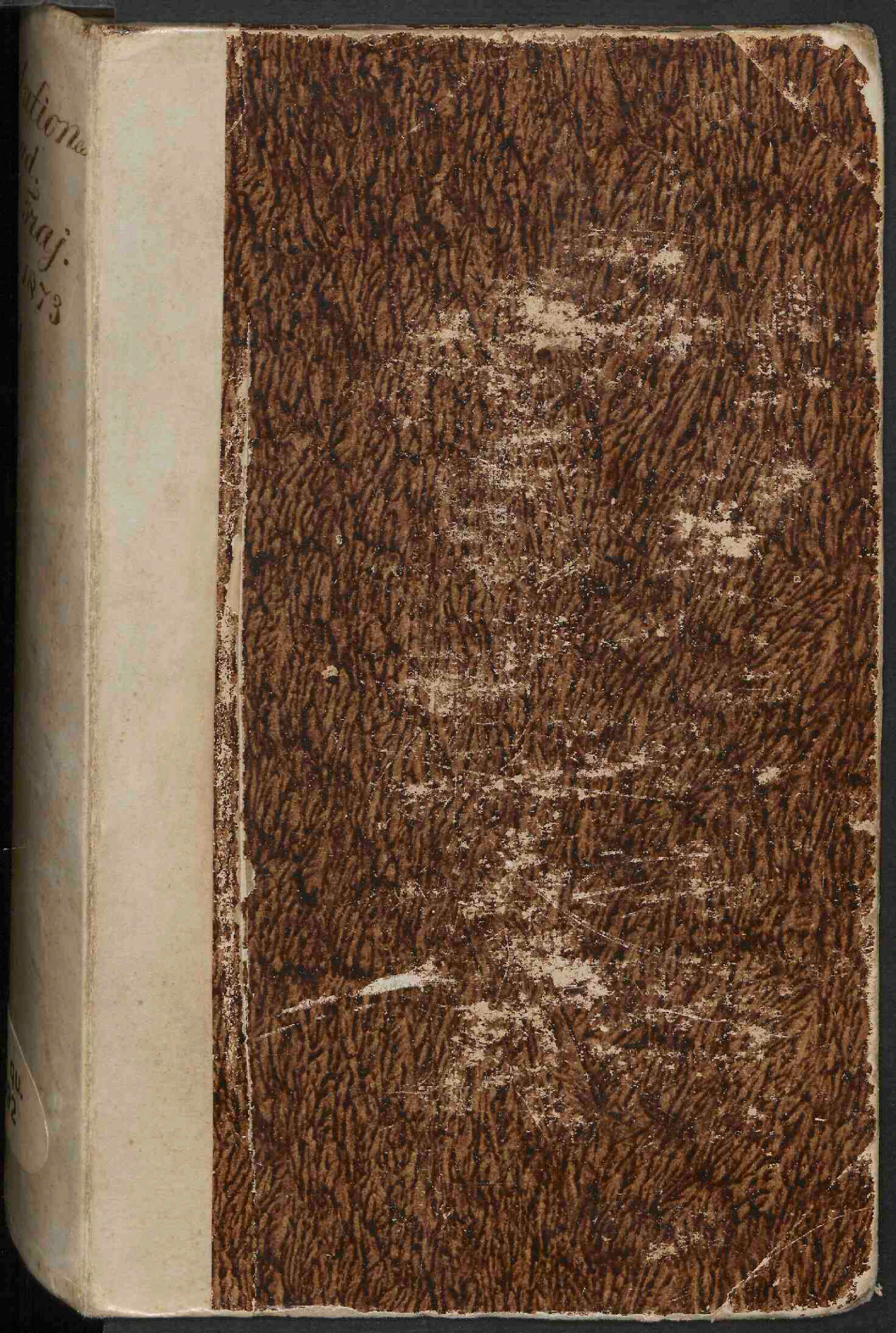




# Over eenen nieuwen amyalkohol

<https://hdl.handle.net/1874/259606>





National  
and  
May  
1873



A. qu.

192



- 1 Bakhoven, Guil. H. Leignes. Over eenen nieuwen amyalkohol. *Akad. proefschr.* Kamp., 1872. A. qu. 192
- 2 Borret, A. H. A. M. H. Onderzoek naar de gevolgen der valscheit, in wissels gepleegd. *Akad. proefschr.* Amst., 1872. A. qu. 192
- 3 Rütte, J. M. Ch. E. Le. Bronchitis catarrhalis bij jonge kinderen. *Akad. proefschr.* 's Grav., 1872. A. qu. 192
- 4 Houckgeest, J. P. van Braam. Iets over de peristaltische bewegingen van maag- en darmkanaal. *Akad. proefschr.* Amst., 1872. A. qu. 192
- 5 Romondt, C. A. N. van. Iets over electriciteit naar aanleiding van eenige in de chirurgische kliniek en polikliniek waargenomen gevallen. *Akad. proefschr.* Utr., 1872. A. qu. 192
- 6 Renterghem, A. W. van. Eenige beschouwingen betrekkelijk de leer der oorzaken van beri-beri. *Akad. proefschr.* Utr., 1872. A. qu. 192
- 7 Luchtmans, Gijsb. Mededeelingen over het samentreffen van leverettering en dysenterie. *Akad. proefschr.* Utr., 1872. A. qu. 192
- 8 Kapteyn, N. P. Over de rekening met symbolen en de toepassing daarvan op de integratie van differentiaal-vergelijkingen. *Akad. proefschr.* Utr., 1872. A. qu. 192
- 9 Kapteyn, W. Over de theorie der trillende platen en haar verband met de experimenten. *Akad. proefschr.* Barnev., 1872. A. qu. 192
- 10 Goor, J. Lzn., G. van. De strijd over den ketterdoop. *Akad. proefschr.* Utr., 1872. A. qu. 192





*Ab. H. de laan*

*4<sup>e</sup> 192*

*7872-73*

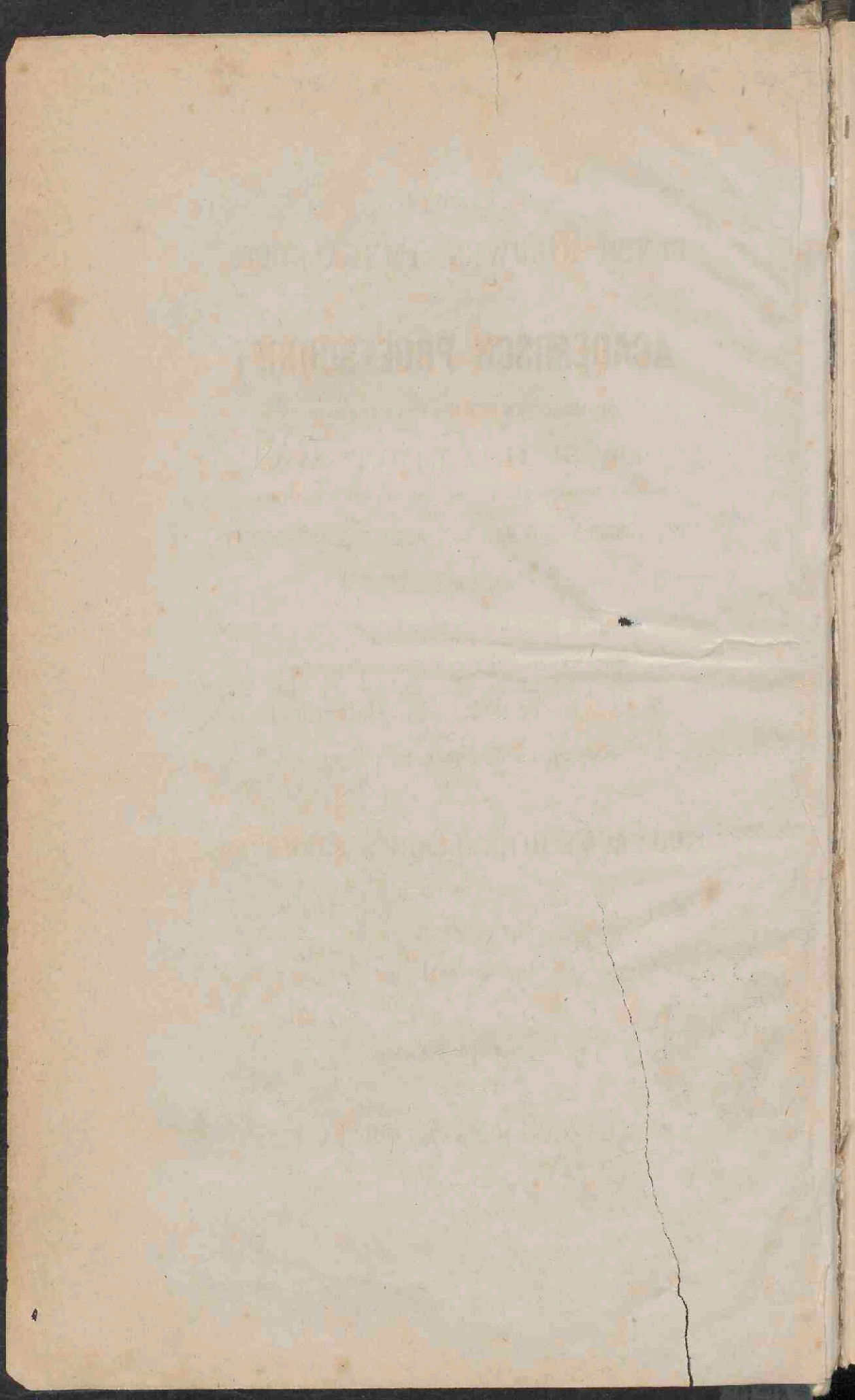
*Rector H. de laan*

*I*

OVER EEN NIEUWEN

AMYLALKOHOL.

