

Over verbindingen afgeleid
van wijnsteen zuur en parabrandig druiven zuur.

(*Vervolg, Zesde Verhandeling*).

Over den nadeeligen invloed van zwavelig zuur der
vlam van steenkoolgas op de bepaling in
hoeveelheid van eenige lichamen; en over een
methode om daarin te voorzien.

DOOR

E. MULDER.

Verhandelingen der Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam.

(**EERSTE SECTIE**).

Deel III. N^o. 6.



AMSTERDAM,
JOHANNES MÜLLER.
1895.

Over verbindingen afgeleid van wijnsteen- en parabrandigdruivenzuur.

DOOR

E. MULDER.

Vervolg, Zesde Verhandeling.

Zoogenaamd *oplosbaar* en *onoplosbaar* product (beiden gevormd bij de reactie van aethylchloride op dinatrium-wijnsteen- en aethyl) geven in waterige oplossing met een overmaat van *barytwater* een lichaam, dat, b. v. door azijnzuur, kan ontleed worden in de zoogenoemde *kristallijne* baryumverbinding, en het lichaam in *plaatjes*. De *kristallijne* baryumverbinding is bij nader onderzoek gebleken in hoofdzaak te zijn *zuringzuur baryum* (zie hierover later). De studie van het lichaam in *plaatjes* vooral, levert veel bezwaar op, en, zooals dikwerf het geval is, als gevolg van de betrekkelijk geringe hoeveelheid stof, waarover kan beschikt worden. Dit onderzoek vordert dan ook veel arbeid, maar voor de hoofdreactie is de juiste kennis van dit lichaam in *plaatjes* buiten twijfel van het hoogste belang. In het volgende zal, onder anderen, dit lichaam in *plaatjes* worden behandeld, dat zoowel van *oplosbaar* als *onoplosbaar* product kan worden afgeleid. Door een onderzoek in deze richting, zal het mogelijk zijn, meer of min te leeren kennen, wat er plaats heeft bij inwerking van water op *oplosbaar* en *onoplosbaar* product, dan van *barytwater* op beiden in waterige

oplossing, en van azijnzuur op de afgeleiden der *baryumverbindingen* van oplosbaar en onoplosbaar product; een studie, die zeer waarschijnlijk de sleutel zal bevatten tot de kennis der betrekkelijke structuur van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product, het vraagstuk, tot welks oplossing men wil trachten te naderen.

OVER HET LICHAAM IN PLAATJES, AFGELEID VAN OPLOSBAAR PRODUCT.

Methode aanvankelijk gevormd ter scheiding der ontledingsprodukten. De massa werd verdeeld in water, verdund zoutzuur toegevoegd, tot nagenoeg alles was opgelost, gefiltreerd (ter verwijdering eener kleine hoeveelheid stof, onopgelost gebleven), neêrge-slagen met verdund zwavelzuur in zeer geringe overmaat, gefiltreerd, en het filtraat geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur en kalk). Het terugblijvende werd opgelost in water, zilvernitraat toegevoegd, gefiltreerd, de kleine overmaat van zilver verwijderd door eenig (verdund) zoutzuur, gefiltreerd, en het filtraat gezet onder een exsiccator. Er bleef toen een massa terug, die scheen in hoofdzaak twee lichamen te bevatten, namelijk een lichaam dat *effloresceert*, en een verbinding, die deliquesceert. Laat men de laatste stof, nog onzuiver, vervloeien, dan meende men, dat zoo de eerste, als verontreiniging, ook zou kunnen worden verwijderd, hetgeen echter niet mocht gelukken (het laatste werd namelijk mede opgelost in het eerste, na te zijn vervloeid). Ook om die reden werd de boven beschreven methode verlaten en de volgende gevolgd (later zal evenwel blijken, dat gemelde manipulatie onder zekere omstandigheden eenigen dienst kan doen).

Methode later gevolgd ter scheiding der ontledingsprodukten. De eerste bewerkingen waren dezelfde. Hetgeen terugbleef (na praecipitatie met zwavelzuur, filtratie en indamping) bestond in hoofdzaak uit een *effloresceerend* lichaam, en een ander lichaam *wratvormig* gekristalliseerd (dat den indruk gaf van te zijn deliquesceerend, ten minste in een dampkring, vrij wel verzadigd met waterdamp; zie later). Dit mengsel nu werd behandeld met *abs. aether* (bij gewone temperatuur), en wel de eerste maal ten deele, om het zooveel mogelijk te bevrijden van bijkomende stoffen (zoo was de massa b.v. een weinig gekleurd), en vervolgens bij herhaling uitgetrokken met dit oplossingsmiddel. Het terugblijvende der eerste extractie werd afgezonderd gehouden, van hetgeen de andere achtereenvolgende extracties opleverden. De twee afzettels werden opgelost in *water*, de oplossing van beiden gefiltreerd, en het filtraat geplaatst onder een exsiccator. Het eerste residu bestond uit een betrekkelijk kleine hoeveelheid eener meer of min siropige

massa, die een weinig gekleurd was. Het andere residu, genoegzaam kleurloos en een kristallijne massa vormende, werd opnieuw met abs. aether behandeld. Het in aether onopgelost terugblijvende werd opgelost in *water*, de oplossing geplaatst onder een exsiccator, en het residu andermaal behandeld met *aether*; en zoo vervolgens. Aldus te werk gaande, was men in staat, om soms betrekkelijk groote kristallen af te zonderen van het *effloresceerende* lichaam, terwijl het lichaam, aanvankelijk *wratvormig* en later veeleer concentrisch gekristalliseerd, eveneens meer en meer in gezuiverden staat schijnt op te treden, door gemelde bewerkingen dikwerf te herhalen. Het effloresceerende lichaam schijnt betrekkelijk minder oplosbaar te zijn dan de zoogenaamde effloresceerende stof, ten minste kwamen de kristallen van de eerste verbinding voor, genoegzaam niet te worden aangetast, bij behandeling van het mengsel met aether.

Het effloresceerende lichaam (druivenzuur) nader beschouwd. Het kristalwater verlaat de verbinding zeer langzaam, zelfs, indien geplaatst onder een exsiccator met zwavelzuur en natrium. Het lichaam is oplosbaar in water, maar de oplosbaarheid is niet groot. De waterige oplossing wordt neêrgeslagen door *gipswater*, na eenigen tijd staans. Het neerslag schijnt denzelfden kristalvorm te vertoonen als dat van *druivenzuur calcium*, en zich overigens op gelijke wijze te verhouden tegenover gepolariseerd licht. Gaat men uit van twee oplossingen, de een van druivenzuur en de andere van de betrokken stof, en slaat beiden nêer met *gipswater* in een reageerbuisje, onder overigens gelijke omstandigheden, dan wordt op 't oog ongeveer een gelijke hoeveelheid afgezet. En hetzelfde wordt waargenomen bij neêrslaan met *kalkwater* (en *barytwater*), onder overigens gelijke omstandigheden; terwijl het neêrslag in beide gevallen zich voordoet als bundels naalden, die zich tegenover gepolariseerd licht overeenkomstig verhouden.

