



Refractometrisch aequivalent van de acetyleenbinding

<https://hdl.handle.net/1874/288498>

Aug. 1922, 1927.

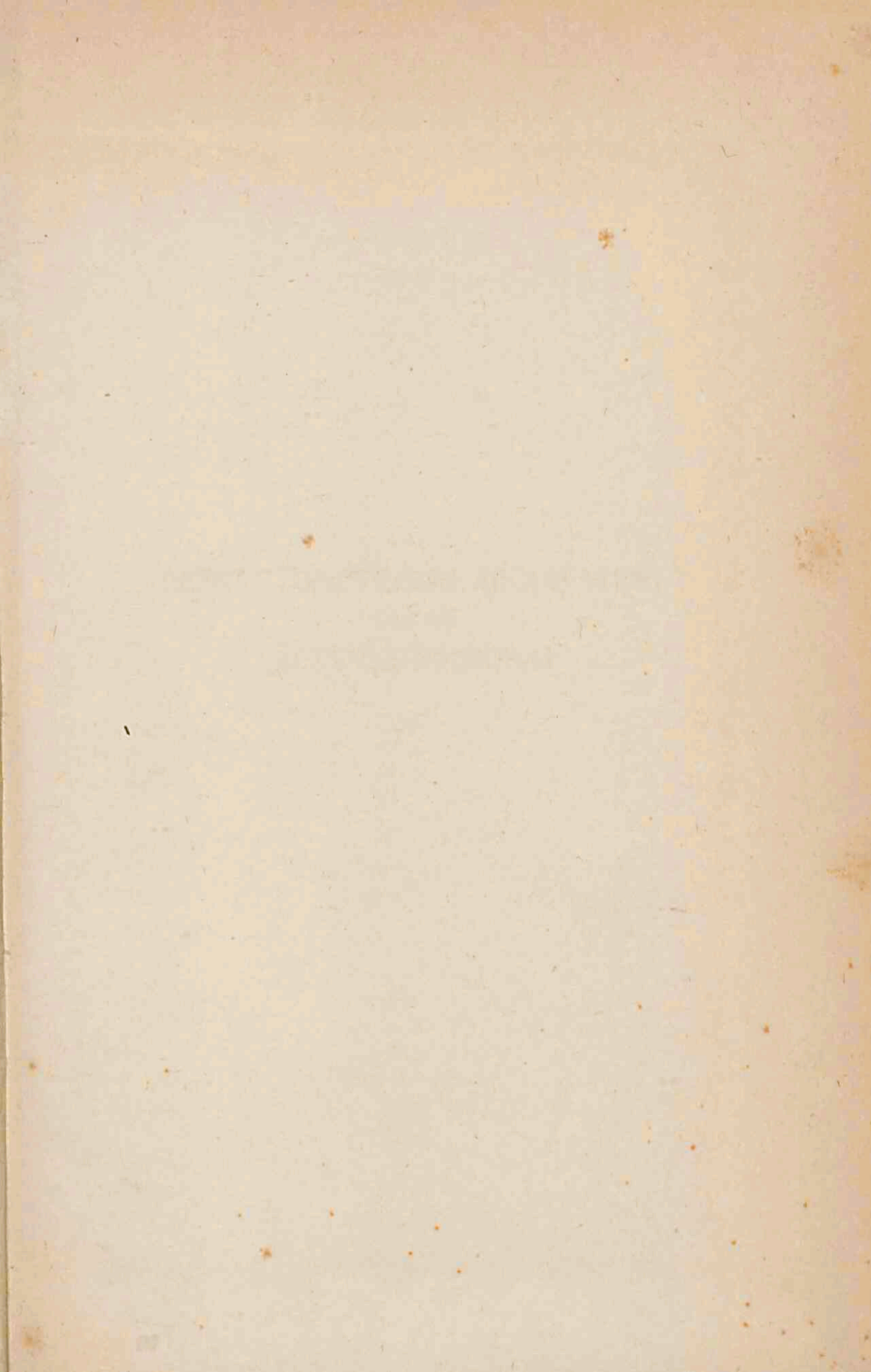
REFRACTOMETRISCH AEQUIVALENT
VAN DE
ACETYLEENBINDING

DOOR

D. B. SPOELSTRA

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

ht



REFRACTOMETRISCH AEQUIVALENT
VAN DE
ACETYLEENBINDING

Diss. Utrecht 1927

REFRACTOMETRISCH AEQUIVALENT VAN DE ACETYLEENBINDING

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT,
OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS, DR B.
J. H. OVINK, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER
LETTEREN EN WIJSBEGEERTE, VOLGENS BESLUIT
VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE
BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG
12 DECEMBER 1927, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR,

DOOR

DIRK BAREND SPOELSTRA
GEBOREN TE AMPENAN (LOMBOK)

H. J. PARIS
AMSTERDAM - MCMXXVII

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

AAN MIJN OUDERS

Het voltooien van dit proefschrift is voor mij een welkome gelegenheid om U, Hooggeleeraren en oud-Hooggeleeraren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn oprechten dank te betuigen voor het onderwijs, dat ik van U mocht ontvangen.

U, Hooggeleerde COHEN, dank ik voor het vele dat ik van U geleerd heb.

Hooggeleerde KRUYT, dat ik Uw boeiende colleges over Kolloïdchemie en Phasenleer heb mogen volgen, is mij een groot voorrecht geweest.

Hooggeleerde v. ROMBURGH, U ben ik groote erkentelijkheid verschuldigd voor den steun en de welwillendheid, dien Gij mij steeds, en in het bijzonder toen ik nog onder Uw leiding aan dit proefschrift werkte, betoondet. De tijd, die ik in Uw laboratorium doorbracht zal mij, om het vele dat ik van U heb mogen leeren, steeds in aangename herinnering blijven.

Hooggeleerde SCHOORL, Hooggeachte Promotor, U breng ik mijn hartelijken dank voor de groote belangstelling, die Gij steeds voor mijn werk hadt en voor de hulpvaardigheid, mij steeds in zoo ruime mate getoond, wanneer ik mij tot U om raad wendde. Dat Gij tenslotte ook mijn Promotor hebt willen zijn, stel ik op hoogen prijs.

IN HOUD

	Bldz.
INLEIDING	1
HOOFDSTUK I	
<i>Bereiding en Zuivering van de voor het Onderzoek gebruikte stoffen</i>	7
HOOFDSTUK II	
<i>De Meetapparatuur — Bepaling van Brekingsin- dices en Dichtheden</i>	30
HOOFDSTUK III	
<i>De Moleculaire Refracties — Constanten der Acety- leenbinding — De Moleculaire Brekingscoëfficiënt van Eisenlohr</i>	47
SAMENVATTING	64

INLEIDING

LANDOLT, de eerste onderzoeker, die zich uitvoerig met spectrochemische onderzoeken bezig hield, trok aanvankelijk uit zijn werk de conclusie, dat de moleculaire refractie (M. R.) een additieve eigenschap van de door hem onderzochte verbindingen was, en wel in die mate, dat men volstaan kon met één atoomaequivalent voor elk element.

LANDOLT vond echter ook reeds, dat de M. R. een weinig beïnvloed wordt door de constitutie, zij het dan ook, dat deze invloed alleen bij sterk dispergeerende en in het bijzonder bij aromatische verbindingen duidelijk merkbaar was ¹⁾. BRÜHL onderzocht dit nader ²⁾ en merkte op, dat deze afwijkingen steeds gevonden worden bij verbindingen, wier moleculen meerwaardige atomen bevatten. Hij vond, dat o.a. stoffen met een dubbele of drievoudige koolstofbinding een grootere M. R. bezaten, dan uit de atoomaequivalenten berekend werd en hield met dit feit rekening door het begrip „increment” in te voeren. Uit zijn waarnemingen leidde hij af, dat dit increment voor de dubbele binding en voor de roode waterstoflijn, binnen de grenzen der waarnemingsfouten de waarde 2.4 ³⁾ bezat. BRÜHL sprak

¹⁾ Een uitvoeriger uiteenzetting van het bovenmedegedeelde is te vinden bij EISENLOHR, *Spektrochemie Organischer Verbindungen*, p. 34—40 (1912).

²⁾ BRÜHL; *Ann.* **200**, 139 (1880).

³⁾ Dit cijfer geldt voor de formule van GLADSTONE en DALE.

vervolgens de verwachting uit, dat men in het algemeen wel met dit cijfer zou uitkomen, ook dan, wanneer de metingen uitgebreid werden tot stoffen met een grooter aantal dubbele koolstofbindingen in het molecule ¹⁾. In dat geval zou het increment beschouwd mogen worden als een van de verdere structuur der onverzadigde verbinding onafhankelijke constante.

In de thans vrijwel algemeen gebruikelijke atoomaequivalenten-tabel, die door EISENLOHR berekend werd ²⁾, vindt men voor elke lichtsoort één increment voor de dubbele-, en één increment voor de drievoudige koolstofbinding vermeld. Bovendien berekende EISENLOHR met behulp van de

formule: $(G.F.) = \sqrt{\frac{\sum f^2}{n(n-1)}}$ de gemiddelde fout van de incrementen voor de gele natriumlijn. Hieruit volgt, dat deze onderzoeker alle afwijkingen als waarnemingsfouten beschouwt, en het increment der onverzadigde binding als een constante, die niet door constitutieverschillen beïnvloed wordt.

Men kan zich afvragen in hoeverre dit juist is. EYKMAN, die een van zijn grootere spectrochemische onderzoeken aan de dubbele binding wijdde, vond hiervoor niet één, maar vier incrementen, al naar gelang in het aethyleen-molecule, waarvan men zich alle stoffen met een dubbele koolstofbinding afgeleid kan denken, één, twee, drie of alle vier de waterstofatomen door andere alkylgroepen vervangen worden ³⁾. Hier blijkt dus een duidelijke invloed van de constitutie.

¹⁾ BRÜHL; loc. cit. p. 216.

²⁾ EISENLOHR; Zeitschr. f. Phys. Chem. **75**, 585 (1911).

³⁾ EYKMAN; Chem. Weekbl. **3**, 706 (1906).

Deze verschillen tusschen EYKMAN en BRÜHL, en in navolging van dezen laatsten, van v. AUWERS en EISENLOHR, hangen ook samen met de wijze, waarop men de spectrochemische werking van de onverzadigde koolstofbinding in cijfers brengt.

BRÜHL en v. AUWERS en EISENLOHR berekenen deze grootheid als restwaarde, door de M. R. van de onverzadigde verbinding te verminderen met de som der atoomaequivalenten. Deze methode heeft haar bezwaren, welke hun oorzaak vinden in de afwijkingen van de strenge additiviteit. Allerlei constitutieverschillen spelen een rol en oefenen hun invloed uit op de M. R., zoodat in vele gevallen, zelfs voor verbindingen van eenvoudige structuur, de berekende waarden voor de M. R. niet overeenkomen met de experimenteel gevondene. Men moet deze afwijkingen van de berekende waarde dan in den vorm van exaltaties e. d. in rekening brengen en doet dit ook, wanneer de verschillen groot zijn. Zijn zij echter klein, dan pleegt men er bij het werken volgens de beschouwingwijze van BRÜHL-v. AUWERS-EISENLOHR geen rekening mee te houden. Dit geldt o. a. voor de vertakking van de koolstofketen en voor zuren. Voor deze laatste klasse van verbindingen, die ons, in verband met de stoffen die wij onderzochten, meer in het bijzonder interesseeren, heeft men waargenomen, dat de gevonden M. R. vaak een weinig grooter is dan de berekende ¹⁾. Berekent men nu uit waarnemingen aan onverzadigde stoffen met dergelijke compliceerende invloeden in het molecule, het increment als restwaarde, dan vindt men een cijfer, waarin niet alleen het spectrochemische

¹⁾ EISENLOHR; Ber. 53, 1762 (1920).

gedrag van de onverzadigde koolstofbinding tot uiting komt, maar ook dat van genoemde compliceerende invloeden.

Dit bezwaar wordt ondervangen bij de methode van EYKMAN. Deze onderzoeker werkt vergelijkend; bij de dubbele binding vergelijkt hij een onverzadigde verbinding met de overeenkomstige verzadigde en vermindert de experimenteel gevonden M. R. van de tweede stof met die van de eerste. Het verschil — dat EYKMAN aanduidt met het teeken $[H_2]$ — geeft dus aan hoeveel de M. R. van de verzadigde stof kleiner wordt door het onttrekken van twee waterstofatomen onder vorming van een dubbele binding.

Het voordeel van deze methode is duidelijk: men kan de werking van een bepaalde groep in het molecule onderzoeken zonder door andere groepen gehinderd te worden, aangezien deze immers in beide stoffen dezelfde zijn.

Het zal voor een deel ongetwijfeld aan zijn nauwkeurigere methode te danken zijn, dat EYKMAN uit zijn metingen de conclusie kon trekken, dat er niet één, maar vier incrementen voor de dubbele binding zijn. Gaat men het uitgebreide feitenmateriaal van dezen onderzoeker na ¹⁾, dan blijkt echter ook, dat de drie reeksen waarden, die men voor drie der vier grootheden $[H_2]$ daaruit afleidt, grootere onderlinge verschillen vertoonen, dan uit proeffouten verklaard kan worden. Hier moeten dan ook andere constitutieve invloeden in het spel zijn.

