

VERVOLG VAN HET ONDERZOEK

BETREFFENDE

H E T K E T O N Z U U R

AFGELEID VAN

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

EN OVER HET

PARABRANDIGDRUIVENZUUR

DOOR

E. M U L D E R.

---

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(EERSTE SECTIE.)

DEEL II. No. 8.

---

AMSTERDAM,  
JOHANNES MÜLLER.  
1894.



# VERVOLG VAN HET ONDERZOEK

BETREFFENDE

## HET KETONZUUR AFGELEID VAN WIJNSTEENZUUR <sup>1)</sup>,

EN OVER HET

## PARABRANDIGDRUIVENZUUR <sup>2)</sup>

DOOR

**E. M U L D E R.**

---

De amorphe baryumverbindingen afgeleid van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product kunnen (verdeeld in water, en behandeld met azijnzuur, baryumacetaat, enz.) een *kristallijne* baryumverbinding doen ontstaan, waarover in de eerste plaats zal worden gehandeld.

*Kristallijne baryumverbinding van oplosbaar product, met azijnzuur.* Deze kan aldus worden verkregen. Oplosbaar product wordt opgelost in water, en deze oplossing eenigen tijd aan zich zelve overgelaten (om de verzeeping der alkalische vloeistof te doen plaats hebben). Daarna wordt de oplossing neêrgeslagen met barytwater in *overmaat*, gefiltreerd, de massa gewasschen, vervolgens (met zoo weinig water mogelijk) van het filtrum gebracht (gebruik makende van een pipette met een daaraan bevestigden caoutchoucbal). Thans wordt langzamerhand *azijnzuur* toegevoegd (van tijd tot tijd schuddende), en dit herhaald, tot zich een *kristallijn* lichaam vertoont, dat gemakkelijk is te onderscheiden van de aanvankelijk *geleiachtige* massa. Ingeval het afzetsel onder den microscoop zich nog niet vertoont als een homogene massa, dan wordt het geheel met een nieuwe hoeveelheid azijnzuur behandeld (gelijk altijd, geacht te wor-

---

<sup>1)</sup> Zoogenaamd *oplosbaar* en *onoplosbaar* product zijn afgeleid van dinatrium-wijnsteen-  
zuur aethyl met aethylchloride; zie: Verhand. K. Akad. v. W. Deel I. N<sup>o</sup>. 7, p. 3.

<sup>2)</sup> Deze Verhandeling bevat daarenboven een aanhangsel, betrekking hebbende op  
*amorph wijnsteen* en *zuring* baryum.

den toegevoegd bij die reeds voorhanden). Wanneer het afzetsel blijkt homogeen te zijn, dan laat men het geheel voor alle zekerheid nog eenigen tijd staan (nu en dan schuddende), om vervolgens te filteren en te wasschen. De kristalvorm is die van spheroiden, welke bleken dubbelbrekend te zijn (gebruik maken van gepolariseerd licht). Duidelijkshalve zullen eenige proeven in dien zin gedaan, worden medegedeeld, met opgave tevens van de gewichtsverhoudingen der gebruikte materialen.

I. Er werd uitgegaan van 12 gr. *oplosbaar* product, die werden opgelost in 300 gr. water (men liet het geheel een halven dag staan, om de verzeeping te doen plaats hebben). Vervolgens werden er 720 gr. barytwater bijgevoegd (er was dan baryt in overmaat), en liet men het geheel ongeveer 24 uur staan (van tijd tot tijd schuddende). Dan werd de massa gefiltreerd, gewasschen en daarna het afzetsel (met zoo weinig water mogelijk) afgenomen van het filtrum; en werd er vervolgens 20 gr. *azijnzuur* bijgedaan, na eenige uren opnieuw 20 gr., toen 40 gr. (na 24 uur) en ten slotte nog 64 gr. van dit zuur (na eenige uren), dus te zamen 144 gr.. Het kristallijne afzetsel werd onder den microscoop bekeken, om zeker te zijn, dat de massa homogeen is. En mocht dit laatste het geval zijn, dan laat men het geheel nog eenigen tijd, b.v. twee dagen, staan. Vervolgens werd de massa gefiltreerd, het afzetsel gewasschen, daarna gedaan tusschen filtreerpapier, en ten slotte onder een exsiccator geplaatst, aanvankelijk met zwavelzuur, daarna daarenboven met natrium.

De opbrengst bedroeg 2,5 gr., of berekend op 1 gr. *oplosbaar* product, dan 0,208 gr. aan de *kristallijne* baryumverbinding.

Een hoeveelheid van 0,4918 gr. gaf 0,1731 gr. kooldioxyde en 0,0841 gr. water (de exsiccator bevatte zwavelzuur en natrium), overeenkomende met:

koolstof	9,6	(nader: 9,59 en 1,9).
waterstof	1,9	

Een hoeveelheid van 24 gr. eener andere bereiding leverde 5,016 gr. van dit kristallijne lichaam op (er werd gebruikt 600 gr. water, 1400 gr. barytwater, en in 't geheel 288 gr. azijnzuur). In plaats van azijnzuur kan men salpeterzuur nemen (zie later).

*Kristallijne baryumverbinding van oplosbaar product, met baryumacetaat.*

II. Een hoeveelheid van 6 gr. *oplosbaar* product werd opgelost in 300 gr. water, en er bij gedaan 360 gr. (verzadigd) barytwater.



De massa werd gefiltreerd en gewasschen, daarna van het filtrum gedaan (met water), en er bijgevoegd 214 gr. van een oplossing van *baryumacetaat* (5 c. c. bevattende 1 gr. van dit lichaam), en vervolgens 50 gr. van een sterkere oplossing (5 c. c. bevattende 1,8 gr. van dit zout). Onder deze omstandigheden laat de aanvankelijk geleachtige massa een *kristallijne* verbinding terug. Na ongeveer  $3 \times 24$  uur te hebben gestaan, werd gefiltreerd en gewasschen. De opbrengst bedroeg 1,05 gr., of berekend op 1 gr. oplosbaar product 0,175 gr. aan deze kristallijne stof, bij gevolg een weinig minder dan met azijnzuur.

Een hoeveelheid van 0,5437 gr. deze stof gaf 0,1921 gr. kool-dioxyde en 0,0925 gr. water, of berekend op 100 gew. d.:

koolstof	9,6	(juister 9,63 en 1,89).
waterstof	1,9	

*Kristallijne baryumverbinding afgeleid van onoplosbaar product, met azijnzuur.*

I. Een hoeveelheid van 13,6 gr. *onoplosbaar* product werd opgelost in 340 gr. water, en bij de oplossing (na eenigen tijd te hebben gestaan) gedaan 816 gr. barytwater (er is dan baryt in overmaat). Men liet het geheel  $5 \times 24$  uur staan, daarna werd gefiltreerd, het neêrslag gewasschen, vervolgens met een weinig water van het filtrum afgenomen, en achtereenvolgens toegevoegd:

	40 gr.	azijnzuur
den volgenden dag	40	" "
" " "	80	" "
" " "	128	" "
na twee dagen	80	" "
" " "	80	" "
gezamentlijk	448 gr.	azijnzuur.

Uitgaande van *onoplosbaar* product, moet dus meer azijnzuur worden genomen, dan *oplosbaar* product vereischt, onder omstandigheden, die genoegzaam dezelfde zijn. Ook dit lichaam kan kristalliseeren in dubbelbrekende spheroiden (evenzoo van microscopische afmeting).

Het kristallijne afzetsel werd overigens behandeld als dat van oplosbaar product (zie vroeger). De opbrengst bedroeg die van 1,58 gr., afkomstig van 13,6 gr. *onoplosbaar* product, en in een andere bereiding 1,326 gr. van 13,8 gr. van dit product; of, berekend op 1 gr. *onoplosbaar* product, gemiddeld 0,11 gr. (derhalve heel wat minder dan *oplosbaar* product oplevert).

In een tweede bereiding werd bij de barytverbinding (na filtreren en wasschen) 40 gr. *azijnzuur* gedaan; daarna werd gefiltreerd, gewasschen en de massa van het filtrum afgespoten, en er vervolgens op nieuw 40 gr. azijnzuur bijgedaan; ten slotte werden al die bewerkingen nogmaals eenmaal herhaald. Aldus te werk gaande, ver- toont zich de kristallijne baryumverbinding, bij gevolg door gebruik te maken van  $40 \times 3 = 120$  gr. azijnzuur, in plaats van 442 gr. zooals in de eerste bereiding. Een hoeveelheid van 0,6307 gr. stof gaf 0,2376 gr. kooldioxyde en 0,1033 gr. water, op 100 gew. d. overeenkomende met:

Koolstof	10,3	(juister 10,27 en 1,82).
Waterstof	1,8	

Merkwaardig is de overeenstemming met de *oorspronkelijke* baryum-verbinding (die slechts was gedroogd, dus niet behandeld met azijnzuur<sup>1)</sup>. Dit lichaam is amorph, en biedt wat dat betreft, minder waarborg aan van zuiver te zijn (en wel vooral in het geval, dat ons bezighoudt, omdat de massa aanvankelijk geleiachtig is). Men zal, vooral later, zien, dat de *oorspronkelijke* baryumverbinding een geheel ander lichaam moet zijn dan de kristallijne verbinding, daar van de eerste (*tegelijktijd* met deze kristallijne stof) een ander afgeleide is te bekomen, voorloopig geheeten, „het lichaam in plaatjes” (zie later).

Bij vergelijking van het gehalte aan koolstof (en waterstof) van de kristallijne baryumverbinding, afgeleid van *onoplosbaar* product, met die van *oplosbaar* product, blijkt, dat het koolstofgehalte in de eerste een weinig hooger is. Later zal evenwel genoegzaam duidelijk worden, dat men hier waarschijnlijk met hetzelfde lichaam heeft te doen, en deze kristallijne stof *baryumoxalaat* zou kunnen zijn (maar dit lichaam dan niet volkomen zuiver, niettegenstaande het genoegzaam kleurloos is).

*Kristallijne baryumverbinding afgeleid van onoplosbaar product, met azijnzuur baryum.* Een hoeveelheid van 3,4 gr. *onoplosbaar* product werd opgelost in 170 gr. water, er bij gedaan 204 gr. barytwater (verzadigd), gefiltreerd, gewasschen en het neêrslag van het filtrum afgenomen. Thans werd er 70 gr. toegevoegd eener oplossing van *baryumacetaat* (5 c.c. bevatten 1,854 gr. van dit zout), volgden 73 gr. en (den volgenden dag) daarenboven 30 gr., zonder dat de

<sup>1)</sup> Zie de Verhand. Deel I, N<sup>o</sup> 7, p. 24.

geleiachtige massa het *kristallijne* lichaam deed ontstaan. Om die reden werd het neêrslag op een filtrum gedaan, andermaal gewaschen en van het filtrum (met water) genomen; en er vervolgens een weinig *zoutzuur* bijgedaan, ten einde de kristallijne verbinding te doen ontstaan, dat bijzonder goed mocht gelukken. Maar de opbrengst liet te wenschen over, en bedroeg niet meer dan 0,26 gr. of 0,08 gr. op 1 gr. *onoplosbaar* product.

*De kristallijne verbinding nader behandeld.* Er werd geen verschil waargenomen tusschen dit lichaam, afgeleid van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product, met betrekking tot den kristalvorm en andere eigenschappen. Beide b.v. zijn oplosbaar in verdund *zoutzuur*, en deze oplossing wordt door barytwater aanvankelijk in *amorphen* staat neêrgeïslagen om dan *kristallijn* te worden.

De oplossing der kristallijne baryumverbinding (van oplosbaar product) in verdund *zoutzuur*, werd geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur en kalk); het terugblijvende A behandeld met *alcohol*, en de alcoholische oplossing gezet onder een exsiccator. Er bleef een kristallijne massa terug en een vloeibaar gedeelte. Het geheel gaf, behandeld met water een oplossing, waarop een weinig dreef van een *olieachtig* lichaam (zie later). Na te zijn geplaatst geweest onder een exsiccator, en het terugblijvende opnieuw te hebben behandeld met water, werd alles opgelost (zonder dat er wat te zien was van een olieachtige stof); en die oplossing gaf, na geplaatst te zijn geweest onder een exsiccator, een product, dat genoegzaam geheel oploste in *alcohol*. Deze oplossing nu, liet na verdampen een *kristallijne, effloresceerende* massa terug, het voorkomen hebbende van *zuringzuur*.

Wat onopgelost terugbleef van A (zie boven) liet met water een kleine *hoeveelheid* terug eener *kristallijne* stof.

*Over de opbrengst van oplosbaar en onoplosbaar product van de kristallijne baryumverbinding.* Men vond op 1 gr. oorspronkelijk product (zie p. 4, 5, en 7):

	oplosbaar product:	onoplosbaar product:	
met azijnzuur	0,2	0,11	
met baryumacetaat	0,17	0,08	(zie p. 7).

*Oplosbaar* product geeft bij gevolg ongeveer de dubbele hoeveelheid der kristallijne stof van die door *onoplosbaar* product voortgebracht. Met 't oog op het chloorgehalte van *oplosbaar* product, zou men eerder het tegendeel kunnen verwacht hebben.

Ten einde een beteren maatstaf te hebben, nam men de oorspron-

kelijke baryumverbinding van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product  
Berekend op 1 gr. der oorspronkelijke stof heeft men <sup>1)</sup>:

	van 1 gr. oplosbaar product.	van 1 gr. onoplosbaar product.
opbrengst aan oorspronkelijke baryumverbinding:	0,52 gr.	0,91 gr.