Voor het smeltpunt werd gevonden ongeveer 195° (van het verweerde lichaam, terwijl Bischoff en Walden ¹⁾ opgeven 203° — 204° ; en uitgaande van een druivenzuur, dat ter beschikking was (maar waarvan de zuiverheid overigens niet werd nagegaan) werd gevonden dat van 199° , onder gelijke omstandigheden werkende. Mogelijk is altijd, dat de te onderzoeken stof iets bevatte van de andere verbinding (zie later), die een veel lager smeltpunt bezit; terwijl de hoeveelheid stof, die men had, herhaalde omkristallisaties niet toeliet. Een hoeveelheid van 0,5898 gr. stof verloor in gewicht 0,0621 gr.

¹⁾ Zie b.v. Hand. Org. a. v. Beilstein, I, S. 801 (1893.)

onder een exsiccator, of 10,52 p. c. ($C_8 H_{12} O_{10} \cdot 2$ aq. eischt 10,71 p. c.).

Over het zoogenaamde wratvormige lichaam. De waterige oplossing geeft, na zwak alkalisch te zijn gemaakt met kalkwater, en daarna toevoeging van *zilvernitraat* en een weinig ammoniak (tot het geheel is opgelost), bij verwarming een *zilverspiegel*, en zoo ook, indien men de oplossing bij gewone temperatuur laat staan. De waterige oplossing wordt nêergeslagen door *kalkwater* in overmaat. Het versch gevormde afzetsel schijnt amorph te zijn, om evenwel bij staan *kristallijn* te worden (waarbij wordt verondersteld, dat kalkwater niet in groote overmaat is genomen). Versch nêergeslagen, is het afzetsel oplosbaar in zeer verdund azijnzuur. Ook *barytwater* in overmaat slaat de waterige oplossing neder. Onder den microscoop gezien tusschen twee Nicols, geeft het nêerslag meer of minder den indruk van te zijn gekristalliseerd. Ook dit afzetsel, pas gevormd, is gemakkelijk oplosbaar in zeer verdund azijnzuur. Na neutralisatie met barytwater (terwijl de oplossing overigens een zwak zure reactie bezit), wordt geen nêerslag gevormd, (tenzij deze betrekkelijk sterk is), wel het geval na toevoeging van een weinig *alcohol*, terwijl het nêerslag amorph schijnt te wezen.

Bij overhaling der waterige oplossing (in een oliebad) schijnt geen verbinding over te gaan, die door kalkwater in overmaat wordt nêergeslagen (de hoeveelheid aangewende stof was overigens vrij beperkt). Uitgezonderd de laatste negatieve reactie, doen bijkans alle voorgaande reacties denken aan het glyoxylzuur. Reden, waarom de reactie werd gedaan tegenover *aniline*; en wel, door de oplossing, na neutralisatie met kalkwater, nêer te slaan met zuringzure aniline, te filtreeren van gevormd zuringzuur calcium, en het filtraat te laten staan. De gele verkleuring evenwel en het geel-oranje afzetsel lieten op zich wachten. Zekerheidshalve werd ter vergelijking glyoxylzuur calcium ¹⁾ gemaakt, en de reactie, onder overigens gelijke omstandigheden, hiernede verricht, welke reactie volkomen gelukte. Maar laat er worden bijgevoegd, dat bij gewone temperatuur veel tijd werd gevorderd (en wel eenige dagen), om gemelde reactie duidelijk te kunnen zien, die afkomstig is van Perkin ²⁾ en later door Böttinger ³⁾ meer in bijzonderheden is nagegaan.

¹⁾ Zie Debus: Ann. d. Ch. v. Ph. Bd. 100, S. 1, 3, 6, 10 (1856); Böttinger 1, 1. Bd. 198, S. 206 (1879).

²⁾ Perkin en Duppa: Zeitschr. f. ch. 1863, S. 425 (Chem. Soc. J, 6, p. 197, May 1863); Perkin: 70 Journ. Ch. Soc. vol. I. p. 101 (1877).

³⁾ An. d. Ch. Bd. 198, S. 222 (1879).

Zooals reeds is opgemerkt, kan het lichaam in kristalvorm optreden; en merkwaardig is soms de wijze, waarop het, *wratvormig* afgezet, is afgescheiden van het *druivenzuur*, ten minste voor een groot gedeelte. Wordt het herhaalde malen met abs.aether behandeld, en, na verdampen van den aether, opgelost in water, dan treedt het lichaam meer op in zeer fijne naalden, concentrisch gegroepeerd. Na geruimen tijd te hebben gestaan onder een exsiccator (met zwavelzuur en natrium), geeft het lichaam den indruk van te effloresceeren, terwijl het daarbij merkbaar in gewicht verliest.

De verbinding schijnt niet te kristalliseeren uit een aetherische oplossing, ook vertoont het terugblijvende niets kristallijns; wel het geval na oplossing in water, en verdamping (zie boven). Het lichaam schijnt meer of minder hygroscoopisch te wezen, in een dampkring, die vrij wel verzadigd is met waterdamp.

Het smeltpunt is niet op afdoende wijze te bepalen. De verbinding schijnt bij ongeveer $56,8^{\circ}$ week te worden, om eerst te beginnen te smelten bij ongeveer 132° , en bij 144° gasbellen te doen ontstaan, als bewijs van ontleding (terwijl het geheel na bekoeling vloeibaar blijft).

In het voorgaande is men van de veronderstelling uitgegaan, dat men slechts te doen heeft met één lichaam (wel te verstaan verreweg in hoofdzaak), dat trouwens nog is te bewijzen. Men is bezig, om dit lichaam nader te leeren kennen. Van een product, dat wellicht nog niet voldoende zuiver is, gaf 0,3968 gr. aan kooldioxyde 0,3887 gr. en 0,1692 gr. water, of op 100 gew. koolstof 26,7 en waterstof 4,7.

Over de zoogenaamde *kristallijne baryum-verbinding*, afgeleid van *oplosbaar en onoplosbaar product* ¹⁾. De quantitative bepaling van koolstof en waterstof had een te hoog gehalte aangegeven voor *waterstof*, namelijk berekend op de formule voor zuringzuur baryum: $C_2 O_4 Ba + H_2 O$, het eenige hydraat, dat nog toe bekend schijnt te zijn. Dit punt moest volstrekt worden nagegaan. In de eerste plaats moest een *baryum*-bepaling worden gedaan, vroeger wegens gebrek aan stof niet verricht. Men ging thans uit van de zoogenaamde *kristallijne baryum-verbinding*, afgeleid van *oplosbaar product*. Een hoeveelheid van 96 gr. van dit product, op de gewone wijze behandeld met een overmaat van baryt en daarna met azijnzuur (1200 gr.), leverde 26,6 gr. op van de baryum-verbinding. Deze werd geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur en natrium), tot het gewicht niet meer veranderde.