Wat nu de drievoudige koolstofbinding betreft, hier kan men analoge verhoudingen verwachten als bij de dubbele binding. Het feitenmateriaal is echter klein en bovendien

¹⁾ EYKMAN; loc. cit. en A. F. HOLLEMAN, Verh. d. Holl. Maatsch. d. Wetensch. [3], 8, 490, 496 en 519 (1919).

niet geheel bevredigend. EISENLOHR heeft bij zijn „Neube-rechnung” der atoomaequivalenten, behalve van een paar oudere metingen van BRÜHL, gebruik gemaakt van MOUREU's waarnemingen aan een vijftal zorgvuldig gezuiverde ver-bindingen ¹⁾).

Deze stoffen hebben echter alle het nadeel van vele onver-zadigde verbindingen: zij zijn gevoelig voor zuurstof en polymeriseeren zich vrij snel. Bovendien zijn BRÜHL's waarnemingen niet feilloos; zoo kan men op grond van de er-varingen, welke MOUREU bij het zuiveren van het oenan-thylideen opdeed, wel zeggen, dat EISENLOHR beter gedaan had BRÜHL's metingen aan deze koolwaterstof achterwege te laten.

Met behulp van dit materiaal werden sterk uiteenlopende waarden voor het increment $\bar{F}$ gevonden. Het laagste cijfer voor de gele natriumlijn is 1.74 (voor propargylalkohol), het hoogste 2.97 (voor diacetaal).

EISENLOHR zegt dan ook zelf: „Trotzdem waren die zusam-mengestellten Werte recht schwankend, so dass auch die hier gegebenen Konstanten für die Acetylenbindung nicht anders als Annäherungswerte bezeichnet werden können ²⁾.”

Of deze onderlinge afwijkingen echter aan proeffouten geweten moeten worden, dan wel aan constitutieve in-vloeden, valt moeilijk te beslissen.

Er zijn echter eenige van de reeks der normale vet-zuren afgeleide verbindingen, die voor metingen als deze beter geschikt zijn. Het undecol-, dehydroundecyleen-, stearol- en behenolzuur zijn stoffen, die bij betrekkelijk

¹⁾ EISENLOHR; Zeitschr. f. Phys. Chem. 75, 585 (1911).

²⁾ EISENLOHR; loc. cit. p. 605.

lage temperatuur smelten en in hun smeltpunt een goed criterium op zuiverheid bieden.

Bovendien zijn deze vier zuren volgens de opgaven in de litteratuur relatief zéér bestendige verbindingen, die onveranderd bewaard kunnen worden ¹⁾.

Het leek mij nu niet van belang ontbloot, deze zuren en eenige esters van een hunner aan een spectrochemisch onderzoek te onderwerpen.

In het derde hoofdstuk zullen dan uit de waarnemingen de constanten van de acetyleenbinding berekend worden en wel volgens EYKMANS methode. Tevens zullen de beschouwingen uitgebreid worden tot de moleculaire brekingscoëfficiënt van EISENLOHR.

¹⁾ MEYER en JACOBSON; Bd. 1, Tl. 1. p. 981 (1907).

HOOFDSTUK I

BEREIDING EN ZUIVERING VAN DE GEBRUIKTE STOFFEN

Voor een nauwkeurige bepaling van brekingsindices en dichtheden is zuiverheid van de gebruikte stoffen een eerste vereischte. In het volgende zullen wij daarom de bereiding en zuivering van de verschillende verbindingen in het kort beschrijven.

De vier onverzadigde zuren werden alle volgens het zelfde reactieschema bereid, nl. door het overeenkomstige zuur met dubbele koolstofbinding te bromeeren en aan het gevormde dibromide met behulp van alkoholische kali twee moleculen broomwaterstof te onttrekken.

Dehydroundecyleenzuur, $\text{CH} \equiv \text{C}(\text{CH}_2)_8\text{CO}_2\text{H}$

Het undecyleenzuur, dat als uitgangspunct diende, was verkregen door distillatie van Ricinusolie onder verminderdruk ¹⁾. De daarbij gevormde verbindingen, oenanthol en undecyleenzuur, zijn gemakkelijk te scheiden door gefractioneerde distillatie in vacuo. Door het undecyleenzuur nog driemaal te distilleeren verkregen wij het geheel zuiver (smp. 24.5°).

Het zuur (250 gr.) werd vervolgens in de dubbele hoeveelheid aether opgelost en onder koeling in een koudmakend mengsel bij -10° gebromeerd door langzaam 217 gr. broom bij te druppelen.

¹⁾ KRAFFT; Ber. 10, 2035 (1877).

Ontwikkeling van broomwaterstof werd niet waargenomen. Het reactiemengsel werd nu in een kristalliseerschaal uitgegoten; na verloop van eenige dagen was de aether verdampd, waardoor het dibromide in theoretische opbrengst achterbleef. Het praeparaat werd eenmaal uit alcohol bij -10° omgekristalliseerd en ook bij die temperatuur afgezogen. Het smolt toen bij 38° ; het zelfde smeltpunt wordt door KRAFFT opgegeven ¹⁾.

Uit dit 10.11-dibroomundecaanzuur werd nu het dehydroundecyleenzuur bereid. Volgens KRAFFT, die deze verbinding het eerst onderzocht, splitst het dibromide zeer gemakkelijk één mol. broomwaterstof af onder vorming van monobroomundecyleenzuur, wanneer men het met alcoholische kali samenbrengt ²⁾. Temperatuurstijging moet vermeden worden, aangezien de reactie anders gemakkelijk verder gaat onder afsplitsing van een tweede molecule broomwaterstof, en er tenslotte door verschuiving van de drievoudige binding undecolzuur ontstaat.

Een oplossing van 172 gr. dibromide in een weinig alcohol, werd in kleine hoeveelheden en onder koelen in een oplossing van 90 gr. kaliumhydroxyde in 300 cc. alcohol gegoten. Nadat het reactiemengsel een nacht gestaan had, goten wij de alcoholische oplossing van het monobroomundecyleenzure kaliumzout in water uit en zuurden aan door toevoeging van verdund zoutzuur, waardoor het monobroomundecyleenzuur als een zware olie bezonk. Deze olie werd van de waterige oplossing gescheiden, in alcohol opgelost en met een overmaat potasch gekookt om het zuur wederom in het kaliumzout om te zetten. Na af-

¹⁾ KRAFFT, loc. cit.

²⁾ KRAFFT; Ber. 29, 2233 (1896).

koelen en na afzuigen van het niet verbruikte kaliumcarbonaat, werd het zout geïsoleerd door de alcohol af te dampen en scherp gedroogd door het in vacuo in een kokend waterbad te verwarmen. Opbrengst: 76 %, berekend t. o. van 10.11-dibroomundecaanzuur.

Indien men nu dit kaliumzout onder verminderden druk in een distilleerkolf op 250° verhit, dan ontleedt het zich onder vorming van broomkalium en dehydroundecyleenzuur, dat overdistilleert.

De opbrengst was bij deze reactie verre van bevredigend; het beste rendement (60 à 70 %) verkregen wij nog, door in een luchtbad te verwarmen. Een zand- of oliebad gaf slechtere resultaten.

Het distillaat veranderde spoedig in een halfvaste massa, waaruit het dehydroundecyleenzuur verkregen werd door scherp afzuigen en afpersen. Afkoelen van het filtraat op -10° en afzuigen bij die temperatuur leverde nog een weinig zuur.

Door omkristalliseeren uit laag kokende petroleumaether (kpt. 40—60°) werd het praeparaat geheel gezuiverd. Beginstolpunt 42.95°. KRAFFT vond voor dehydroundecyleenzuur: smp. 42.7°—42.9°.

Waar in dit hoofdstuk van beginstolpunt gesproken wordt, werd dit op de bekende wijze bepaald: 10 gr. gesmolten stof werd in een dunwandige, wijde reageerbuis gebracht, die in een iets wijdere, van onderen dichtgesmolten buis was bevestigd. Het geheel stond in een glycerinebad, waarvan de temperatuur 1° onder het stolpunt van de stof in de reageerbuis gehouden werd. Tijdens het stollen las men om de drie minuten de temperatuur af. Als thermometer gebruikten wij een in vijfdelen van graden verdeelde Anschütz,

welke door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt te Charlottenburg geijkt was.

Steeds werden de onderzochte verbindingen zóó lang omgekristalliseerd, totdat het beginstolpunt na twee verdere kristallisaties niet meer dan een vijftigste graad veranderde.

De in dit hoofdstuk opgegeven beginstolpunten zijn echter meestal op twintigste graden afgerond.

Een ander criterium op zuiverheid heeft men voor zuren in de bepaling van het moleculairgewicht langs titrimetrischen weg. Wij losten daartoe een afgewogen hoeveelheid zuur op in 125 cc. geneutraliseerden alcohol en titreerden met $\frac{1}{10}$ N loog en phenolphthaleïne als indicator.

Bij de moleculairgewichtsbepaling van het dehydroundecyleenzuur werden op deze wijze de volgende cijfers gevonden:

0.7057 gr. zuur verbruikten 38.81 cc. 0.0998 N loog.

0.7335 „ „ „ 40.25 „ 0.0998 „

0.7258 „ „ „ 39.90 „ 0.0998 „

Mol. gew., gevonden: 182.2; 182.6; 182.3. Berekend 182.1.

Undecolzuur, $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$

Als uitgangspunt diende weer het 10.11-dibroomundecaanzuur. Wij volgden voor de bereiding van het undecolzuur het voorschrift van WELANDER ¹⁾.

Een mengsel van 240 gr. 10.11-dibroomundecaanzuur, 700 gr. kaliumhydroxyde en 525 cc. water werd in een oliebad gedurende 10 uur op 180—190° verhit. Na afkoelen kon de waterige loog van het tot een vaste koek gestolde undecolzure kaliumzout afgegoten worden. Het zout werd in water opgelost en de oplossing met verdund zoutzuur

¹⁾ WELANDER; Ber. 28, 1448 (1895).

aangezuurd, waardoor het undecolzuur als een bruine olie kwam boven drijven.

De verkregen bruine olie werd snel vast en moest vóór de verdere zuivering in de aethylester overgevoerd worden, daar de kleurende verontreinigingen zoo hardnekkig vastgehouden werden, dat zij door omkristalliseeren onder toevoeging van ontkleuringsmiddelen niet verwijderd konden worden.

De verestering geschiedde volgens FISCHER en SPEIER ¹⁾.

120 gr. ruw, gedroogd undecolzuur werden opgelost in 450 cc. absoluten alkohol, waarin 12 gr. droog zoutzuurgas geleid was.

Nadat het mengsel 8 uur aan een „terugvloeiakoeler” gekookt had, werd opgewerkt op de wijze, die men in FISCHERS voorschrift beschreven vindt. Wij verkregen zoo 85 gr. ester (kpt. 146—148° bij 12 mM.). Om het undecolzuur weer vrij te maken, werd de ester met behulp van iets meer dan de berekende hoeveelheid natriumalkoholaat in absoluut alkoholische oplossing verzeept. Uit de zeepoplossing werd het undecolzuur door toevoeging van verdund zoutzuur neergeslagen. De op deze wijze verkregen verbinding was volkomen wit en werd nog eenige malen uit laagkokende petroleumather (kpt. 40—60°) omgekristalliseerd. Beginstolpunt: 59.8°. KRAFFT vond voor het smeltpunt 59.5° ²⁾.

Moleculairgewicht:

0.7480 gr. zuur verbruikten	41.10 cc.	0.0998 N loog
0.7387 " " "	40.63 "	0.0998 "

¹⁾ FISCHER en SPEIER; Ber. 28, 3252 (1895).

²⁾ KRAFFT; Ber. 29, 2233 (1896).

0.6833 gr. zuur verbruikten 37.53 cc. 0.0998 N loog.
Mol. gew., gevonden: 182.4; 182.2; 182.4. Berekend: 182.1.

Stearolzuur, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$

Bij de bereiding van stearolzuur gaat men uit van oliezuur, dat in het dibromide omgezet wordt en dan na behandeling met alcoholische kali stearolzuur oplevert.

Zelfs het zuiverste oliezuur uit den handel bevat als verontreiniging nog meer of minder groote hoeveelheden verzadigde vetzuren en linolzuur. Het was dus noodig het zuur te zuiveren, maar met de in de litteratuur vermelde zuiveringsmethoden is het, gelijk wij moesten ervaren, niet mogelijk alle verzadigde vetzuren te verwijderen, zoodat tenslotte voor de stearolzuurbereiding een oliezuurpraeparaat, dat nog 1.5 % verzadigde verbindingen bevatte, als uitgangspunt diende ¹⁾. De oplosbaarheidsverhoudingen van stearolzuur zijn echter gunstiger voor een scheiding van de verzadigde vetzuren dan die van het oliezuur, zoodat het door zeer vaak om te kristalliseeren tenslotte gelukte eerstgenoemd zuur zuiver te verkrijgen.

Voor het verwijderen van het grootste gedeelte der verzadigde vetzuren werd de methode van TWITCHELL gekozen ²⁾.

Bij een aan de kook gebrachte oplossing van 200 gr. ruw oliezuur in 2000 cc. 95 % alcohol werd een oplossing van 20 gr. loodacetaat in alcohol gevoegd. Nadat het reactiemengsel langzaam tot kamertemperatuur afgekoeld

¹⁾ Eerst nadat wij het onderzoek van het stearolzuur beëindigd hadden verschenen de publicaties van HOLDE en GORGAS (Zeitschr. angew. Chem. **39**, 1443 (1926)), van SCHEFFERS (Rec. **46**, 293 (1927)) en van BERTRAM (Rec. **46**, 397 (1927)) over de bereiding van zuiver oliezuur.