Zoodat men heeft:

	opbrengst aan oorspronkelijke baryumverbinding;	opbrengst aan <i>kristallijne</i> baryumverbinding, met <i>azijnzuur</i> :
oplosbaar product	0,52	0,2
onoplosbaar "	0,91	0,11.

*Kan de kristallijne baryum-verbinding van onoplosbaar product afstammen van een gehalte hiervan aan oplosbaar product. Onoplosbaar product bevat een weinig chloor, stel 1,3 proc. <sup>2)</sup> (het kan ook minder bedragen, (zie later p. 22). Laat dit het gevolg zijn van een gehalte aan oplosbaar <sup>3)</sup> product (dat gemiddeld 10,5 proc. chloor, bevatte), dan zou men door het gehalte van chloor, kunnen berekenen het gehalte aan oplosbaar product ( $10,5 : 1,3 = 100 : x$ ;  $x = 12,4$  gr.), in gemeld geval dan 12,4 p. c. bedragende, of 12,4 gr. oplosbaar product in 100 gr. onoplosbaar product, of in 1 gr. onoplosbaar product aan oplosbaar product 0,124 gr.. Die hoeveelheid oplosbaar product zou kunnen voortbrengen 0,0248 gr. aan de *kristallijne* baryum-verbinding ( $1 : 0,124 = 0,2 : x$ ;  $x = 0,0248$  gr.), en wel met azijnzuur, terwijl werd gevonden 0,11 gr. (zie p. 5). Bijgevolg moet worden aangenomen, dat *onoplosbaar* product als zoodanig (dan verondersteld vrij te zijn van *oplosbaar* product) van de *kristallijne* baryumverbinding kan doen ontstaan.*

*Omzetting der kristallijne baryumverbinding van oplosbaar product in zuringzuur zilver.* De verbinding werd in water verdeeld, vervolgens opgelost met een weinig salpeterzuur, en (na filtratie) neêrgeklagen met zilvernitraat.

Een hoeveelheid van 2,251 gr. der kristallijne baryumverbinding gaf 1,85 gr. van het zilverzout.

<sup>1)</sup> Zie de voorgaande Verhandeling: Verhand. Kon. Akad. v. W. Deel I. N<sup>o</sup>. 7 (Eerste Sectie) p. 23, 25.

<sup>2)</sup> Zie Verslagen en Mededeelingen der K. Akad. v. W. Afd. Natuurkunde, 3de Reeks, Deel VIII, p. 191.

<sup>3)</sup> l. c. p. 190.

1,2512 gr. dezer laatste stof gaf 0,3564 gr. kooldioxyde en 0,0184 gr. water, of op 100 gew.-d.:

		Ag. 0, CO. CO. O. Ag. eischt:
Koolstof	7,8 (juister)	7,9
Waterstof	0,2 (7,76 en 0,16)	0.

Dit lichaam is derhalve te beschouwen als zijnde *zuringzuur zilver*.

*Over het olievormig lichaam van pag. 7.* Het is zeer wel mogelijk, dat er eenig (neutraal) zuringzuur aethyl ontstaat, als gevolg der reactie van alcohol op *zuringzuur*.

*Omzetting der kristallijne baryumverbinding van onoplosbaar product in zuringzuur zilver.* Dezelfde weg werd gevolgd.

Een hoeveelheid van 1,326 gr. den kristallijne stof gaf 1,08 gr. van het zilverzout.

1,0842 gr. van dit laatste lichaam gaf 0,3124 gr. kooldioxyde en 0,0169 gr. water, of berekend op 100 gew.-d.

		Ag 0. CO. CO. O Ag eischt:
Koolstof	7,8 (juister)	7,9
Waterstof	0,2 (7,85 en 0,17)	0.

Dit lichaam is bij gevolg eveneens *zuringzuur zilver*.

*Vorming van zuringzuur zilver met oplosbaar product, langs een meer directen weg.* Een hoeveelheid van 5 gr. oplosbaar product werd in water opgelost, neêrgeslagen met *barytwater* in overmaat (als gewoonlijk), gefiltreerd (en gewasschen), en vervolgens de massa van het filtrum (met water) genomen. Na behandeling met verdund *salpeterzuur*, vertoont zich weldra een *kristallijn* afzetsel. Dit laatste werd opgelost, door bij het geheel nog eenige hoeveelheid van dit verdunde zuur te voegen, en gefiltreerd (ten einde een volkomen heldere oplossing te hebben). Eindelijk werd neêrgeslagen met *zilvernitraat*, dat *zuringzuur zilver* deed ontstaan.

*De amorphe baryumverbindingen, afgeleid van oplosbaar en onoplosbaar product, zijn deze mengsels?* Met den microscoop is niets waar te nemen van eenige kristallijne stof; alleen vertoont zich nu en dan een kleine hoeveelheid van een kristallijn afzetsel tegen den wand van het vat (indien, na neêrslaan der waterige oplossing van *oplosbaar* product met *barytwater* in overmaat, de massa eenigen tijd heeft gestaan). Maar daaruit volgt niet, dat genoemde baryumverbindingen geen mengsels zijn van amorphe verbindingen, b.v. te scheiden met azijnzuur, baryumacetaat, enz. (zie vroeger), door een der b.v. twee voorhanden stoffen (*verondersteld* aanwezig te zijn) in oplossing

te brengen, en de andere verbinding te doen overgaan van den amorphen (colloïdalen) vorm in den kristallijnen staat.

Men heeft een poging gewaagd, om een dergelijk mengsel na te bootsen, uitgaande van brandigdruivenzuur en zuringzuur met barytwater, zooals later zal worden medegedeeld (zie het Aanhangel dezer Verhandeling); maar dit is slechts ten deele mogen gelukken, in zooverre, als men in de massa duidelijk kristalletjes van baryumoxalaat onder den microscoop kan zien; dit belet echter niet, dat de grootste hoeveelheid van dit zout een langeren of korteren tijd in oplossing kan volharden in den colloïdalen toestand.

Opmerkingswaardig is, dat de *oorspronkelijke* baryumverbinding van *onoplosbaar* product (als altijd versch neêrgeslagen en in water verdeeld) het *kristallijne* lichaam *niet* geeft met *baryumacetaat*. Maar men moet bij de massa daarna (altijd na deze eerst gewasschen en van het filtrum met water te hebben verwijderd) een weinig zoutzuur voegen, ten einde dit te zien gevormd worden. Het overeenkomstige afgeleide van *oplosbaar* product gedraagt zich anders, en geeft gemelde *kristallijne* verbinding met baryumacetaat zonder bezwaar (zie vroeger).

Een ontleding eener baryumverbinding met baryumacetaat, zooals dit zou plaats hebben met de oorspronkelijke baryumverbinding van *oplosbaar* product, heeft wel iets bevreemdends. Ook is gebleken, dat deze reactie niet gelukt met *onoplosbaar* product (zie boven). Bijgevolg kan het besluit luiden, dat deze (oorspronkelijke) baryumverbindingen (afgeleid van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product), *mengsels* zouden kunnen zijn; een der samenstellende stoffen is in dit geval waarschijnlijk *baryumoxalaat* (zie pag. 8 en 9 de omzetting in *zuringzuur zilver*), en een ander samenstellende verbinding, degene, waarover weldra zal worden gehandeld.

*Samenstelling der kristallijne verbinding afgeleid van oplosbaar en onoplosbaar product, vergeleken met die van zuringzuur baryum.* Er was gevonden :

	oplosbaar product.	onoplosbaar product.	C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> Ba + H <sub>2</sub> O eischt.
koolstof	9,6	10,3	9,8
waterstof	1,9	1,8	0,8.

Ten contrôle is zuringzuur baryum gemaakt en geanalyseerd (na te hebben gestaan onder een exsiccator met zwavelzuur en natrium). Een hoeveelheid van 1,1828 gr. stof gaf 0,4224 gr. kooldioxyde en 0,097 gr. water, of op 100 gew. d.:

koolstof	9,7
waterstof	0,9.

Vooralsnog kan men dit verschil niet verklaren, dat vooral met betrekking tot de waterstof nog al aanmerkelijk is. Men kan tot nogtoe niet over een genoegzame hoeveelheid stof beschikken, om dit na te gaan. Mogelijk is, dat men hier te doen heeft met een dubbelzout van zuringzuur en mierenzuur baryum, want er is zuringzuur uit afgezonderd <sup>1)</sup>. De opbrengst van zuringzuur zilver beantwoordt ook niet aan de theoretische hoeveelheid, ingeval de oorspronkelijke stof was zuringzuur baryum (zie pag. 8 en 9), want het mol.-gew. van  $C_2O_4Ba + H_2O$  is = 242,54, en dat van zuringzuur zilver = 303,1.

*Over een verbinding, geheeten het lichaam in plaatjes, afgescheiden uit de moederloog der kristallijne baryumverbinding, afgeleid van oplosbaar product met azijnzuur.* De moederloog werd geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur en kalk, om de dampen van azijnzuur te doen opnemen). Het terugblijvende werd behandeld met water, waarbij een schijnbaar *amorph* lichaam terugbleef, optredende in den vorm van (zeer weinig gekleurde) plaatjes.

I. Een hoeveelheid van 0,5217 gr. stof gaf 0,2818 gr. kooldioxyde en 0,1138 gr. water;

een hoeveelheid van 0,3679 gr. stof gaf (na gloeiing en behandeling met koolzuren ammoniak) 0,2326 gr. baryumcarbonaat, bevattende 0,1618 gr. baryum of 44 pCt.. Hierbij werd gebruik gemaakt van een toestel, die dient om de fout te ontgaan, veroorzaakt door het *zwaveligzuur* der steenkolen-gasvlam (zie later hierover een speciale Mededeeling). Wendt men dezen toestel niet aan, en volgt overigens denzelfden weg, dan ontstaat een merkbare fout; zoo gaf 0,3023 gr. stof 0,194 gr. baryumcarbonaat, bevattende 0,13497 gr. baryum of 44,6 pCt., (juister: 44,56) dus 0,6 pCt. te veel, als gevolg van een gehalte aan baryumsulphaat).

II. Van een andere bereiding gaf 0,7465 gr. stof 0,4103 gr. kooldioxyde en 0,1484 gr. water.

III. a. Een hoeveelheid van 0,3485 gr. stof, afkomstig van een andere bereiding, verhit in een droogen luchtstroom tot 130°, gaf 0,1872 gr. kooldioxyde en 0,0618 gr. water;

0,2996 gr. van dezelfde stof gaf 0,2405 gr. baryumsulfaat (na aanvankelijke oplossing in water met eenig zoutzuur, en filtratie van

<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling pag. 7.



een uiterst kleine hoeveelheid van eenig lichaam in suspensie, slechts bedragende na gloeiing 0,0004 gr.), bevattende 0,14143 gr. baryum.

b. De hoeveelheid stof die nog overbleef van de laatste bereiding, werd aan de vochtige lucht geplaatst tot het gewicht constant was, na eerst onder een exsiccator te hebben gestaan (met  $\text{SO}_4 \text{H}_2$  en Na), en nam 0,0577 gr. in gewicht toe (of 1,9 pc.). Hiervan gaf 0,3709 gr. stof 0,1743 gr. kooldioxyde en 0,0851 gr. water; en 0,3399 gr. stof gaf (opgelost in water met verdund zoutzuur en neêrgeslagen met zwavelzuur) 0,2316 gr. baryumsulfaat, beantwoordende aan 0,1362 gr. baryum; 0,4353 gr. leverde op 0,3086 gr. baryumsulfaat, of 0,18148 gr. baryum; 0,7453 gr. gaf 0,5249 gr. baryumsulfaat, of 0,30868 gr. baryum.

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

	I. (exsic.)	II (exsic.)	a. (130°)	III b. (vochtige lucht).
koolstof	14,7	15,0	14,6	12,8
waterstof	2,4	2,2	2,0	2,5
baryum	44	—	47,2	41,1 (gemiddeld).

*Kristalwater.* De stof werd geplaatst *onder een exsiccator* (met zwavelzuur en natrium), na eerst te zijn geplaatst geweest aan de lucht tusschen filtreerpapier. Verhit in een droogen luchtstroom, nam een hoeveelheid van 0,3154 gr. stof in gewicht af:

Tijd in uren	Temperatuur	Verandering in gewicht
$\frac{1}{2}$	100°	0,0101 gr.
"	110°	0,00039 "
1	105°—110°	0,0009 "
1	110°—115°	0,0005 "
1	115°—120°	0,0003 "
1	125°—130°	0,0001 "
Totaal		0,0158 gr.

of 5 pCt., dat met de 1,9 pCt. van vroeger dus geeft:  $1,9 + 5 = 6,9$  pCt. kristalwater.

In een andere proef verloor 0,4269 gr. stof (ongeveer 4 uur) verhit tot 130° in gewicht 0,0167 pCt. of 3,9 pCt.; en in nog een andere proef 0,1952 gr. stof (ongeveer 4 uur verhit) bij 100°—120° in gewicht 0,0119 gr. of 6,09 pCt. Hierbij is in aanmerking te nemen, dat de stof tamelijk hygroscopisch is.

Nemen wij voor het gehalte aan baryum van het lichaam in plaatjes (bevrijd van het kristalwater) 47,2, en voor dat van het water 6,9 pCt. (zijnde 5 pCt. het gemiddelde van het water door de stof afgegeven bij verhitten), dan vindt men berekend op Ba =



136,8 (47,2 : 136,8 = 6,9 : x) 19,9 d. water in plaats van 17,96 =  $H_2O$ , bij gevolg ongeveer 1 aq.. Het is mogelijk, dat er gedeeltelijke ontleding intreedt bij verhitting der stof.