---





glla

OVER

EENEN NIEUWEN AMYLALKOHOL.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. T. HALBERTSMA,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE GENEESKUNDIGE FACULTEIT,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

DOOR

GUILLAUME HENRI LEIGNES BAKHOVEN,

GEBOORN TE UTRECHT,

TE VERDEDIGEN

op Donderdag den 11den April 1872, des namiddags te 3 ure.



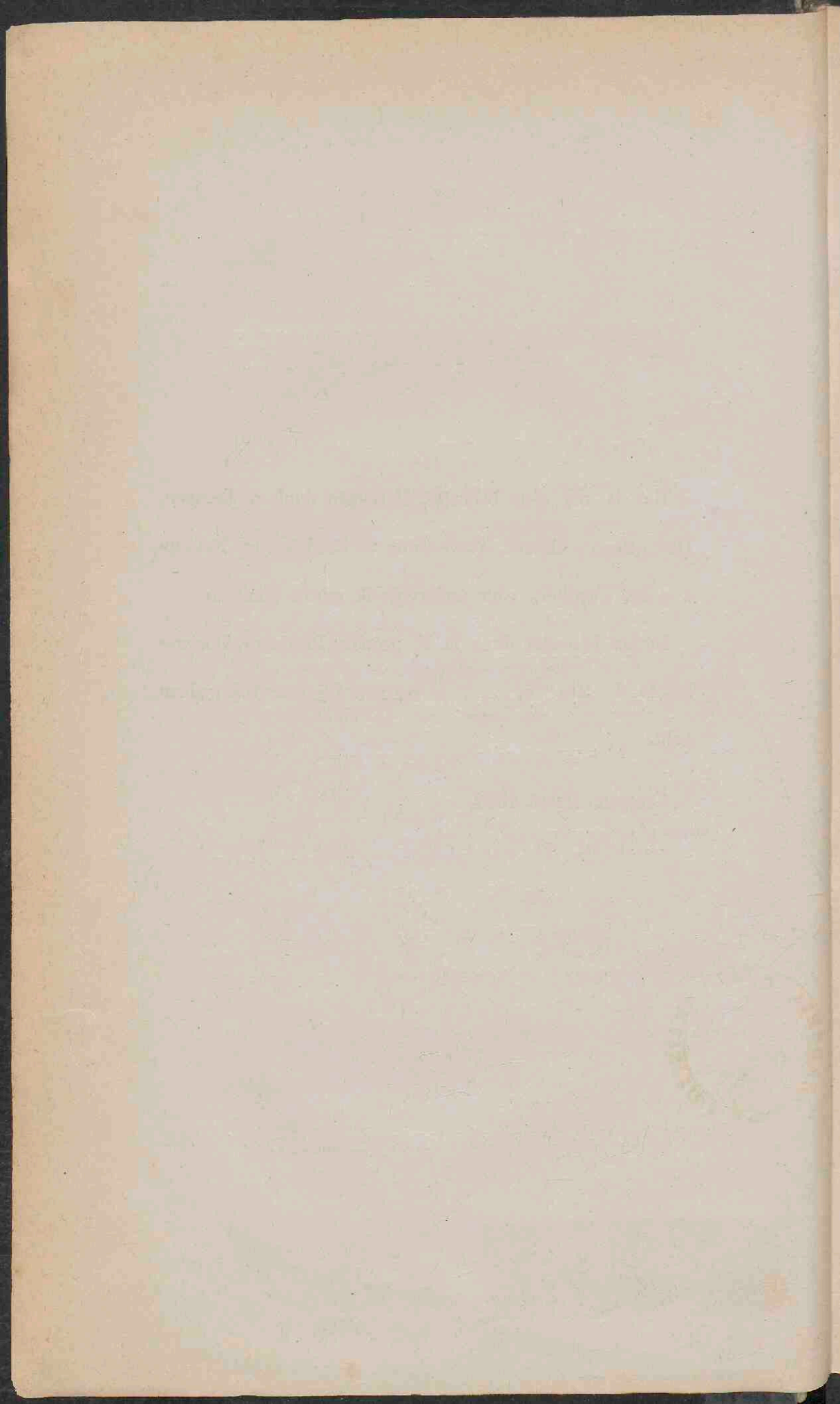
KAMPEN — LAURENS VAN HULST — 1872.

RIJKSUNIVERSITEIT UTRECHT



0374 5985





Het is mij eene behoefte, U mijnen dank te brengen,  
Hooggeleerde Heeren, Professoren in de Wis- en Natuur-  
kundige Faculteit, wier onderwijs ik mocht genieten.

In het bijzonder dank ik U, geachte Promotor, Hoogge-  
leerde E. MULDER, voor al hetgeen Gij voor mij gedaan  
hebt.

Kampen, Maart 1872.





## I.

### **Amylalkohol.**

Door Biot werd op het einde van 1849 gevonden, dat de Amylalkohol van den handel eene linksche afwijking uitoefent op gepolariseerd licht.

Het was vooral Pasteur (1), die op deze ontdekking voortbouwde. Hij bracht eene scheiding tot stand van gemelden Amylalkohol in eenen optisch werkzamen en onwerkzamen Amylalkohol, en wel door omzetting in Amylzwavelzuur en van dit in het Bariumzout. Hierdoor ontstaan dan twee zouten, die verschillen in oplosbaarheid, terwijl het meest oplosbare zout werkzamen en wel links draaienden Amylalkohol geeft.

Alhoewel Pasteur over eene groote hoeveelheid Amylalkohol te beschikken had, gelukte hem deze scheiding eerst na eenige maanden.

---

(1) Compt. Rend. 41, 296.



De hoeveelheden van genoemde Amylalkoholen aanwezig in den Amylalkohol van den handel, verschillen naar den oorsprong. Zoo vindt men in den Amylalkohol aan optisch werkzaam, uit Beetwortel  $\frac{1}{2}$ , uit Aardappelen  $\frac{1}{3}$ , op  $\frac{1}{2}$  en  $\frac{2}{3}$  onwerkzamen alkohol.

Volgens Pasteur zijn de scheikundige hoofdeigenschappen onderling overeenkomstig; de optisch werkzame geeft evenwel optisch actieve, de onwerkzame inactieve afgeleiden.

Fractionaire distillatie van Amylalkohol geeft volgens hem geene scheiding, maar door herhaald omkristalliseeren van Bariumamylsulfaat verkreeg hij het werkzame en onwerkzame zout afzonderlijk.

Ter bereiding van genoemd zout werd eerst de Alkohol uit den handel door eene eenvoudige distillatie van water en Aethylalkohol bevrijd, het terngblijvende met een gelijk gewicht zwavelzuur vermengd, na toevoeging van water met Bariumcarbonaat behandeld, gefiltreerd en de zouten gekristalliseerd.

De kristalvorm is volgens Pasteur voor beide zouten dezelfde; niet aldus de oplosbaarheid, waarin men juist een middel tot scheiding heeft. Naar hem is het eene zout  $2\frac{1}{2}$  maal meer oplosbaar dan het andere. Op zeer eenvoudige wijze (zie later) laat zich uit beide zouten Amylalkohol verkrijgen, en deze, uit het meest oplosbare zout bereid, doet in eene buis van 500 mm. het polarisatie-vlak on-

geveer  $20^{\circ}$  links <sup>(1)</sup> afwijken, terwijl de alkohol uit het minst oplosbare zout geene afwijking vertoont.

Het S. G. van den optisch werkzamen Amylalkohol is bij  $15^{\circ}\text{C}$  0,8284, terwijl de onwerkzame  $\frac{1}{100}$  maal lichter is.

De werkzame alkohol kookt bij 760 mm. B. bij  $127^{\circ}$  tot  $128^{\circ}$ , de onwerkzame bij  $129^{\circ}$ .

Verschillende mengels dezer alkoholen koken bij tusschenliggende temperaturen, zoodat zich daaruit, volgens Pasteur, moeilijk laat verklaren, hoe men het kookpunt van Amylalkohol altijd bij  $132^{\circ}$  vindt opgegeven.

Tot zoover Pasteur.

Na Pasteur is deze methode ook door Fedler toegepast en door dezen een alkohol verkregen, die, onder overigens gelijke omstandigheden, als vroeger werden medegedeeld, eene afwijking van  $-17^{\circ}$  gaf.