²⁾ TWITCHELL; J. Ind. Eng. Chem. **13**, 806 (1921).

was en 24 uur gestaan had, werd afgezogen. Een weinig van het filtraat gaf nu met alcoholisch zwavelzuur een troebeling, waaruit blijkt, dat bij het praecipiteeren der verzadigde vetzuren voldoende loodacetaat toegevoegd was.

Uit de rest van het filtraat werd nu de alcohol afgedistilleerd, het in de kolf achterblijvende oliezuur in water uitgegoten en eenige malen daarmede gewasschen. Daarna werd het zuur in aether opgelost, met verdund zoutzuur geschud, wederom eenige malen met water gewasschen en gefiltreerd. Nu werd de aether zooveel mogelijk afgedistilleerd en het achterblijvende oliezuur uit aceton (1 deel zuur op 1 deel aceton) bij -18° omgekristalliseerd en ook bij die temperatuur afgezogen.

De eerste kristalfractie werd verworpen, aangezien de verzadigde vetzuren door hun veel geringere oplosbaarheid het eerst zullen uitkristalliseeren.

Op deze wijze werd driemaal omgekristalliseerd.

Het aldus gezuiverde oliezuur smolt bij $12-13^{\circ}$.

Joodgetal (volgens HANUS):

0.3576 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 24.46 cc. 0.1002 N thiosulfaat.

0.3245 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 26.76 cc. 0.1002 N thiosulfaat.

Blanco: 49.37 en 49.39 cc. 0.1002 N thiosulfaat.

Joodgetal, gevonden: 88.6, 88.6. Berekend: 89.95.

Moleculairgewicht:

1.0000 gr. zuur verbruikten 35.18 cc. 0.1008 N loog

1.0000 " " " 35.15 " 0.1008 N "

Mol. gew., gevonden: 282.0; 282.2. Berekend: 282.3.

Het oliezuurdibromide bereidden wij op de gewone wijze

door 102 gr. oliezuur op te lossen in de dubbele hoeveelheid aether, waarna 66 gr. broom bijgedruppeld werd. De oplossing werd in een koudmakend mengsel gekoeld. Het dibromide is een dikvloeibare olie, die niet gedistilleerd kan worden, zonder dat ontleding optreedt¹⁾, zoodat het product zonder verdere zuivering voor de bereiding van stearolzuur gebruikt werd.

163 gr. Dibromide werd daartoe met een oplossing van 114 gr. KOH. in 240 cc. alcohol een paar uur in een waterbad aan een „terugvloeikoeler” gekookt en vervolgens 6 uur in een autoclaaf op 135° verhit²⁾. Het reactiemengsel goten wij na bekoelen in water uit; na aanzuren met verdund zoutzuur scheidde het stearolzuur zich af als een gedeeltelijk snel vast wordende olie. Door afzuigen werden de kristallen van de vloeistof gescheiden en door omkristalliseeren uit alcohol en vervolgens uit petroleumaether (Kpt. 40—60°) geheel gezuiverd. Beginstolpunt 46.35°.

Opbrengst: 60% aan niet omgekristalliseerd product.

Moleculairgewicht:

1.1795 gr. zuur verbruikten 42.09 cc. 0.0998 N loog.

1.0633 „ „ „ 38.00 „ 0.0998 „

1.0715 „ „ „ 38.29 „ 0.0998 „

Mol. gew., gevonden: 280.8; 280.4; 280.4. Berekend: 280.3.

Verzadigd vetzuurbepaling volgens BERTRAM³⁾:

2.4820 gr. zuur gaven 0.0062 gr. verzadigd vetzuur.

2.4651 „ „ „ 0.0079 „ „ „

Verzadigd vetzuurgehalte: 0.25 en 0.32%.

1) OVERBECK; Ann. 140, 39 (1866).

2) OVERBECK; loc. cit. HOFFMANN-LA ROCHE & Co; Chem. Zentr. bl. I, p. 695 (1912).

3) BERTRAM; Chem. Weekbl. 24, 226 (1927).

Stearolzure methylester

Een mengsel van 44 gr. stearolzuur en 75 gr. 3% absoluut methylalkoholisch zoutzuur werd 5 uur in een kolf met ingeslepen „terugvloeikoeler” op een kokend waterbad verwarmd. Reeds na eenige minuten verwarmen werd het reactiemengsel troebel, doordat de ester onoplosbaar is in methylalkohol. Na bekoeling werd de inhoud van de kolf in een scheitrechter gegoten, met absolute aether verdund en daarna eenige malen uitgeschud, eerst met water, vervolgens met verdunde sodaoplossing en tenslotte wederom met water. Nadat eenige weken op uitgegloeide potasch was gedroogd, distilleerden wij de aether af en rectificeerden de ester in vacuo. Kpt. 166° bij 0.8 mM. Opbrengst 80%.

Bij dergelijke lage drukken is het kookpunt sterk afhankelijk van de distillatiesnelheid; veel waarde mag aan deze kookpuntsbepaling en aan die van de nog te beschrijven esters dan ook niet toegekend worden.

Bij de distillatie werd gebruik gemaakt van een distillatie-apparaat met ingeslepen verbindingstukken.

Het distilleeren werd zoolang voortgezet, tot de brekings-index voor de gele lijn uit het heliumspectrum niet meer veranderde. Dit bleek na drie distillaties het geval te zijn:

$$\text{na 3 distillaties: } N_f^{13.15} = 1.45929.$$

$$\text{„ 4 „ : } N_f^{13.15} = 1.45931.$$

Zuurgetal:

1.788 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alcohol, verbruikten 0.01 cc. 0.1017 N loog.

1.835 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alcohol, verbruikten 0.01 cc. 0.1017 N loog.

Zuurgetal: ± 0 .

Estergetal:

1.788 gr. ester verbruikten 12.28 cc. 0.4933 N alcoholische loog.

1.835 gr. ester verbruikten 12.61 cc. 0.4933 N alcoholische loog.

Estergetal, gevonden: 190.1; 190.2. Berekend: 190.6.

Stearolzure aethylester

Een mengsel van 93 gr. stearolzuur en 250 gr. 3 % absoluut alcoholisch zoutzuur werd 5 uur aan een „terugvloei-koeler” gekookt. Het opwerken geschiedde als boven bij de stearolzure methylester beschreven. Kpt. 176° bij 0.8 mM.

Opbrengst: 75 % aan éénmaal gedistilleerd product.

Ook hier werden, evenals bij de bereiding van alle andere esters, apparaten met ingeslepen verbindingstukken gebruikt.

Het distilleeren werd voortgezet totdat de brekingsindex voor natriumlicht niet meer veranderde.

Na 3 distillaties: $N_D^{14.1} = 1.45764$.

„ 4 „ : $N_D^{14.1} = 1.45766$.

Zuurgetal:

1.778 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alcohol, verbruikten 0.02 cc. 0.1000 N loog.

1.508 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alcohol, verbruikten 0.02 cc. 0.1000 N loog.

Zuurgetal: ± 0 .

Estergetal:

1.778 gr. ester verbruikten 11.72 cc. 0.4927 N alcoholische loog.

1.508 gr. ester verbruikten 9.95 cc. 0.4927 N alkoholische loog.

Estergetal, gevonden: 182.2; 182.4. Berekend: 182.0.

Stearolzure *n*.butylester

82 gr. stearolzuur werd met 220 gr. 3% *n*.butylalkoholisch zoutzuur veresterd. Het reactiemengsel werd op dezelfde wijze verwerkt als bij de stearolzure methylester beschreven, en de ester, na scherp drogen op uitgegloeide potasch, in vacuo gedistilleerd. Opbrengst: 68 gr. na één distillatie; kpt. 169° bij 0.8 mM.

Het voortschrijden van het zuiveringsproces werd vervolgd door bepaling van den brekingsindex voor natriumlicht.

Na 3 distillaties: $N_D^{21.0} = 1.45554$.

„ 4 „ $N_D^{21.0} = 1.45553$.

Zuurgetal:

1.803 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alkohol, verbruikten 0.02 cc. 0.1008 N loog.

1.962 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alkohol, verbruikten 0.02 cc. 0.1008 N loog.

Zuurgetal: ± 0 .

Estergetal:

1.803 gr. ester verbruikten 10.88 cc. 0.4927 N alkoholische loog.

1.962 gr. ester verbruikten 11.82 cc. 0.4927 N alkoholische loog.

Estergetal, gevonden: 166.8; 166.4. Berekend: 166.8.

De *n*.butylalkohol, welke voor het veresteren diende, was een product uit den handel en werd voor het gebruik ges.

zuiverd door het op uitgegloeide potasch scherp gedroogde praeparaat onder gebruikmaking van een 40 cM. lange, met glazen kralen gevulde opzet te distilleeren. Bij de derde distillatie kookte 90 % van het product binnen 0.2° (kpt. 117.95° — 118.15° bij 770.6 mM.). Deze fractie werd voor het veresteren gebruikt.

Behenolzuur, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}\equiv\text{C}(\text{CH}_2)_{11}\text{CO}_2\text{H}$

Het uitgangsprодукt voor de bereiding van behenolzuur is erucazuur. Deze verbinding bereidden wij volgens het voorschrift van GRÜN en JANKO door koken van raapolie met 2 % absoluut-methylalkoholisch zoutzuur¹⁾. De gevormde methylesters werden na afkoeling, met water uitgewasschen totdat zij mineraalzuurvrij waren, na drogen aan gefractioneerde distillatie in vacuo onderworpen en de fractie, welke boven 220° kookte (bij 12 mM.), met alcoholische kali verzeept. Door koken met verdund zwavelzuur werd het erucazuur uit de kalizeepen vrijgemaakt en door uitpersen van vloeibare verontreinigingen bevrijd.

Een oplossing van 100 gr. van dit ruwe zuur in 200 cc. alcohol lieten wij eenige uren bij een temperatuur van ca. 10° staan, waardoor een deel der als verontreinigingen aanwezige verzadigde vetzuren uitkristalliseerde²⁾. Het praecipitaat werd afgefiltreerd en het filtraat in de ijskist gezet om te kristalliseeren. Tenslotte werden de erucazuurkristallen afgezogen. Deze bewerking werd herhaald totdat het joodgetal van het erucazuur niet meer steeg.

Het op deze wijze gezuiverde praeparaat had een beginstolpunt 33.2° en een joodgetal 73.9 (bepaald volgens HÜBL; berekend 75.1).

¹⁾ GRÜN en JANKO; Chem. Umschau, **23**, 15 (1916).

²⁾ HOLDE en WILKE; Zeitschr. f. Angew. Chemie, **35**, 289 (1922).

Het bevatte dus nog $\pm 1.6\%$ verzadigde vetzuren, die door verder omkristalliseeren niet te verwijderen waren. Een verdere, gedeeltelijke scheiding is te bereiken door gefractioneerde praecipitatie van het in alcohol opgeloste zuur met een alcoholische lithiumacetaatoplossing ¹⁾, koken van de lithiumzouten met verdund zwavelzuur en omkristalliseeren van het geregenereerde zuur uit alcohol bij 0° .

Het praeparaat, dat tenslotte voor de bereiding van behenolzuur en beheenzuur diende, bevatte als verontreiniging nog 1% verzadigde vetzuren en had een beginstolpunt 33.3° .

Moleculairgewicht:

1.0713 gr. zuur verbruikten 32.51 cc. 0.0974 N loog.

0.8880 " " " 27.00 " 0.0974 "

Mol. gew., gevonden: 338.3, 337.7. Berekend: 338.3.

Joodgetal (volgens HÜBL):

0.2784 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 27.25 cc. 0.0992 N thiosulfaat.

0.2751 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 27.44 cc. 0.0992 N thiosulfaat.

Beginblanco: 43.85; 43.82 cc., eindblanco: 43.49; 43.54 cc.

Joodgetal, gevonden: 74.5; 74.5 ²⁾. Berekend: 75.1.

75 gr. van dit erucazuur werd in 250 cc. aether opgelost en bij -10° gebromeerd, door 36 gr. broom bij te druppelen. Ontwikkeling van broomwaterstof werd niet waargenomen. Nadat de aether door verdampen aan de lucht in een kristalliseerschaal verwijderd was, werd het 9.10-dibroom-

¹⁾ HOLDE en WILKE; Zeitschr. f. Angew. Chemie, **35**, 289 (1922).

²⁾ Berekening volgens SCHMIDT-NIELSEN en OWE; die Bestimmung der Jodzähl, p. 52 (1923).

beheenzuur éénmaal uit alcohol bij 0° omgekristalliseerd en ook bij deze temperatuur afgezogen. Smeltpunt van het dibromide: $43-44^{\circ}$.

Dit erucazuurdibromide kon in behenolzuur omgezet worden door 90 gr. dibromide met alcoholische kali (60 gr. kali in 180 cc. alcohol) gedurende 6 uur in een autoclaaf op 130° te verhitten ¹⁾.

Het afgekoelde reactiemengsel werd met water verdund, gefiltreerd en aangezuurd; het behenolzuur scheidde zich toen als olie af en werd bij bekoeling vast. Opbrengst 80%.

Door omkristalliseeren uit alcohol en uit petroleumæther (kpt. $40-60^{\circ}$) kon men het ruwe zuur zuiveren. Het omkristalliseeren moest zeer vaak herhaald worden, voor het stolpunt constant bleef.

Het praeparaat werd tenslotte boven phosphorpentoxyde in een vacuumexsiccator gedroogd.

Beginstolpunt 58.0° .

