

P1012
4139



C10021
27262

Bibliotheek TU Delft
P 1012 4139



C. 212726

De verbrandingswarmte van eenige
diolen en hun acetonverbindingen

DE VERBRANDINGSWARMTE VAN EENIGE DIOLEN EN HUN ACETONVERBINDINGEN

Proefschrift ter verkrijging van den graad van Doctor in de Technische Wetenschap aan de Technische Hoogeschool te Delft, op gezag van den Rector Magnificus, Dr. Ir. C. B. Biezeno, Hoogleraar in de Afdeeling der Werktuigbouwkunde en Scheepsbouwkunde, voor een commissie uit den Senaat te verdedigen op Dinsdag 14 Juni 1938, des namiddags 4 uur, door JOHANNA CHRISTINA DE QUANT, scheidkundig ingenieur, geboren te Meester Cornelis.

Drukkerij Waltman (A. J. Mulder), Koornmarkt 62, Delft.

~~1012 4139~~



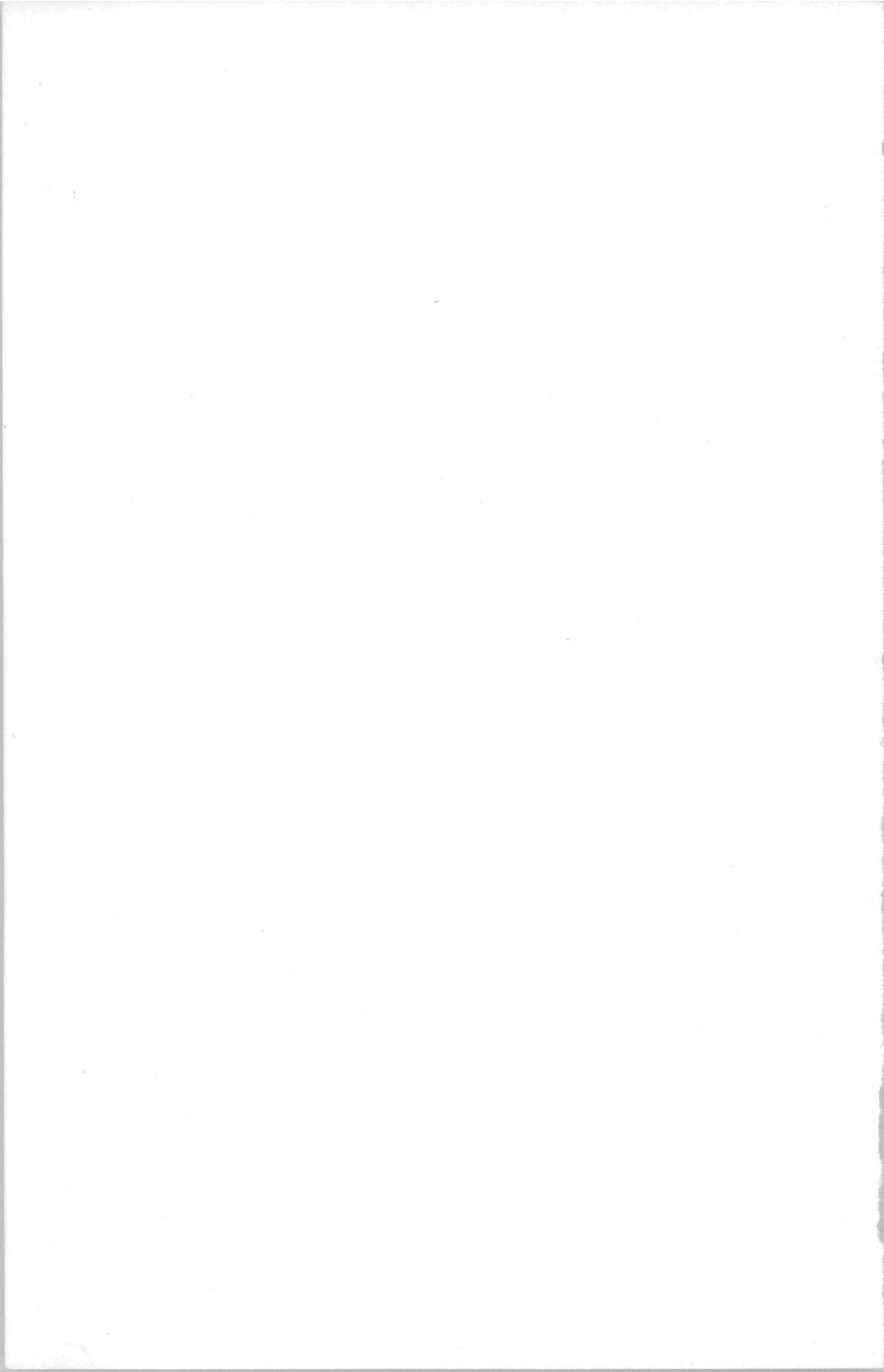
1012 4139

DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DEN PROMOTOR
PROF. DR. IR. J. BÖESEKEN

Aan mijn Ouders.

INHOUD.

	blz.
INLEIDING	9
HOOFDSTUK I	
METHODIEK DER VERBRANDINGEN	18
a. Apparatuur	19
b. Berekening van de verbrandingswarmte van een stof	24
c. Bepaling van de warmtecapaciteit van het calorime- trisch systeem	30
d. Paraffineolie als hulpstof bij de verbrandingen en de bepaling van haar verbrandingswarmte	36
HOOFDSTUK II	
EXPERIMENTEEL GEDEELTE	38
a. Bereiding der zuivere stoffen	38
b. Bepalingen der verbrandingswarmte en hunne resul- taten	51
HOOFDSTUK III	
SAMENVATTING EN CONCLUSIE	58



INLEIDING.

De eerste belangrijke schrede tot het beschrijven van de eigenschappen van organische verbindingen in een ruimtelijke formule werd gezet door Pasteur, die de verschijnselen der optische isomeren toeschreef aan een dissymmetrie in het molecule. Hij ging echter niet verder dan de uitwendige figuur der deeltjes, waarbij hij deze met een rechter- en linkerhand, respectievelijk met een rechts en links gewonden wenteltrap, vergeleek.

De hypothese van le Bel en van 't Hoff vormt de volgende stap van beteekenis. Zij houdt in, dat het koolstofatoom zich in het centrum van een al dan niet regelmatige tetraëder bevindt, in wier hoekpunten de aan die koolstof gebonden groepen gelegen zijn. Hierdoor vonden de verschijnselen der optische isomeren hun afbeelding in ruimtelijke formules, en eveneens die der zoogenaamde cis-trans isomerie. Vanaf dit tijdstip hield men zich bij het opstellen van ruimtelijke formules aan de volgende regels:

- 1e. de genoemde tetraëder regel.
- 2e. de vrije draaibaarheid.

De vrije draaibaarheid houdt in, dat elk deel van een molecule vrij kan draaien ten opzichte van eenig ander deel, zoover deze door een enkele binding verbonden zijn. Bij een meervoudige binding is dit niet mogelijk, omdat men moet aannemen, dat zij de bindingsrichtingen bepaalt.

De cis-trans isomerie bijvoorbeeld brengt men terug tot een beperking van de vrije draaibaarheid, zóódanig, dat in de

ruimtelijke formule twee deelen tot twee bepaalde standen worden beperkt. Ook beantwoordt het bestaan van optische isomeren soms aan beperking van de vrije draaibaarheid. Op zichzelf genomen vraagt dit slechts een beperking in de symmetrie (dissymmetrie) zóó, dat de ruimtelijke formule niet samenvalt met haar spiegelbeeld.

Verschillende fysische en chemische methoden stellen ons heden in staat ook andere beperkingen der vrije draaibaarheid te achterhalen. De invloed, die de deelen van een molecule — atomen en atoomgroepen — op elkaar uitoefenen, brengt met zich mee, dat een of meer bepaalde standen in gegeven omstandigheden de voorkeur genieten. Aan voorkeur tot meerdere standen beantwoordt de zoogenaamde standisomerie (Tellegen ⁶¹), die buiten het bereik van de genoemde tetraëder regel valt. Standisomeren zullen gewoonlijk niet tegelijk onder dezelfde omstandigheden voorkomen.

Een bijzondere rol in de ontwikkeling van de leer der ruimtelijke formules vervulden de verzadigde ringsystemen. De vraag op welke wijze een afwijking van de tetraëder regel zich in de eigenschappen der verbindingen weerspiegelt, werd het eerst beantwoord door een onderzoek van dergelijke verbindingen.

De normale ligging van de groepen of atomen om het koolstofatoom in het centrum van een tetraëder kan men als een evenwichtstoestand beschouwen, waaruit de atomen eenigszins kunnen afwijken. Daar echter iedere afwijking uit een evenwichtstoestand een verhooging van energie-inhoud beteekent, moet bij verbindingen, die gedwongen zijn af te wijken uit den tetraëderstand, een verhooging van energie-inhoud te vinden zijn. Deze energieverhoging, die zich in de mechanisch opgebouwde modellen van ringsystemen uitdrukt in een

zekere spanning, was de grondslag van de zoogenaamde „spanningstheorie” van von Baeyer ⁵⁰⁾.

Deze zegt, dat de vier valenties van het koolstofatoom in de richtingen liggen, welke het zwaartepunt van een regulaire tetraëder met de hoekpunten verbindt, en met elkaar een hoek van $109^{\circ}28'$ maken. De valentie kan uit deze richting afwijken; naarmate deze afwijking grooter wordt, ontstaat een grootere spanning in het molecuul. Von Baeyer nam als vanzelfsprekend aan, dat alle koolstofringen in een plat vlak liggen.

Met deze theorie verkreeg men onmiddellijk een bevredigende verklaring voor de eigenschappen der dubbele en drie-voudige bindingen en der drie- en vierringen. De vijftring zou in een bevoorrechte positie staan boven alle andere ringen door een minimum aan ringspanning, daar de hoeken van den regelmatigen vijfhoek (108°) zeer weinig van $109^{\circ}28'$ afwijken. Achteraf bleek evenwel de aanname van von Baeyer voor de grootere ringen niet juist te zijn.

Sachse ⁵¹⁾ wees er eenige jaren later op, dat van de zes-ring een ruimtelijke configuratie mogelijk is, waarin de regulaire koolstoftetraëder volkomen ongerept blijft en welke zonder spanning is. In 1892 gaf hij ⁵²⁾ in een tweede publicatie de resultaten van zijn berekeningen. Daaruit bleek, dat voor de drie-, vier- en vijftring de groepeerings in het platte vlak de „normale” is. Voor de ring met zes koolstofatomen leidde hij echter de mogelijkheid af van twee „normale” ruimtelijke configuraties, zonder eenige afwijking in de valentierichtingen, een zoogenaamde starre en een binnen bepaalde grenzen beweeglijke groepeerings (stoel- en bedstand ⁵⁶⁾).

Aan de theorie van Sachse werd jarenlang geen aandacht geschonken; waarschijnlijk wel, omdat zij zoo sterk afweek van de klassieke onder autoriteit van von Baeyer ontstane opvatting. Bovendien kon Sachse niet door het vinden van meer

isomeren van het cyclohexaan (of substitutie producten) dan men kan verwachten bij aanname van een vlakken vorm van den zesring, zijn theorie experimenteel steunen.

Het overgaan van den beweeglijken in den starren vorm van den zesring is niet mogelijk zonder dat er tijdelijk een spanning in den ring optreedt. Deze tijdelijke spanning is echter zeer gering, in ieder geval veel kleiner dan de spanning in een vlakken zesring zou zijn. Dit was de reden, dat Mohr de theorie van Sachse weer opvatte, en de stelling poneerde, dat de twee bovengenoemde vormen van den zesring in elkander overgaan en men daarom geen isomeren vindt. Teneinde aan de bezwaren tegen Sachse's opvattingen tegemoet te komen, veronderstelde Aschan⁶⁷⁾ reeds, dat de betreffende verbindingen in beweging zijn. Dat de evenwichtsstand de vlakke ring zou zijn, is een meening, die hij daaraan vastknoopte. Deze werd echter door de feiten achterhaald. Tot op heden werd het feitelijk bestaan van twee vormen van den cyclohexaanning niet door het vinden van isomeren bewezen. Wil men dus aan dergelijke ringsystemen meer vormen toekennen, dan moet men aannemen, dat deze gemakkelijk in elkaar overgaan.

Van de theorie van Sachse uitgaande, berekende Mohr⁶²⁾ twee spanningslooze zevenringen. Hiermede gaf hij een theoretische bevestiging voor de atoommodellen van zevenringen, zooals Derx⁵⁴⁾ hen ondertusschen gebruikt had.

De aangewezen weg, om de grootte van de spanning in ringen te weten te komen, is het vergelijken van energie-inhouden van verschillende moleculen. In den loop der laatste jaren heeft men dan ook herhaalde malen gebruik gemaakt van de grootte der verbrandingswarmte om een inzicht in de ruimtelijke configuratie van organische stoffen te verkrijgen.

Men kan zich van de verbrandingswarmte bedienen, om de spanning in een molecuul te bepalen, omdat de eerstgenoemde grootte additief is.

De verbrandingswarmte van de termen eener homologe reeks (in gasvormigen toestand) verschilt per CH_2 groep 158 Cal. Deze waarde voor de verbrandingswarmte van een CH_2 groep in een spanningsvrije open keten is te vergelijken met de verbrandingswarmten der CH_2 groepen in een gesloten ringsysteem Verkade ⁶⁸⁾ is een der eersten, die hierop gewezen heeft.

Men kan - in aansluiting op von Baeyer - aethyleen opvatten als de eenvoudigste verbinding, waarin een koolstofring aanwezig is; hierna volgen cyclopropaan, cyclobutaan, enz. Al deze verbindingen hebben de formule $(\text{CH}_2)_n$.

Hückel ⁵⁷⁾ heeft uit de modellen der ringsystemen de afwijking der hoeken berekend uit den tetraëderstand en vergeleken met de waarden der verbrandingswarmten.

	Verbrandings- warmte CH_2	Afwijking v.d. hoek
aethyleen	170 Cal.	$54^\circ 44'$
cyclopropaan	168,0 ..	$24^\circ 44'$
cyclobutaan	164,4 ..	$9^\circ 44'$
cyclopentaa	159 ..	$9^\circ 44'$
cyclohexaan	158 ..	0°
cycloheptaan	158 ..	0°

Men ziet hieruit, dat bij cyclohexaan en cycloheptaan de verbrandingswarmte der CH_2 groep in elk geval weinig afwijkt van die van de CH_2 groep der open keten. Dit loopt parallel met de afwijking van den hoek $109^\circ 28'$, welke in deze ringsystemen optreedt.

Hieruit blijkt, dat in bepaalde gevallen de verbrandingswarmte een hulpmiddel zal kunnen zijn voor het bepalen van ruimtelijke formules.

Zooals wij reeds opmerkten, laten de boven gegeven regels nog vragen over ruimtelijke configuratie onbeantwoord. Met name wezen wij op de voorkeurstanden van de atomen in moleculen, die geen cis-trans of optische isomeren bezitten. Om hiervan de ruimtelijke configuratie te achterhalen, moet men gebruik maken van fysische en chemische methoden.

Van de fysische methoden noemen wij het meten van dipoolmomenten (Cohen Henriquez ⁵⁵), Kerr-effect ⁶³), röntgeninterferenties (Debije ⁶⁴), electronen-interferenties (Mark en Wierl ⁶⁵), enz.

