



Inwerking van zoutzuurgas op waterige formaldehydoplossing

<https://hdl.handle.net/1874/253439>

A. qu. 192.
Phys.
12. Wet '01.

Inwerking van zoutzuurgas
op waterige
formaldehyd - oplossing

G. H. Coops

4.

A. qu.

192

IN WERKING

VAN

ZOUTZUURGAS OP WATERIGE FORMALDEHYD-OPLOSSING.

Inwerking van zoutzuurgas op waterige
formaldehyd-oplossing.



PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACTHIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. W. KAPTEYN,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAIT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 12 Maart 1901, des namiddags ten 3 ure,

DOOR

GERRIT HENDRIK COOPS,

geboren te DOETINCHEM.



UTRECHT,
J. VAN BOEKHOVEN,
1901.



AAN MIJNE OUDERS.

VOORWOORD.

Bij het verlaten der academie maak ik volgaarne gebruik van deze gelegenheid om U, Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit, mijn oprechten dank te betuigen voor de welwillendheid, die ik steeds van U mocht ondervinden.

Voor al aan U, Hooggeleerde KAPTEYN, gevoel ik mij zeer verplicht. In de dagen toch, toen mij de bereiking van mijn doel onmogelijker toescheen dan ooit, waren het Uwe raadgevingen, die mij den weg wezen, waarlangs ik tot het begeerde resultaat kon geraken. Houdt U overtuigd, dat Uw naam steeds bij mij in dankbare herinnering zal blijven.

U, Hooggeleerde MULDER, Hooggeachte Promotor, ben ik, wat mijne studiën betreft, veel verplicht. De tijd, die ik op Uw laboratorium doorbracht, is voor mij zeer leerzaam geweest. In het bijzonder dank ik

U nog voor de raadgevingen, bij het samenstellen van dit proefschrift ontvangen.

Ten slotte voeg ik hierbij nog een woord van dank aan den assistent van het laboratorium „Leeuwenbergh”, DR. A. W. K. DE JONG, voor de vriendschappelijke wijze, waarop wij steeds met elkaar mochten omgaan.

INHOUD.

	BLADZ.
Inleiding	1
Experimenteelgedeelte	11
I. Bereiding van chloormethylalcohol volgens de aanwijzingen van LÖSEKANN	13
Chloormethylalcohol.	16
Behandelen met water	17
Inwerking van alcohol	19
Oorspronkelijk inwerkingsproduct.	21
Wat tusschen 45° en 85° is overgegaan	22
II. Het product, ontstaan door de inwerking van zoutzuur op waterige formaldehyd- oplossing	25
III. Ontleding van het product, ontstaan door inwerking van HCl op waterige formalde- hyd-oplossing, door water	28
Het filtraat	29
Trioxymethyleen.	37

IV.	Inwerking van kalium-hydroxyd-oplossing op het product, ontstaan bij het doorvoeren van zoutzuur in waterige formaldehyd-oplossing	45
V.	Inwerking van aethylalcohol op het product, ontstaan bij het doorvoeren van zoutzuur in waterige formaldehyd-oplossing. . . .	50
	De fractiën 18°—35° en 35°—47° der alcohol-inwerking	54
	Fractie boven 47° bij destillatie van het alcoholproduct achtergebleven	68
VI.	Uitkomsten	75
	Stellingen	83

INLEIDING.

Onder de verschillende reeksen van organische lichamen, waarvan de leden het vermogen bezitten zich gemakkelijk onderling of met andere verbindingen te vereenigen, bekleeden de aldehyden zeker wel een voorname plaats. Deze lichamen toch bezitten, door de aanwezigheid van een dubbelgebonden zuurstof-atoom in hun molecule, de eigenschap om gemakkelijk additie-produkten te leveren. Het is dan ook zeer waarschijnlijk, dat de vorming van de verschillende condensatie- en polymerisatie-produkten, welke uit deze lichamen ontstaan kunnen, veroorzaakt wordt door een additie van het zoogenaamde condensatie-middel aan het aldehydmolecule.

Als condensatie-middelen worden verschillende anorganische of ook wel organische stoffen, zooals: HCl , H_2SO_4 , NaOH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$, gebruikt.

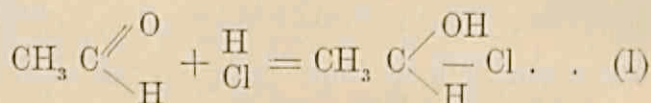
De onderstelling, dat in de eerste plaats een additie-produkt gevormd wordt van het condensatiemiddel aan de aldehyden, stelt ons in staat gemak-

kelijk de vorming der verschillende condensatie- en polymerisatie-produkten dier verbindingen in vergelijking te brengen.

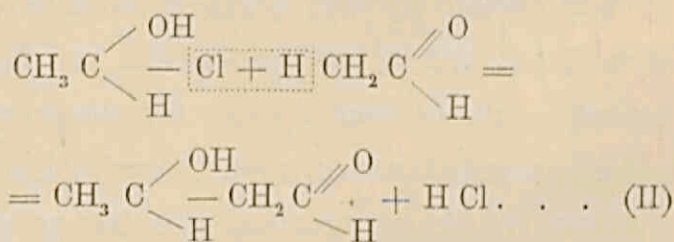
Nemen we als voorbeeld het *acetaldehyd*.

Door inwerking van zoutzuur op acetaldehyd heeft men de volgende lichamen verkregen: chlooraethylalcohol, $\text{CH}_3 \text{CH Cl OH}$, aldol $\text{CH}_3 \text{CH OH CH}_2 \text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, crotonaldehyd, $\text{CH}_3 \text{CH} = \text{CH C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, metaldehyd, $(\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O})_3$ en paraldehyd, $(\text{C}_2 \text{H}_4 \text{O})_3$.

Door additie van zoutzuur aan acetaldehyd ontstaat in de eerste plaats de chlooraethylalcohol ¹⁾:



Een molecule van deze verbinding kan zich op de volgende wijze met een molecule aldehyd onder afsplitsing van zoutzuur verbinden:

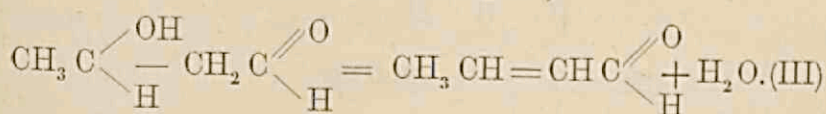


We verkrijgen dus het aldol van Würtz.

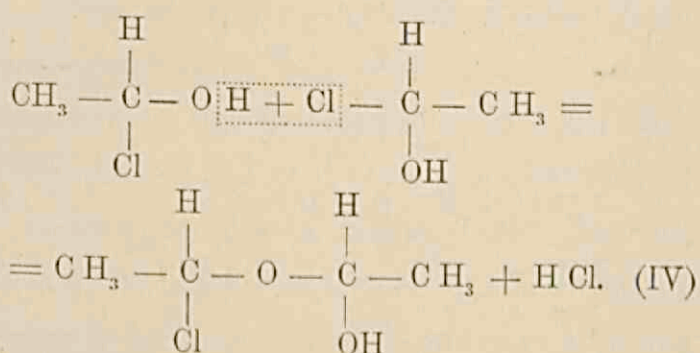
Dit gaat bij verhitting gemakkelijk onder afsplitsing

¹⁾ HANRIOT, Ann. de Chim. et de Pharm. [5]. 25.220.

van water over in crotonaldehyd ¹⁾:

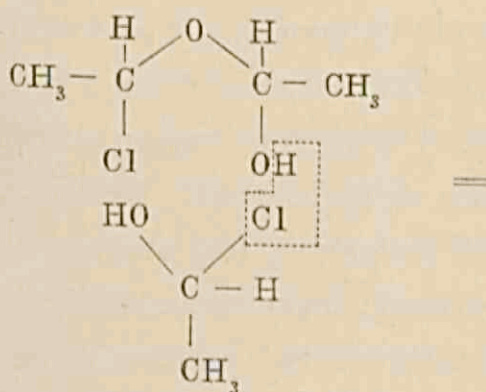


Ook echter zouden twee moleculen van den chlooraethylalcohol op elkander kunnen inwerken:



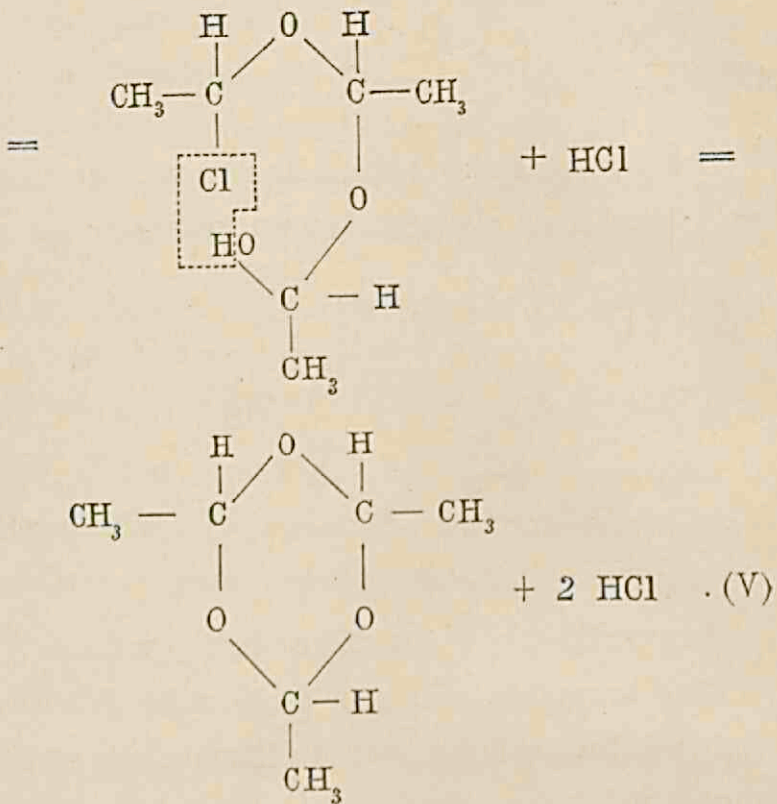
Deze verbinding is tot nu toe niet gevonden.

Door inwerking van een derde molecule chlooraethylalcohol verkrijgt men de formule van met- of paraldehyd ²⁾:



¹⁾ KÉKULÉ, Liebig's Annalen, 162, 102.

²⁾ Wellicht zijn deze twee stereo-isomeer. HOLLEMAN, Leerboek der Org. chemie, pag. 151.



We zien dat de vorming der verschillende condensatie- en polymerisatie-producten van acetaldehyd gemakkelijk in vergelijking kunnen worden gebracht, wanneer men slechts aanneemt, dat eerst een additie-product van acetaldehyd met zoutzuur ontstaat.

Onderzoekingen, waarover wellicht later iets naders zal medegedeeld worden, maakten de bereiding van chloormethylalcohol, $\text{CH}_2 \text{Cl OH}$, noodzakelijk. Deze verbinding toch meende LÖSEKANN verkregen te hebben door inwerking van zoutzuurgas op eene waterige

oplossing van formaldehyd. Tevens deelt hij mede daarbij oxychloromethylaether,



te hebben gevonden.

Deze verbindingen zijn, zooals men ziet, analoog met de boven aangegeven additie-produkten (I) en (IV) van acetaldehyd.

Bij de bereiding van den chloormethylalcohol bleek echter al heel spoedig, dat genoemde onderzoeker zekere onnauwkeurigheden begaan moest hebben, zoodat een geheel nieuw onderzoek van de inwerking van zoutzuur op formaldehyd in waterige oplossing noodzakelijk werd.

Voordat we echter de uitkomsten hiervan mededeelen, citeeren we dat gedeelte van het onderzoek van LÖSEKANN, dat betrekking heeft op de inwerking van zoutzuurgas op waterige formaldehyd-oplossing:

„Leitet man Salzsäure-gas in gewöhnlichen wässerigen Formaldehyd, so tritt schliesslich eine Abscheidung einer obenauf schwimmenden, dünnflüssigen Substanz ein. Die Darstellung der Verbindung wurde mehrfach wiederholt, aber nicht immer wurden bei der Analyse untereinander stimmenden Zahlen für den Salzsäure-gehalt gefunden. Meistens jedoch ergab

¹⁾ Chem. Zeitung. Jahrgang XIV, pag. 1408.

sich, dass auf je 3 Mol. Formaldehyd 2 Mol. HCl vorhanden waren. Da die Aufstellung einer Constitutionsformel für eine solche Verbindung Schwierigkeiten macht, so ist daraus zu schliessen dass ein Gemenge verschiedener Substanzen vorlag. Deshalb wurde eine Destillation ausgeführt. Bei 25° C. gingen die ersten Tropfen über, aber das Thermometer stieg schnell bis 65° C. Es trat noch eine Erhöhung um 2° ein, dann aber beschlug sich das Thermometer der Hals der Kochflasche und das obere Ende des Kühlers so sehr mit harten Krusten von Hexa-oxymethylen, dass die Destillation unterbrochen werden musste. Ob die eben erwähnte Abscheidung durch einen Wassergehalt der ursprünglichen Substanz bedingt war, oder ob auch die wasserfreie Verbindung sich beim Destillieren theilweise zersetzt, wurde nicht weiter untersucht. Uebrigens werden alle Chlorwasserstoff-formaldehyd-verbindungen durch wenig Wasser in Hexa-oxymethylen übergeführt.

„Die ursprüngliche Substanz hatte einen Gehalt von 46,2 % HCl (= 44,9 % Cl) ¹⁾ gehabt. Das Destillat zeigte einen solchen von 43,9 % HCl (= 42,6 % Cl) und der Rückstand enthielt im Mittel 50,2 % HCl

¹⁾ De tusschen haakjes geplaatste getallen zijn door ons berekend uit de gegevens van den schrijver van dit stuk.

(= 48,8 % Cl), eine Zahl, die auf $6 \text{ CH}_2\text{O} + 5 \text{ HCl}$ passt, da diese Verbindung 50,3 % HCl (= 48,9 % Cl) erfordert. Beim Titriren war beobachtet worden dass diejenigen Chlorwasserstoff-formaldehyd-verbindungen, die weniger HCl enthielten, sich viel leichter in Barytwasser lösten, als die an HCl reicheren, und deshalb wurde versucht, durch Ausschütteln mit Wasser, die etwa vorhandene leichter lösliche Substanz zu entfernen und so die an HCl reicheren zurückzubehalten. 10 c.M³ der Verbindung von 50,2 % HCl (= 48,8 % Cl) wurden 2½ minut mit 12 c.M³ Wasser geschüttelt und der Rückstand von 2,5 c.M³ titirt; es wurden gefunden 55,1 % HCl (= 53,6 % Cl) während $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$ 54,9 % HCl (= 53,49 % Cl) erfordert. Mehrmalige Wiederholungen ergaben dieselben Resultate; selbst aus der Ursprünglichen Substanz liess sich durch öfters wiederholtes Ausschütteln mit kleinen Mengen Wasser in sehr geringer Ausbeute eine Verbindung gleicher Mol. CH_2O und HCl, die wohl nur als CH_2ClOH (chlormethylalcohol) aufgefasst werden kann, abscheiden. Der Geruch derselben ist zuerst rein ätherisch, dann aber tritt derjenige nach Formaldehyd ein.

