

V I C T O R M E Y E R

DOOR

R. S. TJADEN MODDERMAN.

(Vervolg van bladz. 172.)

Toen men omstreeks 1860, vooral op de door GERHARDT en LAURENT aangevoerde gronden, de chemische formules consequent zoo begon te schrijven, dat zij gelijke volumina van de gasvormig gedachte stoffen voorstelden¹, werd daardoor de proefondervindelijke bepaling der zoogenoemde dampdichtheden (m. a. w. dus van de gewichten dier gelijke volumina, of soortelijke gewichten) van hoog belang. Hoewel men daarvoor sedert lang twee methoden had, één van DUMAS en één van GAY-LUSSAC, werd zij toch, ook na genoemd jaar, niet dagelijks in de laboratoria uitgevoerd. Beide methoden hadden namelijk bezwaren, die haar toepassing beperkten: de eerste eischte opoffering van veel

¹ Men ging daartoe voornamelijk over om zuiver *chemische* beweegredenen. De overbekende stelling, die daarvoor thans als grondslag dient, het eerst door AVOGRADO in 1811 en dan in 1814 door AMPÈRE ontwikkeld, dat in gelijke gas-volumina, bij dezelfde temperatuur en druk, 't zelfde aantal door groote tusschenruimten gescheiden deeltjes (physische moleculen) voorkomen, kwam daarbij ter nauwernood in aanmerking. Zelfs de naam van AVOGRADO was vergeten, en onder hen, die de hypothese door AMPÈRE kenden en aanvaardden, waren velen, die meenden, dat physische en chemische moleculen niet identisch behoeften te zijn, en voor de chemie bruikbare formules te gronden waren op het overeenkomstig gedrag van reageerende stoffen, zonder eenige hulp van theorieën over atomen en moleculen. — Een bijzonderheid aangaande die laatste, zoogenoemde equivalent-formules is deze, dat het eenige land, waar ze nu nog, na bijna 40 jaar, in gebruik zijn, Frankrijk is, het vaderland van LAURENT en GERHARDT, die het willekeurige en ondoelmatige daarvan aantoonde.

stof, meer dan men veelal bij de bereiding van nieuwe lichamen beschikbaar had, en de tweede was uit haren aard slechts binnen enge temperatuurgrenzen uitvoerbaar.

Doch voordat ik verder ga, moge hier kort herinnerd worden, dat men voor de berekening der dampdichtheid de ruimte kennen moet, door een bepaalde hoeveelheid der stof (a) als gas bij bekende temperatuur en druk ingenomen. Weet men dit, dan wordt uitgerekend hoeveel een gelijk volume van de gekozen maat (lucht, waterstof of zuurstof) bij dezelfde temperatuur en druk weegt. Noemt men dit laatste gewicht b , dan zal kennelijk het quotiënt $\frac{a}{b}$ het soortgewicht zijn, anders gezegd het verhoudingscijfer, dat aangeeft hoeveel de gasvormige stof meer weegt, dan een daaraan in volume gelijke hoeveelheid der gekozen eenheid (lucht, enz.) onder dezelfde omstandigheden.

DUMAS nu gaat van een bepaald volume uit, dat bepaald is door een ballon met een tot fijne punt uitgetrokken langen hals. Deze wordt vóór de proef gewogen en, ten einde 't gewicht der verdrongen lucht in rekening te kunnen brengen, de stand van barometer en thermometer bij de weging genoteerd. Men brengt nu in den ballon de stof in zoodanige hoeveelheid, dat, wanneer zij geheel door verwarming van den ballon verkookt is, de rest daarvan alle lucht heeft uitgedreven en de ballon dus met de gasvormige stof geheel is aangevuld. Na dichtsmelten en afkoeling wordt de ballon weer gewogen, ten einde, met behulp van de weging vóór de proef, 't gewicht der stof te kunnen berekenen. Eindelijk wordt de toegesmolten punt onder kwikzilver geopend, dat den ballon zal aanvullen en door overbrengen in een verdeeld cylinderglas 't volume van den ballon doet kennen. Het was nu, gelijk gezegd is, vooral om de betrekkelijk groote hoeveelheid die men van de stof behoefde (minstens 3, liever nog 5 à 7 gram), dat de overigens goede en bij gebruik van porseleinen ballons nog bij hooge temperaturen uitvoerbare methode betrekkelijk weinig werd uitgevoerd.

GAY-LUSSAC had daarentegen veel minder van de stof nodig (altijd minder dan 1 gram), die na weging in een met kwik gevulde en verdeelde buis kwam. Deze staat omgekeerd in een kwikvat, dat direct verwarmd wordt, totdat de dampen van de vervluchtigde stof het kwik in de verdeelde buis niet langer doen dalen. Het volume van den damp boven 't kwik wordt dan afgelezen.