Het volgen van chemische methoden brengt eigenaardige moeilijkheden mede. Teneinde langs chemischen weg iets te weten te komen betreffende de spanningen in ringen zou het op het eerste gezicht voor de hand liggen, om uit het relatieve gemak van ringopening of ringsluiting conclusies te trekken (Ruzicka ⁵⁸). De verhouding der snelheden, waarmede ringen zich openen, zou een maat kunnen zijn voor de spanningsverhoudingen. Gelijk Hückel ⁵⁹) met nadruk naar voren brengt, bepaalt de spanning echter niet alleen de reactiesnelheid; men moet ook rekening houden met sterische factoren.

Bij ringvorming treedt hetzelfde verschijnsel op. Men kan zich namelijk een reeks van voorwaarden indenken voor het tot stand komen van een ring.

Ten eerste moet het molecuul een zoodanige verandering ondergaan, dat de atomen ongeveer op de plaats komen, die zij in den te vormen ring zullen innemen. Vervolgens moet het molecuul in dien stand geneigd zijn te reageeren; bovendien moet de ringverbinding, die ontstaat, bestaanbaar zijn, anders vindt de reactie niet plaats of ontleedt het product. Ook bij het innemen van den gunstigsten stand voor de reactie heeft men te maken met den invloed der atomen in het molecuul op de draaiing tot dien stand. Er bestaat dus zeer waarschijnlijk

eenig verband tusschen het gemak (of de moeite), waarmede een ringsluiting plaats heeft en de spanning van het product; dit is sterk afhankelijk van de omstandigheden en van de constitutie der verbindingen.

Hoe zeer men zich vergissen kan in het trekken van conclusies uit het gemak van het vormen der ringen, blijkt uit de spanningstheorie van von Baeyer voor grootere ringen⁵⁰⁾. Verbindingen met een zevenring laten zich uit open ketens slechts met zeer geringe opbrengsten vormen. Von Bayer besloot hieruit, dat in deze ringen, overeenkomstig zijn theoretische opvattingen, een groote spanning heerscht.

Uit de verbrandingswarmte van cycloheptaan blijkt echter, dat deze ring spanningsloos is, zoodat de hoeken, die de koolstofvalenties met elkaar maken, geheel met het tetraëdermodel overeenkomen. De koolstofatomen kunnen derhalve onmogelijk in een plat vlak liggen.

Böeseke en leerlingen⁵⁶⁾ gebruikten een andere chemische methode. De uitkomsten hunner onderzoekingen steunden de opvattingen van Sachse-Mohr over de ruimtelijke configuratie van vijf-, zes- en zevenring. Hun onderzoekingen bewegen zich op het gebied der 1,2-diolen van dergelijke verzadigde ringsystemen.

Beziet men het model van den starren vijfring, dan staan de OH groepen in cis-stand in de ruimte dichtbij elkaar, bij een beweeglijker zes- en zevenring zonder spanning kunnen zij zich ver uit elkaar bevinden. Daartegenover staat, dat de OH groepen in trans-stand bij den vijfring ver, en bij den cyclohexaan en cycloheptaan ring dichter bij elkaar kunnen staan.

De methode van Böeseke en leerlingen bestond nu daarin, dat men uit de meerdere of mindere verhooging van het geleidingsvermogen van boorzuur door complexvorming daarvan met diolen besloot tot de ruimtelijke configuratie.

Het cis cyclopentaaan 1,2-diol verhoogt de geleidbaarheid wel, het trans isomeer niet. Bij cyclohexaāan zijn de cis en trans diolen geheel onwerkzaam. Hieruit concludeerde Böeseken, dat de beweeglijkheid van den zesring dusdanig is, dat de OH groepen zoowel in den cis als in den trans-stand ver uit elkaar getrokken worden met het gevolg, dat de diolen geen complex met boorzuur kunnen vormen.

Qualitatief dezelfde resultaten werden verkregen met de vorming der acetonverbinding dezer diolen. Liggen de OH groepen gunstig, dan ligt het evenwicht



naar rechts.

Dit is inderdaad het geval bij cis-cyclopentaaan-1,2-diol. In de cyclohexaāanreeks en in de benzo-cyclohexaāanreeks geven de trans-diolen geen acetonverbindingen, terwijl bij de cis-diolen het evenwicht ook ongunstig ligt.

Deze resultaten blijken inderdaad met den ruimtelijken bouw der ringen, zooals men die ook op grond van de verbrandingswarmte bepaalt, overeen te komen. Moeilijkheden geven echter het cis en trans-diol van cycloheptaaan; zij verhoogden namelijk beide de geleidbaarheid van boorzuur en geven ook beide een acetonverbinding. Böeseken verklaart dit door aan te nemen, dat de beweeglijkheid van dezen ring dusdanig is, dat de OH groepen hier beter in gunstigen stand gebracht kunnen worden dan bij den zesring, en dat deze stand een energetisch bevoorrechte is.

Tot een beter begrip van het onderzoek, dat in dit proefschrift wordt beschreven, is het noodzakelijk op een bepaald geval verder in te gaan.

De laatste jaren onderzochten Böeseken en leerlingen het pyrocatechol en derivaten met behulp van de boorzuur en de aceton methode (Slooff ³⁴) en van der Spek ³⁵).

Het pyrocatechol verhoogt aanmerkelijk de geleidbaarheid van een boorzuoroplossing⁶⁰). Aanvankelijk gelukte het echter niet, op de gewone wijze een acetonverbinding ervan te verkrijgen, hoewel door de starre benzeenring de OH groepen bijzonder gunstig voor de vorming van het acetaal moeten liggen.

Slooff behandelde daarop pyrocatechol met aceton en phosphorpenoxyde als wateronttrekkend middel en als katalysator. Hij verkreeg de acetonverbinding, hoewel in kleine hoeveelheden. Hetzelfde blijkt het geval te zijn bij een derivaat van pyrocatechol, namelijk bij het propyldioxybenzeen.

Van 27 g 1-propyl-3,4-dioxybenzeen werd met aceton en phosphorpenoxyde de acetonverbinding gemaakt (A. Muiser). Een licht gele olie (2 g) werd verkregen met een kookpunt van 110—112°/11 mm.

Analyse:

51.7 mg stof gaven 39.6 mg H₂O en 141.7 mg CO₂

54.0 mg stof gaven 41.7 mg H₂O en 147.6 mg CO₂

Berekend voor C₁₂H₁₆O₂: 75.0 % C, 8.3 % H

Gevonden 8.5 %, 8.6 % H; 74.6, 74.6 % C.

Deze moeilijke acetaalvorming was voor mij een reden om na te gaan, of de verbrandingswarmte van deze acetonverbindingen op een spanning in het molecuul wijst en of dit de oorzaak kan zijn van de „abnormale” ligging van het evenwicht.

Dit onderzoek vormt daarmee een bijdrage tot het antwoord op de belangrijke vraag, in hoeverre de eigenschappen van het product de ligging der bovengenoemde evenwichten bepalen, en de interpretatie daarvan naar de configuratie der uitgangsstoffen beperken.

HOOFDSTUK I.

METHODIEK DER VERBRANDINGEN.

De verbrandingswarmte van een stof wordt volgens de meest gebruikelijke methode bepaald door een bekende hoeveelheid ervan met zuurstof onder druk in een calorimetriscbe bom te verbranden. De bom is geplaatst in een met water gevulden calorimeter. Men meet de temperatuursverhooging van het water, door de verbranding veroorzaakt, en berekent daaruit en uit de warmtecapaciteit van het calorimetriscb systeem de verbrandingswarmte. Deze wijze van bepalen van de grootheid in kwestie — van Berthelot ¹⁾ afkomstig — kent men beden in twee uitvoeringsvormen, namelijk *adiabatisch* (Holman ²⁾-Richards ³⁾) en *niet-adiabatisch*.

Bij de *adiabatische methode* van verbranden is de calorimeter door een vloeistofmantel omgeven, welke gedurende de geheele proef op dezelfde temperatuur gehouden wordt als het calorimeterwater. Deze vloeistofmantel wordt verwarmd hetzij door het toevoegen van warm water, hetzij langs electrischen weg, hetzij door het neutraliseeren van natronloog met zwavelzuur.

Het voordeel van deze methode is daarin gelegen, dat de calorimeter geen warmte uitwisselt met de omgeving. Zoo doende wordt de temperatuursverhooging gemeten door een eenvoudig bepaling van het verschil van begin- en eindtemperatuur. In de praktijk blijkt het echter bijzonder moeilijk, zoo niet onmogelijk, om op ieder tijdstip de temperatuur van de mantelvloeistof en de calorimeter-vloeistof precies gelijk te

houden. Niettegenstaande deze moeilijkheden is het Dickinson ⁶⁾ gelukt de warmtecapaciteit van zijn calorimetrisch systeem zoowel volgens de adiabatische als de niet-adiabatische methode te bepalen en hiervoor dezelfde waarden te vinden. Bovendien vond hij voor de verhouding van de verbrandingswarmte van benzoëzuur en naphhtaleen dezelfde waarde als later door verschillende andere onderzoekers gevonden is en welke dan ook als juist beschouwd mag worden. Swietoslawski ⁴⁾ werkte ook volgens beide methodes en vond dezelfde verhouding tusschen de verbrandingswarmten van deze stoffen. Uit een en ander blijkt, dat de praktische moeilijkheden een goede uitvoering niet onmogelijk maken.

De in dit proefschrift beschreven verbrandingen werden volgens de *niet-adiabatische methode* uitgevoerd. Deze vereischt, dat gedurende de proef de temperatuur van de omgeving constant blijft. De afgelezen temperatuurstijging van het calorimeter-water moet gecorrigeerd worden voor de warmteuitwisseling met de omgeving gedurende de geheele verbrandingsperiode. Daartoe is het noodzakelijk het verloop van de temperatuur van het calorimeter-water met den tijd niet alleen gedurende de verbrandingsperiode, maar ook gedurende een vóór en een na-periode te volgen.

Apparatuur.

De hier beschreven verbrandingen werden uitgevoerd in een apparatuur volgens „Langbein—Hugershoff”, waarin enkele niet essentiele verbeteringen waren aangebracht. Voor de bijzonderheden, welke hieronder niet beschreven staan, zie men Verkade, Coops en Hartman ⁷⁾.

Als onderdeel van de apparatuur diende een 3-deelige V_2A stalen bom; de verbrandingsruimte was ongeveer 320 cm^3 groot.

Bij de verbranding kan de vlam tegen den deksel slaan. Ten einde aantasting van de kit, noodig voor de bevestiging van den stroomgeleider, den looden ring tusschen deksel en lichaam van de bom e.d. te voorkomen, is tegen den binnenkant van den deksel een bekleeding van platina blik aangebracht.

Het verbrandingsschaaltje van platina hangt in een ring, die het einde vormt van een uit platina vervaardigde armatuur. Het andere einde van deze armatuur is geleidend aan den deksel verbonden. Dit geheel dient tegelijk als een pool voor de stroomgeleiding. De tweede pool doorboort geïsoleerd den deksel en is met de eerste verbonden door een dun ontstekings-spiraaltje van platina. De bom staat op een nikkelen voetstuk in het zilveren calorimetervat, dat steeds met dezelfde hoeveelheid (omstreeks 2400 g) uitgekookt gedestilleerd water gevuld wordt.

Van groot belang is het, dat gedurende de proef krachtig geroerd wordt. De warmte, die bij de verbranding vrijkomt, moet immers zoo snel mogelijk verdeeld worden over het geheele apparaat, aangezien men de warmteuitwisseling met de omgeving slechts kan berekenen, indien de thermometer op ieder oogenblik de gemiddelde temperatuur van den geheelen calorimeter aangeeft. De roersnelheid moet gedurende de proef constant en bij alle proeven dezelfde zijn, opdat de bij het roeren ontwikkelde warmte en ook de enkele warmteverliezen, optredende als gevolg van het gebruik van een op- en neergaande roerder, bij alle metingen, zoowel bij de ijkingen als bij de eigenlijke bepalingen, dezelfde zijn, en daardoor automatisch geëlimineerd worden. Bij de hier beschreven verbrandingen volbracht de roerder 60 maal per minuut een op- en neergaande beweging.

Voor de temperatuurmetingen diende een Beckmann-thermometer, beschreven door Verkade, Coops en Hartman ⁷⁾.

Deze was geijkt door de Physikalisch-technische Reichsanstalt te Charlottenburg. De graadwaarde bedroeg 1,009. Bij alle verbrandingen werden de omstandigheden zóó gekozen, dat in elk geval de begintemperatuur tusschen $1,7-2,2^{\circ}$ en de eindtemperatuur tusschen $3,0-4,1^{\circ}$ lag. In deze gebieden behoefden namelijk geen calibercorrecties aangebracht te worden.

De kamertemperatuur en die van den calorimetermantel bedroegen onveranderd 20° C. De begintemperatuur van het calorimeterwater werd bij iedere verbranding $19,5^{\circ}$ C genomen. Er werd steeds zooveel stof verbrand, dat de temperatuurstijging ongeveer $1,5^{\circ}$ C bedroeg. De constante manteltemperatuur bepaalde de grootte der beide later te bespreken „gangen”.

De verbranding werd ingeleid door een electrischen stroom gedurende ongeveer een seconde door het ontstekingsspiraaltje te zenden; dit gaat gloeien en ontsteekt een katoenen lontje, dat de verbinding vormt tusschen het spiraaltje en de pastille van de te verbranden stof. Uit voltage, stroomsterkte en tijd kan men de toegevoerde ontstekingswarmte berekenen. Hier voor en voor de verbrandingswarmte van het katoenen lontje, die $3,9 \text{ cal}_{15^{\circ}}$ (lucht) per mg bedroeg, moet een correctie aangebracht worden.

De voor de verbrandingen gebruikte zuurstof werd uit den handel betrokken. Zij werd verkregen uit vloeibare lucht en bevat dus stikstof. Keffler ⁸⁾ deelt mede, dat hij bij het gebruik van zuurstof uit den handel groote moeilijkheden ondervonden heeft. Hij merkte namelijk op, dat de bepaling van de warmtecapaciteit van zijn calorimeter een kleinere waarde gaf, naarmate de druk in den zuurstofcilinder lager was. Hij meende hieruit te mogen concludeeren, dat de zuurstof een brandbare onzuiverheid bevatte, welke in grootere concentratie in de bom werd overgebracht, naarmate de druk in den cilinder kleiner was. Keffler geeft daarom den raad, om de zuurstof

vóór het inleiden in de bom door verhitting te zuiveren, of bij elke serie verbrandingen de warmtecapaciteit te bepalen bij verschillende spanning in den zuurstofcilinder.

Bij het ijken van het door mij gebruikte calorimetrisch systeem stelde ik een onderzoek in naar deze verschijnselen. Van een afnemende warmtecapaciteit vond ik echter geen spoor. Zoowel de ijking als de daarop volgende verbrandingen verliepen bij verschillende spanning in den zuurstofcilinder; de warmtecapaciteit werd tijdens de verbrandingen zelfs eenige malen gecontroleerd. Noch bij de verbrandingen, noch bij de bepaling van de warmtecapaciteit — bij verschillende spanningen — werd een verandering der warmtecapaciteit geconstateerd. Huffman ⁴⁸⁾ merkt op, dat hij bij zijn verbrandingen ook nooit iets gemerkt heeft van een verandering in de warmtecapaciteit van zijn calorimetrisch systeem bij afname van den druk in zijn zuurstofcilinder.

