



Over amidomierenzuur

<https://hdl.handle.net/1874/256514>

A. Mier docto
Quart No 192

I

11.

OVER AMIDOMIERENZUUR.

gll.

OVER
AMIDOMIERENZUUR.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Dokter in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT

NA MAGTIGING VAN

DEN RECTOR MAGNIFICUS

D^R. J. I. DOEDES,

GEWOON HOOGLEERAAR BIJ DE GODGELEERDE FACULTEIT,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

TE VERDEDIGEN

op Zaterdag 5 Julij 1873, des namiddags ten 2 ure

DOOR

JACOB LODEWIJK HERTEN,

GEBOREN TE ROERMOND.



UTRECHT,

GEBR. VAN DER POST.

1873.

Ann miſne Ouders.

Bij het eindigen van mijne academische studien is het mij eene behoefte allen, die mij door hunne lessen en voorlichting den weg der wetenschap hebben gemakkelijk gemaakt, mijnen hartelijken dank te betuigen.

Gaarne denk ik daarbij aan enkelen, aan wie ik meer verschuldigd ben, dan ik hier zou kunnen zeggen!

Door de welwillendheid van den Heer E. H. C. SCHIAEFER, directeur der hogere burgerschool te *Roermond*, werd ik in de gelegenheid gesteld, om mijne proeven in het laboratorium dier inrigting te nemen, waarvoor ik hem zeer dankbaar blijf.

INLEIDING.

Koolzuur en ammoniak vereenigen zich in droogen toestand bij elkander gebragt tot een ligchaam carbaminzuur ammoniak genaamd, dat men als eene verbinding van een zuur van de samenstelling $\text{NH}_2 \text{COOH}$ met ammoniak beschouwt. De onbestendigheid daarvan in tegenwoordigheid van water is de oorzaak, dat onze kennis van het carbaminzuur zich tot eenige aethers (urethanen) en enkele substitutieprodukten (als methyl-, aethyl-carbaminzuur) bepaalt.

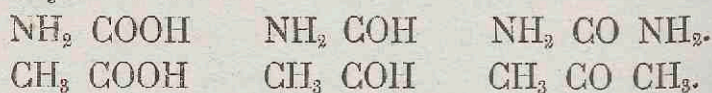
Het mag echter bevreemden, dat men in het aminzuur van koolzuur niet tevens het amidomierenzuur heeft herkend; vooral omdat men, en teregt, daarop bedacht is de mierenzuurreeks zoo volledig mogelijk te leeren kennen. Zeer juist toch zegt A. W. HOFMANN¹⁾:

»La série formique, comme trait d'union entre la chimie minérale, et ce qu'on appelle généralement la chimie organique, a toujours fixé, l'attention des chimistes, il est donc étonnant, qu'elle présente encore autant de lacunes: Dans l'enseignement surtout, ces lacunes sont très-embarassantes puisqu'elles nous obligent à emprunter à des groupes plus complexes les termes qui nous

1) Compt. rend. 56, p. 322.

manquent, ou à commencer le développement de la chimie du carbone sur la seconde au lieu de la première marche de l'échelle."

Over derivaten van carbaminzuur (alkohol, aldehyd, keton) werd tot heden evenmin gesproken, ofschoon ligchamen bekend zijn, die dezelfde structuurformule bezitten als men a priori aan carbaminzuur-aldehyd en keton moet toekennen. Bij een zuur toch van de samenstelling $\text{NH}_2 \text{ COOH}$ behoort een aldehyd van de structuur $\text{NH}_2 \text{ COH}$ (formamid), en een keton van de formule $\text{NH}_2 \text{ CO NH}_2$ (ureum). Tusschen deze ligchamen bestaat immers hetzelfde verband als tusschen azijnzuur, acetaldehyd en aceton:



Van de gesubstitueerde carbaminzuren en afgeleiden geldt natuurlijk hetzelfde.

Ik heb een aanvang gemaakt om deze beschouwingen aan de proef te toetsen, mij vooreerst voornamelijk daartoe bepallende de identiteit van formamid en carbaminzuur-aldehyd aan te toonen.

De eenvoudigste weg daartoe scheen de bereiding van carbaminzuur-aldehyd door reductie van carbaminzuur, en vergelijking van het verkregen ligchaam met formamid te wezen. De bereiding van sommige carbamaten was daarom voor mij van bijzonder belang.

Praktische bezwaren traden hier echter in den weg, zoodat het gewenscht resultaat op deze wijze niet werd verkregen.

Daarom bestudeerde ik het formamid voornamelijk met het oog op zijne vooronderstelde identiteit met carbaminzuur-aldehyd.

Ten slotte zal ik enkele proeven mededeelen over de

inwerking van kooloxyd en ammoniak op elkander. Zij vormden het uitgangspunt van mijn onderzoek, waaraan de leidende gedachte van mijnen hooggeschatten leermeester Prof. Dr. E. MULDER ten grondslag ligt, dat, wanneer *koolzuur* en ammoniak zich tot een *zuur* NH_2COOH verbinden kunnen, door vereeniging van *kooloxyd* met ammoniak een *aldehydachtig* ligchaam NH_2COH , en derhalve door directe synthese formamid zal kunnen ontstaan. De reden, waarom deze proeven reeds in den aanvang werden afgebroken vindt men in hetgeen over de bereiding van zuiver kooloxyd zal worden gezegd.

HOOFDSTUK I.

Over amidomierenzuur en verbindingen.

Het vrije amidomierenzuur, syn. carbaminzuur. Het carbaminzuur is in vrijen staat niet bekend. In welke verhouding koolzuur en ammoniak gemengd worden, steeds verdigten zich 1 vol. van het eerste met 2 vol. van het tweede gas tot carbaminzuur ammoniak¹⁾:



Ook na innige vermenging van beide lichamen bij groote overmaat van koolzuur kon ik, op de volgende wijze te werk gaande, geene vorming van vrij carbaminzuur waarnemen. Droog ammoniak- en koolzuurgas werden in de verdeelde buis van een Hofmann'schen dampdigtheid-toestel boven kwikzilver in zulke verhouding gemengd, dat veel meer koolzuur aanwezig was dan volgens de formule $\text{NH}_3 + \text{CO}_2 = \text{NH}_2 \text{ COOH}$ wordt vereischt. Nadat het gasmengsel gedurende ruim 12 uren aan zich zelf was overgelaten (en derhalve met inachtneming van hetgeen A. NAUMANN²⁾ ons daaromtrent leerde (de vorming van carbaminzuur ammoniak onder

1) GERHARDT, Chim. Org. 1, p. 196.

2) Ann. Chem. Pharm. 159, p. 334; 160, p. 1.

de heerschende omstandigheden als geëindigd mogt worden beschouwd) werd het volumen opgeteekend en de buis door overvoeren van waterdamp verhit. Door de daardoor plaatsgrijpende ontleding der gevormde verbinding werd eene goede vermenging der gassen verkregen. Na langzame afkoeling vond ik het volumen onveranderd. Ware carbaminzuur ontstaan, dan zoude ik eene volumen-vermindering hebben moeten waarnemen.

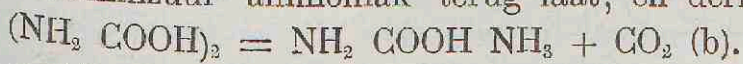
Evenmin gelukte het aan E. MULDER het zuur uit de ammoniakverbinding in waterige oplossing door zoutzuur af te scheiden. Zelfs bij sterke afkoeling heeft bij toevoegen van het zuur dadelijk koolzuurontwikkeling plaats. Op grond van dergelijke niet nader beschreven, maar mij door welwillende mededeeling bekende proeven besluit E. MULDER ¹⁾, dat carbaminzuur in vrijen staat niet bestaan kan.

In plaats van waterig wendde ik absoluut-alkoholisch zoutzuur met in absoluten alcohol verdeeld carbaminzuur ammoniak aan; — de volkomen ontleding daarvan werd echter ook daardoor niet vertraagd.

Daar:



scheen de oxydatie van formamid een geschikt middel om het vrije carbaminzuur te verkrijgen. De proeven daaromtrent genomen (zie p. 45) leeren, dat formamid gaarne zuurstof opneemt, maar onder koolzuurontwikkeling carbaminzuur ammoniak terug laat, en derhalve:



Op p. 14 zal het bewijs geleverd worden van het bestaan, in den zin der heerschende theorie, der groep $\text{NH}_2 \text{ COOH}$ in carbaminzuur ammoniak; vooral ook met

¹⁾ Scheik. Aant. 2, p. 149.

het oog daarop achtte ik het onnoodig verdere pogingen tot de daarstelling van het vrije zuur in het werk te stellen.

Over het carbaminzuur ammoniak, de urethanen, en gesubstitueerde carbaminzuren zal ik niet handelen, daar ik aan het bekende niets nieuws zou kunnen toevoegen.

Wat het carbaminzuur ammoniak betreft wil ik slechts wijzen op hetgeen daarover in DIVERS' uitvoerige verhandeling: »*On the Combinations of carbonic anhydride with ammonia and water*¹⁾ voornamelijk op p. 214—231 en 273—274 voorkomt. Men vindt dáár naast een volledig overzicht van het bekende eene reeks nieuwe bereidingswijzen. Vooral verdient de aandacht, dat hij deze verbinding verkreeg door koolzuur en ammoniakgas in geconcentreerd waterig ammoniak te leiden (p. 215 methode d.).

In eene latere mededeeling²⁾ verwijlt hij uitvoerig bij de verhouding van oplossingen van koolzuur natrium, neutraal koolzuur ammoniak, en carbaminzuur ammoniak tegenover chloorcalcium; carbaminzuur ammoniak blijkt daaruit in tegenwoordigheid van vrij ammoniak meer stabiel te wezen, en daardoor van genoemde carbonaten te kunnen worden onderscheiden. (zie p. 11).

Ik mag niet nalaten te vermelden, dat ik met DIVERS' arbeid eerst bekend werd, toen ik mijne proefnemingen geeindigd en geen gelegenheid meer had zijne resultaten met de mijne (in zooverre dit noodig mogt schijnen) te vergelijken, of van zijne uitkomsten gebruik te maken.

Het aangewende carbaminzuur ammoniak werd steeds

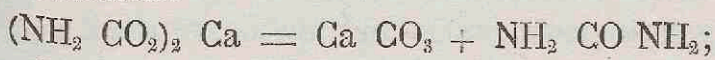
1) Chem. Soc. J. 23, p. 171. — Jahresb. 23, p. 265.

2) l. c., p. 359. — Jahresb. 23, p. 308.

door inwerking van droog koolzuurgas op met droog ammoniakgas verzadigden absoluten alkohol verkregen, en droog, of nog in de vloeistof verdeeld, gebruikt.

Carbaminzuur calcium. De bereiding van dit ligchaam is niet slechts belangrijk tot aanvulling van de geschiedenis van het carbaminzuur, maar tevens omdat het tot karakteristieke reacties aanleiding kan geven.

Bij verhitten toch zal daaruit het overeenkomstig keton kunnen ontstaan:

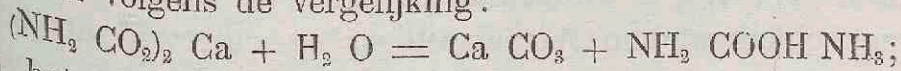


terwijl de drooge destillatie van een mengsel van 1 mol. carbaminzuur calcium met 1 mol. mierenzuur calcium tot het aldehyd van carbaminzuur zal kunnen leiden:



Bij de bereiding van verbindingen van carbaminzuur treedt het reeds besproken bezwaar op den voorgrond, dat zij in tegenwoordigheid van water zeer onbestendig zijn.

Voegt men immers bij eene *versche* oplossing van carbaminzuur ammoniak in water eene eveneens waterige solutie van chloorbarium of calcium, dan ontstaat geen neerslag, maar in de koude na eenigen tijd, en dadelijk bij koken wordt koolzuur-zout afgescheiden. Uit deze reactie volgt, dat carbaminzuur calcium- en barium bestaan, en in water gemakkelijk oplosbaar zijn, dat zij echter, zeer gaarne water opnemende, spoedig ontleed worden volgens de vergelijking:



in het vrij wordende carbaminzuur ammoniak mag wel mede de reden gezocht worden, waarom de afzetting van koolzuur calcium in de koude slechts langzaam plaats heeft.

Het ligt derhalve voor de hand het water bij de bereiding der carbamaten zooveel mogelijk uit te sluiten. Ik wendde daarom absoluten alkohol als solvens aan. Carbaminzuur ammoniak is daarin eenigzins oplosbaar; voegt men bij zulk eene solutie absoluut alkoholisch chloorcalcium (watervrij), dan vormt zich dadelijk een gelatineus neerslag, dat bij toevoegen van slechts zeer weinig water oogenblikkelijk wordt opgelost; van deze solutie geldt verder hetzelfde, dat boven van het waterig mengsel van beide ligchamen is gezegd.

Het gelatineus neerslag bezinkt en filtreert zeer langzaam en laat zich moeilijk uitwasschen. Wateraantrekking gedurende dien tijd kon ik niet verhinderen, waardoor afzetting van koolzuur calcium in de aanvankelijk volkomen in water oplosbare massa overmijdelijk werd. Het gelukte mij daardoor niet, ofschoon op verschillende wijzen te werk gaande, het carbaminzuur calcium, in een ter analyse geschikten vorm te bekomen. Eene kleine hoeveelheid b. v. met absoluten alkohol volkomen uitgewasschen (totdat geen reactie met AgNO_3 meer ontstond), loste nog geheel in water op, maar had die eigenschap na snel persen tusschen filtreerpapier (waarbij ontwijken van ammoniak werd waargenomen) reeds verloren.

Men behoeft trouwens geene oplossing van carbaminzuur ammoniak in absoluten alkohol aan te wenden (hetgeen wegens de geringe oplosbaarheid onpraktisch is); het is voldoende dit ligchaam in vasten staat met chloorcalcium (beter welligt nog watervrij salpeterzuur- of azijnzuur calcium, waarvan de ammoniak-verbindingen veel gemakkelijker in alkohol oplosbaar zijn, dan salmiak, die echter het nadeel bezitten, zelve minder gemakkelijk daarin oplosbaar te wezen, dan chloor-

calcium) en een weinig absoluten alkohol, b. v. in eene buis zamen te brengen. Het geheel stolt dan als 'tware tot eene gelatineuse massa, zoodat men de buis kan omkeeren, zonder gevaar te loopen, dat iets daaruit vloeit.

Een Bunsen'sche filtreertoestel of andere hulpmiddelen tot versnellen der verschillende operaties en afsluiting der lucht schijnen mij tot het verkrijgen van goede resultaten onmisbaar. Zij stonden mij niet ten dienste, zoodat ik van verdere pogingen tot bereiding van dit ligchaam, en het nagaan zijner reacties afzag.

DIVERS deelt in de aangehaalde verhandeling¹⁾ een en ander mede, over een neerslag door hem verkregen bij het zamenvoegen van waterige geconcentreerde oplossingen van carbaminzuur ammoniak²⁾ en chloorcalcium

Het praecipitaat was kristallijn, eenigzins oplosbaar in de moederloog, en na filtratie en persen tusschen filtreerpapier soms bijna geheel oplosbaar in water; uit deze oplossing scheidde zich echter na weinige minuten koolzuur calcium af; het neerslag reikte niet naar ammoniak. Hij waagde niet het uit te wasschen en analyseerde het daarom in onzuiveren en vochtigen staat. De moederloog was sterk met chloorcalcium bedeeld.

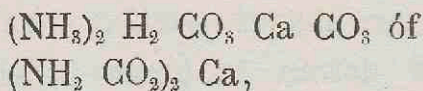
De analyse leidde tot de volgende cijfers:

Calcium	17.97	of 2 atomen.
Chloor	8.55	» 1 atoom.
Koolzuur	29.26	» 3 mol.
Ammoniak	12.00	» 3 »
Water (verschil)	32.22	» 8 »

1) l. c. p. 230.

2) Zie de bereiding daarvan l. c. p. 219 (methode j).

welke getallen goed met de volgende formules overeenstemmen:



gemengd met waterig chloorcalcium.

Door de tegenwoordigheid van water moest het onbetslist blijven of het neerslag eene verbinding der carbonaten van ammoniak en calcium dan wel carbaminzuur calcium was.

Een dergelijk praecipitaat verkreeg DIVERS met chloorbarium; hij houdt het voor waarschijnlijk dat het carbamaten zijn.

De verhouding van absoluut alcoholische oplossingen van carbaminzuur ammoniak en chloorcalcium tegenover elkander, levert een goed middel om eerstgenoemd ligchaam te herkennen, en van de koolzure ammoniakverbindingen te onderscheiden.

