

OVER EEN KETON-VERBINDING

AFGELEID VAN

W I J N S T E E N Z U U R.

DOOR

E. M U L D E R.

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

DEEL I. No. 7.

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1893.



# OVER EEN KETONVERBINDING, AFGELEID VAN WIJNSTEENZUUR. <sup>1)</sup>

DOOR

**E. MULDER.**



Dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl wordt onder den invloed van aethylchloride omgezet in een zoogenaamd *oplosbaar* en *onoplosbaar* product <sup>2)</sup>. Wordt het *oplosbare* product opgelost in alcohol met cuprichloride, en deze oplossing uitgestort in water, dan ontstaat een *gekrystalliseerde* koperverbinding, waarvan reeds melding werd gedaan in de vorige Verhandeling. Dit lichaam nu werd in de eerste plaats nader onderzocht.

*Over de gekrystalliseerde koperverbinding, afgeleid van oplosbaar product.* Bij herhaling werd dit lichaam gemaakt en van verschillende bereidingen analyses gedaan, omdat er alle aanleiding toe bestond, om het als scheikundig zuiver te beschouwen, en het meer of min tot grondslag zou kunnen strekken voor het geheele onderzoek.

V. Het alcoholisch filtraat van bereiding X (omgekrystalliseerd uit gewonen abs. alcohol), werd geplaatst onder een exsiccator, en het terugblijvende omgekrystalliseerd uit abs. aether. De kristallen waren zeer goed gevormd en bezaten een sterken glans. De stof werd verbrand met een mengsel van chroomzuur lood en kaliumbichromaat, terwijl innig werd vermengd.

Een hoeveelheid van 0,6091 gr. dezer stof gaf 0,9237 gr. kool-dioxyde en 0,2979 gr. water.

VI. De volgende analyse werd gedaan van een product, dat *niet* was omgekrystalliseerd. En werd alleen verbrand met chroomzuur lood, en innig vermengd.

---

<sup>1)</sup> Met een aanhangsel, betrekking hebbende op eenige aethylaten, succinylburnsteen-zuur, brandigdruivenzuur en neutraal baryumtartraat.

<sup>2)</sup> Zie „Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. van Wetenschappen”, Afd. Natuurkunde 3e Reeks, D. VIII p. 171; Deel IX p. 1.

Een hoeveelheid van 0,3056 gr. stof gaf 0,4704 gr. kooldioxyde en 0,1536 gr. water.

VII. Het product reeds omgekristalliseerd uit alcohol (zie later bereid. X), werd omgekristalliseerd uit abs. aether. Er werd verbrand met chroomzuur lood, en innig vermengd.

0,3724 gr. stof gaf 0,5717 gr. kooldioxyde en 0,1873 gr. water.

VIII. Dinatrium-druivenzuur aethyl geeft evenzoo met aethylchloride een *oplosbaar* product, en dit met koperchloride een kristallijne koperverbinding. Een hoeveelheid van 0,4757 gr. stof gaf 0,0829 gr. cuprioxyde, bevattende 0,066207 gr. koper (zie later).

Plaatst men alle analytische uitkomsten van deze kristallijne koperverbinding, berekend op 100 gew. d., bij elkander, dan heeft men :

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
koolstof	—	41,8	41,6	—	41,4	42,0	41,9	—
waterstof	—	5,5	5,7	—	5,4	5,6	5,6	—
koper	13,9	—	13,9	13,9	—	—	—	13,9

Bij gevolg zou de samenstelling gemiddeld de volgende zijn:

		$C_{16} H_{24} Cu O_{11}$ (C = 11,97; Cl = 15,96; en Cu = 63,3) eischt:
koolstof	41,7	42,1
waterstof	5,5	5,3
koper	13,9	13,9.

Het zou eenige vervreemding kunnen verwekken, dat de *koolstof* niet in die mate stemt, als het geval is met het *koper*. Maar de reden hiervan is blijkbaar deze, dat de stof moeielijk verbrandt; zoo bleek, dat vóór de verbranding innig moet vermengd worden. Het product, dat niet werd omgekristalliseerd en het fijnst verdeeld was, gaf dan ook in den regel het hoogste gehalte aan koolstof.

De koperbepaling door gloeiing, is wel zoo eenvoudig mogelijk, en kan zeer nauwkeurige uitkomsten geven, wanneer daartoe veel tijd wordt gebruikt. De methode ter bepaling is in zooverre getoetst, als het terugblijvende met verdund salpeterzuur werd behandel'd, ingedampt, en gegloeid, met inachtneming van de vereischte voorzorgen (dat eenige dagen vordert). Het verschil is in den regel gering, want het grootste was, dat 0,4167 gr. stof, bij gloeiing gevende 0,0725 gr. cuprioxyde, na behandeling met salpeterzuur gaf 0,0731 gr., dus een verschil van 0,0006 gr., overeenkomende met 14 p.c. koper in plaats van 13,89 p.c..

*Ontledingstemperatuur; kristallisatie-water.* Het is van veel belang, wil men de betrekkelijke structuur der kristallijne koperverbinding leeren kennen, om te weten, of dit lichaam al of niet kristalwater bevat. Want neemt men als moleculair-formule  $C_{16} H_{24} Cu O_{11}$ , dan zou, in de veronderstelling der aanwezigheid van 1 aq., de formule worden  $C_{16} H_{22} Cu O_{10}$ , of van het lichaam in vrijen staat  $C_{16} H_{24} O_{10} = 2 C_8 H_{12} O_5$  (daar Cu tweewaardig is, zou dan de mol. formule kunnen zijn  $C_8 H_{12} O_5$ ). Maar het is ook mogelijk, dat  $C_{16} H_{26} O_{11}$  is te beschouwen als overeenkomende met  $(C_8 H_{13} O_5)_2 O$ .

Men ging aanvankelijk uit van de gekristalliseerde koperverbinding uit abs. aether omgekristalliseerd. Geplaatst onder een exsiccator alleen met *natrium* (zonder zwavelzuur; bij vorige proeven werd tevens van zwavelzuur gebruik gemaakt), bleef de glans der kristallen *onveranderd*. Bij verhitten in een klein buisje (dat uitgetrokken was, om te dienen als smeltbuisje), grootendeels gevuld met de stof, in een oliebad, voorzien van een gevoeligen regulator, bij  $110^\circ$ , gedurende ongeveer een half uur, veranderde de glans der kristallen evenmin. Maar verhit bij  $115^\circ$ , onder genoegzaam dezelfde omstandigheden, bleek het bovenste gedeelte der kristallen te zijn mat geworden, in sterkere mate het geval bij verhitten bij  $120^\circ$ . Een stukje blauw lakmoespapier, vooraf gebracht in het bovengedeelte van het uitgetrokken buisje, met een kleine kurk gesloten, werd onderaan rood gekleurd. Verhit bij  $130^\circ$  (het betreft nog altijd hetzelfde buisje en dezelfde stof), ving de kleine massa aan met van onderen te smelten, terwijl de lichtgroene kleur overging in een donkergroen (het lakmoespapier wordt betrekkelijk meer rood gekleurd); het bovengedeelte evenwel, dat mat was geworden, smolt niet, hetgeen wel is op te merken. Uit het medegedeelde zou men kunnen besluiten, dat de kristallijne koperverbinding

1<sup>o</sup>. waarschijnlijk *geen kristalwater* bevat;

2<sup>o</sup>. *geen* eigenlijk smeltpunt bezit, en

3<sup>o</sup>. kan ontleed worden bij verhitten onder toetreding van lucht, en in dat geval de schijnbare smeltingstemperatuur wordt verhoogd. Alhoewel de donkergroene kleur bij smelten, na verloop van eenigen tijd, weder helder groen kan worden, werd toch geen kristallisatie waargenomen.

Om den invloed der lucht te ontgaan, werd een weinig *zand* (vooraf gegloeid) in het buisje op de stof gedaan; onder die omstandigheden bleven de kristallen, na een half uur te zijn verhit bij  $120^\circ$ , den glans behouden, en zelfs bij  $126^\circ$  (ook werd het lakmoespapier niet rood gekleurd). Bij ongeveer  $129^\circ$  evenwel

vertoonde de stof hier en daar donkere punten (als gevolg eener donkergroene kleur), om bij 130° geheel te smelten, terwijl het lakmoespapiertje werd rood gekleurd.

Men begrijpt, dat, aldus te werk gaande, de ontledingstemperatuur niet zou kunnen bepaald worden naar de gewone methode, die integendeel aanbeveelt den tijd der proef kort te nemen. Het bad werd thans vooraf gebracht op langzamerhand stijgende temperaturen (gebruik makende van een regulator; en tevens van eenig zand op de stof). Het bleek echter, wat reeds vooruit te voorzien was, dat de ontledingstemperatuur (schijnbare smelting) op die wijze niet nauwkeurig is te bepalen. Wel geschiedt die bepaling snel, maar de kans is overgroot, om de zoogenaamde ontledingstemperatuur te hoog aan te slaan. Over dit onderwerp zal in een afzonderlijke verhandeling gesproken worden.

Uit het medegedeelde zou men nog niet mogen besluiten, dat de gekristalliseerde koperverbinding vrij is van kristalwater; wel daarentegen volgt er uit, dat ingeval zij kristalwaterhoudend is, de ontledingstemperatuur (schijnbare smelting) beneden die is waarbij het kristalwater ontwijkt (zooals men reeds deed opmerken, zou de formule der vrije verbinding kunnen zijn  $(C_8 H_{13} O_5)_2 O$ ).

*Over eenige eigenschappen der koperverbinding.* De alcoholische oplossing van dit lichaam vertoont geen zure reactie met blauw lakmoespapier. Wat de kleur betreft dezer koperverbinding, zoo helt de *groene* kleur een weinig over naar *geel*, en is veel meer een grasgroen, terwijl bijv. die van cuprumaceet-azijnzuur aethyl (ter vergelijking gemaakt), wel groen is, maar meer overgaande tot blauw. De koperverbinding is weinig oplosbaar in aethylchloride bij gewone temperatuur (er werd uitgegaan van 0,1 gr. op 5 gr. aethylchloride; watervrij-cuprichloride bleek daarin onoplosbaar te wezen).

*Over een koperverbinding bij staan veranderd.* Er werd van de zelfde verbinding gemaakt volgens de gewone methode (praeparaat X), en men kristalliseerde om uit gewonen abs. alcohol, terwijl de kristallen werden geplaatst onder een exsiccator. Na verloop van eenige maanden hadden de kristallen hun glans verloren; hoegenaamd niet het geval met andere producten, eveneens omgekristalliseerd uit alcohol of abs. aether, onder genoegzaam dezelfde omstandigheden. Er werd een analyse gedaan van deze kristallen, die bij staan aan de oppervlakte waren *mat* geworden.

Een hoeveelheid van 0,3497 gr. stof gaf 0,548 gr. kooldioxyde en 0,1737 gr. water;

0,4542 gr. gaf 0,0808 gr. koperoxyde bij gloeiing (bevattende 0,06452 gr. koper), wordende na toevoeging van eenig verdund sal-

peterzuur, indampen en gloeien 0,0817 gr., bevattende 0,06524 gr. koper. Koolstof en waterstof werden nog bepaald naar de eerst gevolgde methode. Op 100 gew. d. berekend is dit:

koolstof	42,7
waterstof	5,5
koper	14,4.

Zooals blijkt, is het gehalte aan koolstof en koper iets hooger, maar is dat aan waterstof ongeveer hetzelfde. Voor de verhouding in aantal atomen tusschen koper en koolstof vindt men op 1 at. koper 15,71 at. koolstof (de eerste gloeiing overeenkomende met 14,2 pCt. koper zou geven 15,92).

*Over een ontledingsproduct der gekristalliseerde koperverbinding met zwavelwaterstof.* Een hoeveelheid van 2,125 gr. werd opgelost in 70 gr. gew. abs. alcohol, en hierbij gedaan van een alcoholische oplossing van zwavelwaterstof in geringe overmaat, vervolgens gefiltreerd, en het filtraat geplaatst onder een exsiccator met zwavelzuur. Er bleef 1,239 gr. terug van een siropige vloeistof; de formule  $C_{16}H_{24}CuO_{11}$  (= 454,38) vordert 1,838 gr. van een lichaam der formule  $C_{16}H_{26}O_{11}$ , dat dus een verschil geeft van  $1,838 - 1,239 = 0,599$  gr.. De opmerkingswaardige doordringende reuk van het versche product (bij staan onder een exsiccator verdwijnt die reuk), deed al reeds denken aan een gedeeltelijke ontleding.

0,3691 gr. van dit product gaf 0,6907 gr. kooldioxyde en 0,2165 gr. water;

0,3971 gr. van dezelfde bereiding, na staan der stof op nieuw onder een exsiccator, gaf 0,7296 gr. kooldioxyde en 0,2299 gr. water.

De stof werd gedaan in een schuitje, en verbrand met chroomzuur lood.