HOLT, die deze stof eveneens in handen had, geeft voor het smeltpunt 58° op ²⁾.

Moleculairgewicht:

1.2773 gr. zuur verbruikten 38.03 cc. 0.1000 N loog.

1.2550 " " " 37.37 " 0.1000 "

Mol. gew., gevonden: 335.9; 335.8. Berekend: 336.3.

Verzadigd vetzuurgehalte volgens BERTRAM ³⁾:

3.0000 gr. zuur gaven 0.0030 gr. verzadigd vetzuur.

3.0000 " " " 0.0076 " " "

Verzadigd vetzuurgehalte: 0.10 en 0.25 %.

¹⁾ HAUSSKNECHT; Ann. 143, 41 (1867).

²⁾ HOLT; Ber. 25, 964 (1892).

³⁾ BERTRAM; Chem. Weekblad, 24, 226 (1927).

Undecylzuur, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CO}_2\text{H}$

Deze verbinding hebben wij verkregen door zuivering van een praeparaat van POULENC, dat nog vrij veel verontreinigingen bevatte en bij 21° smolt. Door behandeling met 50 % zwavelzuur op een kokend waterbad werd eventueel nog aanwezig undecyleenzuur, het uitgangproduct bij de bereiding, in lacton omgezet en vervolgens verwijderd door in loog op te lossen en de troebele vloeistof met aether uit te schudden ¹⁾.

Het undecylzuur werd verder gezuiverd door het in 't luchtledig te distilleeren. Na de eerste distillatie bleek nog een kleine hoeveelheid vloeibare verontreiniging aanwezig te zijn, welke verwijderd kon worden door de massa herhaaldelijk sterk uit te persen.

Tenslotte werd het fijngespoederde zuur in vacuo boven phosphorpenoxyde gedroogd. Beginstolpunt 28.5° .

Andere opgaven zijn o.a.: KRAFFT: 28.5° , GARNER en RANDALL: 28.25° ²⁾.

Een gedeelte van het praeparaat werd nog 2 maal uit aceton omgekristalliseerd en afgezogen bij -15° . Het stolpunt bleek na deze bewerking niet veranderd te zijn.

Moleculairgewicht:

1.0306 gr. zuur verbruikten 54.98 cc. 0.1008 N loog.

0.7630 " " " 40.68 " 0.1008 "

Mol. gew., gevonden: 186.0, 186.1. Berekend: 186.2.

Joodgetal (volgens WIJS):

1.2828 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 44.23 cc.

0.1030 N thiosulfaat.

¹⁾ BAGARD; Bl. [4], 1, 354 (1907).

²⁾ KRAFFT; Ber. 11, 2219 (1878), GARNER en RANDALL; Soc. 125, 887 (1924).

1.2308 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 44.24 cc. 0.1030 N thiosulfaat.

Blanco: 44.27, 44.25 cc. 0.1030 N thiosulfaat.

Joodgetal, gevonden: 0.03, 0.02. Berekend ± 0 .

Stearinezuur, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$

Het stearinezuur „KAHLBAUM” is reeds vrij zuiver en bevat als verontreiniging alleen nog eenige procenten palmitinezuur.

Wij hebben dit praeparaat gezuiverd door het eerst met alkalische permanganaatoplossing te behandelen, teneinde eventueel aanwezige onverzadigde verontreinigingen te oxydeeren en het daarna omgekristalliseerd uit petroleum-aether en vervolgens uit aceton.

De oxydatie van de onverzadigde verontreinigingen werd als volgt uitgevoerd:

Wij smolten het stearinezuur met heet water op en brachten het vervolgens in oplossing door toevoeging van $3 \times$ de berekende hoeveelheid kaliloog. Nadat de op ca. 40° afgekoelde zeepoplossing met 50 cc. verzadigde kaliumpermanganaatoplossing bedeed was, werd de kolf met het reactiemengsel tot den volgenden dag weggezet. Er werd slechts een geringe hoeveelheid bruinsteen afgescheiden, waaruit blijkt, dat slechts weinig onverzadigde bijmengselen aanwezig waren.

De overmaat permanganaat en de bruinsteen werden nu door toevoeging van natriumsulfietoplossing weggenomen en het stearinezuur, door aanzuren en door verwarmen gedurende geruimen tijd in een kokend waterbad, afgescheiden. De aldus gedeeltelijk gezuiverde verbinding werd nu tweemaal omgekristalliseerd uit petroleum-aether (oplossingen filtreren) en daarna uit aceton, totdat zij zuiver was.

Beginstolpunt 69.6° .

DE VISSER vond voor het stolpunt van een uit Borneotalg bereid stearinezuurpraeparaat 69.320° ¹⁾, terwijl MC. GREGOR en BEAL voor het smeltpunt 69.42° opgeven ²⁾.

Moleculairgewicht:

1.2109 gr. zuur verbruikten 42.32 cc. 0.1008 N loog.

1.0805 " " " 37.71 " 0.1008 "

1.0712 " " " 37.44 " 0.1008 "

Mol. gew., gevonden: 283.9: 284.3: 283.8. Berekend: 284.3.

Joodgetal (volgens HANUS):

1.3235 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 44.24 cc.
0.1030 N thiosulfaat.

1.4373 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 44.24 cc.
0.1030 N thiosulfaat.

Blanco: 44.27 en 44.25 cc.

Joodgetal, gevonden: ± 0 . Berekend: ± 0 .

Methylstearaat

Uit 58 gr. stearinezuur, 75 gr. methylalkohol en 2.5 cc. sterk zwavelzuur door 4 uur aan een „terugvloekoeler” op een waterbad te koken. Het reactiemengsel werd op de gebruikelijke wijze opgewerkt en de ester geheel gezuiverd door éénmaal in vacuo bij 0.7 mM. kwik te distilleeren en daarna drie maal uit een mengsel van methylalkohol en absolute aether om te kristalliseeren. Tenslotte werd boven phosphorpentoxyde scherp gedroogd.

Beginsmeltpunt: 38.4° .

In plaats van het beginstolpunt namen wij hier het be-

¹⁾ DE VISSER; Rec. 17, 184 (1898).

²⁾ MC. GREGOR en BEAL; Journ. Am. Chem. Soc. 48, 3152 (1926).

ginsmelpunt waar, omdat de ester zich, evenals het aethylen het butylstearaat zeer gemakkelijk laat onderkoelen. De bepaling voerden wij overigens op dezelfde wijze uit als bij de stolpuntsbepaling beschreven; de temperatuur van het verwarmingsbad werd 1° boven het smelpunt van de ester gehouden.

Zuurgetal:

1.517 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alkohol, verbruikten 0.02 cc. 0.1008 N loog.

1.508 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alkohol, verbruikten 0.02 cc. 0.1008 N loog.

Zuurgetal: ± 0 .

Estergetal:

1.508 gr. ester verbruikten 10.28 cc. 0.4927 N alkoholische kali.

1.914 gr. ester verbruikten 12.99 cc. 0.4927 N alkoholische kali.

1.930 gr. ester verbruikten 13.12 cc. 0.4927 N alkoholische kali.

Estergetal, gevonden: 188.2; 187.6; 187.9. Berekend: 188.1.

Aethylstearaat

Ook deze verbinding werd op de gebruikelijke wijze bereid, door n.l. een mengsel van 74 gr. stearinezuur, 250 gr. absolute alkohol en 8 cc. sterk zwavelzuur gedurende $4\frac{1}{2}$ uur op een waterbad aan de kook te houden.

Een gedeelte van de alkohol werd nu afgedistilleerd, de rest van het reactiemengsel in water uitgegoten en met aether opgenomen. De aetherische oplossing werd na wasschen met sodaoplossing en vervolgens met water eenige weken op gegloeide potasch gedroogd. Daarna werd in

een vacuum van 2 mM. kwik gedistilleerd, en deze bewerking herhaald, totdat het smeltpunt niet meer veranderde. Dit was na drie distillaties het geval.

Kpt.: 155° bij 2 mM.; beginsmeltpunt: 33.8°.

Opbrengst 60 gr. na 1 distillatie.

Zuurgetal:

1.832 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alkohol, verbruikten 0.01 cc. 0.1017 N loog.

1.766 gr. ester, opgelost in geneutraliseerden alkohol, verbruikten 0.01 cc. 0.1017 N loog.

Zuurgetal: ± 0 .

Estergetal:

1.832 gr. ester verbruikten 11.86 cc. 0.4933 N alkoholische kali.

1.766 gr. ester verbruikten 11.45 cc. 0.4933 N alkoholische kali.

Estergetal, gevonden: 179.2; 179.4. Berekend: 179.7.

n.Butylstearaat

Een mengsel van 75 gr. stearinezuur, 250 cc. *n*.butylalkohol en 8 cc. sterk zwavelzuur werd 4½ uur in een kolf met ingeslepen „terugvloeikoeler” op een kokend waterbad verwarmd.

De verestering mag dan als beëindigd beschouwd worden.

De afgekoelde vloeistof werd in water uitgegoten, geneutraliseerd met sodaoplossing, in absolute aether opgenomen en de aetherische oplossing na wasschen met water eenige weken op uitgegloeide potasch gedroogd.

Nadat de aether en het grootste deel van de butylalkohol bij gewone druk afgedistilleerd waren, rectificeerden wij

de ester eenige malen in vacuo. Kpt.: 184° bij 0.6 mM.

Het distilleeren geschiedde tot de brekingsindex bij 35° voor de gele natriumlijn niet meer veranderde. Dit was na 3 distillaties het geval, gelijk uit onderstaande cijfers blijkt:

Voorloop van de 3e distillatie: $N_D^{35.0} = 1.43947$.

Hoofdfractie " " 3e " $N_D^{35.0} = 1.43948$.

Residu i.d. distilleerkolf " " 3e " $N_D^{35.0} = 1.43951$.

Voor het beginsmelpunt van het butylstearaat werd 26.7° gevonden.

Zuurgetal:

1.587 gr. ester, in geneutraliseerden alkohol opgelost, verbruikten 0.02 cc. 0.1008 N loog.

1.586 gr. ester, in geneutraliseerden alkohol opgelost, verbruikten 0.02 cc. 0.1008 N loog.

Zuurgetal: ± 0 .

Estergetal:

1.587 gr. ester verbruikten 9.43 cc. 0.4950 N alkoholische kali.

1.596 " " " 9.51 " 0.4950 " "

1.635 " " " 9.71 " 0.4950 " "

Estergetal, gevonden: 165.0; 165.5; 165.0. Berekend: 164.9.

Laat men de stearinezure *n*.butylester vast worden, dan stolt het praeparaat tot een glasachtige massa. Na verloop van eenigen tijd, soms pas na eenige weken, ziet men in het praeparaat witte korreltjes verschijnen, die zich voortdurend vermeerderen en steeds grooter worden, totdat de stof tenslotte geheel in een witte, ondoorzichtige massa overgegaan is. Het boven opgegeven smelpunt is dat van deze witte kristallen.

Beheenzuur, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{CO}_2\text{H}$

Deze verbinding hebben wij verkregen volgens een door VAVON uitgewerkte methode, door katalytische reductie van behenolzuur met waterstof en platinazwart als katalysator ¹⁾.

Daartoe werd een mengsel van 10 gr. behenolzuur, 50 cc. aether en 1.2 gr. platinazwart in een flesch van 500 cc. op de schudmachine in een waterstofatmosfeer geschud. Na 1 uur bleek 1.25 L. waterstof opgenomen te zijn en na $2\frac{1}{2}$ uur was in totaal 1.30 L. gas geabsorbeerd. Theoretisch moest onder de heerschende omstandigheden — $1\frac{1}{10}$ atm. druk en een temperatuur van 15° — 1.28 L. waterstof door de gebruikte hoeveelheid behenolzuur opgenomen worden.

Nadat de aether uit het reactiemengsel afgedistilleerd was, werd het beheenzuur in absolute alcohol opgelost en na filtreeren, de oplossing ter kristallisatie weggezet.

Het tweemaal omgekristalliseerde praeparaat behandelden wij ter oxydatie van eventueel nog aanwezige onverzadigde verontreinigingen met kaliumpermanganaat op de wijze, die reeds bij het stearinezuur beschreven is.

Daarna werd uit aceton omgekristalliseerd tot constant beginstolpunt, waarvoor 79.9° gevonden werd.

MASCARELLI vond voor het stolpunt van beheenzuur 79.2° ²⁾, evenals SUDBOROUGH en WATSON ³⁾, terwijl Mc. GREGOR en BEAL voor het smeltpunt van een door hun bereid praeparaat 79.87° opgeven ⁴⁾.

1) VAVON; Compt. rend. 149, 997 (1909).

2) MASCARELLI; Gazz. chim. Ital. 45, I, 315 (1915).

3) SUDBOROUGH en WATSON; Journ. of the Indian Inst. of Sci. 9A, II, 68.

4) Mc. GREGOR en BEAL; Journ. Am. Chem. Soc. 48, 3152 (1926).

Moleculairgewicht:

1.0578 gr. zuur verbruikten 30.90 cc. 0.1008 N. loog.

1.0595 " " " 30.93 " 0.1008 "

1.1022 " " " 32.17 " 0.1008 "

Mol. gew., gevonden: 339.6; 339.8; 339.9. Berekend: 340.3.

Joodgetal (volgens HANUS):

1.5032 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 44.25 cc.

0.1030 N thiosulfaat.

1.6177 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 44.24 cc.

0.1030 N thiosulfaat.

Blanco: 44.27 en 44.25 cc. 0.1030 N thiosulfaat.