Het gelatineus neerslag van carbaminzuur calcium, waarover boven gehandeld is, vormt zich ook gemakkelijk in zeer verdunde oplossingen, en kan door zijne eigenschappen nader worden herkend.

Wordt dubbel-koolzuur ammoniak (zie analyse van het gebruikte zout p. 24) met absoluten alcohol geschud, en bij de heldere oplossing een absoluut-alcoholische solutie van chloorcalcium gevoegd, dan ontstaat *geen* praecipitaat; wanneer men echter daarop een weinig water toevoegt, wordt de vloeistof dadelijk door afgescheiden koolzuur calcium troebel. Uit deze reactie volgt, dat de bicarbonaten der alkalische aardmetalen in alcohol oplosbaar zijn.

Daar de overige koolzuur ammoniak-verbindingen door alcohol in ammoniak en bicarbonaat worden ontleed¹⁾,

1) Divers l. c. p. 187 en 197. Over het handelskoolzuur ammoniak spreek ik straks nader (zie p. 18).

kunnen ook deze op gezegde wijze van carbaminzuur ammoniak worden onderscheiden.

De reactie door DIVERS¹⁾ gegeven, waarvan ik boven gewaagde, bestaat daarin, dat men eene waterige oplossing van carbaminzuur ammoniak *in overmaat* bij eene waterige solutie van ammoniak en chloorcalcium voegt. De afscheiding van koolzuur calcium heeft dan *uiterst langzaam* plaats; na één dag geeft het heldere filtraat bij koken nog een sterk praecipitaat, na dagen eene troebeling. Zonder tegenwoordigheid van vrij ammoniak ontstaat zelfs bij overmaat van carbaminzuur ammoniak spoedig een neerslag, en na ongeveer twee uren reeds blijft het filtraat bij verwarmen helder. Ammoniak vertraagt derhalve de omzetting van het carba-
maat in carbonaat.

Koolzuur ammoniak eveneens *in overmaat* bij eene ammoniakalische chloorcalcium-oplossing gevoegd doet *dadelijk* een sterk neerslag ontstaan, en na korten tijd reeds geeft het filtraat bij koken geen verder praecipitaat. *Bij overmaat van chloorcalcium verhindert* ammoniak de afscheiding van koolzuur zout.

Ik heb deze en de door mij aangegeven handelwijze niet met elkander kunnen vergelijken en mag derhalve niet beslissen welke van beiden de voorkeur verdient.

Uitsluiting van water schijnt mij echter in elk geval toe een voordeel te zijn, terwijl het mij twijfelachtig voorkomt, of men volgens DIVERS te werk gaande kleine hoeveelheden carbaminzuur ammoniak zal kunnen aantoonen, hetgeen op den door mij aangewezen weg zeer wel gelukt, zooals uit het volgende nader zal blijken.

1) l. c. zie p. 6.

Carbaminzuur lood. De daarstelling van zuiver carbaminzuur lood is mij evenmin gelukt.

Bij vermengen van alkoholische oplossingen van azijnzuur lood en carbaminzuur ammoniak scheidt zich een wit, zwaar vlokkelig, aan chloorzilver herinnerend neerslag af; de vloeistof wordt aanvankelijk na schudden spoedig helder; na korten tijd echter verandert het praecipitaat reeds van toestand, wordt fijner verdeeld en bezinkt moeilijker, de vloeistof blijft na schudden melkachtig.

Na te zijn afgefiltreerd, uitgewasschen en gedroogd gaven gr. 0.3618 daarvan gr. 0,3004 loodoxyde = 77,06% Pb. Het was derhalve zuiver koolzuur lood, dat 77,53% Pb verlangt.

Het aangewende azijnzuur lood was niet gedroogd, maar, nog zijn kristalwater bevattende, in absoluten alkohol opgelost geworden.

Carbaminzuur lood schijnt evenals het calciumzout in water oplosbaar te wezen.

De reductie van carbaminzuur tot carbaminzuur-aldehyd, waartoe drooge destillatie van een carbamaat en formiaat (in 't bijzonder calcium- of lood-zouten) de meest praktische weg scheen, kon derhalve door de bezwaren aan de bereiding der carbamaten verbonden niet worden uitgevoerd. Overigens zal de proef nog moeten beslissen of de temperatuur voor de reactie noodig, niet zoo hoog is, dat het gevormde aldehyd ontleed wordt; formamid toch kan bij hoogere temperatuur niet bestaan (zie p. 33). De ontledingsprodukten zullen echter in dat geval eenige opheldering kunnen geven. Daar de wording van carbaminzuur-aldehyd hierbij ten slotte op wisselwerking tusschen $\text{NH}_2\text{CO NH}_2$ ¹⁾ en HCO H berust, zou men

1) De amiden kunnen allen als zamengestelde ketonen van het keton van carbaminzuur en het andere betreffende zuur beschouwd worden.

ureum in plaats van een carbamaat kunnen aanwenden; daardoor zou echter de mogelijkheid tot vorming van mierenzuur ammoniak gegeven, en de uitkomst der proef onzeker zijn (mierenzuur ammoniak geeft immers bij verhitting formamid, zie p. 28); om dezelfde reden kon carbaminzuur ammoniak niet aangewend worden.

Carbaminzuur ammoniak in absoluten alkohol verdeeld met zuiver zink-poeder na toevoegen van een weinig water bij 30°—40° onder iets verhoogde drukking gedurende geruimen tijd in aanraking gelaten, werd niet merkbaar gereduceerd. Na afdestilleren van het helder filtraat op een waterbad bleef slechts zeer weinig van een vast droog zinkhoudend lichaam terug; formamid was derhalve hoegenaamd niet gevormd. De hoeveelheid van het residu was te gering om te kunnen nagaan of wellicht sporen mierenzuur waren ontstaan, dat, zooals bekend is, door MALY¹⁾ bij inwerking van natrium-amalgama op eene waterige oplossing van koolzuur ammoniak in ruime hoeveelheid werd verkregen. Andere reductie-middelen kunnen, de eigenschappen der verbinding ($\text{NH}_2 \text{ COOH NH}_3$) en van het daaruit gewenschte produkt ($\text{NH}_2 \text{ COH}$) in aanmerking genomen, veel minder nog tot een positief resultaat leiden.

Carbaminzuur-salpeterzuur zilver. De verhouding van carbaminzuur ammoniak tegenover salpeterzuur zilver is van bijzonder belang met het oog op de vraag, of carbaminzuur als amidomierenzuur mag worden beschouwd.

Wij weten vooral uit de onderzoeken van HORSFORD²⁾ en STRECKER³⁾, dat glyocol en homologen de

1) Ann. Chem. Pharm. 135, p. 118; Jahresb. 18, p. 296.

2) Ann. Chem. Pharm. 60, p. 1. — Jahresb. Berz. 27, p. 652.

3) Ann. Chem. Pharm. 75, p. 27. — Jahresb. 3, p. 380.

eigenschap bezitten, om zich gaarne met zouten en vooral met nitraten te vereenigen.

In het onderhavige geval kon derhalve door wisselwerking carbaminzuur zilver of eene verbinding van salpeterzuur zilver met carbaminzuur ontstaan.

De proef besliste in den laatsten zin, en gaf daardoor krachtigen steun aan de meening, dat carbaminzuur met amidoazijnzuur volstrekt homoloog is. Het behoeft geen verder betoog, dat zij tevens pleit voor de aanwezigheid van de groep $\text{NH}_2 \text{ COOH}$ in carbaminzuur ammoniak.

Wordt namelijk laatstgenoemd ligchaam in weinig sterk ammoniakalischen, absoluten alkohol verdeeld met eene alkoholische oplossing van salpeterzuur zilver, korten tijd geschud, daarop gefiltreerd, en het filtraat in een open schaal aan zich zelf overgelaten, dan scheiden zich spoedig door de geheele vloeistof kristalnaaldjes af, die op een filtrum gebragt, met absoluten alkohol afgespoeld en tusschen filtreerpapier in het donker gedroogd, eene helder witte massa van wolachtig aanvoelen vormen.

De analyse leidde tot de volgende formule: $\text{NH}_2 \text{ CO OH (Ag NO}_3)_2$.

Gr 0.2581 gaven gr. 0.1834 Ag Cl.

$\text{NH}_2 \text{ CO OH (Ag NO}_3)_2 = 401$	berekend :	gevonden :
$2 \text{ Ag} = 216$	53.87	53.47

Dit ligchaam is in water gemakkelijk oplosbaar en geeft bij toevoegen van een zuur gasontwikkeling (CO_2); door alkohol wordt het niet of moeilijk opgenomen, wel echter in tegenwoordigheid van ammoniak, bij verdamping daarvan zet zich de verbinding weder in den oorspronkelijken vorm af. Het aanwenden van ammoniakalischen alkohol bij de bereiding is derhalve duidelijk

Bij afwezigheid van vrij ammoniak ontstaat een geel gekleurd neerslag (tevens wordt dan eene vrij hevige gasontwikkeling waargenomen, blijkbaar aan ontleding van het praecipitaat toe te schrijven), dat dezelfde eigenschappen bezit als de kristalnaaldjes en bij verhitten, even als deze, gemakkelijk onder ammoniakontwikkeling ontleed wordt, smelt, en onder uitstooten van nitreuse dampen zilver teruglaat. Aan het licht blootgesteld wordt het carbaminzuur-salpeterzuur zilver onder zwart worden gedecomposeerd.

Het ligt voor de hand, dat bij zekere overeenkomst aan den eenen, bepaalde verschillen aan den anderen kant tusschen amidomierenzuur en homologen zullen moeten bestaan, voornamelijk beheerscht door de neiging van NH_2 COOH om water op te nemen, of in koolzuur en ammoniak te worden gesplitst.

Verbindingen daarvan met zuren zullen derhalve niet kunnen bestaan. Ik mag evenwel niet nalaten te herinneren, dat zooals H. Rose ¹⁾ heeft aangetoond, droog zoutzuurgas in de koude niet op carbaminzuur ammoniak inwerkt, wordt het echter op eene plaats slechts een oogenblik verhit, dan begint daar ontleding, die zich door de geheele massa voortplant, waarbij onder koolzuurafscheiding salmiak terugblijft.

Ware de inwerking analoog aan die, waartoe glycocol onder dezelfde omstandigheden aanleiding geeft, waarbij onder verlies van één mol. H_2O lactimid optreedt, dan zou een aan cyaanzuur isomeer ligchaam

moeten ontstaan van de structuur $\text{C} \begin{smallmatrix} = \text{O} \\ = \text{NH} \end{smallmatrix}$.

1) Pogg. Ann. 46, p. 365; Jahresb. Berz. 20 (2^{de} afd.), p. 143.

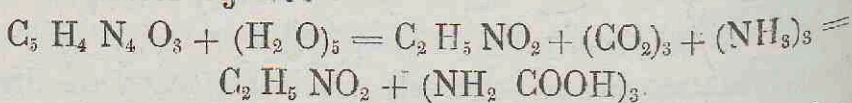
Uit het in de voorgaande bladzijden aangevoerde volgt verder met groote waarschijnlijkheid, dat carbaminzuur in zijne verhouding tegenover metaaloxiden niet wezenlijk van de alaninen verschilt. Zijne verhouding tegenover salpetrigzuur is niet nagegaan; is zij overeenkomstig de reactie van glyocol met genoemd agens, dan wordt zij uitgedrukt door de vergelijking:



Theoretisch moet het verder door inwerking van zoutzuur op een mengsel van blaauwzuur en hydroxylamin worden verkregen:

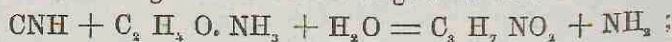


In het dierlijk organisme is carbaminzuur tot heden niet aangetoond; als ontledingsprodukten treden echter koolzuur en ammoniak vaak in gelijke volumina d. w. z. in de verhouding op, waarin zij carbaminzuur vormen, zoo b. v. bij de ontleding van acidum uricum door joodwaterstof bij 160°:



Daar carbaminzuur ammoniak bij inwerking van droog koolzuur en ammoniak ontstaat, mag men vragen of daaruit niet eene dergelijke methode voor de bereiding der overige alaninen kan worden afgeleid. Aan CO_2

1) STRECKER verkreeg immers alanin volgens de formule:

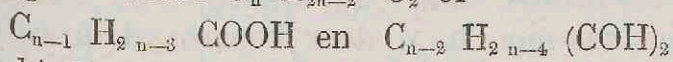


eigenlijk hebben wij derhalve:



het atoom zuurstof hier derhalve beschouwd als eerste aldehyd, hetgeen het als krachtig reducerend agens zeker wezen zal; men denke slechts aan waterstofperoxyd en ozon. In het streven van het atoom zuurstof om zich met een ander atoom zuurstof te vereenigen, vindt tevens de neiging der groep COH om in COOH over te gaan hare verklaring.

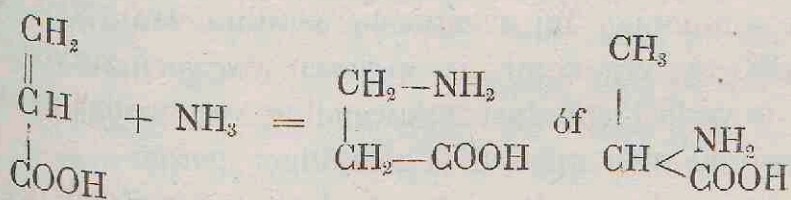
homoloog zijn de zuren der oliezuur- en de aldehyden der zuringzuur-reeks $C_n H_{2n-2} O_2$ of



De verbindingen daarvan met 1 mol. NH_3 zijn met de alaninen isomeer. Laten wij de bedoelde aldehyden nu verder buiten rekening, dan wordt de omzetting der ammoniak-verbindingen der zuren $C_n H_{2n-2} O_2$ in de alaninen uitgedrukt door de formule:



de structuur der groep is steeds $C_n H_{2n-1} O_2 = C_{n-1} H_{2n-2} COOH$; zoo zal b. v. de verandering van acrylzuur ammoniak in alanin voorgesteld worden door de vergelijking:



Deze reactie zou in overeenstemming wezen met het bekende streven der zuren $C_n H_{2n-2} O_2$ om nog 2 valenties op te nemen.

De gedeeltelijke ontleding van alanin en leucin bij verhitten in koolzuur en aethyl- resp. amylamin, geheel analoog aan de bekende dissociatie van carbaminzuur ammoniak, kan bezwaarlijk geacht worden met het voorgaande in strijd te zijn.

Bij verdere studie van verbindingen van carbaminzuur zal men van het door DIVERS ontdekt feit, dat carbaminzuur ammoniak in tegenwoordigheid van vrij ammoniak be-

stendiger is en in waterige oplossing kan worden bereid ¹⁾, zeker met vrucht gebruik maken.

Welligt zal men b. v. door koperoxyd in waterig ammoniakalisch ($\text{NH}_2 \text{ COOH NH}_3$) op te lossen kopercarbamaat kunnen verkrijgen; hetgeen mij bij aanwending van koperoxyd versch gepraecipiteerd en bij zachte warmte gedroogd) en in ammoniakalischen absoluten alkohol verdeeld ($\text{NH}_2 \text{ COOH NH}_3$) niet gelukte. Evenmin slaagde ik in de bereiding van carbaminzuur-salpeterzuur koper door eene absoluut alcoholische oplossing van kopernittraat met ($\text{NH}_2 \text{ COO H NH}_3$) te schudden, waarbij een blaauw neerslag wordt gevormd. Absoluut alcoholisch ammoniak toch veroorzaakt evenzeer een praecipitaat in eene absoluut alcoholische kopernittraat-oplossing; en daar ammoniak bij eventueele wording van ($\text{NH}_2 \text{ COOH Cu (NO}_3)_2$), vrij komt, is op dezen weg geen zuiver resultaat te verkrijgen; door aanwending van waterige oplossingen zal men misschien gelukkiger wezen.

Ook kan het carbaminzuur-salpeterzuur zilver als uitgangspunt tot daarstelling van andere carbaminzuur-verbindingen worden aangewend; koper zal uit de ammoniakalische absoluut alcoholische oplossing misschien zilver afscheiden en de zoo even besproken kopernittraat-verbinding gevormd worden, enz..

Handelskoolzuur ammoniak.

Tot de verbindingen van carbaminzuur kan nog het handelskoolzuur ammoniak gerekend worden. H. ROSE ²⁾ heeft daarop het eerst opmerkzaam gemaakt. Hij had namelijk bij verhitten daarvan in droog zwaveligzuur

1) l. c. p. 219 methode j.

2) l. c. p. 366.

hetzelfde orangegele sublimaat (sulfaminzuur ammoniak) naast zwaveligzuur ammoniak verkregen, dat ook door inwerking van zwaveligzuur op carbaminzuur ammoniak ontstaat. »Man kann,» zoo schrijft hij, »sich dieses Zerfallen des Salzes in wasserfreies und wasserhaltiges schweflichtsaures Ammoniak sehr leicht erklären, wenn man das Sesquicarbonat als zusammengesetzt aus wasserfreiem einfach kohlensauren und wasserhaltigem zweifach kohlensauren Ammoniak annimmt.»