Berekent men de verhouding tusschen baryum en koolstof, uitgaande b.v. van de analyse van bereiding I, zoo vindt men op 41,1 d. baryum 13,4 d. koolstof (in plaats van 12,8 met bereiding III gevonden).

*Opbrengst van het lichaam in plaatjes.* Een hoeveelheid van 1 gr. oplosbaar product bracht voort 0,136 gr. van het lichaam in plaatjes, zooals het gaf 0,52 gr. aan de oorspronkelijke baryumverbinding en 0,2 gr. aan de eerste kristallijne baryumverbinding. Derhalve zou er een verlies zijn, berekend op de aanvankelijke baryumverbinding (van 0,52—0,2 = 0,32 gr.) 0,32—0,136 = 0,184 gr.. Gemelde proef was in werkelijkheid genomen met 6 gr. oplosbaar product, dat 0,817 gr. gaf aan het lichaam in plaatjes (dus 0,136 gr. op 1 gr., als boven werd gezegd).

In een andere proef gaven 12 gr. oplosbaar product 1,23 gr. aan het lichaam in plaatjes of 0,102 gr. op 1 gr. oplosbaar product. Het verschil is vrij groot, maar in zooverre te verklaren, als het lichaam in plaatjes een weinig oplosbaar is in water, en een onbepaalde hoeveelheid water werd genomen bij het afzonderen. Een andere proef gaf van 36 gr. oplosbaar product (III) 3,958 gr. van het lichaam in plaatjes of 0,109 gr. op 1 gr. oplosbaar product.

*Reacties met de waterige oplossing van het lichaam in plaatjes, afgeleid van oplosbaar product.* Na te hebben gestaan met water, heeft men een oplossing, die een amorph neêrslag geeft met zilvernitraat en (neutraal) loodacetaat. Later zal dit onderwerp nader worden besproken (zie over het lichaam in plaatjes afgeleid van onoplosbaar product). Alleen voege men er nog aan toe, dat gezegd neêrslag met zilvernitraat bij verwarming een *zilverpiegel* doet ontstaan (zonder aanvankelijke toevoeging van ammoniak), ten einde het zuur in kwestie reeds een weinig te kenmerken.

*Vergelijking der kristallijne baryumverbinding, tegelijk optredende met het lichaam in plaatjes, met dit laatste en de oorspronkelijke baryumverbinding, afgeleid van oplosbaar product.* Daar het gehalte aan koolstof der genoemde kristallijne verbinding lager is dan dat der oorspronkelijke baryumverbinding, was het vrij waarschijnlijk, dat het gehalte aan koolstof van het lichaam in plaatjes betrekkelijk hooger zou wezen (altijd verondersteld, dat deze twee stoffen<sup>1)</sup> de

---

<sup>1)</sup> Zie Verhand. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie) Deel I. N<sup>o</sup>. 7. p. 26. (zie deze Verhandeling p. 4, 7 en 12 wat betreft de samenstelling dezer twee stoffen).

hoofdontledingsproducten zijn). En inderdaad is dit wel alzoo, want men had voor de gemiddelde samenstelling der oorspronkelijke baryumverbinding gevonden :

	oplosbaar product:
koolstof	12,2
waterstof	2,0.

*Over het lichaam optredende in plaatjes, afgezonderd uit de moederloog der kristallijne baryumverbinding, van onoplosbaar product.* De weg die ter afscheiding werd gevolgd, is reeds vroeger medege-deeld (zie deze Verhandeling p. 11). De moedervloestof werd even-zoo onder een exsiccator geplaatst (met zwavelzuur en kalk).

I. Een hoeveelheid van 0,4047 gr. stof gaf 0,2577 gr. baryum-carbonaat, terwijl werd gegloeid (en behandeld met koolzuren am-moniak) gebruik makende van een toestel ingericht ter ontduiking der bron van fouten, gelegen in het zwaveldioxyde der vlam van steenkolengas. Deze hoeveelheid baryumcarbonaat bevat 0,17926 gr. baryum.

Een hoeveelheid van 0,6002 gr. stof leverde op 0,3095 gr. kool-dioxyde en 0,1165 gr. water. Berekend op 100 gew. d. stemt dit overeen met :

koolstof	14,1
waterstof	2,2
baryum	44,3.

De uitkomst van analyse is dus zoo ongeveer dezelfde als bij het lichaam in plaatjes van *oplosbaar* product, behalve het betrekkelijk nog al groote verschil in koolstofgehalte. Het laatste product was een weinig meer gekleurd.

II. In een andere bereiding, uitgaande van 27,4 gr. *onoplosbaar* product (eerst op de gewone wijze behandeld met baryt, maar daarna het neêrslag achtereenvolgens behandeld met azijnzuur en water), heeft zich uit de azijnzure oplossing ongeveer 1,4 gr. afgezet van een kristallijne stof, die optrad in *spheroiden*. Het lichaam werd geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur en natrium), ver-volgens geanalyseerd.

0,4765 gr. deze stof gaf 0,2535 gr. kooldioxyde en 0,106 gr. water.

a. 0,3043 gr. gaf 0,197 gr. baryumcarbonaat (de bepaling was gedaan als die van de vorige), of 0,13704 gr. baryum. Berekend op 100 gew. d. komt dit overeen met 45,0;

b. 0,6704 gr. stof gaf 0,505 gr. baryumsulphaat (na oplossen in water met verdund zoutzuur en neêrslaan met zwavelzuur), bevattende 0,29698 gr. de baryum of 44,3 pCt. Er bleef aanvankelijk zeer weinig onopgelost, dat namelijk bij gloeien gaf 0,0023 gr. baryumcarbonaat, bevattende 0,0016 gr. baryum (of 0,2 pCt.), alles te zamen 44,5 pCt. baryum. Op 100 gew. d. derhalve

koolstof	14,5
waterstof	2,5
baryum	a. 45,0, b. 44,5.

Geplaatst aan de lucht, werd 1,2 pCt. aan water opgenomen.

Bijgevolg is het meer dan waarschijnlijk, dat het lichaam in plaatjes eveneens is gekristalliseerd, en tevens in spheroiden, maar deze laatste zoo klein, dat ze zelfs onder een microscoop niet waarneembaar zijn; en tot plaatjes vereenigd. Ook ziet men nu en dan zeer kleine spheroiden op de plaatjes.

III. Wordt de waterige oplossing van het lichaam in plaatjes (zijnde afgeleid van onoplosbaar product) met alcohol neêrgeslagen, dan ontstaat een *vlokkig* afzetsel. Gedroogd onder een exsiccator (met zwavelzuur en natrium) gaf een hoeveelheid van 0,3445 gr. stof 0,2261 gr. baryumcarbonaat (als vroeger werd zorg gedragen, om de bron van fouten, gelegen in het gehalte van zwaveldioxyde der gasvlam, te ontgaan), overeenkomende met 0,15728 gr. baryum, of 45,6 pCt. baryum.

De uitkomsten der analyse van het lichaam in plaatjes afgeleid van *onoplosbaar* product zijn bijgevolg:

	I. (exsic.)	II. (goed gekristalliseerd; exsic.)	III. (neêrgeslagen met alkohol; exsic.)
Koolstof	14,1	14,5	—
Waterstof	2,2	2,5	—
Baryum	44,3	a. 45,0, b. 44,5	45,6.

Zie de uitkomsten der analyse van het lichaam in plaatjes van *oplosbaar* product, pag. 12.

*Samenstelling van het lichaam in plaatjes van oplosbaar en onoplosbaar product.* Bij vergelijking der analytische uitkomsten, is men een weinig getroffen door de kleine overmaat aan baryum bij berekening van koolstof en baryum in de verhouding van C<sub>4</sub> en Ba, zooals uit het volgende kan blijken (in verband met de analytische gegevens):

14 gew.-d. koolstof vorderen dan 40 gew.-d. baryum.

15 " " " " " 42,8 " " "

Alhoewel de verhouding van  $C_4$  en Ba verre is van bewezen te zijn, wordt deze toch waarschijnlijk uit de analyses; en men vraagt zich af, of onder den invloed van water ook soms wat ontstaat van een basische verbinding. In ieder geval komt de wijze, waarop het lichaam in plaatjes zich verhoudt tegenover water, in dit opzicht wel eenigszins verdacht voor (zie wat later).

*Opbrengst van onoplosbaar product aan het lichaam in plaatjes.* Een hoeveelheid van 13,6 gr. onoplosbaar product leverde op 4,34 gr. aan het lichaam in plaatjes, of op 1 gr. een hoeveelheid van 0,319 gr.. De hoeveelheid water gebruikt bij de zuivering was wel geringer dan die bij het werken met oplosbaar product, dat evenwel niet zulk een overwegenden invloed zal gehad hebben. De opbrengst aan het lichaam in plaatjes was geringer bij het volgen der methode van pag. 14, toe te schrijven aan de betrekkelijk grootere hoeveelheid water gebruikt. De opbrengst bedroeg in 't geheel (zie pag. 14):  $1,4 + 2,1 = 3,5$  gr., of 0,12 gr. op 1 gr. onoplosbaar product.

*Samenstelling van het lichaam in plaatjes en de oorspronkelijke baryumverbinding.* Het gemiddelde der analyses van dit laatste lichaam is: <sup>1)</sup>

Koolstof	10,3
Waterstof	1,8

bij gevolg overeenkomende, wel toevalligerwijze, met de samenstelling gevonden voor de kristallijne baryumverbinding (tegelijkertijd ontstaande met de oplossing van het lichaam in plaatjes; zie pag. 6 dezer Verhandeling).

*Het lichaam in plaatjes tegenover water; en over eenige reacties der waterige oplossing van het lichaam in plaatjes van oplosbaar en onoplosbaar product.* Laat men het lichaam in plaatjes eenige dagen staan met water, dan lost er een weinig van op. De oplossing geeft met alcohol een *vlokkig* afzetsel (dat zelfs na eenigen tijd niets kristallijns vertoont onder den microscoop). Bij verhitten met water wordt het lichaam in plaatjes, maar 't schijnt, betrekkelijk niet meer opgelost. Het lichaam in plaatjes van *onoplosbaar* product gaf zoo den indruk van oplosbaarder te zijn in water dan dat van *oplosbaar*

<sup>1)</sup> Verhand d. Kon, Akad. v. W. (Eerste Sectie), Deel I, No. 7, p. 24.

product (van onoplosbaar product ongeveer 0,2 gr. in 100 c.c. water; de oplosbaarheid is dus in ieder geval gering). Ook is het lichaam in plaatjes niet geheel oplosbaar (bij behandeling achtereenvolgens met eenzelfde hoeveelheid water).

De waterige oplossing wordt neêrgeslagen met zilvernitraat en neutraal loodacetaat, welke neêrslagen amorph zijn. Het neêrslag met zilvernitraat (*niet* in overmaat) bevat behalve zilver ook baryum (in zeer merkbare hoeveelheid). Verhit met water, lost gemelde zilverbinding op, om bij langer verhitten (zonder toevoeging van ammoniak) een *zilverpiegel* te geven.

De waterige oplossing van het baryumzout wordt neêrgeslagen door barytwater (voor het calciumzout tegenover kalkwater geacht te zijn een kenmerkende reactie voor glyoxylzuur).

Wordt bij de waterige oplossing van het lichaam in plaatjes cuprisulfaat gedaan, dan ontstaat baryumsulfaat, en blijft *in oplossing een koperzout* (meer of min blauw gekleurd), gevende met eenige bijtende soda een *azuurblauwe* oplossing. Wordt deze laatste verhit, dan vormt zich een onoplosbaar lichaam met *roodbruine* kleur, terwijl de vloeistof een meer of min gele kleur kan aannemen (er heeft bij gevolg ontleding plaats).

*Het lichaam in plaatjes verhit bij ongeveer 120°.* Een hoeveelheid van 0,1952 gr. dezer stof (afgeleid van oplosbaar product) werd bij verwarming tot ongeveer 120° herleid tot 0,1833 gr. . Bij de massa werd water gedaan, en vervolgens verdund salpeterzuur ter oplossing; er werd gefiltreerd ter verwijdering eener zeer geringe hoeveelheid eener stof die onopgelost bleef, en ten slotte zilvernitraat toegevoegd. Er werd geen neêrslag gevormd, en evenmin na plaatsing onder een exsiccator (met zwavelzuur en calciumoxyde). Er was dus noch zuringzuur aanwezig, noch zuringzuur gevormd.

*Ferrichloride tegenover het lichaam in plaatjes en de kristallijne stof, tegelijker tijd gevormd.* Het is niet zonder belang om te weten, dat deze twee stoffen *geen* verkleuring geven met ferrichloride, zooals dit wel het geval is met de *oorspronkelijke* baryumverbinding, waarvan deze twee stoffen zijn afgeleid. Wat betreft het lichaam in plaatjes, zoo zou men geneigd kunnen zijn, om hierin te zien glyoxylzuur baryum of een dubbelzout hiervan met glycolzuur baryum; maar, zooals zoo straks bleek, werd *geen* zuringzuur gevonden bij verhitten van het lichaam in plaatjes tot 120° (gelijk het glyoxylzuur baryum doet, naar DEBUS<sup>1)</sup>).

---

<sup>1)</sup> Ann. Ch. Ph. Bd. 110. S. 325.