¹⁾ Verhandl. Kon. Akad. D. II. n^o. 8, p. 3 (Recueil t. XIII, p. 346, 355).

Een hoeveelheid van 0,432 gr. dezer stof werd opgelost in verdund zoutzuur (onder een weinig verwarming), en neêrgeslagen met verdund zwavelzuur; gevende 0,3828 gr. baryum sulphaat, bevattende 0,2251 gr. baryum of op 100 gew.:

gevonden	$C_2O_4 Ba + H_2 O$	$C_2O_4 Ba + 2 H_2 O$
	vordert	eischt:
52,1	56,4	52,5

Weldra zal op de samenstelling van dit lichaam worden terug gekomen.

Men wenschte te weten, of deze dus geheeten kristallijne baryum-verbinding, wel voor het grootste gedeelte bestaande uit zuringzuur baryum, een verbinding bevat daaruit af te zonderen. Met 't oog hierop, werden 4 gr. van dit lichaam verdeeld in water, opgelost in verdund zoutzuur, daarna de oplossing neêrgeslagen met verdund zwavelzuur (in zeer geringe overmaat), en de vloeistof, na filtratie, geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur en kalk). De terugblijvende massa werd bij gewone temperatuur uitgetrokken met abs. aether, en het na verdamping van den aether terugblijvende opgelost in water, dit laatste tevens het geval met het (in aether) onopgelost geblevene.

Uit de twee oplossingen kristalliseerde *zuringzuur* en uit de eerste oplossing een weinig van het zuur, dat in wratvormige groepen optreedt (zie vroeger). De kristallen (van zuringzuur) verweerden, terwijl de waterige oplossing wordt neêrgeslagen met *zilvernitraat*, en het neêrslag onoplosbaar is in verdund salpeterzuur. Wat betreft het wratvormige lichaam, dit is te beschouwen als een ontledingsproduct van het lichaam in plaatjes (zie vroeger), en bij gevolg moet ook eenig druivenzuur voorhanden zijn. Het werd niet noodig geoordeeld, om dit druivenzuur af te zonderen, daar de zaak betreffende de zoogenaamde kristallijne baryumverbinding uitvoerig genoeg is bewerkt, ook in verband met hetgeen zal volgen.

Bij behandeling van de kristallijne baryumverbinding (afgeleid van *onoplosbaar* product) verdeeld in water, met eenig verdund zoutzuur, om hetgeen er in mocht aanwezig zijn van het lichaam in plaatjes te verwijderen (druivenzuur en ander zuur), blijft er, na zorgvuldig wasschen met water (door de massa — geplaatst op een filtrum in een trechter, af te sluiten aan den hals met een caoutchoucuis, aan één einde gesloten — bij herhaling met water te laten staan), een als 't ware kleurlooze gekristalliseerde massa terug. Verdund zoutzuur werd in een dusdanige hoeveel-

heid toegevoegd, dat een betrekkelijk groote hoeveelheid onopgelost terugbleef, hetgeen gemakkelijk is te verwezenlijken, omdat het zuringzuur baryum in groote korrels optreedt.

Na geplaatst geweest te zijn onder een exsiccator (met zwavelzuur en natrium) gaf een hoeveelheid van 1,0299 gr. stof (afgeleid van *onoplosbaar* product) 0,3491 gr. kooldioxyde en 0,1578 gr. water.

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

	I	$C_2 O_4 Ba + H_2 O$	$C_2 O_4 Ba + 2 H_2 O$
		vordert:	vordert:
koolstof	9,2	9,8	9,2
waterstof	1,7	0,8	1,5
baryum	—	56,4	52,5,

Een baryumzout der formule $C_2 O_4 Ba + 2 H_2 O$ schijnt tot nog toe niet te zijn gemaakt. ¹⁾

De formule $C_2 O_4 Ba + 2 H_2 O$ stemt ook overeen met het gevonden baryumgehalte van de zoogenaamde *kristallijne* verbinding, afgeleid van *oplosbaar* product (zie pag. 8), zijnde 52,1 p. c., terwijl gemelde formule vordert 52,5 p. c. (maar dit product was *niet* gezuiverd door behandeling met eenig verdund zoutzuur), en zoo ook ongeveer met het gevonden gehalte aan koolstof en waterstof ²⁾ van het overeenkomstige *kristallijne* lichaam, afgeleid van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product (*evenmin* gezuiverd door behandeling met eenig verdund zoutzuur):

	afgeleid van <i>oplosbaar</i> product:	afgeleid van <i>onoplosbaar</i> product:
koolstof	9,6	10,3
waterstof	1,9	1,8.

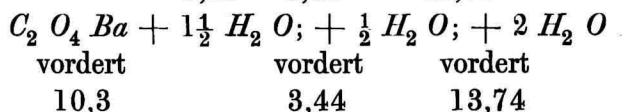
Gehalte aan kristalwater. Voor alle zekerheid werd het kristalwater direct bepaald. Een hoeveelheid van 1,1994 gr. stof, afkomstig van *onoplosbaar* product en gezuiverd met verdund zoutzuur, gaf een *verlies* in gewicht bij verhitten tot:

ongeveer 107°	0,1178 gr.
„ 107° — 140°	0,0467 „
	0,1645 gr. water,

¹⁾ Zie b.v. Handb. Org. Ch. v. Beilstein I, S. 692 (1893); Wurtz Dict. de Chim. T. 2, p. 673; Fehling, N. Handw. Bd. IV, S. 970.

²⁾ Verb. Kon. Akad. II, no. 8, p. 10 (zie het Recueil T. XIII p. 365).

op 100 gew. d. stof; 107°; 107°; — 140°, te zamen
gevonden 9,82 3,89 13,71



Van het bekende oxalaat: $C_2 O_4 Ba + H_2 O$ is opgeteekend, dat dit ontstaat bij gewone temperatuur, en bij 100°: wordt $C_2 O_4 Ba + \frac{1}{2} H_2 O$.

Dezelfde weg werd ingeslagen met betrekking tot het *kristallijne* lichaam, afgeleid van *oplosbaar* product. Een hoeveelheid van 1,2642 gr. (evenzoo gezuiverd met verdund zoutzuur), verloor in gewicht bij verhitten tot ongeveer:

110°	0,132 gr.
110°—140°	0,0411 „
som	<u>0,0731</u> gr. water.

of berekend op 100 gew. d. stof was het verlies in gewicht:

	110°; 110°—140° te zamen
gevonden	10,44 3,25 13,69
	$C_2 O_4 Ba + 1\frac{1}{2} H_2 O; + \frac{1}{2} H_2 O; + 2 H_2 O$
	eischt eischt eischt
	10,34 3,44 13,78.