„Ist wässriger Formaldehyd gekocht oder destillirt worden und wird jetzt mit HCl behandelt, so tritt nicht so schnell Abscheidung ein, erst nach länger

fortgesetztem Einleiten sammelt sich an Boden des Gefässes ein Substanz an, die sich ähnlich wie die oben beschriebene verhält. Die untersuchung ergab 49,3 bis 52,5 % HCl (47,9 % Cl bis 51,0 % Cl), also eine Zusammensetzung, die auf $6 \text{ CH}_2 \text{ O} + 5 \text{ HCl}$ bis $12 \text{ CH}_2 \text{ O} + 11 \text{ HCl}$ deutet. Im letzteren Falle enthält also die Verbindung circa 90 % Chlormethylalcohol.

„Um über die Zusammensetzung der leichter flüchtigen Substanz Gewissheit zu erhalten, wurde wieder HCl in eine grössere Menge Formaldehydlösung geleitet und das sich zuerst abscheidende untersucht; es wurden immer Zahlen erhalten, die auf $2 \text{ CH}_2 \text{ O} + \text{HCl}$ stimmten. Selbst als schon $\frac{1}{5}$ der sich überhaupt bildenden Verbindungen abgeschieden war, zeigte sich erst ein HCl Gehalt von 40,1 % (= 38,9 % Cl); $2 \text{ CH}_2 \text{ O} + \text{HCl}$ erfordert 37,8 % HCl (= 36,7 % Cl). Es lag also der Oxy-chlormethyläther, $\text{CH}_2 \text{ Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \text{ OH}$, vor.

„Sowohl diese Verbindung als der Chlormethylalcohol sind sehr reactionsfähig; besonders der letztere scheint nach den bisher angestellten Versuchen Wichtigkeit für manche Zwecke zu besitzen. Er reagirt direct unter Bildung von Salzsäure auf alle Hydroxylgruppen. Ist das Hydroxyl-wasserstoffatom, z. B. bei den Alkoholen, durch Metalle, etwa Natrium,

ersetzt, so geht die Reaction sehr schnell und glatt unter Abspaltung von Na Cl von statten. Da höchst Wahrscheinlich die Gruppe $\text{CH}_2 \text{OH}$ an stelle des Metalls oder in manchen Fällen (bei den Alkoholen glatt, während bei Phenolen leicht Condensationen auftreten) des H-atoms tritt, so ist dadurch die Möglichkeit gegeben, diese Alcoholgruppe an vielen Stellen einzufügen, so z. B. dort, wo eine Methylengruppe zwischen 2 negativen Radicalen steht etc., und auf diesem Wege zu neuen Aldehyden oder Säuren zu kommen. Auch reagirt der Körper auf NH_3 — reste und vielleicht auch, besonders in Gegenwart von Al Cl_3 , auf aromatischen Kohlenwasserstoffe etc. Ob durch Einwirkung von Natrium Aethylenglycol entsteht, wurde noch nicht untersucht.

„Da der Formaldehyd in den lebenden Pflanzen vorkommen und auch HCl nachgewiesen sein soll, so ist nicht unmöglich, dass der Chlormethylalcohol eine Rolle im Pflanzenwachsthum spielt, da bei der Verdünnung, bei welcher hier der Formaldehyd in Lösung sein muss, er als Methylenglycol vorhanden sein wird.

„Erwägt man, dass HCl in zur Bildung der flüssigen Verbindungen ungenügender Menge aus den Formaldehydlösungen Hexa-oxymethylen abscheidet, also von

einer Spaltung höher polymerisirten Aldehyds durch die Salzsäure nicht wohl die Rede sein kann, so folgt aus den Vorhergehenden, dass die wässerigen Formaldehyd-lösungen Methylenglycol, dessen Gegenwart schon früher von Prof. KRAUT angenommen wurde, und Dioxymethyl-äther enthalten. Beim Kochen oder Destilliren geht alles in Methylenglycol über. Nur in höchst concentrirtem zustande kann etwas Hexa-oxymethylen-hydrat in Lösung sein, das sich aber sehr leicht, sei es durch Erwärmen, sei es durch Verdünnen, in die Verbindungen von niederem Molekel-gewicht verwandelt".

EXPERIMENTEEL GEDEELTE.

I.

Bereiding van chloormethylalcohol volgens de aanwijzingen van Lösekann.

Om den chloormethylalcohol te bereiden, dien LÖSEKANN meende verkregen te hebben, werd gebruik gemaakt van eene waterige formaldehyd-oplossing van circa 44 %.

De bepalingen van het formaldehyd-gehalte had op de volgende wijze plaats: Bij 10 c.M³ der oplossing, wegende 11,2354 Gr., werd gevoegd 100 c.M³ ammonia liquida (S. G. = 0,98), om zodoende het formaldehyd om te zetten in hexamethyleen-tetramine, (CH₂)₆ N₄ ¹⁾. Nadat dit mengsel ongeveer een dag gestaan had werd het tot droog toe ingedampt en werd 3,8624 Gr. van genoemde stikstofverbinding verkregen, overeenkomende met 4,9658 Gr. formaldehyd = 44,18 %.

20 c.M³. der formaldehyd-oplossing werden ver-
zadigd met HCl. Na eenigen tijd begon zich een
vloeibare formaldehyd-chloorwaterstof-verbinding af
te scheiden. Behandelt men eene grooter hoeveel-

¹⁾ BEILSTEIN. Handbuch der Org. Chemie. Dritte Auflage.
I. pag. 1167.

heid der oplossing op dezelfde wijze, zoo wordt hetzelfde verschijnsel waargenomen. Laat men echter de niet ten volle met HCl verzadigde oplossing eenigen tijd staan, zoo scheidt zich, zooals ook LÖSEKANN gevonden heeft, een polymerisatie-produkt van formaldehyd af, dat door genoemden onderzoeker hexoxymethyleen genoemd wordt, zonder evenwel mede te deelen waarom. Bij onderzoek bleek echter, dat het smeltpunt dezer stof overeenkwam met dat van trioxymethyleen ¹⁾, n.l. 171° à 172°, zoodat dit polymerisatie-produkt niet als *hexa-*, maar als *trioxymethyleen* moet beschouwd worden.

De gevormde vloeistof werd door middel van een pipet afgezonderd en vervolgens gedestilleerd. Bij ongeveer 45° begon een gedeelte over te gaan; 't meeste werd echter opgevangen tusschen 55° en 70°; vervolgens steeg de thermometer nog tot ongeveer 84°, waarbij ten slotte sterke afscheiding plaats had van het bovengenoemde polymerisatie-produkt van formaldehyd. Hetgeen in den kolf achter bleef, werd bij bekoeling *vast*, 't welk het gevolg kon zijn van waterdeeltjes, die tusschen de vloeistof gebleven waren en die de verbinding konden ontleden in HCl

¹⁾ BEILSTEIN. Handbuch der Org. Chemie. Dritte Auflage. I. pag. 911.

en trioxymethyleen. Daarom werd in 't vervolg, telkens nadat het gevormde produkt door een pipet was afgezonderd, dit geschud met gesmolten calciumchloride, dat telkens een paar malen ververscht werd, om zodoende alle waterdeeltjes aan de vloeistof te onttrekken.

Chloorcalcium lost in deze verbinding niet op, zooals bleek door een zekere hoeveelheid van de aldus gedroogde vloeistof te verdampen.

Van 100 c.M³. formaldehyd-oplossing werd telkens ongeveer 46 tot 50 Gr. der chloorwaterstof-verbinding verkregen.

Bij destillatie van dit gedroogde inwerkingsprodukt gingen de eerste druppels over bij ongeveer 45°; het meeste echter werd ook nu weer tusschen 55° en 70° opgevangen; de thermometer steeg nog tot ongeveer 85°, waarbij weer eene sterke afscheiding van trioxymethyleen plaats had, hetwelk nu dus niet meer kon worden toegeschreven aan de aanwezigheid van water, maar dat als een gevolg moet beschouwd worden van de ontleding, die de chloorwaterstofverbinding van formaldehyd bij verwarming en vooral bij destillatie onder gewonen luchtdruk ondergaat.

Hetgeen in den kolf boven 85° achter bleef, werd nu *niet vast*, maar bleef *vloeibaar*. De verhouding

der hoeveelheid vloeistof, die tusschen 45° en 85° overging, tot het oorspronkelijk aanwezige product was niet constant, maar wisselde af van 25 % tot 36 % hiervan.

Chloormethylalcohol. Wat in den kolf na destillatie was achtergebleven, moest nu volgens LÖSEKANN den chloormethylalcohol bevatten. Uit de analyses komt men echter tot een geheel ander besluit.

I. Door een elementair-analyse werden van 0,4292 Gr. verkregen 0,3844 Gr. CO_2 en 0,1695 Gr. H_2O .

II. Een tweede elementair-analyse gaf van 0,5330 Gr. 0,4750 Gr. CO_2 en 0,1999 Gr. H_2O .

III. Door een chloorbepaling gaven 0,3303 Gr. 0,5932 Gr. Ag Cl ¹⁾.

Gevonden.			Berekend voor:	
I.	II.	III.		CH_2ClOH .
24,42	24,29	—	C	18,05.
4,39	4,16	—	H	4,52.
—	—	44,45	Cl	53,49.

Zooals men ziet, sluiten de analyses in het geheel niet met de door LÖSEKANN voor dit produkt opgestelde formule.

Daar genoemde onderzoeker aangeeft, dat door behandeling met water zijn stof zuiverder en, wat het merkwaardigste is, rijker aan chloor wordt, zoo

¹⁾ Al de chloorbepalingen in deze onderzoeken zijn gedaan volgens de methode CARUS.

werd deze wijze van zuiveren beproefd. Reeds terstond echter was er twijfel ontstaan, dat het chloorgehalte van een verbinding, die onder gewone omstandigheden reeds rookte tengevolge van vrij zoutzuurgas, door schudden met water verhoogd zou worden.

Behandelen met water. 20 Gr. der vloeistof werd geschud met 4 Gr. water en, na scheiding met een scheidtrechter, gedroogd met gesmolten calciunchloride. Ongeveer 16 Gr. der vloeistof bleven nu nog over. De analyses hiervan bevestigden het zoeven geuit vermoeden, dat het chloorgehalte door deze bewerking zou verminderen.

I. Door een elementair-analyse werden van 0,4331 Gr. verkregen 0,4159 Gr. CO_2 en 0,1896 Gr. H_2O .

II. Door een chloorbepaling werden van 0,3260 Gr. gevonden 0,5647 Gr. AgCl .

Gevonden.		Berekend voor:	
I.	II.		CH_2ClOH .
26,18	—	C	18,05.
4,87	—	H	4,52.
—	42,83	Cl	53,49.

Ten slotte werd dezelfde verhouding genomen tusschen vloeistof en water als door LÖSEKANN aangegeven was. 10 c.M³. der verbinding werden gedurende 2½ minuut geschud met 12 c.M³. water.

Na scheiding werd de vloeistof weer gedroogd met gesmolten Ca Cl_2 .

Nu werden door een chloorbepaling uit 0,4732 Gr. verkregen 0,7330 Gr. $\text{Ag Cl} = 38,29\%$ Cl.

Om de uitkomsten van LÖSEKANN te kunnen vergelijken met de hier verkregene en met die welke theoretisch geëischt worden volgens de formule van chloormethylalcohol, diene het volgende overzicht:

A.		Gevonden:				Berekend voor:	
		B.					
I.	II.	I.	II.	III.	IV.		$\text{CH}_2 \text{Cl OH.}$
—	—	24,42	24,29	26,18	—	C	18,05.
—	—	4,39	4,16	4,87	—	H	4,52.
48,8	53,6	44,45	—	42,83	38,29	Cl	53,49.

A. Analyses van LÖSEKANN:

I. Voor schudden met water.

II. Na schudden van 10 c.M³ vloeistof met 12 c.M³ water.

B. Door ons verkregen uitkomsten:

I en II. Voor schudden met water.

III. Na schudden van 20 c.M³ vloeistof met 4 c.M³ water.

IV. Na schudden van 10 c.M³ vloeistof met 12 c.M³ water.

Uit de analyses blijkt dus ten duidelijkste, dat deze verbinding geen chloormethylalcohol kan geweest zijn.

LÖSEKANN geeft als reden op, waarom hij overging tot het behandelen met water, dat die formaldehyd-chloorwaterstof-verbindingen, welke het minste zoutzuur bevatten, het gemakkelijkst door Baryt-water

worden opgelost ¹⁾. Dit is echter onjuist. Het water van de Baryt-oplossing toch splitst de verbinding in trioxymethyleen en zoutzuur; dit laatste neutraliseert een gedeelte van het $Ba(OH)_2$ en het trioxymethyleen lost op in het overige Baryt-water. In den beginne dus, als nog slechts weinig $BaCl_2$ is gevormd, gaat de oplossing van 't trioxymethyleen het snelst, en deze houdt langzamerhand op, naarmate de oplossing van $Ba(OH)_2$ meer en meer geneutraliseerd wordt door het zoutzuur.

Inwerking van alcohol. LÖSEKANN zegt ²⁾, dat deze verbinding, n.l. wat bij destillatie achter bleef, zeer gemakkelijk reageert op alcoholen onder afsplitsing van zoutzuur. Dit reactie-product schijnt niet door hem geanalyseerd te zijn, anders zou hij daaruit duidelijk gezien hebben, dat hij geen chloormethylalcohol gehad heeft.

Ook door ons is de reactie op alcohol, met name op aethylalcohol, nagegaan. Zij had plaats onder sterke warmte-ontwikkeling. Daarom werd in het vervolg deze reactie uitgevoerd in een kolfje, dat door koud water werd afgekoeld. Het gevormde

¹⁾ Inleiding, pag. 6.

²⁾ Inleiding, pag. 8.

product kon met water worden afgescheiden van den te veel toegevoegden alcohol. Daarbij bleek de soortelijke massa er van kleiner te zijn, terwijl die van de oorspronkelijke verbinding grooter was dan die van water.