Chapman <sup>(2)</sup>, die zich ook met den Amylalkohol uit den handel bezig hield, begon met voor 11 monsters van dezen alkohol de afwijking te bepalen. Hij vond, dat het gehalte dezer monsters aan werkzamen Amylalkohol tusschen 15.9 — 38,3% afwisselt, als hij aanneemt, dat een alkohol, waarvan de afwijking, onder overigens gelijke omstandigheden,  $-17^{\circ}$  bedraagt, 100% werkzamen Amylalkohol bevat.

(1) Hoewel Pasteur het niet vermeldt, heeft dit waarschijnlijk betrekking op de gevoelige tint.

(2) Royal Society. XVII vol. No. 109.



Het kookpunt dezer Amylalkoholen van den handel bedroeg  $131,5^{\circ}$  —  $133^{\circ}$ .

De scheiding van den optisch werkzamen en optisch onwerkzamen alkohol werd door hem op de volgende wijze volbracht.

Indien men Natrium- of Kalium-carbonaat of ook Calcium-chloride — in 't algemeen eenig zout, dat gemakkelijk in Amylalkohol oplosbaar is — in Amylalkohol van den handel oplost en de verzadigde oplossing distilleert, dan wordt naar Chapman de onwerkzame alkohol grootendeels terug gehouden en gaat de werkzame over.

Natronloog is volgens hem daartoe het meest geschikt. Amylalkohol van den handel, met eene overmaat hiervan op een oliebad gedistilleerd, geeft eerst veel Amylalkohol, langzamerhand echter wordt dit minder, en ten slotte gaat niets meer over.

Overgiet men nu, hetgeen in de retort blijft, met wat water en distilleert, dan gaat op nieuw alkohol over, maar het draaiingsvermogen van dezen laatsten bedraagt slechts de helft van dat van den aanvankelijk angewenden alkohol. Is dit draaiingsvermogen zeer gering, dan is de vermindering aanzienlijker.

Na deze bewerking een voldoend aantal malen voortgezet te hebben, is het naar Chapman mogelijk, om eene scheiding te bewerkstelligen en groote hoevee-

heden van den onwerkzamen alkohol zuiver te bereiden.

Geen spoor Valeriaanzuur is waarneembaar, terwijl de soda-oplossing, die na de bewerking in de retort blijft, slechts eenigermate gekleurd is. — Tot dusverre Chapman.

Volgens Erlenmeyer <sup>(1)</sup> is de optisch werkzame Amylalkohol, voorkomende in dien van den handel, een normale, de inactieve een pseudo-alkohol, welke laatste de volgende structuur zoude hebben:  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{OH}$ .

Erlenmeyer verkreeg namelijk, uitgaande van optisch onwerkzamen Amylalkohol, een onwerkzaam Valeriaanzuur, volgens hem identisch met een zuur, ontstaande bij inwerking van Potasch op Isobutylocyanide:



Deze formule van Valeriaanzuur leidt dan tot gemelde formule voor den onwerkzamen Amylalkohol.

Volgens hem is het Bariumzout van het onwerkzame Valeriaanzuur kristallijn, dat van het werkzame daarentegen amorph.

Daar een en ander in verband staat met mijn arbeid, meende ik dit vooraf te moeten doen gaan.

Die arbeid had gedeeltelijk ten doel, om den optisch actieven Amylalkohol nader te leeren kennen; doch meer bepaald, om de omstandigheden na te gaan, die invloed hebben op het draaiingsvermogen van het radicaal  $\text{C}_5\text{H}_{11}$ .

(1) Berichte der deutschen Chemischen Gesellschaft, 1870 pag. 899.



## II.

**A. Scheiding door Zwavelzuur.**

Om uit den Amylalkohol van den handel optisch werkzaam en onwerkzaam Amylalkohol af te zonderen, kunnen in 't algemeen de volgende methoden aangewend worden:

1°. Omkristalliseeren van het Bariumamylsulfat der twee alcoholen, door Pasteur en Pedler aangegeven.

2°. Distilleeren van Amylalkohol met NaOH, volgens Chapman.

3°. Fractionair koken van het Bariumamylsulfat met hoeveelheden water, onvoldoende om het geheel te ontleden.

4°. Ontleden van het Bariumzout door verschillende hoeveelheden zwavelzuur.

5°. Inwerking van geconcentreerd zwavelzuur in verschillende hoeveelheden op Amylalkohol, bij verschillende temperaturen.

De laatste weg kwam mij in vele opzichten de meest verkieslijke voor, daar zich hieruit de omstandigheden lieten afleiden, waaronder zich de Amylzwavelzuren vormen. Evenzoo kan daaruit de invloed van de inwerking van verschillende hoeveelheden zwavelzuur bij verschillende temperaturen op de optische werkzaamheid van het radicaal  $C_5H_{11}$  afgeleid worden.

Ik wenschte dus deze methode nauwgezet na te gaan. Van de overigen is de 2de evenzoo meer uitvoerig gevolgd, de 3de en 4de slechts bij wijze van voorloopige proef.

Ter bereiding dan van Amylzwavelzuur werd de Amylalkohol van den handel eerst gedistilleerd, om Aethylalkohol, water en wellicht aanwezigen Butylalkohol te verwijderen, en daarna genomen wat tusschen  $125^{\circ}$ — $135^{\circ}$  overging.

Dit distillaat werd nu met gelijke gewichtsdeelen geconcentreerd zwavelzuur vermengd. Onder eene zeer aanzienlijke warmte-ontwikkeling wordt het mengsel langzamerhand meer en meer donker gekleurd. Volgens Kekulé (1) laat zich dan na lang staan het gevormd zijn van Amylzwavelzuur daaraan herkennen, dat het zuur, in water uitgestort, daarin geheel oplosbaar is. Dit laatste heb ik in geen enkel geval verkregen. Hoelang ook het mengsel blijft staan (zelfs 3 weken), altijd wordt 'eene zwarte olieachtige stof afgescheiden.

Kekulé vermeldt, dat zich op de oplossing van het Bariumzout een zwart lichaam vertoont, dat door filtreeren of schudden met dierlijke kool verwijderd kan worden. Een bewijs, dat hij de vorming van het Amylzwavelzuur *zonder* ontledingsproducten evenmin verkregen heeft.

---

(1) Annal. de Chim. et de Phys. LXX. 31.



Het Amylzwavelzuur bezit in waterige oplossing eene sterk zure reactie en verspreidt in geconcentreerden staat een onaangenaamen reuk.

Het zuur is zuiver te verkrijgen door het loodzout met zwavelwaterstof te ontleden, of door zwavelzuur druppelsgewijze bij eene waterige oplossing van het Bariumzout te voegen.

Op deze laatste wijze meent Cahours dit eenmaal in kleine naaldjes verkregen te hebben. In dezen staat heeft Kekulé (1) het niet kunnen bekomen; mij is het evenmin gelukt.

Amylzwavelzuur wordt door water langzamerhand ontleed; het vormt, even als Aethylzwavelzuur, in den regel slechts neutrale zouten (met lood o. a., evenwel ook een basisch zout), die meestal in alcohol, gedeeltelijk in aether, allen in water, oplosbaar zijn en meerendeels kristalliseeren.

Heeft men door vermenging van gelijke gewichtsdeelen Amylalkohol en zwavelzuur het zuur verkregen, wordt dit in water uitgestort, daarna met Bariumcarbonaat geneutraliseerd en het filtraat gedeeltelijk ingedampt, dan treedt het zout op, dat voor Pasteur het uitgangspunt tot scheiding was. Dit zout, in water gemakkelijk oplosbaar, heeft een

---

(1) Annal. der Chem. und Pharm. LXXV. 275.

bitteren smaak; in de hand geeft het een vetzig gevoel en treedt op in kleine paarlemoer glanzende plaatjes of schubjes. Het was mij onmogelijk, om dit zout in eenigszins groote kristallen te verkrijgen. Blootgesteld aan de lucht of langen tijd in een stopfleschje bewaard, ondergaat het eene gedeeltelijke ontleding en wordt het door een wit amorph poeder overdekt. Ook in opgelosten staat is het niet lang bewaarbaar, wel als men bij de oplossing Barythydraat voegt. In drogen staat kan het langen tijd onveranderd blijven, door de kristallen niet, zooals gewoonlijk geschiedt, onmiddellijk tusschen papier te drogen, maar ze eerst in eenen linnen doek uit te persen.

In een droog-kastje voorzichtig tot hij  $100^{\circ}$  verhit, kan men het kristalwater uitdrijven zonder ontleding van het zout. Dit deed ik dan ook, om het gehalte daarvan te bepalen, en wel door de temperatuur achtereenvolgens te doen stijgen tot  $78^{\circ}$ ,  $88^{\circ}$ ,  $92^{\circ}$  en  $100^{\circ}$ , totdat het gewicht constant bleef; het gewichtsverlies bedroeg dan  $6.2 - 7\%$ . Meer verhit, wordt het zout ontleed, eerst onder ontwikkeling van brandbare gassen, die eenen zeer onaangename reuk verspreiden, langzamerhand wordt de zwartgekleurde massa meer wit, en blijft er Bariumsulfaat met fijn verdeelde kool achter, die zich door lang gloeien geheel laat verwijderen.