In weerwil nu, dat deze methode in 1868 aanzienlijk verbeterd werd door HOFMANN, die de kwikbuis zoo lang nam (± 1 M.), dat zij een geïmproviseerde barometer werd en de bepaling dus in het luchtledig van TORRICELLI geschiedde, bleven toch door de vluchtigheid van het kwik de stoffen met hoog kookpunt van deze methode uitgesloten.¹

Toen VICTOR MEYER in 1876 zich met dampdichtheden ging bemoeien, was zijn eerste werk een methode te verzinnen, die veroorloofde slechts weinig stof te nemen (niet meer dan 0.05 gram) en tevens nog bij hooge temperaturen uitvoerbaar was: althans nog in den damp van kokende zwavel, d. i. bij 440° C. Nu is zwaveldamp te ondoorzichtig om 't aflezen van het volume te veroorloven, in welk toestel ook; de door de stof als gas ingenomen ruimte moest dus op andere wijze bepaald worden dan bij GAY-LUSSAC en HOFMANN, hoewel hij evenals dezen van een vooraf gewogen hoeveelheid wilde uitgaan. Voorts mocht geen kwikzilver gebruikt worden. In plaats daarvan, nam hij de legering van WOOD, die uit bismuth, lood, tin en cadmium bestaat en iets beneden 70° C. smelt. Zij heeft gesmolten geheel 't uiterlijk van kwik, geeft bij de temperatuur van kokende zwavel nog in 't geheel geen dampen en heeft een soortelijk gewicht, dat juist $\frac{2}{3}$ van dat van kwik bedraagt. Om nu met deze legering de dampdichtheid van stoffen te bepalen met hoog kookpunt, bracht hij ze gesmolten in een aangewarmden, dunnen, glazen kogel, die in een U-vormige buis uitmondt. Hij bepaalde nu eerst en eens vooral 't gewicht van dit toestel, als het in den damp van kokend water geheel met de legering was aangevuld. Daarna deed hij hetzelfde in den damp van kokende zwavel. 't Verschil gaf natuurlijk aan hoeveel van de legering door de verhitting van 100° tot 440° C. uit de opene buis was gevloeid. Voor de bepaling van de dampdichtheid eener stof werd nu deze eerst afgewogen in een klein glazen vat, dat 't fatsoen had van een nauwen vingerhoed, en dit alsnu in de kogelbuis gebracht, die men woog en daarna met de legering aanvulde. Men verhitte nu weer in waterdamp van 100°, woog, verhitte in den damp van kokende zwavel en woog andermaal. Van de legering is nu meer uitgevloeid

¹ Niet evenwel in die mate als bij GAY-LUSSAC; want daar 't kookpunt eener stof van den daarop uitgeoefenden druk afhangt, kon HOFMANN door de aanzienlijke drukvermindering in zijn toestel zelfs van stoffen met een normaal kookpunt van 150° C. (onder 1 atmosfeer) de dampdichtheid bepalen bij 100° C., d. w. z. door in den wijden glazen koker, die de barometerbuis omgeeft, stoom van kokend water te leiden.

gedurende de verwarming in zwaveldamp, dan in de eerste proef, omdat de kogel nu de stof bevatte, die den gasvorm aannam en een gelijk volume der legering verdrong. Daar 't soort. gew. der legering bekend was, kon uit dat meerder gewicht aan uitgevloeid metaal zijn volume berekend worden, dat gelijk zijn moest aan het damp-volume der stof.

Op deze vernuftig uitgedachte wijze, slaagde v. MEYER in de bepaling der dampdichtheid van verschillende stoffen met hoog kookpunt, zonder dat hij daarvan meer dan eenige centigrammen noodig had. Zelfs kon hij dit nog bij hoogere hitte doen, door voor 't dampbad zwavelphosphor (kookpunt 560°) in plaats van zwavel te nemen. Doch niet tevreden met deze uitkomsten, ging hij voort met het uitdenken van methoden, die eenvoudiger in de uitvoering waren, bepalingen bij nog hoger hittegraden veroorloofden en met name ook op stoffen konden worden toegepast, die kwik en de Wood'sche legering aantastten.

Eindelijk kwam hij in 1877 tot een handelwijze, die aan deze eischen voldeed en op hetzelfde beginsel berust, als hij met de legering in toepassing had gebracht. Werd de ruimte door de gewogen stof als gas ingenomen daar afgeleid uit 't volume van de verdrongen legering, ook volgens de nu gevonden methode meet men die ruimte niet direkt, maar een daaraan geheel gelijk volume dampkringslucht. Het vat, dat van glas en voor hooge hittegraden van porselein vervaardigd wordt, heeft een inhoud van één tot twee deciliter en 't fatsoen van een smallen cylinder, waarvan 't boven-eind zich tot een nauwe buis versmalt. Het uiteinde dezer laatste is weer iets breder en wordt door een stop van katoensjoeke gesloten. Een eind beneden die kurk heeft de buis een afvoerpijp, die, eerst horizontaal en dan schuin benedenwaarts loopend, met haar naar boven gericht einde in een met water gevulden luchtbak gedompeld is. Dit toestel wordt omgeven door een glazen of metalen mantel, waarin zich onder een vocht bevindt, wiens dampen de voor de proef vereischte constante hitte zullen leveren. Brengt men nu door een geschikte warmtebron deze vloeistof aan de kook, dan zal de lucht in den glazen cylinder nitzetten en ten deele ontwijken. Na eenigen tijd zal de lucht in den cylinder een constante temperatuur verkregen hebben en ophouden met in gasbellen uit het water van den luchtbak op te stijgen. Men brengt nu een met water gevulde verdeelde buis omgekeerd boven de opening der afvoerbuis in den luchtbak en de eigenlijke proef kan beginnen.