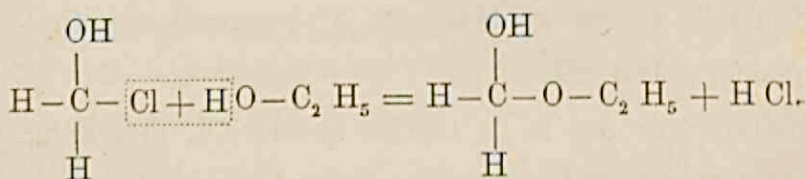
Een elementair-analyse en een chloorbepaling gaven de volgende uitkomsten:

- I. 0,5064 Gr. gaven 0,7728 Gr. CO₂ en 0,3735 Gr. H₂O;
 II. 0,4247 Gr. gaven 0,3257 Gr. Ag Cl.

Gevonden:

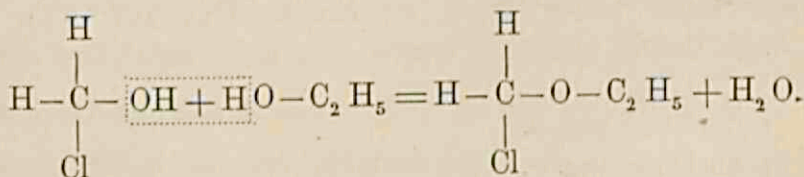
	I.	II.
C	41,61	—
H	8,21	—
Cl	—	18,95.

Was nu de oorspronkelijke verbinding chloormethylalcohol geweest, dan had de reactie als volgt kunnen verlopen:



Er was dan ontstaan *oxymethyl-aethyl-aether*.

Ook had de reactie als volgt plaats kunnen hebben:



Men had dan verkregen *chloor-methyl-aethyl-aether*.

Vergelijkt men de samenstelling dezer twee verbindingen met de uitkomsten der analyse, dan blijkt duidelijk, dat de oorspronkelijke vloeistof geen chloormethylalcohol kan geweest zijn.

Gevonden:			Berekend voor:	
I.	II.		HO . CH ₂ . O . C ₂ H ₅ ;	CH ₂ Cl . O . C ₂ H ₅ .
41,61	—	C	46,03	38,10.
8,21	—	H	10,54	7,42.
—	18,95	Cl	0	37,53.

De analyses, vermeld op pag. 16, 17 en 18, sluiten het best met de formule verkregen door de additie van 1 mol. HCl met 2 mol. C H₂ O:

Gevonden:				Berekend voor:	
I.	II.	III.	IV.		2 CH ₂ O + HCl.
24,42	24,29	26,18	—	C	24,87.
4,39	4,16	4,87	—	H	5,19.
44,45	—	42,83	38,29	Cl	36,75.

Oorspronkelijk inwerkingsprodukt. Ook in het oorspronkelijk produkt der inwerking van HCl op waterige formaldehyd-oplossing meent LÖSEKANN chloormethylalcohol te kunnen constateeren en daaruit te verkrijgen door schudden met water. Hij geeft hiervan echter geen uitkomsten zijner analyses op.

Om dit na te gaan werden 100 c.M³. formaldehyd-oplossing verzadigd met zoutzuur en het verkregen product geschud met water, vervolgens met behulp

van een scheidrechter gescheiden, de vloeistof weer gedroogd met gesmolten Ca Cl_2 en geanalyseerd:

I. Een elementair-analyse van 0,4632 Gr. gaf 0,4576 Gr. CO_2 en 0,2072 Gr. H_2O .

II. Een tweede elementair-analyse van 0,2560 Gr. gaf 0,2534 Gr. CO_2 en 0,1073 Gr. H_2O .

III. Door een chloorbepaling van 0,6048 Gr. werden verkregen 0,8137 Gr. Ag Cl .

Gevonden:			
C	26,94	26,99	—
H	4,96	4,64	—
Cl	—	—	33,27.

Wat dus na het schudden met water en drogen met Ca Cl_2 verkregen is, gelijk in zijne samenstelling meer op een verbinding: $3 \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$, dan op chloormethylalcohol, zooals duidelijk wordt uit het volgende overzicht:

Gevonden:			Berekend voor:		
I.	II.	III.		$3 \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}; \text{CH}_2\text{ClOH}:$	
26,94	26,99	—	C	28,46	18,05.
4,96	4,64	—	H	5,54	4,52.
—	—	33,27	Cl	28,03	53,49.

Wat tusschen 45° en 85° is overgegaan. Daar nu, op dezelfde wijze te werk gaande, als door LÖSEKANN gedaan was, geen chloormethylalcohol verkregen kon worden, begon met recht ook twijfel te ontstaan aangaande de juistheid zijner bewering omtrent de structuur van de verbinding, die bij destillatie was overgegaan.

Deze vloeistof werd opnieuw gedestilleerd en daarbij gesplitst in drie fractiën: beneden 58° , van 58° tot 68° en boven 68° . De eerste en de laatste leverden zeer geringe hoeveelheden; bijna alles ging tusschen 58° en 68° over, hetgeen dus vrij wel overeenkomt met het door LÖSEKANN opgegeven kookpunt (65°).

De elementair-analyses (I en II) en de chloorbepalingen (III en IV) gaven de volgende uitkomsten:

- I. 0,3936 Gr. gaven 0,4330 Gr. CO_2 en 0,2234 Gr. H_2O ;
- II. 0,4601 Gr. gaven 0,5055 Gr. CO_2 en 0,2566 Gr. H_2O ;
- III. 0,4081 Gr. gaven 0,6595 Gr. AgCl ;
- IV. 0,3299 Gr. gaven 0,5413 Gr. AgCl .

LÖSEKANN meent uit zijne analyses te kunnen besluiten voor deze stof tot de formule:

$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$, dus oxy-chloor-methylaether.

Om de hier verkregen cijfers beter te kunnen vergelijken met de uitkomsten van genoemden onderzoeker en met hetgeen volgens de door hem gegeven formule geëischt wordt, diene het volgende overzicht:

Gevonden:				Gevonden door	Berekend voor:	
I.	II.	III.	IV.	LÖSEKANN:	$\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.	
30,00	29,96	—	—	C	—	24,87.
6,31	6,19	—	—	H	—	5,19.
—	—	39,96	40,57	Cl	38,9	36,75.

Het blijkt dus hieruit, dat ook nu weer het gedeeltelijk analyseeren LÖSEKANN parten heeft gespeeld. Met het oog op de uitkomsten der analyses is het klaarblijkelijk beter aan te nemen, dat dit lichaam

minstens drie mol. CH_2O op één mol. HCl bevat:

Gevonden:				Berekend voor:	
I.	II.	III.	IV.		$3\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$.
30,00	29,96	—	—	C	28,46.
6,31	6,19	—	—	H	5,54.
—	—	39,96	40,57	Cl	28,03.

Om zekerheid te verkrijgen aangaande den aard der verbindingen, die bij het doorvoeren van zoutzuurgas door waterige formaldehyd-oplossing ontstaan, werd het onderzoek opnieuw begonnen, daartoe aanvangende met het inwerkingsproduct, zooals het is vóór de destillatie.

II.

Het product, ontstaan door de inwerking van zoutzuur op waterige formaldehyd-oplossing.

Op bladzijde 13 hebben we gezien, dat zich bij het verzadigen eener waterige formaldehyd-oplossing met zoutzuurgas eene vloeistof afzondert.

Hieronder laten we de analyses volgen van het zoo verkregen product van verschillende bereidingen.

I. Inwerkingsproduct, dat niet gedroogd was met gesmolten Ca Cl_2 , maar zoo zuiver mogelijk met een pipet was afgenomen, gaf de volgende uitkomsten:

Een elementair-analyse gaf van 0,4885 Gr. 0,4307 Gr. CO_2 en 0,2117 Gr. H_2O ;

door een chloorbepaling werden van 0,4852 Gr. verkregen 0,6761 Gr. Ag Cl .

II. Inwerkingsproduct, dat gedroogd was met gesmolten Ca Cl_2 , gaf de volgende cijfers:

Een elementair-analyse van 0,4289 Gr. gaf 0,3866 Gr. CO_2 0,1888 Gr. H_2O ;

een chloorbepaling van 0,5325 Gr. gaf 0,7789 Gr. Ag Cl .

III. Een zekere hoeveelheid van dit product, gedroogd met Ca Cl_2 , werd, om het te bevrijden van vrij zoutzuurgas, eenigen tijd in vacuo geplaatst, totdat aan den binnenwand der verbindingsbuizen trioxymethyleen zich begon af te scheiden; de analyses gaven nu de volgende resultaten:

Een elementair-analyse van 0,5425 Gr. gaf 0,4802 Gr. CO_2 en 0,2100 Gr. H_2O ;

door een chloorbepaling van 0,5429 Gr. werden verkregen 0,7696 Gr. Ag Cl .

IV. Door een andere hoeveelheid van dit met Ca Cl_2 gedroogde product werd, ook met het doel het overmatige vrije zoutzuurgas uit te drijven, gedurende geruimen tijd een stroom droog waterstofgas geleid; bij deze behandeling werden door eene elementair-analyse en een chloorbepaling de volgende uitkomsten verkregen:

0,5808 Gr. gaven 0,5204 Gr. CO_2 en 0,2326 Gr. H_2O ;

0,5855 Gr. gaven 0,7961 Gr. Ag Cl .

Gevonden:

	I.	II.	III.	IV.
C	24,07	24,59	24,14	24,43.
H	4,83	4,89	4,31	4,46.
Cl	34,46	36,17	35,05	33,62.

LÖSEKANN meende uit zijne analyses, waarvan hij de uitkomsten echter niet opgeeft, te moeten besluiten, dat door de inwerking van chloorwaterstof

op de formaldehyd-oplossing een product ontstaat, dat op 3 mol. CH_2O 2 mol. HCl bevat.

De boven meegedeelde uitkomsten hebben echter meer overeenkomst met de samenstelling van $2 \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$, zooals blijkt uit het volgende tabelletje:

Gevonden:				Berekend voor:	
I.	II.	III.	IV.	$2 \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$	$3 \text{CH}_2\text{O} + 2 \text{HCl}$
24,07	24,59	24,14	24,43	C	24,87
3,83	4,89	4,31	4,46	H	5,19
34,46	36,17	35,05	33,62	Cl	36,75
					22,12.
					4,91.
					43,46.

Zelfs wanneer de formaldehyd-oplossing, gedurende de inwerking van HCl , door een mengsel van glauberzout en sterk zoutzuur op zeer lage temperatuur gehouden wordt, wordt het chloorgehalte nog zoo goed als niet veranderd.

Op deze wijze behandeld toch gaf een chloorbepaling van 0,5671 Gr. 0,8684 Gr. AgCl .

Gevonden:	
C	—
H	—
Cl	37,85.

Om de structuur te leeren kennen van de verbindingen, ontstaan bij het verzadigen der formaldehyd-oplossing met HCl , werden in de eerste plaats nagegaan de producten, die daaruit ontstaan door ontleding met water.

III.

Ontleding van het product, ontstaan door de inwerking van HCl op waterige formaldehyd-oplossing, door water.

Indien, door de inwerking van zoutzuurgas op de formaldehyd-oplossing, condensatie had plaats gehad en dus koolstofbinding tusschen 2 of meer moleculen CH_2O was ontstaan, dan zou deze door den invloed van water niet worden opgeheven; immers een koolstofbinding is zeer vast.

Daarom werd een kleine hoeveelheid van het product der zoutzuur-inwerking overgoten met een vrij groote hoeveelheid water. Al spoedig vertoonde zich op den bodem van het kolfje, waarin dit geschiedde, eene afscheiding van eene witte, vaste stof; deze, op het filter gebracht en gedroogd, werd door haar reuk en haar smeltpunt, 169° — 171° , herkend als trioxymethyleen (zie hiervoor bladzijde 37).

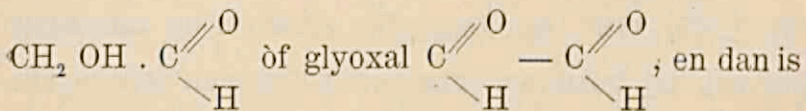
Het filtraat gaf met azijnzuur phenylhydrazine de aldehydreactie. Om te weten te komen welke aldehyden alzoog in het water opgelost waren, werden zij met eene oplossing van zoutzuur phenylhydrazine en natrium-acetaat als hydrazonen gepraecipiteerd, vervolgens op een filter gebracht en gedroogd. Daarna werden zij onder verwarming opgelost in alcohol van 99 % en deze oplossing warm gefiltreerd. Bij bekoeling praecipiteerden bijna al de hydrazonen als naaldvormige kristalletjes, die, na gedroogd te zijn, bij 176°—178° smolten. De alcoholische oplossing gaf ook bij indampen nog een weinig van deze zelfde kristalletjes, smeltpunt 176°—178°.

Vervolgens werd dit kristallijn praecipitaat nog eens onder verwarming in alcohol van 99 % opgelost, warm gefiltreerd, de bij bekoeling uitkristalliseerende hydrazonen op een filter gebracht en tusschen filterpapier gedroogd. Ook nu vertoonden zij een smeltpunt van 180° à 181°.

Uit de eigenschap, dat in alcohol onder verwarming alles oplost en bij bekoeling ongeveer alles weer uitkristalliseert, alsmede dat het smeltpunt nagenoeg constant blijft, blijkt dat we slechts met één hydrazon te doen hebben.

Aangezien nu glyoxal-bisphenylhydrazon, of ook

glycolosazon genoemd ¹⁾), bij 179° smelt, terwijl het sesquimethyleen-phenylhydrazon ²⁾) een smeltpunt heeft van 183°—184°, is door een smeltpuntsbepaling alleen niet wel vast te stellen, met welke dezer twee men hier te doen heeft. Toch is het voor de kennis van het lichaam, dat door de inwerking van zoutzuurgas op de formaldehyd-oplossing ontstaan is, van groot belang zulks te weten. Immers, zoo het hier verkregen hydrazon het eerstgenoemde is, dan is in het water opgelost geweest òf glycolaldehyd



dus door de zoutzuurinwerking een lichaam ontstaan, dat in het molecule twee rechtstreeks aan elkander gebonden koolstofatomen bevat. Daarentegen, zoo men met het laatstgenoemde hydrazon te doen heeft, dan is het aldehyd, dat in het water opgelost was, slechts formaldehyd geweest.

De analyse moest nu beslissen, welke dezer twee hydrazonen ontstaan was.

I. Een stikstofbepaling volgens de methode DUMAS gaf de volgende uitkomst:

¹⁾ BEILSTEIN. Handbuch der Org. Chemie. Dritte Auflage. IV. pag. 755.

²⁾ Idem. pag. 744.