*Over het zuur in vrijen staat van het lichaam in plaatjes, afgeleid van oplosbaar product.* Ongeveer 0,2 gr. van het lichaam in plaatjes (bereiding III) werd verdeeld in water en eenig verdund zoutzuur bij gedaan ter oplossing, gefiltreerd van een uiterst kleine hoeveelheid onopgelost gebleven stof, en neêrgeslagen met een getitreerde oplossing van zwavelzuur. Vervolgens werd gefiltreerd, en het filtraat geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur en calciumoxyde); er bleef dan terug van een kristallijne stof doortrokken met een halfvaste massa, die met aether (abs.) werd behandeld, waardoor weinig verandering intrad, aangezien de aether bijkans niets opnam (zooals bleek na verdampen). Opgelost in water, kristalliseerde een stof in prisma's uit, maar het geheel was toch niet vast. Een kleine hoeveelheid der massa tusschen papier gedaan gaf van de gekristalliseerde stof in meer zuiveren staat, die *niet* beneden 100° scheen te smelten, en bijkans onoplosbaar is in abs. aether. Hieruit volgt wel, dat dit lichaam *geen glucolzuur* is. Verhit met water ging blijkbaar niets over, en dus schijnt geen glyoxylzuur aanwezig te zijn. Ook liet de aether bij de proef van zoo even bij verdampen niets over van een kristallijne stof, dat wijst op de afwezigheid van *zuringzuur* (dit zuur is namelijk tamelijk oplosbaar in abs. aether).

*Over het bestaan eener verbinding, afgeleid van oplosbaar product, dat zuringzuur en het lichaam in plaatjes doet ontstaan.* Een hoeveelheid van 1 gr. van *oplosbaar* product werd opgelost in 10 gr. water; na te hebben gestaan, werd er een weinig *salpeterzuur* bij gedaan, alleen om de oplossing *zwak* zuur te hebben (en dat met het doel om mogelijk aanwezig *zuringzuur*, later te doen neêrslaan). De oplossing werd behandeld met *zilvernitraat* (in geringe overmaat). Na filtratie werd neêrgeslagen met een weinig eener oplossing van *chloornatrium*, en na filtratie neêrgeslagen met (60 gr.) *barytwater* (als naar gewoonte, maar dan zonder gebruik te maken van *zilvernitraat*). De massa werd (als vroeger) gefiltreerd, gewasschen, met eenig water van het filtrum afgenomen, en er vervolgens 2 gr. *azijnzuur* aan toegevoegd (als vroeger). Het *kristallijne* lichaam werd ook thans gevormd (er had zich blijkbaar van dezelfde stof een weinig afgezet tegen den wand van het vat, na toevoeging van het *barytwater*), bij gevolg gebruik makende van een *kleinere* hoeveelheid zuur, dan vroeger (zonder *zilvernitraat*). Na oplossing in verdund *salpeterzuur*, geeft deze kristallijne stof bij neêrslaan met *zilvernitraat*, *zuringzuur zilver*.

In de proef, die volgt, werd *salpeterzuur* genomen (in plaats van *azijnzuur*), terwijl overigens op gelijke wijze werd te werk gegaan. Ook onder deze omstandigheden zet zich een *kristallijn* lichaam af. De



geheele massa (afzetsel en moedervloeistof) werd toen in verdund salpeterzuur opgelost (van het zuur werd niet meer genomen dan noodig was), en de oplossing neêrgeslagen met *zilvernitraat*. Aldus te werk gaande, gaf 2,0178 gr. *oplosbaar* product 0,332 gr. *zuringzuur zilver*.

Volgens gegevens vroeger medegedeeld (zie p. 8) gaf 1 gr. *oplosbaar* product 0,2 gr. der kristallijne baryumverbinding; en 2,251 gr. dezer laatste stof gaf 1,85 gr. *zuringzuur zilver*, of 0,16 gr. op 0,2 gr. der kristallijne baryumverbinding (afgeleid van 1 gr. *oplosbaar* product), overeenstemmende met de boven aangehaalde proef. Hieruit volgt met tamelijk veel waarschijnlijkheid, dat *zilvernitraat* geen neêrslag geeft van *zuringzuur zilver* met de oplossing van *oplosbaar* product, met salpeterzuur slechts zwak zuur gemaakt.

Werd de waterige *oplossing* van *oplosbaar* product, na zwak zuur te zijn gemaakt met salpeterzuur, neêrgeslagen met *zilvernitraat*, dan werd vroeger <sup>1)</sup> een *chloorgehalte* verkregen genoegzaam gelijk aan dat, bij het volgen der methode met *kalk* verkregen. Men vond namelijk in beide gevallen 10,7 pCt. chloor.

De waterige oplossing van *oplosbaar* product, zuur gemaakt met een weinig azijnzuur, wordt ook *niet* neêrgeslagen met *baryumacetaat* <sup>2)</sup>.

Het is duidelijk (om terug te keeren tot het vorige geval), dat de aanwezigheid van *zuringzuur zilver*, dan vermengd met *chloorzilver*, zich gemakkelijk zou hebben doen kennen. Een hoeveelheid namelijk van 1 gr. *oplosbaar* product geeft 0,2 gr. aan de kristallijne baryumverbinding (zie p. 8), aanvankelijk gevormd, en bijgevolg 1,1101 gr. *oplosbaar* product (genomen voor de *chloorbepaling* langs den natten weg, zie boven) 0,222 gr. aan die kristallijne stof, die op hare beurt geeft 0,18 gr. *zuringzuur zilver* (want 2,251 gr. geeft 1,85 gr. *zuringzuur zilver*, zie pag. 8), overeenstemmende met 0,12 gr. *zilver* na gloeiing; en deze hoeveelheid, vermengd met het *chloorzilver* en als *chloorzilver* in rekening gebracht, zou een *chloorgehalte* hebben gegeven van 13,3 pCt. in plaats van 10,7 pCt., zooals werd gevonden (1,1101 gr. *oplosbaar* product gaf 0,48 gr. neêrslag, gehouden voor *chloorzilver*; met *kalk* werd betrekkelijk genoegzaam dezelfde hoeveelheid erlangd).

Met 't oog op de feiten, waarover men tot dusverre kan beschikken (zie later), moet men dus *zuringzuur* beschouwen als een *ont-*

<sup>1)</sup> Versl. en Med. d. Kon. Adad. v. W. Afd. Natuurkunde Deel VIII, 3de Reeks, p. 188 (1890).

<sup>2)</sup> l. c. T. 1. N<sup>o</sup>. 7 (Eerste Sectie) p. 29 (1893).

*ledingsproduct* van het voorgaande zuur (zijnde dit het *eerste* ontledingsproduct door inwerking van baryt op *oplosbaar* en onoplosbaar product in waterige oplossing) in verbinding met baryum, onder den invloed van *azijnzuur* (salpeterzuur, of baryumacetaat). Heeft men dit aangenomen, dan moet men wel, tenminste vooralsnog, de stabiliteit van dit zuur als betrekkelijk gering beschouwen, hetgeen vooral daaruit zou volgen (altijd uitgaande van deze veronderstelling), dat dit zuur zelfs zou ontleed worden door baryumacetaat (zie pag. 6). Het zuur, boven, het *eerste* ontledingsproduct geheeten (met betrekking tot de inwerking van baryt), kan op zijne beurt een ontledingsproduct zijn van het *zuur van oplosbaar* (en onoplosbaar) *product* (steeds in de veronderstelling, dat men hier niet heeft te doen met een mengsel van stoffen).

*Over een methode, gevolgd ter afzondering der verbinding, afgeleid van oplosbaar (en onoplosbaar) product, en moederstoffe der kristallijne baryum-verbinding (die zuringzuur geeft) en van het lichaam in plaatjes. Oplosbaar product.* Men heeft verondersteld, dat deze moederstoffe werkelijk bestaat, wat trouwens nog te bewijzen is (zie zoeven). Eerst werden daartoe pogingen gedaan met *neutraal* en *bavisch* azijnzuur lood, uitgaande van een waterige oplossing van *oplosbaar* product (die eenigen tijd had gestaan ter genoegzame verzeeping). Een dergelijke oplossing wordt slechts ten deele neêrgeslagen met *neutraal* azijnzuur lood, reden waarom men gebruik maakte van *basisch* acetaat, na evenwel de oplossing eerst te hebben gezuiverd van chloor (met zilvernitraat). Onder deze omstandigheden werd een neêrslag gevormd met *basisch* acetaat, dat werd *gekleurd* onder den invloed van het *licht*. Maar, zooals weldra zal blijken, gelukte het, om de vereischte omstandigheden te treffen. Zoolang dit laatste nog niet het geval was, trachtte men het *chloor* te verwijderen door gedeeltelijk neêrslaan achtereenvolgens met *basisch* azijnzuur lood, dat echter mislukte (het chloor bevond zich namelijk even goed in het gepraecipiteerde als in oplossing). Men keerde bij gevolg terug tot de eerste methode, door het *chloor* te verwijderen, thans met een *getitreerde* oplossing van zilvernitraat, tot grondslag nemende het gehalte van chloor van *oplosbaar* product. De waterige oplossing van dit lichaam was, na eenige dagen te hebben gestaan, zwak zuur gemaakt met salpeterzuur, alvorens met zilvernitraat te worden neêrgeslagen. De massa werd na filtratie (het filtraat was dan vrij van chloor) neêrgeslagen met *basisch* azijnzuur lood, daarna gefiltreerd, gewasschen, de massa van het filtrum afgenomen (met eenig water), en vervolgens opgelost in verdund salpeterzuur, waarbij een weinig terugbleef van een *kristal-*



*lijne* stof, zonder twijfel overeenkomstig met de kristallijne baryumverbinding, waarvan vroeger melding werd gemaakt (zie b.v. p. 7). Door het filtraat andermaal neêrteslaan met *basisch* azijnzuur lood enz. (zie boven), werd een nieuwe kleine hoeveelheid dezer kristallijne stof verkregen. Deze bewerkingen herhalende, werd er ten slotte geen kristallijne afzetsel meer gevormd.

In een volgende proef werd eerst neêrgeslagen met *neutraal* azijnzuur lood, en het filtraat met *basisch* azijnzuur lood, hopende aldus dadelijk het lichaam te elimineeren, dat gemelde kristallijne verbinding geeft. De twee neêrslagen afzonderlijk opgelost in verdund salpeterzuur, gaven beiden een weinig van dezelfde *kristallijne* verbinding. Het gefiltreerde vocht werd neêrgeslagen met *basisch* en *neutraal* azijnzuur lood, en wel afwisselend met basisch en neutraal; en zoo vervolgens, tot zich van het *kristallijne* lichaam niet meer vertoonde (hoogstwaarschijnlijk analoog met de kristallijne baryumverbinding, vroeger verkregen met azijnzuur en baryumacetaat). Maar aldus werkende, ziet men de hoeveelheid der twee neêrslagen op onrustbarende wijze verminderen.

Bij de volgende proef werd een waterige oplossing van 6 gr. oplosbaar product (van *chloor* bevrijd met zilvernitraat) evenzoo eerst neêrgeslagen met *neutraal* en daarna met *basisch* azijnzuur lood. Dit laatste neêrslag is overvloediger (beiden zijn een weinig gekleurd). De twee neêrslagen worden beiden *roodbruin* gekleurd door *ferrichloride*, vooral het geval met het neêrslag ontstaan met *basisch* azijnzuur lood. Alle twee gaven met verdund salpeterzuur van het *kristallijne* lichaam, en wel het neêrslag, aanvankelijk met neutraal azijnzuurlood ontstaan, 0,158 gr. (van 6 gr. *oplosbaar* product).

Opnieuw doet zich de vraag voor, of dit kristallijne lichaam (en een tweede afgeleide) een ontledingsproduct is van een oorspronkelijk zuur, afgeleid van of als zoodanig aanwezig in de *waterige oplossing* van *oplosbaar* product (*niet* te verwarren met het *oplosbaar* product als zoodanig, namelijk in vasten staat, dat zoo goed als zeker een zuur bevat van een anderen aard, en samengestelder).

De verkleuring met ferrichloride zou als argument kunnen gelden voor de veronderstelling, dat zich in de waterige oplossing een meer samengestelde verbinding bevindt (omgezet in een loodverbinding); maar dit argument gaat ten deele verloren, omdat *onoplosbaar* product zich eenigzins anders schijnt te verhouden (zie later).

Het neêrslag met *basisch* azijnzuur lood van *oplosbaar* product, zie boven, werd, verdeeld in water, ontleed met *zwavelwaterstof*, en na filtratie de vloeistof geplaatst onder een exsiccator. Er bleef terug

van een *siropige* massa, oplosbaar in water en alcohol. De waterige oplossing (met eenig zoutzuur) gaf *geen* reactie met zoutzure phenylhydrazine (reactie op glyoxylzuur volgens ELBERS <sup>1</sup>). De oorspronkelijke stof scheen onveranderd te zijn gebleven, want de waterige oplossing gaf een *rood-bruine* verkleuring met ferrichloride, werd neêrgeslagen door barytwater in overmaat (welk neêrslag eveneens de verkleuring gaf met ferrichloride), en dit laatste met zilvernitraat bij verwarming een zilver*spiegel*.