Berekend op 100 gew. d. komt het overeen met:

	1.	2.	$C_{16}H_{26}O_{11}$ eischt:	$C_{16}H_{26}O_{11}-H_2O$ eischt:
koolstof	51,1	50,1	48,7	51,0
waterstof	6,5	6,4	6,6	6,4

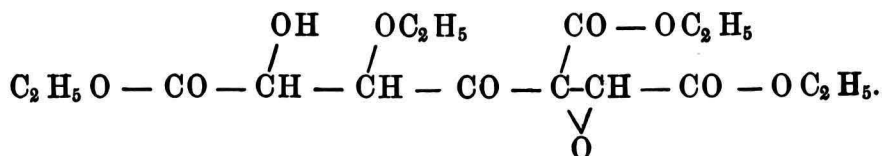
Het lichaam is weinig oplosbaar in water, terwijl de oplossing *kersrood* wordt gekleurd door ijzerchloride (zooals dit het geval is met het lichaam van het zoogenaamde *onoplosbare* product afgeleid met chloorwaterstofgas). Met barytwater geeft de stof een onoplosbare verbinding.

De reacties met ferrichloride en barytwater zijn gedaan met een product dat langen tijd onder een exsiccator had gestaan.

De waterige oplossing (na verwijdering door filtratie van een weinig eener stof in suspensie) geeft met een waterige oplossing van *phenylhydrazine* een kleurlooze *kristallijne* verbinding (dubbelbrekende plaatjes), gemakkelijk te onderscheiden van de verbinding die *brandigdruivenzuur* vormt met phenylhydrazine, in zooverre als deze laatste uit kokend water kan worden omgekristalliseerd <sup>1)</sup>, terwijl de eerste verbinding bij verhitting met water een *vloeibaar* lichaam doet ontstaan, dat bij bekoeling niet kristalliseert. Ook is de tweede verbinding lichtgeel gekleurd, terwijl zij optreedt in prisma's (dubbelbrekend). De verbinding afgeleid op gemelde wijze, vertoont onder water ook weldra *gasbellen* (wel kooldioxyde).

De alcoholische oplossing wordt niet neêrgeslagen door een waterige oplossing van phenylhydrazine.

Uitgaande van de veronderstelling, dat de gekristalliseerde koperverbinding die is van aethyltartryl-wijnsteenzuur aethyl, zou er een anhydriisch lichaam kunnen bestaan van de formule  $C_{16}H_{24}O_{10}$  en de structuur:



Maar het zij nogmaals gezegd, dat de structuur der oorspronkelijke stof verre is van bewezen, nog in meerdere mate het geval met dit laatste lichaam daarvan afgeleid.

*Dinatrium-wijnsteenzuur aethyl*, in alcoholische oplossing, tegenover cuprichloride en ferrichloride, en dit mengsel tegenover water. Bij een alcoholische oplossing van dinatrium-wijnsteenzuur aethyl, op de gewone manier gemaakt (0.29 gr. natrium, 6 gr. zuivere alcohol en 1,315 gr. wijnsteenzuur aethyl), werd gedaan een alcoholische oplossing van cuprichloride ( $CuCl_2 + H_2O$ ), te weten 0,479 gr. opgelost in 6 gr. gew. alcohol. Het geheel vormt een oplossing met schoon *blauwe* kleur, die met water geen neêrslag doet ontstaan (men stortte deze uit in 25 gr. water). In deze proef is de verhouding tusschen natrium en koper die uitgedrukt door 2 Na en  $\frac{1}{2}$  Cu. In de volgende werd genomen de verhouding

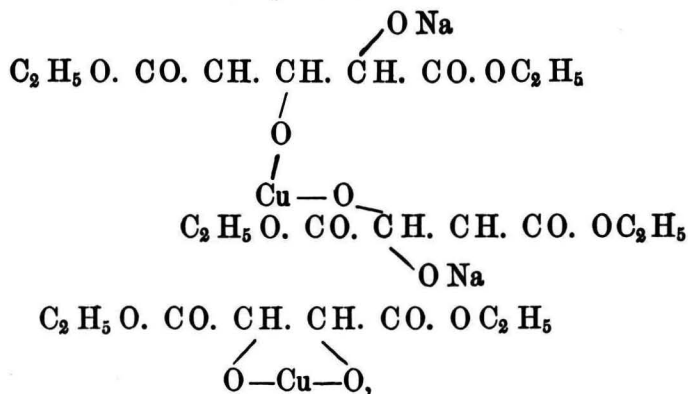
<sup>1)</sup> De aethylverbinding smelt evenmin onder 100°. Zie Handb. Org. Chem. Beilstein III, 949 (1890).



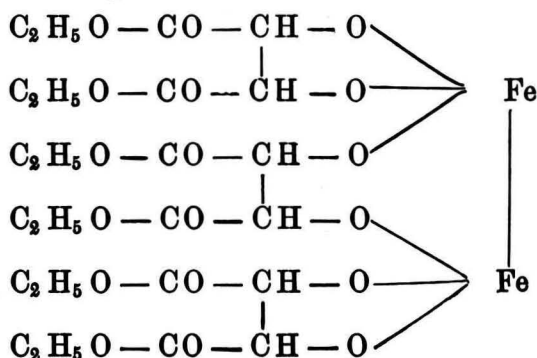
van 2 Na en Cu, onder overigens gelijke omstandigheden. De uitkomst was dezelfde, alleen was de *blauwe* kleur wat sterker. Geplaatst onder een exsiccator, blijft een amorphe *blauw*-gekleurde massa terug, onoplosbaar in abs. aether.

Reeds in een vorige Verhandeling <sup>1)</sup> deed men opmerken, dat mononatrium-wijnsteen-zuur aethyl zich op overeenkomstige wijze verhoudt tegenover cuprichloride. Het doel dezer proeven was, om er zich van te overtuigen, dat de gekristalliseerde koperverbinding geen metaalverbinding is van wijnsteen-zuur, maar wel van een omzetting-product van dit zuur. Ook met 't oog hierop, werd dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl in alcoholische oplossing met *watervrij* ferrichloride (gesublimeerd) behandeld, en wel in een verhouding uitgedrukt door  $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$  en 6 Na. Er ontstaat *geen* neêrslag, alleen blijft de oplossing troebel, ook na filtreeren. Na uitstorten in water, wordt de aanvankelijk troebele massa helder, om na eenigen tijd een afzetsel te vormen van gelijke kleur als de oplossing; van een *kersroode* verkleuring was evenwel geen sprake.

De *koper*-verbindingen, alsmede de verbinding met ijzer, zijn blijkbaar voor te stellen door de volgende formules:



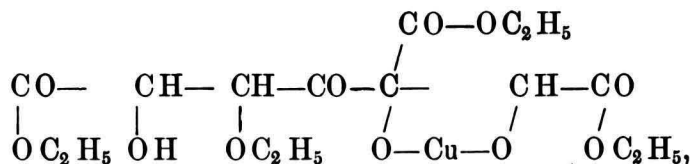
en die van ijzer:



<sup>1)</sup> Verslagen en Meded. Kon. Akad. v. Weten. Afd. Nat. 3e reeks, D. IX, p. 170.

Voor het oogenblik kan er geen aanleiding zijn, om zich te be-  
geven in een bestudeeren dezer metaalverbindingen. Maar zooveel  
schijnt wel genoegzaam vast te staan, dat de veronderstelling, dat in  
de zoogenaamde kopervloeistof met schoon blauwe kleur, het koper  
zich bevindt in het *alkoholisch* gedeelte van het molecuul, thans  
meer als een feit kan worden beschouwd.

*Natriumaethylaat tegenover de gekristalliseerde koperverbinding.*  
Zoowel analyse als wijze van ontstaan, en tevens eenige eigenschap-  
pen van dit lichaam, deden daaraan voorloopig de formule teekenen :



welke formule evenwel niet alleen getoetst moet worden, maar waar-  
schijnlijk eenige wijziging behoeft. Om die reden wilde men daarvan  
een gekristalliseerde verbinding met een *eenwaardig* metaal afleiden,  
terwijl men tevens zou reageeren op een rest OH, ten einde te  
weten, of een dusdanige rest in het molecuul is aan te nemen;  
natriumaethylaat scheen daartoe aangewezen.

In een klein uitgetrokken buisje werd (met een kleinen trechter;  
alles gewogen) de vereischte hoeveelheid gedaan eener oplossing van  
0,1 gr. natrium opgelost in 3 gr. *zuiveren* alcohol (zich bevindende  
in een reageerbuisje, gesloten met een kleinen trechter, aan 't einde  
toegesmolten; het geheel voor en na gewogen met de oplossing),  
vervolgens er ongeveer 5 gr. zuivere alcohol aan toegevoegd, ge-  
wogen, daarna 0,1 gr. der gekristalliseerde koperverbinding, de buis  
(slechts weinig lucht bevattende) toegesmolten, en het geheel ge-  
schud.

Men ging uit van de verhouding uitgedrukt door 1 tot en met  
8 Na op Cu (als grondslag nemende de koperbepaling, zijnde 13,9  
p. c.). De buizen werden vooraf met *zuiveren* alcohol gewasschen.

**1 Na op 1 Cu.** De oplossing heeft veeleer een *groenblauwachtige*  
kleur, en blijft gedurende vele uren helder. Maar na langer staan  
zet zich af van een amorphe stof, trouwens in zeer geringe hoeveel-  
heid. Bij uitstorten in een verdunde oplossing van azijnzuur (bevat-  
tende 1 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> op 1 Na), schijnt de oorspronkelijke gekristalli-  
seerde koperverbinding zich af te zetten.

**2 Na op 1 Cu.** Er ontstaat een geleachtige massa (het mengsel  
wordt behoorlijk geschud, zoo ook in de bovenstaande proef) van  
een *blauwe* kleur, het geheele buisje vullende. Na verloop van eenigen

tijd trekt de geleiachtige massa zich meer of min samen, en wordt de kleur meer *blauwgroenachtig*.

**3 Na op 1 Cu.** Ook bij deze proef wordt de kleur van meer groen weldra *blauw*, en gaat de geheele massa over in een gelei, zooals bij de voorgaande. Met den tijd verliest de kleur eveneens in sterkte en schoonheid, toch blijft de kleur die van blauw, terwijl de geleiachtige massa zich samentrekt. Tevens is de bovendrijvende vloeistof kleurloos. Na filtratie geplaatst onder een exsiccator, blijft een amorphe stof terug van blauwgroenachtige kleur, die door ferrichloride wordt rood gekleurd, als het geval is met het alcoholische fitraat.

**4 Na op Cu.** Het lichaam aanvankelijk afgezet, is merkbaar minder volumineus. In 't begin is de kleur blauw, maar verliest met den tijd in sterkte en frischheid.

**5 Na op Cu.** De massa bezit een blauwe kleur, maar is minder geleiachtig; ook verandert de kleur niet snel. Het vloeibaar gedeelte blijft nagenoeg kleurloos.

**6 Na op Cu.** De massa is evenzoo minder geleiachtig; de blauwe kleur is vrij bestendig, bovendrijvende vloeistof blijft genoegzaam kleurloos.

**7 Na op Cu.** Er vormt zich een afzetsel van dezelfde kleur, maar na eenige weken was het vloeibare deel geelbruin geworden.

**8 Na op Cu.** De blauwe kleur eindigt met minder frisch te zijn, veeleer vaal; het vloeibare deel wordt langzamerhand geelbruin gekleurd.

Het doel der laatste proeven, en wel vooral der twee laatsten, was om de grens van verzadiging van het aanwezige of gevormde zuur, te overschrijden.

De verbinding met blauwe kleur zou kunnen zijn *koperaethylaat*, vermengd of verbonden met een natriumafgeleide van het oorspronkelijk lichaam. Om die reden wenschte men koperæthylaat te leeren kennen. Dit lichaam, tot nog toe naar 't schijnt onbekend, werd aldus gemaakt. In een klein uitgetrokken buisje (vooraf met zuiveren alcohol gewasschen), werden (met een kleinen trechter) ongeveer 6 gr. zuivere alcohol gebracht; daarin vervolgens 0,1 gr. natrium opgelost, gewogen, en bijgedaan ongeveer 0,291 gr. water-vrij cuprichloride ( $\text{Cu Cl}_2$ ) (zoodat de verhouding die was uitgedrukt door 2 Na op Cu); de buis werd toegesmolten (er was uiterst weinig lucht in), en de massa geschud. Het geheel verandert in een *geleiachtige* massa met *donkerblauwe kleur*, namelijk die van indigoblauw.

*Cuprochloride* werkt niet in op natriumæthylaat onder deze omstandigheden.

Het is duidelijk, dat het koper-aethylaat:  $\text{Cu} < \begin{matrix} \text{O} & \text{C}_2 \text{H}_5 \\ & \text{O} & \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$ , onder deze omstandigheden ontstaan, verbonden zou kunnen zijn met alcohol, en zelfs met chloornatrium (tevens gevormd).

Gemelde reactie *mislukt volkomen* met *gewonen* abs. alcohol, die een minder volumineuse massa doet ontstaan, met vuilgroene onstandvastige kleur, en, steeds ontaardende, eindigt met bruin te zijn.

Uitgaande van 2 en 3 Na op Cu, wordt, zooals gezegd, de geheele massa geleachtig met blauwe kleur. Mogelijk is, dat hierbij *koper-aethylaat* ontstaat, niettegenstaande de kleur van dit lichaam donkerder is en gelijk op die van indigoblaauw. Het koper-aethylaat kan namelijk verbonden zijn met een natrium-verbinding van het oorspronkelijke lichaam. In ieder geval heeft de ontstane verbinding slechts een tijdelijk bestaan, want niet alleen trekt de gelatineuse massa zich zamen, maar de kleur wordt minder levendig en blauw-groenachtig enz., *koper-aethylaat* daarentegen houdt zich vrij goed, ingeval de toegesmolten buis weinig lucht bevat.