Men neemt de kurk af, laat het kleine fleschje, waarin zich de afgewogen stof bevindt, naar beneden vallen en brengt vlug de stop weer op haar plaats. Is de hittegraad zoo hoog dat de stof zeer snel in damp overgaat, dan zal deze, nog vóórdat door diffusie een merkbare fout ontstaan kan, een even groot volume lucht uit den cylinder drijven, dat op zijn beurt water in de verdeelde buis verdringt en daar afgelezen wordt, nadat het de temperatuur der omgeving heeft aangenomen. Voor de berekening heeft men dus dit volume bij de kamertemperatuur en de door den barometer aangewezen luchtdruk in rekening te brengen; want het is duidelijk, dat zoo de stof als gas was uitgedreven en onder deze omstandigheden bestaan kon, zij juist dezelfde ruimte zou innemen als de lucht die zij verplaatste, toen beide nog een gelijke, hooge temperatuur hadden. Daar die laatste dus voor de berekening onnoodig is, behoeft men ze niet te kennen. Althans niet, wanneer men slechts in 't algemeen de bepaling van dampdichtheid en moleculairgewicht beoogt, en niet tevens weten wil voor welke temperatuur dit streng genomen geldt.

De beschreven methode, die nauwkeurig genoeg bleek en nog eenige kleine verbeteringen onderging, die ik stilzwijgend voorbijga, is wegens haar gemakkelijke en snelle uitvoerbaarheid spoedig zeer populair geworden en heeft de andere methoden bijna geheel in de laboratoria verdrongen.

Als verwarmingsvocht dient voor lagere temperaturen: water, xylol (kookpunt 139° C.), aniline (184° C.) of diphenylamine (310° C.); voor nog hoogere temperaturen dient een bad van gesmolten lood. Hiermede en met toestellen van moeilijk smeltbaar glas kon hij nog bepalingen uitvoeren bij roode gloeihitte. Doch hiermede niet tevreden en altijd zinnend op toestellen en ovens voor bepalingen bij nog hoogere hittegraden, stelde hij zich in verbinding met de bestuurders van gas- en porseleinfabrieken en andere industriëlen, die met hooge temperaturen te maken hebben, en slaagde er met hunne hulp in zijn methode ook voor de hoogst bereikbare hittegraden toepasselijk te maken. Voor temperaturen tusschen roode en lichtgele gloeihitte, (waarin gietijzer smelt, doch smeedijzer nog niet) dienen toestellen van porselein en wordt de stof afgewogen in buisjes, die hij uit de pijpsteelen van Goudsche pijpen vervaardigde. Voor nog hoogere hitte (tot aan $1700 - 1800^{\circ}$ C.) dienen platina-vaten en, als ook voor deze de grens bereikt is, laat hij in de platina-smelterij te Hanau toestellen maken uit een legering van 1 deel iridium en 3 deelen

platina. Nog in 't September-nommer van de *Berichte d. D. Chem. Gesellschaft* vindt men een artikel van zijn hand, kort vóór zijn dood ingekomen, waarin hij over proeven bericht ter bepaling van dampdichtheden boven de 2000° C. Nadat vaten van graphiet daarvoor ongeschikt bevonden waren, liet hij ze van magnesia (uit magnesiet van Veitsch in Stiermarken) vervaardigen. Deze voldeden in 't klein, doch waren in voldoende grootte nog niet gasdicht te maken.

Het aantal anorganische stoffen, (koolverbindingen zijn op enkele uitzonderingen na tegen hooge hitte niet bestand) waarvan VICTOR MEYER met zijn leerlingen de dampdichtheid en dus ook het moleculairgewicht bepaalde in zijn gloeiende ovens en vernuftige toestellen, is zeer aanzienlijk. Van sommige deed hij dit herhaaldelijk, bij verschillende temperaturen en met telkens verbeterde hulpmiddelen.

In 't algemeen kan men van zijn uitkomsten zeggen, dat zij voor vele lichamen het welkome bewijs leverden, dat de daarvoor op chemische gronden aangenomen moleculair-formules juist waren. Dit geldt b.v. van de chloormetalen, waarvan VICTOR MEYER vele bepalingen gedaan heeft, als de eenige klasse van anorganische zouten, die meerendeels zonder ontleding te vervluchtigen zijn. Bewonderde men deze onderzoekingen, waarvoor hij ten slotte (voor cupro- en zilverchloride) tot temperaturen opklom van 1600—1700° C. (de hoogste die men in den gasoven van PERROT verkrijgen kan), groot was de verbazing der vakgenooten, toen hij zijn proeven over de dampdichtheid van chloor bekend maakte.

Voor 't gemakkelijk afwegen was VICTOR MEYER hiervoor van een platina-verbinding (Pt_2Cl_4) uitgegaan, die in matige gloei-hitte ontleed wordt, waarbij chloor ontwikkelt en het platina als fijn poeder achterblijft. Het aldus ontwikkelde chloorgas bleek bij $\pm 600^\circ$ C. de dampdichtheid te bezitten, die met de vroeger daarvoor bij 200° gevonden waarde overeenkwam en op een molecule wijst, die uit twee atomen bestaat. Doch toen de proef bij hoogere warmtegraden herhaald werd, verminderde de dichtheid in sterker mate, zooals zich uit den bekenden uitzettingscoëfficiënt berekenen liet. Bij 800° reeds merkbaar minder, daalde zij al meer en meer, totdat zij bij ruim 1200° weer constant werd en slechts ongeveer $\frac{2}{3}$ van de vroegere waarde bedroeg. Doch zonderling, toen J. M. CRAFTS de proef met vrij chloorgas herhaalde, dat hij door een kapillairbuis in het toestel leidde, vond hij bij hooge temperaturen de dichtheid slechts eenige

procenten te laag, een uitkomst die MEYER kort daarna zelf bevestigde.

Voor het verwante element bromium was het daarentegen onverschillig of het uit zijn verbinding met platina ontbonden werd, of direkt vrij in het toestel kwam: in beide gevallen nam de eerst normale dichtheid bij hoogere temperatuur langzamerhand af en was eindelijk in de witte gloeihitte ($\pm 1400^\circ$) tot 63 pct., dus iets verder dan $\frac{2}{3}$ van het oorspronkelijk bedrag, gedaald.