De in de bom aanwezige stikstof, die met de zuurstof meekomt of van de nog in de bom aanwezige lucht afkomstig is, vraagt wel een eigen correctie. Op het moment van de verbranding, waarbij de temperatuur van de bom plaatselijk tot 1600° kan oploopen, ontstaat namelijk een weinig stikstofoxyde, dat verder geoxydeerd wordt, en met het aanwezige water salpeterzuur vormt. Bij afkoeling slaat derhalve een verdunde oplossing van salpeterzuur op den wand van de bom neer. Voor de warmte, die vrijkomt bij het ontstaan van dit salpeterzuur, moet een correctie worden aangebracht. Daartoe bepaalt men de hoeveelheid zuur, die zich gevormd heeft. Na elke verbranding spoelt men de bom uit met gedestilleerd water en vindt deze hoeveelheid zuur door titratie met een sodaoplossing van $1/14,84$ n en methylrood als indicator. Deze sterkte der sodaoplossing werd gekozen, omdat de vormingswarmte van 1 millimol salpeterzuur uit stikstof, zuurstof en water 14,84

cal. bedraagt ¹⁶); 1 cm³ van een dergelijke sodaoplossing komt dus met 1 cal. overeen.

Teneinde deze correctie zoo klein mogelijk te houden, werd voor het vullen van de bom met zuurstof de daarin aanwezige lucht voor zoover mogelijk verdreven door voorzichtig gedurende eenigen tijd zuurstof door te blazen.

Alle verbrandingen werden verricht bij een druk van 35 atmosfeer.

Onder de isotherme verbrandingswarmte van een stof, bestaande uit koolstof, waterstof en zuurstof, verstaat men het aantal calorieën, dat vrijkomt bij het verbranden van deze stof tot *gasvormig* koolzuur en *vloeibaar* water van dezelfde temperatuur. Teneinde te zorgen, dat het bij de verbranding ontstane water volledig als vloeistof neerslaat, brengt men vóór het vullen van de bom door middel van een pipet een cm³ gedestilleerd water in de verbrandingsruimte, zoodat deze ruimte met waterdamp verzadigd is. Deze hoeveelheid mag niet grooter genomen worden, omdat in dat geval de correctie voor de oplossingswarmte van koolzuur niet meer verwaarloosd zou mogen worden. Men maakt hierbij echter nog een kleine fout. De verbrandingsruimte is namelijk verzadigd met waterdamp bij de begintemperatuur van het systeem (19.5°); de eindtemperatuur is echter 1.5° hooger en niet al het, bij de verbranding ontstane, water slaat neer.

Na alle verbrandingen blijft in het schaalte van platina een kleine hoeveelheid roet achter. Na drogen van het schaalte wordt deze hoeveelheid bepaald door wegen vóór en na gloeien. De gevonden verbrandingswarmte wordt vermeerderd met het product van het aantal mg roet en 8,1 cal., de verbrandingswarmte per mg van koolstof tot koolzuur.

Berekening van de verbrandingswarmte van een stof.

De verbrandingswarmte van een stof berekent men door de warmtecapaciteit van het calorimetrisch systeem te vermenigvuldigen met de temperatuurstijging en het aldus verkregen aantal calorieën, na toepassing daarop van de bovengenoemde correcties en de correctie voor de eventueel gebruikte hulpstof, te deelen door de afgewogen hoeveelheid stof.

Onder de temperatuurstijging verstaat men het verschil tusschen begin- en eindtemperatuur gecorrigeerd voor de warmteuitwisseling tusschen de calorimeter en de omgeving gedurende de hoofdperiode (verbrandingsperiode). Deze correctie kan op verschillende manieren berekend worden, welke alle berusten op de toepassing van de afkoelingswet van Newton

$$\frac{dT}{dt} = -a(T - T_0),$$

waarin T de temperatuur van den calorimeter, T_0 die van de omgeving, $\frac{dT}{dt}$ de verandering van de temperatuur in een klein tijdsdeel en a de stralingscoëfficiënt is.

Bij de warmteuitwisseling tusschen den calorimeter en de omgeving heeft men te maken met warmtegeleiding, convectie, straling, verdamping (of condensatie). Uit verschillende onderzoekingen is gebleken, dat ongeveer $1/5$ der warmteuitwisseling geschiedt door straling, $4/5$ door convectie en geleiding en slechts heel weinig door verdamping. Men heeft er herhaaldelijk op gewezen, dat de correctie voor de warmteuitwisseling slechts bij benadering kan berekend worden met behulp van de afkoelingswet van Newton. Deze geldt wel voor de warmte-wisseling door convectie en geleiding; de warmtestraling is daarentegen evenredig met het verschil der absolute tempera-

turen van de oppervlakken tot de vierde macht. Het gevolg van het laatstgenoemde verschil in den correctieterm is zóó gering, dat men het kan verwaarloozen; het temperatuurstraject is inmers zeer kort.

De temperatuurcorrectie werd bij de hier beschreven verbrandingen berekend volgens de methode van „rechnerische Integration”, zooals door Roth ⁹⁾ werd beschreven. In hoofdzaak komt zij op het volgende neer:

Gedurende de hoofd-, vóór- en na-periode wordt iedere halve minuut de temperatuur afgelezen; deze aflezing geschiedt op 0,01, 0,001 of 0,0005° nauwkeurig, naargelang de grootte van de op dat oogenblik optredende temperatuursverandering. Uit de aflezingen in de vóór- en na-periode wordt de zoogenaamde „gang” van de temperatuur, d.i. de temperatuursverandering per gekozen tijdseenheid (in ons geval de halve minuut) bij die bepaalde temperatuur berekend. Deeling van de som der beide gangen door de totale temperatuurstijging geeft de gangverandering voor één graad. Voor de hoofdperiode wordt de gemiddelde temperatuur voor iedere halve minuut op 0,01° nauwkeurig berekend. Uit deze waarde, gecombineerd met de gangverandering, kan de gang voor de gemiddelde temperatuur in iedere halve minuut van de hoofdperiode worden afgeleid. De zoo gevonden positieve en negatieve waarden van de gangveranderingen in de hoofdperiode worden opgeteld en leveren aldus de totale temperatuurcorrectie.

Het bovenstaande moge worden toegelicht met het volgende voorbeeld.

Salicylzuur van Merck in pastillevorm verbrand: 0,88827 g.

Katoendraad 0,00141 g.

Teruggewogen hoeveelheid C 0,00013 g.

Ontsteking: 1,7 Volt, 1,3 Ampere, 1,1 seconde.

Gebruikte soda: 3,50 cc.

Druk zuurstof 35 atmosfeer, roerder 60 slagen per minuut.

Eindtemperatuur van het water v. d. calorimeter 21,1° C.

Waargenomen temperatuur
(interval ½ minuut)

1,8450°

55

60

65 gang voor

70 periode:

75 0,00050

80

85

90

95

Verandering gang: 0,00088°

Verandering gang per graad $\frac{0,00088}{1,5115} = 0,00058^\circ$

— ontsteking!
gem. temp.

2,14°

1,99

— 0,00050 + 0,00058 × 0,14° = — 0,00042

2,91

2,53

— 0,00050 + 0,00058 × 0,68 = — 0,00011

3,20

3,05

— 0,00050 + 0,00058 × 1,20 = + 0,00020

3,32

3,26

— 0,00050 + 0,00058 × 1,41 = + 0,00032

3,33

3,32

— 0,00050 + 0,00058 × 1,47 = + 0,00035

3,349

3,33

1,48 = + 0,00036

3,3540

3,35

1,50 = + 0,00037

3,3590

3,35

1,50 = + 0,00037

3,3600

3,36

1,51 = + 0,00038

05

3,36

1,51 = + 0,00038

10

3,36

1,51 = + 0,00038

15

3,36

1,51 = + 0,00038

15

3,36

1,51 = + 0,00038

3,3610°

05

00

3,3595

95

90

85

gang naperiode

80

80

0,00038

75

70

65

— 0,00053 + 0,00425

Correctie = + 0°,00372

Afgeronde correctie = + 0,0035° C.

De afgelezen temperatuurstijging was $1,5115^{\circ}$; verhoogd met de temperatuurcorrectie $1,5115 + 0,0035 = 1,5150^{\circ}$ C.

De graadwaarde in rekening gebracht wordt de gecorrigeerde temperatuurstijging $1,009 \times 1,5150 = 1,5285^{\circ}$ C.

De warmtecapaciteit van den calorimeter was $3051,5 \text{ cal.}_{15^{\circ}}$; dus het geheele thermische effect wordt:

$3051,5 \times 1,5285 =$ 4664,2 cal.
Katoendraadcorrectie $1,41 \times 3,9 =$	5,50
Ontsteking $\frac{1,1 \times 1,5 \times 1,7}{4,185} =$	0,58
Vorming van salpeterzuur $=$	3,50
	<hr style="width: 10%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	0,58
0,00013 g roet	1,04
	<hr style="width: 10%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	8,54 8,5 cal.
	<hr style="width: 10%; margin-left: auto; margin-right: 0;"/>
	4655,7 cal.

Voor de verbrandingswarmte van 1 g salicylzuur gewogen in lucht vinden wij dus:

$$\frac{4655,7}{0,88827} = 5241,2 \text{ cal}_{15^{\circ}} \text{ per g.}$$

De gevonden waarde is de verbrandingswarmte per g salicylzuur, gewogen in lucht, $v = \text{constant}$. Men berekent hieruit Q^v , d.i. de moleculaire verbrandingswarmte bij constant volume, door de gevonden waarde met het mol. gewicht van de verbrande stof te vermenigvuldigen. De mol. gewichten zijn berekend met behulp der atoomgewichten in lucht volgens Schoorl⁵⁾.

Voor ons doel zijn de zoo verkregen waarden voor Q^v voldoende nauwkeurig. Men berekent hieruit de verbrandings-

warmte bij constanten druk door aftrekken, respectievelijk optellen van

$$0,001 R (t + 273) K \text{ cal.}$$

voor ieder mol. gas, dat bij de verbranding ontstaat of verdwijnt.

Voor een stof $C_a H_b O_c$ geldt:

$$Q_p = Q_v + 0,002 R (t + 273) \left(\frac{b}{2} - c \right)$$

Deze waarden zijn strikt genomen voor bepalingen van groote nauwkeurigheid uit thermodynamisch oogpunt beschouwd niet juist. Q_v , de warmte, die tijdens het bomproces ontwikkeld wordt, moet eerst gecorrigeerd worden op de door Washburn ¹⁰⁾ aangegeven wijze, om een waarde te leveren, voor de verandering van de „inwendige” energie (ΔU_R) bij een zuiver isothermische reactie bij constanten druk van 1 atmosfeer (voor de grondstoffen en voor de verbrandingsproducten). Uit deze waarde van ΔU_R verkrijgen wij weer Q_p , de warmte ontwikkeld tijdens de reactie bij een constanten druk van 1 atmosfeer. Om deze correcties van Washburn aan te brengen heeft men de volgende grootheden noodig:

de inhoud van de calorimetrise bom, de druk van de zuurstof voor de ontsteking, de hoeveelheid in de bom gebracht water, de hoeveelheid der te verbranden stof, de chemische samenstelling hiervan.

Omdat deze correctie bij de door ons onderzochte stoffen zoo klein is, vonden wij het overbodig haar aan te brengen.

De verbrandingswarmte van een stof is afhankelijk van de temperatuur. Deze betrekking wordt beheerscht door de thermodynamische wet van Kirchhoff.

$$\frac{dQ}{dt} = C_1 - C_2.$$

Hierin stellen C_1 en C_2 de warmtecapaciteiten van de stof voor, respectievelijk bij begin- en eind-temperatuur van de reactie. Deze zijn niet gelijk, want in het begin is de bom gevuld met zuurstof en de te verbranden stof, en aan het eind met minder zuurstof en de verbrandingsproducten. Als voorbeeld voor de toepassing van deze wet nemen wij benzoëzuur:



De capaciteit van het eerste lid C_1 is:

$$C_{\text{benzoëzuur}} + 7\frac{1}{2} C_v \text{ gasvormig zuurstof.}$$

Het laatste deel hiervan is bekend, en het eerste kan men met behulp van de regel van Kopp berekenen uit de zoogenaamde atoomwarmten, indien de soortelijke warmte van de te verbranden stof niet bekend is.

Deze schrijver geeft voor de atoomwarmte van koolstof 1,8, van waterstof 2,3 en voor zuurstof 4,0 op ⁷³). De moleculaire warmte (bij constant volume) van gasvormig zuurstof bedraagt 5,84, van koolzuur 6,9 en van water 18,0 ⁷⁴).

$$C_1 = 34,4 + 7,5 \times 5,84 = 78,2$$

Op analoge wijze wordt C_2 berekend

$$C_2 = 7 \times 6,9 + 3 \times 18,0 = 102,3$$

Hieruit volgt, dat de verandering in de verbrandingswarmte per graad $\frac{dQ}{dt} = 24,1$ cal. bedraagt.

Hierdoor zijn wij in staat, de verbrandingswarmte van een stof bij een zekere temperatuur te herleiden tot de verbrandingswarmte van dezelfde stof bij een andere temperatuur, mits deze niet te veel verschillen.

Bij het berekenen van de warmtecapaciteit (3051,5 cal. _{15°}) van het calorimetrisch systeem werd voor de verbrandingswarmte van benzoëzuur 6323,8 cal. _{15°} per g ²⁷) (gewogen in lucht met gewichten van messing, $v = \text{constant}$) genomen.

Deze waarde geldt voor $19,5^{\circ}\text{C}$, hetgeen de begintemperatuur van de door mij verrichte verbrandingen was. Volgens Richards ¹¹⁾ geldt dan de gevonden warmtecapaciteit voor een isotherme reactie voor den eindtoestand van het systeem ($21,0^{\circ}\text{C}$). Willen wij van dit systeem gebruik maken ten behoeve van het bepalen van de verbrandingswarmte van salicylzuur, dan moet op deze warmtecapaciteit eerst een correctie aangebracht worden, daar er een klein verschil in de samenstelling van het systeem in den eindtoestand bestaat (n.l. in de hoeveelheid verbrandingsproducten en in de hoeveelheid overgebleven zuurstof). Berekenen wij met deze gecorrigeerde warmtecapaciteit de verbrandingswarmte van salicylzuur, dan geldt deze voor de begintemperatuur, dus voor $19,5^{\circ}\text{C}$, mits wij ervoor zorg dragen, dat bij de verbrandingen de begintemperatuur en de temperatuurstijging dezelfde zijn als bij de ijking.

Bepaling van de warmtecapaciteit van het calorimetrisch systeem.

Als ijkstof werd gebruikt:

A. „Benzoësäure für calorimetrische Bestimmungen” van Kahlbaum.

B. Benzoëzuur (39b) van het „Bureau of Standards” te Washington.

Het benzoëzuur werd eerst gepoederd, vervolgens 2 à 3 dagen boven phosphorpentoxyde in vacuum gedroogd en daarna tot pastilles geperst.