Uit het voorgaande volgt vrij duidelijk, dat het molecuul oorspronkelijk weinig verandert, bij het inbrengen van 1 Na op Cu, maar dat dit meer en meer wordt ontleed, naarmate de hoeveelheid natrium toeneemt.

*Bijtende soda tegenover de gekristalliseerde koper-verbinding.* Reeds was deze verhouding in kwalitatieven zin eenigermate nagegaan <sup>1)</sup>; thans wenschte men deze meer quantitatief te leeren kennen, als vroeger werkende met toegesmolten buizen. Er werd aldus geëxperimenteerd. In een buis werd gedaan van de noodige hoeveelheid eener alcoholische oplossing van natriumaethylaat (ongeveer 0,1 gr. natrium en 3 gr. alcohol) van een *bekend* gehalte, er vervolgens ongeveer 4 gr. water bijgedaan, en ten slotte 0,1 gr. der koper-verbinding; de buis werd toegesmolten, en geschud. Men nam de verhouding, uitgedrukt door 1 Na tot en met 6 Na op Cu (uitgaande van de koperbepaling, overeenkomende met 13,9 p.c.).

**1 Na op Cu.** Slechts een deel der koper-verbinding werd opgelost, terwijl de oplossing een blauwgroenachtige kleur vertoonde.

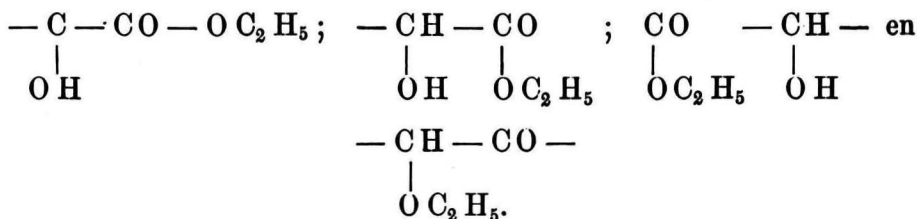
**2 Na op Cu.** Bijkans alles werd opgelost, terwijl de oplossing een blauwgroenachtige kleur had. Na verloop van eenige weken zette zich af van een lichaam met genoegzaam dezelfde kleur, den indruk gevende van kristallijn te zijn.

---

<sup>1)</sup> Verslagen en Mededeelingen der Kon. Akad. v. Wetensch. Afd. Nat., 3e reeks, D. IX, p. 170.

**3 Na op Cu.** Na tosmelten der buis moest langen tijd worden geschud, alvorens de oorspronkelijke verbinding genoegzaam geheel was ontleed, als het geval was uitgaande van 2 Na op Cu. Ook werd bijna alles opgelost. Maar na staan wordt er een lichaam afgezet met blauwgroenachtige kleur; somwijlen zet zich aanvankelijk af van een gekristalliseerde verbinding met een kortstondig bestaan. Schudt men van tijd tot tijd, dan ziet men deze afzetsels verdwijnen en een ander lichaam optreden met blauwgroenachtige kleur in ligte kleine kristallen, terwijl de vloeistof evenzoo een blauwgroenachtige kleur vertoont. Al die omzettingen vorderen *eenige weken*. Wanneer er evenwicht is ontstaan, en men opent de buis, dan wordt men al dadelijk getroffen door den sterken reuk naar *azijnzuur aethyl*. Na filtreeren werd de kristallijne massa gedaan tusschen filtreerpapier; na droogen vormt zij veelal een vlokke massa, *oplosbaar in water*. De oplossing wordt *rood* gekleurd door ferrichloride, en zoo ook na staan onder een exsiccator en op nieuw oplossen in water. Uit de oplossing in water zet zich eveneens een kristallijne stof af met blauwgroenachtige kleur, maar deze wordt *niet* rood gekleurd door ferrichloride. Bij toevoeging van bijtende potassen, wordt de kleur blauw, maar het koper is *niet* meer in oplossing, waarvan men zich kan overtuigen door filtreeren.

Later hoopt men op deze stof te kunnen terugkomen, die evenwel moeielijk is te zuiveren, daar andere verbindingen te gelijker tijd optreden, en de hoeveelheid, waarover men te beschikken heeft, tamelijk beperkt is. Wat betreft het ontstaan van azijnzuur aethyl, tartrylwijnsteenzuur aethyl bevat niet minder dan vier groepen die het zouden kunnen doen ontstaan (zie de formule dier koperverbinding p. 10), te weten die volgen:



**4 Na op Cu.** Er ontstaat aanvankelijk een amorph neêrslag met blauwgroenachtige kleur, en een vloeistof van gelijke kleur. Maar na weken te hebben gestaan (als altijd in een toegesmolten buis), is dit eerst omgezet in een kristallijn lichaam van dezelfde kleur in den vorm van fijne naalden.

**5 Na op Cu.** Eerst vorming van een overeenkomstig neêrslag,

maar de vloeistof is *kleurloos*. Ook dit afzetsel schijnt met den tijd te worden omgezet in een kristallijne verbinding.

**6 Na op Cu.** De uitkomst is ongeveer dezelfde als in de vorige proef, alleen ontstaat een uiterst kleine hoeveelheid eener kristallijne stof, die kleurloos schijnt te wezen.

*De kristallijne koperverbinding tegenover phenylhydrazine.* Doet men aanvankelijk wat water op de koperbinding, vervolgens eenig verdund zoutzuur ter oplossing, en voegt dan zoutzure *phenylhydrazine* toe, zoo ontstaat, al schuddende, een *olieachtig* lichaam. Aceet-azijnzuur aethyl kan met phenylhydrazine evenzoo een olieachtige verbinding geven, zooals het eerst werd waargenomen door E. FISCHER <sup>1)</sup>. Maar NEF vond, dat dit vloeibare lichaam niet het eerste product is der reactie, dat integendeel een *kristallijne* stof vormt (werkende namelijk in *aetherische* oplossing). Naar onze ervaring geeft aceet-azijnzuuraethyl in *zoutzure* oplossing geen olieachtig lichaam (toch wel met zoutzure phenylhydrazine) onder omstandigheden, waaronder de koperverbinding wel een zoodanig lichaam kan doen ontstaan. Het besluit zou dus zijn, dat gemelde twee olieachtige producten niet identisch zijn.

De hoeveelheid stof tot een nader onderzoek vereischt, was niet voorhanden.

*Over de moedervloeistof der gekristalliseerde koperverbinding*  $C_{16}H_{24}CuO_{11}$ . Daar de opbrengst hiervan tamelijk beperkt is, volgt er uit, dat de moedervloeistof de grootste hoeveelheid moet bevatten aan ontledingsproducten. Al dadelijk wordt men getroffen door den eigenaardigen en *doordringenden* reuk der moedervloeistof, die niet wordt aangetroffen bij het mengsel der *alkoholische* oplossing van oplosbaar product en cuprichloride.

Doet men bij deze vloeistof met groene kleur sodaloog, dan wordt de kleur blauw. De vloeistof wordt *rood* gekleurd door ferrichloride. Een waterige oplossing van phenylhydrazine geeft aanvankelijk een neerslag van cupro-oxyde, daarna van een ander afzetsel, wellicht kristallijn, maar in een betrekkelijk zeer beperkte hoeveelheid.

Bij plaatsen der moederstof onder een exsiccator (met zwavelzuur), geschiedt het soms, dat er van een kristallijne groenblauwachtig gekleurde stof *D* wordt afgezet. Het afgeschonken vocht doet aan de oppervlakte van een olieachtig lichaam afzetten, eveneens in kleine hoeveelheid. Na filtratie zet zich weldra uit de oplossing

---

<sup>1)</sup> Zie Knorr: Ann. Ch. Ph. 298, 137; Ber. 16, 2597.

<sup>2)</sup> l. c. 266, 52—138; en extract: Ber. 25, 18.

(onder den exsiccator) kristallen af van chloornatrium. De terugblijvende vloeistof laat ten slotte een massa terug, die *geen* roode verkleuring meer geeft met ferrichloride. Na oplossen in water, doet barytwater, bij gedeelten bijgevoegd, eindelijk een kleurloos neêrslag ontstaan.

Gemeld lichaam *D*, van een ander afzetsel gescheiden door wasching op metalen gaas, daarna gedroogd tusschen papier, en vervolgens onder een exsiccator geplaatst, bleek effloresceerbaar te zijn, daarbij de oorspronkelijke kleur meer of min behoudende. Dit lichaam is zeer weinig oplosbaar in water en alcohol, zelfs bij verhitten; en geeft geen verkleuring met ferrichloride.

*Koperverbinding afgeleid van het onoplosbare product* <sup>1)</sup>. Op 5 gr. van dit product werden genomen 6,54 gr. cuprichloride ( $\text{Cu Cl}_2 + \text{aq.}$ ), overeenkomende met 2 Cu op 2 Na (bijgevolg de dubbel theoretische hoeveelheid), opgelost in 6 gr. gewonen abs. alcohol. Het mengsel werd geplaatst onder een exsiccator (zonder zwavelzuur), en de massa nu en dan fijn gewreven. Er kwam vrij van een gas (wel kooldioxyde). De massa werd na verloop van eenige dagen gedaan op een filtrum, gewasschen met alcohol, tot geen cuprichloride meer werd opgelost, vervolgens geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur) tusschen filtreerpapier (later werd er een kroes met natrium bijgeplaatst. Het terugblijvende vormt een amorphe groengekleurde, massa, in water oplosbaar, en door ferrichloride wordende rood gekleurd. De opbrengst bedroeg die van 4,84 gr..

Een hoeveelheid van 0,3966 gr. stof gaf 0,2239 gr. kooldioxyde en 0,0759 gr. water;

0,3571 gr. stof liet na gloeiing achter 0,2218 gr., na behandeling met water, gebracht op een filtrum, gewasschen en op nieuw gegloeid, herleid tot 0,0859 gr. cuprioxycide, bevattende 0,068602 gr. koper.

Berekend op 100 gew. d. komt dit overeen met:

koolstof	15,4
waterstof	2,1
koper	19,2.

Het verkregen lichaam kan moeielijk anders dan een mengsel wezen en zal chloornatrium bevatten. De gevolgde weg geeft ook weinig vertrouwen in de zuiverheid van het product (hierbij geen rekening gehouden met de aanwezigheid van chloornatrium). Maar men was

<sup>1)</sup> l. c. Deel IX, 163.

wel genoodzaakt, om dezen weg te volgen; in ieder geval, kan de verhouding tusschen *koolstof* en *koper* ons iets leeren. En men ziet dadelijk, dat men met een andere koperverbinding heeft te maken dan die afgeleid van het oplosbare product. Ook geeft de koperverbinding, afgeleid van onoplosbaar product, met water geen *kristallijne* koperverbinding.

*De oplossing van dinatrium wijnsteenzuuraethyl in aethylchloride, dadelijk uitgestort in abs. aether.* Dinatrium-wijnsteenzuur aethyl werd gemaakt op de gewone wijze, te weten met  $35 \times 0,29$  gr. natrium,  $35 \times 1,315$  gr. wijnsteenzuur aethyl en  $35 \times 6$  gr. zuiveren alcohol; de alcohol werd verwijderd in het gedeeltelijk waterstofledig, aanvankelijk bij gewone temperatuur, later onder verwarming tot aan en bij  $60^\circ$ . De opbrengst bedroeg 57,241 gr., terwijl de theorie eischt 55,125 gr. aan dinatrium-wijnsteenzuur aethyl, bevrijd van alcohol. De massa werd behandeld met  $35 \times 3$  gr. zuiver *aethylchloride* in een buis, daarna toegesmolten zooals gewoonlijk (van tijd tot tijd schuddende); en werd in ongeveer twee dagen opgelost. De troebele oplossing werd uitgestort in 196 gr. abs. aether, zich bevindende in een ballon, die was uitgetrokken, en gesloten werd met een klein glazen trechttertje (van onderen toegesmolten), daarna geplaatst onder een exsiccator met natrium. Na twee dagen rust, werd het vloeibare gedeelte afgeschonken van een slijmachtige massa die zich had afgezet, en deze oplossing geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur). Aanvankelijk ontstond een geleachtige massa, die langzamerhand veranderde in een glasachtige massa (*A*) met bleekgele kleur bedragende 42,28 gr., (een deel was gebleven in de geleachtige massa die was afgezet), de grootste overeenkomst bezittende met het product bestempeld met den naam van *oplosbaar* product.

Het afzetsel werd behandeld met *abs. aether* en het mengsel gedaan in een bekersglas (gedekt met een glazenplaat, en onder een exsiccator geplaatst met natrium). Maar dit afzetsel gaf met aether een *geleiachtige* massa, bijkans het geheele vat vullende; derhalve *verhield* het zich *anders* dan het geval is met het afzetsel, dat ontstaat in de oplossing van dinatrium-wijnsteenzuuraethyl in aethylchloride, nadat deze *geruimen tijd heeft gestaan*, welk product werd genoemd, *onoplosbaar* product. Onder een exsiccator geplaatst met zwavelzuur, bleef er een harde lichtgeel gekleurde massa terug, en wel 12,192 gr. (dat het voorkomen heeft van het product geheeten *onoplosbaar* product.