*Onoplosbaar product.* Ook dit lichaam is behandeld met de loodacetaten, nadat de waterige oplossing eerst bevrijd was van *chloor*. Een hoeveelheid van 0,8186 *onoplosbaar product* gaf (opgelost in water, met verdund salpeterzuur zwak zuur gemaakt) 0,0195 gr. chloorzilver, bevattende 0,004822 gr. chloor of 0,58 pCt.. Er werd bij gevolg minder gevonden dan vroeger <sup>2</sup>), toen dit bedroeg 1,27 of ongeveer 1,3 pCt. Maar er werd toen reeds gezegd, dat het chloorgehalte van *onoplosbaar product* (in den vorm waarschijnlijk van chloornatrium; zie wat later) een bijmengsel zou zijn. Ook werd ter contrôle nog een chloorbepaling verricht met *kalk*. Een hoeveelheid van 0,8414 gr. derzelfde bereiding gaf 0,0209 gr. chloorzilver, bevattende 0,005 168 gr. chloor, of 0,61 pCt.. Hieruit volgt dus, dat geen *zuringzuur* zilver is neêrgeslagen, ten minste niet in noemenswaardige hoeveelheid. De waterige oplossing, bevrijd van chloor, werd eerst met neutraal, daarna met basisch azijnzuur lood neêrgeslagen.. Dit laatste neêrslag werd *weinig* verkleurd met ferrichloride, zoodat men in deze reactie geen argument heeft, om in de waterige oplossing van *onoplosbaar product* een samengestelde verbinding aan te nemen, maar dit is verder na te gaan. De baryumverbinding afgeleid van *onoplosbaar product*, zou dus ook een mengsel kunnen zijn als van oplosbaar product; en hetzelfde geldt met betrekking tot de oplossing van dit laatste (in *vasten* staat zijn *oplosbaar* en *onoplosbaar product* lichamen van een meer andere natuur).

*Aanvankelijk gevormde baryum-verbindingen, afgeleid van oplosbaar en onoplosbaar product, behandeld met water in overmaat; en geneutraliseerd met azijnzuur.* Een waterige oplossing van 1 gr. *oplosbaar product* werd neêrgeslagen met barytwater in overmaat (als naar gewoonte), het neêrslag gewasschen en van het filtrum verwijderd met 100 c.c. water. Na eenige dagen te hebben gestaan (van tijd tot tijd schuddende), werd gefiltreerd, doorgespoeld, en de

<sup>1</sup>) Ann. Ch. u. Ph. Bd. 227 S. 353.

<sup>2</sup>) l.c. Verslagen en Mededeelingen d. K. Akad. van Wetenschappen. Afd. Nat. 3de Reeks Deel VIII, p. 191 (1890).

massa van het filtrum gedaan, op nieuw met 100 c.c. water behandeld; en deze bewerking werd herhaald (in hetzelfde kolfje), tot er genoegzaam niets meer terugbleef van het oplosbaar gedeelte. Een weinig afzetsel van de *kristallijne* baryum-verbinding (zie pag. 3) vertoont zich; gemakkelijk te onderscheiden van het vlokkige lichaam, dat trouwens ook meer en meer verdwijnt.

Wordt bij het begin de massa geneutraliseerd met verdund *azijnzuur* (niet in overmaat), dan komt dit kristallijne lichaam dadelijk te voorschijn.

Het aanvankelijk ontstane baryumlichaam, afgeleid van *onoplosbaar* product, verhoudt zich eenigzins anders, in zooverre, als deze verbinding moeilijker oplosbaar is in water, terwijl de kristallijne stof zich niet vertoont (zie overigens pag. 5).

*Moederloog van oplosbaar en onoplosbaar product, na neêrslaan met barytwater.* Deze moederloog werd aanvankelijk behandeld met *kooldioxyde* (om nog aanwezige baryt te verwijderen), daarna gefiltreerd, en het filtraat geplaatst onder een exsiccator. In de twee gevallen schijnt alleen chloornatrium terug te blijven, en sporen van andere stoffen.

*Invloed van den colloïdalen toestand op den te volgen weg.* Men zou wellicht geneigd zijn, om als zeker aan te nemen, dat een waterige oplossing van oplosbaar of onoplosbaar product, zwak zuur gemaakt (met salpeterzuur), en geen neêrslag gevende met zilvernitraat, geen *zuringzuur* zou kunnen bevatten, en geen neêrslag gevende met neutraal azijnzuur lood, van dit zuur niet inhoudt. Maar dit is juist de zaak in kwestie, die zich bij herhaling voordeed bij ons onderzoek; te weten, of zuringzuurzout zich in oplossing bevindt in *colloïdalen* staat, en in dien toestand, tenminste ten deele, volhardt. Men herinnert zich mogelijk nog, dat dit het geval zijn kan met chloornatrium <sup>1)</sup>.

*Over den vorm van het chloor in oplosbaar (en onoplosbaar) product.* Er was vroeger <sup>2)</sup> *verondersteld*, dat het chloor aanwezig in oplosbaar product, zich daarin bevindt als *aethylchloride*, daarbij uitgaande van de volgende argumenten:

a. Bij behandeling der oplossing in aethylchloride van *oplosbaar* product in het gedeeltelijk ledig (van waterstof), laat zich een deel van het chloride moeilijk verwijderen bij het einde der bewerking (dat noodwendig doet denken aan een scheikundige verbinding met aethylchloride).

<sup>1)</sup> Zie l. c. Deel IX pag. 160 (1891).

<sup>2)</sup> Versl. en Meded. Deel VIII (3de Reeks) pag. 188, 191 (1890).

b. De verhouding in gehalte van *oplosbaar* product aan chloor en natrium komt *niet* overeen met die van Cl en Na (in Cl Na).

c. *Oplosbaar* product is in water oplosbaar met sterk alkalische reactie aanvankelijk, welke evenwel bij staan zeer zwak wordt.

---

Maar geven wij toe, dat deze argumenten, eigenlijk gezegd, van niet veel gewicht zijn. Want al het chloor zou in verbinding kunnen zijn met natrium, zonder dat al het natrium verbonden was met chloor; en bijgevolg zou de versche verbinding in oplossing een sterk alkalische reactie kunnen hebben. En wat betreft meer bepaald het argument sub *a*, zoo is mogelijk, dat het aethylchloride aanvankelijk scheikundig gebonden is, maar wordt verwijderd, en dat het laatste gedeelte alleen moeilijker wordt ontleed. Ook is het geval niet buitengesloten, dat het chloor ten deele voorhanden is als *chloornatrium* en tevens als *aethylchloride*.

Ten einde uit te gaan van experimenteele gegevens, werd de volgende proef genomen. De waterige oplossing van *oplosbaar* product werd *dadelijk* in aanraking gebracht met *azijnzuur*, om een verzeeping van *aethylchloride* te ontgaan (altijd verondersteld, dat dit aanwezig is) door natriumhydroxyde Na OH (ontstaan uit *oplosbaar* product op het oogenblik, dat dit in aanraking komt met water).

Een hoeveelheid van 1,1528 gr. *oplosbaar* product werd *dadelijk* in aanraking gebracht met water, waarbij eenig azijnzuur was gedaan, en behoorlijk vermengd. Daarna werd de oplossing geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur, en kalk, met 't oog op het azijnzuur), en het terugblijvende opgelost in water. De oplossing werd (na zwak zuur te zijn gemaakt met salpeterzuur) neêrgeslagen met zilvernitraat. Er werd verkregen 0,5587 gr. chloorzilver, bevattende 0,13815 gr. chloor, of:

chloor 11,98 pCt.

Ter cōntrole werd een hoeveelheid van 1,0645 gr. van hetzelfde *oplosbare* product opgelost in water; en, na eenigen tijd te hebben gestaan, zwak zuur gemaakt met verdund salpeterzuur, vervolgens neêrgeslagen met zilvernitraat. Alzoo werd verkregen 0,5088 gr. chloorzilver, beantwoordende aan 0,1258 gr. chloor, of:

chloor 11,81 pCt.

bijgevolg bijkans hetzelfde.

Het *oplosbare* product waarvan werd uitgegeven, was eenigszins

anders bereid (sedert is deze methode gevolgd), in zooverre als het mengsel van *oplosbaar* product met *onoplosbaar* product en het aethylchloride (het *oplosbare* product daarin opgelost) werd uitgestort in abs. aether; dan werd afgeschonken van het afzetsel (*onoplosbaar* product), en eindelijk, de oplossing geplaatst onder een exsiccator.

Het medegedeelde leidt dus tot het besluit, dat het chloor in *oplosbaar* product aanwezig is in den vorm van *chloornatrium* (Cl Na).

Om nog even terug te komen op het gehalte aan chloor van *oplosbaar* product, zoo gaf van een andere bereiding 1,2598 gr. aan chloorzilver 0,5651 gr. of 0,1398 gr. chloor, overeenstemmende met 11,1 pCt.. Maar de oplossing in aethylchloride (tegelijk met *onoplosbaar* product) had zeer langen tijd gestaan, als gevolg waarvan de oplossing meer gekleurd was.

Uitgaande eens van 6 gr. *oplosbaar* product (gevende 11,81 proc. chloor), werd het chloor geëlimineerd naar de gewone manier door de oplossing eerst zwak zuur te maken met salpeterzuur, en dan neer te slaan met zilvernitraat. Er werd 3,762 gr. van een neêrslag erlangd, in plaats van 3,05 gr., dat een verschil geeft van 0.7 gr.; een uitkomst, die tot nog toe geen verklaring heeft gevonden.

*De samenstelling van oplosbaar en onoplosbaar product, uitgaande van de veronderstelling, dat het chloor daarin voorkomt als chloornatrium* (Cl Na). Voor de gemiddelde samenstelling van oplosbaar product werd gevonden <sup>1)</sup>:

koolstof	34,3
waterstof	4,5
chloor	10,5
natrium	17,2
zuurstof	30,5
	100.

Uitgaande van de veronderstelling, dat al het *chloor* is verbonden met natrium tot *chloornatrium* (Cl Na; zie pag. 23), dan blijven er over, aangezien 10,5 gew. d. chloor 6,8 gew. d. natrium eischen, 17,2 — 6,8 = 10,4 gew. d. *natrium*. De samenstelling van oplosbaar product, verondersteld vrij te zijn van *chloornatrium* (Cl Na), is bij gevolg:

<sup>1)</sup> Versl. en Mededeel. Koninkl. Akad. v. Wetensch. Afd. Natuurk. 3e Reeks, Deel VIII, 190; l.c. Deel IX, 146—156.

koolstof	34,3
waterstof	4,5
natrium	10,4
zuurstof	33,5
	<hr/>
	82,7.

Door verplaatsing van *natrium* met *waterstof*, atoomgewichtswijze, wordt gevonden voor den ester van het zuur (van *oplosbaar* product):

koolstof	34,3
waterstof	4,9 (= 4,5 + 0,4)
zuurstof	33,5
	<hr/>
	72,7,

of berekend op 100 gew. d. van dezen aethylester :

koolstof	47,1
waterstof	6,7.

Men was uitgegaan, zooals bekend, van *wijnsteenzuur aethyl* (dat werd omgezet in dinatrium-wijnsteenzuur aethyl, en dit op zijn beurt behandeld met aethylchloride enz.); en merkwaardig is het geringe verschil in samenstelling dezer twee lichamen. De aethylester van wijnsteenzuur eischt namelijk :

koolstof	46,6
waterstof	6,8.

Het *eindproduct* zou dus nagenoeg dezelfde samenstelling hebben als het *aanvangsproduct* (voorzooverre betreft *oplosbaar* product), dat wel mogelijk is, indien b.v. de alcohol, die werd verondersteld te zijn geëlimineerd, zich verbindt met het nieuwe molecuul. Maar men zou terecht kunnen opmerken, dat na de reactie <sup>1)</sup> met aethylchloride, in dit laatste, in overmaat aanwezig, eenige alcohol is aangeetroffen. Eveneens zou kunnen gezegd worden, dat deze het gevolg kon wezen der vorming van *onoplosbaar* product. Daartegenover staat weder, dat de samenstelling der gekristalliseerde koperverbinding eerder doet denken aan de vorming van een monaethyltartryl-wijnsteenzuur, welk zuur vordert: <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Rec. Trav. chim. Pays-Bas, T. IX, p. 270.

<sup>2)</sup> Versl. en Meded. Kon. Akad. v. W. Afd. Nat., Dl. IX, p. 155 en p. 175.

koolstof 48,7  
waterstof 6,6.

Het dus geheeten „*oplosbaar* product” is ook niet volkomen zuiver (ongerekend noodwendig zijn gehalte aan chloornatrium, verondersteld, dat dit als bijmengsel aanwezig is); de geel-bruine kleur maakt dit althans waarschijnlijk (*onoplosbaar* product is genoegzaam kleurloos), en zoomede de wijze van bereiding.

Vroeger<sup>1)</sup> werd verondersteld, dat het chloor in *oplosbaar* product aanwezig is in den vorm van *aethylchloride*; de aethylester zou dan tot samenstelling hebben op 100 gew. d.:

koolstof 42,0  
waterstof 5,6,

dat een aanmerkelijk verschil maakt met de zoeven verkregen uitkomst, toen van de veronderstelling uitgaande, dat het *chloor* er in voorkomt als *chloornatrium*.

Volgt men dezelfde redeneering met *onoplosbaar* product, en veronderstelt derhalve, dat het chloor er in voorkomt als *chloornatrium* en niet als *aethylchloride*, dan is het verschil lang zoo groot niet, zooals weldra zal blijken<sup>2)</sup>.