Joodgetal, gevonden: ± 0 . Berekend: ± 0 .

Een ander beheenzuurpraeparaat werd verkregen door het op blz. 19 beschreven erucazuur met waterstof en platinasol volgens SKITA¹⁾ als katalysator te reduceeren. Het reactieproduct werd op dezelfde wijze gezuiverd als het uit behenolzuur bereide beheenzuur. Het had daarna een beginstolpunt 79.8°, 0.1° lager dus dan het zuur uit behenolzuur.

Blijkbaar zijn de als verontreiniging in het gebruikte erucazuur nog aanwezige verzadigde vetzuren door omkristalliseeren niet volkomen van het beheenzuur te scheiden.

De beide beheenzuurpraeparaten hadden echter vrijwel dezelfde brekingsindices (zie p. 41).

Moleculairgewicht van het uit erucazuur bereide praeparaat:

1.0000 gr. zuur verbruikten 29.41 cc. 0.1000 N loog.

1.0000 " " " 29.43 " 0.1000 "

Mol. gew., gevonden: 340.0; 339.8. Berekend: 340.3.

¹⁾ MASCARELLI; Gazz. chim. Ital. 45, I, 315 (1915).

Joodgetal (volgens HANUS):

1.4777 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 44.24 cc.

0.1030 N thiosulfaat.

1.5348 gr. zuur verbruikten bij het terugtitreeren 44.24 cc.

0.1030 N thiosulfaat.

Blanco: 44.27 en 44.25 cc. 0.1030 N thiosulfaat.

Joodgetal, gevonden: ± 0 . Berekend: ± 0 .

HOOFDSTUK II

A. DE BEPALING DER BREKINGSINDICES

De meeste der door ons onderzochte verbindingen zijn bij kamertemperatuur vast. Wil men van zulke stoffen de M. R. meten, dan kunnen de noodige waarnemingen verricht worden aan de stof in opgelosten vorm of in gesmolten toestand. De eerste methode bezit het voordeel, dat bij kamertemperatuur gewerkt kan worden, hetgeen het constant houden van de temperatuur bij de metingen vergemakkelijkt.

Men bereidt in dit geval een oplossing van de te onderzoeken stof in geschikte concentratie. De bepaling van dichtheid en brekingsindices, zoowel van de oplossing als van het zuivere oplosmiddel, levert dan de noodige gegevens om de M. R. te kunnen berekenen.

Uit verschillende onderzoeken is evenwel gebleken, dat de uitkomsten afhankelijk zijn van twee factoren, nl. van de concentratie der oplossing en vooral van de keuze van het oplosmiddel ¹⁾.

De methode is daardoor voor nauwkeurige onderzoeken onbruikbaar en wij hebben er dan ook de voorkeur aan gegeven volgens de tweede methode te arbeiden.

Het werd nu noodzakelijk brekingsindices bij hogere temperaturen nauwkeurig te bepalen.

¹⁾ Zie bijv.: EISENLOHR, *Spektrochemie Organischer Verbindungen*, p. 188—202 (1912).

De refractometer van Eykman ¹⁾ voldoet het meest aan de daarbij te stellen eischen en de metingen werden dan ook met dit instrument uitgevoerd.

De gebruikte prisma's waren alle door den instrumentmaker van het laboratorium vervaardigd (brekende hoek 60—63°). De plaatjes werden met een dun laagje syndetikon, seccotine of waterglas vastgekit.

Wij lieten deze prisma's eerst eenige dagen liggen om de kit te laten drogen, verwarmden ze daarna langzaam in een droogstoofje op ca. 110° en lieten, nadat de temperatuur eenige uren 110° was geweest, weer langzaam afkoelen. De plaatjes waren nu zonder spanning bevestigd en de prisma's voor het gebruik gereed.

EYKMAN gebruikte bij zijn metingen in heele graden verdeelde thermometers, hetgeen in verband met een gemiddelde temperatuurscoëfficiënt van 0.00045 voor de refractie van organische verbindingen een reproduceerbaarheid van ongeveer één eenheid in de vierde decimaal van de brekingsindices oplevert, indien men aanneemt dat de temperatuursaflezingen op ca. 0.15° nauwkeurig zijn. Wij hebben daarom steeds gewerkt met thermometers, welke in vijfdelen van graden verdeeld waren.

De correctie's waren bepaald door vergelijking met een door de Physikalisch-Technische Reichsanstalt geijkte normaalthermometer, door ijking op het kookpunt van water in het apparaat van SMITS ²⁾ of, voorzoover het temperaturen van 100—140° betrof, door vergelijking met twee

¹⁾ EYKMAN; Rec. 13, 14 (1894), KALFF; Diss. Amsterdam 1924, p. 16.

²⁾ SMITS; Zeitschr. f. Phys. Chem. 39, 415 (1902).

ANSCHÜTZ-thermometers, waarvan de correctie's in de bijbehorende certificaten van de P. T. R. vermeld waren.

Als lichtbronnen werden een waterstof- en een heliumbuis volgens GEISSLER gebruikt. De hoek tusschen de kijker en de collimator van het apparaat moet nauwkeurig 40° zijn; deze hoek werd steeds voor den aanvang van een nieuwe serie metingen gecontroleerd ¹⁾).

Bij de eigenlijke metingen gingen wij nu als volgt te werk:

Nadat de verwarming van den refractometer ongeveer drie kwartier aangestaan had, vulden wij het prisma door er met behulp van een pipetje de stof in te brengen. De verbindingen, welke bij kamertemperatuur vast zijn, werden vooraf in een weegfleschje door verwarming in een droogstoof tot smelten gebracht. 't Prisma, het weegfleschje en het pipetje hadden van te voren gedurende korten tijd in een boven 100° verwarmde droogstoof gelegen. Ook de thermometers werden vooraf verwarmd, voorzoover er geen gevaar voor springen bestond.

Het spreekt vanzelf, dat alle onderzochte verbindingen goed gedroogd waren. De stoffen, die bij kamertemperatuur vast zijn, hebben wij voor de metingen nog een paar dagen, dikwijls een week in fijngespoederden toestand in vacuo boven phosphorpentoxyde gedroogd.

Na het vullen van het prisma werd dit op het tafeltje van den refractometer vastgeschroefd, de thermometer erin

¹⁾ Dank zij de welwillendheid van Prof. BACKER te Groningen, dien wij daarvoor gaarne onzen dank betuigen, hebben wij een groot deel onzer metingen uit kunnen voeren met den refractometer, die wijlen Prof. EYKMAN zelf gebruikte. Prof. WIBAUT te Amsterdam danken wij voor het in bruikleen afstaan van een aantal planparallele plaatjes voor de vloeistofprisma's.

gestoken en de tusschenruimte in de binnenbuis van het verwarmingsbad van onderen en van boven met watten afgesloten.

Was de temperatuur in het prisma eenmaal constant geworden, hetgeen meestal na drie kwartier het geval was, dan kon met de meting der brekingsindices een aanvang gemaakt worden.

Alle lijnen werden zes maal afgelezen; deze bepalingen werden dan den volgenden dag nog eens herhaald, dikwijls met een ander prisma.

Indien men de bepalingen uitvoert met hetzelfde prisma en met denzelfden thermometer, dan zijn de waarnemingen reproduceerbaar op ongeveer vier eenheden in de vijfde decimaal. Worden daarentegen verschillende prisma's gebruikt, dan kan het verschil tot acht eenheden in de vijfde decimaal stijgen.

Men kan ook langs anderen weg een indruk van de bereikte nauwkeurigheid trachten te verkrijgen, door nl. met behulp van een uitdrukking, die het verband tusschen brekingsindex en golflengte weergeeft, uit eenige der gemeten refractiewaarden een interpolatieformule te berekenen, waarna men door substitutie der overeenkomstige golflengten de andere brekingsindices vinden kan. In de litteratuur vindt men verschillende betrekkingen vermeld, die voor het beoogde doel te gebruiken zijn; de meest bekende is wel de vroeger zeer vaak gebruikte formule van CAUCHY.

Wij hebben echter de voorkeur gegeven aan de betrekking, welke door SELLMAYER¹⁾ werd afgeleid en het eerst

¹⁾ SELLMAYER; Pogg. Ann. 145, 399, 520; 147, 403, 525 (1872).

door LÜBBEN ¹⁾ en PICKARD en HUNTER ²⁾, later door KALFF ³⁾ met goed gevolg gebruikt werd. In den vorm, welke er door PICKARD en HUNTER aan gegeven werd, luidt deze formule:

$$n^2 = c + \frac{b_0 \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2}.$$

Hierin is n de brekingsindex voor de golflengte λ ; b_0 , λ_0 en c zijn constanten.

Voor alle onderzochte stoffen zijn deze berekeningen uitgevoerd.

Uit de onderstaande tabellen blijkt, dat het grootste verschil tusschen de gevonden en de berekende waarden 3 eenheden in de vijfde decimaal bedraagt, hetgeen een zeer bevredigende overeenstemming geacht mag worden.

In de tabellen hebben wij de brekingsindices voor de roode, blauwe en violette lijn uit het waterstofspectrum op de gebruikelijke wijze met α , β en γ aangeduid. In navolging van EYKMAN ⁴⁾ werden de symbolen r , f , v en i gebezigd voor de 4 heliumlijnen, waarvan de golflengten resp. 667.8, 587.6, 501.6 en 447.2 $\mu\mu$ bedragen. In de tweede rij staan de dichtheden voor de temperaturen, waarbij de refractie bepaald werd; deze waarden zijn afgeleid door inter-(extra)polatie uit de op blz. 42 e.v. te bespreken dichtheidsbepalingen. Onder „ber.” vindt men de met behulp van SELLMEYERS vergelijking berekende brekingsindices; de constanten van deze vergelijkingen worden in het tabelletje

1) LÜBBEN; Ber. d. D. phys. Ges. **16**, 180, 394 (1914).

2) PICKARD en HUNTER; Soc. **123**, 434 (1923).

3) KALFF; Diss. Amsterdam, 1924, p. 59 e.v.

4) EYKMAN; Chem. Weekbl. **3**, 655 (1906), noot.

op blz. 42 vermeld. Daar staat in de tweede kolom de temperatuur waarvoor de vergelijking geldt.

Dehydroundecyleenzuur

T	54.85°	97.4°	97.4° (ber.)
d	0.9182	0.8855	
r	1.44029	1.42413	—
α	1.44064	1.42446	1.42446
f	1.44317	1.42688	1.41688
v	1.44795	1.43149	—
β	1.44908	1.43261	1.43261
i	1.45256	1.43598	—
γ	1.45406	1.43734	1.43734

Undecolzuur

T	63.5°	63.5° (ber.)	98.0°
d	0.9193		0.8927
r	1.44380	—	1.43073
α	1.44416	1.44415	1.43106
f	1.44674	1.44672	1.43355
v	1.45160	—	1.43829
β	1.45277	1.45278	1.43942
i	1.45634	—	1.44291
γ	1.45779	1.45777	1.44428

Stearolzuur

T	55.3°	55.3° (ber.)	82.2°	108.5°
d	0.8812		0.8623	0.8437
r	1.44822	—	1.43821	1.42852
α	1.44857	1.44857	1.43856	1.42887
f	1.45110	1.45110	1.44105	1.43128
v	1.45591	—	1.44576	1.43588
β	1.45707	1.45708	1.44688	1.43700
i	1.46056	—	1.45031	1.44034
γ	1.46199	1.46196	1.45170	1.44171

Stearolzure methylester

T	13.15°	13.15° (ber.)	34.2°	54.2°	82.7°
d	0.8958		0.8800	0.8654	0.8439
r	1.45643	—	1.44813	1.44032	1.42914
α	1.45679	1.45678	1.44848	1.44066	1.42948
f	1.45931	1.45932	1.45098	1.44312	1.43185
v	1.46418	—	1.45574	1.44777	1.43642
β	1.46536	1.46536	1.45688	1.44891	1.43751
i	1.46892	—	1.46039	1.45235	1.44088
γ	1.47033	1.47036	1.41181	1.45374	1.44223

Stearolzure aethylester

T	14.1°	14.1° (ber.)	34.6°	55.2°	82.7°
d	0.88925 ₄		0.8738	0.8587	0.8381
r	1.45485	—	1.44683	1.43868	1.42769
α	1.45518	1.45520	1.44716	1.43901	1.42801
f	1.45771	1.45772	1.44966	1.44143	1.43038
v	1.46252	—	1.45439	1.44609	1.43490
β	1.46366	1.46368	1.45552	1.44721	1.43603
i	1.46717	—	1.45895	1.45059	1.43935
γ	1.46858	1.46857	1.46034	1.45200	1.44068

Stearolzure *n*.butylester

T	20.1°	20.1° (ber.)	34.7°
d	0.8816		0.8711
r	1.45307	—	1.44739
α	1.45342	1.45341	1.44773
f	1.45592	1.45589	1.45018
v	1.46067	—	1.45487
β	1.46182	1.46183	1.45602
i	1.46536	—	1.45953
γ	1.46682	1.46679	1.46094

Behenolzuur

T	64.0°	97.9°	97.9° (ber.)
d	0.8660	0.8432	
r	1.44664	1.43435	—
α	1.44699	1.43469	1.43469
f	1.44950	1.43712	1.43712
v	1.45423	1.44174	—
β	1.45535	1.44285	1.44285
i	1.45883	1.44620	—
γ	1.46023	1.44754	1.44754