*Samenstelling van product A en der gekristalliseerde koperverbinding daarvan afgeleid.* Het was mogelijk, dat product *A* dezelfde



samenstelling heeft als het zoogenaamde „oplosbare product”, maar dat het afzetsel een merkbaar verschil opleverde. Een chloorbepaling van product *A* zou wellicht eenig licht kunnen verschaffen.

Een hoeveelheid van 1,108 gr. van lichaam *A* gaf 0,359 gr. chloorzilver, bevattende 0,0888 gr. chloor, of op 100 gew. d. berekend <sup>1)</sup>:

chloor                    8,01.

Zooals men ziet, bestaat er een verschil in het gehalte aan chloor.

Opgelost in alcohol en vermengd met *cuprichloride* in alcoholische oplossing, daarna uitgestort in water (geheel op de wijze vroeger gevolgd <sup>2)</sup>), werd van  $4 \times 3$  gr. van lichaam *A* slechts 0,813 gr. der gekristalliseerde koperverbinding verkregen, of 0,204 gr. op 3 gr. van lichaam *A*. En die verbinding is *niet* zuiver, want zuivere alcohol en gewone abs. alcohol laten iets terug eener amorphe stof. Ook is de moederloog eerder *blauwachtig* dan groen gekleurd, terwijl deze laatste kleur intreedt bij werken onder gewone omstandigheden.

*Over dinatrium-druivenzuur aethyl, en dit tegenover aethylchloride.* Oplosbaar en onoplosbaar product hebben eenige punten gemeen, zooals men reeds meermalen gelegenheid had te doen opmerken. Maar nu bleef nog over te weten, of men hier heeft te doen met een geval van isomerie of een verschil in samenstelling bijv. van al of niet substitutie van waterstof van hydroxyl door den rest *aethyl*. In ieder geval was het belangrijk, om *druivenzuur aethyl* in dit opzicht te kunnen vergelijken met *wijnsteen-zuur aethyl*. De ester van druivenzuur werd daarom volgens dezelfde methode omgezet in *dinatrium-druivenzuur aethyl*, te weten

$5 \times 0,29$  gr. natrium.  
 $5 \times 6$  gr. zuivere alcohol en  
 $5 \times 1,315$  gr. druivenzuur aethyl

werden, na te zijn vermengd, in het gedeeltelijk *watersiofledig* behandeld, aanvankelijk bij gewone temperatuur, daarna bij verhitten tot aan en bij ongeveer 60°. De opbrengst was die van 8,252 gr. aan *dinatriumdruivenzuur aethyl*, terwijl de theorie eischt 7,875 gr.; in 't algemeen dezelfde eigenschappen bezittende als *dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl*. Het product werd behandeld met  $5 \times 3$  gr. *aethylchloride*, en de buis toegesmolten. De omzetting geschied

<sup>1)</sup> Zie l.c. Deel VIII, 189.

<sup>2)</sup> l. c. Deel IX, 166.

op dezelfde wijze als het geval is met dinatrium-wijnsteen-*zuur* aethyl. Na te hebben gestaan (na oplossing) zóólang, dat geen afzetsel meer ontstond, werd het geheel (*oplossing en afzetsel*) uitgestort in abs. aether. De opbrengst bedroeg 5,8 gr. van *oplosbaar* en 0,64 gr. van *onoplosbaar* product; bij gevolg is de verhouding van deze twee ongeveer dezelfde als bij behandeling van dinatrium-wijnsteen-*zuur* aethyl met aethylchloride.

Het lag voor de hand, om van het *oplosbare* product te trachten de kenmerkende gekristalliseerde koperverbinding te maken. Een hoeveelheid van 5.875 gr. aan *oplosbaar* product opgelost in 47 gr. gewonen abs. alcohol werd vermengd met 1,669 gr. cuprichloride ( $\text{Cu Cl}_2 + \text{aq.}$ ) in 24 gr. alcohol, en deze oplossing uitgestort in 100 gr. water (de verhouding tusschen deze stoffen was dezelfde als die met dinatrium-wijnsteen-*zuur* aethyl aangewend). De opbrengst was 1,143 gr. aan de gekristalliseerde koperverbinding, of 0,6 gr. op 3 gr. oplosbaar product, en bezat hetzelfde karakter. Omgekrystalliseerd uit abs. aether, gaf een hoeveelheid van 0,4757 gr. dezer stof bij gloeiing 0,0829 gr. cuprioxyde, bevattende 0,066207 gr. koper, of op 100 gew. d.

koper                    13,9.

Na behandeling met verdund salpeter-*zuur*, indampen en gloeien werd dezelfde hoeveelheid cuprioxyde verkregen, te weten 0,0829 gr. .

De koperverbinding biedt op 't oog geen verschil aan; de grootte, ook van deze kristallen, lokt niet uit tot een kristallografisch onderzoek.

*Over de vorming van succinylbarnsteen-*zuur*.* Men wenschte te weten, of de methode met aethylchloride gegeven voor dinatrium-wijnsteen-*zuur* aethyl ook van toepassing is op natrium-barnsteen-*zuur* aethyl (trouwens tot nog toe *onbekend*), en andere dergelijke verbindingen.

Natrium-barnsteen-*zuur* aethyl zou kunnen ontstaan bij de omzetting van barnsteen-*zuur*aethyl door natrium-aethylaat in *succinylbarnsteen-*zuur**, als tusschenproduct der reactie. HERMANN<sup>1)</sup> maakt melding van een mondelinge mededeeling hem gedaan door VOLHARD, van namelijk volgens deze methode succinylbarnsteen-*zuur* te hebben verkregen, uitgaande van natriumaethylaat, *bevrijd van alcohol*. In de volgende proeven werd uitgegaan van een *alkoholische oplossing van*

---

<sup>1)</sup> Zie HERMANN: Ann. Ch. Ph. Deel 210, 306 (1881) (Phys. Med. Ges. 2. Würzburg. N. F. 16, 66 (1881)); en Duisberg: D. Ch. Ges. 16, 133 (1883).

*natriumaethylaat*, gevoegd bij barnsteen-  
zuur aethyl, ten einde te werken onder omstandigheden, die zouden veroorloven het *natriumbarnsteen-  
zuur aethyl* te leeren kennen, ingeval het kan bestaan, en de omzetting in succinylbarnsteen-  
zuur te volgen.

Het barnsteen-  
zuur aethyl voor de volgende proeven gebruikt, was genoegzaam zuiver. Een hoeveelheid van 0,5235 gr. gaf 1,0513 gr. kooldioxyde en 0,389 gr. water, dat berekend op 100 gew.-d. overeenkomt met:

		C, H, O, CO, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> , CO OC, H, eischt.
koolstof	54,8	55,2
waterstof	8,2	8,1.

Een hoeveelheid van  $2 \times 0,29$  gr. natrium werd opgelost in  $2 \times 6$  gr. zuiveren alcohol en gevoegd bij  $2 \times 1,096$  gr. barnsteen-  
zuur aethyl (zoodat men de verhouding had van 2 Na op 1 mol. barn-  
steen-  
zuur aethyl), het geheel in een kolfje (vóór en na de proef  
gevuld met waterstof), verbonden met de kwikpomp, terwijl men  
den alcohol deed opnemen door zwavelzuur, eerst bij gewone tem-  
peratuur, daarna onder verwarmen langzamerhand tot ongeveer 190°. Er werd ongeveer 3 uur verhit bij iedere temperatuur.

Het oorspronkelijk gewicht was 0,58 gr. + 12 gr. + 2,192 gr. = 14,772 gr. (de vrijkomende waterstof niet medegerekend). Na verhitten gedurende 3 uur bij:

Temp.	Gewicht	Opmerkingen.
21°	7,409 gr.	de massa begint geleiachtig te worden;
44°	4,094 „	de massa wordt in het kolfje rondgeslingerd, zonder er uit te gaan. Hier en daar vertoon zich een <i>perzikbloesemkleur</i> zoogenaamd;
62°	2,843 „	deze kleur vertoont zich in sterkere mate.

In het kolfje werd gedaan 13 gr. aethylchloride, en dit (na sluiten met een caoutchoutkap) geplaatst onder een exsiccator, terwijl van tijd tot tijd werd geschud. Het aethylchloride scheen niets op te lossen, reden waarom het chloride met de kwikpomp werd verwijderd, en daarna het kolfje opnieuw werd gevuld met waterstof en gewogen:

	Temp.	Gewicht	Opmerkingen
(vervolg)	—	2,908 gr.	
	102°	2,742 „	
	149°	2,636 „	
	191°	2,553 „	de kleur is langzamerhand roodbruin geworden.

Uit het voorgaande volgt:

1°. dat er reeds natrium-*succinylbarnsteen*zuur aethyl ontstaat bij ongeveer 44°, want gemelde *perzikbloesem*kleur is te beschouwen als een hoogst kenmerkende reactie;

2°. dat deze vorming plaats heeft in bijzijn van een betrekkelijk groote hoeveelheid alcohol;

3°. dat bij gevolg het ontstaan van natrium-*barnsteen*zuur aethyl onder genoegzaam dezelfde omstandigheden tevens kan plaats hebben, verondersteld altijd, dat het kan bestaan; want in dit laatste geval moet het voorafgaan aan de vorming van *succinylbarnsteen*zuur;

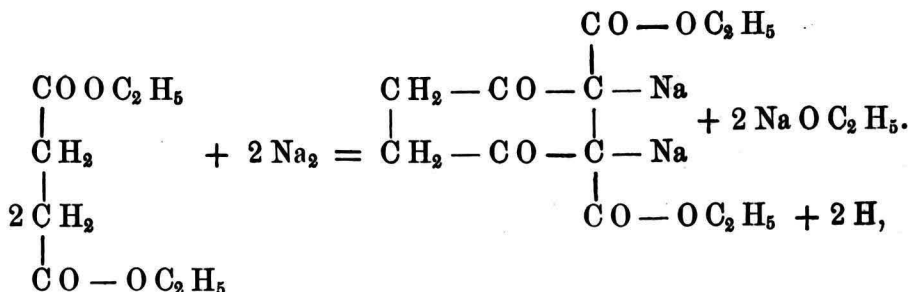
4°. dat aethylchloride bij gewone temperatuur niet schijnt in te werken op natrium-*succinylbarnsteen*zuur aethyl (noch op natrium-aethylaat, zie verder).

De terugblijvende massa met roodbruinachtige kleur werd behandeld met gewonen abs. alcohol, die deze ten deele oploste, een lichaam met roodbruinachtige kleur achterlatende. De moedervloeistof bezat een sterke alkalische reactie, en zette bij staan aan de lucht betrekkelijk veel natriumcarbonaat af. Hieruit volgt als waarschijnlijk, dat alleen de helft van het natriumaethylaat deel nam aan de reactie, en dat er slechts *mononatrium-barnsteen*zuur aethyl is gevormd, dat zich omzette in natrium-*succinylbarnsteen*zuur aethyl (zie beneden). En schijnt dus *geen dinatrium-barnsteen*zuuraethyl te bestaan, noch bij gevolg de aethylester van *tetranatrium succinylbarnsteen*zuur, zooals dit meer of min volgt uit de proeven van HERMANN <sup>1)</sup>, die natrium liet inwerken op *barnsteen*zuur aethyl (welke reactie evenwel niet plaats heeft naar DUISBERG <sup>2)</sup>) zonder aanwezigheid van een weinig alcohol. Maar HERMANN (noch DUISBERG) maakten eigenlijk melding van een natriumsubstituut van *barnsteen*zuur aethyl, en hij geeft alleen de volgende vergelijking:

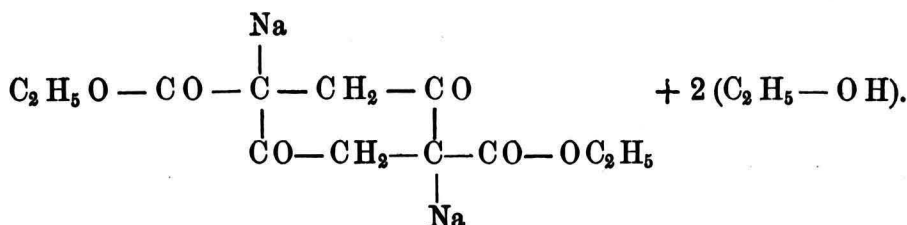
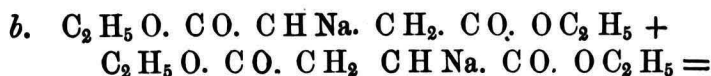
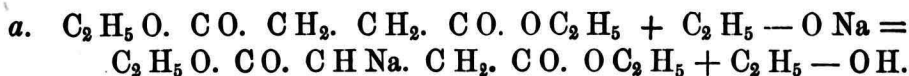
---

<sup>1)</sup> l. c.

<sup>2)</sup> l. c.

