DE KOOLSTOF

EN HARE

VERBINDINGEN.

LEIDDRAAD

BIJ DE

STUDIE DER ZOOGENAAMDE ORGANISCHE CHEMIE

DOOR

A. P. N. FRANCHIMONT.

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

1ste Stuk.

LEIDEN, E. J. BRILL.
1889.

Dit werk zal verschijnen in vier stukken, die elkander zoo spoedig mogelijk zullen opvolgen.

Men verbindt zich voor het geheele werk.

Q. oct.
2104 c

DE KOOLSTOF

EN HARE

VERBINDINGEN.

9° 2104
C. nº 96a.

DE KOOLSTOF

EN HARE

VERBINDINGEN.

LEIDDRAAD

BIJ DE

STUDIE DER ZOOGENAAMDE ORGANISCHE CHEMIE

DOOR

A. P. N. FRANCHIMONT.



LEIDEN. — E. J. BRILL.
1889.

De leiddraad bij de studie der zoogenaamde organische chemie, welken ik mijnen leerlingen thans aanbied, zal, naar ik vertrouw, voor hen, die eenig inzicht wenschen te verkrijgen in dit belangrijke gedeelte der wetenschap, tijdelijk een wegwijzer kunnen zijn.

A. P. N. F.

INLEIDING.

Koolstof is, zooals het woord te kennen geeft, de stof, waaruit kool (steenkool, houtskool enz.) hoofdzakelijk bestaat.

Zij behoort tot die stoffen, welke men tegenwoordig elementen noemt; eene benaming, die men, ongeveer eene eeuw geleden, op voorstel van den Franschen geleerde LAVOISIER, overeengekomen is om aan iedere zelfstandigheid te geven, welke met de tijdelijk ons bekende hulpmiddelen niet in verschillende bestanddeelen gescheiden kan worden en die ons op dien grond niet samengesteld, maar enkelvoudig toeschijnt. Hetzelfde voorstel was reeds anderhalve eeuw te voren door den Engelschen geleerde BOYLE gedaan, maar had toen geen ingang gevonden. Deze overeenkomst heeft zich zeer bruikbaar getoond, omdat zij geene verandering behoefde te ondergaan, toen er nieuwe hulpmiddelen tot scheiding bekend werden, door welke het bleek dat eenige voor enkelvoudig gehouden stoffen samengesteld waren; en mocht later hetzelfde nogmaals blijken voor sommigen onzer tegenwoordige elementen, ook dan nog kan zij blijven bestaan.

Dit boek, de titel duidt het reeds aan, is een leiddraad bij de studie van de koolstof en hare verbindingen met de overige elementen; het handelt over een gedeelte der chemie, die de leer is van alle elementen en van hunne verbindingen onderling, van de wetten volgens welke deze gevormd, vervormd en ontleed worden, van het verband tusschen samenstelling en eigenschappen.

Men heeft het hier te behandelen gedeelte der chemie organische chemie genoemd, omdat vele koolstofverbindingen in het organisme van planten en dieren gevormd en omgezet worden.

Slechts verbindingen maken het onderwerp dezer leer uit, geen mengsels, zooals de natuur en de nijverheid in groot aantal leveren; deze worden alleen dan aangehaald of ter loops behandeld, als zij verbindingen (of elementen) in eenen voor hunne afzondering geschikten vorm bevatten, zoodat zij als moederstof voor de bereiding ervan kunnen dienen, of als zij om andere redenen geacht worden van buitengewoon belang te zijn.

Door slechts verbindingen te behandelen beperken wij ons onderwerp, maar dan moeten wij ook kenteekenen hebben om ze van mengsels te kunnen onderscheiden. Het is niet gemakkelijk die aan te geven, omdat indeelingen zooals deze, die wij, om ons de studie mogelijk te maken, genoodzaakt zijn aan te brengen, in de natuur gewoonlijk niet bestaan; bij eene diepere studie worden overgangsvormen en overgangstoestanden aangetroffen, welke nòch tot de eene, nòch tot de andere onzer kunstmatige klassen uitsluitend behooren.

Dit geval doet zich ook elders voor; zoo spreekt men gewoonlijk van de drie aggregaattoestanden der lichamen — den vasten, den vloeibaren en den gasvormigen —; maar reeds bij eene oppervlakkige waarneming kunnen wij verschillende graden van vastheid onderscheiden, zooals: hard, bros, veerkrachtig, zacht, week, geleiachtig enz. en eveneens verschillende graden van vloeibaarheid, zooals: dunvloeibaar, dikvloeibaar, stroopachtig, enz.

De ontwikkelingsgeschiedenis van het begrip „chemische verbinding," wijst ons aan hoe de boven bedoelde kenteekenen gevonden zijn en tevens hoe de voortdurende vooruitgang der wetenschap het noodig maakt om telkens nieuwe op te sporen. De natuurlijke weg, langs welken dit begrip zich gevormd en ontwikkeld heeft, nl. door waarneming, proefneming en verklaring, schijnt ons de beste toe om het zich eigen te maken; daarom zullen wij dien volgen.