0,2316 Gr. gaven 43,5 c.M³ stikstof van 13^o,7 onder een druk van 751 m.M.

II. Door een elementair-analyses werden van 0,3040 Gr. verkregen 0,7905 Gr. CO₂ en 0,1878 Gr. H₂O.

III. Door een tweede elementair-analyse werden van 0,3042 Gr. verkregen 0,7940 Gr. CO₂ en 0,1851 Gr. H₂O.

Vergelijkt men deze uitkomsten met de samenstelling van glycolosazon, C₁₄ H₁₄ N₄, en van sesquimethyleenphenylhydrazon, C₁₅ H₁₆ N₄, dan is het niet twijfelachtig, welke der twee hier gevormd is:

Gevonden:			Berekend voor:		
I.	II.	III.		C ₁₄ H ₁₄ N ₄ ;	C ₁₅ H ₁₆ N ₄ .
—	70,92	71,17	C	70,52	71,36.
—	6,87	6,77	H	5,88	6,35.
22,17	—	—	N	23,58	22,27.

De uitkomsten der analyses leiden dus tot het besluit, dat het sesquimethyleenhydrazon ontstaan is.

Er zijn twee verschillende hydrazonen bekend ¹⁾ die deze zelfde quantitative samenstelling hebben en op de daareven aangehaalde plaats α - en β -sesquimethyleenhydrazon genoemd worden.

Aangaande het eerste, dat wat smeltpunt betreft, met het hier verkregen hydrazon overeenkomt, wordt hier een kort uittreksel weergegeven van hetgeen TOLLENS ²⁾ daarvan schrijft:

¹⁾ BEILSTEIN. Handbuch der Org. Chemie. Dritte Auflage. IV. pag. 744.

²⁾ Berichte Deutsche Chem. Gesellschaft. 18. 3300.

„Eine Reihe von Vorversuchen zeigte uns, dass nicht nur Anilin, Toluidin, u. s. w. sondern auch Phenylhydrazin mit Formaldehyd reagirt, aber auch, dass nur bei Zusatz von verhältnissmässig sehr wenig Phenylhydrazin zur Formaldehydlösung (sie enthielt 1,2 % CH_2O) helle gute Kristalle zu bekommen sind und deshalb wurden zu 736 c.M³. des 1,2 procentigen Rohformaldehydes (welche also 8,83 Gr. CH_2O enthielten) 1,54 Gr. Kahlbaum'sche Phenylhydrazin getröpfelt. Diese verschwanden beim Umrühren sofort, worauf sich die Lösung nach einige Zeit trübte und Kristalle abschied. Letztere wurden nach 10 Stunden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. Zu dem Filtrate wurden wieder 1,54 Gr. Phenylhydrazin gegeben, das Product abfiltrirt, u. s. w.; dem Filtrate von neuem 1,54 Gr. Phenylhydrazin zugesetzt und so fortgefahren bis sich keine erhebliche Menge mehr abschied

„Nach einmaligem Umkristallisiren schmolzen sie bei 177°, nach zweimaligen bei 183°—184°, und ebenso nach dreimaligem Kristallisiren.

„Die Analysen der Rohproducte 1,3 und 5, sowie des dreimal umkristallisirten Productes, gaben folgende Zahlen:

	I.	III.	V.	Umkrist:
C	72,28 —	71,60 —	71,18	70,89 —
H	6,64 —	6,42 —	6,18	6,36 —
N	— 22,22	— 21,91		— 22,01.

„Diese Zahlen stimmen mit der Formel $(C_6 H_5 N_2)_2 (CH_2)_3$.

„Diese Verbindung ist dem Hexamethylentetramin analog. . . .

„Ob auch hier wie bei dem Hexamethylentetramin die Formel verdoppelt, also zu $(C_6 H_5 N_2)_4 (CH_2)_6$ erhöht werden muss, konnten wir nicht entscheiden.“

Omtrent het β -derivaat schrijft GOLDSCHMIDT onder meer het volgende ¹⁾:

„Durch Einwirkung von Formaldehyd auf freies Phenylhydrazin erhielt TOLLENS ²⁾ einen bei 184° schmelzenden Körper; derselbe besitzt die Formel $(C_6 H_5 N_2)_2 (CH_2)_3$. Beim stehen lassen einer salzsauren Lösung von Phenylhydrazin mit Methylal bekam ik nach 3 Tagen einen gelblichweissen Körper, der, aus Ligroïn umkristallisirt, den Schmelzpunkt 112° zeigte. Wie die Analyse ergab, ist er isomer mit dem von TOLLENS erhaltenen.

¹⁾ Berichte Deutsche Chem. Gesellschaft. 29. 1361.

²⁾ Diese Berichte. 18. 3300.

Berechnet für		Gefunden
$C_{15}H_{16}N_4$		
71,43	C	71,47
6,35	H	6,57
22,22	N	22,06.

„Die Analyse und die Molekulargewichtsbestimmung weisen hier auf die Constitution $CH_2(NC_6H_5N:CH_2)_2$.

„Die Darstellung dieser Verbindung gelang nicht immer; wie es scheint, ist ein Ueberschuss von Phenylhydrazin erforderlich, da sonst leicht Verharzung eintritt.”

De beide hier aangehaalde stukken zijn door ons grootendeels nagegaan. TOLLENS gebruikte, zooals ook in het stuk van GOLDSCHMIDT opgemerkt wordt, vrij phenylhydrazine. Daar nu dit, door zijn eenigszins basische eigenschappen, condenseerend zou kunnen inwerken, was de mogelijkheid niet uitgesloten, dat in het hydrazon, dat hij verkreeg, tusschen de drie methyleengroepen koolstofbinding ontstaan was. Om dit te kunnen constateeren werd door ons geen vrij, maar zoutzuur phenylhydrazine gebruikt. Deze oplossing werd, om het te zuiveren van mogelijke onopgeloste bestanddeelen, gefiltreerd en vervolgens gedruppeld bij eene oplossing van formaldehyd van ongeveer 44 %; maar tevens werd gezorgd, dat het formaldehyd in overmaat bleef. Na

een dag of drie werd het praecipitaat op een filter gebracht. Na gedroogd te zijn, werd het opgelost in alcohol van 99 % onder verwarming. Alles loste op; bij bekoeling kristalliseerde het grootste gedeelte weer uit, terwijl een klein gedeelte eerst langzamerhand bij verdamping van den alcohol weer in kristalvorm te voorschijn kwam. Dit laatste gedeelte zoowel als het eerste hadden, na tusschen filtreerpapier gedroogd te zijn een smeltpunt van 182° — 183° .

Dit is dus weer het sesquimethyleenhydrazon van TOLLENS; nu kon het phenylhydrazine niet condenseerend ingewerkt hebben, zoodat tusschen de drie CH_2 -groepen geen koolstofbinding kon zijn ontstaan.

Vervolgens werd de gebruikte formaldehyd-oplossing van 44 % verdund tot eene van 4 % en bij eene bepaalde hoeveelheid (25 c.M³.) hiervan, evenals boven, door een filter zoo lang zoutzuurphenylhydrazine gedruppeld, tot er geen neerslag meer gevormd werd. Er was dus nu overmaat van phenylhydrazine. Het praecipitaat werd weer na een paar dagen op een filter gebracht, gedroogd en opgelost in alcohol van 99 % onder zachte verwarming. Ook nu loste alles goed op en bijna alles kristalliseerde bij bekoeling weer uit; ook deze kristallen hadden, na gedroogd te zijn, een smeltpunt van 182° — 183° . Slechts zeer weinig hydrazon was in oplossing

gebleven. Nadat de alcohol hiervan verdampt was en de zoo nog verkregen kristalletjes gedroogd waren, smolten zij eveneens bij 180° à 182° .

Hetzelfde resultaat werd verkregen door bij de formaldehyd-oplossing van 4 % langzamerhand (dus evenals boven) geen zoutzuur, maar azijnzuur phenylhydrazine te druppelen.

Vervolgens werd bij eene oplossing van zoutzuur phenylhydrazine, die van te voren gefiltreerd was, zooveel formaldehyd-oplossing gevoegd, dat het phenylhydrazine in overmaat bleef. Het bij elkander brengen der beide oplossingen geschiedde dus juist andersom als tot nog toe was gedaan.

Nadat dit mengsel drie dagen had gestaan, werd het neerslag op een filter gebracht en gedroogd. Vervolgens werd het opgelost onder zachte verwarming in alcohol van 99 %. Bij bekoeling kristalliseerde niets uit, wel bij langzame verdamping van den alcohol. De kristallen smolten bij 113° , ook na dat zij nog eens waren omgekristalliseerd.

Men zal dus 't hydrazon van TOLLENS (smeltpunt 183°) of dat van GOLDSCHMIDT (smeltpunt 113°) bekomen, al naargelang men de oplossing van phenylhydrazine toevoegt aan die van formaldehyd of omgekeerd handelt.

De aldehyden dus, die in het water opgelost zijn

geweest, waarmee het product der inwerking van zoutzuur op waterige formaldehyd-oplossing behandeld werd, zijn slechts formaldehyd, daar het daaruit ontstane hydrazon ook verkregen wordt door op dezelfde wijze azijnzuurphenylhydrazine te voegen bij waterige oplossing van formaldehyd.

Trioxymethyleen. In het begin van dit hoofdstuk (bladz. 28) is vermeld, dat de witte, vaste massa, die bij behandeling van het inwerkingsproduct van zoutzuur op waterige formaldehyd-oplossing met water werd afgescheiden, door haar smeltpunt werd herkend als trioxymethyleen.

Aangezien er meer dan één trioxymethyleen aangenomen wordt, volge hier een kort overzicht van de bekende polymerisatie-produkten van formaldehyd:

Door schudden eener verdunde waterige oplossing van formaldehyd en calciumhydroxyde ontstaat *formose*, $(\text{CH}_2 \text{O})_6$; bij aanhoudend koken van zulk een oplossing met tin wordt *iso-formose* gevormd. Met kalkwater ontstaat ook *α -akrose*, $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{O}_6$ ¹⁾.

De versch bereide, geconcentreerde waterige oplossing van formaldehyd bevat *diformaldehyd* $(\text{CH}_2 \text{O})_2$,

¹⁾ Kondensationsproducte des Formaldehyds, Löw, Berichte Deutsche Chem. Ges. 21. 270.

dat in water goed oplost, en dat zich, bij staan zijner oplossingen, snel in gewoon formaldehyd omzet ¹⁾.

Uit een oplossing van formaldehyd scheidt zich langzamerhand *trioxymethyleen* af, dat in water, alcohol en aether onoplosbaar is. Trioxymethyleen ontstaat ook door inwerking van oxaalzuurzilver of zilveroxyd op $\text{CH}_2 \text{J}_2$; door verhitting van methyleen-acetaat met water op 100° ²⁾; door electrolyse van, met verdund zwavelzuur aangezuurd, glycol, glycerine, manniet en glyucose ³⁾; het doelmatigst verkrijgt men het door watervrij calcium-glycolaat met 6—8 deelen $\text{H}_2 \text{SO}_4$ tot 170° à 180° te verhitten ⁴⁾; ook bij verhitting van vrij glycolzuur op 200° — 240° ontstaat een weinig trioxymethyleen ⁵⁾; ook door chloormethylaether, $\text{CH}_3 \text{OCH}_2 \text{Cl}$ ⁶⁾ of dichloormethylaether, $(\text{CH}_2 \text{Cl})_2 \text{O}$ ⁷⁾ te behandelen met water.

1) TOLLENS, MAYER. Berichte Deutsche Chem. Ges. 21. 3506.

2) BÜTLEROW. LIEBIG'S Ann. 111. 242.

3) RÉNARD. Ann. Chim. [5]. 17. 303.

4) HEINTZ. LIEBIG'S Ann. 138. 43.

5) HEINTZ. Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie. 1861. 444.

6) Friedel. Compt. Rend. 1877. 84. 247.

7) BÜTLEROW. Zeitschrift für Chemie, herausgegeben von BEILSTEIN, FITTIG und HÜBNER. 1865. 619.

Volgens BEILSTEIN ¹⁾ worden er drie soorten van trioxymethyleen onderscheiden:

I. *Trioxymethyleen* is een onduidelijk kristallijne massa, die bij 152° smelt, echter reeds beneden 100° sublimeert. Het gesublimeerde smelt bij 171°—172° ²⁾. Wordt het met een spoor H₂ SO₄ verhit, dan heeft er omzetting plaats in het isomere *α-trioxymethyleen*. Het heeft in de warmte een scherpen, prikkelenden reuk. In water van 100° lost het goed op. Het is evenzoo oplosbaar in koude natronloog of barytwater, onoplosbaar in alcohol en aether. Uit zijn soortelijk gewicht in gasvorm blijkt, dat het bij verdamping gedepolymeriseerd wordt. Door het te koken met alcohol en een weinig H₂ SO₄ geeft het methyleen-diaethylaether, CH₂ (OC₂ H₅)₂. PJ₂ werkt op trioxymethyleen in onder vorming van CH₂ J₂. Met kalkmelk ontstaan in de kou mierenzuur en formose. Door verhitting met Mg O en water tot 130°—220° ontstaan methylalcohol en mierenzuur. Ag₂ O oxydeert het onder spiegelvorming tot mierenzuur ³⁾. Trioxymethyleen absorbeert langzaam droog chloorwaterstof en vormt dichloor-methylaether

¹⁾ Handbuch der Org. Chemie. Dritte Auflage. I. 910.

²⁾ TOLLENS. Berichte Deutsche Chem. Ges. 16. 919.

³⁾ HEINTZ. LIEBIG's Ann. 138. 322.

$(\text{CH}_2 \text{Cl})_2 \text{O}$; evenzoo en zelfs veel gemakkelijker ontstaat de verbinding met HBr en HJ . Droog chloor bewerkt in het zonlicht ontleding en vorming van CO Cl_2 en HCl ¹⁾. Met droog broom ontstaan, bij verhitting tot 100° in toegesmolten buizen, CO_2 , HBr , benevens eenig CO , $\text{CH}_3 \text{Br}$, $(\text{CH}_2 \text{Br})_2 \text{O}$ en mierenzuur. Jood vormt bij 120° — 125° CO , HJ , $\text{CH}_3 \text{J}$ en mierenzuur ²⁾. Door verhitting in toegesmolten buizen tot 100° met sterk zoutzuur ontstaan methylchloride en mierenzuur ³⁾; evenzoo ontstaan met HBr , resp. HJ , methylbromide, resp. methyljodide. Met aethylamime geeft het de verbinding $(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}_2 (\text{C}_2 \text{H}_5)_2$; met diaethylamime $(\text{CH}_2)_2 \text{N}_2 (\text{C}_2 \text{H}_5)_4$ en met aniline $(\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}_2 (\text{C}_6 \text{H}_5)_2$. Het verbindt zich niet met triaethylamine. Leidt men droog ammoniakgas over verwarmd trioxymethyleen, of lost men het op in ammonia liquida, zoo ontstaat de basis hexa-methyleen-tetramine, $\text{C}_6 \text{H}_{12} \text{N}_4$.