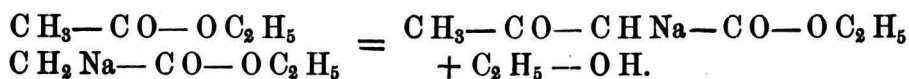


Wordt water gedaan bij het in alcohol onoplosbare deel (zie boven), en daarna verdund zoutzuur tot zure reactie, dan zet zich een lichtgeel gekleurd lichaam af, waarvan de waterige oplossing door ferrichloride *violet-rood* wordt gekleurd. In onze proef heeft het natriumaethylaat aanvankelijk alcohol kunnen vastleggen (door de reactie vrijgeworden), dat niet meer het geval is bij ongeveer 180°<sup>1)</sup> (er werd verhit in het gedeeltelijk waterstoffedig). Verondersteld, dat de alcohol gevormd, werd verwijderd, en slechts de helft van het natriumaethylaat aan de reactie deelneemt, dan eischt de theorie voor de som van omzettingsproduct en natriumaethylaat een hoeveelheid van 2,747 gr. Bij 102° werd gevonden 2,742 gr., bijgevolg is het mogelijk, dat boven deze temperatuur een secundaire reactie intrad in zekere mate (ingeval wordt verondersteld, dat er *tetranatriumbarnsteenzuur aethyl* ontstaat, dan zou het eind-gewicht moeten bedragen 2,166 gr.; maar dan moet worden aangenomen, dat alcohol bij gewone temperatuur daaraan natrium uittrekt). De vorming van dinatrium-succinylbarnsteenzuur aethyl is gegeven door de volgende vergelijking:



<sup>1)</sup> Zie het Lehrbuch van Beilstein I, 240 (1886).

DEMARÇAY <sup>1)</sup> heeft evenwel nog een opmerking ten beste gegeven met betrekking tot deze formule; het is hier de plaats niet, om daarin te treden. DUISBERG vergelijkt de vorming van succinylbarnsteen zuur met die van acetazijn zuur. Neemt men aan, dat hier overeenkomst bestaat, en verplaatsing van waterstof in het eerste geval door natrium, dan is die ook aan te nemen in het andere geval. De vorming van acetazijn zuur <sup>2)</sup> zou dan aldus kunnen worden voorgesteld:



In overeenstemming met hetgeen is gezegd met betrekking tot de vorming van succinylbarnsteen zuur, is de volgende proef. Er werd uitgegaan van 1 Na op 1 mol. succinylbarnsteen zuur aethyl, te weten 0,29 gr. natrium, 6 gr. zuiveren alkohol en  $2 \times 1,096$  gr. = 2,192 gr. succinylbarnsteen zuur aethyl. Het kolfje met waterstof gevuld, werd vervolgens met de kwikpomp verbonden, eerst bij gewone temperatuur, daarna langzamerhand verhit tot een hoogere temperatuur. De uitkomst was als volgt:

Temp.	Gewicht.	Opmerkingen.
30°	4,383 gr.	De massa is geleiachtig;
40°	2,914 „	de massa is een weinig geel gekleurd;
60°	2,178 „	hier en daar vertoont zich de <i>perzikbloesemkleur</i> ;
100°	2,107 „	de kleur is sterker;
150°	1,823 „	steeds toenemende;
200°	1,707 „	de kleur is meer rood-bruinachtig.

De massa laat, na behandeling met gewonen abs. alkohol, een product achter met rood-bruinachtige kleur, dat, in water opgelost, met verdund zoutzuur een afzetsel gaf van succinylbarnsteen zuur of of den ester hiervan. De alcoholische moederloog liet bij staan aan de lucht slechts weinig achter (zie de eerste proef).

*Opllosbaar en onoplosbaar product tegenover barytwater.* Een waterige oplossing dezer producten, werd, na eenigen tijd te hebben

<sup>1)</sup> Zie: Dict. de Chim. par Würtz, Supplém., Deuxième part. Art. „Succinylsuccinique” (acide et éthers), p. 1465.

<sup>2)</sup> Zie Recueil d. Trav. Chim. T. VI, 183

gestaan, nêergeslagen met barytwater (bij gewone temperatuur verzadigd), eerst zonder het neêrslag te wasschen (om redenen, die later volgen), vervolgens een of meermalen gewasschen. Men wenschte aldus zooveel mogelijk de maximale hoeveelheid te leeren kennen, en daarenboven meer of min de oplosbaarheid; en dan ook eenige contrôle te hebben voor de zuiverheid van het te analyseeren product, ook met betrekking tot het wellicht ten deele verwijderd worden van baryt door het water uit de mogelijk basische verbinding.

Men hechte vooral beteekenis aan de barytverbinding afgeleid van het *onoplosbare* product, dat betrekkelijk meer kans heeft om zuiver te zijn, zooals reeds vroeger werd opgemerkt.

*Barytverbinding afgeleid van het onoplosbare product.* Er werd uitgegaan van 0,1 gr. onoplosbaar product op 5 gr. water, men liet het geheel ongeveer 24 uur staan, en voegde er 6 gr. barytwater aan toe (*verzadigd* bij gewone temperatuur). Na een dag staans ongeveer, werd de moedervloeistof gedeeltelijk verwijderd met een pipette, de barytverbinding gebracht op een filtrum, vervolgens gedaan tusschen filtreerpapier, en geplaatst onder een exsiccator (aanvankelijk met zwavelzuur, daarna er bij geplaatst een kroes met natrium). Er werd gewerkt in een dampkring vrij van kooldioxyde. De opbrengst was de volgende.

Onoplosbaar product.	Opbrengst.	Berekend op 0,1 gr. onoplosbaar product.	Opmerkingen.
0,2 gr.	0,241 gr.	0,12 gr.	} Er werd niet gewasschen.
0,2 "	0,245 "	0,122 "	
0,14 "	0,47 "	0,199 "	
1,2 "	1,411 "	0,117 "	tweemaal gewasschen;
2,4 "	2,2 "	0,091 "	driemaal gewasschen.

Na driemaal wasschen, bezit het filtraat nog een alkalische reactie. Er valt op te merken, dat barytwater dadelijk een nêerslag geeft (amorph, een weinig gekleurd).

Uit het medegedeelde volgt, dat deze barytverbinding betrekkelijk weinig oplosbaar is in water (zie later over de overeenkomstige verbinding van *oplosbaar* product). De volgende analyses doen ook zien, dat de barytverbinding, wellicht basisch, door water niet wordt ontleed op merkbare wijze.

1) Zie Recueil. Trav. chim. T. 9. p. 205

Het nêerslag werd zooveel mogelijk bevrijd van moederloog met de pipette, gedaan op een filtrum (en gewasschen of niet), het filtrum geplaatst tusschen filtreerpapier; vervolgens onder een exsiccator met zwavelzuur, tusschen filtreerpapier, en ten slotte met dit zuur en natrium.

*Bereiding I.* Een hoeveelheid van 0,4647 gr. stof (niet gewasschen) gaf 0,1807 gr. kooldioxyde en 0,0922 gr. water.

*Bereiding II.* 0,6711 gr. stof (er werd eenmaal gewasschen) gaf 0,2519 gr. kooldioxyde en 0,1249 gr. water.

*Bereiding III.* Een hoeveelheid van 0,7509 gr. stof (en werd tweemaal gewasschen) gaf 0,2832 gr. kooldioxyde en 0,1227 gr. water. Dit product had betrekkelijk lang gestaan onder een exsiccator.

0,6376 gr. stof gaf na gloeiing, behandeling met koolzuren ammoniak, en gloeiing opnieuw, 0,4851 gr. baryumcarbonaat (deze bepaling werd verricht door den Heer de Visser).

De stof werd verbrand met een mengsel van loodchromaat en kalium-bichromaat; en innig vermengd in een mortier.

*Bereiding IV.* Een hoeveelheid van 1,435 gr. stof (driemaal gewasschen) gaf 0,4252 gr. kooldioxyde en 0,1317 gr. water. Dit product had ongeveer drie maanden onder een exsiccator gestaan.

Berekend op 100 gew. — d. stof komen deze cijfers overeen met:

	I	II	III	IV
koolstof	10,6	10,2	10,3	10,1
waterstof	2,2	2,1	1,8	1,3
baryum	—	—	52,9	54,4.

*De baryumverbinding afgeleid van onoplosbaar product, tegenover kooldioxyde.* In water verdeeld (na aanvankelijk driemaal gewasschen te zijn) in een V-buis, werd de massa zes dagen achtereenvolgens, (dag en nacht) met *kooldioxyde* behandeld. De massa werd gefiltreerd, eenmaal met water gewasschen, en daarna tusschen filtreerpapier gedaan, vervolgens tusschen papier onder een exsiccator met zwavelzuur, en ten slotte met dit zuur en natrium. 0,4025 gr. stof gaf 0,2229 gr. kooldioxyde en 0,0755 gr. water. Op 100 gew. d. komt dit overeen met:

koolstof	15,1
waterstof	2,1.

De moedervloeistof gaf na plaatsen onder een exsiccator betrekkelijk zeer weinig van een in water weinig oplosbaar lichaam.



Gemelde proef werd gedaan met het doel, om de aanvankelijk gevormde baryum-verbinding te vergelijken met die afgeleid van brandigdruivenzuur met een *overmaat* van baryt, welk lichaam naar BÖTTINGER door kooldioxyde zou worden omgezet in een (zeer oplosbare) baryumverbinding, namelijk van het *hydruvinezuur*. Over dit onderwerp zal later worden gehandeld, thans zij alleen medegedeeld, dat men die omzetting niet heeft kunnen verkrijgen.

*Oplosbaar product.* Men ging uit van dezelfde verhouding tusschen dit product en barytwater (verzadigd); ook was de wijze van werken in 't algemeen dezelfde. Wat het *chloor* van het oplosbaar product betreft, dit komt in de moederloog (zooals het geval is met het onoplosbare product). Het gevormde lichaam verhoudt zich overigens vrij overeenkomstig met het vorige, behoudens de opbrengst, als hieronder volgt:

Hoeveelheid oplosbaar product.	Opbrengst.	berekend op 0,1 gr. oplosbaar product.	Opmerkingen.
0,2 gr.	0,128 gr.	0,064 gr.	} er werd niet doorgespoeld.
0,2 "	0,122 "	0,061 "	
0,4 "	0,202 "	0,050 "	
1,2 "	0,657 "	0,054 "	tweemaal doorgespoeld.
2,4 "	1,27 "	0,052 "	driemaal doorgespoeld.

De opbrengst is zóó beneden die van onoplosbaar product (en wel ongeveer de helft), dat een betrekkelijk grooter gehalte aan chloor (als aethylchloride of chloornatrium) bij oplosbaar product, daarvan wel geen verklaring zou kunnen geven, en evenmin een grootere oplosbaarheid der baryumverbinding van oplosbaar product (zie hierboven); maar alleen een verschil in structuur dezer twee producten, die tot nog toe zoowel overeenkomst als verschil vertoonden.

De volgende analyses werden gedaan van de barytverbinding, afgeleid van *oplosbaar* product.

*Bereiding I.* Een hoeveelheid van 0,2498 gr. stof gaf 0,1151 gr. kooldioxyde en 0,0549 gr. water. Het neêrslag was eenmaal gewasschen op het filtrum, en overigens gehandeld als bij onoplosbaar product.

*Bereiding II.* Er werd tweemaal doorgespoeld (zie voor 't overige bij bereid. I.)

0,6528 gr. stof gaf 0,2941 gr. kooldioxyde en 0,1223 gr. water;

*Bereiding III.* Er werd driemaal doorgespoeld (zie overigens bereid. I.)

0,7243 gr. stof gaf 0,3174 gr. kooldioxyde en 0,1067 gr. water.

Berekend op 100 gew. — d. komt dit overeen met:

	I	II	III
koolstof	12,6	12,3	11,9
waterstof	2,4	2,1	1,6.

*Aanhangsel.* In een proef was de hoeveelheid aan baryumverbinding, afgeleid van oplosbaar product, betrekkelijk zeer gering en wel 0,73 gr. van 2,4 gr. oplosbaar product (of 0,03 gr. op 0,1 gr. opl. product). Er bestaat reden, om te vermoeden, dat het barytwater niet verzadigd was (want er werd overigens onder gelijke omstandigheden gewerkt), dat ook invloed schijnt te hebben gehad op de samenstelling.

0,6822 gr. stof gaf 0,3234 gr. kooldioxyde en 0,1003 gr. water, of op 100 gew. d.

koolstof	12,9
waterstof	1,6.

*Opmerkingen betreffende de analyses.* Het gehalte aan koolstof der baryumverbinding, afgeleid van *oplosbaar* product, is merkbaar grooter dan dat der overeenkomstig verbinding van *onoplosbaar* product. Dit is niet zoozeer in tegenspraak met vroegere<sup>1)</sup> analytische gegevens, want het gold slechts een *veronderstelling*, om aan te nemen, dat het chloor aanwezig was als  $C_2H_5Cl$ , en het is zeer wel mogelijk, dat de oorspronkelijke verbinding (verondersteld vrij te zijn van chloor), van het *oplosbare* product meer *koolstof* bevat dan die afgeleid van onoplosbaar product.