Er blijven na de ontleding, van 100 deelen kristal-



water-houdend zout tusschen 44.7 — 45.67 deelen Bariumsulfaat achter.

De formule  $\text{Ba} (\text{C}_5\text{H}_{11})_2 (\text{SO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  eischt aan  $\text{Ba SO}_4$ : 45.95%.

Cahours en Kekulé vonden:

	$\text{H}_2\text{O}$ .	$\text{BaSO}_4$ .
Cahours:	7.00%	45.29%
Kekulé:	6.66%	45.93%

Ter bereiding van Amylzwavelzuur-barium uit den Amylalkohol van den handel, werd de oplossing van het zout, na door filtreeren het Bariumsulfaat verwijderd te hebben, voorzichtig een weinig ingedampt en vervolgens aan zich zelve overgelaten. Daarna werden de kristallen gedroogd.

De zouten, bereid door nit te gaan van verschillende hoeveelheden zwavelzuur (berekend op een zelfde hoeveelheid Amylalkohol) bij verschillende temperaturen vermengd, werden steeds op dezelfde wijze, boven aangegeven, behandeld en leverden in samenstelling van het zout geen verschil.

Ik bereidde nu 4 mengsels en wel met:

1°. gelijke gewichtsdeelen Amylalkohol van den handel (uit aardappelen) en zwavelzuur bij gewone temperatuur.

2°. 1 alkohol en  $\frac{1}{2}$  zwavelzuur bij gewone temperatuur.

3°. gelijke gewichtsdeelen onder afkoeling.

4<sup>o</sup>. 1 alkohol en  $\frac{1}{2}$  zwavelzuur, evenzoo onder afkoeling vermengd.

Het eerste, wat mij hierbij trof, was het verschillend optreden der zwarte ontledingsproducten, die bij deze 4 mengsels in aard en hoeveelheid zeer van elkander afwijken; vooral bij het 2de en 4de mengsel wordt hiervan veel gevormd. De temperatuur bij de vermen-  
ging kwam, waar afkoeling werd aangewend, niet boven de  $+ 3^{\circ}\text{C}$ .

De afscheidingsproducten, die bij het uitstorten van het mengsel in water vrij komen, doen zich voor als eene zwarte sterk riekende olie. Deze, op water drijvende, ver-  
toont eene eigenaardige afstootende beweging, die vooral op water van gewone temperatuur langdurig is, maar bij  $40^{\circ}$  bijna direkt ophoudt. De afgescheiden stof is, als het mengsel door gelijke gewichtshoeveelheden gevormd is, niet gemakkelijk brandbaar en met veel fijn verdeelde zwarte stof vermengd.

Bij gelijke gewichtsdeelen zonder afkoeling, laat zich deze stof moeilijk van 't mengsel afscheiden, bij de andere mengsels was de olie gemakkelijk door een pipet te verwijderen, zeer brandbaar, en onderscheidde zij zich evenzoo door eenen scherpen reuk.

In veel water uitgestort, bleek het grootste deel daarin oplosbaar, terwijl bijna alleen fijn verdeelde kool



bleef bovendrijven. Op water, dat veel zouten bevat, is de beweging veel spoediger ten einde. Schudt men het water, waarop deze olie drijft, met zwavelkoolstof, dan zinkt zij met dit laatste naar beneden en is, even als Amylalkohol zelf, voor een deel daarin oplosbaar. De olie heeft eene sterk zure reactie en, met water geschud en daarop met Bariumcarbonaat verzadigd, treedt Bariumamylsulfaat op.

Het is mij niet gelukt, om met eenige nauwkeurigheid de hoeveelheid olie en de daaruit verkregen zouten in verhouding tot de gebruikte hoeveelheid alcohol na te gaan.

De afgescheiden olie, afzonderlijk in water uitgestort en gedistilleerd, deed alcohol overgaan, die, na herhaald distilleeren om het water te verdrijven, zuiver te verkrijgen is.

Een en ander scheen mij van voldoende gewicht, om van elk der 4 mengsels 3 zouten te maken en wel:

1°. Het Bariumzout van de olie, die in water uitgestort en geneutraliseerd werd (zout der olie).

2°. Het Bariumzout verkregen door neutraliseceren van het in water uitgestorte zuur, *zonder de olie* (zout zonder olie).

3. Het Bariumzout verkregen door neutraliseceren, na uitstorten van het zuur in water, zonder verwijdering der olie (zout met olie).

Het was van deze 3 zouten, dat ik de samenstelling en oplosbaarheid bepaalde.

De oplosbaarheid werd bepaald door 3-5 gram tusschen papier gedroogd zout met 10 C.C. water bij 25°C gedurende eenige minuten te schudden; hierop werd gefiltreerd, daarna de verkregen oplossing ingedampt op een waterbad en vervolgens gegloeid (zie blz. 38). Daar uit de bepalingen van het draaiingsvermogen (zie later) bleek, dat de omstandigheden bij de bereiding grooten invloed op den aard der zouten hebben, besloot ik, in plaats van 50%, juist zooveel procent zwavelzuur te nemen, als zich, uit de afwijking van den Amylalkohol voor het gepolariseerde licht, als gehalte aan werkzamen alcohol laat berekenen.

Geeft namelijk een Amylalkohol eene afwijking van  $-7,68^{\circ}$  in eene buis van 500 mm. en neemt men het gehalte aan werkzamen Amylalkohol, die in die zelfde buis  $-20^{\circ}$  (zie pag. 4) afwijkt, 100%, dan zou het gehalte van den eersten alcohol 38,4% zijn. Dit laatste zal de beteekenis van de onder 38,4%, 61,6%, 76,4% en 28,6% zwavelzuur opgegeven zouten duidelijk maken.

Ook van deze zouten werd de oplosbaarheid, de samenstelling en het S. D. V. bepaald,

---



**B, Distilleeren met Na OH.**

Daartoe werd de te onderzoeken Amylalkohol van den handel met eene overmaat van NaOH in vasten staat op een oliebad gedistilleerd, en, nadat het overgaan zoo goed als opgehouden had, werd de koek, die in de retort terugbleef, met wat water overgoten en op nieuw gedistilleerd.

Het distillaat, een mengsel van alkohol en water, werd nu op nieuw aan distillatie onderworpen, om den Amylalkohol af te zonderen. Bevatte de alkohol, vóór de in werking van NaOH, 38.4% aan werkzamen, dan was dat gehalte van het distillaat, na overgieten met water en het verwijderen daarvan, op 32.7% gekomen.

Bij een tweede monster van den alkohol uit Aardappelen was het gehalte aan werkzamen Amylalkohol eerst 23.67%, daarna 17.3%. Vergelijkt men dit met het resultaat door Chapman gegeven, dan blijkt hier overeenstemming.

	Bij Chapman.	1ste monster.	2de monster.
Eerst	7.64%	38.4%	23.6%
later	1.74	32.7	17.3
	<hr/> 5.90%	<hr/> 5.7%	<hr/> 6.3%

Het oplossen van NaOH in Amylalkohol buiten de retort en de distillatie veroorzaakten mij altijd verlies aan alkohol, zoodat ik daarom direct in eene retort eene afgewogene hoeveelheid alkohol over eene overmaat van NaOH (in vasten staat) uitstortte en in het

begin zacht verwarmde; wat het eerst overging werd afzonderlijk opgevangen en later weër over NaOH uitgestort.

De distillatie werd voortgezet tot dat een vaste, bijna geheel droge koek achterbleef, waaruit, na bijvoeging van water, weinig alcohol meer te verkrijgen was. Daarna werd, hetgeen vóór de toevoeging van water was overgegaan, weder met NaOH gedistilleerd en telkens nam het S. D. V. af, tot het bijna nul werd. Bij bepaling van het kookpunt bleek, dat het langzamerhand constant werd tot  $130^{\circ}\text{C}$ . Door fractionair distilleeren kon slechts zeer weinig alcohol beneden of boven dat punt overgehaald worden. Distilleerde ik den ruwen alcohol, (aan geenerlei behandeling onderworpen), dan was na de distillatie de soda veel rijker aan alcohol, die, toen de loog in water gebracht werd, zich grootendeels afscheidde. Bij het distilleeren van dit water bleek de hoeveelheid rijk te zijn aan lager kokende bestanddeelen van  $96^{\circ}$ — $102^{\circ}$ . Bij den alcohol, die tusschen  $125^{\circ}$ — $130^{\circ}$  was overgegaan, was het gehalte, dat met Natron terugbleef, veel geringer. Toch leverde het na 10—13 maal distilleeren altijd verlies, hetgeen aan de bewerkingen zelf kan worden toegeschreven.

Het residu laat zich, na overgieten met water of behandeling met verdunde zuren, uit de retort verwijderen.