Bij internationale overeenkomst is voor de specifieke verbrandingswarmte van benzoëzuur aangenomen $6323,8\text{ cal.}_{15^{\circ}}$ per g (gewogen in lucht, met gewichten van messing, $v = \text{constant}$, $19,5^{\circ}\text{C}$).

No.	Gewicht zuur in g (lucht)	Correc- tie HNO ₃ katoendr. ont- steking kool	Eind- tempe- ratuur	Tempe- ratuur- stijging	Correc- tie voor geleiding enz.	Gecorri- geerde temper. stijging × graad- waarde	Warmte- capaciteit
A. 1	0,74051	9,02	21,1	1,5205	0,0040	1,5380	3050,6
2	0,76485	8,12	21,0	1,5400	0,0040	1,5580	3050,7
3	0,76358	9,27	21,1	1,5670	0,0045	1,5855	3051,4
4	0,76934	7,44	21,0	1,5780	0,0045	1,5970	3051,1
5	0,75230	8,95	21,1	1,5430	0,0040	1,5610	3053,3
6	0,75968	8,56	21,2	1,5605	0,0030	1,5775	3050,8
7	0,74800	8,27	21,1	1,5355	0,0040	1,5535	3050,2
			21,1				3050,2

De gemiddelde fout bedraagt $\pm 0,4$ cal._{15°}d.i. 0,13 pro mille.

B. 8	0,76463	8,63	21,0	1,5700	0,0040	1,5880	3050,3
9	0,76485	9,05	21,0	1,5705	0,0035	1,5880	3051,5
10	0,75881	8,67	20,8	1,5565	0,0045	1,5750	3052,2
11	0,72875	7,06	20,9	1,4950	0,0045	1,5130	3050,5
12	0,77014	8,90	21,1	1,5795	0,0040	1,5975	3054,2
13	0,75574	8,35	21,1	1,5510	0,0040	1,5690	3050,9
14	0,71484	6,89	21,1	1,4660	0,0030	1,4820	3054,8
			21,1				3052,0

De gemiddelde fout bedraagt $\pm 0,7$ cal_{15°} of 0,20 pro mille.

Uit deze 14 verbrandingen volgt voor de warmtecapaciteit van het calorimetrisch systeem 3051,5 cal._{15°}.

De warmtecapaciteit van den calorimeter werd derhalve door middel van twee monsters benzoëzuur van verschillende herkomst bepaald. Sinds lang zijn de deskundigen het hierover eens, dat de meest eenvoudige wijze voor het bepalen van de warmtecapaciteit van een calorimetrisch systeem bestaat in het verbranden van een stof met bekende verbrandingswarmte.

Stohman, Kleber, Langbein en Offenbauer ¹²⁾ waren de eersten, die met een geïjkten calorimeter de verbrandingswarmte bepaalden van benzoëzuur, rietsuiker, kamfer, hippuurzuur, enz., met het doel deze stoffen eventueel door anderen als ijkstoffen te doen gebruiken.

Hoewel Berthelot en leerlingen ¹⁾ tevoren dezelfde waarde vonden voor de verbrandingswarmte van deze stoffen, bleek deze uitkomst niet de juiste te zijn. Hierdoor ontstonden groote moeilijkheden bij de ijkingen.

Fischer en Wrede ¹³⁾ trachtten aan dezen toestand een einde te maken en besloten van een aantal stoffen opnieuw de verbrandingswarmte nauwkeurig te bepalen. Zij ijkten hun calorimeter langs electrischen weg en bepaalden vervolgens de verbrandingswarmte van rietsuiker, benzoëzuur en naphhtaleen.

Ook Dickinson ⁶⁾ nam deze stoffen onderhanden, maar hij verkreeg andere waarden dan Fischer en Wrede.

De onhoudbaarheid van dezen toestand was voor verschillende onderzoekers: Roth ⁹⁾, Verkade, Coops en Hartman ⁷⁾, Swietoslawski en Starczewska ⁴⁶⁾, Schläpfer en Fioroni ⁴⁷⁾ aanleiding onderzoekingen te verrichten, teneinde te komen tot invoering van een of andere standaardstof; over de verbrandingswarmte van deze stof behoorde dan geen enkele onzekerheid meer te bestaan.

Spoedig bleek, dat naphhtaleen ⁷⁾ en rietsuiker ¹⁷⁾ voor dit doel niet geschikt zijn, zoodat benzoëzuur als eenige ijkstof overbleef. Door de onderzoekers werd bovendien gevonden, dat Dickinson de juiste verhouding van de verbrandingswarmte van naphhtaleen tot die van benzoëzuur bepaald had.

Op grond van deze onderzoekingen besloot men op de derde conferentie van de „Union internationale de la chimie pure et appliquée” te Lyon in 1922 benzoëzuur als eenige stan-

daardstof, zoowel voor wetenschappelijk als voor technisch thermochemisch onderzoek, te erkennen¹⁸⁾.

Dit brengt met zich mee, dat minstens twee monsters benzoëzuur verbrand moeten worden, wil men zeker zijn van de warmtecapaciteit van den calorimeter. Bij het gebruik van één ijkstof kan immers een onzuiverheid in het praeparaat door gebrek aan controle leiden tot een geheel onjuiste waarde van de warmtecapaciteit van het calorimetrisch systeem. Dezelfde fout wordt ook voorkomen door ijking met verschillende stoffen, waarvan de verbrandingswarmte vaststaat. Dit is de reden, waarom de deskundigen, niettegenstaande de beslissing op de conferentie te Lyon in 1922, hun pogingen tot het vinden van een tweede standaardstof voortzetten.

Verkade en Coops¹⁹⁾ stelden in 1924 voor, salicylzuur als tweede internationale ijkstof in te voeren. Deze onderzoekers wezen erop, dat het salicylzuur zeer zuiver te verkrijgen is, stabiel is, bovendien niet hygroskopisch en gemakkelijk in pastillevorm te persen. Voorts treden bij de verbranding ervan geenerlei complicaties op. Deze voordeelen zijn door de verschillende onderzoekers bevestigd; Beckers²⁶⁾ is de eenige van de nog te noemen onderzoekers, die bij sommige verbrandingen eenige roetvorming heeft opgemerkt. Uit vele verbrandingsproeven berekenden Verkade en Coops voor de verbrandingswarmte van salicylzuur 5241,9 cal. $_{15}^{\circ}$ per g (lucht, $v = \text{constant}$, $19,5^{\circ}$ C).

Roth²⁰⁾, Swietoslawski en Pillich²¹⁾ kwamen tot dezelfde waarde.

Al spoedig ontwikkelde zich in de literatuur een hevige discussie over de juistheid van deze waarde. Berner²²⁾ vond voor de verbrandingswarmte van salicylzuur 5237,4 cal. $_{15}^{\circ}$ per g (lucht, $v = \text{constant}$). Hij opperde de mogelijkheid, dat het salicylzuur van Verkade onzuiver was, waarop de twee onder-

zoekers hun salicylzuur-praeparaat ruilden. Het nieuwe onderzoek had niet het gewenschte resultaat. Berner vond namelijk voor de verbrandingswarmte van Verkade's salicylzuur 5237,3 cal. 15° per g (lucht)²³), terwijl Verkade bij het onderzoek van Berner's praeparaat geen noemenswaardig verschil met zijn corspronkelijke uitkomst opmerkte; Verkade vond namelijk 5241,5 cal. 15° per g (lucht, $19,5^{\circ}$ C, $v = \text{constant}$).

Keffler en Guthrie²⁴) bepaalden eveneens de verbrandingswarmte van salicylzuur; zij verkregen 5238,9 cal. 15° per g (lucht). Keffler opperde de mogelijkheid, dat de hogere waarde van Verkade te wijten was aan de onzuiverheden van de benzoëzuur-praeparaten, waarmede het calorimetrisch systeem te Rotterdam geijkt was. Deze mogelijkheid werd door Verkade²⁵) ontkend, daar hij met dezelfde warmtecapaciteit voor de verhouding van de verbrandingswarmte van naphataline tot benzoëzuur volkomen dezelfde waarde verkreeg als vele anderen.

Beckers²⁶) en ook Huffman⁴⁹), een der laatste onderzoekers van de verbrandingswarmte van salicylzuur, verkregen bij de verbrandingen van verscheidene praeparaten, die op geheel verschillende wijze gezuiverd waren, een waarde, die geheel overeenkwam met die van Verkade en Coops, Roth en Swietoslawski.

Hoewel de onderzoekers het over de verbrandingswarmte van salicylzuur niet eens waren, zagen ze toch de noodzakelijkheid in van een tweede standaardstof naast het benzoëzuur. De verschillen in de gevonden waarden voor de verbrandingswarmte van salicylzuur waren echter oorzaak, dat op de laatste conferentie van de „Union internationale de la chimie pure et appliquée” (1936) begrijpelijkerwijze en met volkomen instemming van Verkade, niet het salicylzuur maar het barnsteenzuur als tweede standaardstof aangewezen werd.

De onzekerheid betreffende de verbrandingswarmte van salicylzuur was voor mij een aanleiding haar opnieuw vast te stellen. Het salicylzuur was afkomstig van Merck; het was hetzelfde praeparaat, waarvan ook Verkade en Berner de verbrandingswarmte bepaald hadden. Het werd fijn gepoederd, drie dagen in vacuum boven phosphorpenoxyde gedroogd en in pastillevorm verbrand.

No.	Gewicht stof p. g (lucht)	Correc- tie HNO ₃ katoendr. ont- steking enz.	Eind- tempe- ratuur	Tempe- ratuur- stijging	Correc- tie voor geleiding enz.	Gecorri- geerde temper. stijging × graad- waarde	V.W. p. g
15	0,91326	9,16	20,9	1,5530	0,0040	1,5710	5239,2
16	1,02833	8,59	21,2	1,7490	0,0045	1,7695	5242,5
17	0,88831	8,56	21,0	1,5115	0,0035	1,5285	5241,2
18	0,97161	7,97	21,2	1,6535	0,0035	1,6720	5243,0
19	0,92969	7,97	21,2	1,5810	0,0045	1,5995	5240,4
			21,1				5241,2

De gemiddelde fout bedraagt $\pm 0,2 \text{ cal.}_{15^\circ}$ of 0,04 pro mille.

Er blijkt dus een goede overeenkomst te bestaan tusschen deze en de door Verkade, Roth, Swietoslawski, Beckers, e.a. gevonden waarden.

De laatste door Verkade verrichte verbrandingen gaven 5241,3 cal._{15°} per g (lucht). Daar de verbrandingswarmte van benzoëzuur in 1926 internationaal aangenomen was op 6324 cal. (lucht, $v = \text{constant}$, 19,5° C) vond hij voor de verhouding van de verbrandingswarmte van benzoëzuur tot die van salicylzuur:

$$\frac{6324}{5241,3} = 1,2065 \text{ (lucht)}$$

Ik vond:

$$\frac{6523,8}{5241,2} = 1,2065 \text{ (lucht)}$$

Men moet dus concludeeren, dat de door Berner en Keffler voor de verbrandingswarmte van salicylzuur gevonden waarden, die onderling al verschilden, niet juist waren. Mijn ervaring moet derhalve ook het voorstel van Verkade en Coops steunen om salicylzuur als standaardijkstof in te voeren.

Uit het bovenstaande blijkt tevens, dat de door mij gevonden verbrandingswarmten geheel aansluiten bij het door Verkade verkregen materiaal.

Paraffineolie als hulpstof bij de verbrandingen en de bepaling van haar verbrandingswarmte.

Verkade, Coops en Hartman ²⁸⁾ raden aan, paraffineolie als hulpstof bij de verbrandingen te gebruiken. Voor het verbranden van stoffen met een lage verbrandingswarmte, hoog smeltpunt, hygroskopische eigenschappen, ofwel indien het praeparaat grof gekristalliseerd is, blijkt de toevoeging van paraffineolie herhaaldelijk zelfs onmisbaar te zijn.

Van de „paraffineolie-methode” heb ik ook gebruik gemaakt, omdat bij de verbrandingen, vooral van de door mij onderzochte hoog-smeltende stoffen, zeer vaak roetvorming optrad. De verbrandingen volgens deze methode werden als volgt uitgevoerd.

De pastille wordt minder vast als gewoonlijk geperst en in het vantevoren gewogen verbrandingsschaaltje van platina op een katoen-draad gelegd. Na weging druppelt men voorzichtig ongeveer 90 mg (4 druppels) paraffineolie op de pastille en weegt. Het schaalje wordt in de horizontale ring geplaatst. De pastille en vervolgens het draadje nemen spoedig de paraf-

fineolie op. Het einde van de lont, dat buiten de pastille uitsteekt, haalt men voorzichtig door een lusje van een tweede katoen-draadje (dat tegelijk met het eerste gewogen was), waarvan het andere uiteinde reeds in het ontstekingsspiraaltje bevestigd is. Het lusje wordt dichtgetrokken, zonder dat men het met paraffineolie doordrenkte draadje aanraakt. Op deze wijze voorkomt men, dat paraffineolie verloren gaat.

De verbrandingswarmte van de door mij gebruikte paraffineolie werd vooraf bepaald.

20	0,45339	9,71	21,4	1,6180	0,0045	1,6370	10996
21	0,46317	10,40	21,1	1,6505	0,0035	1,6690	10975
22	0,44528	9,33	21,1	1,5890	0,0035	1,6070	10992
23	0,44264	11,21	21,2	1,5795	0,0035	1,5970	10982
24	0,46568	7,96	21,2	1,6600	0,0040	1,6790	10985
25	0,48163	9,43	21,1	1,7180	0,0035	1,7370	10986
			21,18				10986

Gemiddelde fout is $\pm 2,90$ cal. $_{15}^{\circ}$, of 0,27 pro mille.

De paraffineolie was van Schering-Kahlbaum.

HOOFDSTUK I.

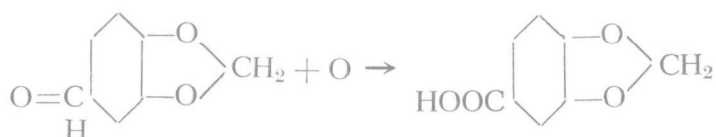
EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

Bereiding der zuivere stoffen.

1. Protocatechuzuur (3,4-dioxybenzoëzuur).

Dit zuur werd als volgt bereid:

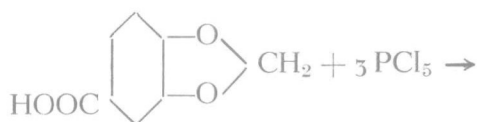
a.



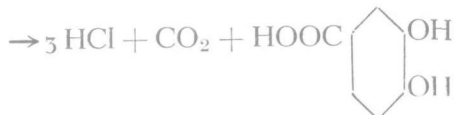
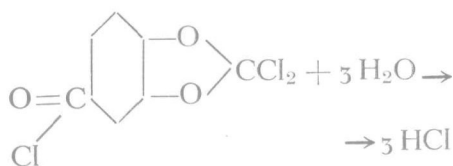
piperonal

piperonylzuur

b.



dichloorpiperonylzuurchloride



protocatechuzuur

a. De eerste phase werd geheel uitgevoerd volgens het voorschrift in *Organic Syntheses*, Vol. X, blz. 82 (1930).