*Eigenschappen der baryumverbinding afgeleid van onoplosbaar product.* Na te zijn neêrgeslagen en nadat de moederloog is afgeschonken, lost de amorphe (en meer of min volumineuse) baryumverbinding *niet* gemakkelijk op in verdund azijnzuur. Na drooging, doet de verbinding zich voor als een kleurlooze *amorphe* massa, met alkalische reactie, met verdund zoutzuur een weinig van een gas gevende en zoo ook met verdund azijnzuur. De baryumverbinding wordt door ferrichloride *kersrood* gekleurd.

Opgelost in verdund zoutzuur, doet zoutzure phenylhydrazine na eenigen tijd een gekristalliseerde verbinding afgezet worden in kleine

<sup>1)</sup> Zie Rec. Trav. Chim. d. Pay-Bas T. X, 174.

<sup>2)</sup> Ber. 16, 2242 (1881); ib. d. 17, 578 (1884); Zie ook Beilstein Lehrb. Org. Chem. III, 949 (1890).

hoeveelheid in den vorm van zeer fijne zijdeglanzende naaldjes. Dit lichaam schijnt zoo op 't oog hetzelfde te zijn als E. FISCHER het eerst deed kennen, namelijk het phenylhydrazinbrandigdruivenzuur, thans geheeten hydrazonbrandigdruivenzuur (of benzol-azopropionzuur), volgens dezen scheikundige:



, een afgeleide van brandigdruivenzuur en phenylhydrazine.

Merken wij op, dat brandigdruivenzuur met barytwater in overmaat, een lichaam geeft, dat naar BÖTTINGER<sup>1)</sup> beschouwd moet worden als basisch hydruvinezuur baryum, en naar FINCK<sup>2)</sup>, die dit het eerst onderzocht, als basisch brandigdruivenzuur baryum, maar van dit zuur *gepolymeriseerd*. Dit onderwerp is niet meer vervolgd na het onderzoek van BÖTTINGER. Er zijn scheikundigen, die de uitkomst van dezen scheikundige een weinig in twijfel trekken, dat wellicht het geval is met BEILSTEIN, die ten minste een vraagteeken plaatst achter de structuurformule van het *hydruvinezuur*, in zijn Handboek der Org. Scheikunde.

Men kan zich door een eenvoudige reactie overtuigen, dat brandigdruivenzuur in ieder geval wordt *omgezet* door baryt in overmaat. Want gezegd product reageert, na oplossing in verdund zoutzuur, *niet* op zoutzure phenylhydrazine, terwijl brandigdruivenzuur dit wel doet onder genoegzaam gelijke omstandigheden, onder vorming van hydrazonbrandigdruivenzuur. Wellicht zal dit onderwerp later uitvoeriger worden behandeld.

Uit het medegedeelde zou men kunnen afleiden, dat *onoplosbaar* product met barytwater in overmaat een ander lichaam geeft dan brandigdruivenzuur. Ook geeft basisch hydruvinezuur baryum met verdund zoutzuur geen kooldioxyde, zooals wel het geval schijnt te zijn met de baryum-verbinding afgeleid van *onoplosbaar* product (zie later).

*Onoplosbaar product tegenover baryumchloride.* Een hoeveelheid van 0,1 gr. *onoplosbaar* product werd opgelost in 5 gr. water en er bij gedaan (na een dag te hebben gestaan) van een oplossing van baryumchloride (10,868 gr. op 100 gr. water). Er ontstaat een

<sup>1)</sup> Ann. Ch. Ph. 208, 129 (1881).

<sup>2)</sup> l. c. 122, 182 (1862).

<sup>3)</sup> Handb. d. Org. Chem. Bd. I. 697 (1886)

neêrslag, maar oplosbaar in water, waaruit volgt, dat het geen baryumcarbonaat is.

*Eigenschappen der baryumverbinding afgeleid van oplosbaar product.*

Er is wel eenige overeenkomst met de baryumverbinding afgeleid van onoplosbaar product, maar zij zijn *niet* identisch, zooals nog later zal worden aangetoond. Ook dit lichaam doet zich in gedroogden toestand voor als een kleurlooze, *amorphe* massa met alkalische reactie, en versch neêrgeslagen, als een tamelijk volumineus lichaam. Met ferrichloride ontstaat een rood gekleurde verbinding, maar meer overhellende naar bruin. Met verdund zoutzuur komt minder gas vrij. In oplossing met verdund zoutzuur, geeft zoutzure phenylhydrazine tevens een weinig van een gekristalliseerde verbinding, die hydrazonbrandigdruivenzuur kan zijn.

*Oplosbaar product tegenover phenylhydrazine.* Een hoeveelheid van 0,5 gr. opgelost in alcohol (12 gr.) ontving 0,826 gr. zoutzure phenylhydrazine, en het geheel werd geplaatst onder een exciccator. Na verdamping, werd de terugblijvende massa behandeld met water, waarbij terugbleef van een dikvloeibaar lichaam, welk laatste werd behandeld met alcohol, en na verdamping het terugblijvende met abs. aether. Er bleef 0,129 gr. terug van een dikvloeibare massa, die niet tot kristallisatie was te brengen.

*Over een kristallijne verbinding afgeleid van de baryumverbindingen met oplosbaar en onoplosbaar product.*

De analyse dezer baryumverbindingen is wel niet ontbloot van eenige beteekenis, maar, ook wijl zij *amorph* zijn, minder geschikt, om in de structuur genoegzaam door te dringen. Men was er daarom op bedacht, kristallijne stoffen er van af te leiden, al mochten deze ook wellicht ontledingsproducten zijn.

*Kristallijne verbinding afgeleid der baryum-verbinding met oplosbaar product.* Bij behandeling met verdund zoutzuur der versch geprecipiteerde verbinding (na wasschen) in water verdeeld, met *verdund zoutzuur* (bevattende 3,62 p. c.), in geringe overmaat, wordt de geleachtige verbinding opgelost, uitgezonderd een betrekkelijk kleine hoeveelheid van een *kristallijn* lichaam, dat kan optreden in den vorm van microscopische spheroiden; met gepolariseerd licht een figuur voortbrengende, dat doet denken aan een kruis. Gezegd kristallijn lichaam is onoplosbaar in water, zoo ook in azijnzuur, zelfs geconcentreerd, maar oplosbaar in verdund zoutzuur; eigenschappen die b.v. het neutrale *wijnsteen*zurbaryum vertoonen.

Van dit kristallijne lichaam verkrijgt men betrekkelijk meer, wanneer men *azijnzuur* neemt, in plaats van zoutzuur, en ook, wanneer men langzamerhand de hoeveelheid zuur vermeerdert tot een bepaalde grens,

die wordt aangewezen door het optreden van de kristallijne stof. Voor alle zekerheid wordt dan nog eenig azijnzuur bijgedaan, ten einde geen mengsel te hebben van dit kristallijne lichaam met een amorph, waarvan men zich onder den *microscop* kan overtuigen.

Wordt van *oplosbaar* product opgelost in water (bijv. 0,1 gr. op 5 gr. water), en de oplossing zuur gemaakt met azijnzuur, dan geeft baryumacetaat geen neêrslag, en zoo ook de oorspronkelijke oplossing (zonder toevoeging van azijnzuur). Het schijnt bij gevolg, dat gemelde kristallijne stof te beschouwen is als te zijn een *ontledingsproduct* van *oplosbaar* product, onder den invloed van barytwater.

De kristallijne verbinding is oplosbaar in verdund zoutzuur, een klein deel evenveel lost daarin moeielijk op. Barytwater slaat uit deze oplossing aanvankelijk een amorph lichaam neêr, dat echter spoedig *kristallijn* wordt (zooals het geval is met wijnsteenzuur). Om de kleine overmaat van baryt te elimineeren, voegt men eenig azijnzuur toe tot zure reactie.

Onder een exsiccator geplaatst, zet de zoutzure oplossing een weinig af van een kristallijne stof (zie boven).

Opmerking verdient, dat zich soms in kleine hoeveelheid afzet van een kristallijne stof tegen den wand der flesch, waarin oplosbaar product is neêrgeslagen met barytwater, indien men het geheel eenige dagen laat staan, alvorens te filtreeren. Ook dit lichaam is eenoplosbaar in water, en in verdund azijnzuur.

*Kristallijne verbinding afgeleid van de baryumverbinding van onoplosbaar product.* Verdeeld in water en behandeld met verdund zoutzuur (bij gedeelten er bijgedaan) blijft een weinig terug van een *kristallijne stof*, die dezelfde schijnt te zijn (afgaande op eenige eigenschappen) als diegene afgeleid der baryumverbinding van oplosbaar product, uitgezonderd dat de kristalvorm soms spoelvormig kan wezen. Azijnzuur geeft niet van deze kristallijne zelfstandigheid, er blijft wat achter van een geleiachtige massa. Bij gevolg treft men hier een verschil aan tusschen *onoplosbaar* en *oplosbaar* product, dat juist het *maximum* van kristallijne stof geeft bij behandeling der baryumverbinding met verdund azijnzuur (en ten slotte vrij sterk). Een overeenkomstig verschijnsel wordt waargenomen bij behandeling der twee baryumverbindingen met baryumacetaat.

*De baryumverbinding van oplosbaar en onoplosbaar product tegenover baryumacetaat.* De baryumverbinding van *oplosbaar* product (als altijd versch neêrgeslagen en gewasschen; niet gedroogd) in water verdeeld, lost betrekkelijk gemakkelijk op bij toevoeging van een oplossing van baryumacetaat (b. v. 1,854 gr. op 5 c. c. of meer

geconcentreerd), terwijl er terugblijft van een *kristallijn* lichaam, maar in hoeveelheid beneden die met azijnzuur verkregen.

De baryumverbinding van *onoplosbaar* product is *minder* oplosbaar in een oplossing van baryumacetaat, en laat terug van een geleiachtige massa. Dit laatste geeft met verdund zoutzuur van een *kristallijne* stof (zie vroeger), zooals zich liet voorzien. De baryumverbinding afgeleid van *brandigdruivenzuur* met barytwater in overmaat, schijnt genoegzaam *onoplosbaar* te wezen in een oplossing van baryumacetaat, tevens uitgaande van een versch neêrgeslagen verbinding, en niet gedroogd. Ook hieruit blijkt, dat de baryumverbindingen van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product waarschijnlijk van een andere natuur zijn dan die van brandigdruivenzuur. Deze twee eerste baryumverbindingen zouden zouten kunnen zijn van tartrylwijnsteenzuur (met de waterstof van alcoholisch O H meer of min verplaatst door den rest C<sub>2</sub> H<sub>5</sub>).

---

## A A N H A N G S E L

betrekking hebbende op *brandigdruivenzuur* en *wijnsteenzuur*. Zie vroeger over succinylbarnsteenzuur (pag. 18) en eenige aethylaten (pag. 11).

### BRANDIGDRUIVENZUUR.

De studie van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product (afgeleiden van dinatrium-wijnsteenzuur-aethyl met aethylchloride) gaf bij herhaling aanleiding tot punten van aanraking met *brandigdruivenzuur* en eenige afgeleiden. Vandaar, dat men genoodzaakt was, om dit lichaam te maken en daarvan eenige eigenschappen na te gaan.

*Bereiding.* De methode gegeven door ERLÉNMEIJER <sup>1)</sup> werd in hoofdzaak gevolgd (een toepassing van die afkomstig van REDTENBACHER ter bereiding van acroleïne), en wel 5 gew. d. wijnsteen-zuur vermengd met 10 gew. d. versch omgesmolten kaliumdisulphaat.

Het destillaat werd somwijlen gefractionneerd, niet altijd.

Een drooge overhaling van gezegd mengsel in een gedeeltelijk luchtledig, deed de opbrengst niet vermeerderen.

*Brandigdruivenzuur koper.* BERZELIUS <sup>2)</sup> maakte dit door brandig-

---

<sup>1)</sup> Ber. d. d. Chem Ges. 14,320.

<sup>2)</sup> Ann. Phys. u. Chem. Bd. 36,24 (1835).

druivenzuur te behandelen met kopercarbonaat, of praecipiteerde een oplossing van brandigdruivenzuur natrium met kopersulphaat (door een kristal van dit laatste zout er in te plaatsen). De eerste methode geeft een poedervormig praecipitaat met licht groene kleur (Seladongrün), de andere een genoegzaam *wit* lichaam, dat na plaat-sing onder een exsiccator eindigt met licht *blauw* te worden.

Men heeft, hetzij het ruwe destillatie-product, hetzij dit gefracti-onneerd, in waterige oplossing gepraecipiteerd met een dusdanige oplossing van *koperacetaat*. In den regel moet de massa eenigen tijd staan, alvorens de reactie intreedt, vooral afhankelijk van de betrekke-lijke concentratie der aanwezige stoffen. Het brandigdruivenzuurkoper aldus gevormd, bezit genoegzaam een *witte* kleur. Men liet zich leiden door de veronderstelling, dat brandigdruivenzuur  $\text{CH}_3. \text{CO. CO. OH}$  waarschijnlijk een sterker zuur is dan azijnzuur  $\text{CH}_3. \text{CO. OH}$ . Trouwens MOLDENHAUER <sup>1)</sup> had zich reeds bediend van azijnzuur lood, ten einde brandigdruivenzuur neêr te slaan, dit laatste afge-leid van glycerinezuur.

*Analysen.* Wat van ruw product overging tusschen  $170^{\circ}$ — $180^{\circ}$ , werd in water opgelost en in twee gedeelten gepraecipiteerd (I en II); en gewasschen tot het waschwater met geelbloedloogzout eenzelfde mate van verkleuring gaf.