Steeds werd hetgeen het eerst, bij distillatie van den ruwen Amylalkohol met NaOH, overging op nieuw met



NaOH gedistilleerd en hierdoor een alcohol verkregen, waarvan de afwijking nog wel niet nul, maar toch een gering aantal minuten bedroeg. Om het nulpunt te bereiken, werd deze op nieuw met NaOH overgehaald, waarop ik, geheel in overeenstemming met hetgeen mij de zouten geleerd hadden (zie later), eene geringe *rechtsche* afwijking verkreeg. Thans werd met distilleeren voortgegaan, terwijl de afwijking toe nam, totdat zij ten slotte, na 12 maal herhaalde distillatie met NaOH, constant bleef bij  $+ 10^{\circ}$  voor een buis van 500 mm. lengte. Toen de afwijking niet meer veranderde en het kookpunt tusschen  $133 - 134^{\circ}$  was, meende ik het lichaam als zuiver te mogen beschouwen.

Geen spoor van omzetting in een zuur of verandering in reuk, was merkbaar, en, daar ook de rechtswerkzame zouten geen verschil in samenstelling vertoonden (zie pag. 12), mag het bestaan van eenen rechtswerkzamen Amylalkohol als bewezen beschouwd werden.

---

### III.

#### **Bepaling van het soortelijk draaiingsvermogen.**

Bij bepaling van het soortelijk draaiingsvermogen werd gebruik gemaakt van twee Nicols, terwijl de bepalingen gedaan werden op de Natrium-streep.

Voor vele waarnemingen gebruikte ik de welbekende glazen, in koper gevatte, buizen, die evenwel veel vloeistof vereischen; daarom werd eene caoutchoubuis aangewend. Deze levert bovendien het voordeel, dat de inwendige reflectie wegvalt. Eene caoutchoubuis wordt daartoe met de einden aan glazen buisjes bevestigd, die aan beide einden open zijn. Het vrije einde dezer glazen buisjes past in eene opening van een houten plankje, waartegen een geslepen glazenplaatje door middel van caoutchouc-ringen wordt bevestigd, zoodat de buis door twee evenwijdige glazenplaten gesloten wordt.

Door middel van 2 glazen buisjes, loodrecht op de twee eerste bevestigd, kan de buis door opzuigen gevuld worden. Deze loodrechte buisjes zijn door caoutchouc-stopjes gesloten. De wijze, waarop de caoutchoubuis op de houten plank door opstaande stukken gespannen gehouden wordt, zal uit de plaat duidelijk zijn.

Door eenige houten plankjes van verschillende lengte en caoutchoubuizen van verschillenden diameter te nemen, heeft men de regeling van lengte en inhoud der buizen in zijn macht.

Luchtbellen, die soms in de buis blijven, kan men, door de buis naar het licht ziende, waarnemen, en door kloppen tegen de houten plank gemakkelijk vereenigen en in de verticale buisjes doen opstijgen.



Glazen buizen werden op dezelfde wijze door evenwijdige glazen plaatjes gesloten, en op eene houten plank bevestigd.

Ter controle werd met de caoutchoucuis, die 3,35 dcm. lang was, het soortelijk draaiingsvermogen van rietsuiker bepaald. Hiertoe werd 26,095 gram rietsuiker opgelost in 140 gram water; het soortelijk gewicht der oplossing was 1,0693, terwijl de gemiddelde afwijking uit 20 waarnemingen 37,91 bedroeg.

$$\text{Waardoor dus } [\rho] = \frac{\rho [P + E]}{P. S. L.} = 67,35 \text{ wordt.}$$

Een ander deel der vloeistof werd aangewend, om eene glazenbuis (zie boven) te controleeren. De lengte dezer buis bedroeg 6,14 dcm.. Hierbij werd het S. D. V. van rietsuiker = 67°.42 gevonden.

Vergelijkt men deze cijfers met andere opgaven, dan blijkt, dat het gebruik der caoutchoucuis aan den gestelden eisch van nauwkeurigheid voldoet, daar toch het S. D. V. van rietsuiker is, volgens:

$$\text{Clerget} = 65^{\circ},781 \quad (1)$$

$$\text{Arndtsen} = 67^{\circ},070 \quad (2)$$

$$\text{Wild} = 66^{\circ},417 \quad (3)$$

$$\text{Krecke} = 67^{\circ},024 \quad (4)$$

(1) Clerget, Annal. de Chim. et de Phys. III<sup>ème</sup> Série, 26. 175.

(2) Arndtsen " " III<sup>ème</sup> Série, 54. 408.

(3) Wild, Polaristrobometer S. 52.

(4) Academiesch proefschrift. p. 46.

Waarnemingen bij het gebruik der caoutchoucuis :

38°—15'	37°—57'	37°—58'	38°—15'
38°—17'	38°—05'	37°—40'	38°—10'
37°—50'	37°—58'	38°—10'	37°—53'
37°—45'	37°—38'	37°—55'	37°—59'
37°—55'	37°—55'	37°—45'	37°—59'

Waaruit als gemiddelde  $37,95^{\circ}$  verkregen wordt, terwijl het nulpunt  $0,04^{\circ}$  was.

Eene tweede zaak, waarop te letten valt, is, of caoutchouc ook door Amylalkohol aangetast wordt. Daartoe werd een stukje eenigen tijd in den alkohol gelegd, waarna bleek, dat het S. D. V. van dezen geene verandering had ondergaan, noch de caoutchouc was aangetast.

Daar verreweg de meeste waarnemingen gedaan werden in eenen goedgesloten kelder en de oplossingen en Amylalkoholen steeds bij de temperatuur dier ruimte onderzocht werden, meende ik, dat op de temperatuur niet bijzonder acht behoefde gegeven te worden.

Bij iedere bepaling werd eerst het nulpunt bepaald, indien de bepalingen niet onmiddellijk op elkander volgden, en bovendien korten tijd na eene bepaling, als het oog weêr goed gevoelig was, het nulpunt door meerdere waarnemingen gecontroleerd.

Op die wijze was het mogelijk om cijfers te verkrijgen, die vertrouwen verdienen.



### Nadere opgave van verkregen nitkomsten met gepolariseerd licht.

In de eerste plaats werden nu op deze wijze enkele monsters Amylalkohol onderzocht, (waarvan ik er 3 verkreeg door tusschenkomst van den Heer Miedema te Arnhem), ten einde te bepalen, welke der voorkomende soorten voor mijn doel het geschikst waren.

Dit onderzoek leerde mij van den alkohol afkomstig uit:

Koorn.	Aardapp. I.	Druiven.	Aardapp. II.	Gerst.
proc. werzk.	43,28.	33,82.	4,09.	23,6.
prijs p. $\frac{1}{2}$ kilo	f 2,00.	f 0,40.	f 28,00.	f 0,60.
				f 1,00.

Daar de twee laatste soorten het gemakkelijkst te verkrijgen waren, meende ik, ook om het gehalte aan werkzamen Amylalkohol, deze te moeten gebruiken. Zij zijn het dus, waarvan de zouten gemaakt en waarop de distillatie met NaOH. toegepast is.

Het was mij bij de bepaling van de oplosbaarheid der zouten gebleken, dat er een groot onderscheid optrad, naarmate de hoeveelheid zwavelzuur of de temperatuur verschilde.

Niet minder groot was het verschil, dat ik in optische werkzaamheid dezer zouten waarnam; hetgeen uit de opgave der cijfers het best zal blijken.

Uit de waarnemingen bleek, dat steeds van een deel

van het Amylzwavelzuur een *rechts-*, van het overige een *links-*werkzaam zout werd verkregen.

Ten tweede, dat, als men voor het bereiden van het zuur juist *dat* gehalte zwavelzuur neemt, hetwelk de alkohol aan procenten werkzaam bevat, en wel onder afkoeling, steeds het maximum van afwijking optreedt, terwijl daarentegen het zuur zonder afkoeling bereid, door zooveel zwavelzuur te nemen als verondersteld wordt, dat het gehalte aan inactieven alkohol is, zouten levert, die bijna geheel als onwerkzaam te beschouwen zijn. Wat de oplosbaarheid betreft, zoo is het verschil tusschen de zouten van de geneutraliseerde olie, onder afkoeling en zonder afkoeling, het grootst; en wel is het eerste zout bijna 2,8 maal meer oplosbaar. Nog iets grooter vond ik dit verschil bij 76.4% zwavelzuur.

De zouten, op blz. 35 onder 8<sup>o</sup> (5 en 6) begrepen, moest ik als mengsels beschouwen. Ik heb ze niet omgekristalliseerd, maar wel de zouten, die of grooter of geringer afwijking gaven dan de overigen.

Bij 1 en 3 was het verschil in oplosbaarheid (bl. 37) en S. D. V. na omkristalliseeren, waardoor ik tot de opgegeven cijfers kwam, zeer gering.

Zooals later zal blijken, is het zout van den rechtswerkzamen alkohol steeds 2 maal minder werkzaam dan bij den linkswerkzamen, voor zoover de omgekristalliseerde



zouten betreft. Daar beide zouten, links- of rechtswerkzaam, dezelfde samenstelling hebben, volgt daaruit, dat de werkzaamheid van het radicaal  $C_6H_{11}$  in de rechtswerkzame zouten de helft kleiner is.