Het piperonylzuur werd eenige malen omgekristalliseerd uit 96%-igen alcohol tot het een smeltpunt van 227—228° vertoonde. Het moet geheel zuiver zijn om bij phase b een goede opbrengst op te leveren.

b. Wij maakten hier gebruik van de vondst van Barger ²⁹⁾, namelijk dat piperonylzuur met phosphorpentachloride het dichloorpiperonylzuurchloride geeft. Door verwarmen met water wordt hieruit onder koolzuurontwikkeling protocatechuzuur gevormd ³⁰⁾. Men gaat daartoe als volgt te werk:

1 Mol piperonylzuur en 3 Mol phosphorpentachloride worden aan een terugvloeiakoeler gedurende 8 uur op de vrije vlam verwarmd. Hierna destilleert men het phosphoroxychloride, zoutzuur en phosphorrichloride in vacuum zoover mogelijk af en giet het residu na bekoelen voorzichtig in ijswater uit. Een hevige reactie begint en na afloop verwarmt men het reactiemengsel tot de koolzuurontwikkeling ophoudt. Men laat afkoelen en trekt met aether uit. Het aetherische extract wordt op calciumchloride gedroogd; de aether wordt verdampt en zeer onzuiver protocatechuzuur blijft achter.

Men kan dit ruwe product het beste volgens Hesse ³¹⁾ en Strecker ³²⁾ over de loodverbinding zuiveren. Het zuur wordt opgelost in water en door toevoeging van loodsuiker slaat de gele loodverbinding neer. Men lost het neerslag op in een zoo klein mogelijke hoeveelheid ijsazijn, waarna met water verdund wordt. Zwavelwaterstof wordt tot verzadiging ingeleid en het loodsulfide afgefiltreerd. Het filtraat dampst men zoover mogelijk in en men neemt het residu weer in aether op. Deze aetherische oplossing wordt gedroogd met calciumchloride en de aether verdampt. Het resteerende, gezuiverde protocatechuzuur wordt vervolgens uit water omgekristalliseerd; het product

smelt bij 196—198°. De opbrengst uit 5 g piperonylzuur bedraagt 2 g protocatechuzuur (46%).

Voor de verbrandingen werd nog eenige malen omgekristalliseerd uit water. Protocatechuzuur kristalliseert met 1 Mol kristalwater, hetgeen men verwijderen kan door het zuur op 100° te verhitten (Hlasiwetz en Barth³³). Daartoe werd het in een schuitje gebracht in de „locomotief van Eykman”, gevuld met toluol. Het watervrije zuur kan in vacuum boven phosphorpentoxyde onveranderd bewaard blijven. Smpt 199°.

Protocatechuzuur is in pastillevorm verbrand volgens de „paraffineolie-methode”, omdat zonder behulp van dezen kunstgreep roetvorming optrad.

2. Acetonverbinding van protocatechuzuur.

Deze verbinding werd bereid door J. van der Spek³⁵) volgens de methode van G. Slooff³⁴) uit de aethylester van protocatechuzuur. Van der Spek vermeldt, dat de acetonverbinding van de aethylester van dit zuur een vaste stof is, die bij 38° smelt, en dat 25 g ester 6 g acetonverbinding leverden.

De aethylester werd door mij verkregen door 30 g van het zuur 8 uren te verwarmen met 300 cm³ absolute alcohol, waarin 9 g zoutzuurgas was opgelost. De ester werd voor de bereiding der acetonverbinding eenige malen uit water omgekristalliseerd, tot een constant smpt (134—135°) was bereikt.

Ik verkreeg dezelfde opbrengst aan acetonverbinding van de ester, als van der Spek opgeeft; zij bleek echter een vrij beweeglijke olie te zijn, met een stolpunt van —2°. Ter controle werd deze bereiding eenige malen herhaald met hetzelfde resultaat.

6 g van deze olie werden verzeept door met een kleine overmaat alcoholische kaliloog een uur te verhitten. Na aanzuren werd met aether uitgetrokken en aldus 2 g stof verkregen.

Deze verbinding bleek in tegenstelling met de opgave van van der Spek nauwelijks uit benzeen omkristalliseerbaar te zijn; petroleumaether (60—80°) gaf daarentegen een beter resultaat. Na tweemaal omkristalliseeren was het smeltpunt 146—147°.

Men zou verwachten, dat het smeltpunt van de acetonverbinding van de *methylester* van protocatechuzuur hooger ligt dan dat van de *aethylester*. Dit was de reden, dat ik de acetonverbinding van de *methylester* gemaakt heb en wel volgens de methode van Slooff³⁴).

De *methylester* van protocatechuzuur werd op dezelfde wijze bereid als de *aethylester*. Om zeker te zijn van de zuiverheid der grondstoffen heb ik ook de *methylester* van protocatechuzuur eenige malen uit water omgekristalliseerd tot zij smolt bij 154—155°.

Ook de acetonverbinding van de *methylester* bleek een olie te zijn, welke minder beweeglijk is dan de acetonverbinding van de *aethylester*. Het stolpunt lag inderdaad hooger, namelijk bij omtrent 0°. Ook deze ester werd verzeept en zij gaf de acetonverbinding van protocatechuzuur in dezelfde opbrengst als de *aethylester*. Het smeltpunt was na tweemaal omkristalliseeren uit petroleumaether eveneens 146—147°.

De producten, die door verzeeping van *methylester* en de *aethylester* van protocatechuzuur verkregen waren, bleken identiek te zijn, want bij menging trad geen smeltpuntdepressie op. Bovendien had de verbrandingswarmte van verschillende monsters, bereid uit de *aethyl-* of de *methylester*, dezelfde waarde.

Uit de elementair-analyse volgt, dat wij langs dezen weg inderdaad de acetonverbinding van protocatechuzuur verkregen.

Analyse; 49,0 mg stof gaven 22,0 mg H₂O en 111,4 mg CO₂
 57,1 mg stof gaven 23,0 mg H₂O en 118,2 mg CO₂

Berekend voor C₁₀H₁₀O₄: 5,1% H, gevonden 5,0%, 4,9% H,
 61,8% C, gevonden 62,0% en 62,3% C.

De acetonverbinding van protocatechuzuur werd gepoederd, in vacuum boven phosphorpenoxyde gedroogd en in pastillevorm volgens de „paraffineolie-methode” verbrand.

3. Manniet en zijn acetonverbindingen.

Als grondstof diende manniet, afkomstig van Poulenc. Deze stof werd eenige malen uit water en vervolgens uit 96%-igen alcohol omgekristalliseerd. Na poederen en drogen boven phosphorpenoxyde in vacuum werd het tot pastilles geperst en volgens de „paraffineolie-methode” verbrand. Smpt 166°.

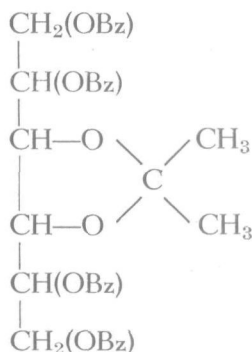
Van manniet zijn verschillende acetonverbindingen mogelijk; er zijn alleen zoodanige verbindingen met een vijftring bekend en met name de volgende.

Irvine en Patterson bereidden een *monoaceton*-verbinding van manniet door hydrolyse van triacetonmanniet in een alcoholische oplossing met zoutzuur als katalysator³⁸). Zij meenden, dat de acetongroep zich op de 1,2-plaats van het manniet bevond.

Brigl en Grüner³⁷) verkregen door hydrolyse van het triacetonmanniet in een azijnzure oplossing een verbinding, die geheel identiek bleek met de genoemde monoacetonverbinding. Zij bewezen echter, dat de acetongroep zich niet op de 1,2-, maar op de 3,4-plaats bevond, op de volgende wijze:

1,2,6-tribenzoylmanniet, dat reeds door Ohle en medewerkers⁴⁴) bereid en geïdentificeerd was, diende als grondstof. Deze verbinding condenseerden zij met aceton. Het verkregen

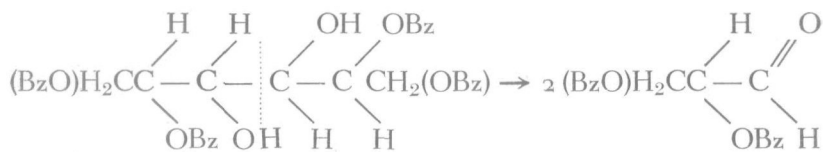
product werd gebenzoyleerd, zoodat tetrabenzoylmonoacetonmanniet verkregen werd, waaraan zij voorloopig de samenstelling.



toekenden.

Ditzelfde tetrabenzoylmonoacetonmanniet verkregen Ohle en medewerkers, uitgaande van de monoacetonverbinding van Irvine en Patterson. Hydrolyse gaf weer tetrabenzoylmanniet.

Om nu aan te toonen, dat de vier benzoylgroepen zich op de 1,2,5,6-plaatsen bevinden, oxydeerden Brigl en Grüner het tetrabenzoylmanniet met loodtetraacetaat volgens de methode van Criegee ⁴⁵⁾



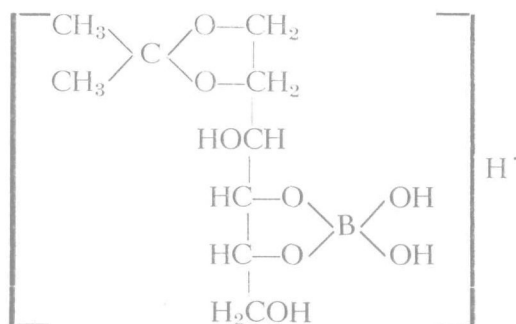
Het product, waarin de tetrabenzoylverbinding door oxydatie uiteenvalt, bleek inderdaad het dibenzoaat van glycerinealdehyd te zijn. Hieruit volgt, dat de benzoylgroepen zich inderdaad op de 1,2,5,6-plaatsen bevinden, en dat voor de acetongroep slechts de 3,4-plaats overbleef. Er zijn hoegenaamd geen aanwijzingen, dat de benzoylgroepen tijdens de hydrolyse van plaats verwisselen.

Ohle en medewerkers verzeepden bovendien in ammoniakale methylalcoholoplossing het tetrabenzoylmonoacetonmanniet en verkregen weer in goede opbrengst de monoacetonverbinding van Irvine en Patterson, waarmede dus vaststaat, dat de acetongroep zich op de 5,4-plaats bevindt.

Von Varghā ³⁶⁾ condenseerde manniet met aceton in tegenwoordigheid van boorzuur. Hierdoor verkreeg hij een monoacetonmonoboorzuurverbinding, waarvan hij door behandeling met methylalcohol het boorzuur afsplitste. Aldus bleef een monoacetonverbinding over, die niet identiek is met het product van Irvine en Patterson. Deze acetonverbinding gaat met aceton en watervrij kopersulfaat over in het 1,2,5,6-diacetonmanniet van Fischer en Rund ³⁹⁾. Met aceton en geconcentreerd zwavelzuur werd het triacetonmanniet verkregen.

Hieruit concludeerde hij, dat bij deze *monoacetonverbinding* (smpt 166°) de acetongroep zich op de 1,2-plaats bevindt.

Aan de acetonboorzuurverbinding gaf hij de volgende samenstelling:



Hij bewees de plaats van de boorzurgroep op de volgende wijze.

Uit het 1,2-monoacetonmanniet bereidde hij het 1,2-monoaceton-6-tritylmanniet. De boorzurester werd ook getrityleerd en vervolgens met methylalcohol behandeld, waardoor hij hetzelfde 1,6-monoacetontritylmanniet verkreeg. De boorzurester zou zich dus op de 3,4- of op de 4,5-plaats kunnen bevinden. De 3,4-plaats acht hij echter onwaarschijnlijk, omdat manniet zelf, geschud met aceton en boorzuur, ofwel 2 aceton ofwel 2 boorzuregroepen zou moeten opnemen. In deze omstandigheden ontstaat echter een monoaceton-monoboorzuurverbinding.

Van de diacetonverbindingen van manniet zijn de 1,2, 5,6 en de 1,2,3,4 bekend.

Triacetonmanniet werd door Irvine en Patterson gehydrolyseerd tot een diacetonverbinding, die een smeltpunt van $37-39^{\circ}$ vertoonde. Verdere hydrolyse van deze verbinding gaf monoacetonmanniet met een smeltpunt van 85° , waarvan Brigl en Grüner aangetoond hadden, dat de acetongroep zich op de 3,4-plaats bevond. Deze diacetonverbinding is dus *1,2,3,4-diacetonmanniet*.

Triacetonmanniet werd door Fischer en Rund gehydrolyseerd³⁹); zij verkregen een diacetonverbinding met een smeltpunt van $123-124^{\circ}$. Deze verbinding was derhalve niet het 1,2,3,4-diacetonmanniet van Irvine en Patterson, maar het 1,2,5,6-diacetonmanniet. v. Vargha verkreeg dezelfde verbinding uit 1,2-monoacetonmanniet.

Triacetonmanniet werd het eerst door Fischer en Rund³⁹), bereid door manniet met aceton en zoutzuur als katalysator te schudden.

3,4-Monoacetonmanniet.

Wij volgden oorspronkelijk de methode van Brigl en Grüner³⁷). We losten 50 g triacetonmanniet op in 100 cc ijsazijn

en voegden voorzichtig 30 cc water aan deze oplossing toe. Evenals bij Brigl en Grüner scheidden zich fijne naaldjes af; deze kristallen losten echter na schudden niet meer op in tegenstelling met de bevinding van voornoemde onderzoekers. Na affiltreeren werd de vloeistof 2 dagen bij $15-16^{\circ}$ bewaard. De ijsazijn werd dan onder verminderden druk bij 40° afgedampt. Het residu werd opgenomen in methylalcohol. Een gedeelte loste niet op en het bleek manniet te zijn, overeenkomstig hetgeen Brigl en Grüner opmerken. De methylalcohol werd vervolgens in vacuum verwijderd ($\pm 40^{\circ}$), en de laatste beweging herhaald.

Met weinig warme ijsazijn werd het residu uitgetrokken en afgekoeld. Brigl en Grüner geven aan, dat het monoacetonmanniet zich hieruit in grove kristallen moet afscheiden. Wij kregen fijne naaldjes, die manniet bleken te zijn. Ook het residu, dat terugbleef na afdampen van de ijsazijn, bestond uit onzuiver manniet (smpt $160-164^{\circ}$). Het triacetonmanniet was dus te ver verzeept. Daarom herhaalden wij de proef, terwijl de verzeepingsduur van 2 dagen op 24 uur werd teruggebracht. Op deze wijze werd weinig monoacetonmanniet verkregen. 50 g triacetonmanniet geven 1 g monoacetonverbinding met een smpt van $80-82^{\circ}$. Omkristalliseeren uit aethylacetaat bracht het smeltpunt op $84-85^{\circ}$.

De geringe opbrengst bracht ons ertoe de verzeeping uit te voeren volgens H. Fischer en H. Appel⁴²⁾ (Irvine en Patterson). Wij losten 60 g triacetonmanniet op in 1 l alcohol en voegden daar 1 l 0,2% waterig zoutzuur aan toe. De oplossing werd 1,5 à 2 uur in een thermostaat op 40° gehouden. Hierna schudden wij met 15 g zilverbicarbonaat en neutraliseerden het resterende zoutzuur met natronloog. Het filtraat werd in vacuum bij $40-50^{\circ}$ ingedampt; een gele stroop, die bij afkoeling gedeeltelijk vast werd, bleef achter. Het residu trokken

wij uit met heete aceton, waarbij een witte, vaste stof achterbleef. Bij nader onderzoek bleek dit manniet te zijn (smpt 164—165°). De aceton verwijderden wij in vacuum; ook nu bleef weer een gele stroop achter. Deze werd gedurende eenige dagen in vacuum boven phosphorpenoxyde bewaard, waarbij zij langzamerhand vast werd. De kristallen losten echter te goed in ijsazijn op, zoodat het onmogelijk was hieruit eventueel aanwezig monoacetonmanniet te winnen. Aethylacetaat bleek daartoe uitstekend geschikt te zijn. Het monoacetonmanniet scheidde zich hieruit in zeer fijne kristalletjes af, die na eenmaal omkristalliseeren een smeltpunt van 83—84° vertoonden.