Al die stoffen hadden gestaan onder een exsiccator (met zwavelzuur en natrium), zonder teeken van efflorescentie te vertoonen.

Over een *duidelijk sprekende reactie*, met het doel, het verschil tusschen de *zoogenaamde kristallijne verbinding* en het lichaam in *plaatjes* te doen uitkomen. Er werd uitgegaan van een gelijke hoeveelheid dezer twee stoffen, en wel 0,2 gr. van ieder, er een zelfde hoeveelheid water bijgedaan en vervolgens *salpeterzuur* (verdund) in een dusdanige hoeveelheid, dat het geheel werd opgelost. Voor de zoo geheeten *kristallijne* verbinding is ongeveer *driemaal* meer zuur noodig, dan voor die in *plaatjes*. De oplossing werd door filtratie bevrijd van een niet noemenswaardige hoeveelheid stof, die onopgelost was gebleven, vervolgens met een zelfde hoeveelheid water gewasschen, en neêrgeslagen met dezelfde hoeveelheid *zilvernitraat*. De *kristallijne* baryumverbinding gaf dadelijk een weêrslag van *zuringzuur-zilver*; de baryumverbinding in *plaatjes* gaf *niet* van dit afzetsel (de analyse ¹⁾ had gegeven voor dit lichaam, afgeleid van oplosbaar product: koolstof 15,0; waterstof 2,2 pet.). Het lichaam in *plaat-*

¹⁾ Zie Verhandl. Kon. Akad. D. II. N°. 8, p. 12 (Recueil T. XIII, p. 357).

jes, van een andere bereiding (afgeleid eveneens van oplosbaar product) gaf evenwel een weinig neêrslag met zilvernitraat; dat altijd het gevolg zou kunnen zijn van een weinig zuringzuur baryum oorspronkelijk aanwezig in de stof (door vermenging met een hoeveelheid van het *kristallijne* lichaam).

De waterige oplossing van het lichaam in *plaatjes* (alhoewel weinig, is het toch eenigszins oplosbaar) geeft evenmin een neêrslag met zilvernitraat.

Rectificatie. In de vorige verhandeling ¹⁾ is gezegd, dat geen *wijnsteen* is gevonden als ontledingsproduct van het tartrylwijnsteen-zuur, waarvan de vorming werd verondersteld. Maar, nu men met meer stof heeft kunnen werken en op andere wijze, heeft men *druivenzuur* gevonden, en wel afgeleid van het lichaam in *plaatjes*; en dientengevolge is een verbetering aan te brengen, daar dit in den grond hetzelfde is (namelijk *druivenzuur* en gewoon *wijnsteen*).

Over de hoeveelheid der afgeleiden van oplosbaar en onoplosbaar product ontstaan onder den invloed van barytwater, en volgende reagentiën. Het zou overbodig zijn, om het belang te doen uitkomen, van een volgen der betrekkelijke hoeveelheid der stoffen, die ontstaan en waarvan wordt uitgegaan bij de studie van eenige reactie; en zoo ook met betrekking tot bovengemelde omzetting van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product. Reeds deed men opmerken ²⁾, dat 1 gr. van *oplosbaar* product ongeveer geeft (werkende met 6 gr.):

0,2 gr. aan baryumverbinding der *kristallijne* stof

0,136 „ aan baryumverbinding van het lichaam in *plaatjes*.

Met een grootere hoeveelheid werkende (ongeveer 96 gr.), werd op 1 gr. *oplosbaar* product gevonden (men zal zich later aan deze cijfers houden):

som } 0,27 gr. aan *kristallijn* lichaam
0,426 gr. } 0,156 „ aan lichaam in *plaatjes*.

Wat *onoplosbaar* product ³⁾ aangaat, men heeft dan wel te maken met de twee zelfde ontledingsproducten (dat van beteekenis is met 't oog op de scheikundige structuur van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product), maar de verhouding is een geheel andere. Want er is gevonden op 1 gr. *onoplosbaar* product:

som } 0,11 gr. aan *kristallijn* lichaam
0,429 gr. } 0,319 „ aan lichaam in *plaatjes*,

en bijgevolg is de verhouding zoo ongeveer een omgekeerde. Maar de som schijnt betrekkelijk weinig te verschillen (berekend op 1 gr.

¹⁾ Zie Verhandl. Kon. Akad. II. N^o. 8, p. 31 (Recueil T. XIII, p. 386).

²⁾ Zie Verhandl. Kon. Akad. D. II N^o. 8, p. 7,13 (Recueil T. XIII, p. 351, 359).

³⁾ Zie Verhandl. Kon. Akad. D. II N^o. 8, p. 7,13 (Recueil T. XIII, p. 351, 363).

oplosbaar en *onoplosbaar* product). Evenwel is de opbrengst van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product aan de *oorspronkelijke* ¹⁾ baryumverbinding (waarvan het kristallijne lichaam en het lichaam in plaatjes zijn afgeleid), door de oplossing nêer te slaan met een overmaat van barytwater, ongeveer voor:

oplosbaar product 0,52 gr.
onoplosbaar „ 0,91 „ ,

berekend op 1 gr. van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product.

Om zich eenig denkbeeld te vormen van de hoeveelheid der ontledingsproducten (namelijk *kristallijn* lichaam en lichaam in *plaatjes*), zal dit eerste lichaam worden beschouwd als te zijn *zuringzuur* baryum, en het tweede lichaam (zie vroeger) *wijnsteen* baryum. Inderdaad verschilt dit weinig met de werkelijkheid, voor zooverre de samenstelling betreft; het verschil is onbeduidend met 't oog op het voorgestelde doel. Ook zal worden verondersteld, dat deze lichamen geen kristalwater bevatten.

Oplosbaar product. Eenvoudigheidshalve zal worden verondersteld, dat oplosbaar product, zijnde (namelijk waarschijnlijk) een eenvoudig afgeleide van tartrylwijnsteen, is een eenvoudig afgeleide van wijnsteen, dat geen opmerkenswaardigen invloed heeft op het geval, hetwelk ons bezighoudt. Uitgaande dan van die veronderstelling, vindt men, dat 1 gr. *oplosbaar product* overeenstemt met 0,73 gr. wijnsteen aethyl ²⁾ (nauwkeuriger 0,727 gr.), beantwoordende aan 0,52 gr. *wijnsteen*.

Men zal niet handelen over *onoplosbaar product* (1 gr. hiervan komt overeen met 0,79 gr. wijnsteen aethyl), want dat komt ten slotte zoo ongeveer op hetzelfde neder (uitgezonderd de hoeveelheid van de eerste baryumverbinding gevormd; zie hierover nader).