Het derde halogeen; het jodium, als zoodanig afgewogen, gaf eindelijk een damp, die tot 600° C. aan de formule I_2 beantwoordde. Van toen af verminderde de dichtheid, om bij 1000° — 1300° C. constant te worden op wederom ongeveer $\frac{2}{3}$ van het oorspronkelijke bedrag. Troost en VICTOR MEYER herhaalden daarna de proeven onder zeer geringen druk (100—400 mM. kwik) en deden daardoor de dichtheid nog verder dalen, zoo zeer zelfs dat deze tusschen 1300° — 1500° nog slechts de helft bedroeg en dus op moleculen wees, die alle slechts uit een enkel atoom bestonden.

Men heeft op verschillende wijzen getracht deze bevreedende uitkomsten te verklaren, en o. a. een oude hypothese uit 't begin dezer eeuw weer opgerakeld, volgens welke het chloor de zuurstofverbinding zijn zou van een nog niet geïsoleerd element *murium*. VICTOR MEYER had te meer reden om aan die vroegere voorstelling te denken, omdat hij, bij het leiden van droog en zoo zuiver mogelijk chloor door vaten van gloeiend porselein, bij herhaling sporen van zuurstof gevonden had. Dit gaf aanleiding tot een langdurig onderzoek, uitgevoerd door zijn adsistent H. ZÜBLIN. Hieruit bleek evenwel vooreerst, dat die sporen van zuurstof alleen met porselein van Bayeux en niet met het betere uit de Berlijnsche fabriek verkrijgbaar waren, en vervolgens dat chloor in de gele gloeihitte door Berlijnsch porselein of door platina diffundeerend *geheel* door kali werd opgeslorpt, zonder achterlating van zuurstof of eenig ander gas.¹ Evenmin kon aan broom- en jodium-dampen, bij temperaturen waarop de dichtheid reeds sterk verminderd was, hetzij zuurstof, hetzij eenig ander vreemde stof onttrokken worden.

Als eenige waarschijnlijke verklaring, door de scheikundigen dan ook algemeen aangenomen, bleef over: dissociatie van de uit twee

¹ Het is bekend, dat gassen van verschillend soort, gewicht met ongelijke snelheden diffundeeren, en diffusie-proeven daarom genomen worden om te onderzoeken of eenig gas homogeen is, dan wel een mengsel.

atomen bestaande moleculen der halogenen, d. w. z. een met de hitte voortschrijdende splitsing. Vooral de proeven met jodium-damp, waarbij vermindering van druk de werking der hitte ondersteunde en de dichtheid tot op de helft verminderde, doch niet verder, pleit voor deze opvatting. Doch volledig bewezen is hare juistheid niet, en wat bepaaldelijk nog opheldering verdient is de door VICTOR MEYER waargenomen stilstand in de splitsing der chloor- en jodium-moleculen, gedurende een vrij groot temperatuur-interval, en eindelijk ook de waarneming, dat chloor, uit een verbinding vrij komend, zich veel gemakkelijker dissociëert, dan wanneer het als vrij gas reeds eenigen tijd bestaan heeft.

Ook van andere elementen onderzocht VICTOR MEYER de dampdichtheid bij hoge temperaturen. Zoo van waterstof, zuurstof en stikstof, waarvan hij de betrekkelijke dichtheden bij 1500° en zelfs bij 1690° C. nog dezelfde vond, als bij de gewone temperatuur, zoodat hare moleculen steeds uit twee atomen bleven bestaan. Voorts van zwavel, waarvan 't aanvankelijk zeer samengesteld molecule (zes atomen), dat, naar reeds bekend was, eerst bij omstreeks 800° geheel uiteengevallen is tot moleculen van twee atomen, blijkt zijn proeven bij nog hoogere temperaturen (tot 1719° C.) verder onveranderd bleef.

Belangrijk was ook de uitkomst van zijn dikwerf herhaald onderzoek over de dampdichtheid van kwikzilver, vroeger bij ongeveer 440° C. honderdmaal zwaarder dan die van waterstofgas gevonden, waaruit volgde dat de molecule daarvan slechts uit één atoom bestond. Zelfs bij de hoogste temperaturen (1560° en later zelfs 1731° C., felle gele gloei-hitte) kwam daarin geen verandering. Men zegge niet, dat dit niet anders te verwachten was, aangezien een molecule niet uit minder dan één atoom bestaan kan. De volstrekte ondeelbaarheid van de thans aangenomen atomen, hetzij in homogene, hetzij in heterogene kleinere deeltjes, is onbewijsbaar, ja, wordt door sommigen niet eens voor waarschijnlijk gehouden. En nu kent men de warmte als een der machtigste middelen tot ontleding der stof; het is dus theoretisch van hoog belang om met alle middelen, die wetenschap en techniek beschikbaar stellen, deze ontbindende macht voortdurend krachtiger en krachtiger op lichamen te beproeven, zooals het kwikzilver, waarvan de moleculen reeds bij betrekkelijk lage hittegraden zoo eenvoudig zijn, als met onze tegenwoordige begrippen te rijmen is. Dat VICTOR MEYER werkelijk met zijn onvermoeid pogen ter verbetering der pyrochemie dit doel voor oogen had, blijkt o. a. uit zijn in 1895 op

een congres te Lubeck gehouden voordracht: »Probleme der Atomistik.»