De eenvoudige waarneming leert dat sommige lichamen samen-

gesteld zijn; men kan dan, hetzij met het bloote oog, hetzij met behulp van een microscoop, hunne bestanddeelen onderscheiden door verschil in vorm, in kleur, in glans, in lichtbrekend vermogen enz.; bij anderen kan men dit niet, zij schijnen ons toe uit ééne stof te bestaan en worden homogeene lichamen genaamd.

Dat echter homogeene lichamen ook samengesteld kunnen zijn leert de proefneming en wel langs twee schijnbaar tegenovergestelde wegen, door *synthese* en door *analyse*.

Wanneer twee of meer verschillende zelfstandigheden samengevoegd en gemengd worden, dan ziet men nu eens homogeene dan weer niet homogeene samengestelde stoffen ontstaan; het blijkt dus door synthese dat homogeene stoffen samengesteld kunnen zijn.

De ervaring heeft verder geleerd dat het resultaat der menging altijd afhangt van den aard der stoffen, die gemengd worden, dikwijls ook van hun toestand, van de omstandigheden waarbij de proef genomen wordt, b. v. van de temperatuur, van de drukking, van het licht enz. en eindelijk van de verhoudingen in gewicht of maat. De menging is bij vaste stoffen des te inniger naarmate zij in kleinere deeltjes verdeeld zijn; zij worden dus gewoonlijk vooraf tot zeer fijn poeder gebracht. Verder is het noodig dat die kleine deeltjes in beweging zijn of gebracht worden door schudden, roeren, enz. Bij gassen en bij vloeistoffen zijn de kleinste deeltjes beweegbaar genoeg en dikwijls reeds in voldoende beweging.

Zoodra men tot besef gekomen was dat homogeene stoffen samengesteld kunnen zijn, ving men aan met te beproeven om hunne bestanddeelen van elkaar te scheiden, waarbij natuurlijk eerst die methoden aangewend werden welke bij niet homogeene lichamen tot een goed resultaat leidden. Zoo ontwikkelde zich de scheikunde, die langzamerhand tot het begrip van element (zie blz. 1) voerde. Men bemerkte hierbij dat de scheiding der samengestelde stoffen in minder samengestelde (of in elementen) nu eens gemakkelijk dan weer moeilijk plaats heeft, naar gelang van den aard der bestand-

deelen, hun toestand, de omstandigheden waaronder gewerkt wordt enz.

Slechts zelden, zoo ooit, is de scheiding volkomen; men is gewoonlijk tevreden wanneer de verhouding in gewicht of maat van een der oorspronkelijke bestanddeelen tot de andere zóó klein geworden is, dat zijne aanwezigheid met de tegenwoordige hulpmiddelen moeilijk of niet meer kan aangetoond worden. Deze grens is evenwel niet altijd te bereiken.

Niet homogeene mengsels scheiden zich soms reeds door ze in rust te laten, wanneer althans de deeltjes beweegbaar genoeg zijn en de soortelijke gewichten der bestanddeelen verschillen; door de aantrekking der aarde komen de zwaarste deeltjes eer beneden dan de lichtere; bij homogeene heeft men dit niet waargenomen.

Bij niet homogeene mengsels kan eene scheiding dikwijls langs zuiver mechanischen weg verkregen worden, door aan de zeer kleine deeltjes van een der bestanddeelen eene hindernis voor hunne beweging in bepaalde richting in den weg te leggen. B.v. filtreeren, slibben, centrifugeeren, uitpersen enz.

Eene dergelijke scheiding kan ook soms op homogeene mengels toegepast worden. B. v. bij de atmolyse, en bij de dialyse.

Bij sommige samengestelde lichamen is eene scheiding mogelijk langs physischen weg; b. v. door toevoer of onttrekking van warmte (smelting, distillatie), door verhooging of verlaging van druk, waardoor soms een der bestanddeelen van aggregaattoestand verandert, en waarop dan eene mechanische scheiding volgen kan. In eenige gevallen kan door het licht of door den galvanischen stroom eene scheiding verkregen worden, terwijl door voldoende verhitting alle samengestelde lichamen in hunne elementen schijnen ontleed te worden.

De meeste scheidingen worden bewerkt door gebruik te maken van de reeds vermelde ervaring, dat, bij het ondereenmengen van verschillende stoffen, naar gelang van hunnen aard, hunnen toestand, de omstandigheden en de relatieve hoeveelheden die men aanwendt, nu eens homogeene dan eens niet homogeene lichamen ontstaan. Men voegt dan eene stof

toe die onder bepaalde omstandigheden met een der bestanddeelen een homogeen lichaam (eene oplossing, een neerslag enz.) voortbrengt, met de anderen niet en zondert dit dan langs mechanischen weg af. Eene stof die met verschillende andere, ieder afzonderlijk, in staat is homogeene lichamen te leveren kan toch gebruikt worden om ze te scheiden, indien zij, onder bepaalde omstandigheden, gemakkelijker met de eene dan met de andere een homogeen lichaam vormt.