Het omkristalliseeren werd herhaald, hetgeen het smeltpunt bracht op 84—85°. Opbrengst 15 g.

Wij hebben de proef herhaald en de verzeeping van het triacetonmanniet gevolgd door middel van een polarimeter, zooals Irvine en Patterson ³⁸⁾ aangeven. Deze methode gaf evenwel geen betere opbrengst, hetgeen door Fischer en Appel bevestigd wordt.

1,2,5,6-Diacetonmanniet.

Wij hebben het 1,2,5,6-diacetonmanniet bereid volgens de methode van Brigl en Grüner ³⁷⁾.

50 g Manniet werden met 1000 cm³ aceton en 2 mol. boorzuur na toevoeging van 10 cm³ geconcentreerd zwavelzuur tot oplossing geschud. Dit vorderde 3 uur, terwijl Brigl en Grüner 80 minuten opgeven.

Na afloop werd ter neutralisatie van het zwavelzuur 3 uur met natriumbicarbonaat geschud. Het door de genoemde onderzoekers hierbij toegepaste chloorcalciumbuisje lieten wij weg, daar bij de neutralisatie water vrijkomt. De oplossing

werd gefiltreerd en de aceton beneden 40° afgezogen. Het residu was een gele stroop van boorzuuracetonverbindingen. Deze werden ontleed tot acetonverbindingen door verschillende malen methylalcohol toe te voegen en vervolgens in vacuum af te dampen.

Wij onderzochten, of de afgedestilleerde methylalcohol boorzure ester bevatte. Het bleek, dat wij de stroop zes tot zeven maal met methylalcohol moesten behandelen, voordat het boorzuur uit de acetonverbindingen verdwenen was.

Het poedervormige residu werd meerdere malen met heete petroleum-aether ($60-80^{\circ}$) uitgetrokken, waaruit na afkoelen het diacetonmanniet in vezelige kristallen neersloeg. Opbrengst 17 g, smeltpunt $122-123^{\circ}$.

De moederloog werd afgedampt; het residu was triacetonmanniet. Dit had een smeltpunt van 64° en de opbrengst bedroeg 5 g.

Brigl en Grüner zeggen, dat het in petroleumaether niet oplosbare gedeelte bestaat uit een mengsel van manniet en monoacetonmanniet; wij vonden er geen monoacetonmanniet in. Het residu bestond uit onzuiver manniet. Smpt $160-162^{\circ}$.

Het diacetonmanniet werd alvorens het te verbranden nog eenige malen omgekristalliseerd uit petroleumaether; het vertoonde hierna een smeltpunt van $123-124^{\circ}$. Nadat het fijn gepoederd en gedroogd was, werd het tot pastilles geperst, en volgens de „paraffineolie-methode” verbrand.

Triacetonmanniet.

Wij hebben het triacetonmanniet bereid volgens de methode van Fischer en Rund³⁹⁾.

Uit 50 g manniet verkregen wij 40 g triacetonverbinding. Na eenige malen omkristalliseeren uit alcohol-water werden de

kristallen gepoederd, gedroogd boven phosphorpentoxyde en in pastilles verbrand volgens de „paraffineolie-methode”.

4. Acetonverbinding van tetrahydronaphtaline-2,3-diol *).

Een mengsel van cis- en trans-diol werd bereid volgens Leroux⁴⁰⁾. 40 g Hiervan lieten wij 12 uur staan met 1000 g aceton, 2,5 g geconcentreerd zwavelzuur en droog glauberzout. Het natriumsulfaat werd vervolgens afgefiltreerd en het filtraat door schudden met stoffijne kalk geneutraliseerd. Het neerslag werd afgezogen en de aceton op het waterbad verwijderd. Aan het residu werd ongeveer 250 cm³ water en 1 cm³ 2 n kaliumhydroxyde toegevoegd en dit mengsel aan een „dubbele” stoomdestillatie onderworpen, zooals Hermans dit beschrijft⁴¹⁾. De opbrengst bedroeg 32,5 g onzuivere acetonverbinding. Het omkristalliseeren hiervan werd uitgevoerd volgens de methode van Hermans. Bij kamertemperatuur werd daartoe 25 g acetonverbinding opgelost in 100 cm³ aceton (zuivere). Daaraan voegden wij onder voortdurend omschudden langzaam 65 cm³ water toe. De ontstane kristalbrei werd scherp afgezogen en uitgewassen met een mengsel van 20 cm³ aceton en 15 cm³ water. Dit leverde 18 g acetonverbinding, smeltende bij 78°. Na 2 maal omkristalliseeren uit een mengsel van aceton en water bedroeg het smeltpunt 78—79°.

5. Acetonverbinding van cis-phenylcyclopentaaan-1,2-diol.

De grondstof hiervoor was de verbinding, die uit 2 diol en 1 boorzuur ontstaat volgens Maan⁴³⁾.

*) Ik dank Prof. Dr. P. E. VERKADE en Mevr. A. VERKADE-SANDBERGEN voor de hulp, die ik bij het bereiden en verbranden van enkele praeparaten van hen mocht ontvangen.

Deze boorzuurverbinding lieten wij met 25 maal de gewichtshoeveelheid droge aceton, $\frac{1}{4}$ % zwavelzuur en glauberzout 24 uur staan. Dit mengsel werd vervolgens afgefiltreerd en het filtraat gedurende eenige uren geschud met stoffijne kalk. Nadat de oplossing zuurvrij geworden was, werd zij gefiltreerd en de aceton met een Vigreux afgedestilleerd. Het residu werd verdund met water en alkalisch gemaakt met 2 n kaliumhydroxyde. Dit mengsel werd aan een stoomdestillatie onderworpen. De aldus verkregen acetonverbinding vertoonde een smeltpunt van 52° .

Wij trachtten deze acetonverbinding eerst uit 60% aceton om te kristalliseeren, maar zij scheidde zich in vloeibaren toestand uit de oplossing af. Daarop kozen wij een anderen weg.

De acetonverbinding werd in droge, zuivere aceton opgelost. Aan de op 50° verwarmde oplossing voegden wij voorzichtig water toe, totdat zij 40–50% aceton bevatte. Hierna werd onder schudden en krassen gekoeld in een ijs- en zoutmengsel. De acetonverbinding zette zich in kristallen uit de oplossing af; deze vertoonden een smeltpunt van $53,5^{\circ}$.

De acetonverbinding van cis-phenylcyclopentaaan-1,2-diol werd fijn gepoederd, eenige dagen boven phosphorpentoxyde in vacuum gedroogd en in pastillevorm verbrand.

6. Acetonverbinding van cis-hydrindeen-1,2-diol.

Deze acetonverbinding werd op dezelfde wijze gemaakt als de hiervoor beschrevene.

Wij losten 15 g cis-diol op in 525 g aceton en voegden hieraan $\frac{1}{4}$ % zwavelzuur toe; deze oplossing bleef met droog glauberzout 48 uur staan.

Hieruit werd 15,0 g ruwe acetonverbinding verkregen en zij werd in vacuum gedestilleerd; kpt $152,8-153,0^{\circ}/27$ mm.

Na 1 maal omkristalliseeren uit een mengsel van water en aceton vertoonde zij een smeltpunt van $71-72^{\circ}$.

Bepalingen der verbrandingswarmte en hunne resultaten.

Protocatechuzuur $C_7H_6O_4$.

De verbrandingen 1 en 2 werden uitgevoerd met een van Schering-Kahlbaum afkomstig praeparaat, hetwelk eerst 3 maal uit water werd omgekristalliseerd en in de locomotief van Eykman watervrij gemaakt. De drie daarop volgende verbrandingen werden verricht met een eigen praeparaat van protocatechuzuur, dat op dezelfde wijze werd gezuiverd:

No.	Afge- wogen stof in g.	Afge- wogen paraffine- olie in g.	Totale correctie in cal 15°	Eind- tempe- ratuur	Tempe- ratuur- verhoo- ging	Tempe- ratuur- correctie voor geleiding enz.	Temp.- verh. + correctie \times graadw.	V.W. p.g.
1	0,87507	0,13201	1461,96	21,0	1,7210	0,0035	1,7400	4397,0
2	0,89279	0,12900	1431,07	21,2	1,7360	0,0040	1,7555	4395,6
3	0,96140	0,10105	1144,98	21,3	1,7415	0,0045	1,7615	4400,0
4	0,86132	0,12890	1427,43	21,1	1,6895	0,0040	1,7085	4395,6
5	0,97304	0,10105	1124,36	21,3	1,7515	0,0040	1,7710	4398,4
				21,2				4397,7

Middelbare afwijking van het gemiddelde. $\pm 0,85$ cal. 15°
 $= 0,19^{0/00}$

$Q_v = 677,5$ Cal. 15° .

Acetonverbinding van protocatechuzuur $C_{10}H_{10}O_4$.

De verbrandingen 1 en 2 werden verricht met een praeparaat, dat was bereid uit de acetonverbinding van de aethyl-ester van protocatechuzuur, en tweemaal omgekristalliseerd uit petroleumaether.

De acetonverbinding voor de laatste drie verbrandingen verkregen wij uit de methylester van protocatechuzuur. Voor het bepalen der verbrandigswarmte werd zij driemaal uit petroleumaether omgekristalliseerd.

1	0,67347	0,09657	1073,16	21,3	1,5930	0,0030	1,6105	5703,6
2	0,64997	0,09692	1078,59	21,0	1,5515	0,0035	1,5690	5706,6
3	0,61885	0,12728	1411,56	21,1	1,6015	0,0035	1,6195	5704,7
4	0,63781	0,11471	1271,23	21,1	1,5910	0,0035	1,6090	5706,0
5	0,68229	0,11628	1291,41	21,1	1,6800	0,0040	1,6990	5705,9
				21,1				5705,5

Middelbare afwijking van het gemiddelde: $\pm 0,2$ cal. $_{15}^{\circ}$
 $= 0,04$ ‰

$$Q_v = 1106,87 \text{ Cal.}_{15}^{\circ}.$$

Manniet $C_6H_{14}O_6$.

Het manniet van Poulenc werd voor de eerste 3 verbrandingen 2 maal uit water en 1 maal uit 96%-igen alcohol omgekristalliseerd. Voor de 4 laatste bepalingen 1 maal uit water en 3 maal uit 96%-igen alcohol.

1	1,00462	0,09571	1065,88	21,1	1,6465	0,0035	1,6650	3996,5
2	1,00784	0,09750	1084,99	21,1	1,6565	0,0040	1,6755	3996,6
3	1,02522	0,09468	1053,73	21,1	1,6685	0,0040	1,6875	3994,8
4	0,98193	0,12910	1431,37	21,1	1,7355	0,0040	1,7550	3996,3
5	0,99624	0,12550	1392,09	21,2	1,7405	0,0045	1,7605	3995,3
6	1,02045	0,09277	1029,77	21,1	1,6555	0,0040	1,6740	3996,7
7	1,00476	0,11539	1279,87	21,2	1,7350	0,0050	1,7555	3993,8
				21,1				3995,7

Middelbare afwijking van het gemiddelde: $\pm 0,14$ cal. $_{15}^{\circ}$
 $= 0,04$ ‰

$$Q_v = 727,2 \text{ Cal.}_{15}^{\circ}.$$

3,4-Monoacetonmanniet $C_9H_{18}O_8$.

Het praeparaat van de verbrandingen 1, 2 en 3 was 3 maal uit aethylacetaat omgekristalliseerd; dat van de verbrandingen 4 en 5 was opnieuw bereid en 2 maal met behulp van aethylacetaat gezuiverd.

1	0,75665	0,09698	1081,54	21,1	1,6185	0,0055	1,6385	5177,1
2	0,78536	0,10402	1158,03	21,1	1,6915	0,0050	1,7120	5177,4
3	0,77634	0,11136	1236,40	21,1	1,7020	0,0050	1,7225	5177,9
4	0,74606	0,11817	1309,97	21,1	1,6745	0,0050	1,6945	5176,2
5	0,77663	0,10646	1184,31	21,2	1,6860	0,0050	1,7060	5178,3
				21,1				5177,4

Middelbare afwijking van het gemiddelde: $\pm 0,4 \text{ cal.}_{15^\circ}$
 $= 0,07 \text{ }^0/_{00}$.

$$Q_v = 1149,4 \text{ Cal.}_{15^\circ}.$$

1,2,5,6-Diacetonmanniet $C_{12}H_{22}O_6$.

De verbrandingen 1, 2 en 3 werden uitgevoerd met een praeparaat, dat 2 maal uit petroleumaether was omgekristalliseerd. Voor de laatste 3 bepalingen kristalliseerden wij hetzelfde praeparaat nogmaals uit petroleumaether om.

1	0,37090	0,19446	2150,00	21,0	1,4185	0,0035	1,4350	6008,4
2	0,72757	0,10921	1212,85	21,3	1,8095	0,0045	1,8300	6008,2
3	0,66024	0,04279	1032,91	21,2	1,6205	0,0030	1,6380	6006,1
4	0,72125	0,09896	1099,17	21,3	1,7600	0,0045	1,7800	6006,9
5	0,57811	0,12182	1351,57	21,0	1,5630	0,004	1,5810	6007,2
6	0,63714	0,11681	1297,86	21,1	1,6600	0,0045	1,6795	6006,7
				21,15				6007,2

Middelbare afwijking van het gemiddelde: $\pm 0,4 \text{ cal.}_{15^\circ}$
 $= 0,07 \text{ }^0/_{00}$.

$$Q_v = 1573,8 \text{ Cal.}_{15^\circ}.$$

Triacetonmanniet. $C_{15}H_{26}O_6$.

Voor de eerste 3 verbrandingen kristalliseerden wij het triacetonmanniet 2 maal, voor de laatste drie 3 maal om uit een mengsel van alcohol en water.

1	0,56440	0,09623	1070,83	21,0	1,5565	0,0040	1,5745	6615,4
2	0,56650	0,10253	1141,13	21,1	1,5835	0,0040	1,6020	6614,9
3	0,49313	0,11740	1304,26	20,9	1,4800	0,0035	1,4970	6618,5
4	0,47791	0,12434	1377,84	21,0	1,4710	0,0035	1,4880	6617,9
5	0,58929	0,10129	1126,23	21,1	1,6275	0,0045	1,6465	6614,8
6	0,58323	0,09614	1068,82	21,0	1,5955	0,0045	1,6145	6614,6
				21,0				6616,0

Middelbare afwijking van het gemiddelde. $\pm 0,6 \text{ cal. } 15^\circ$
 $= 0,09 \text{ } ^0/_{00}$.

$$Q_v = 1998,0 \text{ Cal. } 15^\circ.$$

Acetonverbinding van cis-hydrindeen-1,2-diol $C_{12}H_{18}O_2$.