II. *α -Trioxymethyleen* ontstaat bij verhitting van droog trioxymethyleen, met een spoor zwavelzuur in toegesmolten buizen, tot 115° ⁴⁾. Men verhit

1) TISCHTSCHENKO. Journal der Russ. Chem. Gesellschaft. 19. 479.

2) Idem.

3) Idem, 15. 321.

4) PRATAESI. Gazzetta chimica italiana. 14. 140.

slechts dat deel der buis, waar zich het trioxymethyleen bevindt. Hierbij sublimeert het α -trioxymethyleen en wordt door omsublimeeren bij 45° , in buizen van 15—20 c.M., gezuiverd. Het smelt bij 60° — 61° . Het sublimeert reeds gemakkelijk bij gewone temperatuur, ruikt als trioxymethyleen, is oplosbaar in water, alcohol en aether en reduceert een ammoniakale zilveroplossing, in tegenwoordigheid van een weinig kali.

III. *Polymeer trioxymethyleen* heeft niet zooals de beide voorgaanden de moleculair formule $(\text{CH}_2 \text{O})_3$, maar $(\text{CH}_2 \text{O})_6$. Het ontstaat bij de electrolyse van, met verdund zwavelzuur (10 dl. $\text{H}_2 \text{O}$, 1 deel $\text{H}_2 \text{SO}_4$) aangezuurd glycerine (3 vol. glycerine, 2 vol. verdund $\text{H}_2 \text{SO}_4$), benevens trioxymethyleen ¹⁾.

Het is een geelbruine stroop, wordt bij 80 — 100° zwart en verbreidt dan een caramelreuk. Het lost gemakkelijk op in water en alcohol en reduceert zilvernitraat en FEHLING's proefvocht. Het wordt niet door loodazijn, wel echter door een ammoniakale oplossing van loodsuiker geprecipiteerd.

Door salpeterzuur wordt het tot oxaalzuur geoxydeerd. Uit dit laatste valt tevens te besluiten, dat in polymeer trioxymethyleen koolstofbinding voor-

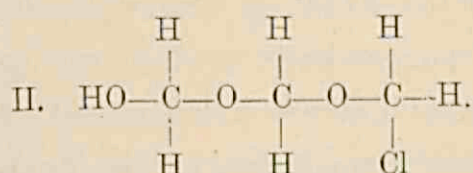
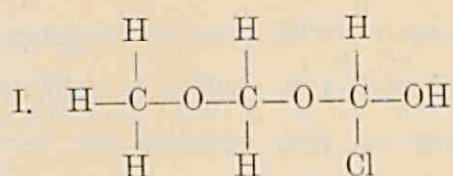
¹⁾ RÉNARD Ann. Chim. [5]. 17. 311.

komt, hetwelk met de eerste soort niet het geval is, daar deze door oxydatie met Ag_2O in mierenzuur wordt omgezet.

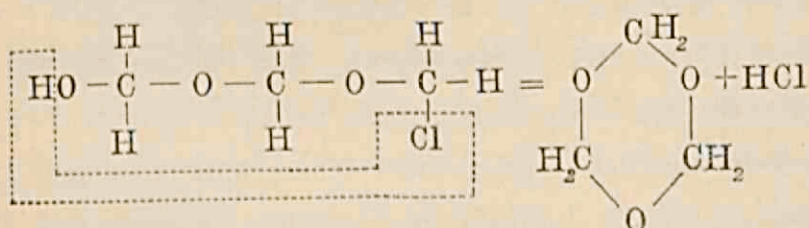
Het trioxymethyleen nu, dat uit het product der inwerking van zoutzuur op waterige formaldehyd-oplossing door middel van het water wordt afgescheiden, smelt bij 170° — 171° , lost op in kokend water en wordt dan door digereeren met Ag_2O onder vorming van een zilverspiegel omgezet in mierenzuur. Het is dus klaarblijkelijk het eerste der boven opgegeven soorten van trioxymethyleen.

Dit kan niet gevormd zijn door de inwerking van het door toevoeging van water bij het produkt ontstane vrije zoutzuur op het eveneens vrijkomende formaldehyd, want een oplossing van CH_2O vermengd met zoutzuur van dezelfde sterkte, als in het water ontstaan was, waarmee het oorspronkelijk produkt was behandeld, gaf na drie dagen nog geen afscheiding van trioxymethyleen.

Hieruit volgt duidelijk, dat in het inwerkingsproduct van zoutzuur op de formaldehyd-oplossing in de eerste plaats voorkomt een verbinding van de samenstelling: $3\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$. Daar in het trioxymethyleen en dus ook in dit lichaam geen koolstofbinding voorkomt, blijft slechts de keuze tusschen de beide volgende structuurformules:



Neemt men voor het lichaam formule I aan, zoo is het niet in te zien, hoe zich hieruit een ringbinding als trioxymethyleen kan vormen. Daarentegen is formule II zeer gemakkelijk in staat om den overgang in trioxymethyleen weer te geven; n. l.:

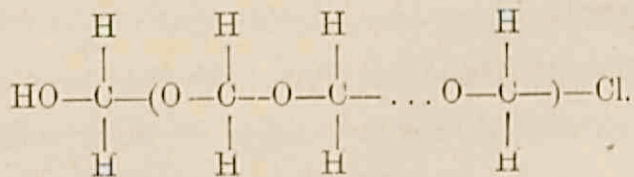


Ook zou men bij een lichaam van formule I bij inwerking van water methylalcohol verwachten. Deze werd echter niet gevonden.

De aldehyden, die opgelost waren in het water, waarmee de formaldehyd-chloorwaterstof-verbindingen behandeld werden, bleken uitsluitend CH_2O te zijn (bladzijde 37). Daar nu trioxymethyleen door zoutzuur van dezelfde sterkte, als in dit water ontstaan is, na verloop van drie dagen slechts zeer weinig

gedepolymeriseerd wordt, zoodat de oplossing slechts zwak de aldehyd-reactie geeft met azijnzuur phenylhydrazine, kunnen een gedeelte der in het water voorkomende aldehyden op deze wijze ontstaan zijn, (want het oorspronkelijk product was in 2 dagen reeds volkomen door het water ontleed, waarna het afgescheiden trioxymethyleen op een filter kon verzameld worden). Maar het grootste deel der aldehyden dunkt ons waarschijnlijker ontstaan te zijn uit de andere HCl-verbindingen van CH_2O .

Of er onder deze ook nog zijn met meer dan drie moleculen CH_2O op 1 molecule HCl, dan wel of er alleen nog maar de verbindingen: $2\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$ en $\text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$ in voorkomen, kon op deze wijze niet worden aangetoond, maar zal op andere wijze moeten worden onderzocht. Waarschijnlijk is met het oog op de analyses van bladzijde 26 alleen het laatste het geval. Maar hoe dan ook, zij hebben in elk geval slechts zuurstofbindingen en, daar ook zij door inwerking van water geen methylalcohol afsplitsen, kunnen zij alleen de volgende algemeene structuurformule hebben:



IV.

Inwerking van kaliumhydroxyd- oplossing op het product, ontstaan bij het doorvoeren van zoutzuur in waterige formaldehyd-oplossing.

Bij het onderzoek naar de inwerking van kaliumhydroxyd-oplossingen op het product, dat ontstaat bij het verzadigen der formaldehyd-oplossing met zoutzuur, werden steeds gebruikt KOH-oplossingen van S. G. = 1,34, die dus ruim 34 % KOH bevatten.

In een kolf werd 25 Gram van het product der zoutzuurinwerking gedaan en vervolgens, onder afkoeling in koud water, zooveel KOH-oplossing toegevoegd, dat na de ontleding de kolfinhoud nog alkalisch reageerde.

Nadat alles ontleed was, werd de vloeistof geneutraliseerd met zoutzuur en vervolgens door middel van een stroom waterdamp de aldehyden, die gevormd waren, afgedestilleerd, totdat de in den kolf achtergebleven vloeistof niet meer de aldehyd-

reactie gaf met azijnzuur-phenylhydrazine. Ook waren er geen organische zuren in aanwezig.

Het destillaat was 920 c.M³. Wanneer van de vier chloorbepalingen, vermeld in hoofdstuk II (bladzijde 26), het gemiddelde genomen wordt, dan geeft dat voor het chloorgehalte van het inwerkingsproduct van zoutzuur op de formaldehyd-oplossing 34,82 %, wat overeenkomt met 35,80 % HCl.

Bij de 25 Gr. van dit inwerkingsproduct bevond zich dus 8,95 Gr. zoutzuur en derhalve 16,05 Gr. formaldehyd. Deze waren nu opgelost in het destillaat, dat dus op 100 c.M³. $16,05 \text{ Gr.} : 9,2 = 1,74 \text{ Gr.}$ formaldehyd bevat.

Van dit destillaat werden 75 c.M³. genomen en hierin de aldehyden gepraecipiteerd met azijnzuur-phenylhydrazine, door een oplossing hiervan langzaam toe te voegen, tot er geen praecipitaat meer ontstond.

Terstond was het duidelijk zichtbaar, dat er twee hydrazonen gevormd waren, het eene kristallijn, het andere gomachtig. Het eerste loste goed op in kokenden alcohol van 99 % en kristalliseerde bij bekoeling bijna geheel weer uit. Na gedroogd te zijn vertoonden deze kristallen een smeltpunt van 183°—184°. Dit was dus het sesquimethyleenhydrazon van TOLLENS, in het derde hoofdstuk (bladz. 31) reeds genoemd.

Het gomachtige hydrazon loste goed op in benzol onder zachte verwarming en was na één dag staan grootendeels weer uitgekristalliseerd. Na gedroogd te zijn smolt het bij 148° en komt dus overeen met methyleenhydrazon, welks smeltpunt ligt tusschen 146° en 155° ¹⁾.

Daar de hier gevonden hydrazonen beide van formaldehyd worden afgeleid, is er dus door de inwerking der kaliumhydroxyd-oplossing alleen formaldehyd ontstaan.

Het verschijnsel, dat men hier twee hydrazonen verkrijgt, terwijl in het vorige hoofdstuk door toevoeging van azijnzuur-phenylhydrazine bij formaldehyd-oplossingen slechts één hydrazon ontstaan is, schijnt zijn oorzaak daarin te hebben, dat de hier gebruikte oplossing maar 1,74 %, de vroegere daarentegen 44% en 4 % CH_2O bevatten.

Bij eene nieuwe hoeveelheid van het product der zoutzuur-inwerking op waterige formaldehyd-oplossing werd, na ontleding door de KOH-oplossing, de vloeistof alkalisch gelaten en verwarmd, terwijl de gevormde dampen weer met behulp van een opgaanden koeler gecondenseerd werden. Daardoor werden de

¹⁾ BEILSTEIN. Handbuch der Org. Chemie. Dritte Auflage. IV. 744.

aldehyden in deze alkalische oplossing omgezet in zuren, die door de overmaat van KOH geneutraliseerd werden.

Vervolgens werd de kolfinhoud aangezuurd met verdund zoutzuur en de aldus vrijgemaakte zuren met een stroom waterdamp afgedestilleerd.

Wat ten slotte nog in den kolf was achtergebleven, werd met aether geschud, om te onderzoeken of er ook zuren gevormd waren, die niet met waterdamp vluchtig waren. Het bleek dat zulke niet ontstaan waren.

Het zure destillaat werd vervolgens met KOH-oplossing geneutraliseerd en op een waterbad ingedampt. Daar echter het ontstane kalium-zout zeer hygroscopisch bleek te zijn, werd het omgezet in het calcium-zout, welks oplossing daarna evenzeer op een waterbad werd ingedampt.

Een gedeelte van dit calcium-zout, weer opgelost in water, gaf bij verwarming met een oplossing van zilvernitraat een afscheiding van zilver, welke reactie op de aanwezigheid van mierenzuur wees.

Ook de analyses van dit Ca-zout kwamen overeen met mierenzuur-calcium.

Bij een elementair-analyse, gestookt met een mengsel van kaliumbichronaat en chroomzuurlood, gaven 0,4769-Gr. 0,3190 Gr. CO_2 en 0,0768 Gr. H_2O ;

door een calciumbepaling gaven 0,3507 Gr., na afdamping met sterk H_2SO_4 , 0,3632 Gr. $CaSO_4$.

Gevonden:		Berekend voor:	
I.	II.		$(HCOO)_2Ca$.
18,24	—	C	18,45.
1,78	—	H	1,54.
—	30,45	Ca	30,77.

Hieruit blijkt duidelijk dat er mierenzuur-calcium ontstaan is.

Door inwerking van kaliumhydroxyd-oplossing op het product, ontstaan door het verzadigen der formaldehyd-oplossing met zoutzuur, wordt dit dus eerst ontleed in CH_2O en HCl ; dit laatste neutraliseert een deel van het aanwezige KOH , terwijl de rest hiervan bij verwarming het formaldehyd omzet in mierenzuur ¹⁾.

Hierin is dus wederom een bewijs gelegen, dat door de inwerking van zoutzuur op de CH_2O -oplossing geen koolstofbinding ontstaat, immers dan zou men hier ook een zuur verkregen hebben met meer dan één koolstof-atoom in het molecule..

¹⁾ Het spreekt van zelf, dat een gedeelte van het formaldehyd werd omgezet in methyl-alcohol. Daar echter het zuur, in den vorm van een zout, het best zuiver kon worden afgezonderd, werd dit dan ook alleen nader onderzocht.

V.

Inwerking van aethyl-alcohol op het product, ontstaan bij het doorvoeren van zoutzuur in waterige formaldehyd-oplossing.

Wordt bij de vloeistof, ontstaan door de inwerking van zoutzuurgas op waterige formaldehyd-oplossing, aethyl-alcohol gevoegd, dan neemt men een sterke warmte-ontwikkeling waar. Het vermoeden ligt dus voor de hand, dat hier inwerking plaats heeft, zooals ook reeds LÖSEKANN opgemerkt heeft, zonder evenwel de resultaten dier inwerking mee te deelen, of de wijze, waarop zij kan worden onderzocht, aan te duiden.

Ook andere alcoholen reageeren op het oorspronkelijk product onder warmte-ontwikkeling. Echter werd alleen de inwerking van den aethyl-alcohol nagegaan, omdat het doel daarvan was tot een besluit te komen aangaande de samenstelling van het mengsel, waarvan hierbij was uitgegaan.