DIVERS ¹⁾, die verschillende monsters handelskoolzuur ammoniak onderzocht heeft. leidde uit zijne analyses daarvoor de formule $(\text{CO}_2)_2 \text{OH}_2 (\text{NH}_3)_3$ af; de door hem gevondene getallen liggen allen tusschen de waarden berekend volgens bovenstaande formule en volgens deze formule + 25% water (het vroeger in den handel voorkomende zout verschilde volgens DIVERS met het tegenwoordige in samenstelling, en was geen corpus chemicum); hij beschouwt het als een dubbelzout van 1 mol. bicarbonaat en 1 mol. carbamaat van ammoniak: $(\text{CO}_2)_2 (\text{OH}_2) (\text{NH}_3)_3 = (\text{NH}_3 \text{H}_2 \text{CO}_3) (\text{NH}_2 \text{COOH NH}_3)$.

Is deze zienswijze juist, dan is het waarschijnlijk, dat bij het liggen der verbinding aan de lucht het carbaminzuur ammoniak ontwijken het bicarbonaat echter terugblijven zal, en derhalve een overeenkomstig gewichtsverlies = 49, 68% zal worden waargenomen. In overeenstemming daarmee vond DIVERS ²⁾, dat 2 brokken handelszout te zamen wegende 25 gr., na eenige weken aan eene gemiddelde temperatuur van 10° te zijn blootgesteld geweest, bijna 11 gr. of 43—44% aan gewigt hadden verloren. Uit de samenstelling van het aangewende zout (het bevatte eenig water) word het verlies op 42% bere-

1) l. c. p. 231, zie vooral p. 249, 251, 278.

2) l. c. p. 241

kend DALTON nam na 24 uren bij het handelszout een gewichtsverlies van 50%, dus nagenoeg de theoretische hoeveelheid waar. Dat het terugblijvende bicarbonaat is, werd reeds vroeger aangetoond.

Onbekend met de resultaten van DIVERS en DALTON had ik dergelijke proeven genomen, waarbij de volgende uitkomsten werden verkregen:

9,9 gr. handelszout (na afwegen zonder verlies fijn gemaakt) verloren:

in 13 uren				3.9 gr. = 39.39%
(de massa riekt nog sterk naar NH_3)				
na weder 14 » totaal verlies = 4.45 gr. = 44.95%				
(zwakke reuk naar NH_3)				
»	»	16	»	» 4.75 » = 47.98 »
(reuk naar NH_3 zeer zwak)				
»	»	24	»	» 5.— » = 50.51 »
»	»	24	»	» 5.4 » = 54.55 »

Het gewicht bleef nu langzaam afnemen, de temperatuur bedroeg gemiddeld 18° . In de eerste 24 uren was derhalve het gewichtsverlies het grootst en werd daarop langzamerhand geringer.

Bij eene andere proef werd drooge, koolzuur-vrije lucht (gezuiverd door meerdere buizen met kaliumhydroxyd, natronkalk, chloorcalcium, en met zwavelzuur doortrokken puimsteen gevuld) over het handelszout geleid; dit was bevat in een regt, aan eene zijde uitgetrokken en daar van een weinig boven zwavelzuur gedroogde watten voorzien glazen buisje, aan den anderen kant door een caoutchouc-kurk met gasgeleidings-buisje gesloten. Door de lucht aan de kurkzijde te laten intreden werd belet, dat deeltjes van het zout konden medegevoerd worden.

De oppervlakte van het zout kon door draaijen van

het buisje telkens vernieuwd worden; gedurende het wegen werd het door caoutchoucdoopjes gesloten.

Gebruikte hoeveelheid handelszout ¹⁾

(in poeder)

gr. 0, 4501.

das per uur totaal verlies

4	liters	lucht	gedurende	8	uren	gr.	0,0480	1.33%	10.66%
6 ¹ / ₂	"	"	"	11	"	"	0,0556	1.27%	23.02%
5 ¹ / ₂	"	"	"	7	"	"	0,0407	1.67%	32.06%
4	"	"	"	4	"	"	0,0231	1.90%	37.19%
6	"	"	"	7	"	"	0,0290	1.45%	43.63%
4	"	"	"	4 ¹ / ₂	"	"	0,0224	1.97%	48.61%
4	"	"	"	8	"	"	0,0286	1.56%	54.97%
4	"	"	"	9	"	"	0,0314	1.73%	61.94%

De temperatuur was gemiddeld 18°. De overgebleven massa riekte nog sterk naar ammoniak.

Bij de berekening der getallen van de voorlaatste kolom werd natuurlijk de door iedere voorgaande weging gegeven, gewichtsvermindering in aanmerking genomen.

Uit deze cijfers volgt, dat verandering der omstandigheden op de resultaten der proef van grooten invloed is. Terwijl het zout aan de lucht liggende vooral in den aanvang een aanzienlijk gewichtsverlies ondergaat, dat spoedig aanmerkelijk vermindert, verliest het in het laatst medegedeelde geval *in gelijke tijden* ongeveer *evenveel* aan gewicht (de beide eerste cijfers der voorlaatste kolom buiten rekening gelaten), ook nadat het de theoretisch gevraagde 49.68% heeft overschreden.

De snellere ontleding in het eerste geval (bij het liggen aan de lucht p. 20) is aan de meerdere verwisseling der lucht toe te schrijven, waardoor deze niet sterk met ontledingsprodukten bezwangerd wordt, die zelve de verdere ontbinding tegengegaan. Versnelling van den luchtstroom in het tweede geval zal daarom tot

1) Bij alle proeven daarmede genomen werden volkomen kristallijne stukken aangewend, door verbrijzeling van grootere brokken verkregen.

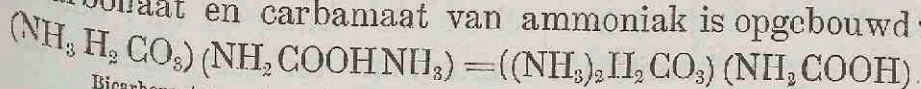
zekere hoogte de ontleding moeten bevorderen. Uit bovenstaande tabel blijkt dit echter niet duidelijk, hetgeen niet te verwonderen valt, wanneer men in aanmerking neemt, dat vooral ook veranderingen in temperatuur van invloed op den gang der ontleding moeten wezen, en geene voorzorgen genomen waren om de temperatuur van het glazen buisje en der overgevoerde lucht constant te houden.

De regelmatige voortgang der ontleding in de laatst beschreven proef, ook nadat de massa reeds de helft aan gewigt had verloren, pleit voor de vooronderstelling, dat het handelszout een corpus chemicum is, en bewijst aan den anderen kant, dat men geen recht heeft uit de verhouding daarvan bij het liggen aan de lucht het bewijs te putten, dat het uit bicarbonaat en carbamaat van ammoniak is opgebouwd.

Overigens kan men de afscheiding van carbaminzuur ammoniak uit het handelszout gemakkelijk aantonen door het met absoluten alkohol te schudden, en bij het heldere filtraat eene absoluut alkoholische chloorcalcium-oplossing te voegen, daarbij wordt carbaminzuur calcium afgescheiden (zie p. 8). Ook verkreeg ik de verbinding $\text{NH}_2 \text{COOH} (\text{Ag NO}_3)_2$ door in poeder gebracht en in ammoniakalischen absoluten alkohol, verdeeld handelszout met absoluut alkoholisch salpeterzuur zilver te behandelen (op dezelfde wijze, als p. 14 voor carbaminzuur ammoniak werd beschreven); de verkregen hoeveelheid, $\text{NH}_2 \text{COOH} (\text{Ag NO}_3)_2$ was echter veel geringer, dan ik volgens de aangewende quantiteiten handelszout en salpeterzuur zilver had verwacht. Uit het aangevoerde blijkt, dat de constitutie van het handelszout nog niet bekend is.

Welligt heeft het eene aan het carbaminzuur-salpe-

terzuur zilver overeenkomstige samenstelling; de bekende feiten zijn daarmede even goed in overeenstemming te brengen, als met de zienswijze, dat het handelszout uit bicarbonaat en carbamaat van ammoniak is opgebouwd:

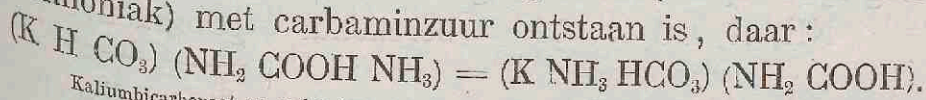


Bicarbonaat en carbamaat van ammoniak

Neutraal koolzuur ammoniak en carbaminzuur.

Zoo ziet DIVERS¹⁾ in de verhouding van een mengsel van watervrij koolzuur kalium en handelszout bij verhitten een argument voor zijne zienswijze. Een dergelijk mengsel toch geeft eerst bij 65° en verder tot 80° carbaminzuur ammoniak (voor dien tijd slechts ammoniak); terwijl kaliumbicarbonaat terugblijft. Chloorcalcium en handelszout echter geven reeds bij 52°—65° ontledingsproducten, die zich tot $\text{NH}_2 \text{COOH} \text{NH}_3$ condenseren.

De meerdere standvastigheid in het eerste geval is volgens hem aan de vorming van eene verbinding van kaliumbicarbonaat en carbaminzuur ammoniak toe te schrijven; men kan echter met evenveel regt vooronderstellen, dat eene verbinding van (koolzuur kalium ammoniak) met carbaminzuur ontstaan is, daar:



Kaliumbicarbonaat en carbaminzuur ammoniak

Koolzuur kalium-ammoniak en carbaminzuur.

De vorming van eene verbinding van neutraal kaliumcarbonaat met carbaminzuur zou de laatste formule en eene overeenkomstige constitutie van het handelszout zeer waarschijnlijk maken.

Vorming van ureum uit bicarbonaat van ammoniak:

A. BASAROFF²⁾ heeft aangetoond, dat door verhitten

1) l. c. p. 249—52.

2) Zeitschr. Chem 11, p. 204; Journ. pr. Chem 109, p. 283; Jahresb. 21, p. 687; 23, p. 784.

van carbaminzuur ammoniak en handelskoolzuur ammoniak in toegesmolten buizen op 130° — 140° ureum gevormd wordt. Met het oog op de constitutie van het handelszout bleef het echter de vraag of niet daarin aanwezig carbaminzuur ammoniak tot het ontstaan van ureum aanleiding gegeven had.

BASAROFF kon ten dien opzichte tot geen beslissend resultaat komen.

Uit het in de vorige bladzijden medegedeelde volgt althans dit met zekerheid, dat zich uit het handelszout gemakkelijk carbaminzuur ammoniak afscheidt.

Om derhalve het ontstaan van ureum uit een carbaminzuur-vrij koolzuur-ammoniak buiten twijfel te stellen, ging ik van zuiver dubbel koolzuur ammoniak uit. Dit was op bekende wijze uit handels-koolzuur ammoniak bereid; en gaf bij analyse de volgende cijfers:

a. gr. 0.8412 dubbel-koolzuur ammoniak gaven met zoutzuur verdampt gr. 0.5714 salmiak.

b. gr. 1.1679 dubbel-koolzuur ammoniak gaven op dergelijke wijze behandeld gr. 1.1597 salmiak

$\text{NH}_3 \text{ H}_2 \text{ CO}_3 = 79$ berekend: gevonden:

NH_3	= 17	21.52	<u>a.</u>	<u>b.</u>
			21.58	21.50

Het zout was derhalve zuiver.

Het werd in toegesmolten buizen bij drie verschillende proeven op ongeveer 120° , 132° , en 142° gedurende 5—6 uren verhit.

Bij het openen der buizen ontweek veel gas. De zout-massa was vochtig geworden, en bezat sterken reuk naar ammoniak; met absoluten alkohol geschud ontstond in het heldere filtraat door absoluut alcoholisch chloor-calcium een neerslag van carbaminzuur calcium. Uit de hiermede bewezen vorming van carbaminzuur am-

moniak kon de gestelde vraag eigenlijk reeds als opgelost aangezien worden, daar BASAROFF immers uit carbamin-zuur ammoniak ureum daarstelde.

Het was echter gemakkelijk, om de vorming daarvan ook in dit geval aan te toonen.

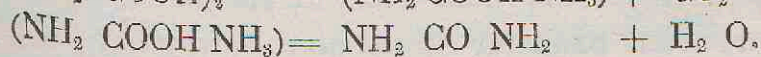
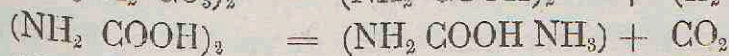
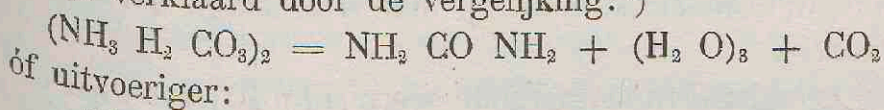
Daartoe werd de inhoud der buizen (voor elke temperatuur afzonderlijk) in water opgelost op een waterbad tot droog verdampt, weder opgelost, enz., totdat geen reuk naar ammoniak meer werd waargenomen. Het terugblijvende vertoonde steeds de voor ureum karakteristieke reacties met salpeterzuur, zuringzuur en salpeterzuur kwik.

In salpeterzuur ureum veranderd, gaven gr. 0,3564 daarvan, na in waterige oplossing bij zachte warmte met koolzuur barium te zijn verzadigd, met zwavelzuur geprecipiteerd gr. 0,3423 zwavelzuur barium.

$(\text{NH}_2 \text{ CO NH}_2, \text{HNO}_3)$ berekend: gevonden:
= 123.

$\text{HNO}_3 = 63 \qquad 51.22 \qquad 51.95.$

De omzetting van dubbel-koolzuur ammoniak in ureum wordt verklaard door de vergelijking: ¹⁾



1) Zie later

HOOFDSTUK II.

Formamid.

Amiden zijn ligchamen, die o. a. ontstaan, wanneer neutrale ammoniakzouten een aan de basiciteit van het zuur evenredig aantal moleculen water verliezen. Amiden worden verder gevormd bij inwerking van ammoniak op anhydriden of esters, of op de haloidverbindingen der zoogenaamde zuurradicalen. Volgens C. A. LETTS¹⁾ kunnen de amiden der vetzuren met voordeel door inwerking van rhodaankalium op de vrije zuren verkregen worden.

De eerstgenoemde methode werd ruim 40 jaren geleden door DUMAS gegeven, toen hij de rij der amiden met het oxamid opende, door hem onder de producten der drooge destillatie van oxalzuur ammoniak gevonden; ook de andere vermelde bereidingswijzen zijn met uitzondering der laatstgenoemde reeds geruimen tijd bekend.

De meest verschillende amiden werden op die wijze bereid, en nader bestudeerd; het eenvoudigst opgebouwd amid echter, het amid van mierenzuur bleef onbekend,

1) Deut chem G Berlin 5, p 669.

en scheen volgens de bekende methoden niet te kunnen ontstaan

PELOUZE ¹⁾ had immers de ontledingsproducten van mierenzuur ammoniak bij hoogere temperatuur onderzocht, en had daarbij van formamid niet gesproken; terwijl GERHARDT ²⁾ verzekert: „L'ammoniaque sèche n'agit pas sur lui (sur l'éther formique); mais l'ammoniaque aqueuse, comme les autres alcalis caustiques, le convertit en alcool et en formiat alcalin.” De proeven, waarop deze uitspraak berust, schijnen echter onder ongunstige omstandigheden te zijn aangenomen; het gelukte althans aan A. W. HOFMANN ³⁾ juist op dezen weg het eerst het formamid te bereiden, door namelijk met droog ammoniak verzadigd mierenzuur aethyl gedurende twee dagen in toegesmolten buizen op 100° te verhitten. De inhoud daarvan gedestilleerd gaf eerst eene groote hoeveelheid mierenzuur aethyl. dat door de betrekkelijk geringe hoeveelheid opgelost ammoniak niet aangetast was geworden (welligt is dit bezwaar te vermijden door het mierenzuur aethyl met alkohol te vermengen, waarin ammoniak in zoo hooge mate oplosbaar is); daarna steeg het kookpunt snel tot ongeveer 192°—195°, en ging, echter onder gedeeltelijke ontleding eene kleurlooze vloeistof over, waarvan de identiteit met formamid door analyse werd aangetoond.

HOFMANN verkreeg echter op deze wijze slechts geringe hoeveelheden.

M. BEREND ⁴⁾ achtte het daarom „bei dem grossen Inte-

1) Ann. de chim et de phys 48 p. 395; Jahresb Berz 13 p. 81.