I. 0,6136 gr. stof gaf bij gloeiing 0,1903 gr. cuprioxjde, over-eenkomende met 0,15192 gr. koper.

II. 0,624 gr. gaf 0,1938 gr. cuprioxjde, bevattende 0,15471 gr. koper (bepaling van den Heer L. E. O. DE VISSER).

III. De opbrengst van 160 gr. wijnsteen-zuur en  $2 \times 160$  gr. kaliumbisulphaat, zijnde 73 gr. ruw product, werd opgelost in 700 gr. water en neêrgeslagen met 651 gr. eener oplossing van 5 gr. op 100 gr. water, gaf slechts 20,8 gr. brandigdruivenzuur koper.

1,1224 gr. leverde na gloeiing op 0,3467 gr. cuprioxjde, bevat-tende 0,27677 gr. koper (L. E. O. d. V.).

0,918 gr. gaf 0,9476 gr. kooldioxyde en 0,2739 gr. water (L. E. O. d. V.).

0,5918 gr. gaf 0,6078 gr. kooldioxyde en 0,1824 gr. water. Be-rekend op 100 gew.-d., en in de gegeven volgorde, heeft men:

	I	II	III		
koolstof	—	—	—	28,1	28,0
waterstof	—	—	—	3,3	3,4
koper	24,8	24,8	24,7	—	—

<sup>1)</sup> Ann. Ch. Ph. 131, 338.

De formule van BERZELIUS  $(C_3 H_3 O_3)_2 Cu + H_2 O$  (na staan onder een exsiccator) eischt ( $C = 11,97$ ;  $O = 15,96$ ;  $Cu = 63,18$ ):

koolstof	28,2
waterstof	3,1
koper	24,8.

De numerische gegevens voor koper van I en II zijn nader:

I 24,76      II 24,79, de theorie vordert 24,80.

De kleur van brandigdruivenzuur koper, aldus gemaakt, is genoegzaam *wit* met een tint van blauw, welke laatste kleur onder een exsiccator in sterkte toeneemt (BERZELIUS), terwijl bij aanwezigheid van water de eerste weder te voorschijn komt. Onder den microscoop doet dit lichaam zich kennen als kristallijn, en optredende in dubbelbrekende naaldjes (B. beschrijft het als amorph).

Brandigdruivenzuur koper is zeer weinig oplosbaar in verdund azijnzuur en in een oplossing van cuprichloride. Meer kan worden opgelost in een oplossing van cupri-acetaat bij behoorlijk schudden; maar na eenigen tijd scheidt zich een nieuwe verbinding af, tevens ontstaande, wanneer brandigdruivenzuur koper eenigen tijd met een oplossing van cupri-acetaat in aanraking is. Deze verbinding kan een dubbel-zout wezen.

Wordt bij brandigdruivenzuur koper, in water verdeeld, verdund zoutzuur gevoegd, tot alles is opgelost, en vervolgens cupri-acetaat, eerst *niet* in overmaat, dan zet zich eerst een wit lichaam af (*brandigdruivenzuur koper*), dat wordt omgezet in het lichaam boven vermeld, nadat cupri-acetaat in overmaat is toegevoegd.

In water verdeeld, wordt brandigdruivenzuur koper opgelost bij aanwezigheid van *baryumcarbonaat*, en uit deze oplossing kan een verbinding worden afgezet (tot nog toe tevens niet nagegaan), zooals werd gevonden, dat *barytwater* vermag te doen met brandigdruivenzuur koper (een overmaat geeft dadelijk een neêrslag).

Geelbloedloogzout geeft met brandigdruivenzuur koper, in water verdeeld, ferrocyaan koper, en hierbij kan brandigdruivenzuur kalium ontstaan, als ferrocyanbaryum zou kunnen geven brandigdruivenzuur baryum; maar dit moet nog nader worden vervolgd.

Tot nog toe schijnt er geen ander middel te bestaan, om brandigdruivenzuur koper in een ander zout om te zetten van dit zuur, daar behandeling b. v. met verdund zwavelzuur niet leidt tot een goede uitkomst.



## BRANDIGDRUIVENZUUR TEGENOVER BARYTWATER IN OVERMAAT.

De volgende analyses werden gedaan van de basische verbinding die brandigdruivenzuur vormt met barytwater in overmaat, welke reactie reeds werd nagegaan eerst door FINCK <sup>1)</sup> en later door BÖTTINGER <sup>2)</sup>. Er werd gewerkt met brandigdruivenzuur van eigen maaksel en uit de chemische fabriek van TROMMSDORFF afkomstig (aangegeven door *T*).

*Bereiding I.* 0,3273 gr. stof (slechts eenmaal gewasschen, en gemaakt met hetgeen van het ruwe product der drooge overhaling overging tusschen 180°—200°; zie vroeger) gaf 0,2059 gr. kooldioxyde en 0,0953 gr. water.

*Bereiding II.* 0,9413 gr. stof (*T*.) gaf 0,6184 gr. kooldioxyde en 0,2169 gr. water. Er werd driemaal doorgespoeld.

*Bereiding III.* 1,1014 gr. (*T*) gaf 0,6814 gr. kooldioxyde en 0,2708 gr. water. De baryumverbinding werd niet gewasschen.

*Bereiding IV.* 0,9568 gr. gaf 0,616 gr. koolzuur baryum, bevattende 0,4285 gr. baryum (L. E. O. d. V.). De verbinding werd gemaakt met het bij 140°—160° overgaande (kleurloos om zoo te zeggen). Er werd driemaal doorgespoeld.

Als bij de andere proeven, werd de stof geplaatst (voorloopig tusschen papier gedroogd zijnde) onder een exsiccator met zwavelzuur en natrium.

Berekend op 100 gew.-d. komt dit overeen met:

	I	II	III	IV
koolstof	17,1	17,9	16,9	—
waterstof	3,2	2,6	2,7	—
baryum	—	—	—	44,8.

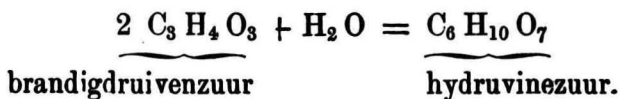
FINCK en BÖTTINGER meenden te mogen besluiten uit hunne uitkomsten van analyse, dat de hoeveelheid gebruikt water een merkbaaren invloed uitceft op de samenstelling. Dit is wel mogelijk; in ieder geval heeft de hoeveelheid waschwater grooten invloed op de opbrengst. Er werd uitgegaan van 1 gr. brandigdruivenzuur (*T*) op 50 gr. water en er werd neêrgeslagen met 100 gr. barytwater (zie p. 66 bereid II en III).

<sup>1)</sup> Ann. Ch. Ph. 123, 183.

<sup>2)</sup> Ann. Ch. Ph. 208, 131.

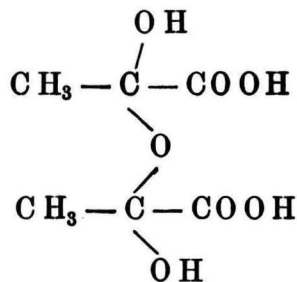
Hoeveelheid gebruikt	Opbrengst	Berekend op 1 gr.
brandigdruivenzuur (T)		
Praep. II 2,4 gr.	1,009	0,41 gr. driemaal doorgespoeld.
" III 2,4 "	2,204	0,91 " niet gewasschen.

Volgens FINCK <sup>1)</sup> zou het lichaam een basische baryumverbinding zijn van *brandigdruivenzuur* met een verdrievoudigd molecuul (bij gevolg gepolymeriseerd), daarentegen naar BÖTTINGER <sup>2)</sup> is dit lichaam een basische verbinding van een nieuw zuur, door hem genoemd *hydruvinezuur*, dat aldus zou ontstaan :

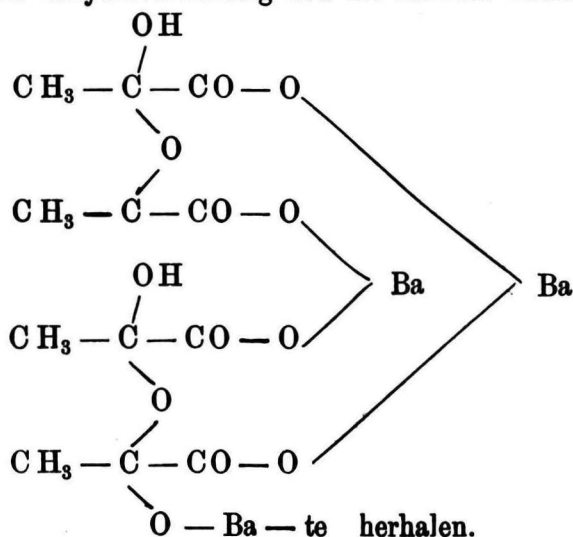


FINCK analyseerde de baryumverbinding met cuprioxyde, en vond de waterstof lager dan overeenkomt met de formule door hem gegeven, namelijk die van  $\text{C}_9 \text{ H}_{10} \text{ Ba}_2 \text{ O}_{10} = \text{C}_9 \text{ H}_8 \text{ Ba}_2 \text{ O}_9 + \text{ H}_2 \text{ O}$ ; door BÖTTINGER werd alleen baryum bepaald.

Hydruvinezuur zou tot formule hebben :

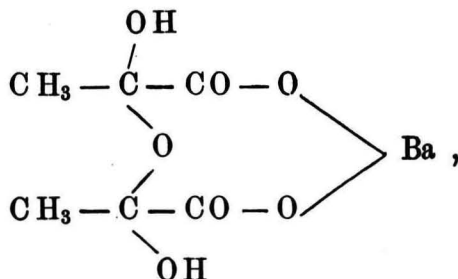


, en de basische baryumverbinding zou tot formule hebben :



<sup>1)</sup> l. c.    <sup>2)</sup> l. c.

BÖTTINGER beweert het *neutrale* zout te hebben verkregen, namelijk



door de basische verbinding, verdeeld in water, met *kooldioxyde* te behandelen. Er moet bij gevolg baryumcarbonaat terugblijven, want het neutrale zout zou vrij oplosbaar zijn in water.

Deze proef werd herhaald onder de volgende omstandigheden.

I. Brandigdruivenzuur (*T*) werd neêrgeslagen met barytwater in overmaat, er werd driemaal doorgespoeld, de baryumverbinding gedaan in een *V*-buis met water, en 4 etmalen (dag en nacht) behandeld met kooldioxyde. Er kwam weinig in oplossing. Het terugblijvende werd eenmaal gewasschen, gedaan tusschen filtreerpapier, vervolgens onder een exsiccator geplaatst (met zwavelzuur en natrium), en ten slotte geanalyseerd.

0,3138 gr. stof gaf 0,221 gr. kooldioxyde en 0,0933 gr. water.

II. Brandigdruivenzuur, zelf gemaakt (er werd datgene gebruikt van het ruwe product, dat overging tusschen 130°—160°) werd als voren behandeld, met dit verschil alleen, dat men het gas 14 etmalen (dag en nacht) liet doorgaan.

0,8337 gr. stof gaf 0,5964 gr. kooldioxyde en 0,2021 gr. water.

Berekend op 100 gew.-d., beantwoordende aan:

	I	II
koolstof	19,2	19,5
waterstof	3,3	2,7

, en dit lichaam zou *baryumcarbonaat* moeten zijn. Het koolstofgehalte is ongeveer dat door FINCK gevonden voor de basische baryumverbinding, want deze scheikundige had meer koolstof (doch minder waterstof) gevonden dan schrijver (zie p. 33). Wat in oplossing kwam was weinig, en lokte niet uit tot een verdere studie. BÖTTINGER werkte waarschijnlijk onder andere omstandigheden. Maar het valt niet te ontkennen, dat eenige eigenschappen der basische baryumverbinding niet overeenstemmen met de gegevens van FINCK <sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> l. c.

en BÖTTINGER. Zoo zegt FINCK, dat dit lichaam zich opnieuw afzet in kristallijnen staat uit de oplossing in *azijnzuur*, en dit heeft men niet waargenomen (de oorspronkelijke verbinding is gevonden *amorph* te zijn). Ook zou dit lichaam gemakkelijk oplosbaar wezen in dit zuur, zelfs verdund, naar BÖTTINGER<sup>1)</sup>. Integendeel vond men, dat verdund azijnzuur het moeilijk oplost, terwijl men betrekkelijk veel noodig heeft van dit zuur, vrij geconcentreerd, om het op te lossen. Zelfs van verdund *zoutzuur* moet een betrekkelijk groote overmaat worden aangewend ter oplossing. Men vergete niet, dat werd uitgegaan van de basische baryumverbinding versch neêrge-slagen (en *niet* gedroogd).

Uit het medegedeelde volgt *niet*, dat brandigdruivenzuur onder den invloed van baryt in overmaat, niet zou worden omgezet. Ook leert de volgende proef wel het tegendeel. Wordt toch van deze basische barytverbinding verdeeld in water en opgelost in verdund zoutzuur, dan ontstaat met zoutzure phenylhydrazine *niet* de reactie op brandigdruivenzuur; en dat wel onder omstandigheden, waaronder brandigdruivenzuur deze reactie te voorschijn doet treden (zie deze Verhandeling p. 14).