Omtrent de gewichtsverhouding, waarin de gebruikte alcohol van 99 %₀ werd toegevoegd, diene de opmerking, dat uitgegaan werd van de onderstelling, dat de oorspronkelijke vloeistof, als het meest overeenkomende met de analyses, daarvan opgegeven in hoofdstuk II (bladzijde 26), ongeveer was: $2 \text{CH}_2\text{O} + \text{HCl}$, en dat hierop verbruikt werd één, hoogstens twee moleculen $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. De verhoudingen werden daarom genomen als aangegeven wordt door den vorm $(\text{CH}_2\text{O})_2 \cdot \text{HCl} + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, dat is 96,5 Gr. der oorspronkelijke vloeistof tegen 92 Gr. absoluten alcohol of nagenoeg 93 Gr. alcohol van 99 %₀.

Inderdaad bleek dit ruim voldoende, want verdere toevoeging van alcohol had geen warmte-ontwikkeling meer tengevolge.

Dat deze warmte-ontwikkeling nog al sterk is, blijkt uit de volgende gegevens:

5 Gr. van het oorspronkelijk product met de overeenkomstige hoeveelheid alcohol deed onder goed omroeren den thermometer stijgen van 15° tot 40°,5 en een ander maal van 19° tot 50°. Daarom werd dan ook de reactie uitgevoerd onder afkoeling met behulp van een stroom koud water.

De gevormde vloeistof lost op in overmaat van alcohol, maar laat zich daaruit weer afscheiden door water, zoodat dit middel telkens gebruikt werd om haar

af te zonderen van den te veel toegevoegden alcohol. Daarbij bleek tevens, dat zij soortelijk lichter was dan water, terwijl de oorspronkelijke stof zwaarder is.

Op den langen duur echter bleek zij niet bestand tegen het afscheidingsmiddel, want ongeveer 15 Gr. der gevormde vloeistof, in een kolfje gezet met ongeveer even groote hoeveelheid water, was na een dag of tien geheel ontleed. Daarom werd dit alcohol-product na afneming van de onderliggende waterlaag gedroogd met gesmolten Ca Cl_2 . Bij verdamping van een weinig der aldus gedroogde vloeistof bleef niets achter, zoodat het drogen op deze wijze dus geen invloed kon hebben op de uitkomsten der analyses.

Een voorloopig onderzoek deed ons zien dat het kool- en waterstofgehalte sterk vermeerderd, daarentegen het chloorprocent aanzienlijk gedaald was:

Bij een elementair-analyse gaven 0,2483 Gr. 0,4015 Gr. CO_2 en 0,2084 Gr. H^2O ;

door een chloorbepaling werden van 0,4211 Gr. verkregen 0,2252 Gr. AgCl .

Gevonden:	
C	44,09.
H	9,34.
Cl	13,22.

Daar reeds op bladzijde 44 aangetoond is, dat men hier met een mengsel te doen heeft, lag het voor de hand door gefractioneerde destillatie de verbindingen zooveel mogelijk te scheiden.

Onder atmosferischen druk begon de vloeistof bij ongeveer 85° te koken, terwijl even boven 100° ontleding intrad, waarbij trioxymethyleen afgescheiden werd, dat tegen de koudere deelen van het destillatietoestel sublimeerde.

Vervolgens werd onderzocht of de vloeistof kon gedestilleerd worden onder verminderden druk. Terwijl de manometer van de kwikluchtpomp ongeveer 30 m.M. druk aanwees, begon het koken bij 18° ; de thermometer steeg, terwijl de vloeistof voortdurend kookte, al hooger en hooger, totdat bij ongeveer 60° de kolf leeg was, maar tevens werd daarbij weer gedeeltelijke ontleding waargenomen, daar ook nu weer trioxymethyleen zich afgescheiden had.

Hetgeen overgegaan was, werd gesplitst in de fractiën 18° — 35° en 35° — 47° ; terwijl hierbij de destillatie afgebroken werd, daar zich bij de temperatuur van 47° onder den reeds genoemden druk van 30 m.M. een begin van trioxymethyleen afscheiding vertoonde. Wat boven 47° in den kolf achterbleef, werd als afzonderlijke fractie bewaard.

Van eene bereiding van dit alcohol-product van ruim 160 Gr. werd bij destillatie verkregen: ruim 52 Gr. van de fractie 18° — 35° , ongeveer 57 Gr. van de fractie 35° — 47° , terwijl nagenoeg 50 Gr. boven 47° achterbleven.

De analyses dezer drie fractiën gaven de volgende uitkomsten:

I. *Fractie 18°—35°*. Door een elementair-analyse werden gevonden uit 0,2482 Gr. 0,4424 Gr. CO₂ en 0,2251 Gr. H₂O; door een chloorbepaling werden van 0,4520 Gr. verkregen 0,2476 Gr. AgCl.

II. *Fractie 35°—47°*. Een elementair-analyse gaf van 0,3649 Gr. 0,5913 Gr. CO₂ en 0,2890 Gr. H₂O; door een chloorbepaling werden van 0,3756 Gr. verkregen 0,3029 Gr. AgCl.

III. *Fractie boven 47° achtergebleven*. Van 0,3325 Gr. werden bij elementair-analyse verkregen 0,5047 Gr. CO₂ en 0,2439 Gr. H₂O;

door een chloorbepaling werden van 0,4255 Gr. verkregen 0,3089 Gr. AgCl.

Gevonden:

	18°—35°.	35°—47°.	Boven 47°.
C	48,59	44,20	41,38.
H	10,09	8,82	8,15.
Cl	13,54	19,94	17,95.

Deze cijfers met elkander vergelijkende komt men tot het besluit, dat onder de verbindingen, die het mengsel uitmaken, sommige geen chloor meer bevatten, andere daarentegen wel.

De fractiën 18°—35° en 35°—47° der alcohol-inwerking. Uit de analyses dezer twee fractiën bleek ten duidelijkste, dat één of meer verbindingen aanwezig moesten zijn, die geen chloor meer bevatten.

Dat inderdaad in de laagst kokende fractiën verbindingen van anderen aard in overmaat aanwezig

waren, dan in de hoogst kokende, bleek ook nog daaruit, dat bijvoorbeeld in de fractie 18° — 35° Ca Cl_2 oplost, terwijl dit onoplosbaar is in de vloeistof, die boven 47° achterblijft.

Dat deze ongechlorde verbindingen zeer vluchtig waren, bleek daaruit, dat zij bij het destilleeren onder den aangewenden druk (30 m.M.) niet geheel condenseerden in den ontvanger (afgekoeld met een stroom koud water), maar ten deele in de buis, waarmede het destillatie-toestel aan de luchtpomp verbonden was, zich tot een vloeistof verdichtten.

Het vermoeden lag voor de hand, dat dit laatste, als het vluchtigste, ook het zuiverste zou zijn. Daarom werd bij een volgende destillatie achter aan den eersten ontvanger, die in een bak met koud water werd afgekoeld, een tweeden verbonden, geplaatst in een koudmakend mengsel.

De fractie 18° — 35° werd nu gesplitst in de beide volgende onder-fractiën: 18° — 29° en 29° — 35° .

Gedurende het stijgen van den thermometer van 18° — 29° kwam er maar weinig in den eersten, daarentegen vrij veel in den tweeden ontvanger; van 29° tot 35° was het juist omgekeerd.

Geanalyseerd werden nu de totale inhoud van den tweeden ontvanger en van den eersten de fractie 29° — 35° .

I. *Fractie 29°—35°*. De elementair-analyse gaf van 0,4158 Gr. 0,7466 Gr. CO₂ en 0,3744 Gr. H₂O;

de chloorbepaling gaf van 0,3594 Gr. 0,1744 Gr. AgCl.

II. *Inhoud van den tweeden ontvanger*. Door een elementair-analyse werden van 0,4426 Gr. verkregen 0,8148 Gr. CO₂ en 0,4202 Gr. H₂O;

een chloorbepaling gaf van 0,3880 Gr. 0,1308 Gr. AgCl.

Gevonden:

	Fractie 29°—25°.	Inhoud van den tweeden ontvanger.
C	48,96	50,20.
H	10,02	10,57.
Cl	11,99	8,32.

Uit deze tabel blijkt duidelijk, dat de verbinding of zoo er meer zijn, die geen chloor bevatten, deze alle hoofdzakelijk in den tweeden ontvanger gecondenseerd worden.

Daarom werden grootere hoeveelheden van het product der alcohol-inwerking op dezelfde wijze gefractionneerd. Vervolgens werd alles, wat in den tweeden ontvanger was gekomen, nog tweemaal op deze wijze fractionnair gecondenseerd. Bij de laatste keer kwam bijna niets meer in den eersten ontvanger.

De elementair-analyse van den inhoud van den tweeden ontvanger gaf nu van 0,2843 Gr. 0,5208 Gr. CO₂ en 0,2704 Gr. H₂O

Gevonden:

C	49,94.
H	10,55.
Cl	—

Daar op deze wijze alzoo geen vooruitgang te

verkrijgen schein, werd de vloeistof nog eens volgens dezelfde methode gefractionneerd, maar nu met behulp van drie ontvangers, waarvan de eerste met koud water, de tweede en de derde met een koudmakend mengsel werden afgekoeld.

De inhoud van den derden ontvanger werd nu geanalyseerd:

Een elementair-analyse gaf van 0,2807 Gr. CO_2 en 0,2593 Gr. H_2O ;

door een chloorbepaling werden van 0,3950 Gr. verkregen 0,1671 Gr. AgCl .

Gevonden:

C	48,84.
H	10,26.
Cl	10,45.

Daar dus ook op deze wijze niet verder gekomen kon worden, werd de inhoud van den derden ontvanger gewasschen met water, om mogelijk vrij zoutzuur te onttrekken, de bovenop drijvende vloeistof met een pipet afgenomen, gedroogd met gesmolten CaCl_2 en ten slotte, daar dit in deze vloeistof oplost, afgedestilleerd.

Door een elementair-analyse werden nu van 0,3137 Gr. verkregen 0,6269 Gr. CO_2 en 0,3172 Gr. H_2O ;

door een chloorbepaling werden verkregen van 0,2819 Gr. 0,0237 Gr. AgCl .

Ter vergelijking diene nog het volgende tabelletje:

Gevonden:

	Inhoud van ontvanger 2.		Inhoud van ontvanger 3.	
	na eerste destill.	na tweede destill.	vóór wasschen met water.	na wasschen met water.
C	50,20	49,94	48,84	54,47.
H	10,57	10,55	10,26	11,25.
Cl	8,32	—	10,45	2,05.

Daar de gewoonlijk gevolgde weg tot scheiding van een mengsel van vloeistoffen, namelijk gefractioneerde destillatie, hier daarenboven nog gewijzigd in gefractioneerde condensatie, niet tot het doelleidde, moest naar andere methoden worden omgezien. De hiervoor aangewende berustte op het beginsel één der lichamen van het mengsel door ontleding te verdrijven.

Het best was klaarblijkelijk daarvoor geschikt de chloorverbinding, die in het mengsel aanwezig was.

Door hierop KOH of K_2CO_3 te doen inwerken wordt deze inderdaad ontleed. De ontwijkende gassen konden worden opgevangen, door aan den kolf, waarin de ontleding plaats had, een U-buis met water te verbinden. Na afloop der gas-ontwikkeling gaf het water uit de U-buis bij verwarming met een ammonikale oplossing van $AgNO_3$ een zilver-spiegel, zoodat het ontwijkende gas als formaldehyd werd herkend. Bij aanwending van K_2CO_3 ontweek er daarenboven, zooals van zelf spreekt, kooldioxyde.

Nadat zoo een zekere hoeveelheid alcohol-product

gedurende een dag of veertien gestaan had met overmaat van stukjes KOH, terwijl eveneens een andere hoeveelheid denzelfden tijd behandeld was met overmaat van K_2CO_3 , reageerden beide hoeveelheden nog op chloor. Daarom werden beide op een waterbad zacht verwarmd in een kolf met luchtkoeler, zoolang tot zij de chloorreactie niet meer gaven.

Daarna werd het gedeelte, dat met KOH behandeld was, gewasschen met water, gescheiden door een scheidtrechter en weer gedroogd met stukjes KOH.

Daar deze vloeistof gedurende de verwarming op het waterbad onder gewonen druk gekookt had, werd zij nu ook, na van het KOH te zijn afgeschonken, onder atmospherischen druk gedestilleerd.

Een elementair-analyse van dit destillaat gaf van 0,3008 Gr. 0,6165 Gr. CO_2 en 0,3133 Gr. H_2O .

Gevonden:

C 55,88.

H 11,60.

Daar bij het destilleeren de vloeistof begon te koken bij ongeveer 87° , terwijl de thermometer ten slotte gestegen was tot ruim 100° , moest hieruit worden opgemaakt, dat we nog niet met een enkele stof te doen hadden, maar met een mengsel.

Vervolgens werd ook de hoeveelheid alcohol-product, die met K_2CO_3 verwarmd was, gewasschen met water, gedecanteerd en weer gedroogd met K_2CO_3 .

Na van het K_2CO_3 afgeschonken te zijn werd zij in vacuo gedestilleerd.

De elementair-analyse gaf toen de volgende uitkomst:
0,2862 Gr. gaven 0,5897 Gr. CO_2 en 0,2999 Gr. H_2O .

Gevonden:

C	56,18.
H	11,63.

Door de behandeling met K_2CO_3 was dus klaarblijkelijk hetzelfde mengsel achtergebleven als bij de inwerking van KOH. Dit bleek evenzeer, toen het in vacuo gedestilleerde ook onder atmosferischen druk bij 87° à 88° begon te koken, terwijl ten slotte de thermometer nagenoeg 106° aanwees.

Door een elementair-analyse werden nu van 0,2714 Gr. verkregen 0,5569 Gr. CO_2 en 0,2871 Gr. H_2O .

Gevonden:

C	55,96.
H	11,75.

Uit het volgende overzicht blijkt dus dat door KOH- en door K_2CO_3 -inwerking op het alcohol-product hetzelfde mengsel achterblijft en tevens, dat dit onder gewonen druk gedestilleerd kan worden.

Gevonden:

	Inwerking van KOH. Gedestilleerd onder luchtdruk.	Inwerking van K_2CO_3 . Gedestilleerd in vacuo; onder luchtdruk.	
C	55,88	56,18	55,96.
H	11,60	11,63	11,75.

Om de bestanddeelen van dit mengsel van elkander te scheiden werd onder atmospherischen druk gefractionneerd.

Opgevangen werden de fractiën: 86° — 90° , 90° — 96° , 96° — 102° en 102° — 106° .