2) Traité de chim. org. 1, p. 235.

3) Chem. soc. J. [2] 1. p. 72; compt rend 56, p. 328; Jahresb. 16, p. 319.

4) Ann Chem Pharm 128, p. 325; Jahresb. 16, p. 320.

resse, das gerade die Verbindungen mit nur einem Atom Kohlenstoff darbieten" wenschelijk eene meer productieve methode te geven, en ging daartoe uit van het mierenzuur ammoniak.

Hij zegt:

»Das Ameisensaure Ammonium für sich erhitzt giebt aber gleich das Nitril (CNH und $(\text{H}_2\text{O})_2$), weil das Formamid, das sich wahrscheinlich auch bildet, selbst in höherer Temperatur unbeständig ist. Man muss also darauf bedacht sein, dem Ameisensauren Ammonium bei einer Temperatur Wasser zu entziehen, bei der das Formamid noch beständig ist. Zu diesem Zwecke behandelte ich Ameisensaures Ammonium mit Harnstoff und zwar so, dass ich zwei Theile trocknes Ameisensaures Ammonium mit ein Theil Harnstoff im Oelbade so lange auf etwa 140° erhitzte, bis die nach dem Schmelzen der Masse eingetretene Entwicklung von Kohlensäurem Ammonium aufgehört hatte. Es bleibt ein gelbliches Oel zurück, das bei etwa 190° siedet, sich jedoch nicht unzersetzt destilliren lässt. Dieses Oel ist das Formamid. Um es rein zu erhalten muss man es im Vacuum destilliren, wo es bei 150° noch unzersetzt übergeht."

Volgt de analyse.

Aan LORIN¹⁾ gelukte het ten slotte, om door verhitten van mierenzuur ammoniak zonder meer, formamid te bereiden; hij hield zich met zijn onderzoek reeds bezig, toen hij kennis van BEREND's resultaten verkreeg.

Ik heb het formamid volgens LORIN's methode bereid en zal daarop hieronder (zie p. 35) terugkomen.

In eene volgende mededeeling maakte LORIN²⁾ bekend:

1) Compt. rend 59, p. 51; Jahresb. 17, p. 311.

2) l. c. p. 788; Jahresb. t. a. p.

dat formamid ook door *omzigtig* verhitten van 1 mol-mierenzuur natrium met 1 mol. zoutzuur ammoniak kan verkregen worden; de verschijnselen zijn daarbij dezelfde als bij verhitten van mierenzuur ammoniak worden waargenomen (zie p. 35); 100 gram. mierenzuur natrium geven daarbij 12 liters kooloxyd. Bij aanwending van een mengsel van aequivalerende hoeveelheden mierenzuur calcium en salmiak heeft de ontleding eerst bij hogere temperatuur plaats; het gas, dat boven water opvangen uit ongeveer 2 maten kooloxyd op 3 maten waterstof met sporen koolwaterstoffen blijkt te bestaan, ontwijkt moeilijker en in geringere hoeveelheid. Men verkrijgt minder formamid, en verder blaauwzuur en koolzuur ammoniak. Verder verdient de opmerking van LORIN de aandacht, dat mierenzuur ammoniak en chloorcalcium zamengemengd zich met elkander vereenigen. Ofschoon het mengsel gedurende 7 uren op 280° verhit werd, kon slechts eene betrekkelijk geringe ontwikkeling van zuiver kooloxyd worden waargenomen. Uit de vorming van cyaanwaterstof en koolzuur ammoniak, en het snel stijgen van het kookpunt van het in geringe hoeveelheid verkregen destillaat besluit LORIN, dat ook bij deze reactie, ofschoon slechts sporen formamid gevormd worden.

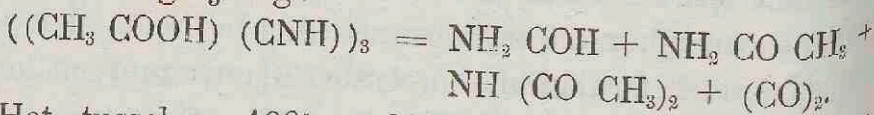
Ten slotte toont hij aan, dat evenals zuringzuur anilin bij drooge overhaling onder meer phenylformamid geeft, onder de produkten der destillatie (*faite avec ménagement*) van neutraal of zuur zuringzuur ammoniak formamid in geringe hoeveelheid optreedt. In de aangehaalde verhandeling vindt men eene uitvoerige beschrijving van zijne handelwijze.

Uit het voorgaande blijkt, dat LORIN uitnemend slaagde in zijn voornemen »de montrer . . . que l'exception que

présentait jusqu'à ces derniers temps, la génération de ce corps (le formamide) n'était qu'apparente."

Zonder aanspraak op volledigheid te willen maken, vermeld ik nog de volgende reacties, die mij bekend zijn geworden, waarbij de vorming van formamid werd waargenomen.

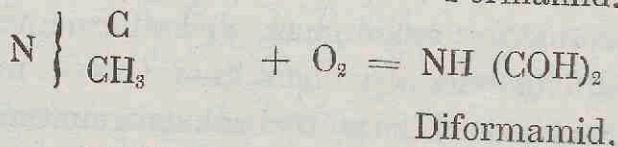
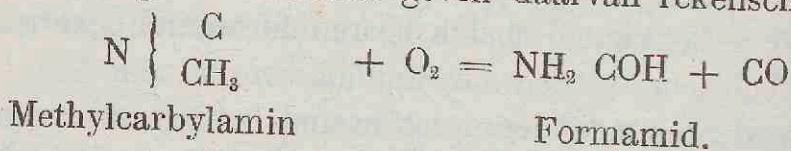
A. GAUTIER ¹⁾ toonde het ontstaan daarvan bij inwerking van azijnzuur op zoutzuur cyaanwaterstof en op vrij blaauwzuur aan; zich eerst vormend azijnzuur cyaanwaterstof (isomeer met formacetamid ontleedt zich volgens de vergelijking:



Het tusschen 190° en 215° ontwijkende kooloxyd zou het gevolg wezen van de ontleding van formacetamid in kooloxyd en acetamid (analoog aan de splitsing van formamid in kooloxyd en ammoniak).

Verder vermeldt GAUTIER ²⁾ formamid en Verbindingen, substitutie-produkten en afgeleiden daarvan onder de oxydatieprodukten der carbylaminen (formylnitrilen) te hebben gevonden.

De volgende formules geven daarvan rekenschap:



Deze Verbindingen werden echter niet als zoodanig afgescheiden. Door gelijktijdige vorming van cyaanzuur

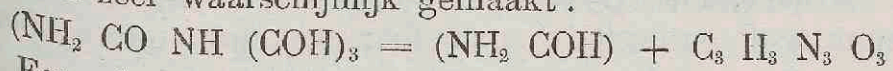
1) Compt. rend. 65, p. 410; 67, p. 1255; Jahresb. 20, p. 353; 21, p. 631.

2) Compt. rend. 67, p. 804; Jahresb. 21, p. 644.

methyl en overgang daarvan in cyaanuurzuur methyl, dat de eigenschap bezit zich met ammoniak en afgeleiden (b. v. ureum) te kunnen vereenigen worden cyaanuurzuur methyl-formamid, en cyaanuurzuur methyl-diformamid gevormd en in gekristalliseerden staat verkregen.

Uit aethylcarbylamin ontstaat door oxydatie formamid en een ligchaam, dat door GAUTIER als eene verbinding van aethylformamid met carbylaethylureum wordt beschouwd.

E. SCHEITZ, J. E. MARSH en A. GEUTHER ¹⁾ hebben het optreden van formamid als ontledingsprodukt van formylureum zeer waarschijnlijk gemaakt:



Formylureum.

Formamid.

Cyaanuurzuur.

Formylureum wordt namelijk bij verhitten boven 159° ontleed; aanvankelijk ontwijkt veel ammoniak, dan pruisisch zuur, terwijl cyaanuurzuur en koolstof terugblijven.

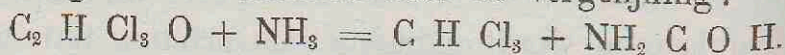
Bij 190° treedt buitendien nog eene vlugtige olie in geringe hoeveelheid op, die in water oplosbaar is, en na koken met koolzuur natrium en toevoegen van zwavelzuur tot zure reactie een zuur destillaat geeft, dat zilveroplossing reduceert. Zij kan derhalve formamid wezen; hetgeen vooral daardoor zeer waarschijnlijk wordt, dat acetyl- en benzoyl-ureum onder dezelfde omstandigheden eene dergelijke verandering ondergaan. Naast cyaanuurzuur treedt daarbij acetamid resp. benzamid op.

Volgens LORIN ²⁾ wordt formamid ook aangetroffen onder de op ongeveer 200° overgaande ontledingsprodukten van neutraal of zuur wijnsteen zuur ammoniak.

1) Jenaische Zeitschr. f. Med u. Naturw. 4, p 1; Zeitschr. Chem. 11, p. 299; Jahresb. 21, p. 687.

2) Bull. soc chim [2] 14, p. 368; Jahresb. 23, p. 784.

J. PERSONNE ¹⁾ nam de vorming van formamid waar bij inwerking van ammoniak op chloral. Wordt droog ammoniakgas in *zeer langzamen* stroom op hoogstens 2—3 gr. *zeer sterk afgekoeld* chloral geleid, dan vormt zich het aan het aldehyd-ammoniak overeenkomstige chloral-ammoniak. Neemt men echter eene grootere hoeveelheid chloral en laat men het ammoniak niet langzaam genoeg toetreden, dan verhit zich de massa, en men verkrijgt, zelfs bij zeer sterke afkoeling, naast chloral-ammoniak altijd eene syroopachtige vloeistof in vrij groote hoeveelheid. Deze splitst zich bij destillatie in chloroform en een rest, die, met anhydrisch phosphorzuur behandeld, blaauwzuur geeft en derhalve, naar PERSONNE formamid is. Deze omzetting wordt verklaard door de vergelijking:



Zij vindt haar analogon in de verandering, die chloral in tegenwoordigheid van water onder den invloed der hydroxyden der alkalien ondergaat, waarbij chloroform en mierenzuur-zout worden gevormd.

Ten slotte zij nog vermeld, dat A. W. HOFMANN ²⁾, naar het schijnt onbekend met het onderzoek van PERSONNE, mededeelt, dat door inwerking van aminen op chloral gesubstitueerde formamiden en chloroform gevormd worden en ook het formamid, ofschoon min voordeelig, op deze wijze kan worden verkregen.

De voornaamste eigenschappen van het formamid door HOFMANN bestudeerd werden door BEREND en LORIN in hoofdzaak bevestigd, en enkele nieuwe feiten door hen aan het bekende toegevoegd.

1) Compt rend 71, p. 227, Jahresb. 23, p. 613.

2) Deut. chem. G. Berlin 5, p. 247.

HOFMANN beschrijft het formamid als eene kleurlooze, heldere, zeer hygroscopische (LORIN) vloeistof, die bij de gewone temperatuur niet in vasten staat schijnt te kunnen bestaan. Na immers zorgvuldig gedroogd en gedurende weken boven zwavelzuur bewaard te zijn geworden, kon volstrekt geen neiging tot kristallisatie worden waargenomen. Formamid is volgens HOFMANN in gelijke mate in water, alcohol en aether oplosbaar. BEREND merkt echter terecht op (zie p. 42), dat het wel door alcoholischen maar niet door zuiveren aether wordt opgenomen. Bij snelle destillatie wordt het onder ontwikkeling van stroomen kooloxyd- en ammoniakgas ontleed, waardoor het kookpunt (192° — 195° HOFMANN; 190° BEREND en LORIN) niet met zekerheid kan worden vastgesteld. BEREND zegt, dat bij koken tevens cyaanwaterstof en water schijnen op te treden, LORIN spreekt dit met zekerheid uit. Wordt het kookpunt door verminderde drukking op 140° (140° — 150° BEREND) gebracht, dan kan het zonder de geringste ontleding worden overgehaald. Het geeft met anhydrisch phosphorzuur het overeenkomstig nitril, het blaauwzuur, met zuren en alkaliën mierenzuur en ammoniak (door sterke kaliloog wordt het reeds in de koude ontleed, met zoutzuur en alcohol geeft het salmiak en mierenzuur aethyl BEREND), reacties, die voor de amiden kenmerkend zijn. Volgens BEREND wordt formamid, met natrium in aanraking gebracht, onder explosie en ontwikkeling van licht, ontleed; met zinknatrium of natriumamalgama verhit, ontwikkelt zich sterk de reuk naar methylamin; in het terugblijvende vindt men cyaanverbindingen. In de koude met zinknatrium behandeld, ontwijkt slechts ammoniak, cyaan werd daarbij niet gevormd. Hij beloofde deze reacties nader te bestuderen, heeft echter tot heden, voor zoo

verre mij bekend is, daarover niets naders openbaar gemaakt.

E. SCHEITZ, J. E. MARSH en A. GEUTHER ¹⁾ eindelijk hebben de inwerking van cyaanzuur op formamid bestudeerd. Dampen van cyaanzuur in droog formamid geleid, veranderen voor een groot gedeelte in cyamelid, een ander gedeelte werkt ontledend op het formamid en geeft daarmede, onder wateronttrekking, blaauwzuur.

Ik heb de eigenschappen van het formamid in 't algemeen nogmaals nagegaan, en zal, in zooverre ik daarbij andere resultaten verkreeg, daarop terugkomen, mij overigens voornamelijk daartoe bepalende om aan te toonen, dat formamid zich tegenover oxyderende en eenige andere agentia als carbaminzuur aldehyd verhoudt.

Het formamid werd, zooals reeds boven is gezegd, naar de methode van LORIN door verhitten van mierenzuur ammoniak bereid. Dit zout was op de bekende wijze verkregen, en door omkristallisatie gezuiverd; het was o. a. vrij van zuringzuur. Men dampe, om aanmerkelijk verlies te voorkomen, de oplossing bij zachte warmte (40° — 50°) in, en houde ze door een stuk koolzuur ammoniak steeds alkalisch; bij bekoelen dient dit tevens om de kristallisatie te vergemakkelijken, daar mierenzuur ammoniak gaarne eene oververzadigde oplossing vormt, die moeilijk kristalliseert. Bij oplossen van het sterk deliquescerende zout in water, heeft eene belangrijke afkoeling plaats. O. a. gaven 750 gram mierenzuur ammoniak met 300 gram water (waarbij een aanzienlijk gedeelte onopgelost bleef) eene temperatuursverlaging van 24° (van

1) l. c.

+ 19° tot — 5°); deze zal nog grooter wezen, wanneer men zout en water in die verhouding bij elkander voegt, waarin zij, bij de te verkrijgen lage temperatuur, juist eene verzadigde oplossing vormen.

Bereiding van het formamid. Volgen we thans LORIN¹⁾ in zijne beschrijving van de verschijnselen, die bij verhitten van mierenzuur ammoniak achtereenvolgens optreden.

Het zout smelt bij 110° en begint bij 140° te koken. Bij 150° ontwikkelt zich kooloxydgas, waarvan de hoeveelheid met de temperatuur toeneemt. Door analyse overtuigde LORIN zich van de volkomen zuiverheid daarvan; slechts bij omstreeks 210° is het door eene geringe quantiteit waterstofgas verontreinigd. De vloeistof, die tot 180° overgaat, riekt sterk naar ammoniak; men vindt daarin slechts weinig blaauwzuur en formamid. Tusschen 180° en 200° is zij rijk aan cyaanwaterstof en bevat tevens formamid. Bij 195° is het destillaat nog bijna kleurloos, daarboven echter neemt het spoedig eene strooge gele kleur aan, die in goudgeel en rood overgaat; het bevat dan naast de reeds genoemde ligchamen ook koolzuur en ammoniak. Ten slotte gaat eene stroopachtige vloeistof over, en de massa, die in de retort terugblijft, en dezelfde kleursveranderingen heeft ondergaan, wordt slijmerig, en verkrijgt eene vuil bruine kleur met zwarte punten. Deze humusachtige stof is analoog aan het azulminzuur, dat, zooals bekend is, door verandering van blaauwzuur ammoniak ontstaat.

Door de produkten der destillatie van 160° — 200° zoelang boven gekookt zwavelzuur te plaatsen, totdat zij in 24 uren slechts een onbeduidend gewigtverlies ondergaan, wordt ten slotte eene vloeistof verkregen, die

1) l. c., p. 51.

dezelfde eigenschappen als het formamid vertoont. Het is niet noodzakelijk droog mierenzuur ammoniak aan te wenden; eene oplossing daarvan in vier- of vijfmaal zijn gewigt water gaf ook bij destillatie formamid. Tot dusver LORIN.