»Daar de chemie — zoo zegt hij — reeds een aanzienlijk getal »gassen kent uit geïsoleerde atomen bestaande — ik noem slechts »kwik, cadmium, zink¹ en jodium — zoo zal het experiment ons »opheldering kunnen geven of wij bij 't ontbinden der stof in deze, »thans door ons atomen genoemde deelen, reeds tot de uiterste ver- »deeling der materie zijn gekomen, die voor ons bereikbaar is.»

Van zijn steeds verbeterde inrichtingen voor het verkrijgen en meten van hooge temperaturen, heeft VICTOR MEYER ook nog voor andere doeleinden gebruik gemaakt, o. a. om met zijn leerlingen de veelal hoog gelegene smelt- en kookpunten van anorganische zouten te bepalen.

Welk een scherpzinnig en volhardend onderzoeker VICTOR MEYER was, moge ten slotte nog blijken uit de wijze, waarop hij (1882) het thiopheen ontdekte in het teer-benzol.

Het benzol behoorde reeds destijds tot de best bekende en uitvoerigst bestudeerde organische verbindingen. Door FARADAY (1825) het eerst aangetoond in een vloeistof, door verdichting van oliegas verkregen, leerde MITSCHERLICH het (1833) kennen als ontledingsproduct van benzoëzuur (vandaar de naam) door droge distillatie met kalk. Daarna (1845) toonde HOFMANN het in steenkoolenteer aan en uit dit bijproduct der gasfabrieken leerde MANSFIELD het in grootere hoeveelheden (± 1 pct.) afscheiden. Na omslachtige zuivering, ten slotte door de vloeistof te doen bevriezen en de gevormde benzol-kristalletjes door persen te bevrijden van de moerloog, waarin de homologen: toluol, enz. achterblijven², hield men dit veel gebezigde teer-benzol voor geheel identisch met het duurder, doch reeds aanstonds veel zuiverder benzol uit benzoëzuur.

Toch kwamen, gelijk wij nu door MEYER weten, de beide benzolen niet geheel met elkander overeen: het teer-benzol bevatte, ook na de genoemde zuivering, nog omstreeks een half procent van een verbinding van koolstof, waterstof en zwavel (C_4H_4S), door den ontdekker naar de Grieksche benaming van dit laatstgenoemd element (*θειον*) en

¹ Ook van dit element werd de dampdichtheid in zijn laboratorium bepaald.

² In de organische chemie zijn vele stoffen bekend, waarin, met behoud van het chemisch karakter, een atoom waterstof (H) te vervangen is door een methylgroep (CH_3). Gebeurt dit vele malen, altijd in dier voege dat de hoofdeigenschappen dezelfde blijven, dan vormen deze lichamen, wier formules met CH_2 opklimmen, een zoogenoemde homologe reeks.

zijn overeenkomst met benzol (waterstofverbinding van 't radikaal *phenyl* of C_6H_5), thiopheen genoemd. De oorsprong van deze verontreiniging is niet raadselachtig. Naar men weet, bevatten de steenkolen bijna altijd zwavelijzer (pyriet), wat bij de droge distillatie in de gasfabrieken vluchtige zwavelverbindingen doet ontstaan: zwavelwaterstof, zwavelkoolstof en nog andere, die slechts ten deele bekend zijn. Het thiopheen komt nu in de teer terecht en gaat bij de bewerking van deze in de stof over, waarmee het in eigenschappen 't meest overeenkomt, m. a. w. in het benzol.¹ Doch wat minder duidelijk was, hoe kon het teerbenzol, na al de zuiveringen, die het onderging, toch nog een verontreiniging bevatten tot een betrekkelijk vrij hoog bedrag, en hoe was 't mogelijk, dat deze jaren lang onopgemerkt bleef? 't Eerste is geheel, het tweede althans ten deele verklaarbaar uit de groote overeenkomst in physische eigenschappen tusschen benzol en thiopheen. De dampdichtheden (benzoldamp is 39, thiopheendamp 42 maal zwaarder dan waterstofgas) en de kookpunten (resp. $80^{\circ}5$ en 84° C.) verschillen te weinig, dan dat scheiding door gefractioneerde distillatie mogelijk zou zijn, en, hoewel thiopheen veel lager vriespunt heeft dan benzol, is toch ook door kristallisatie scheiding onmogelijk, omdat het in het benzol opgeloste thiopheen met zijn oplossingsmiddel te zaam vast wordt, daarmee vormend wat VAN 'T HOFF een vaste oplossing genoemd heeft.

In 1872 heeft A. ADRIAANSZ (destijds adsisent van den hoogleeraar GUNNING te Amsterdam, sedert overleden) de voornaamste physische eigenschappen van benzol uit teer en benzol uit benzoëzuur nauwkeurig vergeleken. Binnen de grenzen der waarnemingsfouten werd overeenstemming gevonden tusschen de kookpunten en de coëfficienten van uitzetting en breking, doch een daar buiten vallend onderscheid in soortelijk gewicht. Dat van teer-benzol (0.90125 bij 0° C.) was namelijk 0.00102 hooger, dan dat van benzol uit benzoëzuur. Hij wijst er met nadruk op, dat dit verschil bij alle temperaturen hetzelfde blijft en dus niet aan fouten der proefneming kan liggen. Toch durft hij, jammer genoeg, het niet aan een bijmengsel in het teerbenzol toe te schrijven, waaraan hij gedacht had, »omdat de hoogere

¹ Zoals V. MEYER mede aantoonde, gaat, om gelijke redenen, in het toluol (methylbenzol) methylthiopheen of thiotoleen over (C_6H_5S), en in het xylol (dimethylbenzol) het dimethylthiopheen of thioxeen (C_6H_4S). De overeenkomst tusschen benzol en thiopheen herhaalt zich dus bij beider homologen: om zoo te zeggen bij hun afstammelingen in de twee eerste geslachten.