Undecylzuur

T	33.6°	53.6°	64.6°	83.3°	83.3° (ber.)	107.5°
d	0.8857	0.8707	0.8625	0.8484		0.8303
r	1.43126	1.42363	1.41942	1.41226	—	1.40304
α	1.43158	1.42395	1.41973	1.41255	1.41256	1.40331
f	1.43386	1.42617	1.42195	1.41473	1.41473	1.40543
v	1.43815	1.43039	1.42611	1.41884	—	1.40946
β	1.43918	1.43141	1.42713	1.41982	1.41983	1.41043
i	1.44229	1.43447	1.43016	1.42280	—	1.41332
γ	1.44354	1.43571	1.43139	1.42401	1.42399	1.41449

Stearinezuur

T	76.5°	106.3°	106.3° (ber.)
d	0.8415	0.8210	
r	1.42841	1.41754	—
α	1.42872	1.41783	1.41784
f	1.43099	1.42005	1.42003
v	1.43527	1.42420	—
β	1.43629	1.42521	1.42521
i	1.43939	1.42823	—
γ	1.44072	1.42948	1.42945

Stearinezure methylester

T	55.2°	82.6°	104.8°	104.8° (ber.)
d	0.8384 ^b	0.8185	0.8027 ^b	
r	1.42793	1.41731	1.40877	—
α	1.42827	1.41763	1.40907	1.40907
f	1.43050	1.41980	1.41120	1.41120
v	1.43473	1.42394	1.41525	—
β	1.43573	1.42492	1.41623	1.41622
i	1.43880	1.42792	1.41914	—
γ	1.44007	1.42914	1.42032	1.42031

Stearinezure aethylester

T	34.6°	64.5°	84.3°	84.3° (ber.)
n_D	0.8486	0.8274	0.8129	
r	1.43497	1.42344	1.41574	—
α	1.43528	1.42375	1.41604	1.41604
f	1.43755	1.42594	1.41819	1.41821
v	1.44186	1.43014	1.42233	—
β	1.44290	1.43116	1.42332	1.42332
i	1.44604	1.43420	1.42632	—
γ	1.44731	1.43547	1.42751	1.42752

Stearinezure *n*.butylester

T	35.0°	35.0° (ber.)	55.0°	83.5°	107.6°
d	0.8469		0.8328	0.8128	0.7958
r	1.43692	—	1.42922	1.41838	1.40929
α	1.43725	1.43723	1.42952	1.41867	1.40958
f	1.43954	1.43951	1.43176	1.42088	1.41170
v	1.44385	—	1.43603	1.42504	1.41575
β	1.44491	1.44490	1.43705	1.42602	1.41674
i	1.44805	—	1.44015	1.42904	1.41966
γ	1.44933	1.44932	1.44139	1.43027	1.42087

Beheenzuur (stolp. 79.9°, uit behenolzuur)

T	85.7°	85.7° (ber.)	106.7°
d	0.8317		0.8174
r	1.42936	—	1.42185
α	1.42967	1.42967	1.42215
f	1.43193	1.43192	1.42438
v	1.43622	—	1.42858
β	1.43724	1.43726	1.42958
i	1.44039	—	1.43267
γ	1.44162	1.44165	1.43388

Beheenzuur (stolp. 79.8°, uit erucazuur).

T	84.3°	104.6°
r	1.42978	1.42246
f	1.43236	1.42503
v	1.43666	1.42920
i	1.44080	1.43331

Constanten der SELLMEYER vergelijkingen

	t	λ_0^2	b_0	c
Dehydroundecyleenzuur.	97.4	0.011746	0.95882	1.04339
Undecolzuur	63.5	0.010509	1.16077	0.89578
Stearolzuur	55.3	0.008841	1.37891	0.69055
Stearolzure methylester.	13.15	0.012637	0.95420	1.13917
Stearolzure aethylester .	14.1	0.009707	1.25142	0.83732
Stearolzure <i>n.</i> butylester	20.1	0.015576	0.74295	1.34158
Behenolzuur	97.9	0.008183	1.42363	0.60713
Undecylzuur	83.3	0.007082	1.45200	0.51905
Stearinezuur	106.3	0.008894	1.16113	0.82467
Stearinezure methylester	104.8	0.006150	1.65258	0.30895
Stearinezure aethylester	84.3	0.009118	1.11781	0.86318
Stearinezure <i>n.</i> butylester	35.0	0.009450	1.14899	0.89087
Beheenzuur	85.7	0.010472	1.01420	1.00448

B. DE BEPALING DER SOORTELIJKE GEWICHTEN

Ook voor de bepaling der soort. gew. werd EYKMANS methode gebezigd. De pycnometers, die wij gebruikten hadden een inhoud van ± 4 cc.; de diameter van de capillaire steel bedroeg 0.70—0.94 mM. Op de steel was een schaal aangebracht, welke 5 cM. lang was en in 50 gelijke deelen verdeeld. De strepen waren geheel rond getrokken om aflezingsfouten door de parallax te vermijden.

Het volume werd bepaald door de pycnometer een aantal malen — minstens zes keer — bij een kamertemperatuur van 14—17° met uitgekookt gedistilleerd water uit te wegen; met behulp van de methode der kleinste quadraten

kon dan uit deze waarnemingen de inhoud van het pycnometerlichaam en het volume tusschen twee deelstrepen van de steel, beide bij 15° , berekend worden. Daar de inhoud van den pycnometer bij hoogere temperaturen berekend moest worden uit het volume bij 15° met behulp van den uitzettingscoëfficiënt van het glas, werden steeds pycnometers gebruikt, die uit een glassoort met bekende uitzettingscoëfficiënt vervaardigd waren.

Als verwarmingsbad werd het toestel van KALFF ¹⁾ gekozen, omdat hierin de temperatuur beter constant gehouden kan worden dan in het oorspronkelijke apparaat van EYKMAN. Het verschil is o.i. echter niet zoo groot als KALFF meent. In KALFFS verwarmingsbad is de temperatuur overal in de binnenbuis dezelfde, in de door EYKMAN gebezigde horizontaal geplaatste koelers kan men aan het begin en aan het einde van het apparaat temperaturen constateeren, welke soms eenige graden verschillen. In het midden is echter altijd een plaats te vinden, waar de temperatuur tot op 0.1° constant blijft en wanneer men hiermede rekening houdt, kunnen bij gebruik van EYKMANS verwarmingsbad goede waarnemingen verricht worden, al zijn de zoo gevonden cijfers voor de s.g. iets minder nauwkeurig dan die, welke men vindt met behulp van KALFFS verwarmingsbad.

Een nadeel van laatstgenoemd apparaat is echter, dat de thermometer en de stand van de vloeistofmeniscus in de capillair van den pycnometer vaak lastig af te lezen zijn.

Voor de dichtheidsbepalingen werden dezelfde thermometers gebezigd, die bij de refractometrische waarnemingen dienst deden.

¹⁾ KALFF, Diss. Amsterdam 1924, p. 15.

Bij het wegen gebruikten wij steeds geijkte gewichten.

De dichtheden, die wij op deze wijze vonden, waren gewoonlijk te reproduceeren met een nauwkeurigheid van minstens één eenheid in de vierde decimaal. Soms waren de afwijkingen tusschen de duplicaatbepalingen wat grooter, maar meer dan twee eenheden in de vierde decimaal werd het verschil nooit.

In onderstaande tabel zijn de gevonden waarden voor de s.g. vereenigd.

	Temp.	Soort. Gew.
Dehydroundecyleenzuur . . .	56.0	0.9173
	99.4	0.8840
Undecolzuur	66.5	0.9170
	99.9	0.8912
Stearolzuur	56.3	0.8805
	87.5	0.8585
	109.2	0.8432
Stearolzure methylester . . .	14.0	0.8951 ⁵
	36.5	0.8783
	56.5	0.8637 ⁵
	87.2	0.8406
Stearolzure aethylester. . . .	13.1	0.8900
	35.7	0.8729 ⁵
	56.0	0.8581
	86.4	0.8353

	Temp.	Soort. Gew.
Stearolzure <i>n</i> .butylester . . .	20.0	0.8817
	35.0	0.8709
Behenolzuur	66.4	0.8644
	99.4	0.8422
Undecylzuur	36.6	0.8835
	57.1	0.8681
	86.1	0.8463
	110.6	0.8280
Stearinezuur	78.2	0.8403 ⁵
	110.0	0.8184
Stearinezure methylester . . .	57.1	0.8371
	86.6	0.8156
	110.5	0.7987
Stearinezure aethylester . . .	34.6	0.8486
	65.2	0.8269
	80.2	0.8159
Stearinezure <i>n</i> .butylester . . .	36.6	0.8458
	56.9	0.8315
	87.0	0.8103
	108.2	0.7953
Beheenzuur	86.3	0.8313
	109.4	0.8155 ⁵

In de litteratuur zijn slechts voor undecylzuur en voor stearinezuur gegevens voor brekingsindices en dichtheden te vinden.

Eerstgenoemde verbinding werd door EYKMAN onderzocht¹⁾. Bij een temperatuur van 45.2° vond deze onderzoeker:

$d = 0.8768$, $n_\alpha = 1.42724$ en $n_\gamma = 1.43926$, terwijl uit onze metingen afgeleid wordt: $d = 0.8770$, $n_\alpha = 1.42716$, $n_\gamma = 1.43900$.

Daar EYKMAN echter andere temperatuurscoëfficiënten vond dan wij, is de overeenstemming bij hogere temperatuur minder goed, n.l. bij 78.8° : $d = 0.8521$ resp. 0.8518 , $n_\alpha = 1.41467$ resp. 1.41427 en $n_\gamma = 1.42632$ resp. 1.42578 .

Dichtheidsbepalingen voor undecylzuur zijn verder nog door GARNER en RYDER uitgevoerd²⁾; door omrekening volgt uit hun cijfers: $d = 0.8778$ bij $t = 45.2^\circ$.

Van het stearinezuur zijn o.a. door SCHEY³⁾ en door EYKMAN⁴⁾ fysische constanten bepaald, waarbij voor $t = 80.0^\circ$ de volgende getallen gevonden werden:

$$d = 0.8386, n_D = 1.43003 \text{ (SCHEY)}$$

$$d = 0.8399, n_f = 1.43007 \text{ (EYKMAN)}$$

Uit onze metingen laat zich berekenen:

$$d = 0.8391, n_f = 1.42971.$$

¹⁾ A. F. HOLLEMAN; Verh. d. Holl. Maatsch. d. Wetensch. [3], 8, 475 (1919).

²⁾ GARNER en RYDER; Soc. 127, 729 (1925).

³⁾ SCHEY; Rec. 18, 188 (1899).

⁴⁾ A. F. HOLLEMAN; loc. cit. p. 476. EYKMANS cijfers zijn op 80.0° omgerekend.

HOOFDSTUK III

DE MOLECULAIRE REFRACTIES EN DE MOLECULAIRE BREKINGSCOËFFICIENTEN

A. DE MOLECULAIRE REFRACTIES

Met de gegevens uit het vorige hoofdstuk is het thans mogelijk de moleculaire refracties en de moleculaire brekingscoëfficiënten te berekenen. Wij zullen beginnen met de eerste grootheden.

Zij zijn berekend voor drie formules, die van GLADSTONE en DALE, van LORENTZ-LORENZ en van EYKMAN.

De inrichting der tabellen is zonder verdere toelichting duidelijk.

Dehydroundecyleenzuur

T		G en D	L	E
54.85°	α	87.41	52.35	115.90
	f	87.91	52.61	116.53
	β	89.08	53.21	117.99
	γ	90.07	53.72	119.22
97.4°	α	87.31	52.54	116.02
	f	87.81	52.80	116.64
	β	88.99	53.42	118.12
	γ	89.96	53.93	119.33

Undecolzuur

T		G en D	L	E
63.5°	α	88.00	52.65	116.63
	f	88.51	52.91	117.27
	β	89.71	53.53	118.76
	γ	90.70	54.04	120.00
98.0°	α	87.95	52.82	116.77
	f	88.46	53.09	117.40
	β	89.66	53.71	118.90
	γ	90.65	54.23	120.14

Stearolzuur

T		G en D	L	E
55.3°	α	142.67	85.24	188.97
	f	143.47	85.65	189.97
	β	145.37	86.63	192.34
	γ	146.93	87.43	194.28
82.2°	α	142.54	85.41	189.05
	f	143.35	85.84	190.07
	β	145.24	86.82	192.42
	γ	146.81	87.63	194.38
108.5°	α	142.46	85.61	189.20
	f	143.26	86.03	190.20
	β	145.16	87.03	192.57
	γ	146.73	87.84	194.53

Stearolzure methylester

T		G en D	L	E
13.15°	α	150.06	89.43	198.55
	f	150.88	89.86	199.57
	β	152.87	90.87	202.04
	γ	154.50	91.71	204.07
34.2°	α	149.97	89.60	198.65
	f	150.81	90.04	199.69
	β	152.78	91.05	202.15
	γ	154.43	91.90	204.19
54.2°	α	149.84	89.73	198.68
	f	150.68	90.17	199.73
	β	152.65	91.19	202.19
	γ	154.29	92.04	204.22
82.7°	α	149.76	89.98	198.88
	f	150.59	90.42	199.91
	β	152.56	91.45	202.38
	γ	154.21	92.31	204.43

Stearolzure aethylester

T		G en D	L	E
14.1°	α	157.80	94.09	208.84
	f	158.68	94.54	209.93
	β	160.74	95.60	212.49
	γ	162.45	96.47	214.61

Stearolzure aethylester (vervolg)