Om de berekening te vereenvoudigen en mogelijk te maken, zal worden aangenomen, dat de *oorspronkelijke* (eerste) baryumverbinding die is van tartrylwijnsteen, en deze worden beschouwd als te zijn neutraal *wijnsteen* baryum. Onder die voorwaarden vindt men, dat 0,52 gr. van de oorspronkelijke baryumverbinding overeenkomt met 0,27 gr. wijnsteen. Deze levert de *kristallijne* baryumverbinding en het lichaam in *plaatjes*, en wel op 1 gr. *oplosbaar* product 0,27 gr. der eerste en 0,156 gr. van het laatste (zie vroeger), ongeveer overeenkomende met 0,1 gram *zuringzuur* en 0,08 gr. *wijnsteen* (eigentlich druivenzuur en het tweede kristallijne zuur; maar de samenstelling van het laatste zuur

¹⁾ l. c. p. 8.

²⁾ Zie Verhandl. Kon. Akad. D. II p. 26, 28.

verschilt hiervan ook weinig). De som hiervan is dus 0,18 gram aan zuringzuur en wijnsteenzuur (druivenzuur en ander zuur), als ontledingsproducten van 0,27 gr. wijnsteenzuur (veeleer tartrylwijnsteenzuur) der oorspronkelijke baryumverbinding. Er heeft dus een verlies plaats van ongeveer $0,27 - 0,18 = 0,09$ gr. stof, als gevolg der behandeling van de *oorspronkelijke* baryumverbinding met verdund azijnzuur (waardoor ontstaan de *kristallijne* verbinding zogenoemd, en het lichaam in plaatjes).

Een hoeveelheid van 1 gr. *oplosbaar* product stemt overeen met 0,52 gr. wijnsteenzuur (zie vroeger) en 1 gr. *oplosbaar* product geeft 0,52 gr. der *oorspronkelijke* baryumverbinding, aequivaleerende met 0,27 gr. wijnsteenzuur; derhalve heeft de eerste omzetting een verlies tengevolge van $0,52 - 0,27 = 0,25$ gr., dus ongeveer de helft ontsnapt tot nog toe aan het onderzoek. Maar in werkelijkheid is dit verlies grooter, want de oorspronkelijke baryumverbinding ¹⁾ bevat minder koolstof dan wijnsteenzuur baryum, waarmede de eerste eenvoudigheidshalve werd gelijk gesteld (daarentegen nadert hiertoe het lichaam in plaatjes ²⁾ in genoegzame mate). Hieruit volgt, dat het verlies van 0,09 gr. kleiner is te nemen. Voegen we er nog bij, dat het dus geheeten *kristallijne* lichaam, en het lichaam in *plaatjes*, in water betrekkelijk weinig oplosbaar zijn.

Aangezien de *oorspronkelijke* baryumverbinding betrekkelijk weinig oplosbaar ³⁾ is in water, zal dus tevens het verlies door wasschen betrekkelijk gering wezen; en derhalve is het besluit, dat de grootste hoeveelheid stof die verloren gaat (dat wil zeggen, tot nogtoe zich onttrekt aan het onderzoek) zal plaats hebben, indien *oplosbaar* product wordt opgelost in water (en daarin eenigen tijd verblijft), en wordt gevolgd door de reactie met *baryt* (na die van natriumhydroxyde, ontstaan door de resten Na O aanwezig in *oplosbaar* product).

De moederloog ⁴⁾ van het nêerslag met baryt, van de overmaat aan baryt bevrijd met kooldioxyde en ingedampt, is wel ten deele nagegaan, evenwel niet op groote schaal. Maar het scheen, dat chloornatrium (Cl Na) daarvan verreweg de hoofdmassa uitmaakt, hetgeen nog nader is te vervolgen.

Wat betreft *onoplosbaar* product, zoo moet nog worden herinnerd, met 't oog op de gevolgde redeneering, dat dit product wel betrekkelijk veel geeft aan *oorspronkelijke* baryumverbinding, maar

¹⁾ Verhandl. Kon. Akad. D. I, N° 7, p. 26 (zie Recueil. T. XII, p. 80).

²⁾ Verhandl. Kon. Akad. D. II, N° 8, p. 12 (zie Recueil, T. XIII, pr. 357).

³⁾ Zie Verhandl. Kon. Akad. D. I, N° 7, p. 25 (zie Recueil, T. XII, p. 79).

⁴⁾ Zie Verhand. Kon. Akad. D. II, N° 8, p. 23 (ook het Recueil, T. XIII, p. 374).

desniettegenstaande, berekend op 1 gr. *onoplosbaar* product, ongeveer evenveel oplevert aan zoogenoemde *kristallijne* stof en lichaam in *plaatjes*, als het geval is met *oplosbaar* product.

Over de wijze van verbonden zijn van het chloor in onoplosbaar product. Het is tamelijk waarschijnlijk geworden, dat het chloor in *oplosbaar* product ¹⁾ daarin voorkomt als chloornatrium (Cl Na), en dit zal tevens het geval wezen in *onoplosbaar* product.

Uitgaande van het gehalte van *onoplosbaar* product aan chloor, zou men kunnen aannemen, dat dit ongeveer 12 proc. bevat aan *oplosbaar* product; ware het niet, dat er aanleiding is, om het er voor te houden, dat een deel van het chloornatrium (Cl Na) *onoplosbaar* is geworden in het oplossingsmiddel (aanvankelijk is dit aethylchloride, later tevens aether), en dientengevolge een bestanddeel uitmaakt van *onoplosbaar* product in plaats van *oplosbaar* product, dat er de grootste hoeveelheid van bevat.

Wijziging gebracht in de methode, om dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl te behandelen met aethylchloride. Het kwam voor, dat de oplossing in aethylchloride van *oplosbaar* product, bij verdampen met aether (de geheele massa wordt ten slotte uitgestort in aether), een ten deele kristallijn product opleverde, terwijl *oplosbaar* product amorph is. Ook vertoonde *onoplosbaar* product een ander voorkomen dan gewoonlijk. In een volgende bereiding stelde zelfs de geheele massa tot een gelei, toen deze zich nog bevond in de toegesmolten buis. De verklaring van dit verschijnsel was wel niet moeielijk te geven, en scheen gezocht te moeten worden in een toevalligerwijze meer toetreden van *vochtigheid* der lucht. Het bleek ook al spoedig, dat het uitgetrokken gedeelte van het ballonnetje, waarin het dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl was gedaan, te nauw was, en dientengevolge het ledigen te veel tijd vereischte, waardoor de inhoud meer was onder den invloed van het watergehalte der omgeving.

Om dit bezwaar voor goed op te heffen, liet men eenvoudig het dinatrium-wijnsteen-zuur aethyl in het ballonnetje, deed er de vereischte hoeveelheid aethylchloride bij, en smolt het uitgetrokken uiteinde dicht. Op die wijze is de vochtigheid der lucht zoo goed als volkomen afgesloten. Is de reactie afgelopen (te weten de vorming van *oplosbaar* en *onoplosbaar* product), dan wordt abs. aether toegevoegd, en de twee produkten worden op de bekende wijze gescheiden.