Nemen we het gemiddelde der analyses van *onoplosbaar* product. Berekend op 100 gew. d. heeft men:

	gemiddeld:					
koolstof	34,7 ;	34,7 ;	34,8 ;	35,0 ;	35,5 ;	35,9
waterstof	3,7	3,7	3,7	3,6	3,6	3,7
chloor	1,3	—	—	1,7	1,4	1,6
natrium	—	—	—	19,9	19,7	19,8
zuurstof	—	—	—	—	—	40,0
						100,

De gew. hoeveelheid van 1,6 chloor vordert 1,04 gew. d. natrium ter vorming van chloornatrium, zoodat overblijft 19,8 — 1,04 = 18,76 gew. d. natrium, waarvoor wordt genomen 18,8 gew. d.. Bij gevolg blijft over:

<sup>1)</sup> l. c. Deel IX, p. 153.

<sup>2)</sup> Zie Versl. en Mededeel. Kon. Akad. v. Wet. Afd. Nat. 3e Reeks, Deel VIII, p. 191 en 192, Deel IX, p. 147 (de analyse voorkomende op pag. 159 is hier niet opgenomen, omdat de bereidingswijze eenigermate afweek).



koolstof	34,9
waterstof	3,7
natrium	18,8
zuurstof	40,0
	<hr/> 97,4.

Wordt natrium verplaatst door waterstof, dan geeft de berekening :

koolstof	34,9
waterstof	4,5 (= 3,7 + 0,8)
zuurstof	40,0
	<hr/> 79,4,

of op 100 gew. d.:

koolstof	43,9
waterstof	5,7,

uitgaande van de veronderstelling, dat het chloor in *onoplosbaar* product aanwezig is als chloornatrium. Ingeval chloor den vorm zou aannemen van aethylchloride, dan was vroeger gevonden <sup>1)</sup>:

koolstof	43,3
waterstof	5,6.

Uit het medegedeelde volgt dus, dat, indien het chloor wordt verondersteld aanwezig te zijn als *chloornatrium* (zie dienaangaande de proef vermeld op pag. 24), de samenstelling van den aethylester van het zuur, verondersteld aanwezig te zijn in *oplosbaar* en *onoplosbaar* product, is, berekend op 100 gew. d.:

	<i>oplosbaar</i> product.	<i>onoplosbaar</i> product.
koolstof	47,1	43,9
waterstof	6,7	5,7.

Neemt men aan, zooals is gedaan (steunende op de proef van pag. 24), dat het chloor in *oplosbaar* product voorkomt als *chloornatrium* (en bij gevolg tevens in *onoplosbaar* product, waar het chloor slechts als bijmengsel optreedt), dan blijft de vraag nog over,

<sup>1)</sup> Zie l. c. Versl. en Mededeel. Deel IX, pag. 153.



of het chloornatrium vrij is of gebonden. De kans schijnt niet zoo heel groot te zijn, dat het chloornatrium in verbinding is; in ieder geval is dit mogelijk. Er is wellicht aanleiding, om het er voor te houden, dat het chloornatrium niet verbonden is, en aanwezig is in colloïdalen (amorphen toestand), aangezien dit laatste het geval is bij ontleding van oplosbaar product (bijv. opgelost in aethylchloride) met zoutzuurgas. Maar hiertegen zou kunnen worden opgemerkt, dat het aldus afgescheiden chloornatrium zich niet oplost in zuiveren alcohol en aether, wel het geval met *oplosbaar* product. Bijgevolg is het besluit, dat met 't oog op de bekende feiten, moet worden aangenomen, ten minste voor 't oogenblik, dat het chloornatrium *verbonden* is met de hoofdverbinding. En deze laatste zal zijn een natrium-verbinding van den aethylester van *aethyltartryl wijnsteen* (I), en *onoplosbaar* product zal wezen een natrium-verbinding van den aethylester van *tartrylwijnsteen* (II), terwijl deze verbindingen vorderen :

	I 1).	II 1).
koolstof	48,7	45,0
waterstof	6,6	6,0.

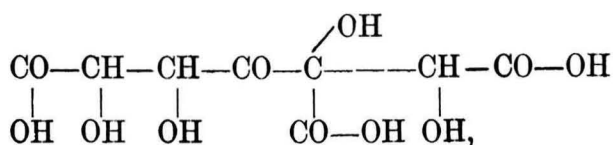
Het gehalte aan koolstof der *eerste* baryumverbinding van *oplosbaar* product <sup>2)</sup> is wat hooger dan dat van *onoplosbaar* product <sup>3)</sup>, dat dan tevens een verklaring zou hebben gevonden (men bedoelt de baryumverbindingen, waarvan de twee andere (zelfde) baryumlichamen zijn afgeleid, geheeten de kristallijne baryumverbinding en het lichaam in plaatjes). In ieder geval, is dit nog te bewijzen.

*Vorming van zuringzuur uit oplosbaar en onoplosbaar product.* *Oplosbaar* product geeft meer zuringzuur baryum (de kristallijne baryumverbinding als zoodanig beschouwd), dan *onoplosbaar* product. Daarentegen geeft *onoplosbaar* product betrekkelijk meer van het lichaam in *plaatjes*, dan het geval is met *oplosbaar* product. Voor 't oogenblik is het noodwendig niet wel mogelijk, daarvan een eigentlijke verklaring te geven. Maar er volgt toch uit, dat *oplosbaar* en *onoplosbaar* product in den grond hetzelfde karakter hebben. En veronderstellende, dat beiden eenvoudige (esters, enz.) afgeleiden zijn van tartrylwijnsteen:

1) Zie l. c. Versl. en Med. Deel IX p. 11.

2) Zie Verhand. Kon. Akad. v. W. (Eerste Sectie) Deel I. N<sup>o</sup>. 7, p. 25.

3) l. c. Verhand. p. 24.



dan is een ontstaan van zuringzuur zeer gemakkelijk te geven (zie een weinig later, het theoretisch gedeelte). Maar men zou in de eerste plaats het zuur van het lichaam in plaatjes goed moeten kennen, om er een afdoende verklaring van te kunnen geven.

*Over de afwezigheid van wijnsteen-zuur in oplosbaar en onoplosbaar product.* Dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl wordt zolang in aanraking gelaten met aethylchloride, tot er geen afzetsel meer ontstaat (van onoplosbaar product). Voor alle zekerheid, ten einde de omzetting volledig te doen zijn, wordt het geheel nog eenige dagen aan zichzelf overgelaten. Toch is het mogelijk, dat de evenwichtstoestand de aanwezigheid vordert van een zekere hoeveelheid dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl. Evenwel is de kans daartoe wel niet groot, omdat aethylchloride in *overmaat* aanwezig is. Ook kan men zich overtuigen van de afwezigheid van dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl in *oplosbaar* product, daar dit laatste oplosbaar, en het eerste onoplosbaar is in abs. aether. *Onoplosbaar* product daarentegen is onoplosbaar in abs. aether, maar ook in aethylchloride, welk laatste oplost dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl (overigens, om het spoedig om te zetten). Koperchloride geeft ook geen blauwe oplossing met *oplosbaar* product, dat wel het geval is, wanneer dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl niet den vereischten tijd heeft gehad voor de omzetting.

*Over de betrekkelijke standvastigheid van het product der reactie van dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl en aethylchloride.* Tot nog toe had men verondersteld, dat er scheikundig evenwicht plaats had na eenigen tijd te hebben gestaan, en wel vooral, omdat het afzetsel, dat zich vormt, niet meer schijnt toe te nemen. Maar later is gebleken, dat de kleur der oplossing (bevat in een toegesmolten buis) meer en meer intensiever wordt, zonder dat er meer afzetsel schijnt te ontstaan. Derhalve ligt het besluit voor de hand, dat het evenwicht niet volkomen zal wezen.

*Een kleine wyziging in de bereiding van dinatrium- en mononatrium-wijnsteen-zuur aethyl.* Zoodra de wijnsteen-zure ester gedaan

1) l. c. deze Verhandeling pag. 10, 21, 26.

2) l. c. Versl. en Mededeel. VII, p. 34.

3) l. c. Verhand. Kon. Akad. Deel I, p. 17.

4) l. c. Versl. en Mededeel. VIII, p. 37.



maar deze laatste reactie schijnt niet op te treden; ten minste is daarvan niets gebleken (terwijl tegelijkertijd opzettelijk een studie werd gemaakt van brandigduivenzuur, om daarop naar behooren 't oog te kunnen houden).

*Over de methode van onderzoek gevolgd.* Het is niet overbodig, om in enkele woorden een overzicht te geven van den gedanen arbeid betreffende de reactie van *dinatrium-wijnsteenzuur aethyl*<sup>1)</sup> en *aethylchloride*. Deze studie toch biedt vrij groote bezwaren aan, onder anderen als gevolg van den colloïdalen toestand van eenige verbindingen die zich voordoet, en zeer merkbaar invloed uitoefent op de oplosbaarheid in eenige oplossingsmiddelen.

De ingeslagen weg is de volgende. De vorming van een afzetsel deed al dadelijk twee lichamen onderscheiden, geheeten, *oplosbaar*<sup>2)</sup> en *onoplosbaar*<sup>2)</sup> product. Van deze lichamen werden analyses<sup>3)</sup> gedaan. En, om te komen tot minder samengestelde verbindingen en tevens meer scheikundig zuiver, liet men *chloorwaterstofgas*<sup>4)</sup> inwerken op *oplosbaar* en *onoplosbaar* product bij aanwezigheid van *aethylchloride*, terwijl de verkregen stoffen werden geanalyseerd<sup>5)</sup>. Maar deze lichamen waren siropig (dikvloeibaar), en gaven reeds daardoor minder vertrouwen met betrekking tot zuiverheid. Dit deed een poging wagen, om kristallijne verbindingen te bekomen, en men was gelukkig genoeg, te zien optreden, al was het onder zeer bepaalde omstandigheden, een goed gekristalliseerde koperverbinding<sup>6)</sup>. Maar de opbrengst deed eenig bezwaar ontstaan, om in deze richting voorttegaan. Toch werd dit lichaam eenigermate nagegaan, en er met zwavelwaterstof<sup>7)</sup> een afgeleide van verkregen, dat er het vrije zuur van kan zijn, maar overigens een siropige massa vormt. Om die redenen werd een weinig van richting veranderd. Er werd tamelijk zeker aangetoond, dat het *chloor* in oplosbaar product optreedt als chloornatrium<sup>8)</sup> (Cl Na), waarschijnlijk in verbinding en deze in colloïdalen toestand<sup>9)</sup>, met geheel bijzondere eigenschappen, vooral wat betreft de groote mate van oplosbaarheid in verscheiden oplossingsmiddelen, dat de studie niet weinig bemoeielijkt (zie vroeger). Men

1) l.c. Versl. en Med. Deel VII, 37; deze Verh. pag. 30.

2) l.c. Deel VII, p. 176—195; Deel IX, 145—161; l.c. Verh. Kon. Akad. D. I, 17; deze Verhand. pag. 24, 25.

3) l.c. Deel VIII, p. 195; deze Verhand. pag. 25, 27.

4) l.c. Deel VIII, 195, Deel IX, 146—157.

5) l.c. Deel IX, 146—157.

6) l.c. Versl. en Med. IX, p. 168; l.c. Verh. Kon. Akad. I, p. 3.

7) l.c. Verh. Kon. Akad. I, p. 7.

8) Deze Verh. p. 23.

9) l.c. Versl. en Med. Deel IX, p. 160.

is verder een studie gaan maken van ontledingsproducten, anders gezegd, werd meer de analytische weg gevolgd, om later weder synthetisch te arbeiden. Vooral werd de met baryt verkregen afgeleide van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product nader onderzocht tegenover *azijnzuur*<sup>1)</sup>. Tevens werd ook een poging gewaagd, het chloor van oplosbaar product te verwijderen, en vervolgens gepraecipiteerd, eerst met neutraal en dan met basisch azijnzuur lood, en het laatste neêrslag ontleed met zwavelwaterstof<sup>2)</sup>, zonder evenwel te komen tot een kristallijne verbinding, ten minste tot nog toe. Daarentegen schijnt de studie der ontledingsproducten der baryumverbindingen (zie boven) met azijnzuur, te zullen leiden tot een nadere kennis aangaande het *ketonzuur* aanvankelijk gevormd. In verband met het aanhangige onderwerp, deed men een studie van *brandigdruivenzuur* tegenover baryt<sup>3)</sup> in overmaat, om redenen ter plaatse medegedeeld. Ter vergelijking werd het dinatriumdruivenzuur aethyl<sup>4)</sup> gemaakt; en meer of min de vorming van succinylbarnsteenzuur<sup>5)</sup> agegaan.

**AANHANGSEL.** Het onderzoek, waarvan sprake is, vereischte de studie meer of min van eenige reacties en verbindingen, waarvan de uitkomsten thans zullen worden medegedeeld.

*Colloïdaal (amorph) wijnsteenzuur baryum*<sup>6)</sup>. Wordt b.v. 1 gr. *wijnsteenzuur* en 2 gr. *brandigdruivenzuur* (niet volkomen zuiver) opgelost, en de waterige oplossing neêrgeslagen met baryt, eenigzins in overmaat, dan vormt zich een volumineus neêrslag (dat bij staan niet ten deele schijnt te kristalliseeren); in verdund *azijnzuur* wordt dit opgelost, om opgelost te blijven (ten minste gedurende eenige dagen).

Neutraal wijnsteenzuur baryum is, versch neêrgeslagen, *amorph*, zooals bekend, maar wordt weldra *kristallijn*, en in dezen kristallijnen toestand is het *onoplosbaar* in verdund (en zelfs geconcentreerd) azijnzuur.