Ik plaatste de retort altijd in een oliebad, en destilleerde de massa af bij eene temperatuur 190° — 195° niet te bovengaande. LORIN's naauwkeurige en volledige beschrijving vond ik volkomen bevestigd. Bij omzigtig werken verkrijgt men ruime hoeveelheden formamid.

Het destillatie-produkt is aanvankelijk door eene, van den graad der verhitting afhangende, hoeveelheid van het bruine ligchaam (azulminzuur) gekleurd, dat zich op het einde der destillatie van mierenzuur ammoniak vormt; de intensiteit der kleur neemt bij het staan boven zwavelzuur somwijlen nog iets toe; langzamerhand zet zich echter weder een bruin bezinksel af, en na geruimen tijd blijft een weinig geel gekleurde, nu zwak blaauwgroen fluorescerende vloeistof terug. Deze eigenschap herinnert aan de door O. JACOBSEN en A. EMMERLING ¹⁾ gemaakte opmerking, dat azulminzuur en derivaten sterk fluorescerend zijn; zoo vertoont mykomelinzuur eene groenachtig blaauwe fluorescentie. Het is dus waarschijnlijk, dat het bruine ligchaam azulminzuur is, dat door langzame oxydatie in mykomelinzuur (een ligchaam zeer na verwant aan acidum uricum $C_5H_4N_4O_3 - CO = C_4H_4N_4O_2$) is overgegaan.

Urinezuur.

Mykomelinzuur.

Door zacht verhitten in aanraking met de lucht is het formamid gemakkelijk kleurloos te bekomen; door schudmet gezuiverde dierlijke kool wordt het niet ontkleurd.

1) Synthetische Untersuchungen über die Harnsäuregruppe, Deut. chem. G. Berlin 4, p. 947.

Volgens LORIN's methode kon ik het formamid echter niet volkomen zuiver bekomen; ofschoon maanden lang boven gekookt zwavelzuur¹⁾ (bij tijds ververscht) bewaard, werd het stikstofgehalte nooit hooger dan 29.39%₀ gevonden. (Formamid verlangt 31.11 % N.)

Eene hoeveelheid van gr. 110 NH_2COH , die reeds gedurende ruim 7 weken in eene vlakke uitdampschaal boven uitgekookt zwavelzuur (eveneens met breede oppervlakte) had gestaan, had een stikstofgehalte van 28.75%₀ (gr. 0,3356 daarvan met zuiver zoutzuur verdampt, gaven gr. 0.3688 salmiak); zij verloor in 15 dagen slechts gr. 1. — aan gewigt. Nog 14 dagen later was het stikstofgehalte onveranderd gebleven; gr. 0, 3479 gaven toen gr. 0. 3819 zoutzuur ammoniak = 28.72% N.

Eene kleine hoeveelheid, die op een horlogieglas maanden lang boven uitgekookt zwavelzuur was bewaard gebleven, verminderde gedurig in hoeveelheid; gr. 0, 2797 daarvan gaven ten slotte gr. 0, 3140 salmiak = 29.39% N.

Om het naar LORIN's methode verkregen formamid volkomen zuiver te bekomen, moet het in een gedeeltelijk luchtledig worden gedestilleerd. Formamid kan daarin zonder ontleding worden overgehaald, wanneer namelijk de destillatie regelmatig plaats heeft. Daartoe is nood-

1) Het koken van zwavelzuur in eene glazen retort is door het hevige stooten der vloeistof eene gevaarlijke operatie, die men daarom in bijzondere toestellen verrigt, waarin niet de bodem, maar de zijwanden van het vat verhit worden. Heeft men over gas en eene gaslamp met draadnet te beschikken, dan kan hetzelfde doel op eenvoudigere wijze bereikt worden, door de bodem der vooraf verwarmde retort op het draadnet te plaatsen. Daardoor vormt zich om de wanden der retort een ring van brandend gas, terwijl de bodem voor directe verwarming beschermd is. Dezelfde handelwijze is in 'talgemeen bij het koken of destilleeren van sterk stootende of b. v. neerslagen bevattende vloeistoffen aan te bevelen.

zakelijk, platinedraad in de retort te leggen, daar het formamid zich anders tot boven zijn kookpunt verhit, en dan eensklaps, onder hevig koken en temperatuursverlaging, in massa, van den bodem der retort wordt opgeligt. Daarop wordt de oppervlakte der vloeistof weder volkomen rustig om straks op nieuw met geweld opgeworpen te worden ¹⁾, enz.

Wanneer de toestel, die ik met de luchtpomp in verband liet, niet goed sluit, zoodat men genoodzaakt is door herhaald pompen het vacuum te herstellen, moet dit met voorzorg geschieden, anders geraakt de vloeistof bij de min of meer plotselinge vermindering in drukking alweder hevig aan het koken en wordt daarbij ontleed; zooals blijkt uit het snel stijgen van den verklikker, uit de sterk ammoniakalisch riekende lucht, die uit de luchtpomp ontwijkt, en uit de aanwezigheid van blaauwzuur in het destillaat. Meermalen nam ik nog waar, dat zich, een oogenblik na het pompen, de hals der retort kortstondig met witte kristalnaaldjes bedekte, die zich zeer gemakkelijk lieten vervlugtigen en in hunnegroepering aan het cyaanwaterstofzuur ammoniak herinnerden. — Ten slotte bleek de ontleding in dergelijke gevallen nog door analyse. Nadat reeds een gedeelte der vloeistof was overgegaan, werd een tweede ontvanger aangelegd; het daarin opgevangen, naar blaauwzuur riekend destillaat werd gedurende eenige dagen boven zwavelzuur geplaatst en daarna geanalyseerd. gr. 0,3309 van dit destillaat gaven gr. 0,3454 salmiak = 27.32% N. Het aangewende formamid bevatte vóór de destillatie 28.75% N (zie analyse p. 37).

1) Analoge verschijnselen deelt DONNY mede omtrent het koken van water in het luchtledig; zie b. v. Leerboek der Natuurkunde door Dr. J. BOSSCHA Jr. Derde Boek p. 278.

De drukking in het gedeeltelijk luchtledig, waarin formamid bij 140° kookt, is ongeveer gelijk aan 55 ^{mm} kwik.

De dampen van formamid, met de lucht in aanraking komende, vormen (evenals verhit zwavelzuur) sterke nevels, door water aantrekking veroorzaakt.

Bij verhitten vertoont formamid van 150° af dezelfde verschijnselen, die men bij de bereiding daarvan uit mierenzuur ammoniak waarneemt. Kooloxyd treedt bij stijgende temperatuur met ammoniak in steeds grootere hoeveelheid op, blaauwzuur en water worden afgescheiden. Hieruit volgt met waarschijnlijkheid, dat de verschijnselen, die bij verhitten van mierenzuur ammoniak van 150° af worden waargenomen, aan reeds gevormd formamid toe te schrijven zijn; deze meening wordt nog gesteund door het feit, dat mierenzuur ammoniak, cenigen tijd op 150° — 160° verhit, bij bekoelen niet meer vast wordt, en het destillaat bij 160° reeds formamid bevat (LORIN). Welligt zal men derhalve de bereiding daarvan eenvoudiger en voordeliger kunnen maken, door de vloeistof, door verhitten van mierenzuur ammoniak op 150° — 160° verkregen, dadelijk in het luchtledig te destilleren. Ik heb dit niet nagegaan.

Hoogst opmerkelijk is het voorzeker, dat formamid bij de gewone temperatuur niet in vasten staat kan worden verkregen, dat zelfs bij zorgvuldig droogen na geruimen tijd volstrekt geen neiging tot kristallisatie wordt waargenomen.

CARLET ¹⁾ vond immers, dat de amiden der eigenlijke vetzuren een ongeveer 40° — 43° hooger liggend smelt-

1) Bullet. soc. chim. Paris. 19 Août 1859; Jahresb. 12, p.366.

punt bezitten, dan de overeenkomstige zuren zelf; voor de amiden der vetzuren met een lager koolstof-gehalte is dat verschil nog grooter. Acetamid nu smelt bij 79° ; watervrij azijnzuur bij 16° , verschil = 63° . Daar mierenzuur bij -1° vloeibaar wordt, zou men op deze wijze voor het formamid een smeltpunt van 62° verkrijgen, vooronderstellende, dat het verschil in smeltpunt tusschen formamid en mierenzuur, even groot is als dat tusschen acetamid en azijnzuur. Deze uitkomst, zoo geheel met de ervaring in strijd, leidt echter tevens tot de vraag, of niet wellicht bijzondere oorzaken bestaan, die het vast worden van formamid bij de gewone temperatuur verhinderen.

Daartoe zouden kunnen worden gebragt:

1°. Sporen water, die het vast worden beletten, even als dit door BUTLEROW ¹⁾ bij trimethylcarbinol is waargenomen;

2°. daarbij in verband staande vrijwillige ontleding in blaauwzuur en water.

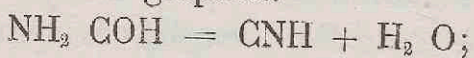
Een dergelijke invloed van water wordt waarschijnlijk gemaakt doordat formamid, waarvan gr. 0,2379 na verdampen met zoutzuur gr. 0,2748 salmiak = 30.22% N. hadden gegeven, bij eene tusschen -16° tot -20° liggende temperatuur, vast werd; terwijl formamid met een stikstof-gehalte van 28.75% (zie analyse p. 37) bij -25° nog niet in vasten toestand kon verkregen worden.

Het door afkoeling gevormd vaste formamid vertoont zich als eene sneeuw witte, straalvormig vast geworden massa.

De vrijwillige ontleding van het formamid volgt daaruit;

1) Lehrb. org. chem p. 231.

dat het, boven zwavelzuur geplaatst, langzaam, maar voortdurend in gewigt blijft afnemen, en zich rondom het zwavelzuur een rand van ammoniakzout telkens op nieuw vormt. Daar nu guajacpapier met kopersulfaat-oplossing bevochtigd in de ruimte gebragt, waarin het formamid boven zwavelzuur werd bewaard, zwak blaauw werd gekleurd, (een rood vochtig lakmoes-papier, en filtreer-papier met de kopersulfaat oplossing doortrokken, bleven onveranderd) is het waarschijnlijk, dat formamid onder deze omstandigheden langzaam in blaauwzuur en water wordt gesplitst.



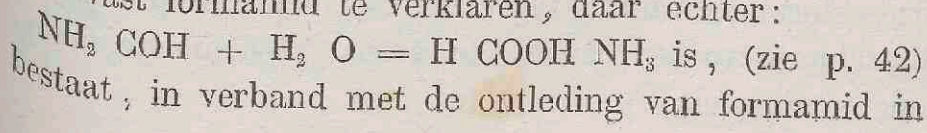
of te gelijkertijd, volgens de vergelijking:



ontleding in kooloxyd en ammoniak plaats grijpt, moet ik geheel in het midden laten. Daarentegen is het, met het oog op de op p. 45 e. v. te vermelden proeven, waarschijnlijk, dat tevens directe oxydatie van het formamid plaats grijpt.

Uit het voorgaande blijkt althans dit, dat in vrijwillige ontleding van formamid in cyaanwaterstof en water de reden kan gelegen zijn, waarom het bij gewone temperatuur niet in vasten toestand te verkrijgen is.

Wanneer men nu door vergrooten der oppervlakte de wateronttrekking zoekt te bespoedigen, door het formamid in zeer dunne lagen op glazen platen uit te strijken, dan ziet men langzamerhand over de gehele plaat zich kristalnaaldjes vormen, die, zeer hygroscopisch, in aanraking met de lucht dadelijk verdwijnen, om, weder, boven zwavelzuur geplaatst, op nieuw te verschijnen; men zou geneigd zijn deze naaldjes onvoorwaardelijk voor vast formamid te verklaren, daar echter:



bestaat, in verband met de ontleding van formamid in

water en blaauwzuur, de mogelijkheid dat zij mierenzuur ammoniak zijn.

De zeer geringe hoeveelheden, die op deze wijze worden verkregen, gepaard aan het bezwaar om kleine hoeveelheden formamid en mierenzuur ammoniak van elkander te onderscheiden, laten geene nadere beslissing toe. Daar het vaste ligchaam, dat op de plaat achterblijft, zelf gedurig in hoeveelheid afneemt, en ten slotte geheel verdwijnt, wordt ook hierdoor in elk geval de spontane ontleding van het formamid bewezen.

Ik mag hier herinneren aan het onderzoek van E. SCHEITZ e. a. (zie p. 34), waarbij de splitsing van formamid in $\text{H}_2\text{O} + \text{CNH}$ onder de invloed van cyaanzuur werd aangetoond; en tevens wijzen op hetgeen op (p. 47) zal worden gezegd.

Formamid is in zuiveren aether onoplosbaar; wordt echter door een mengsel van alcohol en aether gemakkelijk opgenomen; voegt men bij zulk eene oplossing weder aether in overmaat, dan scheidt zich het formamid in zijn geheel weder af.

In tegenwoordigheid van water, vooral onder den invloed van alkalien en zuren, gaat formamid spoedig in mierenzuur ammoniak over.

Eene versche waterige oplossing van formamid geeft aanvankelijk met neutraal ijzerchlorid geene reactie, langzamerhand echter wordt de vloeistof zwak rood, en dan donkerder gekleurd, ten slotte zet zich het bekende neerslag van overbasisch mierenzuur ijzer af. Eene oplossing van formamid, zonder toevoegen van ijzerchlorid bewaard, verhoudt zich op dezelfde wijze; ijzerchlorid toont daarin, in steeds toenemende mate, mierenzuur aan.

Verwarming bespoedigt de opname van water.

Sterke kali- en natronloog ontwikkelen in de koude reeds ammoniak.

Naar het voorbeeld van STRECKER¹⁾, die verbindingen van acetamid met salpeterzuur en zoutzuur daarstelde, trachtte ik dergelijke verbindingen van formamid te verkrijgen.

Salpeterzuur en formamid. Bij vermengen van koud sterk salpeterzuur en formamid neemt men dadelijk de prikkelende reuk van mierenzuur waar; laat men het mengsel in een vlakke schaal of op eene glazen plaat aan zich zelve over, dan blijft salpeterzuur ammoniak terug. Evenmin gelukte het mij eene verbinding van beide lichamen te verkrijgen, wanneer zij tot -40° en zelfs tot -20° afgekoeld, bij elkander gevoegd en dan geruimen tijd in afkoelende mengsels van genoemde temperaturen gedompeld werden. De massas bleven ook bij aanwending van formamid in overmaat volkomen vloeibaar, terwijl bij stijgende temperatuur weder de reuk naar mierenzuur optrad.

Zoutzuur en formamid. Wordt droog zoutzuurgas²⁾ op de oppervlakte van eene tot gemiddeld -5° afgekoelde alkoholisch-aetherische solutie van formamid geleid dan wordt zij grootendeels tot eene kristal massa vast. Op een filtrum gebragt en met aether gewasschen, verandert zij spoedig in een langzaam filtrerende kristalbrei; het terugblijvende is zoutzuur ammoniak, dat zich ook uit het filtraat in groote hoeveelheid afzet. Tusschen filtreerpa-

1) Ann. Chem. Pharm. 103, p. 321; Jahresb. 10, p. 341.

2) Waterig zoutzuur geeft met formamid reeds zeer spoedig mierenzuur en salmiak.

pier kan de massa niet worden geperst, daar zij daarbij geheel vervloeit.

Op deze wijze, waarop het STRECKER vrij gemakkelijk gelukte het zoutzuur acetanid zuiver te verkrijgen, kan derhalve zoutzuur formamid niet in een ter analyse geschikten vorm worden verkregen.

Het formamid werd daarom niet verder in aetherisch-alkoholische solutie, maar als zoodanig (de hoeveelheid daarvan bedroeg in deze proef $\pm$ gr. 6) goed afgekoeld tot gemiddeld -6° , aangewend, en daarover, van de lucht afgesloten, een langzame stroom droog zoutzuurgas geleid. Spoedig vormt zich op het formamid eene vaste korst, de zich daaronder bevindende vloeibare massa stolt als 't ware, wanneer zij door schudden met de zoutzuurdampen in aanraking wordt gebragt. Uit het koudmakend mengsel genomen, verhit de massa zich merkbaar.

Na de overmaat van zoutzuur door een stroom droog koolzuurgas te hebben verwijderd, werd de witte, uiterst hygroscopische massa met absoluten alkohol geschud, daarop gefiltreerd. Uit het filtraat zetten zich reeds spoedig octraëdrische kristallen van salmiak af, door zijne eigenschappen gemakkelijk herkenbaar, gr. 0.3095 daarvan gaven gr. 0.8257 chloorzilver.

$\text{NH}_3 \text{HCl} = 53.5$ berekend. gevonden.

$\text{Cl} = 35.5 \quad 66.36 \quad 66.01.$

De neutraal reageerende alkohol bevatte eene ruime hoeveelheid mierenzuur aethyl.