Van ongeveer 66 Gr. van dit mengsel werd verkregen voor de fractie 86° — 90° 25 Gr., voor de fractie 90° — 96° 7 Gr., voor de fractie 96° — 102° 5 Gr. en voor de fractie 102° — 106° 28 Gr.

Daar dns de eerste en de laatste fractie nog al groot waren in vergelijking van de beide andere, lag het vermoeden voor de hand, dat men in dit mengsel met twee verbindingen te doen heeft.

De eerste en de laatste fractie werden dan ook geanalyseerd.

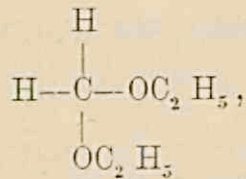
A. *Fractie* 86° — 90° . Een tweetal elementair-analyses van deze fractie gaven de volgende uitkomsten:

- I. 0,2943 Gr. gaven 0,6067 Gr. CO_2 en 0,3060 Gr. H_2O ;
 II. 0,3270 Gr. gaven 0,6749 Gr. CO_2 en 0,3409 Gr. H_2O .

Gevonden:

C	56,57	56,29.
H	11,55	11,62.

Uit deze beide analyses werd het besluit genomen, dat in deze fractie voornamelijk aanwezig was de verbinding:



zooals ook duidelijk wordt uit de volgende tabel:

Gevonden:		Berekend voor:	
I.	II.	CH ₂ (OC ₂ H ₅) ₂ .	
56,57	56,29	C	57,67.
11,55	11,62	H	11,56.

Dat de uitkomsten dezer analyses niet nauwkeuriger nog sluiten met deze formule, is natuurlijk het gevolg daarvan, dat in deze fractie ook nog voorkomt een weinig van de verbinding, die het hoofdbestanddeel uitmaakt van de laatste fractie en die, zooals in de volgende bladzijden blijken zal, een lager kool- en waterstofgehalte heeft.

Een tweetal dampdichtheidsbepalingen (volgens VICTOR MEIJER) van deze fractie gaven de volgende uitkomsten.

I. 0,1003 Gr. gaven de volgende gegevens:

Volume = 21,5 cM³.

Temp. = 10^o,2.

Spanning Waterdamp voor 10^o,2 = 9,26 millim.

Barometerstand = 757,3 "

Temp. = 10^o,7.

Correctie Barom.stand voor 10^o,7 = 1,36.

Het uit deze gegevens berekende specifiek gewicht in dampvorm is 54,9 en dus het moleculair gewicht = 109,8.

II. 0,0987 Gr. gaven de volgende gegevens:

Volume = 21 cM³.

Temp. = 11°,7.

Spanning Waterdamp voor 11°,7 = 10,23 milliM.

Barometerstand = 754,5 "

Temp. = 12°,7.

Correctie Barom.stand voor 12°,7 = 1,55.

Het hieruit berekende specifiek gewicht in dampvorm is 56,09 en dus het moleculair gewicht = 112,18.

Mol. gewicht.

Gevonden:		Berekend voor:
I.	II.	CH ₂ (OC ₂ H ₅) ₂ .
109,8	112,18	103,77.

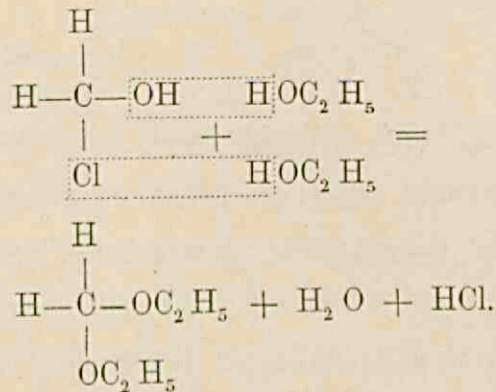
Ook hieruit blijkt dus, dat de fractie 86°—90° voornamelijk bestaat uit een lichaam van de aangegeven formule. Dat voor het mol. gewicht te veel gevonden wordt, is weer het gevolg van de aanwezigheid van een weinig der verbinding, die van de fractie 102°—106° het voornaamste deel uitmaakt, en waarvan het mol. gewicht ongeveer 30 meer bedraagt.

De temperatuurgrenzen, waartusschen deze fractie overdistilleert, sluiten daarenboven goed met het voor dit lichaam opgegeven kookpunt (88° à 89° ¹⁾).

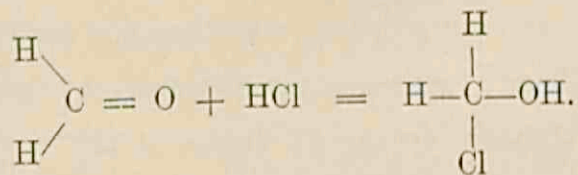
Het soortelijk gewicht dezer fractie ten aanzien van water werd bepaald met een pyknometer. Hiervoor werd gevonden 0,840.

¹⁾ BEILSTEIN. Handbuch der Org. Chemie. Dritte Auflage. I. 911.

Men kan zich dit lichaam, $\text{CH}_2 (\text{OC}_2 \text{H}_5)_2$, dat door BEILSTEIN op de zooeven aangehaalde plaats *methyleen-diaethylaether* wordt genoemd, ontstaan denken uit chloormethyl-alcohol, door daarop twee moleculen aethyl-alcohol te doen inwerken volgens de vergelijking:



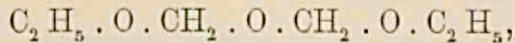
De chloormethyl-alcohol is dan ontstaan bij het doorvoeren van zoutzuur in de waterige formaldehyd-oplossing uit één mol. CH_2O en één mol. HCl :



B. *Fractie 102°—106°*. Een tweetal elementair-analyses gaven de volgende uitkomsten:

- I. 0,2811 Gr. gaven 0,5541 Gr. CO_2 en 0,2729-Gr. H_2O ;
- II. 0,3183 Gr. gaven 0,6267 Gr. CO_2 en 0,3097 Gr. H_2O .

Deze analyses sluiten vrij nauwkeurig met de formule:



zooals blijkt uit het volgende tabelletje:

Gevonden:			Berekend voor:
I.	II.		$\text{C}_2 \text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2 \text{H}_5.$
53,75	53,69	C	53,71.
10,77	10,83	H	10,47.

Ook het hiervan bepaalde moleculair gewicht sluit met de hier aangegeven formule, zooals blijkt uit de beide volgende dampdichtheidsbepalingen volgens de methode van GAY-LUSSAC.

De buis, waarin het volume, in dampvorm ingenomen, werd afgelezen, was in millimeters verdeeld. 10 millimeters buislengte hadden, zooals proefondervindelijk werd bepaald, een inhoud van 2,134 c.M³.

I. 0,1064 Gr. stof gaf de volgende gegevens:

Afgelezen vol. 440 millim.

Kwikhoogte 540 "

Temp. 100°.

Baromet.stand 750,3 "

Temp. 10°₂.

Corr. barometerstand voor 10°₂ = 1,24.

Uitzettingscoëff. kwik = 0,000182.

" " glas = 0,000008136.

Hieruit werd berekend het volume bij 0° en 760 millim. druk 18,888 cM³.

Gewicht van 1 cM³ dus 106,4 milliGr.: 18,888 = 5,6332 milliGr.

Specifiek gewicht ten opzichte van waterstof = 5.6332:

$$0,0895 = 62,94.$$

Mol. gewicht = 125,88.

II. 0,1547 Gr. stof gaf de volgende gegevens:

Afgelezen vol. 490 millim.

Kwikhoogte 490 „

Temp. 100°.

Baromet.stand 752.6 „

Temp. 12°,45.

Corr. barometerstand voor 12°,45 = 1,53.

Met behulp van de bij de vorige proef opgegeven uitzettings-coëfficiënten voor kwik en glas werd hieruit berekend het volume bij 0° en 760 millim. druk 27,241 cM³.

Gewicht van 1 cM³ = 154,7 milliGr.: 27,241 = 5,6789 milliGr.

Specifiek gewicht ten opzichte van waterstof = 5,6789:

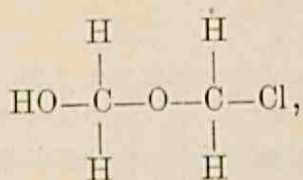
$$0,0895 = 63,45.$$

Mol. gewicht = 126,90.

Moleculair gewicht:

Gevonden:		Berekend voor:
I.	II.	C ₂ H ₅ .O.CH ₂ .O.CH ₂ .O.C ₂ H ₅ .
125,88	126,90	133,7.

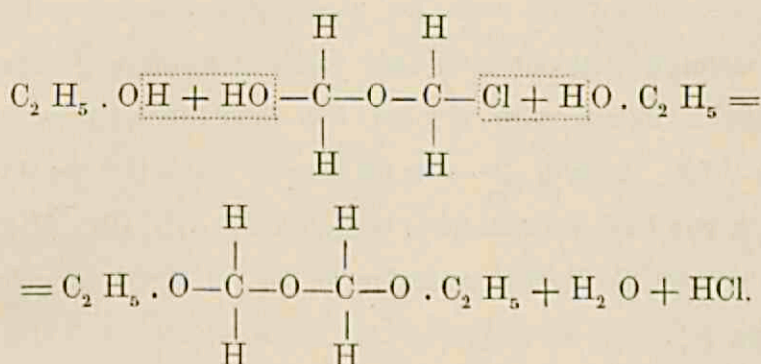
Men kan zich dit lichaam ontstaan denken, door aan te nemen, dat in het mengsel van verbindingen, dat ontstaat door de inwerking van HCl op de waterige formaldehyd-oplossing, voorkomt het lichaam:



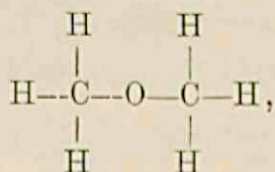
gevormd uit 2 moleculen CH₂O en één molecule HCl.

Wordt hierbij aethylalcohol gevoegd, dan wordt

één molecule H_2O en één molecule HCl afgesplitst, volgens onderstaande vergelijking:



Men zou dit lichaam den naam kunnen geven van *dioxyaethyl-dimethylaether*, omdat men het zich ook afgeleid kan denken van dimethylaether



door in elke methylgroep één waterstofatoom te vervangen door de groep oxyaethyl



Het soortelijk gewicht van dit lichaam ten aanzien van water werd met behulp van een pyknometer bepaald op 0,864.

Vergelijkt men dit met het soortelijk gewicht, dat voor de fractie $86^\circ - 90^\circ$ (in hoofdzaak bestaande uit de verbinding $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$) gevonden is, n. l.

0,840, dan ziet men dat, tengevolge van de vermindering van het aantal oxy-methyleengroepen met één, de invloed van de alcoholgroep ook op het soortelijk gewicht zich doet gelden; immers de specifieke massa van alcohol ten opzichte van water is 0,794, terwijl die van de fractie 86° — 90° en dus ook van haar voornaamste bestanddeel, $\text{CH}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, tusschen de beide waarden 0,794 en 0,864 in gelegen is.

Fractie boven 47° bij destillatie van het alcohol-product achtergebleven. Duidelijkheidshalve volge hier nog eens het overzicht van de uitkomsten der analyses van de drie fractiën: 18° — 35° , 35° — 47° en boven 47° achtergebleven, vermeld op bladzijde 54.

	18° — 35° .	35° — 47° .	Boven 47° .
C	48,59	44,20	41,38.
H	10,09	8,82	8,15.
Cl	13,54	19,94	17,95.

De oorzaak, dat de laatste fractie een lager en niet een hooger chloorgehalte bezit dan de middelste, moet gezocht worden in de vorming van trioxymethyleen, hetwelk bij de verhitting ontstaat.

Daarom werd de fractie 35° — 47° opnieuw gedestilleerd bij een zelfden druk als vroeger, n.l. 30 m.M. en de destillatie weer bij 47° afgebroken. Wat nu weer achterbleef, werd geanalyseerd.

Door een elementair-analyse werden van 0,2523 Gr. verkregen 0,3924 Gr. CO_2 en 0,1892 Gr. H_2O ;

een chloorbepaling gaf van 0,3708 Gr. 0,3634 Gr. Ag Cl.

Voor hetgeen boven 47° achterbleef, hebben we dus:

Gevonden:

	Na 1 ^e destill.	Na 2 ^e destill.
C	41,38	42,40.
H	8,15	8,32.
Cl	17,95	24,21.

Dat het kool- en het waterstofgehalte hierbij weinig gewijzigd is, vindt daarin een verklaring, dat de samenstelling van trioxymethyleen is:

C 39,99

H 6,68.

Daar dit trioxymethyleen, hetzij als zoodanig, hetzij in den enkelvoudigen vorm van formaldehyd, in deze fractie bij de tweede destillatie minder aanwezig zal zijn dan bij de eerste, heeft dit dus hoofdzakelijk een verandering in het chloorgehalte tengevolge.

Om deze boven 47° achterblijvende fractie te zuiveren voor zoover zulks mogelijk was, werd zij flink geschud met water en vervolgens gedroogd met gesmolten CaCl_2 . Zooals bij verdamping en vervolgens gloeiing in een porceleinen kroesje van een weinig dezer aldus gedroogde vloeistof bleek, loste er geen CaCl_2 in op. Daarentegen is dit,

zooals vroeger reeds is vermeld, goed oplosbaar in de fractie 18°—35°.

De aldus door behandeling met water gezuiverde fractie werd nu opnieuw geanalyseerd.

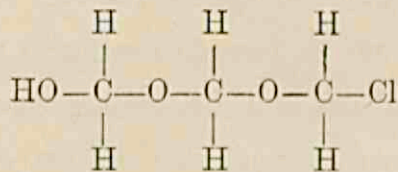
Een elementair-analyse gaf van 0,3065 Gr. 0,4484 Gr. CO₂ en 0,2187 Gr. H₂O;

door een chloorbepaling werden van 0,3440 Gr. verkregen 0,3581 Gr. Ag Cl.

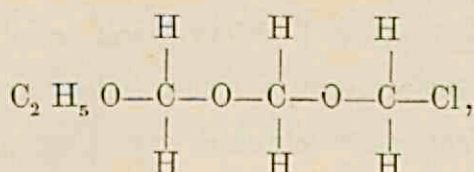
Gevonden:

C	39,86.
H	7,92.
Cl	25,72.