Uit de medegedeelde proef zou kunnen afgeleid worden, dat wijnsteenzuur baryum volhardt in den *amorphen* staat onder bovengenoemde omstandigheden (wel voor een zekeren tijd), en dat als gevolg

1) l.c. Verh. Kon. Akad. I, p. 28; deze Verh. p. 3—20.

2) Deze Verh. p. 20.

3) l.c. Verh. Kon. Akad. I, p. 33; deze Verh. p. 36.

4) l.c. Verh. Kon. Akad. I, p. 17.

5) l.c. Verh. Kon. Akad. I, p. 18.

6) l.c. Verh. Kon. Akad. I, p. 36.

der aanwezigheid der baryumverbinding afgeleid van brandigdruivenzuur. Dit schijnt tevens te volgen uit deze proef.

Met elkander werden gemengd 1 gr. wijnsteen- en 2 gr. brandigdruivenzuur, en de oplossing neêrgeslagen met barytwater in overmaat, gefiltreerd en gewasschen. Thans werd op het filtrum gedaan van een oplossing van *azijnzuur baryum*, en de trechter gesloten met een caoutchoucstop. Alles werd opgelost, behoudens een onbeduidende kleine hoeveelheid stof. Toch lost de baryumverbinding, afgeleid van brandigdruivenzuur, moeielijk op in azijnzuur baryum.

Gelijk het geval is met versch neêrgeslagen wijnsteen- en baryum, schijnt ook gemelde verbinding *amorph* te zijn, en men schijnt dus hier te doen te hebben met een voorbeeld van twee *amorphe* stoffen, waarvan de eene de andere belemmert om te kristalliseeren.

Aangezien de betrekkelijke hoeveelheid der twee zuren willekeurig was genomen, is de vorming van een dubbelzout, alhoewel altijd mogelijk, zoo goed als buitengesloten.

Wordt wijnsteen- en vermengd b.v. met zuringzuur, dan schijnt juist het tegenovergestelde geval in te treden.

*Colloidaal zuringzuur baryum.* De baryum-afgeleiden van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product zouden zuringzuur baryum kunnen bevatten. Maar deze afgeleiden vertoonen niets van een kristallijne stof onder den microscoop, en bij gevolg zou dit zuringzuurzout dan *amorph* moeten zijn. De volgende proeven werden gedaan met het doel om te trachten een dergelijk mengsel na te bootsen (verondersteld altijd, dat gezegde lichamen mengsels zijn). Men zou hier namelijk hetzelfde kunnen hebben, als het geval was met wijnsteen- en baryum, vermengd met de van brandigdruivenzuur afgeleide baryumverbinding (met baryt in overmaat). In deze richting werd de volgende proef genomen. Er werd 1 gr. zuringzuur in water opgelost met 2 gr. brandigdruivenzuur, vervolgens neêrgeslagen met baryt in overmaat (dat *snel* moet geschieden, om een kristalliseeren van zuringzuur baryum te voorkomen), terwijl de massa daarna eenigen tijd aan zichzelf werd overgelaten. Werkt men onder de vereischte omstandigheden, dan ontstaat een *geleiachtige* massa, die, om zoo te zeggen, volkomen wordt opgelost in *verdund azijnzuur* (wil men het geheel tot de laatste sporen oplossen, dan moet hiervan een groote hoeveelheid worden genomen, wel tengevolge eener kleine hoeveelheid eener zekere baryumverbinding van het lichaam, afgeleid van brandigdruivenzuur, dat niet geheel zuiver was). Hieruit volgt dan, dat zuringzuur baryum in amorphen staat schijnt te kunnen optreden (tot nog tõe was het alleen bekend als kristallijne



verbinding<sup>1)</sup>, naar het schijnt). Evenwel zet zich onder gemelde omstandigheden, een weinig kristallijn zuringzuur baryum af na eenigen tijd, dat onoplosbaar is in verdund azijnzuur. De proef werd herhaald in dien zin, dat de waterige oplossing der twee stoffen (1 gr. zuringzuur en 2 gr. brandigdruivenzuur) werd uitgestort in 500 c.c. barytwater (in de eerste proef had het omgekeerde plaats), terwijl goed werd geschud. Een deel der voluminense massa werd behandeld met verdund *azijnzuur*, een andere hoeveelheid met een oplossing van *azijnzuur baryum*, en een derde hoeveelheid met een oplossing van *baryumchloride*. Alles werd opgelost in deze drie gevallen, terwijl zuringzuur baryum in deze oplossingsmiddelen onoplosbaar is. Maar laat men deze drie oplossingen eenigen tijd staan, dan zet zich langzamerhand kristallijn zuringzuur baryum af. Ook, wanneer de geleiachtige massa eenigen tijd heeft gestaan, kan men onder den microscoop daarin spheroiden aantreffen en naaldvormige kristallen (niet het geval bij het begin der proef). Behandelt men dan de massa met verdund azijnzuur of azijnzuur baryum in oplossing, dan blijft eenig gekristalliseerd zuringzuur baryum onopgelost terug, en na filtratie, wordt uit het filtraat een nieuwe hoeveelheid afgezet. Uit het medegedeelde volgt dus, dat gezegde omzetting wel kan worden vertraagd, maar niet, om zoo te zeggen, opgeheven, ten minste onder genoemde omstandigheden.

Gemelde proeven zijn gedaan, zooals gezegd, met 't oog op de baryumverbindingen afgeleid van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product. Deze doen niets blijken van eenig kristallijn inmengsel onder den microscoop, maar is dit dadelijk het geval bij behandeling met verdund azijnzuur en azijnzuur baryum in oplossing. Er is dus eenig verschil op te merken tusschen de twee laatste baryum-verbindingen, en het mengsel van zuringzuur baryum (aanvankelijk amorph) en het van brandigdruivenzuur afgeleide baryum-zout (tevens amorph).

*Over de rol, wellicht te vervullen door zouten in colloïdalen toestand in de levende plant.* Men wenschte slechts met een enkel woord de aandacht te vestigen op de rol vervuld misschien door sommige zouten, als gevolg van hun meer of min volharden in den colloïdalen staat, en dat wel door de aanwezigheid van colloïdale stoffen. Eenige proeven met een afgeleide van brandigdruivenzuur gedaan, mogen de aanleiding zijn tot deze opmerking. Het behoeft wel niet gezegd, dat de eiwitstoffen (bijv. met bases) in dien zin nog al werkzaam zouden kunnen zijn. Ook is duidelijk, welk een in-

---

<sup>1)</sup> Zie bijv. Handl. Org. Chem. Beilstein Bd. I, 642 (1892).

vloed dit zou kunnen hebben, daar colloïdale stoffen in vele eigenschappen zeer kunnen verschillen met deze stoffen in kristallijnen toestand, in de eerste plaats wat betreft de *oplosbaarheid*, om niet te spreken van andere eigenschappen. Een zout, dat genoegzaam onoplosbaar is in de gewone oplossingsmiddelen, kan dan daarin gemakkelijk oplosbaar worden; en van welken invloed moet reeds zulk een verschil niet zijn voor het plantaardig leven.

*Over parabrandigdruivenzuur.* Brandigdruivenzuur werd tweemaal gefractionneerd <sup>1)</sup> (het gedeelte werd genomen overgaande tusschen 136°—170°), eenig water bijgedaan, en neêrgeslagen met barytwater (verzadigd) in overmaat (en wel ongeveer 40 gr. met 2 kilogr. barytwater). Na eenige dagen te hebben gestaan (er werd nu en dan geschud), werd gefiltreerd en doorgespoeld (driemaal). Bij de massa, met een weinig water gedaan van het filtrum, werd *azijnzuur* gevoegd (te weten in de volgende bereidingen eerst 40, toen 20 en 10 gr. van dit zuur). Aanvankelijk was de massa een weinig gekleurd, maar werd toen kleurloos; zij werd gedaan op een filtrum, doorgespoeld, en met filtrum geplaatst tusschen filtreerpapier (nu en dan ververscht), daarna onder een exsiccator (met zwavelzuur en natrium). De opbrengst is ongeveer 14 gr., dus afgeleid van 34 gr. gefractionneerd brandigdruivenzuur.

Het lichaam doet zich voor als een witte harde massa, meer of min het aanzien bezittende van krijt. Een deel van het water verliest het zeer moeilijk, zelfs onder gemelde omstandigheden, dat eenige weken vordert. De verbinding is *zeer hygroscoopisch*, zoodat er geen nauwkeurige analyse van is te doen, of er zijn bijzondere voorzorgen in acht te nemen. Om het drogen te bevorderen werd de harde massa verhit in een stroom droge lucht tot 110°. Aan vochtige lucht blootgesteld, neemt men soms het merkwaardige verschijnsel waar, dat uit de massa, zich van zelf verdeelende, stukjes der verbinding worden weggeslingerd op een betrekkelijk grooten afstand.

Het lichaam is bijna onoplosbaar in water. Een hoeveelheid van 0,043 gr. stof en 5 gr. water werd eenige dagen aan zich zelf overgelaten; daarna werd gefiltreerd, en met zwavelzuur slechts een zwakke reactie verkregen.

I. Een hoeveelheid van 0,7618 gr. stof (gemaakt met 40 gr. azijnzuur, zie boven) gaf 0,6061 gr. kooldioxyde en 0,1906 gr. water.

---

<sup>1)</sup> l.c. Verhand. Kon. Akad. Bd. I, p. 30.



II. 0,4602 gr. stof (bereid met 20 gr. azijnzuur, zie pag. 36) gaf 0,2717 gr. baryumcarbonaat (na gloeing en behandeling met koolzuren ammoniak. Er werd gebruik gemaakt van een inrichting ten doel hebbende, om de fout te ontgaan veroorzaakt door het zwaveligzuur der vlam van het steenkolengas; en zoo ook bij volgende bepalingen. Deze hoeveelheid koolzuur baryum komt overeen met 0,189 gr. baryum.

Een hoeveelheid van 0,6997 gr. stof gaf 0,5548 gr. kooldioxyde en 0,1668 gr. water.

III. Een hoeveelheid van 0,4223 gr. stof (gemaakt met 10 gr. azijnzuur, zie pag. 36) leverde op 0,2531 gr. koolzuur baryum (werd behandeld met koolzuren ammoniak, en ook overigens op gelijke wijze als vroeger), bevattende 0,17606 gr. baryum.

0,7511 gr. stof gaf 0,6022 gr. kooldioxyde en 0,1726 gr. water. Berekend op 100 gew. d. komt dit overeen met:

	I.	II.	III.	(CH <sub>3</sub> , CO. CO. O) <sub>2</sub> Ba + H <sub>2</sub> O eischt:
koolstof	21,7	21,6	21,9	21,9
waterstof	2,8	2,6	2,5	2,4
baryum	—	41,1	41,7	41,7.

De hoeveelheid gebruikt azijnzuur schijnt bijgevolg al zeer weinig invloed te hebben.

Naar BÖTTINGER <sup>1)</sup> zou het neutrale baryumzout der basische verbinding van FINCK <sup>2)</sup> een zuur bevatten door dezen scheikundige bestempeld met den naam van *hydruvinezuur*. Men is niet mogen slagen, om dit zout afteleiden van het lichaam van FINCK, volgens de methode door BÖTTINGER daartoe gegeven <sup>3)</sup>. Merkwaardig is, dat BÖTTINGER aan dit neutrale zout dezelfde formule geeft, uitgedrukt in die van brandigdruivenzuur, als gevonden werd voor de verbinding afgeleid van die van FINCK met *azijnzuur* (zie vroeger), te weten die van (CH<sub>3</sub>, CO. CO. O)<sub>2</sub> Ba + H<sub>2</sub> O (bij verhitten tot 110°); en vooral, omdat deze twee produkten moeielijk dezelfde stof kunnen zijn, met 't oog op het verschil in eigenschappen, dat zij vertoonen. Het lichaam van BÖTTINGER zou namelijk zeer oplosbaar zijn in water („in Wasser sehr leicht löslich), terwijl onze verbinding jaarin bijkans *onoplosbaar* is. Ook is door BÖTTINGER van

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

<sup>2)</sup> Zie Verhand. Kon. Akad. I. 33.

<sup>3)</sup> l.c. Verhand. Kon. Akad. 35.

zijn neutrale baryumverbinding (uit de waterige oplossing neêrgeslagen met alcohol) een zinkzout afgeleid, dat genoegzaam onmogelijk zou zijn met het zout door azijnzuur erlangd uit de basische verbinding van FINCK. Dit neutraal baryumzout vertoont somwijlen het verschijnsel (zie pag. 36), om, geplaatst zijnde in vochtige lucht, deeltjes te slingeren op een betrekkelijk grooten afstand, en dat wel als gevolg van zeer hygroscopisch te zijn. BÖTTINGER doet geen melding van deze laatste eigenschap, die het noodig maakt, de stof onder bijzondere omstandigheden te plaatsen bij het analyseeren (zie vroeger). Het zuur in vrijen staat, namelijk het hydruvinezuur, treedt volgens BÖTTINGER ook op als een siropige massa. Bij behandeling evenwel van het basische zout van FINCK met verdund zoutzuur, en plaatsing der oplossing onder een exsiccator, behandeling van het terugblijvende met alcohol, en verdampen van het overblijvende met abs. aether, verkrijgt men na verdampen van den aether een meer of min *gomachtige* massa (dit lichaam is hygroscopisch en volhardt dientengevolge geruimen tijd in den siropigen toestand; ook vervluchtigt de aether ten deele vrij moeielijk). Het besluit is derhalve, dat het lichaam van BÖTTINGER een ander zal zijn, dan waarvan sprake is. Teneinde verwarring te voorkomen, is aan dit laatste den naam gegeven van *parabrandigdruivenzuur*, ook omdat de plaats ingenomen door het molecuul water in  $(\text{CH}_3, \text{CO. CO. O})_2 \text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$  (de formule is slechts uitgedrukt in die van het brandigdruivenzuur) ten eenenmale onbekend is, dat tevens geldt voor het hydruvinezuur van BÖTTINGER, die alleen analyses deed van eenige zouten.