Gewijzigde bereiding van wijnsteen-zuur aethyl. Het maken van wijnsteen-zuur aethyl in *zuiveren* staat, is van groot belang voor het onderwerp, waarvan sprake is. Tot nog toe werd wijnsteen-zuur

¹⁾ Zie Verhandl. Kon. Akad. D. II. n^o. 8, p. 23 (Recueil, T. XIII, p. 375).

aethyl aldus vervaardigd. Het wijnsteen­zuur werd opgelost in abs. alcohol door verhitten op een waterbad, dan (na bekoeling) liet men er *chloorwaterstofgas* in overmaat doorgaan. Vervolgens werd de massa onder een *exsiccateur* (met zwavel­zuur en kalk) geplaatst gedurende eenige weken, en het overblijvende (half-vloeibaar) opgelost in een nieuwe hoeveelheid alcohol, om er daarna andermaal chloorwater­stofgas doorheen te jagen, en vervolgens het geheel ten tweeden male te zetten onder een *exsiccator* (met zwavel­zuur en kalk). Nu volgde de overhaling in een gedeeltelijk ledig (in een stroom van waterstof). Door aldus te werken, vereischt de bereiding van wijnsteen­zuur veel tijd. Om die reden trachtte men daarin eenige practische wijziging te brengen, en wel door de alcoholische oplossing van wijnsteen­zuur te laten staan onder een *exsiccator* (met zwavel­zuur) tot het gewicht genoegzaam *constant* is. De terugblijvende siropige massa wordt vervolgens opgelost in een nieuwe hoeveelheid alcohol, en dan op de gewone wijze behandeld, namelijk met *chloorwaterstofgas* enz., als boven werd medegedeeld (alleen laat men dit gas thans slechts *eenmaal* doorgaan), om daarna over te halen in het gedeeltelijk ledig (van waterstof). De ruwe massa (vóór overhaling) is, alzoo werkende, bijna kleurloos; de overhaling gaat glad (en het ongeveer $\frac{1}{4}$ gedeelte, dat terug blijft, is weinig gekleurd).

VERVOLG VAN HET ONDERZOEK BETREFFENDE
HET PARABRANDIGDRUIVEN­ZUUR.

Samenstelling van het neutrale baryumzout. Reeds had men de uitkomsten doen kennen ¹⁾ van het neutrale parabrandig­druiven­zuur baryum, gemaakt door de waterige oplossing van 60 gr. ge­fractionneerd brandig­druiven­zuur (zie later) neêr te slaan met barytwater in overmaat, en het afzetsel, na te zijn gewasschen, in verschillende bereidingen te behandelen met 40,20 en 10 gr. *azijn­zuur*. Er werd nu daarenboven een zout gemaakt door behandeling met 5 gr. azijn­zuur (IV) (terwijl overigens de omstandigheden dezelfde waren), dat de volgende analytische uitkomst opleverde.

Een hoeveelheid van 0,7004 gr. stof gaf 0,558 gr. kooldioxyde en 0,1592 gr. water, of op 100 gew. — d.:

koolstof 21,7

waterstof 2,5,

zoodat alle analyses volkomen overeenstemmen met de formule reeds

¹⁾ Zie Verhandl. Kon. Akad. D. II. N°. 8, p. 37 (ook het Recueil. T. XIII, pag. 394).

vroeger gegeven (alleen als uitdrukking der samenstelling, en *niet* der stuctuur);

	I	II	III	IV ($CH_3, CO, CO.O$) ₂	$Ba + H_2O$ eischt:
koolstof	21,7	21,6	21,9	21,7	21,9
waterstof	2,8	2,6	2,5	2,5	2,4
baryum	—	41,1	41,7	—	41,7.

Al deze producten zijn wit als krijt en amorph.

Over omzettingsprodukten van parabrandigdruivenzuur. Ter bereiding van het neutrale baryumzout ¹⁾ werd uitgegaan van 60 gr. gefractionneerd (136°—170°) brandigdruivenzuur, dit behandeld met verzadigd barytwater in overmaat (ongeveer 2 kilogr.), gefiltreerd, gewasschen, de massa van het filtrum gedaan met eenig water, en er bijgevoegd vervolgens 15 gr. azijnzuur; opnieuw gefiltreerd (na gedurende eenigen tijd te hebben gestaan), daarna gewasschen, en de massa andermaal van het filtrum verwijderd (als altijd met eenig water). Nadat de baryum-verbinding zich had afgezet (en de bovenstaande vloeistof was afgeschonken), werd verdund zoutzuur toegevoegd (niet in noemenswaardige overmaat). Bij schudden der ontstane oplossing met abs. *aether*, staat de vloeibare massa *niets* af aan den *aether*. Dit gaf aanleiding, om de massa nagenoeg tot droogwordens te doen indampen onder een exsiccator (na te voren op een waterbad te zijn verhit); de exsiccator bevatte zwavelzuur en kalk. Onder deze omstandigheden ontstaat een harde massa, die bij behandeling met *aether* daaraan *niets* afstaat.

Men zou kunnen meenen, hieruit te mogen besluiten, dat parabrandigdruivenzuur een *zuur zout* doet gevormd worden. Maar vooraf dient te worden nagegaan, of parabrandigdruivenzuur niet is ontleed (zie later). In ieder geval wordt door *aether* uit de ingedampde massa een *zuur lichaam* opgenomen, wanneer dezelfde hoeveelheid zoutzuur vooraf *nogmaals* is toegevoegd geworden.

Het kwam er thans op aan na te gaan, of dit lichaam is parabrandigdruivenzuur, of een ontledingsproduct dezer verbinding. In een volgende proef werd het neutrale baryumzout (versch bereid en niet gedroogd), verdeeld in water, opgelost in verdund zoutzuur (niet in overmaat), en na te zijn ingedampd onder een exsiccator, aanvankelijk behandeld met abs. alcohol, gefiltreerd, en na verdampen van den alcohol, uitgetrokken met abs. *aether*. Ten einde te weten, of dit lichaam (een vaste geel-bruine massa vor-

¹⁾ Verhand. Kon. Akad. D. II. n^o. 8, p. 36, (ook Recueil T. XIII, p. 394).

mende) is een polymerisatie-product van brandigdruivenzuur, werd het in aetherische oplossing gedaan in een hiervoor uitgetrokken kolfje, de aether verdreven door de kwikpomp, en daarna verhit. Bij ongeveer 133° beginnen zich gasbellen te vertoonen, als bewijs van ontleding, en bij verhitten langzamerhand tot een hoogere temperatuur, die van ongeveer 200°, wordt de massa meer en meer gekleurd, zonder dat er brandigdruivenzuur overgaat. Hieruit volgt, dat ons lichaam dus niet op gelijke lijn kan worden geplaatst met het polymerisatie-product van brandigdruivenzuur, dat ontstaat, wanneer dit geruimen tijd wordt bewaard bij gewone temperatuur (waardoor het lichaam, aanvankelijk dun vloeibaar, lijvig wordt), en in het gedeeltelijk ledig kan worden gedepolymeriseerd, en wel naar Brühl¹⁾ door verhitten bij 70°—70,5° (bij 16 mm.). Bij herhaling der proef (alleen werd dadelijk alcohol toegevoegd, om schimmelvorming te voorkomen; en na plaatsen onder een exsiccator, het geheel uitgetrokken met aether), was de uitkomst dezelfde.