»koolwaterstoffen, die het benzol (in de steenkolenteer) vergezellen, »het specifiek gewicht juist zouden doen verlagen." Dit laatste is waar, maar wat hij voorbij zag was de mogelijkheid eener verontreiniging met een nog onbekende stof van hooger soortelijk gewicht.

Tien jaar later werd VICTOR MEYER getroffen door een *chemisch* verschil tusschen beide benzolen. Toen hij namelijk een door BAEYER aangegeven reactie beproefde: bijvoeging van een weinig isatine¹ en schudden met sterk zwavelzuur, zag hij tot zijn verbazing, dat de verwachte blauwkleuring *niet* met benzol uit benzoëzuur, wel daarentegen met dat uit steenkolenteer kwam. Toch hadden zijn beide benzolen hetzelfde kookpunt en kon hij ook in andere opzichten daarin geen verschil vinden.

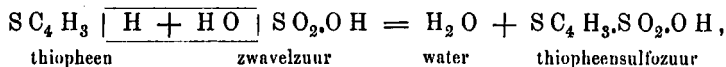
De bij de reactie met teer-benzol gevormde blauwe verbinding was door BAEYER *indophenine* genoemd en op grond van een kool- en waterstof-bepaling voor een condensatie-product verklaard van 1 molecule isatine en 2 moleculen benzol, onder verlies van 1 molecule water.

Hiervan uitgaande, vermoedde MEYER aanvankelijk, dat òf het teer-benzol een bijmengsel bevatte, dat op de wijze van zinkstof of van chlooraluminium de reactie tusschen twee organische stoffen (hier isatine en benzol) tot stand bracht, of dat omgekeerd in 't benzol uit benzoëzuur iets voorkwam, dat die werking belette. Doch noch de eerste, noch de tweede gissing won door verder onderzoek aan waarschijnlijkheid. Na vele vruchteloze proeven kwam hij eindelijk op 't goede spoor door het teer-benzol, vóór de bijvoeging van het isatine, lang met het zwavelzuur te schudden. Als dit geruimen tijd, circa tien uur, was voortgezet, dan bleek het na rust weer boven drijvend, nog onveranderd deel van het benzol 't vermogen verloren te hebben om de indophenine-reactie te geven. Doch werd nu het kleinere, wèl aangetaste deel in een retort verhit, dan distilleerde een olieachtig vocht over. Dit laatste, dat de blauwkleuring met zwavelzuur en isatine zeer sterk gaf, bevatte nog wel eenig benzol, maar was toch in hoofdzaak iets anders: het kwam eerst bij 83° C. aan de kook en bleek bij verder onderzoek een organische zwavelverbinding te zijn.

Om dit te verstaan, zij hier opgemerkt, dat, gelijk aan VICTOR MEYER nu spoedig bleek, het nieuwe lichaam (thiopheen) evenals de

¹ Een in lichtroode naaldjes kristalliseerend oxydatieproduct van indigo.

meeste aromatische stoffen, zich met zwavelzuur vereenigt tot een zoogenoemd sulfo-zuur, onder gelijktijdige vorming van water:



welke reactie bij verhitting zich weer omkeert, zoodat door de bovenvermelde verhitting in de retort weer zwavelzuur ontstond dat achterbleef, en thiopheen, dat als veel vluchtiger het eerst overdistilleerde. Wel is waar geeft ook benzol een sulfozuur, doch als men 't zwavelzuur niet zeer sterk neemt (men neemt daarvoor liefst rookend, zoogenoemd Saksisch) en niet verhit, dan is de inwerking slecht en houdt door het tevens gevormd en het zuur verslappend water, dat de reactie tracht om te keeren, spoedig geheel op. Van daar dat MEYER, door 't benzol in de kou lang met sterk Engelsch zwavelzuur te schudden, het voorhanden thiopheen nagenoeg geheel, het benzol zelf slechts voor een klein deel in sulfo-zuur deed overgaan.

Het was door de beschreven proeven voor VICTOR MEYER hoogst waarschijnlijk geworden, dat het indophenine niet ontstaan kon uit isatine en benzol, maar uit eerstgenoemde stof en thiopheen, en dat bijgevolg de genoemde blauwe verbinding zwavelhoudend moest zijn. Hij deelde zijn bevinding schriftelijk aan BAEYER mede, die hem een proefje van de kleurstof toezond. En werkelijk werd daarin zwavel in aanzienlijke hoeveelheid aangetoond.

Hoe is 't mogelijk, zal men vragen, dat men in 't laboratorium van BAEYER zulk een grove vergissing kon begaan?