T		G en D	L	E
34.6°	α	157.76	94.30	209.01
	f	158.65	94.75	210.11
	β	160.71	95.82	212.68
	γ	162.41	96.69	214.80
55.2°	α	157.62	94.44	209.04
	f	158.48	94.89	210.12
	β	160.55	95.96	212.71
	γ	162.28	96.85	214.85
82.7°	α	157.44	94.64	209.11
	f	158.31	95.10	210.20
	β	160.39	96.18	212.80
	γ	162.10	97.07	214.93

Stearolzure *n*.butylester

T		G en D	L	E
20.1°	α	172.97	103.19	228.96
	f	173.92	103.68	230.15
	β	176.17	104.84	232.94
	γ	178.08	105.81	235.31
34.7°	α	172.85	103.30	228.98
	f	173.80	103.79	230.16
	β	176.05	104.95	232.96
	γ	177.95	105.92	235.33

Behenolzuur

T		G en D	L	E
64.0°	α	173.59	103.76	229.98
	f	174.57	104.27	231.20
	β	176.84	105.44	234.03
	γ	178.74	106.41	236.39
97.9°	α	173.38	104.02	230.08
	f	174.35	104.52	231.29
	β	176.64	105.71	234.15
	γ	178.51	106.68	236.48

Undecylzuur

T		G en D	L	E
33.6°	α	90.72	54.48	120.44
	f	91.20	54.73	121.04
	β	92.32	55.31	122.43
	γ	93.23	55.79	123.58
53.6°	α	90.65	54.56	120.47
	f	91.13	54.81	121.07
	β	92.25	55.40	122.47
	γ	93.17	55.88	123.62
64.6°	α	90.60	54.59	120.48
	f	91.08	54.85	121.08
	β	92.20	55.44	122.48
	γ	93.12	55.92	123.63

Undecylzuur (vervolg)

T		G en D	L	E
83.3°	α	90.53	54.67	120.50
	f	91.01	54.92	121.10
	β	92.13	55.50	122.50
	γ	93.05	56.00	123.66
107.5°	α	90.44	54.76	120.52
	f	90.91	55.01	121.12
	β	92.03	55.61	122.53
	γ	92.94	56.09	123.67

Stearinezuur

T		G en D	L	E
76.5°	α	144.84	87.04	192.36
	f	145.61	87.45	193.32
	β	147.40	88.39	195.56
	γ	148.90	89.17	197.43
106.3°	α	144.68	87.23	192.44
	f	145.45	87.64	193.40
	β	147.24	88.58	195.64
	γ	148.72	89.36	197.50

Stearinezure methylester

T		G en D	L	E
55.2°	α	152.37	91.58	202.37
	f	153.16	92.00	203.36
	β	155.02	92.97	205.69
	γ	156.57	93.78	207.62
82.6°	α	152.20	91.77	202.44
	f	152.99	92.19	203.44
	β	154.86	93.17	205.77
	γ	156.40	93.98	207.70
104.8°	α	152.01	91.88	202.42
	f	152.80	92.30	203.42
	β	154.67	93.30	205.76
	γ	156.19	94.10	207.67

Stearinezure aethylester

T		G en D	L	E
34.6°	α	160.20	96.09	212.58
	f	161.04	96.53	213.62
	β	163.01	97.55	216.08
	γ	164.63	98.40	218.10
64.5°	α	159.95	96.27	212.58
	f	160.78	96.70	213.62
	β	162.75	97.74	216.08
	γ	164.38	98.59	218.11

Stearinezure aethylester (vervolg)

T		G en D	L	E
84.3°	α	159.84	96.42	212.61
	f	160.67	96.86	213.69
	β	162.64	97.90	216.16
	γ	164.25	98.75	218.18

Stearinezure *n*.butylester

T		G en D	L	E
35.0°	α	175.72	105.34	233.11
	f	176.64	105.82	234.26
	β	178.80	106.94	236.95
	γ	180.58	107.86	239.16
55.0°	α	175.54	105.47	233.10
	f	176.45	105.95	234.25
	β	178.61	107.08	236.94
	γ	180.39	108.00	239.16
83.5°	α	175.31	105.67	233.15
	f	176.24	106.16	234.31
	β	178.39	107.30	237.01
	γ	180.17	108.23	239.24
107.6°	α	175.17	105.87	233.25
	f	176.08	106.35	234.39
	β	178.23	107.49	237.10
	γ	180.00	108.43	239.32

Beheenzuur

T		G en D	L	E
85.7°	α	175.83	105.64	233.49
	f	176.75	106.12	234.64
	β	178.93	107.26	237.36
	γ	180.72	108.19	239.60
106.7°	α	175.78	105.84	233.66
	f	176.71	106.33	234.82
	β	178.87	107.47	237.53
	γ	180.66	108.41	239.77

Deze M. R.-waarden vertoonen het gewone beloop. Voor LORENTZ-LORENZ nemen zij toe met het stijgen van de temperatuur, voor GLADSTONE en DALE worden zij kleiner. Voor de eerste formule bedraagt de gemiddelde vermeerdering voor 100° temperatuurstijging 0.8 %, de kleinste 0.7 % (voor de stearinezure methylester), en de grootste 0.9 % (voor beheenzuur). Voor de uitdrukking van GLADSTONE en DALE is de vermindering voor 100° temperatuurstijging 0.14—0.5 %.

Het feit, dat de beide bovengenoemde formules refractiewaarden geven, welke niet onafhankelijk zijn van de temperatuur, deed EYKMAN een andere uitdrukking zoeken, welke wel aan deze voorwaarden zou voldoen. Inderdaad is zijn langs empirischen weg afgeleide formule in het algemeen lang zoo gevoelig niet voor temperatuursveranderingen als de beide andere. Dat dit niet steeds het geval is werd onlangs door KALFF ¹⁾ aangetoond. Voor de door

¹⁾ KALFF; Diss. Amsterdam 1924, p. 50.

ons onderzochte verbindingen neemt de refractiewaarde voor 100° temperatuurstijging gemiddeld 0.2% toe. De grootste afwijking bedraagt 0.35% (voor undecolzuur en beheenzuur), de kleinste wordt bij de drie stearinezure esters gevonden, waar de vermeerdering slechts $0.03\text{--}0.05\%$ is. Voor deze laatste drie stoffen voldoet EYKMANS formule dus zelfs zeer goed.

De temperatuursafhankelijkheid der M. R. maakt het ook noodig om al deze grootheden tot eenzelfde temperatuur te herleiden, teneinde vergelijkbare waarden te krijgen. Aangezien men zich gewoonlijk bij spectrochemische onderzoekingen bepaald tot metingen bij kamertemperatuur, hebben wij alle M. R. op 20° gereduceerd.

Voor de stearolzure esters kon dit door interpolatie geschieden, voor de andere verbindingen is geëxtrapoleerd met behulp van de waarden voor de hoogste en de laagste temperatuur, waarvoor metingen uitgevoerd zijn.

In de tabellen op blz. 58/59 vindt men deze op 20° omgerekende moleculaire refracties en de waarden $[H_4]$ ¹⁾ voor de acetyleenbinding. Deze laatste grootheden zijn volgens EYKMAN berekend als verzadigde verbinding verminderd met onverzadigde verbinding; korthedshalve werd alleen de naam van de onverzadigde stof in de tabel vermeld.

Bij de beschouwing der cijfers blijken de constanten der acetyleenbinding voor de gebezigde refractieformules hetzelfde verloop te hebben; bijzonderheden voor een bepaalde formule treden niet aan den dag. Na het vele, dat reeds

¹⁾ EYKMAN gebruikte voor de dubbele binding het teken $[H_2]$ om aan te duiden dat 2 waterstofatomen aan een verbinding onttrokken zijn onder vorming van een dubbele koolstofbinding. Voor de onttrekking van 4 waterstofatomen onder vorming van een acetyleenbinding zou hij dus het teken $[H_4]$ gebruikt hebben.

over de bruikbaarheid van de drie uitdrukkingen voor de M. R. geschreven is, was dat ook niet te verwachten.

Voor LORENTZ-LORENZ hebben de waarden voor $[H_4]$, welke uit de waarnemingen aan stearolzuur en undecolzuur berekend werden, een niet volkomen regelmatig verloop, aangezien $[H_4]$ voor de lijn f bij de eerste stof 0.01 hoger, bij de tweede evengroot is als voor de lijn α . Dit is een gevolg van de extrapolatie naar 20° , die bij de — in vergelijking met de beide andere M. R. formules — voor temperatuursveranderingen vrij gevoelige uitdrukking van LORENTZ-LORENZ, minder nauwkeurig wordt dan voor GLADSTONE en DALE en voor EYKMAN het geval is. Voor de beide laatste uitdrukkingen is het verloop geheel normaal.

Verder levert het dehydroundecyleenzuur grootere waarden voor $[H_4]$ dan de andere stoffen. Hier vindt men hetzelfde als EYKMAN bij de dubbele binding: de stof met de meeste waterstof aan de twee koolstofatomen der onverzadigde binding heeft de hoogste waarde $[H_4]$. Bij de zes verbindingen, die hun acetyleenbinding niet aan het einde van het molecule hebben, vindt men voor $[H_4]$ cijfers, welke niet geheel constant zijn. De onderlinge verschillen zijn niet groot en veel kleiner dan bij het cijfermateriaal van EISENLOHR het geval is, maar zij zijn toch groter dan uit de proeffouten te verklaren valt ¹⁾.

¹⁾ Deze fouten kan men gemakkelijk berekenen door differentiatie van de gebruikte M. R. formule, gevolgd door een kleine omwerking. Voor een verbinding met $n = 1.43$ en $d = 0.85$ (ongeveer het gemiddelde uit onze metingen), vindt men dan voor elk der drie M. R. uitdrukkingen *maximaal* 0.07 %, indien de onzekerheid in de bepaling van brekingsindex en dichtheid op 0.0002 gesteld wordt. Voor het beeenzuur, de stof met de hoogste M. R., bedraagt de mogelijke fout in dit geval 0.13 voor G en D, 0.07⁵ voor L. L. en 0.16 voor E. Voor de waarde $[H_4]$ kan de onzekerheid dan tot het dubbele stijgen.

Moleculaire refracties bij 20°

	G en D				L				E			
	α	f	β	γ	α	f	β	γ	α	f	β	γ
Undecylzuur	90.77	91.25	92.37	93.28	54.43	54.68	55.25	55.73	120.43	121.03	122.41	123.56
Dehydroundecyleenzuur	87.49	87.99	89.15	90.16	52.19	52.45	53.04	53.55	115.80	116.44	117.88	119.12
Undecolzuur	88.06	88.57	89.77	90.76	52.44	52.68	53.30	53.80	116.45	117.09	118.58	119.82
Stearinezuur	145.14	145.91	147.70	149.24	86.68	87.09	88.03	88.81	192.21	193.17	195.41	197.30
Stearolzuur	142.81	143.61	145.51	147.06	84.99	85.40	86.36	87.16	188.82	189.82	192.19	194.11
Stearinezure methylester . . .	152.62	153.41	155.27	156.84	91.37	91.79	92.74	93.55	202.33	203.32	205.64	207.58
Stearolzure "	150.09	150.91	152.90	154.53	89.49	89.92	90.93	91.77	198.59	199.61	202.08	204.11
Stearinezure aethylester . . .	160.31	161.15	163.12	164.74	95.99	96.43	97.45	98.30	212.58	213.62	216.08	218.10
Stearolzure "	157.81	158.69	160.75	162.46	94.15	94.60	95.66	96.53	208.90	209.99	212.55	214.67
Stearinezure n.butylester . . .	175.84	176.76	178.92	180.70	105.23	105.71	106.83	107.74	233.08	234.23	236.92	239.13
Stearolzure "	172.97	173.92	176.17	178.08	103.19	103.68	104.84	105.81	228.96	230.15	232.94	235.31
Beheenzuur	175.98	176.90	179.11	180.90	105.01	105.46	106.60	107.50	232.96	234.11	236.83	239.07
Behenolzuur	173.86	174.85	177.10	179.04	103.42	103.93	105.09	106.06	229.85	231.08	233.88	236.27

Constanten der drievoudige koolstofverbinding (berekend volgens EYKMAN)

	G en D				L				E			
	α	f	β	γ	α	f	β	γ	α	f	β	γ
Dehydroundecyleenzuur	3.28	3.26	3.22	3.12	2.24	2.23	2.21	2.18	4.63	4.59	4.53	4.44
Undecolzuur	2.71	2.68	2.60	2.52	1.99	2.00	1.96	1.93	3.98	3.94	3.83	3.74
Stearolzuur	2.33	2.30	2.19	2.18	1.69	1.69	1.67	1.65	3.39	3.35	3.22	3.19
Stearolzure methylester	2.53	2.50	2.37	2.31	1.88	1.87	1.81	1.78	3.74	3.71	3.56	3.47
" aethylester	2.50	2.46	2.37	2.28	1.84	1.83	1.79	1.77	3.68	3.63	3.53	3.43
" n.butylester	2.87	2.84	2.75	2.62	2.04	2.03	1.99	1.93	4.12	4.08	3.98	3.82
Behenolzuur	2.12	2.05	2.01	1.87	1.59	1.53	1.51	1.44	3.11	3.03	2.95	2.80