Als altijd moet de quantitative analyse opheldering geven, en er werd daarvoor genomen dat gedeelte van een bereiding, hetwelk was omgezet in een *glasachtige* massa (het geheel blaast namelijk ten deele op, en dit gedeelte wordt hard) terwijl het overigens langen tijd volhardt in den weken staat. Deze was geel-bruin van kleur, en zeer hygroskopisch. Een hoeveelheid van 0,3019 stof (a) gaf 0,5665 gr. kooldioxyde en 0,1617 gr. water; terwijl van dezelfde bereiding 0,4116 gr. stof gaf aan kooldioxyde 0,7685 gr. en aan water 0,2115 gr. (b), of berekend op 100 gew. d.:

	a.	b.
koolstof	51,2	50,9
waterstof	6,0	5,7.

De theorie vordert voor:

brandigdruivenzuur		
	CH_3, CO, CO, OH	$2(CH_3, CO, CO, OH) + H_2O$
koolstof	40,9	37,1
waterstof	4,5	5,1.

Het behoeft wel niet gezegd, dat men hier geen scheikundig zuivere stof heeft te verwachten, maar een product, waarvan de analyse toch eenige beteekenis bezit. En het springt dadelijk in 't oog, dat er kooldioxyde moet zijn vrij gekomen (zonder of met gelijktijdig vrij komen van water).

¹⁾ Z. f. pr. Ch. W. F. Bd. 50, S. 125 (1894).

De waterige oplossing van dit lichaam geeft bij behandeling met baryumcarbonaat een *oplosbaar* zout, dat, neêrgeslagen met alcohol een geleachtige massa vormt, indroogende tot een amorph lichaam.

Zooals reeds vroeger werd opgemerkt, laat het neutrale baryumzout van parabrandigdruivenzuur, opgelost in verdund zoutzuur (niet in overmaat) en na verdampen (door plaatsing onder een exsiccator) een vast product terug, dat niets afstaat aan abs. aether. Hieruit volgt, in verband met hetgeen overigens zoo even is gezegd, dat, indien dat neutrale baryumzout, verdeeld in water, wordt ontleed langzamerhand met (verdund) *zwavelzuur*, aanvankelijk het gehalte der oplossing aan baryum zal naderen tot een *maximum*, en daarna tot een *minimum*. En inderdaad is dit dan ook, zeer merkbaar, het geval. De oplossing blijft onder deze omstandigheden *kleurloos* (met zoutzuur niet in die mate het geval). Bij indampen der oplossing op een waterbad bij ongeveer 50° (om schimmelvorming te ontgaan), blijft terug van een lichaam, dat *zeer weinig*, maar wel eenigszins geel *is gekleurd*.

Zoowel het product verkregen met zoutzuur als dat met zwavelzuur, wordt neêrgeslagen door barytwater in overmaat, het eerste gevende een geel-oranje gekleurd afzetsel, het tweede een *kleurloos* neêrslag. Beiden zijn *oplosbaar* in verdund azijnzuur, en bieden in dit opzicht een sterk sprekend verschil aan met neutraal parabrandigzuur baryum, waarvan zij zijn afgeleid.

Het product, dat een weinig geel van kleur is (gemaakt alleen met zwavelzuur), werd behandeld met abs. *aether*. Een deel, niet opgelost (I) als zijnde minder oplosbaar, werd geplaatst onder een exsiccator (met zwavelzuur en natrium), waarna een *kleurlooze* amorphe massa terugbleef.

Een hoeveelheid van 0,2598 gr. van dit lichaam gaf 0,4625 gr. kooldioxyde en 0,113 gr. water (a); en van dezelfde bereiding gaf 0,3547 gr. stof aan kooldioxyde 0,6249 gr. en aan water 0,1463 gr. (b).

De eerste analyse werd gedaan met chroomzuur lood (als de vorigen), de tweede met het mengsel van dit zout en dubbelchroomzuur kalium. Berekend op 100 gr. d. komen gemelde uitkomsten overeen met:

	I	
	a.	b.
koolstof	48,5	48,6
waterstof	4,8	4,6.

Ook dit lichaam is hygroscopisch, alhoewel in een minderen graad dan het vorige.

Het gedeelte, dat opgelost was (II) in aether (zie boven) liet, na verdampen van den aether, een product achter, dat zwak geel is gekleurd, en tevens hygroscopisch. Na te zijn geplaatst geweest onder een exsiccator (met zwavelzuur en natrium, als de anderen), gaf 0,2585 gr. stof, 0,4685 gr. kooldioxyde en 0,1272 gr. water, of op 100 gr. d.:

II.

koolstof 49,4
waterstof 5,5.

Om zich eenig denkbeeld te kunnen maken van de molculair-formule en tevens van de structuur, laat men hier volgen de samenstelling van

$C_8 H_{10} O_6 = 3 (CHI_3 \cdot CO \cdot CO \cdot OH) - CO_2 - H_2 O$
welke formule eischt:

koolstof 47,5
waterstof 4,9

terwijl de formule $C_7 H_{10} O_4 = 3 (CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot OII) - 2 CO_2 - H_2 O$ vordert:

koolstof 53,1
waterstof 6,3.

Mogelijk, dat de eerste stof een weinig bevat van de tweede, en wederkeerig in de producten, die zijn geanalyseerd (en tevens een weinig van een toevallig bijkomende zelfstandigheid, wellicht der oorspronkelijke verbinding.)

De formule ¹⁾ van *uvinezuur* is die van $C_7 H_8 O_3$, dus = $C_7 H_{10} O_4 - H_2 O$; maar dit lichaam schijnt weinig gemeen te hebben met de verbindingen, waarvan hier sprake is.

Voor 't oogenblik komt het minder waarschijnlijk voor, dat de lichamen zouden zijn afgeleid van $2 (CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot OH)$, daar b.v. de formule $C_5 H_8 O_4 = 2 (CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot OII) - CO_2$ vordert:

koolstof 45,4
waterstof 6,0

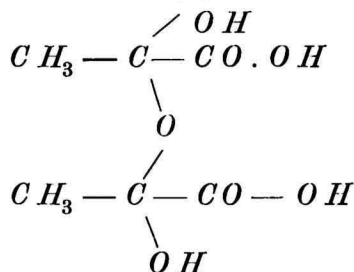
en die van $C_5 H_6 O_3 = 2 (CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot OH) - 2 CO_2 - H_2 O$ eischt:

koolstof 52,6
waterstof 5,2.

