijn dan de formule L.L.

Maar dan geve men zich ook ter dege rekenschap van het feit dat de groeprefracties temperatuurcoëfficienten hebben en dat nauwkeurige metingen noodig zijn om de waarden bij verschillende temperaturen te vinden. Als experimenteel materiaal kieze men liefst een groot aantal zuivere verbindingen eener homologe reeks.

Verder houde men zich aan de methode van Eykman en werke met groeprefracties.

Voor de toekomst ligt hier nog een ruim arbeidsveld.

# OVERZICHT.

De dibenzoaten der disjunctglykolen $(CH_2)_2(OH)_2$ tot en met $(CH_2)_5(OH)_2$ werden bereid en gezuiverd; van deze was het pentamethyleendibenzoaat nog niet eerder in de literatuur beschreven.

Uit deze dibenzoaten werden de bijbehoorende glykolen gemaakt; ook de door CHUIT bereide stoffen $(CH_2)_9(OH)_2$ tot en met $(CH_2)_{14}(OH)_2$ werden zorgvuldig gezuiverd.

Van alle preparaten werden dichtheden en brekingsindices bepaald met behulp van het door EYKMAN beschreven instrumentarium.

Een microprisma werd geconstrueerd, waardoor het mogelijk is den brekingsindex van ± 150 $mM^3$ stof bij hoogere temperaturen te meten.

Uit de waarnemingen werden de moleculaire refracties der disjunctglykolen berekend; lineaire afhankelijkheid van het aantal koolstofatomen in het molecule bleek te bestaan vanaf $(CH_2)_3(OH)_3$. Hierdoor was het mogelijk de groeprefracties van $CH_2$ en $CH_2OH$ te berekenen.

Deze groeprefracties bleken eene lineaire functie van $\frac{1}{\lambda^2}$ te zijn.

# STELLINGEN.

I.

Eene uitsluitend thermodynamische behandeling van physisch-chemische problemen is af te keuren.

II.

Het door HUDIG en HETTERSCHY (Chem. Weekbl. **25**, 501, 1928) geopperde denkbeeld tot splitsing van het chemisch massaonderzoek in eenvoudige manipulaties verdient eene zorgvuldige bestudeering.

III.

Het in de bijlage van K. B. 4 Aug. 1925 S. 345 gegeven voorschrift voor de bepaling van werkzaam chloor in chloorkalk kan tot moeilijkheden aanleiding geven.

IV.

De bepaling van het $Pb_3O_4$gehalte van menie volgens BUNSEN verdient de voorkeur boven de methode volgens DIEHL-TOPF.

BUNSEN; Ann. d. Chem. **86**, 265 (1853).
DIEHL; Dingl. polyt. Journ. **242**, 196 (1882).
TOPF; Zeitschr. anal. Ch. **26**, 296 (1887).

V.

De methode der kleine plaatcultures volgens FROST-VAN OYEN-CLARENBURG verdient, in het algemeen genomen, niet de voorkeur boven andere bacteriologische werkwijzen tot telling van microörganismen.

VI.

De theorie van MOESVELD en DE MEESTER omtrent den wederzijdschen invloed van opgeloste stof en oplosmiddel is voor de refractometrie van groot belang.

W. A. T. DE MEESTER: Proefschrift Utrecht 1928.

VII.

De waarschijnlijkheid is groot dat de organische chemie ons de specifieke reagentia zal leveren, die voor de quantitatieve analyse der metaalionen noodig zijn.

VIII.

Het is wenschelijk dat de diëlectriciteitsconstante van organische verbindingen aan een uitgebreid onderzoek wordt onderworpen. Men beperke zich daarbij niet tot éénen aggregaattoestand.

IX.

Het heeft geenen zin een smeltpunt van rietsuiker zonder meer te vermelden.

X.

Bij de keuring van anorganische verfstoffen dient niet uitsluitend van analytisch-chemische, doch ook van colloïdchemische methoden gebruik te worden gemaakt.

XI.

Uit de oppervlaktespanning van gelatineoplossingen kan men zich geen oordeel vormen over den physisch-chemischen toestand der gelatine.

XII.

Indien bij het onderzoek van chemisch zuivere stoffen uit de analyse met behulp van Röntgenstralen eene andere dichtheid volgt dan uit eene pyknometrische bepaling, geve men in het algemeen de voorkeur aan de eerstgenoemde waarde.

## XIII.

Bij het onderwijs in de natuurwetenschappen aan Gymnasia en Hoogere Burgerscholen trachte men aan definities den meest eenvoudigen vorm te geven.

## XIV.

Door PICTET en VOGEL (Helv. chim. acta **11**, 209, 1928) is niet bewezen dat de synthese van lactose verloopt volgens de vergelijkingen :

$$\underset{\beta\text{-galactose}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\beta\text{-galactosaan}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O$$

$$\underset{\beta\text{-galactosaan}}{C_6H_{10}O_5} + \underset{\beta\text{-glucose}}{C_6H_{12}O_6} \rightarrow \underset{\text{lactose}}{C_{12}H_{22}O_{11}}$$