Het is dus waarschijnlijk, dat de vaste massa, die bij overleiden van droog zoutzuurgas over formamid ontstaat, zoutzuur formamid is, dat echter door zijne gemakkelijke ontleedbaarheid niet verder kan worden gezuiverd.

Formamid en oxyderende agentia.

Aldehyden bezitten de eigenschap, zuurstof bij de gewone temperatuur te absorberen, de hun kenschetsende groep COH gaat daarbij in COOH over, onder vorming van het overeenkomstig zuur.

Is derhalve het amid van mierenzuur tevens het aldehyd van carbaminzuur, dan is het waarschijnlijk, dat het door directe zuurstofopname in carbaminzuur zal kunnen overgaan.

Droog zuurstofgas bij gewone temperatuur. Wanneer men weinig formamid gedurende geruimen tijd bij de gewone temperatuur met droog zuurstofgas (evenals in alle volgende proeven uit kalium-bichromaat en zuiver zwavelzuur bereid) boven kwikzilver in eene glazen buis in aanraking laat, wordt geen absorptie van zuurstof waargenomen; het vrije gedeelte der buis bedekt zich echter over zijne geheele lengte met tal van kleine kristallen, door het gewapend oog goed te onderscheiden.

Het volumen van het gas verandert weinig, neemt echter iets toe, de ring van formamid, daardoor bij het dalen der kwikkelom aan de buis achtergelaten, wordt langzamerhand vast.

Deze proef spreekt niet duidelijk: in verband met het volgende, is het echter waarschijnlijk, dat hierbij werkelijk eene geringe oxydatie plaats grijpt.

Droog zuurstofgas bij hoogere temperatuur: Waarschijnlijk zou de oxydatie bij hoogere temperatuur spoediger plaats hebben. Daarom werd de verdeelde buis, die de zuurstof en het formamid bevatte, door overleiden van waterdamp, gedurende ruim vijf uren verhit. Een Hofmannsche dampdigtheidstoestel werd daartoe aange-

wend; na bekoelen was het vrije gedeelte der buis door een kristallijn, volkomen droog aanslag, dat zich gemakkelijk liet vervlugtigen, ondoorzigtig geworden. Het volumen was slechts weinig toegenomen. Het teruggebleven gas reageerde sterk alkalisch. De buis werd, na van aanhangend formamid te zijn gezuiverd, met een weinig absolute alkohol uitgespoeld; in het heldere vocht veroorzaakte absoluut alkoholisch chloorcalcium een geringe, maar goed waarneembare troebeling, die bij toevoegen van een druppel water verdween, en na eenig staan zich weder vormde. — Er was derhalve door directe zuurstofopname carbaminzuur ammoniak gevormd.

Ook in dit geval echter was de oxydatie, ofschoon goed zichtbaar, toch gering, hetgeen, de kleine aanrakings-oppervlakte van het formamid en de zuurstof in aanmerking genomen (de buis had ongeveer 18 ^{m. m.} diameter), niet te verwonderen valt. Aan dit bezwaar zou men eenigermate kunnen te gemoet komen door het formamid vóór het omkeeren der buis op het kwik te brengen; de wanden zullen dan geheel met de vloeistof worden bevochtigd en eene grootere aanrakings-oppervlakte geven. Daar de toestel, waarover ik beschikte, tijdelijk onbruikbaar was geworden, trachtte ik op de volgende wijze in genoemd bezwaar te voorzien. Het formamid werd op den bodem en langs de wanden van een kookkolfje verdeeld, in een oliebad tot 130°—140° verhit en daarover een langzame stroom droog zuurstofgas gevoerd. Ik hoopte in een sterk afgekoeld u-vormig buisje, waardoor het ontwijkende gas moest strijken, grootere hoeveelheden carbaminzuur ammoniak te zien afgezet. Na een half uur was echter slechts een naauw merkbaar aanslag ontstaan.

De proef werd niet voortgezet. Hetgeen hier door

vergrootten der oppervlakte wordt vergoed, weegt naar het schijnt op tegen het bezwaar, dat de zuurstof niet lang genoeg met het formamid in aanraking blijft, en de gemiddelde temperatuur daarvan verre beneden die van het bad blijft.

Het in het kolfje aanwezige gas riekte en reageerde sterk ammoniakalisch; tevens werd blaauwzuur door de reuk duidelijk onderscheiden. Onder deze omstandigheden was formamid derhalve reeds bij 130° — 140° in merkbare hoeveelheid in water en cyaanwaterstof gesplitst.

Zuurstofgas en platinmoor. In tegenwoordigheid echter van platinmoor geschiedt de oxydatie veel sneller. De bodem en wanden van een kolfje werden met platinmoor bedekt, en na zuurstof daarin te zijn geleid, formamid daarin gebragt en zooveel mogelijk verdeeld. Dadelijk trad koolzuur-ontwikkeling en sterke reuk naar ammoniak op; na eenigen tijd aan zich zelve te zijn overgelaten, werd een langzame stroom zuurstof door het kolfje geleid, en het ontwijkende gas door eene u-vormige, sterk afgekoelde buis gevoerd, waarin zich na eenigen tijd kristallen van carbaminzuur ammoniak, op bekende wijze herkenbaar, afzetten.

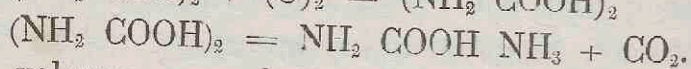
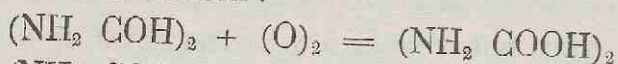
De vrij belangrijke dissociatie-spanning van carbaminzuur ammoniak bij gewone temperatuur wordt hierdoor tevens goed aangetoond.

Uit het voorgaande mag worden besloten.

1°. Dat formamid de eigenschap der aldehyden deelt om door directe absorptie van zuurstof in het overeenkomstig zuur te kunnen overgaan;

2°. dat het daarbij gevormd wordende carbaminzuur onder deze omstandigheden niet blijft bestaan, maar 2

moleculen daarvan, zich tot carbaminzuur ammoniak en koolzuur omzetten :



Het volumen van het vrijkomende koolzuur is juist gelijk aan dat der geabsorbeerde zuurstof; daarmede in overeenstemming werd het volumen in de beide eerstgenoemde proeven bijna onveranderd gevonden; de geringe volumen-vermeerdering is aan de dissociatiespanning van het gevormde carbaminzuur ammoniak toe te schrijven.

Rood rookend salpeterzuur en chroomzuur. Rood rookend salpeterzuur en chroomzuur oxyderen formamid met hevigheid en sterke warmteontwikkeling, onder ontwikkeling van koolzuur. Het aangewende chroomzuur was een weinig vochtig, daardoor traden kleine hoeveelheden mierenzuur op.

In beide gevallen werd in het terugblijvende veel ammoniak gevonden.

Overmangaanzuur kalium. Formamid, b. v. in een drooge reageerbuis, met kristallen van overmangaanzuur kalium druppelsgewijze in aanraking gebracht, veroorzaakt een sissend geluid, evenals of gloeiend ijzer met water in aanraking komt

De warmte-ontwikkeling is zeer hevig, zoodat een gedeelte van het formamid in blaauwzuur en water wordt gesplitst. Na eenige oogenblikken bedekken zich de wanden van de reageerbuis met stervormig gegroepeerde, naaldvormige kristallen, die, met zoutzuur, koolzuur ontwikkelen, met absoluut alcoholisch chloorcalcium, carbaminzuur calcium afscheiden.

Lood-hyperoxyd. Loodhyperoxyd, in overmaat aangewend, oxydeert formamid onder koolzuurontwikkeling

eveneens oogenblikkelijk. Carbaminzuur ammoniak kan gemakkelijk worden aangetoond.

Geel kwikzilveroxyd. Geel kwikzilveroxyd met weinig geconcentreerd formamid in aanraking gebracht, verwarmt zich sterk; onder koolzuur en ammoniak-ontwikkeling wordt kwikzilver afgescheiden. Wordt formamid met water verdund, dan lost het kwikzilveroxyd daarin zeer gemakkelijk op, en kan eene verbinding van beide ligchamen verkregen worden¹⁾. Om deze te bereiden verdunt men één deel formamid met drie deelen water en voegt bij kleine gedeelten en onder gedurig schudden zoolang kwikzilveroxyd toe, totdat zich een wit, vlokkig neerslag begint af te scheiden. Daar altijd nog een aanzienlijke reductie plaats grijpt, wordt de vloeistof gefiltreerd, en het terugblijvende met formamidhoudend water uitgespoeld. Het filtraat (dat ik A wil noemen) reageert alkalisch, geeft met alkohol van 80% een sterk, wit neerslag, dat afgefiltreerd en met alkohol uitgewasschen wordt, totdat zwavelammonium daarin geen kwikzilver meer aantoot.

Het uitwasschen geschiedt het best door het praecipitaat meermalen van het filtrum te nemen, en weder in alkohol te verdeelen. Het werd tusschen filtreerpapier aan de lucht gedroogd.

Bij analyse gaven:

1°	a.	gr. 0.3106	van deze verbinding	gr. 0.2757	HgS.
	b.	» 0.3793	» » » »	» 0.3377	»
2°	a.	» 0.2073	» » » »	» 0.1876	»
	b.	» 0.2767	» » » »	» 0.2512	»

1) Ook eene geconcentreerde oplossing van mierenzuur ammoniak lost kwikzilveroxyd op, onder daarop volgende afscheiding van een kristallijn ligchaam.

3°	{	a. gr. 0.8023 van deze verbinding	gr. 0.7356 HgS.
		b. » 0.3767 » » » »	» 0.3457 »
		c. » 1.6102 » » » »	» 0.3121 NH ₃ H. Cl.
		d. » 0.3121 NH ₃ H Cl gaven	» 0.8271 Ag Cl.
4°	{	a. » 0.4080 van deze verbinding	» 0.3764 HgS.
		b. » 1.0212 » » » »	» 0.1958 NH ₃ H Cl.
		c. » 0.1958 NH ₃ H Cl gaven	» 0.5214 Ag Cl.

óf

1.		2.		3.				4.		
a.	b.	a.	b.	a.	b.	c.	d.	a.	b.	c.
Hg = 76.53.	76.75.	78.00.	78.28.	79.04.	79.11.	—	—	79.53.	—	—
N = —	—	—	—	—	—	5.07.	5.01.	—	5.01.	4.98.

Het ligchaam werd voor de kwikbepalingen met zoutzuur bevochtigd, en onder zeer zachte verwarming in een bedekt bekerglas zooveel salpeterzuur toegevoegd, totdat het geheel was opgelost; na verdunnen met eene genoegzame hoeveelheid water werd zwavelwaterstof doorgevoerd, enz.

Voor 3c en 4b werd de verbinding met zoutzuur eeningent ijd gedigereerd, met water verdund en daarop door zwavelwaterstof het kwikzilver afgescheiden. Na filtratie en uitwasschen werd de vloeistof bij zachte warmte verdampt, zoo noodig nogmaals gefiltreerd, tot droog toe verdampt, bij 100° gedroogd, en het terugblijvende NH₃ H Cl gewogen.

Tot contrôle diende de chloorbepaling. De met 1, 2, 3 en 4 aangegeven analyses zijn gedaan met verschillende bereidingen. Ik constateerde, dat droogen in het luchtledig of boven chloorcalcium geen verandering in de uitkomst gaf.

Het kwikgehalte komt overeen met eene tussen

$(\text{NH}_2 \text{ COH HgO})$ en $(\text{NH}_2 \text{ COH HgO})_2 - \text{H}_2 \text{ O}$ wisselende samenstelling; het stikstofgehalte het meest met de eerste der beide formules.

$\text{NH}_2 \text{ COH. HgO}$ berekend: $(\text{NH}_2 \text{ COH. HgO})_2 - \text{H}_2 \text{ O}$ berekend:
 $= 261.$ $= 504$

Hg = 200 76.63

Hg = 400 79.37.

N = 14 5.36

N = 28 5.56.

$(\text{NH}_2 \text{ COH HgO})_2 - \text{H}_2 \text{ O}$ zou dan kunnen wezen $(\text{NH COH})_2 \text{ Hg. HgO}$.

Zooals bekend is bestaan én kwikzilver-, én kwikzilveroxyd-amid-verbindingen

Ook door water en door toevoegen van een weinig zoutzuur of salpeterzuur worden in het filtraat (A) een wit neerslag gevormd, het werd met alcohol gespoeld (water loopt steeds min of meer kwikhoudend door en kleurt het zwak geel).

1°. gr. 0,3146 van het neerslag door water gaven gr 0,2856 HgS.

2°. » 0,4518 » » » » » andere bereiding gaven gr. 0,4125 HgS.

3°. gr. 0,3163 van het neerslag door H Cl gaven gr. 0,2902 HgS. of

1°

2°

3°

Hg = 78.26.

78.71.

79.10.

De eigenschappen van deze laatste neerslagen en van het door alcohol verkregen ligchaam zijn dezelfde. Dat het eene formamid-verbinding is, volgt uit zijne geheele verhouding, en vooral ook hieruit, dat het in water verdeeld en met $\text{H}_2 \text{ S}$ ontleed een filtraat geeft, waarin na verwijdering van het overvloedig $\text{H}_2 \text{ S}$ mierenzuur op bekende wijze kan worden aangetoond.

Het is onoplosbaar in water en alcohol, gemakkelijk oplosbaar in formamid; deze oplossing verhoudt zich op dezelfde wijze tegenover alcohol, water en zuren, als

het filtraat (A.). Men mag daarom aannemen, dat de verbinding in het filtraat (A) in overvloedig formamid is opgelost, en de oorzaak van het ontstaan van het praecipitaat door toevoegen van water of alcohol daarin gelegen is, dat de verbinding in het verdunde formamid niet meer opgelost kan blijven. Daar zuren het formamid spoedig in mierenzuur ammoniak veranderen en derhalve het oplossingsmiddel wegnemen, vindt ook het praecipitaat daardoor veroorzaakt in het gezegde zijne verklaring.

Hiervoor pleit tevens, dat, wanneer men den bij het filtraat (A.) gevoegden alcohol weder laat verdampen, het aanvankelijk gevormde neerslag weder wordt opgelost. Nog verdient opmerking, dat in het filtraat, waarin water geen neerslag meer te weeg brengt, door alcohol nog een overvloedig praecipitaat ontstaat, terwijl het alcoholisch filtraat nog door zoutzuur wordt gepraecipiteerd.

Bij langzaam verdampen boven chloorcalcium zet zich uit het filtraat (A) voortdurend kwikzilver af, de vloeistof wordt ten slotte kleverig, vertoont echter volstrekt geen neiging tot kristallisatie; zij verhoudt zich tegenover alcohol enz. steeds op dezelfde wijze.

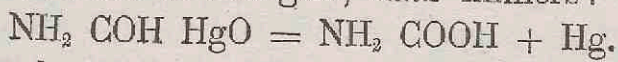
Wordt het filtraat (A) in het luchtledig geplaatst (met of zonder zwavelzuur), dan ontwikkelen zich spoedig gasbellen, die langzamerhand en in steeds toenemende mate de oppervlakte als een schuim bedekken; de verklikker der luchtpomp stijgt langzaam; eene schaal met barytwater bedekt zich spoedig met $\text{Ba}(\text{CO})_3$, rood lakmoespapier wordt blaauw gekleurd; kwikzilver wordt in metallischen toestand afgescheiden.

Wordt de verbinding in droogen toestand b. v. in een reageerbuis met gasgeleidingsbuisje slechts zacht verhit, dan ontwikkelen zich stroomen koolzuur en ammoniak,

en plant zich de ontleding van zelf door de massa voort. Kwikzilver scheidt zich af; bij bekoeling na eenigen tijd bedekken zich de wanden van het buisje met kristallen, die op bekende wijze onderzocht, carbaminzuur ammoniak bleken te zijn.

Door op de verbinding hard te slaan neemt zij eene blaauw-grijze kleur aan, en wordt derhalve onder uitscheiding van kwikzilver ontleed.

Deze feiten zijn met de formule $\text{NH}_2 \text{ COH HgO}$ gemakkelijk overeen te brengen, daar immers:



De formule $(\text{NH COH})_2 \text{ Hg. HgO}$ laat bezwaarlijk eene verklaring toe; ik ben derhalve geneigd om het te hooge kwikzilveragehalte bij bijna alle analyses gevonden aan bijmenging van eenige andere verbinding toe te schrijven.

In filtraat (A) geeft KHO een overvloedig wit neerslag, dat langzamerhand eene geelachtige kleur aanneemt. Ammoniak veroorzaakt ook een wit praecipitaat, echter in geringe hoeveelheid. Wordt bij het filtraat (A.) metallisch zink gevoegd, dan scheidt zich kwikzilver en zinkoxyd af, en na eenigen tijd bevat het filtraat noch zink, noch kwikzilver opgelost, het blijft bij toevoegen van zwavelammonium waterhelder.