De eerste 4 verbrandingen werden uitgevoerd in een in kleinigheden afwijkend systeem, waarvan de warmtecapaciteit 3051,3 cal. $_{15}^\circ$ bedroeg.

De voor de eerste twee verbrandingen gebruikte acetonverbinding van hydrindeen-1,2-diol was gedestilleerd (kpt $132^\circ,8 - 135^\circ,0/27 \text{ mm}$), daarna 2 maal uit een mengsel van aceton en water omgekristalliseerd (smpt $71-72^\circ$). De verbinding werd hierna nogeens omgekristalliseerd (het smeltpunt bleef onveranderd), waarna de verbrandingen 3 en 4 werden verricht.

De acetonverbinding voor de verbrandingen 5 en 6 werd opnieuw bereid en op dezelfde wijze behandeld als bij de vorige verbrandingen.

1	0,45988	0,08969	1029,40	21,1	1,5220	0,0060	1,5415	7989,4
2	0,46294	0,08948	1028,63	21,1	1,5290	0,0060	1,5490	7987,9
3	0,42469	0,11823	1349,66	21,1	1,5350	0,0060	1,5540	7987,1
4	0,42501	0,11807	1346,97	21,0	1,5360	0,0045	1,5540	7987,7
5	0,55679	0,09226	1026,73	21,3	1,7730	0,0050	1,7940	7988,4
6	0,53190	0,09928	1105,66	21,2	1,7345	0,0040	1,7545	7986,6
				21,1				7987,8

Middelbare afwijking van het gemiddelde: $\pm 0,4 \text{ cal}_{15^\circ}$
 $= 0,05 \text{ } ^\circ/\text{oc}$.

$$Q_v = 1517,8 \text{ Cal}_{15^\circ}.$$

Acetonverbinding van tetra-hydronaphtaline-2,3-diol.
 $\text{C}_{13} \text{H}_{16} \text{O}_2$.

De verbranding 1, 2 en 3 werden uitgevoerd met een praeparaat, dat uit een mengsel van aceton en water was omgekristalliseerd en een smeltpunt van 79° had. Voor de verbranding 4 en 5 diende een ander praeparaat, hetwelk op dezelfde wijze als de vorige was behandeld.

1	0,60071			21,2	1,5980	0,0065	1,6045	8181,3
2	0,59013			21,2	1,5710	0,0055	1,5905	8181,4
3	0,59683			21,2	1,5915	0,0050	1,6105	8175,7
4	0,60326			21,1	1,6090	0,0045	1,6280	8177,3
5	0,44602	0,09001	1024,84	21,2	1,5110	0,0070	1,5315	8177,1
				21,2				8178,6

De warmtecapaciteit van het systeem bedroeg bij de laatste verbranding $3050,4 \text{ cal}_{15^\circ}$, doordat de zuurstofdruk 23 atmosfeer genomen was, bij de 4 eerste verbrandingen bedroeg zij $3051,3 \text{ cal}_{15^\circ}$.

Middelbare afwijking van het gemiddelde $\pm 1,2 \text{ cal}_{15^\circ}$
 $= 0,14 \text{ } ^\circ/\text{oc}$.

$$Q_v = 1668,4 \text{ Cal}_{15^\circ}.$$

Acetonverbinding van hydrobenzoïne $C_{17}H_{18}O_2$.

De verbrandingen werden uitgevoerd met het calorimetrische systeem, dat Verkade in Rec. trav. chim. 41, 241 (1922) beschrijft. De warmtecapaciteit bedroeg 2800, 9 cal.₁₅°

Het praeparaat was omgekristalliseerd uit een mengsel van 1 vol. aceton en 3 vol. water. De verbrandingen 1 en 2 werden ermee uitgevoerd; daarna werd de stof nogmaals omgekristalliseerd en vervolgens de verbrandingen 3 en 4 verricht.

		Afge- wogen naphta- leen						
1	0,52517	0,00743	97,44	21,2	1,5985	0,0045	1,6170	8438,3
2	0,49386	0,00521	76,75	21,0	1,4965	0,0045	1,5145	8433,9
3	0,50756	0,00565	80,86	21,1	1,5390	0,0045	1,5575	8435,4
4	0,40178	0,08951	1018,85	21,0	1,5555	0,0040	1,5735	8433,7
		(paraf- fine)		21,1				8435,8

Middelbare afwijking van het gemiddelde $\pm 1,1$ cal.₁₅°
= 1,5 ‰.

$$Q_v = 2142,6 \text{ Cal}_{15}^\circ.$$

Acetonverbinding van cis-phenylcyclopentaan-1,2-diol
 $C_{14}H_{18}O_2$.

De warmtecapaciteit van het calorimetrische systeem was 3053,7 cal₁₅°. Het praeparaat van de verbrandingen 1, 2 en 3 werd eenmaal omgekristalliseerd uit een mengsel van aceton en water (smpt 53,5°) Het praeparaat van de vierde verbranding was tweemaal omgekristalliseerd uit een mengsel van aceton en water.

1	0,57775			21,1	1,5695	0,0060	1,5895	8382,3
2	0,45901	0,08978	1005,44	21,0	1,5690	0,0060	1,5895	8384,2
3	0,60360			21,1	1,6395	0,0060	1,6600	8384,8
4	0,45804	0,09218	1028,09	21,0	1,5740	0,0060	1,5945	8385,8
				21,05				8384,3

Middelbare afwijking van het gemiddelde $\pm 0,55 \text{ cal}_{15^\circ}$
 $= 0,06 \text{ ‰}$.

$$Q_v = 1827 \text{ Cal}_{15^\circ}.$$

HOOFDSTUK III

SAMENVATTING EN CONCLUSIES.

Zoals in de inleiding van dit proefschrift reeds beschreven is, geeft pyrocatechol een verhooging van het geleidingsvermogen van een boorzuoroplossing, maar ligt, niettegenstaande de gunstige stand der hydroxylgroepen, het acetonevenwicht zeer ongunstig.

Slooff³⁴⁾, die deze acetonverbinding het eerst verkreeg, tracht hiervoor een verklaring te vinden. Aan de hand van de waarden, die Freudenberg⁷³⁾ opgeeft voor de kernafstand der atomen:

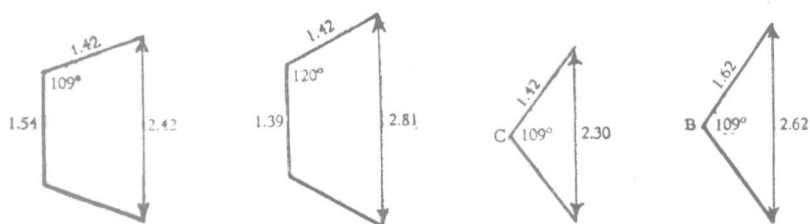
C—C alifatisch	1.54 Å
C—C aromatisch	1.39 Å
B—O coördinatief 4 w.	1.62 Å
C—O	1.42 Å

berekent hij den afstand der zuurstofatomen in pyrocatechol en vindt daarvoor een waarde van 2.81 Å waarbij hij den hoek, die de C—O binding met de C—C binding maakt, op 120° heeft gesteld.

Dezelfde berekening voert hij uit voor cis-cyclopentaaan-1,2-diol, hetgeen zich goed leent voor de vorming van een acetonverbinding, en hij vindt voor dezen afstand 2.42 Å (de hoek van de C—O binding met de C—C binding is hier 109° 28').

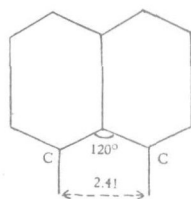
Hiermede vergelijkt hij de reikwijdte van het koolstofatoom in aceton en van het borium, als dit coördinatief 4-waardig is.

Bij cis-cyclopentaan-1,2-diol ligt de afstand der zuurstofatomen (2.42 \AA) tusschen de reikwijdte van de koolstof in



aceton (2.30 \AA) en die van het boriumatoom (2.62 \AA); dus zou dit diol zich door kleine variaties aan beide afstanden kunnen aanpassen. Bij pyrocatechol is de afstand der zuurstofatomen echter zoo groot (2.81 \AA), dat een boorzuurverbinding nog wel te vormen is, maar een acetaal, vooral door de geringe beweeglijkheid van de bindingen in pyrocatechol, slechts met veel moeite tot stand zou kunnen komen.

Van der Spek³⁵⁾ spreekt deze redeneering tegen naar aanleiding van zijn onderzoekingen op 1,8-dihydroxynaphtaleen. Hij



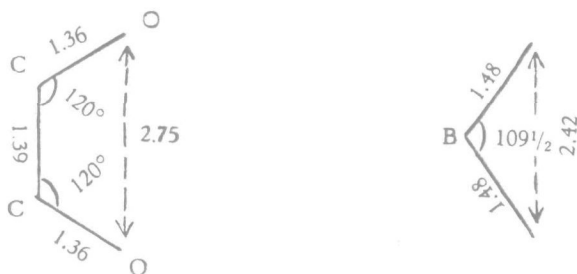
berekent, dat de afstand der zuurstofatomen hier 2.41 \AA is, dus dezelfde als bij cyclopentaan-1,2-diol, waarbij hij den hoek tusschen de C—C en de C—O binding op 120° houdt. Uit zijn onderzoekingen blijkt, dat 1,8-dihydroxynaphtaline wel het geleidingsvermogen van een boorzuroplossing verhoogt, maar

acetaalvorming zoo goed als niet optreedt. De oorzaak, dat aromatische diolen zoo moeilijk een acetaal vormen, ligt volgens van der Spek zeker niet aan den grooten afstand der hydroxyl-groepen, m.a.w. aan een sterische factor.

Beide schrijvers wijzen er echter met nadruk op, dat alifatische diolen over het algemeen gemakkelijker reageeren dan aromatische.

Hermans ⁷⁰⁾ maakt er ons op attent, dat de waarden, die Slooff en van der Spek voor den afstand der B-O binding geven, te groot is. Zachariasen ⁷¹⁾ vond hiervoor 1.48 \AA waaruit voor de reikwijdte van het coördinatief 4 w. boriumatoom 2.42 \AA te vinden is. Aan de hand van de onderzoekingen van Robertson ⁷²⁾, die voor de C-C binding 1.39 \AA en voor de C-O binding 1.36 \AA vindt in resorcine, berekent Hermans voor de afstand der zuurstofatomen in pyrocatechol 2.75 \AA .

Met deze nieuw-berekende waarden voor de reikwijdte van het boriumatoom en de afstand der zuurstofatomen in pyroca-



techol kan de theorie van Slooff echter nog gelden. Immers ook nu is de afstand der zuurstofatomen in pyrocatechol gunstiger voor het vormen van boorzuurcomplexen dan voor acetaalvorming.

Deze groote afstanden der hydroxylgroepen bij dergelijke aromatische diolen zal een groote rol spelen in de spanning van de vijftring van het gevormde acetaal; bij vorming van het acetaal zullen immers de zuurstofatomen naar elkaar getrokken moeten worden, waardoor een spanning ontstaat.

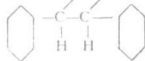
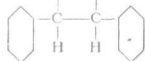
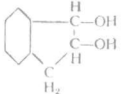
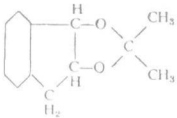
Bij cis-cyclopentaaan-1,2-diol of bij alifatische diolen, die gemakkelijk acetalen geven, is dit niet het geval. De spanning in de vijftring van het gevormde acetaal zal bij deze verbindingen veel minder moeten zijn. Om ons hiervan te overtuigen, verbrandden wij aromatische en alifatische diolen en hun acetonverbindingen.

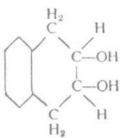
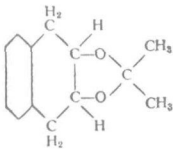
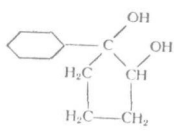
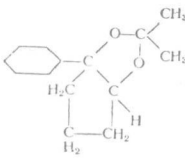
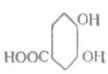
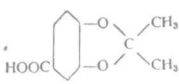
In tabel I staan in de kolommen 5 en 6 de verschillen in de moleculaire verbrandingswarmten bij constant volume en constanten druk van de acetonverbindingen en de bijbehorende diolen.

De in deze kolommen vermelde waarden gelden voor het verschil in verbrandingswarmte tusschen het diol en zijn acetonverbinding, telkens berekend voor één acetaalring. Het verschil tusschen een poly-alcohol en haar acetonverbinding werd dus gedeeld door het aantal acetonringen, dat in de betreffende verbinding aanwezig is.

De waarden van Q_v in deze tabel van de diolen, waarvan Maan de verbrandingswarmte bepaald heeft, komen niet overeen met de uitkomsten, die hij opgeeft, daar deze laatste onjuist zijn.

TABEL I.

Naam	Formule	Verbrandingswarmte		Verschil op één aceton	
		Q _v	Q _p	Q _v	Q _p
1. Manniet	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHO} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	727.2	727.1		
2. 5,4-monoacetonmanniet	$\begin{array}{c} \text{CHO} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	1149.4	1149.7	422.2	422.6
3. 1,5,5,6-diacetonmanniet	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{O} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CHO} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CHO} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	1573.8	1574.4	423.5	423.6
4. triacetonmanniet	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CHO} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CHO} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CHO} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \\ \\ \text{CH}_2\text{O} \backslash \text{C} \begin{array}{l} / \text{CH}_3 \\ \backslash \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$	1998.0	1998.8	423.6	423.9
5. Hydrobenzoïne (Verkade ⁶⁶)	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{OH} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 	1720.4	1721.0		
6. Acetonverbinding van hydrobenzoïne	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ 	2142.6	2143.4	422.2	422.4
7. cis-hydrindeen-1,2-diol (Maan ⁴³)		1097.5	1097.8		
8. Acetonverbinding van cis-hydrindeen-1,2,-diol.		1517.8	1518.4	420.3	420.6

Naam	Formule	Verbrandingswarmte gevonden voor		Het verschil op één aceton	
		Q _v	Q _D	Q _v	Q _D
9. 1,2,3,4-tetrahydro- naphthaline-2,3-diol (Maan 43)		1249.7	1250.2		
10. Acetonverbinding van 1,2,3,4-tetra- hydronaphthaline- 2,3-diol		1668.4	1669.1	418.7	418.9
11. cis-1-phenylcyclo- pentaan-1,2,-diol (Maan 43)		1412.6	1413.2		
12. acetonverbinding van cis-1-phenyl- cyclopentaan- 1,2-diol		1827.8	1828.2	415.2	415.0
13. protocatechuur		667.3	667.2		
14. acetonverbinding van protocatechu- zuur		1106.9	1107.0	439.6	439.8

Een bezwaar tegen het vergelijken der gevonden verbrandingswarmten is gelegen in het feit, dat de onderzochte verbindingen gekristalliseerd zijn. Willen wij nauwkeuriger de verschillen kennen tusschen de verbrandingswarmte der diolen en de daarbij behorende acetonverbindingen, dan zouden wij de gevonden waarden moeten omrekenen op de verbrandingswarmten in onderkoelden toestand op 20° . Daartoe zouden de soortelijke warmten van de vloeibare phase, de smeltwarmten en de soortelijke warmten van de vaste phase van alle verbindingen bepaald moeten worden. De bepaling der smeltwarmten en der soortelijke warmten werd echter niet uitgevoerd, daar deze correctie van weinig invloed zal zijn op de verschillen tusschen de verbrandingswarmten van de diolen en de bijbehorende acetonverbindingen.