Zooals bleek, verkreeg ik ook door herhaald distilleeren met eene overmaat van NaOH van den alkohol, die het eerst overging, eenen rechtswerkzamen alkohol.

Het kookpunt van dezen lag bij  $133^{\circ},5$ ; de afwijking bedroeg  $+ 10^{\circ}$ .

Onderstaande cijfers geven den gang in de verandering van het S. D. V. bij deze bewerking aan.

*Distillaten.*

1ste Monster.			2de Monster.		
1 <sup>o</sup> .	2.65	links.	1 <sup>o</sup> .	1.39	links.
2 <sup>o</sup> .	2.12	»	2 <sup>o</sup> .	1.09	»
3 <sup>o</sup> .	1.345	»	3 <sup>o</sup> .	0.99	»
4 <sup>o</sup> .	0.225	»	4 <sup>o</sup> .	0.04	rechts.
5 <sup>o</sup> .	0.093	»	5 <sup>o</sup> .	0.44	»
6 <sup>o</sup> .	0.150	rechts.	6 <sup>o</sup> .	0.933	»
7 <sup>o</sup> .	0.347	»	7 <sup>o</sup> .	2.22	»
8 <sup>o</sup> .	0.923	»	8 <sup>o</sup> .	2.47	»
9 <sup>o</sup> .	1.65	»	8 <sup>o</sup> .	2.47	»
10 <sup>o</sup> .	2.25	»			
11 <sup>o</sup> .	2.47	»			
12 <sup>o</sup> .	2.47	»			

### Rechtswerkzame Amylalkohol.

Zooals bekend is, was omkristallisatie de weg door Pasteur en Pedler gevolgd ter verkrijging van den linkswerkzamen en onwerkzamen Amylalkohol; een rechtswerkzame werd niet verkregen.

Deze weg werd dan ook eerst gevolgd (zie vroeger), maar weldra stuitte ik op bezwaren, die mij als van zelf verschillende hoeveelheden zwavelzuur, bij verschillende temperaturen, deden nemen. Deze bezwaren werden veroorzaakt, doordat in de opgaven van Pasteur vele praktische bijzonderheden ontbreken.

Zoo blijkt niet:

1<sup>o</sup> tusschen welke temperatuurgrenzen het distillaat van den ruwen Amylalkohol is opgevangen; want, dat bij alle soorten, die in den handel voorkomen, tevens andere alcoholen gemengd zijn, blijkt reeds voldoende uit het feit, dat bij gewone distillatie bij 108<sup>o</sup>—109<sup>o</sup> veel overgaat.

2<sup>o</sup> hoelang Pasteur het mengsel van alcohol en zwavelzuur aan zich zelf heeft overgelaten, daar bij de plaats hebbende gedeeltelijke ontleding en afscheiding van de olie oplosbaarheid en S. D. V. der zouten van den tijd van inwerking min of meer afhankelijk zijn. Zooals ik reeds vroeger opmerkte, kan de volkomen vorming van het



Amylzwavelzuur niet volgens de methode van Kekulé herkend worden.

3°. de wijze, waarop uit de geneutraliseerde oplossing het zout werd afgezonderd. Toch bleek mij, dat bij het tot droog indampen van de meest linkswerkzame zouten, de afwijking aanzienlijk verminderd was, terwijl de rechtswerkzame zouten daar veel beter tegen bestand waren.

Dampt men de oplossing op een waterbad in, dan zet zich langs den rand der schalen steeds een amorph poeder af, dat eene groote oplosbaarheid bezit. Jammer, dat ik mij daarvan geene oplossing kon verschaffen, die helder genoeg was, om met gepolariseerd licht te onderzoeken.

De 3 genoemde punten gaven aanleiding, dat ik, toen door omkristallisatie van het zout het verschil in oplosbaarheid niet grooter dan 1.5 maal kon verkregen worden, besloot de omstandigheden, die invloed op oplosbaarheid en S. D. V. van Bariumamylsulfaat hebben, nader te onderzoeken en daarom den weg van Pasteur te verlaten.

Evenzoo kan men bij de methode van Chapman vragen, hoeveel maal hij de distillatie met NaOH heeft voortgezet, en of die bewerking werd toegepast op den Amylalkohol, die het eerst overgaat, of op den alkohol, die na uittrekken van het vaste residu met water verkregen is.

---

Naar aanleiding van de medegedeelde cijfers, meen ik

in de eerste plaats te moeten wijzen op het bestaan van eenen links- en rechts-werkzamen Amylalkohol.

Het optreden van dezen laatste had dus op 2 wijzen (met zwavelzuur en soda), onafhankelijk van elkander, plaats.

Wordt de linkswerkzame door de inwerking van zwavelzuur en soda rechtswerkzaam?

Om dit na te gaan, werd de linksdraaiende Amylalkohol met eene overmaat van NaOH gedistilleerd. Hierdoor nam de afwijking af en werd bijna nul, totdat eene zwakke afwijking in tegengestelde richting werd waargenomen. De hoeveelheid echter was te gering, om deze proef te vervolgen.

Bij vermenging van 4 der genoemde distillaten (zie pag. 24), in die verhouding, waarin de som der afwijkingen nul is, werd na distilleeren eene zeer geringe linksche afwijking verkregen en wel van  $-14'$ .

Het kookpunt lag tusschen  $130^{\circ}$  —  $131^{\circ}$ . Het laatst genoemde distillaat met eene overmaat van NaOH gedistilleerd, werd rechtswerkzaam, tot de afwijking gelijk werd aan die van het 12de distillaat (pag. 24).

Ten tweede moet men vragen, of de verkregen linkswerkzame en rechtswerkzame een normale of een pseudoalkohol is. Hierop kan alleen door onderzoek der derivaten een bepaald antwoord verwacht worden.

Bij vele lichamen, als Wijnsteenzuur en andere, waarvan



twee isomeren bekend zijn, die in richting van afwijking verschillen, hebben beiden gelijke samenstelling en moet eenzelfde structuur worden aangenomen.

Eenig verschil in kristalvorm, b. v. met betrekking tot hemiëdrische vlakken, zouden zich bij de rechts- en links-werkzame zouten laten verwachten, wanneer bij beide de afwijking een gelijk aantal graden bedroeg, dat het geval niet is. In ieder geval is hiervan noch door Pasteur, noch door Pedler iets waargenomen. Ik verkreeg de kristallen nooit in voldoende grootte, om hieromtrent met het ongewapende oog eenig verschil te kunnen bespeuren.

Werd de Alkohol (hetzij de rechts- of linksdraaiende), die een maximum van afwijking vertoonde, gedurende eenigen tijd bij  $124^{\circ}$ , dus beneden het kookpunt, verhit, dan nam de afwijking sterk af, terwijl de rechtswerkzame beter bestand was tegen die inwerking.

Het eenige, dat omtrent eenen rechtsdraaienden Amyl-alkohol is medegedeeld, komt voor bij A. Naquet, in zijne »Principes de Chimie», waarin de scheiding in links- en rechts-werkzaam aan Pasteur wordt toegeschreven en wel verkregen door omkristalliseeren van Bariumamylsulfaat. Daar Pasteur geen woord spreekt van het bestaan van eenen rechtswerkzamen, meende ik dit als eene drukfout te mogen beschouwen. Dit geldt tevens met betrekking

tot hetgeen Butlerow mededeelt, n. l., dat het onwerkzame Bariumzout het meest oplosbaar is, terwijl dit bij Pasteur juist andersom wordt opgegeven, hetgeen ook bij de door mij verkregen zouten het geval was.

Leveren dus distilleeren met NaOH en inwerking van geconcentreerd zwavelzuur rechtswerkzamen Amylalkohol en Bariumzout; een tweede feit, waarop ik nogmaals meen te moeten wijzen, is het verschil in aantal graden der afwijking van links- en rechts-draaienden Amylalkohol, en dat tusschen de overeenkomstige zouten van deze. Zie later het overzicht der erlangde cijfers.

---

#### Wet der veelvouden.

Uit de cijfers, die betrekking hebben op het S. D. V. en berekend zijn volgens de formule van Biot, blijkt, dat in den rechtswerkzamen Amylalkohol het werkzaam vermogen 2 maal geringer is dan in den linkswerkzamen.

Om de werkzaamheid van verschillende lichamen te kunnen vergelijken, is het noodzakelijk, om die werking op eene zelfde formule <sup>(1)</sup> te berekenen, of wat op hetzelfde neêrkomt, om het Moleculairgewicht <sup>(2)</sup> te vermenigvuldigen met het S. D. V..

---

(1) Prof. E. Mulder, Scheikundige Aanteekeningen, Deel I, Afl. 2, 7.

(2) Dr. Krecke, Archives Néerlandaises. T. VI. 1871.



Beschouwt men in  $C_5H_{11}.OH$  de groep hydroxyl als verdunningsmiddel, dan zullen het draaiingsvermogen van  $C_5H_{11}$ , en dat van  $C_5H_{11}.OH$  omgekeerd evenredig zijn aan de mol. gewichten. Is dus voor  $C_5H_{11}.OH$  (m. g. = 88), het S. D. V. = 4,85, dan is voor  $C_5H_{11}$ , (m. g. = 71) het S. D. V. = -6,01.