De reden is niet, dat het onderzoek op zwavel in organische stoffen eenigszins moeilijk is, of niet met volkomen zekerheid uitvoerbaar, maar eenvoudig deze, dat men — zonder opzettelijke aanleiding daartoe — dit onderzoek dikwerf nalaat. In 't overgroot aantal organische verbindingen — met name van de in de natuur voorkomende — vindt men, behalve de nooit ontbrekende koolstof, slechts waterstof, zuurstof en hoogstens nog stikstof. Ziju daarin andere elementen te verwachten, (zooals bijvoorbeeld in eiwitstoffen en afstammelingen daarvan, in vele door kunst verkregen koolverbindingen, enz.) dan is de scheikundige op die mogelijkheid gevat en dan wordt het onderzoek daarop natuurlijk niet verzuimd. Doch als dat niet het geval is, gelijk hier bij de indophenine, dan wordt zulk een onderzoek dikwerf nagelaten en dit te eer, als men over slechts weinig stof beschikt en

niets offeren wil aan vermoedelijk overbodige proefnemingen, althans nog genoeg overhouden voor het steeds zeer gewenscht kwantitatief onderzoek. En daar men nu voor de kwantitatieve bepaling van de zuurstof geen goede directe methode bezit en het bedrag daarvan uit het verlies berekent, worden de fouten, bij de kwantitatieve bepaling der andere elementen begaan, door het voor zuurstof berekend gehalte gecompenseerd en aan 't oog van den onderzoeker onttrokken.¹

De fout is dan ook meer gemaakt, en een bekend voorbeeld daarvan is de taurine, (kristalliseerbaar ontledingsproduct van een der zuren uit de gal) die reeds jarenlang bekend was, vóórdat KEDTENBACHER daarin zwavel had aangetoond en wel tot een bedrag van ruim 25 pct.

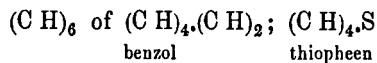
Doch keeren wij tot VICTOR MEYER en zijn thiopheen terug. Door de verhouding tot zwavelzuur, waarmede immers de verontreiniging veel gemakkelijker een sulfo-zuur gaf dan het benzol, was tevens het middel gevonden om het eerste aan het laatste te onttrekken. Doch daar zelfs 't uitschudden van 10 Liter teer-benzol — wat reeds een groote hoeveelheid is om in eens met de hulpmiddelen van een laboratorium te verwerken — hem te weinig opleverde om 't nieuwe lichaam naar eisch te bestudeeren, stelde hij zich met een chemische fabriek te Bazél in verbinding, die de eerste bewerkingen: uitschudden van minstens 250 Liter tegelijk en omzetting van het gevormd sulfo-zuur in een loodzout op zich nam. Uit het laatste, waarvan de bereiding 't verkrijgen van een zuiverder product waarborgde, kon nu in 't laboratorium te Zurich op verschillende manieren — 't beste voldeed distillatie met zoutzuur of met salmioniak — 't verlangde

¹ Wellicht zal men hieruit vermoeden, dat men bij gevolg voor een verbinding, ten onrechte voor zwavel-vrij gehouden, gezegd element dan geheel als zuurstof in rekening brengt. Dit is evenwel niet zoo: de geheele analyse wordt foutief. Als namelijk de zwavelhoudende stof, na weging, ter bepaling van haar gehalte aan kool- en waterstof — op de wijze zooals voor zwavel-vrije verbindingen gebruikelijk is — in de verbrandingsbuis gegloeid wordt, dan komt de zwavel, te zamen met de tot koolzuur geoxydeerde kool, als zuurstof-verbinding in het kali-apparaatje terecht. In het vertrouwen, dat dit laatste alleen zwaarder geworden is door 't opnemen van koolzuur, zal men dus de kool te hoog berekenen. Vandaar dan ook, dat BAEYER uit de eerste foutieve analyse der indophenine 84 pct. koolstof berekende (later, toen zij als zwavelverbinding op andere wijze geanalyseerd werd, slechts 67 pct.) en meenen kon, dat zij uit isatine en het aan koolstof rijke benzol ontstaan was. Naar wij thans weten, ontstaat de indophenine niet uit 1 molecule isatine en 2 moleculen benzol, maar uit een gelijk aantal moleculen van isatine en thiopheen.

lichaam verkregen worden en wel als een licht beweeglijk olieachtig vocht, met zwakken aan benzol herinnerenden reuk.

In zijn geoefende handen bleek weldra, dat hij een voor de chemie zeer interessante verbinding ontdekt had. Behalve toch het veel lager vriespunt en het iets hooger soortelijk gewicht, kwam dit aan zwavel rijk lichaam (ruim 38 pct.) in bijna alle physische, en zelfs ook in vele chemische eigenschappen met benzol overeen. Vandaar dan ook dat MEYER het den reeds vroeger verklaarden naam gaf, die men ongeveer door »gezwavelde benzol" zou kunnen vertalen. Gelijk benzol een moederstof is, waarvan een groote reeks verbindingen zijn af te leiden, is thiopheen dit op zijn beurt ook, en de overeenkomst in physische eigenschappen is niet zelden ook in de analoog gevormde derivaten nog te zien. Zoo zijn b.v. de mono- en dibroom-substitutieproducten van thiopheen, even goed als die van benzol, zware oliën, met nagenoeg overeenkomstige kookpunten, gelijken reuk, enz.

Die analogie tusschen benzol en thiopheen vindt haar uitdrukking dan ook in de voor deze stoffen aangenomen formules. Kan men zich van het chemisch gedrag van benzol rekenschap geven, door zich zijn molecule voor te stellen als een ring, waarvan zes atomen koolstof, die elk één atoom waterstof binden, de schakels zijn; thiopheen wordt, blijkens de uitvoerige studie van VICTOR MEYER en zijn leerlingen, 't beste opgevat als een benzol, waarin twee aangrenzende groepen kool- en waterstof (C H) door één atoom zwavel vervangen zijn. Aldus:



MEYER slaagde er voorts ook in verband aan te toonen tusschen thiopheen en twee reeds lang min of meer bekende verbindingen: pyrrol $(\text{C H})_4, \text{N H}$ en furfuraan $(\text{C H})_4 \text{O}$, waarvan de structuur geheel overeenkomstig is. In de eerste is het zwavelatoom van het thiopheen vervangen door een stikstof- en een waterstof-atoom (zoo-genoomde imide-groep), in de tweede door één atoom zuurstof. Beide zijn vloeistoffen van aan chloroform herinnerenden reuk en ontstaan door droge distillatie; de eerste is gevonden in steenkolen- en beenderen-teer, de laatste in 't vocht dat bij het droog distilleeren van suiker en kalk overgaat. Zoo goed als in thiopheen is daarin evenwel het benzol-karakter niet bewaard gebleven; 't beste nog in pyrrol.