Moleculaire refracties bij 20°

	G en D				L				E			
	α	f	β	γ	α	f	β	γ	α	f	β	γ
Undecylzuur	90.77	91.25	92.37	93.28	54.43	54.68	55.25	55.73	120.43	121.03	122.41	123.56
Dehydroundecyleenzuur	87.49	87.99	89.15	90.16	52.19	52.45	53.04	53.55	115.80	116.44	117.88	119.12
Undecolzuur	88.06	88.57	89.77	90.76	52.44	52.68	53.30	53.80	116.45	117.09	118.58	119.82
Stearinezuur	145.14	145.91	147.70	149.24	86.68	87.09	88.03	88.81	192.21	193.17	195.41	197.30
Stearolzuur	142.81	143.61	145.51	147.06	84.99	85.40	86.36	87.16	188.82	189.82	192.19	194.11
Stearinezure methylester	152.62	153.41	155.27	156.84	91.37	91.79	92.74	93.55	202.33	203.32	205.64	207.58
Stearolzure "	150.09	150.91	152.90	154.53	89.49	89.92	90.93	91.77	198.59	199.61	202.08	204.11
Stearinezure aethylester	160.31	161.15	163.12	164.74	95.99	96.43	97.45	98.30	212.58	213.62	216.08	218.10
Stearolzure "	157.81	158.69	160.75	162.46	94.15	94.60	95.66	96.53	208.90	209.99	212.55	214.67
Stearinezure <i>n</i> .butylester	175.84	176.76	178.92	180.70	105.23	105.71	106.83	107.74	233.08	234.23	236.92	239.13
Stearolzure "	172.97	173.92	176.17	178.08	103.19	103.68	104.84	105.81	228.96	230.15	232.94	235.31
Beheenzuur	175.98	176.90	179.11	180.90	105.01	105.46	106.60	107.50	232.96	234.11	236.83	239.07
Behenolzuur	173.86	174.85	177.10	179.04	103.42	103.93	105.09	106.06	229.85	231.08	233.88	236.27

Constanten der drievoudige koolstofverbinding (berekend volgens EYKMAN)

	G en D				L				E			
	α	f	β	γ	α	f	β	γ	α	f	β	γ
Dehydroundecyleenzuur	3.28	3.26	3.22	3.12	2.24	2.23	2.21	2.18	4.63	4.59	4.53	4.44
Undecolzuur	2.71	2.68	2.60	2.52	1.99	2.00	1.96	1.93	3.98	3.94	3.83	3.74
Stearolzuur	2.33	2.30	2.19	2.18	1.69	1.69	1.67	1.65	3.39	3.35	3.22	3.19
Stearolzure methylester	2.53	2.50	2.37	2.31	1.88	1.87	1.81	1.78	3.74	3.71	3.56	3.47
" aethylester	2.50	2.46	2.37	2.28	1.84	1.83	1.79	1.77	3.68	3.63	3.53	3.43
" <i>n</i> .butylester	2.87	2.84	2.75	2.62	2.04	2.03	1.99	1.93	4.12	4.08	3.98	3.82
Behenolzuur	2.12	2.05	2.01	1.87	1.59	1.53	1.51	1.44	3.11	3.03	2.95	2.80

Zij moeten dan ook aan afwijkingen der strenge additiviteit worden toegeschreven.

Gelijksoortige verschillen vindt men in de dispersie's $[H_4]_\gamma - [H_4]_\alpha$, waarvan onderstaande tabel een indruk geeft:

Dispersie $[H_4]_\gamma - [H_4]_\alpha$

	G en D	L	E
Dehydroundecyleenzuur	-0.16	-0.06	-0.19
Undecolzuur	-0.19	-0.06	-0.24
Stearolzuur	-0.15	-0.04	-0.20
Stearolzure methylester	-0.22	-0.10	-0.27
„ aethylester.	-0.22	-0.07	-0.25
„ <i>n.</i> butylester	-0.25	-0.11	-0.30
Behenolzuur	-0.25	-0.15	-0.31

B. DE MOLECULAIRE BREKINGSCOËFFICIENT VAN EISENLOHR

Wij zullen thans overgaan tot de moleculaire brekingscoëfficiënt (M.B.). Hieronder verstaat EISENLOHR het product van het moleculairgewicht en den brekingsindex voor natriumlicht bij 20° ¹⁾.

In zijn eerste publicatie over dit onderwerp zegt EISENLOHR, dat de M.R. in het algemeen kan worden voorgesteld als een breuk, waarvan de teller gevormd wordt door een of andere functie van den brekingsindex, terwijl de dichtheid in den noemer staat. Nu beïnvloeden constitutieverschillen zeer vaak brekingsindex en dichtheid op dezelfde wijze,

¹⁾ EISENLOHR; Ber. **53**, 1746, 2053 (1920), **54**, 299 (1921) en **57**, 1639, 1808 (1925).

zoodat die twee invloeden elkaar in de M.R. kunnen compenseeren. De moleculaire refractie wordt daardoor minder gevoelig voor constitutieve invloeden.

Deze opmerking van EISENLOHR is ongetwijfeld juist.

Reeds vroeger had KOPP een diepgaande studie gemaakt van het molecuulairvolume. EISENLOHR onderzocht nu, of de andere constante in de uitdrukkingen voor de M.R., nl. de brekingsindex, wellicht op analoge wijze gebruikt zou kunnen worden als hulpmiddel bij de constitutiebepaling. Uit zijn onderzoekingen meende hij de conclusie te mogen trekken: in de eerste plaats, dat de M.B. voornamelijk een additieve eigenschap der door hem onderzochte verbindingen was, in de tweede plaats, dat de M.B. inderdaad gevoeliger was voor structuurverschillen dan de M.R.

Bij het berekenen der atoomaequivalenten werd nl. gevonden, dat het carbonylzuurstofaequivalent voor aldehyden een eenigzins andere waarde heeft dan voor ketonen. Ook moesten speciale waarden ingevoerd worden voor vertakte koolstofketens en voor zuren en esters. Dit zijn alle constitutieve verschillen, die op de M.R. een nauwelijks merkbare invloed uitoefenen.

Bij eenvoudig gebouwde aliphatische verbindingen heeft EISENLOHR ongetwijfeld eenig succes gehad, maar over de bruikbaarheid van zijn methode bij meer samengestelde stoffen valt nog weinig te zeggen, aangezien eenerzijds aliphatische stoffen met geconjugeerde dubbele bindingen, stikstofatomen, e.d. nog niet onderzocht werden, anderzijds de conclusies uit de aan vele cyclische verbindingen uitgevoerde onderzoekingen weinig gefundeerd bleken te zijn¹⁾.

¹⁾ Kritiek van v. AUWERS en KOLLIGS; Ber. 55, 121 (1922).

Met het spectrochemisch effect van de drievoudige koolstofbinding heeft EISENLOHR zich nog niet beziggehouden.

Wij hebben het voor onze verbindingen uit de M. B. berekend. Weliswaar zijn vrijwel alle metingen bij hogere temperaturen dan 20° uitgevoerd, maar aangezien de temperatuurscoëfficiënten van de breking uit de waarnemingen afgeleid kunnen worden en de t-n lijnen op het eerste deel van het traject tusschen smelt- en kookpunt recht zijn, kon zoo noodig door rechtlijnige extrapolatie de constante n_f^{20} 1) met voldoende nauwkeurigheid berekend worden.

In het achterstaande tabelletje zijn de cijfers te vinden. In de derde kolom staat het verschil tusschen de moleculaire brekingscoëfficiënten van de verzadigde verbinding en de overeenkomstige onverzadigde stof, welke grootheid wij verder met het teeken $[H_4]_{Br}$ zullen aanduiden. Deze waarde is wederom berekend volgens de methode van EYKMAN, aangezien speciaal in dit geval een berekening als restwaarde ongeoorloofd is, in verband met de bovengenoemde onzekerheid voor zuren en esters.

Wat de onzekerheid in achtervermelde cijfers betreft, bij een onzekerheid in den brekingsindex van 3 eenheden in de 4e decimaal bedraagt deze voor de M.B. 0.1 voor een stof als beheenzuur. Daar dit de verbinding met de hoogste M.B. is, mogen wij voor de onzekerheid in de waarde $[H_4]_{Br}$ het dubbele of 0.2 aannemen.

Bij het beschouwen der cijfers, welke voor $[H_4]_{Br}$ gevonden werden, blijkt, dat een bepaalde regelmaat, die verband

1) Het verschil tusschen de brekingsindices n_f en n_D bedraagt voor de door ons onderzochte stoffen nog niet 0.0001. Men mag daarom bij de berekening van de M.B. n_f inplaats van n_D gebruiken, zonder noemenswaardige fouten te maken.

	N_f^{20}	M. B.	$[H_4]_{Br}$
Undecylzuur	1.4391	267.93	} 2.64 { 1.39
Dehydroundecyleenzuur .	1.4565	265.29	
Undecolzuur	1.4634	266.54	
Stearinezuur	1.4517	412.71	} 2.36
Stearolzuur	1.4642	410.35	
Stearinezure methylester .	1.4443	430.83	} 2.19
Stearolzure " .	1.4566	428.64	
Stearinezure aethylester .	1.4432	450.74	} 2.06
Stearolzure " .	1.4554	448.68	
Stearinezure <i>n</i> .butylester .	1.4454	491.94	} 2.29
Stearolzure " .	1.4559	489.65	
Beheenzuur	1.4556	495.40	} 2.50
Behenolzuur	1.4656	492.90	

houdt met de plaats van de acetyleenbinding in het molecule hier niet gevonden wordt.

Aangezien evenwel slechts één stof met een eindstandige driefvoudige binding onderzocht werd, zou het voorbarig zijn om reeds nu bepaalde conclusies te trekken.

De gevonden waarden voor $[H_4]_{Br}$ zijn echter weinig constant; voor dehydroundecyleenzuur bedraagt het verschil met de undecolzuurwaarde zelfs 90 %.

Wanneer men nu alleen al voor de acetyleenbinding rekening moet houden met onzekerheden van één eenheid in de M. B., dan is het te verwachten, dat bij het verdere onderzoek aan verbindingen van minder eenvoudige structuur, en vooral aan stoffen, die behalve C, H en O, ook nog andere elementen bevatten, blijken zal, dat de M. B. naast een additief, een zeer sterk constitutief karakter heeft en daardoor bij de structuurbepaling maar in beperkte mate bruikbaar is.

SAMENVATTING

Een zevental verbindingen met een acetyleenbinding in het molecule werd bereid en gezuiverd; tevens geschiedde dit met de overeenkomstige verzadigde stoffen.

Van alle praeparaten werden de brekingsindices en dichtheden bij verschillende temperaturen bepaald met behulp van de meetapparatuur van EYKMAN.

Vervolgens werden de M. R. berekend en deze waarden omgerekend op 20° C. Uit deze omgerekende grootheden werd het spectrochemisch effect van de acetyleenbinding afgeleid volgens de door EYKMAN aangegeven methode. Uit de gevonden cijfers bleek, dat het dehydroundecyleenzuur, de stof met het grootste aantal waterstofatomen aan de acetyleenbinding, ook de grootste waarde voor $[H_4]$ bezat. Hetzelfde werd reeds vroeger door EYKMAN voor de dubbele koolstofbinding gevonden.

Uit de waarnemingen aan de zes verbindingen, die hun acetyleenbinding niet aan het einde van de koolstofketen hebben, werden voor $[H_4]$ waarden berekend, die grootere onderlinge afwijkingen vertoonden, dan uit waarnemingsfouten te verklaren viel. Deze verschillen moeten aan afwijkingen der strenge additiviteit toegeschreven worden.

Tenslotte werden de moleculaire brekingscoëfficiënten berekend en de incrementen $[H_4]_{Br}$ voor EISENLOHRS methode. Deze waarden bleken zoo weinig constant te zijn, dat het niet geoorloofd is het gemiddelde als constante voor de acetyleenbinding te gebruiken.

STELLINGEN

I

GOMBERG heeft niet aannemelijk weten te maken, dat de hexaärylaethanen en de triarylmethylen in oplossing in een benzenoïde en in een chinoïde modificatie kunnen voorkomen.

Journ. Am. Chem. Soc. **39**, 1652 (1917) e. v.

II

De wijze waarop LIPSETT, JOHNSON en MAASS de oppervlakteënergie van keukenzout berekenen, is aan bedenking onderhevig.

Journ. Am. Chem. Soc. **49**, 925, 1940 (1927).

III

Voor nauwkeurige onderzoeken is soda als oertiterstof niet te gebruiken.

SCHMITT, Zeitschr. f. An. Chemie **70**, 321 (1927).

IV

De biose uit amygdaline is gentiobiose.

HAWORTH c.s., Journ. Chem. Soc. **123**, 3120 (1923).

" " " **125**, 1337 (1924).

V

De door Wo. OSTWALD verdedigde theorie van de ringen van LIESEGANG geeft geen voldoende verklaring der verschijnselen.

Koll. Zeitschr. 36, 380 (1925), (ZSIGMONDY Festschrift).

„ „ 40, 144 (1926).

VI

SCHLENK heeft niet afdoende bewezen, dat de metaalketylen een driewaardig koolstofatoom bevatten.

Ber. 44, 1182 (1911) e. v.

VII

Ten onrechte meenen WATERMAN en BERTRAM uit hun bepalingen van de moleculaire brekingscoëfficiënten bij 70° der normale, verzadigde vetzuren, de conclusie te mogen trekken, dat deze verbindingen twee verschillende reeksen van waarden voor het æquivalent der CH₂-groep leveren.

Rec. 46, 699 (1927).

VIII

Voor de waardebepaling van ætherische oliën is de bepaling van het joodgetal, ook indien dit geschiedt volgens de methode WINKLER, niet bruikbaar.

Pharm. Zentralhalle, 68, 433 (1927).