Alvorens verder te gaan, nog het volgende. Wordt brandigdruivenzuur neêrgeslagen met barytwater in overmaat, gefiltreerd, doorgespoeld, het neêrslag met eenig water van het filtrum gedaan, daarna gezuiverd met wat azijnzuur (5 gr. op 20 gr. gefractionneerd brandigdruivenzuur), op nieuw gebracht op een filtrum en gewasschen, daarna van het filtrum genomen met eenig water; en thans verhit met verdund azijnzuur, dan blijft na bekoeling alles in oplossing. Indien thans wordt neêrgeslagen met neutraal azijnzuur lood, gefiltreerd (en doorgespoeld), daarna het neêrslag ontleed met zwavelwaterstof, gefiltreerd, en het filtraat wordt ingedampt (op een waterbad), dan blijft een vaste massa terug, waaruit alcohol weinig opneemt; en opgelost in water rijkelijk een neêrslag geeft met verdund zwavelzuur van baryumsulphaat.

Het lichaam van FINCK, door BÖTTINGER beschouwd als een basisch zout van hydruvinezuur, dat geen constante samenstelling zou hebben, zou dan beschouwd kunnen worden als (waarschijnlijk) te zijn een basisch zout van parabrandigdruivenzuur.

Het parabrandigdruivenzuur vertegenwoordigt waarschijnlijk het zuur der zouten door BERZELIUS <sup>1)</sup> teruggebracht tot de *gomachtige* <sup>2)</sup> wijziging, tegenover de kristallijne zouten, die verbindingen zijn van brandigdruivenzuur. De omzetting van kristallijne in gomachtige zouten, geschiedt veelal zeer gemakkelijk. Het neutrale baryumzout waarvan sprake is, vormt waarschijnlijk het baryumzout der gomachtige modificatie van BERZELIUS (dat tevens, zelfs in kokend water weinig oplosbaar is).

*Parabrandigdruivenzuur tegenover phenylhydrazine* <sup>3)</sup>. Het onderzoek aangaande de omzetting van brandigdruivenzuur in parabrandigdruivenzuur is vervolgd, en thans meer in quantitatieven zin. De drie volgende proeven vormen als 't ware een geheel.

1. Een hoeveelheid van 0,597 gr. gefractionneerd brandigdruivenzuur werd gedaan bij 25 gr. barytwater, vermengd met 19 gr. eener oplossing van zoutzure phenylhydrazine (0,45 gr. in 16 gr. water), vooral vrij sterk zuur gemaakt met verdund zoutzuur (de eerste massa werd gedaan bij de laatste zure oplossing. Er werd verkregen 0,486 gr. aan hydrazonbrandigdruivenzuur <sup>4)</sup>). Deze proef was meer een contrôle-proef.

2. Dezelfde hoeveelheid gefract. brandigdruivenzuur werd thans behandeld met 25 gr. barytwater, en dadelijk gefiltreerd; en gedaan bij het neêrslag en het gefiltreerde vocht (ieder *afzonderlijk*) van de oplossing van zoutzure phenylhydrazine met verdund zoutzuur, en wel bij neêrslag en filtraat ieder de helft der hoeveelheid van proef 1.

Het filtraat gaf 0,029 gr. aan hydrazonbrandigdruivenzuur, en wat opmerkingswaardig is, het neêrslag (*niet* doorgespoeld, omdat dit onder deze omstandigheden vrij oplosbaar is <sup>5)</sup>) leverde op 0,043 gr. van dezelfde verbinding. Waarschijnlijk is wel niet, dat dit neêrslag meer vloeistof zou hebben teruggehouden dan het filtraat. Het ontstaan aanvankelijk van een basische verbinding van brandigdruivenzuur, dan tamelijk weinig oplosbaar zijnde, is mogelijk, maar de hoeveelheid van 0,043 gr. staat nog al ver af van de theoretische hoeveelheid, die, 0,486 gr. bedraagt (zie vroeger).

3. Dezelfde hoeveelheid gefract. brandigdruivenzuur en baryt-

---

<sup>1)</sup> Ann. Phys. u. Chem. Bd. 36 S. 12 (1835).

<sup>2)</sup> l. c. S. 16.

<sup>3)</sup> Zie l. c. Verhand. Kon. Akad. I. 36.

<sup>4)</sup> l. c. Verhand. Kon. Akad. I. 36.

<sup>5)</sup> l. c. Verhand. Kon. Akad. I. 33.

water, maar thans 17 dagen aan zich zelf overgelaten, werd daarna vermengd met een gelijke hoeveelheid zoutzure phenylhydrazine en verdund zoutzuur. Er had geen vorming plaats van hydrazonbrandigdruivenzuur, zoodat mag worden aangenomen, dat al het brandigdruivenzuur was omgezet.

Zooals blijkt, kan de omzetting volkomen zijn, maar daartoe wordt nog al tijd gevorderd.

---

BESLUIT. De uitkomsten der onderzoekingen in deze Verhandeling medegedeeld, schijnen aldus te kunnen worden teruggegeven.

1. De baryum-verbinding afgeleid van *oplosbaar* product, en zoo ook van *onoplosbaar* product, geeft met *azijnzuur* (ook met salpeterzuur), en voor zooverre *oplosbaar* product aangaat ook met *baryum-acetaat*, twee lichamen, te weten een *kristallijne* baryumverbinding (*A*), en een verbinding die optreedt in den vorm van *plaatjes* (*B*) (waarschijnlijk eveneens kristallijn; zie een weinig verder).

Het kristallijne lichaam <sup>1)</sup> (*A*) geeft na oplossing in verdund salpeterzuur met zilvernitraat *zuringzuur zilver* <sup>2)</sup> (verbinding *A* bevat wat meer waterstof dan overeenkomt met de formule  $C_2 O_4 Ba + H_2 O$ ; geeft overigens ontleed met verdund zoutzuur, enz., *zuringzuur* <sup>3)</sup>).

Het lichaam in plaatjes <sup>4)</sup> is waarschijnlijk gekristalliseerd, want somwijlen zet zich een stof af optredende in *spheroiden*, van dezelfde samenstelling en eigenschappen.

Het lichaam in plaatjes is weinig oplosbaar zelfs in warm water. Met zilvernitraat vormt het bij verwarming een zilverspiegel.

Vele analyses werden gedaan van het lichaam in *plaatjes*, zoowel van *oplosbaar* als *onoplosbaar* product, maar het zuur van dit lichaam is nog niet op afdoende wijze gedetermineerd (door gebrek voor 't oogenblik aan de noodige hoeveelheid stof). Dit zuur treedt op in kristallijnen staat, en is bijv. zeer oplosbaar in water.

2. De vraag is opgeworpen <sup>5)</sup>, of de oorspronkelijke baryumverbindingen van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product mengsels zijn of ieder een chemische verbinding van een zuur (in dat geval zijnde het zuur, waarvan *zuringzuur* afstamt, en het zuur van het lichaam in plaat-

---

<sup>1)</sup> Zie deze Verhandeling pag. 1.

<sup>2)</sup> l. c. pags. 8, 9.

<sup>3)</sup> l. c. pag. 7.

<sup>4)</sup> l. c. pag. 11, 14.

<sup>5)</sup> l. c. p. 9, 21.

jes). Pogingen werden in 't werk gesteld, om dit zuur af te zonderen <sup>1)</sup>, en tevens eenigzins de verhouding der oorspronkelijke baryumverbindingen tegenover water nagegaan <sup>2)</sup>. Ook werd de moedervloeistof dezer verbindingen niet voorbijgegaan <sup>3)</sup>. De invloed van den colloïdalen toestand, bestaande wellicht voor eenige verbindingen in de waterige oplossing van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product, werd in 't kort behandeld <sup>4)</sup>.

3. De vraag is *experimenteel* nagegaan, of het *chloor* van *oplosbaar* product (en dus hoogst waarschijnlijk tevens van onoplosbaar product) daarin aanwezig is als chloornatrium of bijv. als aethylchloride; de uitkomst is, dat het *chloor* waarschijnlijk als *chloornatrium* er in voorkomt.

Door elimineeren in de analytische gegevens van oplosbaar product, van het chloor als chloornatrium, en substitutie van het terugblijvende natrium door waterstof, houdt men over, een samenstelling vrij wel overeenkomende met die van den wijnsteen-zuren ester, waarvan werd uitgegaan.

Het chloornatrium is waarschijnlijk verbonden met den natrium-afgeleide van het ketonzuur <sup>5)</sup> (zijnde voor *oplosbaar* product wellicht de aethylester van monaethyl-tartrylwijnsteen-zuur, en voor *onoplosbaar* product de ester van tartrylwijnsteen-zuur).

Men heeft de vraag behandeld betreffende de vorming van zuring-zuur <sup>6)</sup> door *oplosbaar* en *onoplosbaar* product; verder de *stabiliteit* <sup>7)</sup> van oplosbaar en onoplosbaar product, en de afwezigheid in deze producten van wijnsteen-zuur <sup>8)</sup>.

Er is een kleine wijziging gebracht in de bereiding van dinatrium- en mononatrium-wijnsteen-zuur aethyl <sup>9)</sup>. Er is een theoretisch gedeelte <sup>10)</sup> gegeven, en een overzicht <sup>11)</sup> van den weg tot nog toe ingeslagen bij de behandeling van het onderwerp.

4. *Parabrandigdruiven-zuur* <sup>12)</sup>. Wordt brandigdruiven-zuur neêr-geslagen met een overmaat van barytwater, en het neêrslag behandeld met een zekere hoeveelheid azijn-zuur, dan blijft een betrekkelijk

<sup>1)</sup> l. c. p. 20, 25.

<sup>2)</sup> l. c. p. 22.

<sup>3)</sup> l. c. p. 23.

<sup>4)</sup> l. c. p. 23.

<sup>5)</sup> l. c. p. 23.

<sup>6)</sup> l. c. p. 29.

<sup>7)</sup> l. c. p. 30.

<sup>8)</sup> l. c. p. 30.

<sup>9)</sup> l. c. p. 30.

<sup>10)</sup> l. c. p. 31.

<sup>11)</sup> l. c. p. 32.

<sup>12)</sup> l. c. p. 39.

groote hoeveelheid terug van een lichaam der formule, uitgedrukt in die van brandigdruivenzuur:  $(\text{CH}_3 \text{ CO. CO. O})_2 \text{ Ba} + \text{H}_2 \text{ O}$  (verhit tot  $110^\circ$ ). Dit lichaam is bijkans onoplosbaar in water, en kan dus niet wel hetzelfde wezen als het neutrale hydruvinezuur baryum van BÖTTINGER, dat naar dezen scheikundige in water zeer oplosbaar is.

In vrijen toestand vertoont zich dit zuur, *parabrandigdruivenzuur* genoemd, meer of min als een gomachtige massa. Men veronderstelt, dat de *amorphe zouten* zoogenaamd van brandigdruivenzuur (de gomachtige modificatie van BERZELIUS) dit zuur, namelijk *parabrandigdruivenzuur*, bevat (dat *niet* inwerkt op zoutzure phenylhydravine<sup>1)</sup>). Ingeval dit zoo is, dan zou gemeld baryumzout hetzelfde zijn als het gomachtige baryumzout (van brandigdruivenzuur zoogenaamd) van BERZELIUS. Dit onderzoek moet vervolgd worden, en in de eerste plaats worden uitgemaakt, of het molecuul water een integreerend bestanddeel uitmaakt van het parabrandigdruivenzuur, dat wellicht niet anders is dan een polymeer van brandigdruivenzuur.

AANHANGSEL. Het onderwerp maakte het wenschelijk, om eenige eigenschappen van andere verbindingen nategaan, waarvan de uitkomst nader hier volgt.

1. *Colloïdaal wijnsteen zuur en zuringzuur baryum*<sup>2)</sup>. Een mengsel van wijnsteen zuur en brandigdruivenzuur werd nêergeslagen met barytwater, en aangetoond, dat de aanwezigheid van brandigdruivenzuur den aanvankelijk colloïdalen toestand van wijnsteen zuur baryum in groote mate bestendigt. Meer of min is dit tevens het geval met *zuringzuur*<sup>3)</sup> en brandigdruivenzuur, met baryt. Zuringzuur schijnt tegenover wijnsteen zuur juist een tegenovergestelde uitwerking te hebben.

2. Het is waarschijnlijk, dat de colloïdale toestand van zouten in het leven der plant een niet onbelangrijke rol heeft te vervullen<sup>4)</sup>.

---

In een volgende Verhandeling zullen de uitkomsten van een nader onderzoek met betrekking tot het ketonzuur, afgeleid van wijnsteen zuur, worden medegedeeld, en zoo ook die van parabrandigdruivenzuur.

---

<sup>1)</sup> l.c. p. 39.

<sup>2)</sup> l.c. p. 33.

<sup>3)</sup> l.c. p. 34.

<sup>4)</sup> l.c. p. 35.