Dit op den rechtswerkzamen toegepast, vond ik, als het S. D. V. van  $C_5H_{11}.OH$  = + 2,47 is, het S. D. V. van  $C_5H_{11}$  = 3,06.

De verhouding is derhalve die van:  $6.01 : 3.06 = 1,96 : 1$ .

Hetgeen ik, lettende op de voor de zouten verkregen getallen (zie later het overzicht) als 2 : 1 meen te mogen beschouwen.

Hoewel het als regel gesteld mag worden, dat bij het optreden van links- en rechtswerkzame lichamen van eene zelfde structuur de afwijking dezelfde is in tegengestelden zin, zoo is het hier gevonden verschil toch geheel in overeenstemming met de Wet der Veelvouden <sup>(1)</sup>.

Voor Bariumamylsulfaat  $Ba(C_5H_{11})_2 (SO_4)_2 + 2H_2O$  is het mol. gewicht = 507.

Voor  $(C_5H_{11})_2$  is het mol. gewicht = 142.

Het S. D. V. van het Bariumzout = - 18,057.  
Dit zout was bereid door neutraliseeren der olie, die zich afscheidde na vermengen onder afkoeling van den Amyl-

(1) Prof. E. Mulder, Scheikundige Aanteekeningen, Deel I, Afl. 2, 35.

alkohol uit gerst met 38,4% zwavelzuur, (zie blz. 15 en 34).

Om hieruit het S. D. V. van  $(C_5H_{11})_2$  in het Bariumzout te berekenen, verkrijgt men:

$$507 : 142 = x : 18.57.$$

$x$  stelt voor het S. D. V. van  $(C_5H_{11})_2$  in het Bariumzout en is dus  $= 66.30$ .

Bij den alcohol wordt, waar het S. D. V. van  $C_5H_{11} = - 6^{\circ},01$  is, het S. D. V. van  $(C_5H_{11})_2 = 12.02$ .

$$\frac{66,30}{12.02} = \pm 5.$$

Waar dus de verhouding in S. D. V., tusschen zout en alcohol (zie pag. 36) dezelfde is ( $\pm 3.8$ ), is het draaiingsvermogen van het zout 5 maal grooter.

Dit nu kan én aan  $SO_4 H_2$ , én aan  $Ba_2$  worden toegeschreven.

Om dit eenigszins nader te onderzoeken, werd eene afgewogene hoeveelheid zout in een bepaald aantal C.C. water opgelost, (de afwijking van deze oplossing bedroeg  $+ 2,4^{\circ}$ ), daarna aequivalentsgewijze zwavelzuur, met eene bekende hoeveelheid water verdund, toegevoegd. De afwijking van het nu verkregen Amylzwavelzuur, in dezelfde buis als die van het zout bepaald, was  $+ 0,4^{\circ}$ . De verandering in volumen in rekening gebracht, de verdunning was die van 100 tot 120 volumina, verkrijgt men:



$$0,4^{\circ} : x = 100 : 120.$$

$$x = 0,48.$$

$x$  afwijking van het zuur.

Hieruit volgt, dat het S. D. V. door het Barium  $\frac{5}{3}$  maal grooter wordt.

---

### BESLUIT.

Naar aanleiding mijner proeven meen ik vooral de aandacht te moeten vestigen op de volgende resultaten:

1<sup>o</sup> Bij bepalingen van het S. D. V. zijn veelal caoutchouc-buizen boven glazen of koperen buizen te verkiezen.

2<sup>o</sup> Uitgaande van den Amylalkohol van den handel, behandeling van dezen met zwavelzuur en omzetting van het gevormde Amylzwavelzuur in het Bariumzout, is de aard van dit zout afhankelijk van:

- a. de hoeveelheid zwavelzuur.
- b. de temperatuur bij het vermengen.

3<sup>o</sup> Bij ongelijke gewichtshoeveelheden alkohol en zwavelzuur scheidt zich een deel van het gevormde Amylzwavelzuur met ontledingsproducten in den vorm eener olicachtige stof af. Deze laatste, afzonderlijk in water uitgestort en geneutraliseerd, geeft zouten, die in richting van afwijking verschillen van het zout, verkregen na neutraliseeren van het dadelijk in water opgeloste Amylzwavelzuur.

Langs dezen weg is dus niet alleen een linksdraaiend, maar tevens een rechtdraaiend zout (en hieruit een rechts- en linksdraaiende Amylalkohol) te erlangen.

De samenstelling dezer zouten is dezelfde.

4<sup>o</sup> Door distilleeren met Natronloog laat zich uit den alkohol van den handel een *rechtswerkzame* Amylalkohol verkrijgen. (Blz. 18).

5<sup>o</sup>. Uit 4 distillaten van verschillend draaiingsvermogen en verschillend in richting van afwijking, zoo vermengd, dat de som der afwijkingen nul is, laat zich door distillatie met NaOH de  $\rightarrow$  werkzame verkrijgen. (blz. 27).

6<sup>o</sup>. Bij verhitting gedurende eenigen tijd van linkswerkzamen Alkohol, tot eene temperatuur nabij het kookpunt, neemt de afwijking af.

7<sup>o</sup>. Het draaiingsvermogen, berekend op  $C_5 H_{11}$ , is voor Bariumamylsulfat 5 maal grooter dan onder overigens gelijke omstandigheden, voor den overeenkomstigen Amylalkohol.



**Opgave der cijfers verkregen bij de bepaling van het S. D. V. der Barium-zouten.**

Het S. D. V. berekend op de formule:

$$[\rho] = \frac{\rho(P+E)}{P. l. d.}$$

Zouten bereid:

onder afkoeling:                      zonder afkoeling:

Daartoe genomen:

- |   |  |
|---|--|
| 1. 38.4% $SO_4 H_2$ . (zie blz. 15).        | 1a. 38.4% $SO_4 H_2$ .<br>zout van de olie 4 <sup>o</sup> .699 rechts. |
| zout van de olie 18 <sup>o</sup> .57 links. |  |
| zonder olie 9.33 rechts..                   | zonder olie 2.77 links.  |
| alkohol uit de olie 4.85 links.             |  |
| 2. 61.6% $SO_4 H_2$ .                       | 2a. 61.6% $SO_4 H_2$ .   |
| olie gedistilleerd 3,60 links.              | zout der olie 0.117 rechts.  |
| zout der olie 13,68 links.                  | zonder olie 0.149 links.   |
| zonder olie 7.47 rechts.                    |  |
| 3. 23.6% $SO_4 H_2$                         | 3a. 23.6% $SO_4 H_2$   |
| zout der olie 18.36 links.                  | zout der olie 0.16 rechts.   |
| zonder olie 9.33 rechts.                    | zonder olie 2.25 links.  |
| alkohol van dit laatste zout 2.47. rechts.  |  |
| 4. 76.4% $SO_4 H_2$                         | 4a. 76.4% $SO_4 H_2$   |
| zout der olie 13.64 links.                  | zout der olie 0.07 rechts.   |
| alkohol daarnit 3.52 links.                 | zonder olie 0.04 links.  |

zonder olie 7.52 rechts.

5. 50% $\text{SO}_4 \text{H}_2$	5a. 50% $\text{SO}_4 \text{H}_2$
zout der olie 8.21 rechts.	zout der olie 4.07 links.
alkohol daaruit 2.30 rechts.	alkohol daaruit 1.875 links.
zonder olie 12.42 links.	zonder olie 3.23 rechts.
met olie 4.27. —	met olie 2.61 links.
6. Gelijke gewichtsdeelen.	6a. Gelijke gewichtsdeelen.
zout der olie 6.81 links.	zout der olie 0.457 rechts.
zonder olie 5.46 rechts.	zonder olie 0.345 links.
met olie 2.43 links.	met olie 0.887 links.

**Verhouding tusschen den Alkohol en  
het daarmede overeenkomende zout**

bij 1.	zout 18.57 links	
	alkohol 4.85 links	= 3.82.
	zout 9.33 rechts	
	alkohol 2.47 rechts	= 3.77.
bij 3.	zout 18.36 links	
	alkohol 4.85 links	= 3.78.
	zout 9.33 rechts	
	alkohol 2.47 rechts	= 3.77.
bij 4.	zout 13.64 links	
	alkohol 3.52 links	= 3.87.
bij 5a	zout 4.07 links	
	alkohol 1.875 links	= 2.1.
bij 5.	zout 8.21 rechts	
	alkohol 2.30 rechts	= 3.5.



**Oplosbaarheid (1) der zouten bereid:**

Onder afkocling :

Zonder afkoeling :

1. 38.4%  $\text{SO}_4 \text{H}_2$ .

zout van de olie 8.8614%<sup>(2)</sup>.

zonder olie 5.437%.

2. 61.6%  $\text{SO}_4 \text{H}_2$ .

zout der olie 7.521%.

zonder olie 3.677%.