STRECKER ¹⁾ gaf aan, dat kwikzilver-acetamid zich op dezelfde wijze tegenover zink en cadmium verhoudt.

Versch gepraecipiteerd is de verbinding in zoutzuur en salpeterzuur zeer gemakkelijk oplosbaar, in droogen staat iets moeilijker; worden deze zuren daarom in te groote hoeveelheid bij het filtraat (A) gevoegd, dan wordt het eerst gevormde neerslag weder opgelost.

1) l. c.

Bij toevoegen van slechts weinig salpeterzuur en verwarmen heeft afscheiding van kwikzilver en gasontwikkeling plaats. Bij aanwending van geconcentreerd zoutzuur geschiedt de oplossing onder aanzienlijke verwarming, terwijl daarbij zeer spoedig afscheiding van een vast wit ligchaam, calomel, ontstaat en tevens gasontwikkeling wordt waargenomen.

gr. 0.1656 daarvan gaven na uitwasschen, enz.
gr. 0.1637 HgS.

H	berekend:	gevonden:
$\text{Hg}_2 \text{Cl}_2 = 471.$		
$\text{HG} = 400$	84.93.	85.21.

Chloor werd kwalitatief aangetoond.

In verdund zoutzuur scheidt zich het $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ langzamer af; bij vrijwillige verdamping vormen zich zeer fijne naaldjes, waarvan gr. 0.2733 na persen en droogen tusschen filtreerpapier gaven gr. 0.1943 HgS.

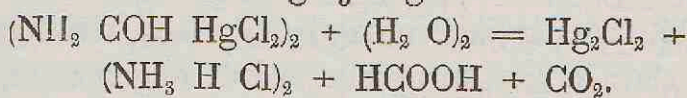
$\text{NH}_2 \text{COH. Hg Cl}_2$	berekend.	gevonden.
$= 316.$		

$\text{Hg} = 200$	63.29.	61.29.
-------------------	--------	--------

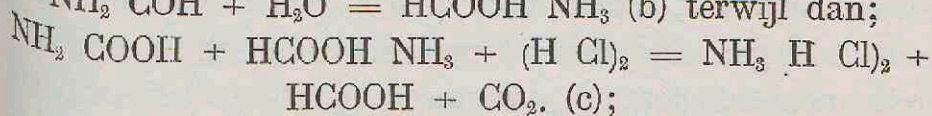
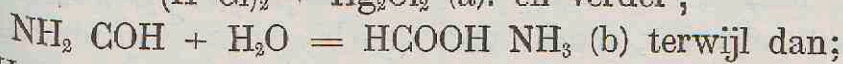
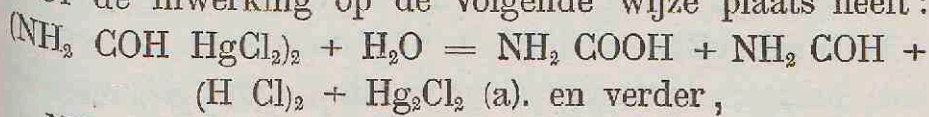
Neemt men in aanmerking, dat bij het verdampen voortdurend afscheiding van $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ plaats grijpt, hetwelk gedurig door filtreren moet worden verwijderd, en daar door ten slotte altijd eenig salmiak met het $\text{NH}_2 \text{COH. Hg Cl}_2$ zal gemengd wezen, waarvan het niet door omkristallisatie te zuiveren is, omdat het daarbij verder ontleed wordt, en evenmin door alkohol kan worden gescheiden, omdat het daarin weinig oplosbaar is, dan zal men in het te gering gevonden kwikgehalte geen bezwaar vinden om aan dit ligchaam de gestelde formule toe te kennen, en daarin tevens eene bevestiging zien van de formule $\text{NH}_2 \text{COH HgO}$ voor de oorspronkelijke verbinding.

Wordt het $\text{NH}_2 \text{ COH Hg Cl}_2$, wanneer het volkomen droog is in water opgelost, dan reageert de solutie dadelijk sterk zuur en wordt eenig $\text{Hg}_2 \text{ Cl}_2$ afgescheiden.

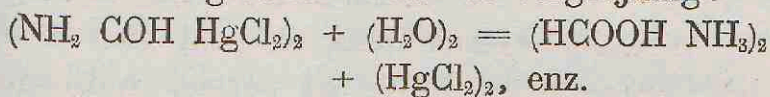
De ontleding in tegenwoordigheid van water wordt voorgesteld door de vergelijking:



Of de inwerking op de volgende wijze plaats heeft:



dan wel geschiedt naar de vergelijking:



moet ik in het midden laten. Eene waterige oplossing toch van sublimaat met overvloedig formamid bedeed, verhoudt zich op dezelfde wijze als de oplossing van het $(\text{NH}_2 \text{ COH Hg Cl}_2)$. In de koude heeft na eenigen tijd, en bij verwarming tot ongeveer 80° dadelijk, sterke afscheiding van calomel in paarlmoerglanzende plaatjes onder ontwikkeling van veel koolzuur, zure reactie der vloeistof en reuk naar mierenzuur, plaats. Voor mierenzuur ammoniak moet de reactie dezelfde wezen.

Eene absoluut alcoholische oplossing van Hg Cl_2 wordt door formamid sterk gepraecipiteerd; het neerslag is in het filtraat eenigzins oplosbaar; ook bij volkomen afsluiting der lucht ziet men langzamerhand paarlmoerglanzende plaatjes van $\text{Hg}_2 \text{ Cl}_2$ worden. Ik heb niet verder nagegaan of hier het $\text{NH}_2 \text{ COH Hg Cl}_2$ gevormd wordt. Anilin vereenigt zich, zooals bekend is, onder dergelijke omstandigheden met Hg Cl_2 .

Het $\text{NH}_2 \text{ COH. Hg Cl}_2$ wordt ook aan de lucht liggende ontleed onder terugblijven van $\text{Hg}_2 \text{ Cl}_2$ in den vorm van de oorspronkelijke verbinding.

Zilveroxyd. Vochtig zilveroxyd wordt zeer gemakkelijker in verdund formamid opgelost; men ziet daarbij, evenals bij het kwikzilveroxyd, zich een wit ligchaam vormen, dat in het formamid wordt opgenomen. Bijna te gelijker tijd scheidt zich echter zilver af onder gasontwikkeling; gefiltreerd blijft de vloeistof slechts een oogenblik helder; door afgescheiden zilver wordt zij spoedig zwart gekleurd; soms wordt daarbij een vrij goede spiegel verkregen. De vloeistof reageert alkalisch en ontwikkelt met salpeterzuur, wanneer grootere hoeveelheden zilveroxyd en formamid werden aangewend, veel koolzuur.

Door toevoegen van alcohol ontstaat in het filtraat geen neerslag. Zoutzuur scheidt dadelijk AgCl af.

Er schijnt derhalve eene verbinding te ontstaan bij inwerking van Ag_2O op formamid, die echter door hare onbestendigheid niet kon worden onderzocht.

Salpeterzuur zilver. Diezelfde onbestendigheid kenmerkt ook eene verbinding van salpeterzuur zilver met formamid, die zich als een helder neerslag afscheidt, wanneer formamid bij eene alcoholische zilvernitraatoplossing wordt gevoegd. Zij wordt onder zwart worden bijna oogenblikkelijk ontleed, schijnt overigens eenigzins in alcohol oplosbaar, daar het praecipitaat door de eerste druppels formamid veroorzaakt bij schudden weder verdwijnt.

Noch eene dergelijke oplossing, noch het filtraat kon, ook bij zooveel mogelijke lichtafsluiting, voor ontleding worden behoeft.

Door toevoegen van eenige druppels ammoniakalische absoluten alcohol lost zich het neerslag, door formamid in

absolunt alcoholisch zilvernitraat veroorzaakt, gemakkelijk op, terwijl uit deze oplossing bij langzaam, soms langdurig, verhitten bij 50° — 60° goede zilver spiegels worden verkregen. *Derhalve heeft formamid met de aldehyden de eigenschap gemeen, om zilver uit eene ammoniakalische zilveroplossing in den vorm van een spiegel af te scheiden.* De reductie heeft ook in de koude, ofschoon veel langzamer plaats, daarbij wordt echter geen spiegel gevormd.

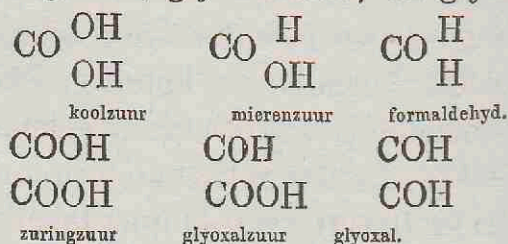
In waterige oplossing verhoudt formamid zich als mierenzuur, en reduceert eene ammoniakalische zilveroplossing niet.

Opmerkelijk is het, dat mierenzuur met eene absoluut alcoholische oplossing, wel eene ammoniakalische absoluut-alcoholische zilveroplossing reduceert, en het afgescheiden zilver bij zeer langzaam verhitten *in den vorm van een spiegel* afzet

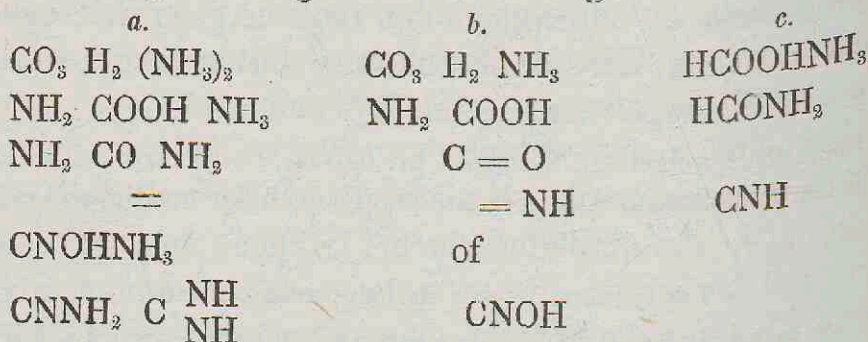
Herhaalde malen werden dergelijke spiegels van formamid en mierenzuur (ik gebruikte zuiver mierenzuur ammoniak, dat zich in absoluten alcohol vrij goed oplost), te gelijker tijd bereid, en ter contrôle steeds eene ammoniakalische absoluut-alcoholische zilveroplossing naast de beide anderen geplaatst; deze laatste bleef altijd onveranderd. Uit de formamid-oplossing zette zich het eerst, uit de mierenzuur-oplossing veel later de spiegel af; de spiegel uit de formamid-oplossing is donkerder, die van mierenzuur meer grijsachtig. Ik overtuigde mij, dat ook na het gevormd zijn der spiegels de oplossingen nog ammoniakalisch reageerden. Groote overmaat van NH_3 is overigens te vermijden; bij het verhitten late men de temperatuur langzaam stijgen.

Het mierenzuur doet zich hier derhalve als een aldehyd kennen. De deze lichamen karakteriserende groep COH is daarin immers ook bevat: $\text{H CO OH} = (\text{HCO}) \text{OH}$;

naar zijne samenstelling is het trouwens het eerste (half-) aldehyd van koolzuur, terwijl het formaldehyd daarvan het eigenlijke aldehyd is. Er bestaat immers dezelfde verhouding tusschen koolzuur, mierenzuur en formaldehyd als tusschen zuringzuur, glyoxalzuur, en glyoxal;



Het verband tusschen koolzuur, carbaminzuur, mierenzuur, formamid enz., blijkt nog duidelijker uit de volgende rangschikking dezer verbindingen:



In verticale rigting verschillen de leden van a, b, en c, opvolgend om $\text{H}_2 \text{ O}$, in horinzotale rigting a en b om NH_3 , a en c om $\text{NH}_3 + \text{O}$, b en c om O . Verdere toelichting is wel overbodig.

Ik wil slechts met het oog op de mij gelukte omzetting van bicarbonaat van ammoniak in ureum (zie p. 25), meer bijzonder op de reeks b wijzen.

Ammoniak en formamid. Wanneer in eene buis, met droog ammoniakgas boven kwikzilver gevuld, eenig formamid wordt gebragt, neemt het volumen af; het gas wordt derhalve geabsorbeerd. Eene vaste verbinding

wordt echter ook na dagen niet gevormd. Evenmin wordt deze verkregen, wanneer men het formamid als zoodanig of in aether-alkohol opgelost, bij eene temperatuur van gemiddeld -6° met ammoniakgas verzadigt (het gas werd op de oppervlakte der vloeistof geleid). Door toevoegen van meerdere hoeveelheid aether bij de met ammoniak verzadigde aetherisch-alkoholische solutie wordt het formamid weder afgescheiden.

Daarom werd de absorptie van eene gewogen hoeveelheid formamid (bevat in een glazen bolletje met uitgetrokken *open* staart) in een bekend volumen ammoniakgas bepaald. De opening, waardoor het formamid met het gas in aanraking kwam was zeer klein, desniettegenstaande was de absorptie in den beginne goed merkbaar; eerst toen na dagen het volumen onveranderd bleef, werd de absorptie als geeindigd beschouwd.

Hoeveelheid aangewend formamid gr. 0.0724							
Volumen droog ammoniakgas vóór absorptie. bij 0° en 760 mm. 140.07 Cub. C.							
"	"	"	ná	"	"	"	130.22 "
derhalve geabsorbeerd						9.85	"

of in gewicht gr 0.0075 ammoniak. Het formamid heeft derhalve 10.30% ammoniakgas opgenomen.

Een aan de aldehydammoniakverbindingen analoog opgebouwd NH_2 COH NH_3 vraagt 27,42% NH_3 ; $(\text{NH}_2 \text{ COH})_3 \text{NH}_3$ zou 11.18% verlangen.

Zuur zwaveligzuur natrium en formamid. Aldehyden zijn verder gekarakteriseerd door de eigenschap zich met zuur zwaveligzure alkaliën tot kristalliseerbare verbindingen te kunnen verenigen.

Formamid bij eene verzadigde oplossing van bisulfiet van natrium gevoegd, doct volstrekt geene verwarming ontstaan, ook wordt geen vast ligchaam afgezet. Na

herhaalde malen, ook onder afkoeling, te vergeefs de bereiding van eene bisulfiet-verbinding te hebben beproefd, werd door vermengen van eene waterige oplossing van natrium-bisulfiet met overvloedig formamid en praecipiteren met alkohol, een ligchaam in fijne kristallen verkregen¹⁾, dat weder in water opgelost nogmaals met alkohol werd neergeslagen. In droogen staat gaven gr. 0.2192 daarvan met een mengsel van koolzuur natrium en salpeter verhit, enz. gr. 0.3437 Ba SO₄.

NH ₂ COH Na HSO ₃	berekend:	gevonden:
= 149.		
S = 32	21.47.	21.53.

Wanneer het mogt gelukken formamid 2 atomen waterstof te doen opnemen, dan zou daarbij een ligchaam kunnen ontstaan, dat tot carbaminzuur in dezelfde verhouding staat als aethylalkohol tot azijnzuur:

NH ₂ CH ₂ OH	NH ₂ COOH.
Carbamyalkohol.	Carbaminzuur.
CH ₃ CH ₂ OH	CH ₃ COOH.
Aethylalkohol.	Azijnzuur.

Uit hetgeen echter BEREND omtrent de verhouding van formamid tegenover eenige reducerende agentia geleerd heeft (zie p. 33) volgt, dat het daardoor wordt ontleed. Zink op formamid gedurende langen tijd inwerkende, schijnt onder geringe gasontwikkeling tot de vorming van eenig metylamin aanleiding te geven.

Absoluut alcoholisch kali ontwikkelt met formamid

1) Eene geconcentreerde oplossing van ureum (carbaminzuur-keton) geeft met eene solutie van Na H SO₃ geene verwarming noch afscheiding van een vast ligchaam. Welligt kan op analoge wijze als boven beschreven door alkohol eene verbinding worden afgezonderd.

dadelijk veel ammoniak, terwijl na eenigen tijd kristallen worden afgescheiden, die de eigenschap van mierenzuur kalium vertoonen. Eene aan de inwerking van alcoholisch kali op aldehyden (b. v. bitteramandelolie) beantwoordende reactie schijnt niet plaats te grijpen.

Wat zijne samenstelling aangaat, is de carbamylalkohol volstrekt homoloog met het oxyaethylamin, zooals bekend verkregen door inwerking van ammoniak op aethyleen-oxychloruur. Op overeenkomstige wijze zou derhalve oxymethylamin = carbamylalkohol uit ammoniak en methyleen-oxychloruur (onbekend) moeten kunnen ontstaan. Uit deze opmerking volgt de naauwe samenhang van het hypothetische ligchaam $\text{NH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$ met de methyleen-verbindingen. Welligt zal het altijd hypothetisch blijven. Het bestaan toch van analoge methyleenverbindingen is hoogst twijfelachtig geworden, sedert aan uitstekende chemici de bereiding daarvan niet gelukt is in reacties, waarin die verbindingen, volgens analoge omzettingen bij de volstrekt homologen van methyleen, moesten zijn ontstaan.