Dat met 't behoud van het hoofdkarakter der verbinding zulke zon-

derlinge substituties mogelijk zijn: de aethien-groep C_2H_2 door een enkel zwavel-atoom, is niet minder merkwaardig, dan de indertijd zoo bevreedende vervanging van waterstof door chloor¹ en behoort, naar de juiste opmerking van den Italiaanschen scheikundige CAMICIAN, tot de belangrijkste vondsten, waarmee in den laatsten tijd de organische chemie verrijkt is.

Door de groote analogie met benzol was 't mogelijk aan de vele derivaten van het thiopheen aanstonds de voor elk passende plaats in het systeem toe te wijzen. Toch zijn deze geenszins een eentonige herhaling van de uit benzol afgeleide lichamen: wie in de organische chemie geen vreemdeling is, zal aanstonds begrijpen, dat het uit-treden van twee der zes gelijkwaardige waterstof-atomen het aantal der mogelijke substituties beperkt, en dat van den anderen kant het intreden van de vreemde eend in de bijt (het zwavel-atoom) 't aantal isomeren onder de derivaten doet toenemen. Om kort te gaan, bij alle eenheid is hier toch ook volop verscheidenheid. Van daar dat de studie der thiopheen-reeks onze opvatting van aromatische stoffen aanzienlijk verruimd heeft. Bovendien heeft zij er toe bijgedragen om eenigermate de kloof te dempen, die de genoemde verbindingen nog altijd scheidt van de andere groote afdeeling der organische chemie: de zoogenoemde vetlichamen.

Wij hebben boven gezien, dat VICTOR MEYER het thiopheen ontdekte doordien hij tusschen de benzolen uit gas-teer en benzoëzuur een chemisch verschil vond en niet rustte vóordat hij de oorzaak daarvan had opgespoord. Doch zooals dat gewoonlijk gaat, na de ontdekking bleek dat reeds anderen soortgelijke verschillen hadden waargenomen. Zoo de Berlijnsche hoogleeraar C. LIEBERMANN, die teer-benzol door schudden aan de lucht met salpeterigzuurhoudend zwavelzuur paarsblauw zag worden, terwijl benzol uit benzoëzuur geen kleuring gaf. Gelijk te verwachten was bleek het nu, na de ontdekking van VICTOR MEYER, dat deze proef niet een reactie op benzol, maar op thiopheen was. Zij wordt thans dan ook wel gebruikt, naast de indophenine-reactie, om in handels-benzol thiopheen aan te toonen.

Voorts was het reeds vóór 1882 aan velen niet onbekend, dat zelfs het zuiverste teer-benzol van den handel zwavelzuur bruin kleurde,

¹ Zie daarover: *Album der Natur*, 1885, blz. 194.

wat benzol uit benzoëzuur niet doet. Ook hieraan is het thiopheen schuld, want dit lichaam wordt door genoemd zuur onder koolafscheiding ontleed. Is het thiopheen met benzol verdund, gelijk dit in het teer-benzol het geval is, dan ontsnapt wel is waar een groot deel aan die ontleding onder vorming van een sulfozuur, gelijk wij gezien hebben, maar toch wordt er nog genoeg ontleed om zich door de genoemde bruinkleuring te verraden. Van daar dan ook, dat de vermelde afscheiding van thiopheen uit benzol niet zonder verlies uitvoerbaar is en VICTOR MEYER het opgegeven gehalte aan thiopheen ($\pm \frac{1}{2}$ pct.) berekende uit het zwavel-gehalte van het teer-benzol.

Eindelijk had men in die chemische fabrieken, waarin men — voor de bereiding van fluoresceïne en eosine — het teerbenzol eerst in disulfozuur en vervolgens in resorcine ($C_6 H_6 O_2$) omzet, de ervaring opgedaan, dat het voor 't verkrijgen van zuivere producten noodig was om het benzol eerst in de kou met zwavelzuur te schudden, vóódat men het met een nieuwe hoeveelheid verwarmde.

Men ziet hieruit opnieuw, dat bij ontdekkingen het toeval slechts een ondergeschikte rol speelt. Niet iedereen heeft de begaafdheid en het geduld om van zulk een toeval gebruik te maken.

Hoeveel malen zullen denkende wezens een kerkkroon hebben zien schommelen en een appel van den boom zien vallen, vóódat GALILEI en NEWTON van diezelfde toevallige waarnemingen partij trokken? Het thiopheen kan zich in belangrijkheid zeker niet meten met de wetten van den slinger en van de algemeene aantrekkingskracht, maar de bovenvermelde één honderd en drie verhandelingen bewijzen toch wel, dat het een even dankbaar als vruchtbaar onderwerp voor de chemie was en stempelen VICTOR MEYER tot een van die zeldzame natuuronderzoekers, die van een schijnbaar weinig beduidende waarneming een kostelijk gebruik weten te maken.