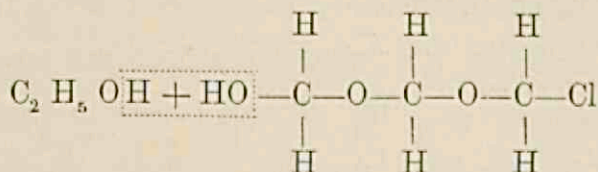
In hoofdstuk III (bladzijde 42) werd reeds aange- toond, dat één der verbindingen, die bij de inwerking van zoutzuurgas op de waterige formaldehyd-oplossing ontstaan, moest zijn:



Indien hierbij alcohol wordt gevoegd op de wijze, zooals dat in het begin van dit hoofdstuk is aange- geven bij de bespreking van de inwerking van alcohol op het oorspronkelijk product der zoutzuur-inwerking, dan valt nu uit de boven opgegeven analyses en uit het feit, dat hetgeen boven 47° achterblijft, altijd bij destillatie trioxymethyleen afsplitst, te besluiten, dat de fractie boven 47° grootendeels bestaat uit:



ontstaan uit:

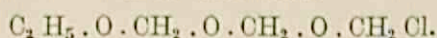


onder afsplitsing van één molecule H_2O .

In aanmerking toch genomen de geringe zuivering, die deze fractie kon ondergaan, komen de analyses er van nog vrij goed overeen met de formule:

Gevonden:

Berekend voor:



39,86	C	38,83.
7,92	H	7,13.
25,72	Cl	22,95.

Daar deze verbinding ontleedde zoowel bij destillatie onder gewonen luchtdruk als bij een druk van 30 m.M., werd nog getracht haar in vacuo, zonder verwarming van den destillatiekolf, dus bij gewone temperatuur over te condenseeren door met behulp van een koudmakend mengsel (glauberzout en sterk zoutzuur) den ontvanger af te koelen.

Eerst werd daartoe een nieuwe hoeveelheid der vloeistof, die door inwerking van alcohol op het oorspronkelijk product ontstaat, bij een druk van

30 m.M. gedestilleerd. Vervolgens werd, hetgeen hierbij was overgegaan, opnieuw gedestilleerd, totdat de thermometer 47° aanwees. Wat nu nog in den kolf was achtergebleven, werd, voor zoover mogelijk was, overgecondenseerd, nadat eerst het achtergebleven gedeelte weer de temperatuur der omgeving had aangenomen. Bij dit condenseeren werd de ontvanger zoo koud mogelijk gehouden en de druk op ongeveer 7 à 8 m.M. gebracht.

Na ongeveer twee à drie uur was de grootste hoeveelheid overgegaan; wat nog was achtergebleven, verminderde niet zichtbaar, ook niet nadat gedurende drie dagen de druk op 7 m.M. was gehouden en het koudmakend mengsel telkens was ververscht.

Hetgeen overgecondenseerd was gaf de volgende uitkomsten:

door een elementair-analyse werden van 0,3492 Gr. verkregen 0,5679 Gr. CO_2 en 0,2775 Gr. H_2O ;
een chloorbepaling gaf van 0,3412 Gr. 0,2951 Gr. Ag Cl.

De samenstelling komt alzoo vrijwel overeen met die der fractie $35^{\circ}-47^{\circ}$, zooals blijkt uit het volgende tabelletje:

Gevonden:			
Overgecondenseerd.		Fractie $35^{\circ}-47^{\circ}$.	
44,32	C	44,20.	
8,84	H	8,82.	
21,36	Cl	19,94.	

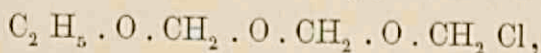
Ten slotte werd nog geanalyseerd wat bij dit condensatie-proces was achtergebleven.

I. Een elementair-analyse gaf van 0,4918 Gr. 0,6667 Gr. CO₂ en 0,3168 Gr. H₂O;

II. Een tweede elementair-analyse gaf van 0,3640 Gr. 0,4968 Gr. CO₂ en 0,2381 Gr. H₂O;

III. Een chloorbepaling gaf van 0,3680 Gr. 0,3486 Gr. AgCl.

Deze analyses sluiten weer vrij goed met de formule:



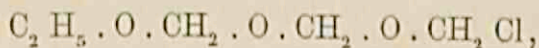
reeds op bladzijde 71 van dit hoofdstuk aangegeven.

Gevonden:			Berekend voor:	
I.	II.	III.	C ₂ H ₅ · O · CH ₂ · O · CH ₂ · O · CH ₂ Cl.	
36,96	37,22	—	C	38,83.
7,15	7,28	—	H	7,13.
—	—	23,42	Cl	22,95.

Het soortelijk gewicht dezer aldus zooveel mogelijk gezuiverde vloeistof werd bepaald met behulp van een pyknometer. Gevonden werd 1,02. Zij is dus zwaarder dan water, zooals ook reeds gebleken was bij het wasschen met water (zie bladzijde 69).

Het bepalen van het specifiek gewicht in dampvorm moest achterwege gelaten worden, daar dit lichaam zoowel onder sterk verminderden druk als bij gewone dampkringsdrukking in gasvorm ontleedde.

Men zou deze verbinding:

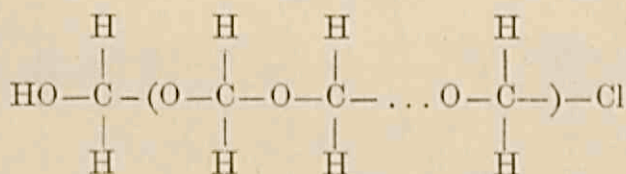


naar de groepen, die er in voorkomen, den naam van *aethyl-triooxymethyleen-chloride* kunnen geven.

UITKOMSTEN.

Het voorgaande onderzoek heeft dus tot de volgende resultaten geleid:

1. Door het verzadigen der waterige formaldehyd-oplossing met HCl ontstaat een mengsel van formaldehyd-chloorwaterstofverbindingen, die één of meermalen de groep CH₂ O bevatten, welke groepen onderling door zuurstof verbonden zijn, zoodat alleen verbindingen van het type:

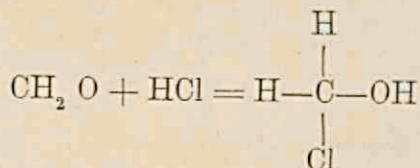


mogelijk zijn (bladzijde 36 en 44).

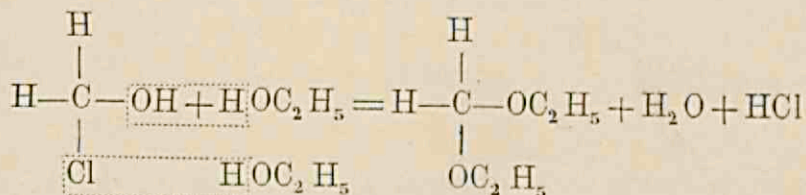
2. Door inwerking van aethylalcohol zijn uit dit mengsel ontstaan de volgende drie verbindingen:

- a. C₂ H₅ . O . CH₂ . O . C₂ H₅ (bladzijde 62);
- b. C₂ H₅ . O . CH₂ . O . CH₂ . O . C₂ H₅ (bladzijde 65);
- c. C₂ H₅ . O . CH₂ . OCH₂ . O . CH₂ Cl (bladzijde 71).

De eerste verbinding kan men zich ontstaan denken uit:

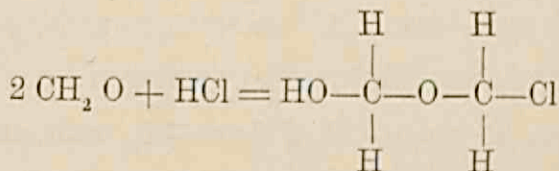


volgens de vergelijking:

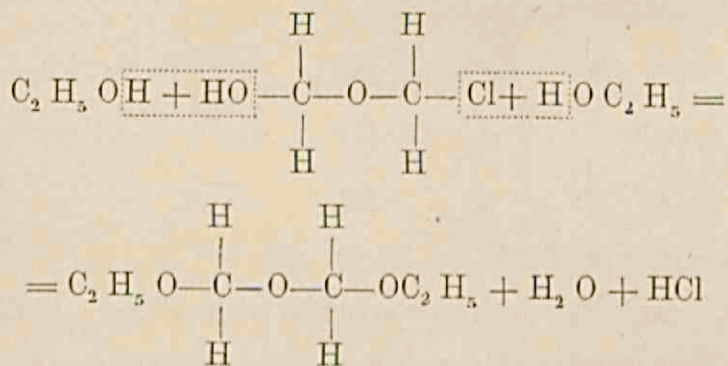


(bladzijde 64).

De tweede verbinding kan afgeleid worden van:

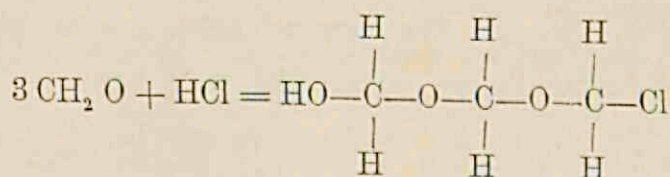


volgens de vergelijking:

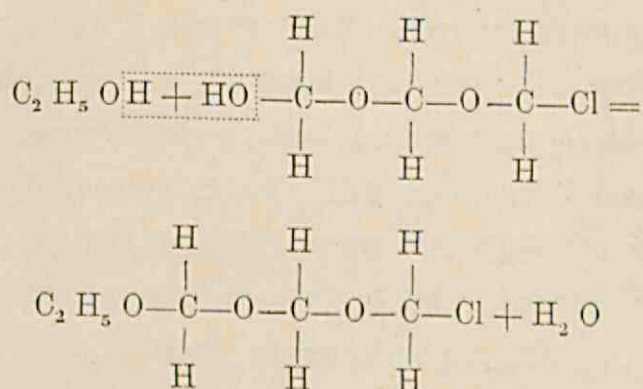


(bladzijde 67).

Eindelijk de laatste verbinding kan men zich ontstaan denken uit:



volgens de vergelijking:



(bladzijde 71).

In het mengsel van verbindingen, dat ontstaat door de inwerking van zoutzuur op waterige formaldehyd-oplossing, kunnen dus de volgende drie lichamen voorkomen:

- $\alpha.$ $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$,
- $\beta.$ $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$,
- $\gamma.$ $\text{HO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \text{Cl}$.

Er is dus ook chloormethylalcohol ontstaan. Dat echter LÖSEKANN, hoewel hij zulks mededeelt, dit lichaam, noch door destilleeren, noch door schudden met water, heeft kunnen afzonderen, is wel te begrijpen, daar toch deze verbinding, met een

HO-groep en een Cl-atoom gebonden aan hetzelfde koolstof-atoom, zeer onbestendig moet zijn.

3. Bij destillatie van het mengsel α , β , γ , genoemd in 2, onder atmosferischen druk gaat be-beneden omstreeks 85° een lichaam over, in samen-stelling het meest overeenkomende met: $3 \text{CH}_2 \text{O} + \text{HCl}$ (bladzijde 24); terwijl achterblijft een verbinding, waarvan de analyses het best overeenstemmen met de samenstelling van: $2 \text{CH}_2 \text{O} + \text{HCl}$ (bladzijde 21).

Door schudden met water blijft een lichaam over, dat in samenstelling het meest overeenkomt met: $3 \text{CH}_2 \text{O} + \text{HCl}$ (bladzijde 22).

Door de beide bewerkingen, destilleeren en schud-den met water, wordt echter de chloormethylalcohol terstond ontleed.

4. Wat de hoeveelheid aangaat, die van elk der drie verbindingen:



in het oorspronkelijk mengsel der zoutzuur-inwerking op de formaldehyd-oplossing voorkomt, diene de opmerking, dat een volstrekte scheiding door gefrac-tionneerde destillatie, zelfs al waren de verbindingen bestendiger, onmogelijk is; maar houdt men in het oog, dat de uitkomsten der analyses van bladzijde 26,

het best overeenstemmen met de samenstelling van:
 $2 \text{CH}_2 \text{O} + \text{HCl}$, dan komt men tot het besluit dat
in het mengsel de drie genoemde verbindingen in
nagenoeg gelijke moleculaire hoeveelheden kunnen
voorkomen.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

De quantitative halogeenbepaling volgens de methode CARIUS laat grooter nauwkeurigheid toe dan die door middel van gloeiing met kalk (methode van LIEBIG).

II.

Het verdient afkeuring de formule eener verbinding te willen opmaken uit de uitkomsten eener partiële analyse dier verbinding.

III.

Er bestaat geen enkele reden $0 = 16$ als basis voor de berekening der atoomgewichten te nemen.

IV.

De gymnasiale opleiding voor hen, die in wis- en natuurkunde wenschen te studeeren, is onvoldoende.

V.

Voor hen, die aan de academie worden opgeleid met het doel later als leeraar op te treden, zou het goed zijn, zoo de gelegenheid bestond tot bijwoning van college's in de paedagogie.

VI.

Het zou zeker nuttig zijn, zoo voor het candidaats-examen in de wis- en natuurkunde ook eenige kennis van de beginselen der integraal-rekening vereischt werd.

VII.

Gechloorde alcoholen, die het chloor-atoom met de hydroxylgroep aan hetzelfde koolstof-atoom gebonden hebben, kunnen, zoo zij al bestaanbaar zijn, niet anders dan zeer onbestendige verbindingen zijn.

VIII.

De beschouwingen van THIELE over partiëele valenties (LIEBIG's Annalen. 306. 87. Theorie der ungesättigten und der aromatischen Verbindungen) zijn alleszins aannemelijk.

IX.

Bij het scheiden van twee of meer verbindingen kan gefractionneerde condensatie van zeer veel nut zijn.

X.

De bepaling der dampdichtheid volgens de methode van GAY-LUSSAC is te verkiezen boven die volgens de methode van DUMAS.

XI.

Het beschouwen van geelbloedloogzout als een dubbelzout van kaliumcyanide en ferrocyanide is onjuist.

XII.

De polarimeter van LIPPICH (WÜLLNER, Lehrbuch der Experimental-physik, fünfte Auflage, IV, 967) is te verkiezen boven die van LAURENT (hetzelfde werk, IV. 965).

XIII.

De pogingen van GUYE (Compt. Rend. 110, 714, 1890) en CRUM BROWN (Proc. Roy. Soc. 17, 181, 1890) om een mathematisch verband aan te brengen tusschen de grootte van het rotatie-vermogen eener

optisch actieve koolstofverbinding en de massa's der atomen of atoomgroepen, die met het assymmetrisch C-atoom verbonden zijn, kunnen voorloopig nog niet als gelukt beschouwd worden.

XIV.

De vraag, of de afzonderlijke valenties van het stikstof-atoom gelijke of ongelijke waarde bezitten, moet vooralsnog als onbeslist beschouwd worden.

XV.

De meening, als zou graphiet een der oudste vormen van organische koolstof zijn, is aan bedenking onderhevig.

XVI.

Het is voorloopig nog een open vraag, of het Weston-(Cadmium)-element als standaard van electromotorische kracht bruikbaar kan worden geacht.