3. 23.6%  $\text{SO}_4 \text{H}_2$ .

zout der olie 8.853%.

zonder olie 5.492%.

4. 76.4%  $\text{SO}_4 \text{H}_2$ .

zout der olie 8.420%.

zonder olie 3.472%.

2a. 61.6%  $\text{SO}_4 \text{H}_2$ .

zout der olie 3.165%.

zonder olie 3.27%.

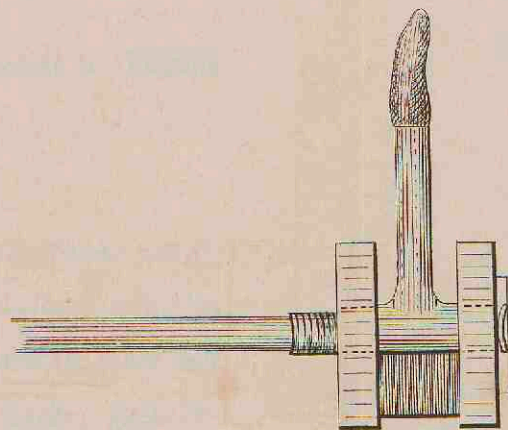
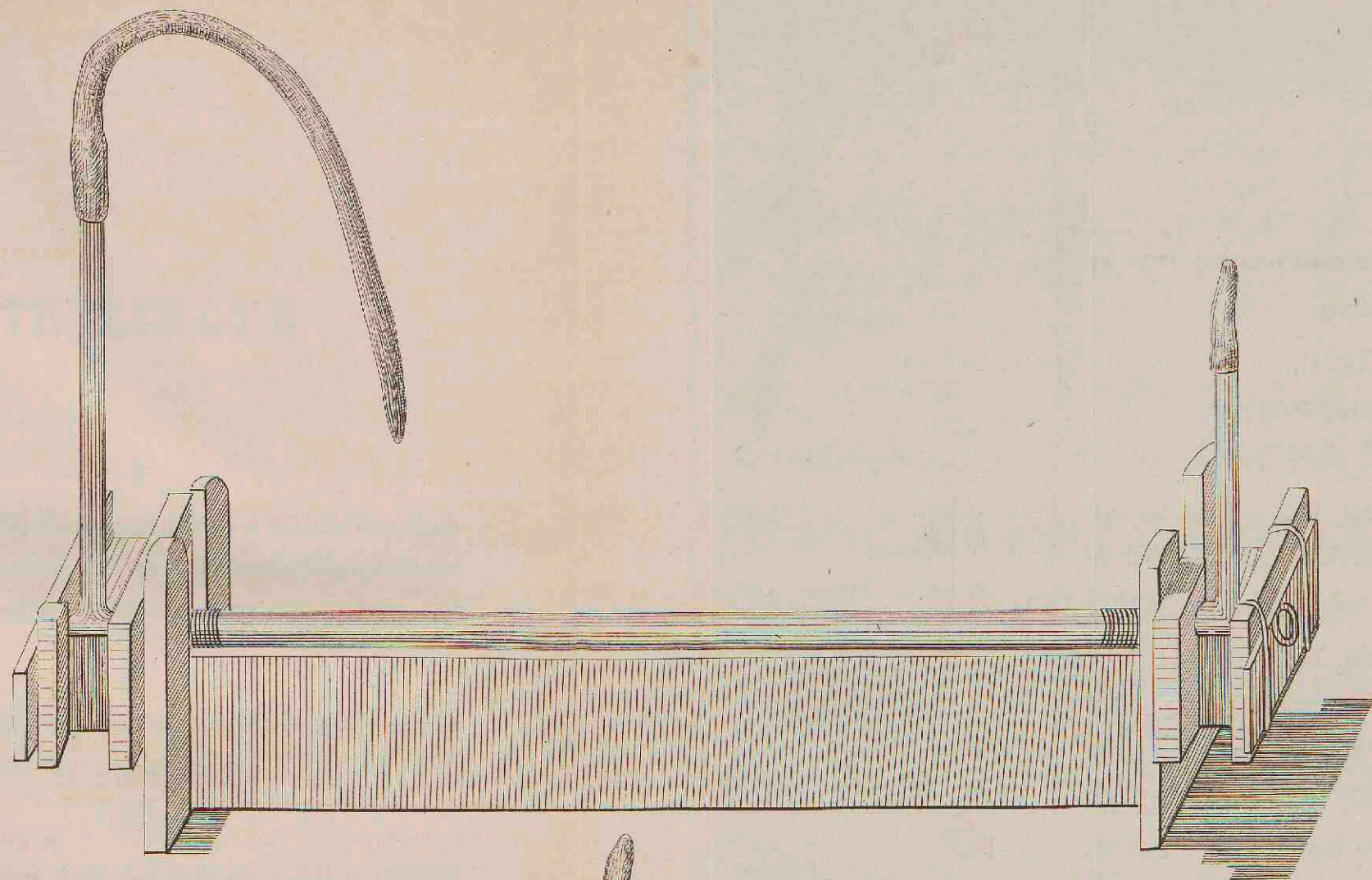
4a. 76.4%  $\text{SO}_4 \text{H}_2$ .

zout der olie 2.79%.

zonder olie 3.02%.

(1) Zie blz. 15.

(2) Uit de hoeveelheid Bariumsulfaat, verkregen na het gloeien, bleek, om één voorbeeld te nemen, dat, in 1 C. C. water bij 25°C., 8,8614% van de gebruikte hoeveelheid Bariumamylsulfaat waren opgelost.





# STELLINGEN.

---

## I.

Zoolang de thermische verschijnselen bij scheikundigen arbeid niet naauwkeuriger bepaald zijn, heeft hetgeen men valentie noemt, geen voldoende waarde.

## II.

De chemische aard van een lichaam kan alleen door synthese en substitutie bepaald worden.

## III.

De identiteit van twee verbindingen wordt te dikwijls zonder voldoende grond aangenomen.

## IV.

Het verschil in beteekenis, door verschillende schrijvers aan de woorden *structuur* en *constitutie* gehecht, geeft aanleiding tot verwarring. Wenschelijk ware het daarom aan elk dezer woorden eene eigene, goed bepaalde beteekenis toe te kennen.

## V.

Het komt mij wenschelijk voor het gebruik van Waterstofsulfide bij de analyse, zoo mogelijk, te beperken.

## VI.

Ten onrechte brengt Naquet in zijne »Principes de Chimie» Phosphorus en Stikstof tot ééne groep.

(Metalloïdes pentatomiques.)

## VII.

Jodium vormt met Chloor en Broom geen natuurlijke groep.

## VIII.

Fresenius verwijt der moderne richting in de scheikunde ten onrechte eene verwaarloosing der analyse.

Zeitschrift für Anal. Chemie. 1871.

## IX.

Kolbe heeft geen genoegzame gronden om de affiniteitsformules bespottelijk te maken.

(Moden der Modernen Chemie. 1871.)

## X.

Het is niet wenschelijk, de bijzondere eigenschappen, die een lichaam in statu nascendi vertoont, aan electrische spanning toe te schrijven.



## XI.

De theorie van Weber is onvoldoende ter verklaring van de verschijnselen van Diamagnetisme.

## XII.

Vereenvoudiging van de methode ter bepaling der soortelijke warmte, door Bunsen gegeven, is noodzakelijk.

## XIII.

Bij de studie der Mineralogie moet meer gewicht gehecht worden aan de Physische dan aan de Chemische eigenschappen der Mineralen.

## XIV.

Het is minder juist Devonische en Steenkolen terreinen, als op zich zelf staande afdeelingen te beschouwen.

## XV.

Gaarne vereenig ik mij met de stelling:

*Palacontologia magis pertinet ad Botanicen et Zoologiam, quam ad Geologiam.*

(Thesis 73. Friedrich Mohr, *Geschichte der Erde.*)

## XVI.

Een tusschengroep aan te nemen voor zulke wezens, waarvan de plaatsing bij Dieren of bij Planten bezwaar oplevert, is als voorloopig hulpmiddel van veel waarde.

## XVII.

Vergelijkende anatomie moet zooveel mogelijk den grondslag van het onderwijs in Dier- en Plantkunde uitmaken.

## XVIII.

Eene betere samenwerking van Physici en Chemici is eene noodzakelijke behoefte voor de Natuurwetenschappen.

## XIX.

De volgende uitspraak van Naumann (Grundriss der Thermochemie, blz. 3.) komt mij voor onvoorzichtig te zijn :

»Der eigentliche Werth einer Theorie besteht nicht etwa in der ihr zu Grunde liegenden Hypothese, sondern darin, dass sie erkannte Thatsachen einheitlich zu verknüpfen und neue Beziehungen zu erkennen gestattet.»

## XX.

Het elementair onderwijs in Natuurkunde moet dat in Scheikunde voorafgaan.

## XXI.

Het is ondoelmatig, dat op de Middelbare scholen het aantal uren, in de lagere klassen aan Wiskunde gewijd, het aantal uren voor beoefening der Natuurhistorie zóó ver overtreft.

---