Deze onderzoekingen zullen worden vervolgd.

*Neutraal wijnsteen-zuur baryum.* Versch neêrge-slagen, wordt dit amorphelichaam *opgelost* in *baryumacetaat* en *baryumchloride*, om zich bij staan langzamerhand in kristallijnen staat af te zetten, met een snelheid, die afhangt van het zout en de betrekkelijke concentratie (bij eenzelfde temp.). Vooral met chloorbaryum wordt veel tijd gevorderd ter omzetting in den kristallijnen staat, terwijl de kristallen sterk hechten aan den wand van het vat. Vorming van dubbel-zout is niet waargenomen.

Wijnsteen-zuur baryum is genoegzaam onoplosbaar in verdund en zelfs geconcentreerd azijnzuur.

*Wijnsteen-zuur en alcohol.* Het doel dezer proeven was om te weten, of wijnsteen-zuur, bij herhaling behandeld met alcohol (bij plaatsen van het mengsel onder een exsiccator met zwavelzuur tot constant gewicht), neutraal wijnsteenzuuraethyl zou kunnen geven.

Bij de drie volgende proeven werd uitgegaan van 100 gr. wijnsteen-zuur, en dit in alcohol opgelost.

Na 9 maanden was voor de eerste maal het constante gewicht:

---

<sup>1)</sup> l. c. Ber. V. 956.

<sup>2)</sup> Zie hierover b. v. Dict. de Würtz, art. acides tartriques p. 212; Lehrb. Beilstein I, 673 (1886).

I	II	III
127 gr.	123 gr.	126 gr.

Opnieuw met alcohol behandeld, enz., was het gewicht na 22 maanden:

127 gr.	124 gr.	127 gr.
---------	---------	---------

Het zure zout van aethyl vordert 118 gr. en de neutrale ester 137 gr., berekend op 100 gr. wijnsteen-zuur; zijnde het gemiddelde  $118 + 137 = 255$  en  $\frac{255}{2} = 127$  gr. (maar hieruit volgt nog niet, dat de samenstelling inderdaad deze is). De overhaling van het neutrale wijnsteen-zuur aethyl is zeer bezwaarlijk, als gevolg der aanwezigheid van veel zure wijnsteen-zuur aethyl.

## B E S L U I T.

Wanneer men in 't kort teruggeeft, wat in deze Verhandeling voorkomt, meer bepaald betreffende de verrichte proeven en analytische gegevens (één geheel uitmakende met den inhoud der drie vorige Verhandelingen), dan komen de voornaamste uitkomsten van de vervolgde studie der reactie van aethylchloride en dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl hier op neder.

1. In de eerste plaats zij nogmaals de eigenschap in herinnering gebracht van dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl, niet alleen om zich te kunnen verbinden met alcohol (wel overeenkomstig met hetgeen wordt waargenomen bij natriumaethylaat), maar bovenal de eigenschap, die dit tartraat waarschijnlijk bezit (namelijk bevrijd zijnde van alcohol) van zich b.v. met *aethylchloride*<sup>1)</sup> te kunnen verbinden, een feit dat meer of min overeenkomst heeft met hetgeen onlangs NEF<sup>2)</sup> aankondigde, b.v. van benzylchloride tegenover natrium-acetazijn-zuur aethyl.

2. Veel analyses werden gedaan van de *gekristalliseerde koper-verbinding*, afgeleid van *oplosbaar* product (door vermenging eener

<sup>1)</sup> Zie: Recueil T. 9, 873, 274 (1890).

<sup>2)</sup> Am. Ch. Ph. 266, 52—138; in uittreksel: Ber. d. Chem. Ges. 25, 18.

alkoholische oplossing van dit laatste met een dusdanige van cupri-chloride, en uitstorten van dit mengsel in water). De analytische gegevens<sup>1)</sup> blijven leiden tot de formule  $C_{16} H_{24} Cu O_{11}$ . Dit lichaam is weinig oplosbaar in water en aethylchloride, daarentegen oplosbaar in alcohol en abs. aether. Het schijnt geen kristalwater te bevatten, welk onderwerp breedvoerig werd nagegaan; zoo ook dat, het *smeltpunt* betreffende, hetwelk zamenvalt met de *ontledingstemperatuur*. Het bleek, dat de invloed der dampkringslucht moet worden ontgaan (een methode hiertoe aangegeven, is wellicht in andere dergelijke gevallen te gebruiken). De schijnbare temperatuur van smelten werd op de gewone wijze bepaald in een fijn uitgetrokken buisje, maar gebruik makende van een bad voorzien van een gevoeligen regulator, terwijl de temperatuur langzamerhand werd verhoogd. De wijze, waarop ook voor deze stof, als voor vele andere lichamen, de schijnbare smelttemperatuur afhangt van den tijd, ter bepaling aangewend, zal het onderwerp eener afzonderlijke Mededeeling uitmaken.

3. De gekristalliseerde koperverbinding in alcoholische oplossing behandeld met een alcoholische oplossing van *zwavelwaterstof* in geringe overmaat, geeft na filtratie en indamping, een dikvloeibaar lichaam, waarvan eenige analyses werden gedaan<sup>2)</sup>. Dit lichaam is weinig oplosbaar in water, de waterige oplossing wordt *kersrood* gekleurd door ijzerchloride, neêrgeslagen door barytwater, en geeft een kristallijne verbinding met *phenylhydrazine*. De analytische gegevens komen meer overeen met de formule  $C_{16} H_{26} O_{11} - H_2 O$  dan met die van  $C_{16} H_{26} O_{11}$ .

4. Men liet op gemelde kristallijne koperverbinding natrium-aethylaat inwerken en natriumhydroxyde<sup>3)</sup>. Indien de uitkomsten dit toelaten, zal men daarop in een volgende Verhandeling terugkomen.

De kristallijne koperverbinding geeft, opgelost in verdund zoutzuur met zoutzure phenylhydrazine een olievormig lichaam<sup>4)</sup>.

5. Er werd een poging gedaan, om van het *onoplosbare* product een kristallijne koperverbinding af te leiden, maar zonder gevolg<sup>5)</sup>.

6. Er werd een proef verricht met het doel, om op duidelijke sprekende wijze, maar indirect, de omzetting aan te toonen van dinatrium-wijnsteerzuur aethyl opgelost in aethylchloride, door deze

---

<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling, p. 4.

<sup>2)</sup> l. c. 7.

<sup>3)</sup> l. c. p. 10, 12.

<sup>4)</sup> l. c. p. 14.

<sup>5)</sup> l. c. p. 15.

oplossing *versch* bereid, in abs. aether uit te storten. Er volgde uit, dat de omzetting dan slechts ten deele geschiedt <sup>1)</sup>.

7. Druivenzuur aethyl kan worden omgezet in *dinatrium-druivenzuuraethyl*, als het geval is met wijnsteen zuur aethyl in dinatrium-wijnsteen zuur aethyl (rechts draaiend). Dit afgeleide van druivenzuur verhoudt zich tegenover aethylchloride op overeenkomstige wijze als dinatrium-wijnsteen zuur aethyl, in de eerste plaats betreffende het voortbrengen van een *oplosbaar* en *onoplosbaar* product; het oplosbare product kan daarenboven met cuprichloride een *kristallijne* koperverbinding vormen welke dezelfde samenstelling heeft als die afgeleid van dinatrium-wijnsteen zuur aethyl, en in 't algemeen dezelfde eigenschappen bezit <sup>2)</sup>.

Hieruit volgt, dat *rechts*-wijnsteen zuur en *links*-wijnsteen zuur, onder deze omstandigheden van vorming en ontleding, zich op geheel overeenkomstige wijze verhouden.

8. Er werd een voorloopige studie gemaakt der *baryum*verbindingen afgeleid van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product. Deze lichamen werden geanalyseerd <sup>3)</sup> (en vergeleken met de baryumverbinding afgeleid van brandigdruivenzuur). Aangezien zij amorph zijn, werd getracht kristallijne verbindingen er van af te leiden, dat gelukte, vooral met de verbinding afgeleid van *oplosbaar* product, en wel bij behandeling met *azijnzuur*, als mede met baryumacetaat. De eigenschappen van dit kristallijne afgeleide doet denken aan neutraal baryumtartraat. Maar men kan zich nog niet uitlaten over den aard dezer stof, die te veel studie vordert. De ontledingsproducten, zoowel van het oorspronkelijke *oplosbare* product, als der baryumverbindingen van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product, maken het nog steeds waarschijnlijk, dat dinatrium-wijnsteen zuur aethyl door aethylchloride aanvankelijk wordt omgezet in een lichaam behoorende tot de type van *tartrylwijnsteen zuur*. Maar onderzoekingen in dezen zin zijn nog voort te zetten.

---

<sup>1)</sup> l. c. p. 16.

<sup>2)</sup> l. c. p. 17.

<sup>3)</sup> l. c. p. 22—31.

## A A N H A N G S E L.

Het onderwerp, in behandeling, vorderde de kennis van eenige eigenschappen van sommige andere stoffen, waarvan de uitkomst in 't kort de volgende is.

1. *Cupri-aethylaat* laat zich maken met een alcoholische oplossing van natriumaethylaat en (watervrij) cuprichloride. Aldus ontstaan, treedt het op als een geleiachtig lichaam met *indigoblaauwe kleur*. Deze verbinding kan alleen worden verkregen met *zuiveren* alcohol; gewone abs. alcohol geeft een product met twijfelachtige kleur, die daarenboven verandert <sup>1)</sup>.

2. Een alcoholische oplossing van *dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl* geeft met een alcoholische oplossing van cuprichloride  $\text{CuCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  een oplossing met *schoon blauwe kleur*. Ook met ferrichloride ontstaat geen neêrslag (de kleur is dan ongeveer die van ferrihydroxyde) <sup>2)</sup>. Het kan dus meer als een feit worden beschouwd dan als een veronderstelling, dat in het zoogenaamde koperproefvocht het koper zich bevindt in het alcoholisch gedeelte van het moleculair wijnsteen-zuur.

3. *Brandigdruiven-zuur koper*. De samenstelling stemt geheel met de formule  $(\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_3)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$  daaraan gegeven door BERZELIUS. Dit lichaam is *niet* amorph, maar kristallijn <sup>3)</sup>. Het kan gemakkelijk worden verkregen, door het ruwe drooge distillatieproduct van wijnsteen-zuur in water op te lossen en bij deze oplossing cupri-acetaat te voegen.

Wordt brandigdruiven-zuur koper geschud met cupri-acetaat, dan wordt het *opgelost*, om later van een kristallijne verbinding af te zetten, die een dubbelzout zou kunnen vormen.

In water verdeeld, geeft brandigdruiven-zuur koper met *baryum-carbonaat* aanvankelijk een *oplosbaar* lichaam, dat wordt omgezet in een onoplosbare verbinding <sup>4)</sup>.

*Hydrwine-zuur*. Naar BÖTTINGER ontstaat een *neutraal* zout, door de basische baryumverbinding, gemaakt door brandigdruiven-zuur te behandelen met een overmaat van baryt, te behandelen met *kool-dioxyde* <sup>5)</sup>. Het is niet mogen gelukken, om op die wijze het neutrale

<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling p. 11.

<sup>2)</sup> l. c. p. 8.

<sup>3)</sup> p. 31.

<sup>4)</sup> l. c. p. 32.

<sup>5)</sup> l. c. p. 33.



zout te erlangen van hydruvinezuur; BÖTTINGER, werkte zeker onder andere omstandigheden. De kennis betreffende dit zuur steunt op deze bereiding. Daarentegen heeft men aangetoond, dat er omzetting plaats heeft van brandigdruivenzuur.

4. *Wijnsteen zuur baryum; wijnsteen zuur tegenover alcohol.* Eenige waarnemingen werden gedaan betreffende de oplosbaarheid der amorphe verbinding en hare omzetting in kristallijnen staat.

Men trachtte wijnsteen zuur bij gewone temperatuur om te zetten in den neutralen ester, door dit zuur bij herhaling te behandelen met alcohol, zijnde het geheel geplaatst onder een exsiccator<sup>1)</sup>.

5. *Succinylbarnsteen zuur.* Er werd een vergelijkende studie gemaakt van den aethylester van *wijnsteen zuur* en *barnsteen zuur*, tegenover natriumaethylaat, *bij aanwezigheid van alcohol* in het gedeeltelijk waterstoffedig. Er schijnt wel mononatrium-barnsteen zuur aethyl te worden gemaakt, maar de neiging tot vorming van natrium-succinylbarnsteen zuur aethyl is zóó groot, dat de alcohol (hoogstwaarschijnlijk met natrium-barnsteen zuur aethyl verbonden) niet is te verwijderen<sup>2)</sup>. Het begin der vorming van natrium-succinylbarnsteen zuur aethyl is zeer duidelijk waarneembaar door de hier en daar in de massa ontstaande eigenaardig gekleurde plekken.

---

In een volgenden arbeid zal vooral worden gehandeld over de baryumverbindingen afgeleid van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product, en *brandigdruivenzuur* (te weten, met baryt in overmaat).

---

<sup>1)</sup> l. c. p. 36.

<sup>2)</sup> l. c. p. 18.

Utrecht, 28 Januari 1893.

---