Het formamid kan als carbaminzuur aldehyd beschouwd, nog tot menige belangrijke reactie aanleiding geven; het zou overbodig zijn om deze op te noemen.

Ik wil nog slechts hierop wijzen, dat, wanneer het gelukken mogt de zuurstof in het formamid door zwavel te verplaatsen, men een ligchaam $\text{NH}_2 \text{CSH}$ zou verkrijgen, dat als sulfocarbaminzuur-aldehyd en als thioformamid zou kunnen worden beschouwd, en dat welligt tot het dikwijls gezochte maar nog niet gevonden thioformylzuur zou kunnen leiden.

Ik kan daaromtrent slechts mededeelen, dat droog zwavelwaterstof over formamid geleid daardoor geabsorbeerd wordt. Na de inwerking gedurende geruimen tijd

te hebben voortgezet, bleek de vloeistof nog volkomen in water en alkohol oplosbaar te wezen; geen ligchaam werd daardoor afgescheiden. Na lang staan zette zich veel zwavel af; overigens had geene verandering plaats gegrepen; door ijzerchlorid echter werd dadelijk veel mierenzuur aangetoond.

Vrije gezuiverde zwavel werkt evenmin op formamid in, noch bij gewone, noch bij langzaam tot 100° stijgende temperatuur.

Eene poging om, langs een omweg door middel van het sulfocarbaminzuur calcium tot het $\text{NH}_2 \text{C S H}$ te komen, leidde tot geen resultaat, omdat het mij niet gelukte het calcium-sulfocarbamaat daar te stellen.

Uit het voorgaande onderzoek blijkt althans met hooge mate van waarschijnlijkheid, dat wanneer men later welligt door reductie van carbaminzuur, carbaminzuuraldehyd zal leeren maken, dit identisch zal blijken te wezen met het amid van mierenzuur.

Daar de gesubstitueerde formamiden, vooral het phenylformamid, bestendiger zijn, dan het formamid zelf, is het aan te bevelen, om deze met het oog op hunne aldehydachtige eigenschappen te onderzoeken. Behalve door zijne meerdere bestendigheid schijnt het phenylformamid daartoe ook voornamelijk door zijne gemakkelijke bereidingswijze geschikt. Het werd naar de methode van A. W. HOFMANN door *snelle* destillatie van één molecule zuringzuur met een molecule aniline bereid. Het neutraal reagerende destillaat werd door toevoegen van sterke natronloog dadelijk door afscheiding van natriumphenylformamid vast (HOFMANN). Met salpeterzuur zilver in alcoholische oplossing en een druppel ammoniak zacht verwarmd, werd een goede spiegel verkregen. Wordt

eene oplossing van natriumbisulfiet toegevoegd, dan drijft het phenylformamid als eene gele laag boven, die bij schudden zich spoedig om de wanden in vasten staat afzet.

Deze voorloopige proeven laten van een onderzoek van dit ligchaam in de aangegeven rigting goede resultaten verwachten.

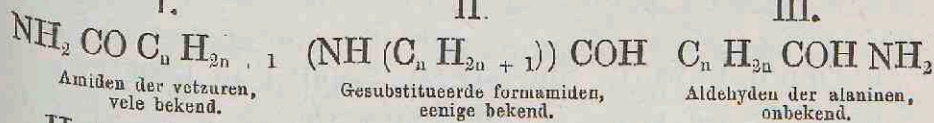
Het formamid is het uitgangspunt van drie isomere reeksen ¹⁾



I.

II.

III.



Amiden der vetzuren,
vele bekend.

Gesubstitueerde formamiden,
eenige bekend.

Aldehyden der alaninen,
onbekend.

Het carbaminzuur staat met deze drie reeksen in naauw verband, voor II en III is dit duidelijk, voor I na de opmerking, dat b. v. Acetamid zuurstof opnemende in methyllurethaan moet overgaan.

Het is van belang, om ook deze beschouwingen, aan de proef te toetsen. Zij alleen kan en mag over de juistheid daarvan beslissen.

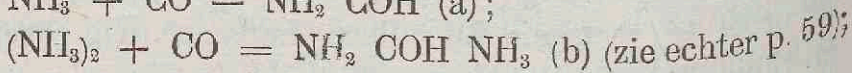
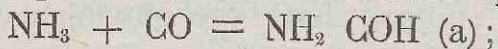
¹⁾ Daarvan leidt zich dan weder genetische reeksen (overeenkomstige zuren, alkoholen enz.) af.

HOOFDSTUK III.

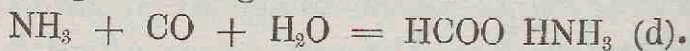
Kooloxyd- en ammoniakgas.

Formamid wordt bij koken gesplitst in kooloxyd en ammoniak. De vraag ligt derhalve voor de hand, of beide gassen, onder bepaalde omstandigheden zich wellicht omgekeerd tot formamid vereenigen, of op welke wijze zij op elkander inwerken?

De gevallen, die hier kunnen optreden, zijn:



en in tegenwoordigheid van water:



KUHLMANN¹⁾ toonde aan, dat de reactie (c) plaats grijpt, wanneer beide gassen door eene gloeiende buis worden geleid.

BERTHELOT²⁾ ging de inwerking van kooloxyd en ammoniak na bij hoogere temperatuur in tegenwoordigheid van koperdraaisel of natrium, in de hoop koolwaterstoffen te zien ontstaan; zij werden echter niet gevormd.

1) Ann. Chem. Pharm. 38, p. 62; Gerhardt chim. org. 1, p. 305.

2) Ann. chim. phys. [3] 53, p. 104; Jahresb 11, p. 216.

Alkoholisch ammoniak absorbeert volgens BERTHELOT ¹⁾ bij gewone temperatuur geen kooloxyd; het wordt echter gemakkelijk door eene ammoniakalische koperchloruur oplossing opgenomen ²⁾. Ik vond evenwel niet vermeld, of BERTHELOT naging of beide gasen onder die omstandigheden op elkander inwerken.

In den aanvang reeds werden de proeven, die ik mij voorgenomen had hierover te nemen, afgebroken, omdat ik bemerkte, dat het kooloxyd, hetwelk ik aanwendde een reuk bezat, dien ik aan onzuiverheid meende te moeten toeschrijven, daar dit gas immers tot heden steeds als reukloos is beschreven. Geruimen tijd heb ik mij daarom met de bereiding daarvan bezig gehouden en trachtte te vergeefs het in reukloozen toestand te verkrijgen.

Kooloxyd en ammoniakgas onder den invloed van den inductiestroom. De eenige proeven over de inwerking van CO op NH₃ genomen, die voor mededeeling vatbaar zijn, hebben betrekking op de verhouding van kooloxyd en ammoniak tegenover den inductiestroom.

In eene eudimeterbuis met ingesmolten platinumdraden werden nagenoeg gelijke maten goed gedroogd ammoniakgas en kooloxyd gebragt. Het ammoniakgas was op gewone wijze bereid en goed gedroogd, het kooloxyd uit (door omkristallisatie gezuiverd) zuringzuur met zuiver zwavelzuur gemaakt. Van de grootste hoeveelheid koolzuur door kali, natronkalk en kalkmelk ontdaan, worden sporen daarvan nog verwijderd door het in een gasometer opgevangen en eenigen tijd met kaliloog in aanraking

1) Ann. Chim. Phys. [3] 61, p. 463; Jahresb. 14, p. 108.

2) Bul. soc. chim. 1866, V, p. 193; Ann. Chem. Pharm. 140, p. 142; Jahresb. 19, p. 150.

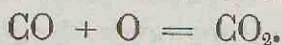
te laten. Bij deze, evenals bij andere proeven daarmede gedaan, werd het eerst opgevangen, wanneer het door eene zoutzure koperchloruuroplossing nagenoeg geheel werd geabsorbeerd. Het werd door eenige flesschen met sterk zwavelzuur en stukken glas gevuld gedroogd.

Het mengsel van kooloxyd en ammoniak werd aan den vonkenstroom van een Rhumkorf'schen inductietoestel blootgesteld. Het volumen der gassen nam daarbij spoedig ongeveer evenveel toe als voor de ontleding van ammoniak in waterstof en stikstof wordt gevorderd. Langzamerhand begon het volumen weder af te nemen, en vormde zich aan het bovenste gedeelte der buis een zwart aanslag, dat slechts weinig toenam¹⁾; aan de wanden der buis werden kleine witte naaldjes zichtbaar, met het gewapend oog goed te onderscheiden; reeds spoedig werden zij echter met donker gekleurde vlekjes bedekt. Tegelijkertijd condenseerde zich eenige vloeistof, die langs de wanden afvloeiende de gekleurde produkten gedeeltelijk medenam en langzamerhand een donkeren ring op het kwik vormde. Gedurende drie weken werd de proef bijna onafgebroken voortgezet en eerst als geeindigd beschouwd, toen het overgebleven gasmengsel (ongeveer een vierde van het oorspronkelijk aangewende) niet meer merkbaar in volumen veranderde. In de sterk gekleurde vloeistof werden sporen cyaanwaterstof op bekende wijze als berlijnsch blaauw aangetoond. Het aangevoerde wetigt het besluit, dat de inwerking van kooloxyd en ammoniak onder den invloed van den inductiestroom volgens formule (c) plaats heeft. Het cyaanwaterstofzuur-ammoniak wordt immers aan

1) Bij zekere dikte werd de violet gekleurde vonk daardoor groen gezien; het dunne laagje scheen derhalve slechts groen licht door te laten.

het licht onder afscheiding van donkergekleurde produkten (azulminzuur) ontleed.

Opmerkelijk is bij deze proef de afscheiding van eenig zwart ligchaam, en de blijkbare regeneratie van ammoniak, — te meer, omdat HOFMAN en BUFF ¹⁾ het kooloxyd door den invloed van den inductiestroom niet in kool- en zuurstof konden splitsen, en stilstof en waterstof gezegd worden zich niet direct met elkander te kunnen vereenigen. Kooloxyd nu op verschillende wijze daargesteld (zie p. 68) gaf steeds bij doorgang van den vonkenstroom eenige afscheiding van een zwart ligchaam, terwijl in het aanvankelijk volkomen koolzuur-vrije gas door barytwater koolzuur kon worden aangetoond (als tegenproef werd eene hoeveelheid van het gebruikte gas in eene tweede buis bewaard; hierin bleef barytwater helder). Het schijnt derhalve, dat het proces aldus verloopt:



Dit is in overeenstemming met hetgeen E. SARASIN ²⁾ mededeelt, die de ontleding van kooloxyd in zeer verdunden staat door den inductiestroom heeft aangetoond.

Laat men den stroom door ammoniakgas gaan, dan wordt dit spoedig in stikstof en waterstof ontleed. De proef werd gedurende acht dagen voortgezet, maar na ontleeding geene belangrijke volumenvermindering waargenomen; het gestadig bewegen der kwikkolom scheen evenwel eene neiging tot hereeniging tusschen beide gassen aan te geven. Eenig ammoniak bleek dan ook na het afbreken der proef aanwezig te zijn, weinig

1) Ann. Chem. Pharm. 113

2) Pogg. Ann. 140, p. 433.

water gaf namelijk eene geringe, maar goed merkbare absorptie, rood lakmoes werd blauw gekleurd, en door den reuk ammoniak duidelijk onderscheiden. Analooq aan de ontleding van koolzuur in kooloxyd en zuurstof en daarop volgende hereeniging der beide gassen, schijnt ook hier, ofschoon in veel geringere mate eene dergelijke reactie plaats te grijpen. Een evenwigtstoestand zal daarbij optreden, wanneer in gelijke tijden evenveel ammoniak gevormd als ontleed wordt (in tegenwoordigheid van kooloxyd, wordt de geringe hoeveelheid ammoniakgas gedurig weggenomen en kan derhalve steeds op nieuw vorming daarvan plaats grijpen)

Hieruit volgt tevens, dat stikstof en waterstof zich onder den invloed van den inductiestroom tot ammoniak kunnen vereenigen.

Over de bereiding van kooloxydgas. Kooloxydgas werd bereid:

1°. door versch uitgegloeide houtskool en zacht uitgegloeid wit marmer;

2°. door verhitten van omgekristalliseerd zuringzuur met zuiver zwavelzuur, en het gas direct opgevangen, of eerst in eene zoutzure koperchloruuroplossing geleid, en daaruit weder ontwikkeld;

3°. uit oxalzuur barium;

4°. uit mierenzuur ammoniak;

5°. uit zuiver reukloos koolzuur (door verhitten van Na HCO_3 verkregen), door ontleding daarvan door den vonkenstroom en absorptie van het niet ontlede koolzuur en de afgescheiden zuurstof door eene alkalische oplossing van pyrogallzuur.

Wanneer zooals bij 1°, 2°. en 3°. het kooloxyd met koolzuur verontreinigd was, werd dit door kaliloog,

natronkalk of kalkmelk geheel verwijderd — Wordt het mengsel van koolzuur en kooloxyd, bij verhitten van zuringzuur en zwavelzuur verkregen, direct in eene zoutzure koperchloruuroplossing geleid, dan wordt het kooloxyd zeer onvolledig geabsorbeerd; men moet eerst door kaliloog het grootste gedeelte van het koolzuur wegnemen.

De koperchloruuroplossing houdt ook eenig CO_2 terug, waarvan het kooloxyd uit eene dergelijke solutie ontwikkeld door kaliloog moet worden ontdaan, daardoor wordt tevens eenig medegevoerd zoutzuur teruggehouden.

Naar eene der bovengenoemde methoden bereid, ver-
toont het kooloxyd steeds een eigenaardigen reuk, die des te sterker optreedt, naar mate meerdere zorgvuldigheid bij de bereiding wordt in acht genomen. Vooral boven eene zoutzure koperchloruuroplossing is de reuk van het kooloxyd gemakkelijk waar te nemen. Na gedurende maanden boven water te zijn bewaard gebleven, had het zijn reuk behouden. In zeer langzamen stroom door eene gloeiende glazen buis geleid, bleef het riekend; nadat de inductiestroom gedurende eenige dagen op het gas had gewerkt en de afzetting van het zwarte aanslag niet meer merkbaar vermeerderde, bleek de reuk volstrekt dezelfde te zijn gebleven.

Het kooloxydgas op gewone wijze bereid is derhalve een riekend gas.

Ik moet evenwel geheel in het midden laten of welligt ook een reukloos kooloxyd, en derhalve 2 toestanden daarvan (analoog aan gewone zuurstof en ozon) bestaan.

The first of these is the fact that the
 system of taxation is not uniform
 throughout the country. In some
 parts the tax is very high, while in
 others it is very low. This is due to
 the fact that the system of taxation
 is not uniform throughout the country.
 In some parts the tax is very high,
 while in others it is very low. This
 is due to the fact that the system of
 taxation is not uniform throughout the
 country. In some parts the tax is very
 high, while in others it is very low.
 This is due to the fact that the system
 of taxation is not uniform throughout
 the country. In some parts the tax is
 very high, while in others it is very
 low. This is due to the fact that the
 system of taxation is not uniform
 throughout the country. In some parts
 the tax is very high, while in others
 it is very low. This is due to the fact
 that the system of taxation is not
 uniform throughout the country. In
 some parts the tax is very high, while
 in others it is very low. This is due
 to the fact that the system of taxation
 is not uniform throughout the country.

STELLINGEN.

I.

Divers heeft geen recht om aan te nemen, dat het koolzuur ammoniak van den handel uit 1 mol. dubbelkoolzuur en 1 mol. carbaminzuur ammoniak bestaat.

II.

Er bestaat verband tusschen kleur en structuur bij organische lichamen.

III.

Geene ontwikkeling der scheikunde, zonder beoefening van de leer der structuur.

IV.

Nadere onderzoekingen over het chlorophyllum zijn zeer wenschelijk.

V.

Het is nog onmogelijk om te beoordeelen of er al dan niet identiteit bestaat tusschen de geleidingscoëfficiënten van warmte en electriciteit.

VI.

Phosphorescentie van verdunde gassen, moet worden toegeschreven aan de vorming van ozon.

VII.

Sponsen zijn coelenteraten.

VIII.

Honigdauw wordt door aphiden veroorzaakt.

IX.

Noorderlicht schijnt tot de electrische verschijnselen gerekend te moeten worden.

X.

Het in den handel brengen van arsenik-houdende voorwerpen, behoorde te zijn verboden.