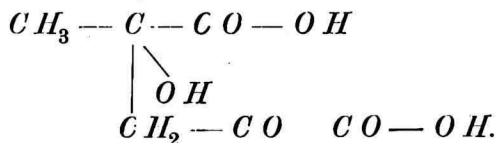
Theoretisch gedeelte. Met 't oog op de nieuwe feiten gevonden, en meer in 't bijzonder de gemakkelijke wijze, waarop parabrandidig-

¹⁾ Zie b.v. Böttinger: Ann. d. Chem. Bd. 208, S. 126.

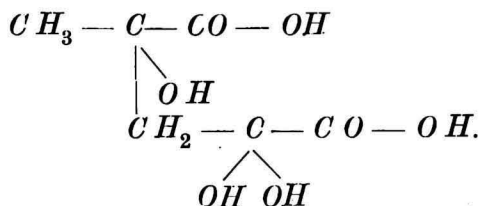
druivenzuur *kooldioxyde* schijnt te kunnen verliezen (bij indampen in waterige oplossing), is de formule 2 ($CH_3 \cdot CO \cdot CO \cdot OH$) + H_2O , zijnde die door BÖTTINGER ¹⁾ gegeven aan zijn *hydrwinezuur*:



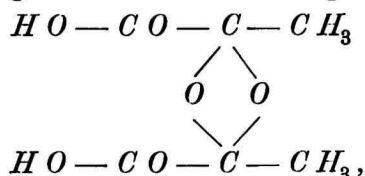
wel zoo goed als buitengesloten. Men zou kunnen aannemen een polymerisatie van 2 moleculen brandigdruivenzuur, en wel in de eerste plaats ter vorming van parabrandidgdruiuenzuur: ²⁾



In geval men H_2O als deel zou willen opnemen in het molecuul (zie de vorige Verhandeling), zou de structuur kunnen worden aangenomen:



Er schijnt grond te zijn, lettende op de nieuwe feiten, dat de *amorphe* zouten van brandigdruivenzuur (de *amorphe* zouten van Berzelius) een product bevatten door zuurstof-polymerisatie, voor 2 moleculen brandigdruivenzuur aldus terug te geven:



maar laten we er dadelijk op volgen, dat een polymerisatie van 3 moleculen meer kans zal hebben, ook beantwoordende aan 't geen dikwerf geschiedt. In dat geval heeft men:

¹⁾ Zie Rec. XIII, p. 397.

²⁾ Zie Recueil T. XIII p. 394.

te zijn *zuringzuur baryum*: $C_2 O_4 Ba + 2 H_2 O$ (te zuiveren door behandeling met een weinig verdund zoutzuur). Dit hydraat, dat tot nog toe onbekend schijnt te zijn, verliest $1\frac{1}{2} H_2 O$ bij verhitten tot nabij 120° , en het overblijvende $\frac{1}{2} H_2 O$ tusschen 120° — 140° . Het lichaam in *plaatjes* levert geen *zuringzuur* ¹⁾ op, indien het vrij is van de *kristallijne* baryumverbinding, maar geeft (na oplossen in verdund zoutzuur, nêerslaan met zwavelzuur, indampen van het filtraat, en behandeling van het terugblijvende met abs. aether) *druivenzuur* ²⁾ en een tweede *kristallijn* zuur ³⁾, omtrent wiens karakter men zich nog niet afdoende kan uitlaten. Bijgevolg zijn als ontledingsproducten bekend van tartrylwijnsteen-*zuur* (verondersteld, dat dit wordt gevormd, hetgeen nog niet bepaald is bewezen): *zuringzuur*, *druivenzuur* en gemeld ander *kristallijn* zuur, dit laatste nader te vervolgen. Evenwel moet nog worden nagegaan, of *druivenzuur* ook ontstaat bij de reacties vóór en gedurende de vorming van tartrylwijnsteen-*zuur* (zie boven) of niet (anders gezegd, of dan gedceltelijke omzetting plaats heeft van rechts- in links-draaiend wijnsteen-*zuur*).

De ontleding van oplosbaar en onoplosbaar product onder den invloed van baryt, is meer of min quantitatief behandeld ⁴⁾. Er werd een proef beschreven ten doel hebbende, om het verschil tusschen de *kristallijne* stof en het lichaam in *plaatjes* duidelijk te doen uitkomen ⁵⁾; er werd gehandeld over den vorm waarin chloor voorkomt in *onoplosbaar* product ⁶⁾; een wijziging aangegeven in de wijze, om de reactie te doen plaats hebben van aethylchloride op dinatrium-wijnsteen-*zuur* aethyl ⁷⁾; en zoo ook in de bereiding van *wijnsteen-*zuur*aethyl* ⁸⁾. Er werd eindelijk een rectificatie aangegeven ⁹⁾.

2. *Parabrandigdruivenzuur*. De formule $(CH_3 . CO . CO . OC_2)_2 Ba + H_2 O$ werd nader door analyse vastgesteld (deze formule is slechts te beschouwen als een uitdrukking voor de samenstelling en volstrekt niet voor de structuur). Bij analyse bleek, dat het parabrandigdruivenzuur in vrijen staat een *onstandvastig* lichaam is, dat gemakkelijk, waarschijnlijk kooldioxyde en water kan loslaten. Lettende op de nieuwe feiten, komt het niet onwaarschijnlijk voor, dat het parabrandigdruivenzuur een *aldolisch* polymerisatieproduct

¹⁾ Zie Verhandl. kon. Akad. D. II p. 18, 31, 40.

²⁾ Zie deze Verhandeling p. 5.

³⁾ l. c. p. 6. ⁷⁾ l. c. p. 14.

⁴⁾ l. c. p. 11. ⁸⁾ l. c. p. 14.

⁵⁾ l. c. p. 10. ⁹⁾ l. c. p. 11.

⁶⁾ l. c. p. 14.

is van brandigdruivenzuur, en het zuur der *amorphe* zouten (van Berzelius) is gepolymeriseerd door *zuurstof*; dat trouwens nader door het experiment is uit te maken (tevens het geval met de ontledingsproducten van parabrandigdruivenzuur, wier formules $C_8 H_{10} O_6$ enz., voorloopig daaraan gegeven als uitdrukking der samenstelling, een verder onderzoek vereischen.)

In een volgende verhandeling, zal men de uitkomsten mededeelen van nadere onderzoekingen met betrekking tot *oplosbaar* en *onoplosbaar* product; zoomede van die, betreffende het parabrandigdruivenzuur en eenige afgeleiden.

Utrecht, 29 Juni 1895.