Enkele der onderzochte stoffen hebben een dissymmetrisch molecuul (manniet, cis-hydrindeen-1,2-diol, cis-1-phenylcyclopentaaan-1,2-diol) en zij kunnen in racematen voorkomen. Optische antipoden komen noch onderling, noch met hun racemaat in verbrandingswarmte overeen⁴⁸⁾, zoodat wij er rekening mee moeten houden, dat de gevonden verbrandingswarmte niet die is van één stof. Deze verschillen in verbrandingswarmte zijn echter zóó klein, dat zij op bovengenoemde grootheden geen merkbaren invloed kunnen hebben.

Beschouwen wij het verschil in verbrandingswarmte tusschen manniet en zijn acetonverbindingen, dan blijkt, dat dit voor één acetongroep bij alle drie verbindingen vrijwel hetzelfde is. Hieruit zou men mogen concludeeren, dat er geen verschil in spanning is tusschen de 1,2- en de 3,4-acetonmannieten onderling, terwijl het vastleggen van twee of vier hydroxylgroepen van manniet met aceton geen invloed heeft op de resterende vrije hydroxylgroepen. Alle dubbelstellen

van hydroxylgroepen zijn wat betreft de spanning in hun acetalen blijkbaar gelijkwaardig.

Het verschil in verbrandingswarmte tusschen de acetonverbinding van hydrobenzoïne en de laatstgenoemde stof zelf is even groot. In de verbrandingswarmte vinden wij derhalve geen aanleiding om aan de benzeen-kern een aanmerkelijken invloed op den afstand van de hydroxylgroepen in dit diol toe te kennen.

De hydroxylgroepen van het cis-hydrindeen-1,2-diol en van tetrahydronaphtaline-2,3-diol liggen blijkbaar bijzonder gunstig. Aangezien het verschil in verbrandingswarmte tusschen de genoemde diolen en hun acetonverbindingen aanmerkelijk kleiner is dan dat tusschen de open-keten diolen en hunne acetonverbindingen, volgt, dat in de acetaalringen van de eerstgenoemde minder spanning aanwezig is dan in die van de laatste. In verband hiermede zou men ertoe kunnen besluiten om in de acetaalverbindingen der open-keten diolen — met name manniet en hydrobenzoïne — een geringe spanning aan te nemen. Dit kan wijzen op de mogelijkheid, dat de ring-sluiting aan de hydroxylgroepen een stand geeft, die voor de acetaalvorming meer geëigend is, respectievelijk, dat de arbeid, die vereischt wordt om de hydroxylgroepen in de voor de vorming van de acetaalring geëischte stand te brengen, geringer is.

Het verschil tusschen de verbrandingswarmte van cis-1-phenylcyclopentane-1,2-diol en haar acetonverbinding is in de hier beschreven reeks het kleinst. Hieruit zou men kunnen concludeeren, dat de structuur van deze verbinding de gunstigste stand der hydroxydegroepen meebrengt. Het is niet mogelijk, dat de phenylkern daarvan de oorzaak is. Wij wijzen op een analogie met het cis-phenyl-cyclohexaandiol, dat bij de hydrolyse van het betreffende oxyde vrijwel uitsluitend ontstaat⁶⁹).

Het verschil tusschen de verbrandingswarmte van protocatechuzuur en zijn acetonverbinding is de grootste waarde, die bij hier beschreven onderzoekingen werd gevonden. Dit wijst op een aanmerkelijke spanning in de betreffende ring. Hiervoor kan de verklaring niet gezocht worden in een afwijking van de hydroxylgroepen van protocatechuzuur buiten het vlak van de phenylkern. Immers de afwezigheid van isomere substituenten en de spanningsverhoudingen in de phenylkern zelf zijn oorzaak van de universeele aanname, dat de hydroxylgroepen bij pyrocatechol en dergelijke verbindingen in het vlak van de benzeenring liggen. De eenige mogelijkheid, die overblijft, is, dat het eigen is aan de benzeenkern om de afstand der hydroxylgroepen aanmerkelijk te vergrooten, zoodat onze bevindingen de veronderstelling van Slooff steunen, die dezelfde oorzaak aanwees voor de ongunstige ligging van het evenwicht

pyrocatechol + aceton \rightleftharpoons acetonverbinding + water

zulks in tegenstelling met de groote verhooging van het geleidingsvermogen van een boorzuoeroplossing.

Het betrekkelijk beperkte aantal verbindingen, dat onderzocht werd, maakt wel een bijzondere voorzichtigheid in het opstellen van de gevolgtrekkingen noodig. Het blijkt echter overduidelijk, dat een uitbreiding van dit onderzoek vruchtbare resultaten belooft.

LITERATUUROPGAVEN

1. Berthelot en Vieille, *Ann. chim. phys.* [6] **6**, 546 (1885).
" " " [6], **10**, 433 (1887).
[6] **13**, 331 (1888).
2. Holman, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* **31**, 252 (1895)
3. Richards, Henderson en Forbes, *Proc. Am. Acad. Arts. Sci.* **41**, 1
(1905). *Z. f. Physik. Chem.* **52**, 551 (1905).
4. Swietoslawski, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **46**, 1284, 1293 (1914).
5. Schoorl, *Chem. Weekblad* **15**, 457 (1918).
6. Dickinson, *Bull. of the Bureau of Standards* **11**, 243 (1914).
Scientific Paper no. 230.
7. Verkade, Coops en Hartman, *Rec. trav. chim.* **41**, 241 (1922).
8. Keffler, *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1259, (1934). *J. Phys. Chem.*, **39**,
277 (1935).
9. Roth, *Ann.* **373**, 239 (1910). *Ann.* **407**, 112 (1914).
10. Washburn, *J. Research Nat. Bur. Standards* **10**, 525 (1933).
11. Richards, *J. Am. Chem. Soc.*, **25**, 209 (1903).
12. Stohmann, Kleber, Langbein en Offerbauer, *Ber. Verhandl. Sächs.
Akad. Wiss. Leipzig*, **45**, 605 (1893). *J. pr. ch.* [2] **49**, 99 (1894).
(1894).
13. Fischer en Wrede, *Sitz. ber. kgl. preuss. Akad. Wiss.* 1904, 687.
14. Freudenburg, *Stereochemie* (I).
15. Roth, *E.g. Ann.*, **367**, 249 (1910).
16. Becker en Roth, *Z. Elektrochem.* **40**, 856 (1934).
17. Verkade en Coops, *Rec. trav. chim.* **42**, 233 (1923).
18. Verkade, *Chem. Weekblad*, **19**, 389 (1922).
19. Verkade en Coops, *Rec. trav. chim.* **43**, 561 (1924).
20. Roth, *Z. Elektrochem.*, **30**, 607 (1924). *Naturwissenschaften*, **12**,
652 (1924).
21. Swietoslawski en Pillich, *Bull. soc. chim.* [44], **37**, 84 (1925).
22. Berner, *J. Chem. Soc.*, **127**, 2747 (1925). *J. Chem. Soc.*, **131**,
338 (1927).
24. Keffler en Guthrie, *J. Phys. Chem.*, **31**, 58 (1927). **33**, 37 (1927).

25. Verkade en Coops, *J. Phys. Chem.*, **36**, 25449 (1930).
26. Beckers, *Bull. soc. chim. Belg.* **40**, 518 (1931).
27. Verkade, *Chem. Weekblad*, **25**, 666 (1298).
28. Verkade, Coops en Hartman, *Rec. trav. chim.*, **44**, 206 (1925).
29. Barger, *J. Chem. Soc.*, **93**, 567 (1908).
30. Delange, *Compt. rend.* **144**, 1279.
31. Hesse, *Ann.*, **112**, 56 (1859).
32. Strecker, *Ann.*, **118**, 284 (1861).
33. Hlasiwetz en Barth, *Ann.*, **130**, 348 (1864).
34. Slooff, *Diss. Delft*, 1935.
35. Van der Spek, *Diss. Delft*, 1938.
36. Vargha, *Ber.*, **66**, 1594 (1933).
37. Brigl en Grüner, *Ber.*, **66**, 931 (1933). *Ber.*, **67**, 1969 (1934).
38. Irvine en Patterson, *J. Chem. Soc.*, **105**, 898 (1914).
39. Fischer en Rund, *Ber.*, **49**, 91 (1916).
40. Leroux, *Ann. chim. phys.* [8], **21**, 513 (1910).
41. Hermans, *Diss. Delft*, 1924.
42. Fischer en Appel, *Helv. Chim. Acta*, **17**, 1574—82 (1934).
43. Maan, *Diss. Delft*, 1928.
44. Ohle, Erlbach, Hepp, Toussaint, *Ber.*, **62**, 2982 (1929).
45. Criegee, *Ber.*, **44**, 260 (1931). *Ann.*, **481**, 265 (1930).
46. Swietoslawski en Starczewska, *Bull. soc. chim.* [44], **31**, 654 (1922).
47. Schläpfer en Fioroni, *Helv. Chim. Acta*, **6**, 713 (1923).
48. Huffman, Fox en Ellis, *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 2144 (1937).
49. Stiehler en Huffman, *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 1735 (1935).
50. Baeyer, *Ber.*, **18**, 2277 (1885).
51. Sachse, *Ber.*, **23**, 1363 (1890).
52. Sachse, *Ph. ch.*, **10**, 203 (1892).
53. Mohr, *Sitz. ber. heidelberg. Akad. Wiss. Math.-naturw. Klasse. Abteilung A. Jahrgang 1915, 7 Abh. J. pr. ch.* **98**, 314 (1918).
54. Derx, *diss. Delft* 1922.
55. Cohen Henriquez, *Delft 1935. Chem. Weekblad* **31**, (1934).
56. Böeseken, van Loon, Derx en Hermans, *Ber.* **46**, 2612 (1923); *Ber.* **55**, 3758 (1922); **56**, 2411 (1923); *Rec. trav. chim.*, **39**, 185 (1920); **40**, 553 (1921); **41**, 722 (1922).
Derx, Rec. trav. chim. **41**, 312 (1922).

- Hermans, *Rec. trav. chim.* **40**, 525 (1921). *Z. physik. ch.*, **113**, 337 (1924).
57. Hückel, *Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie*, I, 58 (1931).
58. Ruzicka, *Helv Chim. Acta*, **9**, 504 (1926).
59. Hückel, *Der gegenwärtige stand der Spannungstheorie* 1927.
60. Böeseken, *Rec. trav. chim.* **30**, 392 (1911).
61. Tellegen, *diss. Delft* 1934, 118. *Chem. Weekblad* **32**, 45 (1935).
62. Mohr, *J. pr. ch.* [2], **103**, 316 (1922).
63. Kerr, *Phil. Mag.* [4], **50**, 337 (1875).
64. Debye, *Physik. Z.*, **30**, 524 (1929). **31**, 142, 348, 419 (1930).
65. Mark en Wierl, *Z. Physik.*, **60**, 741 (1930). *Physik Z.* **31**, 366 (1930).
66. Verkade en Coops, *Rec. trav. chim.*, **47**, 712 (1928).
67. Aschan, *Alicyklische Verbindungen*, blz. 331, 332 (1905).
68. Verkade, *Handel. Ned. Natk. en Geneesk. Congres* **15**, 235 (1915).
69. Böeseken, *Prod. Acad. Sci. Amsterdam*, **34**, 199 (1925).
70. Hermans, *Rec. trav. chim.*, **57**, 333 (1938).
71. Zachariasen, *Ann. Phys. Soc.*, **1934**, 327. *Z. Krist. A.*, **88**, 150 (1934). *J. Chem. Phys.* **5**, 919 (1937).
72. Robertson, *Proc. Roy. Soc. London*, **157** (1936).
73. Kopp, *Ann. Suppl.* **3**, 1, 289 (1864).
74. Landolt Börnstein, *H. W. II*, 1277 (1923).
-

STELLINGEN.

I.

Salicylzuur is geschikt als standaardstof voor het ijken van een calorimetrisch systeem.

De verbrandingswarmte bedraagt 5241 cal 15° p.g. (lucht, $v = \text{constant}$, 19.5°).

II.

De proeven van Keffler waaruit zou blijken, dat de warmtecapaciteit van een calorimetrisch systeem afhankelijk is van den druk in den zuurstofcylinder, zijn zonder meer onverklaarbaar.

Keffler, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1259 (1934).
J. physical chem. **39**, 277 (1935).

III.

Het is niet mogelijk de onverzeepbare stoffen in een olie of vet met grootere nauwkeurigheid dan 0.1—0.2 % te bepalen. Tevens speelt de gevolgde methode bij deze bepalingen een rol van beteekenis.

Fettchem. Umschau **43**, 218 (1936).

IV.

Het aantal primaire hydroxylgroepen van een polyalcohol, welke bovendien secundaire hydroxylgroepen bevat, wordt herhaaldelijk afgeleid uit het aantal tritylgroepen, dat door behandeling met tritylchloride intreedt. Deze methode is aan ernstige bedenkingen onderhevig.

Verkade, van der Lee en Meerburg, *Rec. trav. chem.*

54, 716 (1935).
Rec. trav. chim. **56**, 613 (1937).

V.

De bewering van Criegee, dat door eenvoudige oxydatie met loodtetraacetaat in ijsazijnoplossing uitgemaakt kan worden of een α - of β -monoglyceride zuiver is, is onjuist.

Criegee, Ber. **64**, 263 (1931).

VI.

Het smeltpunt van een stof kan nauwkeuriger bepaald worden met het toestel van Thiele dan met het koperen blok van Berl en Kullmann.

VII.

Het verdient aanbeveling om voor de bereiding van melkzuur voor consumptiedoeleinden een organisme te gebruiken, dat rechtsdraaiend melkzuur vormt.

Tatum en Peterson, Ind. and Eng. Chem. **27**, 1493 (1935).

VIII.

Vogel heeft door zijn proeven niet bewezen, dat door de inwerking van piperidine op suikers een verbinding ontstaat, waarin de suiker in hare enolvorm is vastgelegd.

Vogel, Ber. **70**, 1193 (1937).

IX.

De bereiding van standolie met zwaveldioxyde of zwavel en selenium als katalysator verdient in de techniek de voorkeur boven de bestaande methoden.

Waterman en van Vlodrop, J. Soc. Chem. Ind.

55, 333 (1936).

Waterman, van Vlodrop en Althuisius J. Soc. Chem. Ind.

57, 87 (1938).

X.

De methode, die Baxter en Hale volgen voor bepaling van het atoomgewicht van koolstof, verdient te worden toegepast

ter identificeering van organische verbindingen, die in samenstelling weinig verschillen.

Baxter en Hale, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 510 (1936).

Fieser en Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 943 (1936).

XI.

Ten onrechte wil men bij het onderwijs in de beginselen der scheikunde aan H.B.S. en gymnasium groote aandacht schenken aan de theorie van Kossel e.a.

XII.

Het verdient aanbeveling om bij het eindexamen der H.B.S. A de scheikunde onder de mondelinge examenvakken op te nemen.

XIII.

In de huidige omstandigheden is het wenschelijk, dat aan de Technische Hoogeschool facultatief te volgen onderwijs gegeven wordt in de methodiek van de didactiek der natuurwetenschappen.