De analyse bewijst dus, evenals de synthese, dat homogeene lichamen samengesteld kunnen zijn, maar zij geeft, evenmin als de synthese, geene voldoende middelen aan de hand voor eene verdeeling der samengestelde homogeene lichamen in verschillende soorten.

Reeds in de 17de eeuw kwamen mannen als VAN HELMONT en BOYLE tot de overtuiging, dat in sommige homogeene samengestelde stoffen de bestanddeelen, wat hunnen stoffelijken aard aangaat, onveranderd voorhanden kunnen zijn, al kan men ze niet aan hun uiterlijk waarnemen en al zijn ook de meest kenmerkende eigenschappen verdwenen en door nieuwe vervangen. Deze overtuiging kwam voort uit het feit, dat dikwijls bij de scheiding een der bestanddeelen, met al de eigenschappen, die het in afgezonderden toestand heeft, te voorschijn kwam, waaruit dus bleek dat de stof als zoodanig niet was vernietigd, maar alleen, door eene innige vereeniging met andere, nieuwe eigenschappen vertoonde; men nam hiervoor eene vereeniging aan van deeltjes veel kleiner dan de waarneembare. Zulke homogeene samengestelde stoffen werden chemische verbindingen genoemd. Ook had men reeds waargenomen, dat bij hunne vorming dikwijls warmte wordt ontwikkeld *). Eene groote moeilijkheid ontstond als men niet in staat was, uit de bij de

*) In de eerste helft der 18de eeuw nog gaf BOERHAAVE in zijne colleges aan de Leidsche Hoogeschool als kenmerken voor eene chemische verbinding deze op: dat zij tot zelfs in hare kleinste deeltjes homogeen is, dat hare bestanddeelen zich niet van zelf, al hebben zij ook een verschillend soortelijk gewicht, kunnen scheiden en dat de meest kenmerkende eigenschappen der bestanddeelen verdwenen zijn.

De warmteontwikkeling bij de vorming is ook voor hem een bekend feit.

scheiding van een homogeen samengesteld lichaam verkregen stoffen, het oorspronkelijke weer samen te stellen en daardoor werd er dikwijls een hevige strijd gevoerd over de vraag: of de bij de scheiding verkregen stoffen reeds als zoodanig aanwezig waren (educten), dan wel door de scheiding waren ontstaan (producten). Een juist inzicht in de reacties ontbrak meestal.

Men beriep zich dus om eene verdeeling te kunnen aanbrengen in de homogeene samengestelde stoffen, op verschijnselen die zich soms bij de synthese voordeden, zooals het verdwijnen der meest kenmerkende eigenschappen en de warmteontwikkeling.

De ervaring van later tijd heeft evenwel aangetoond, dat men zich hierop niet kan verlaten. Men hield vroeger voor de meest kenmerkende eigenschappen in den regel slechts de uiterlijke (vorm, kleur, glans enz.) en inderdaad verdwijnen deze zeer dikwijls, doch niet altijd. Warmteontwikkeling heeft ook niet altijd plaats, integendeel er wordt soms warmte opgenomen en dikwijls wordt er warmte ontwikkeld wanneer er toch van de vorming eener chemische verbinding geen sprake is.

Tot nu toe had men hoofdzakelijk op de qualiteit der bestanddeelen gelet, niet op de quantiteit, ofschoon VAN HELMONT en anderen na hem er reeds op gewezen hadden, dat ook de verhouding, waarin de bestanddeelen aanwezig zijn, invloed heeft op de eigenschappen der homogeene samengestelde stoffen. Eerst tegen het einde der vorige eeuw begon men meer algemeen het belang van quantitatieve onderzoekingen in te zien. Men merkte toen op, dat sommige samengestelde lichamen altijd homogeen zijn, onverschillig in welke gewichtsverhouding hunne bestanddeelen zich vereenigd hebben. Bij anderen (b. v. bij oplossingen enz.) bleek de homogeniteit alleen dan te bestaan wanneer de gewichtsverhouding der bestanddeelen binnen zekere grenzen bleef, welke gewijzigd werden door veranderingen in temperatuur en drukking. Bij nog anderen ging de homogeniteit gepaard met standvastige gewichtsverhouding der bestanddeelen, d. w. z. zulk eene die

geene wijziging ondergaat door verandering van temperatuur en drukking. De laatsten werden nu als chemische verbindingen beschouwd en de standvastigheid der gewichtsverhouding tot wet verheven. **Wet der standvastige gewichtsverhoudingen.**

Ter verklaring van het feit: dat de elementen zich slechts in standvastige verhoudingen tot chemische verbindingen vereenigen, zooals door de onderzoekingen van RICHTER en anderen was gebleken, nam de Engelschman DALTON, in 't begin dezer eeuw, aan: dat de chemische verbindingen door vereeniging van de kleinst mogelijke deeltjes der elementen geboren worden en dat deze kleinste, ondeelbare deeltjes, atomen genaamd, van een zelfde element even zwaar, maar die van verschillende elementen niet even zwaar zijn. Hij toonde verder aan, hoe men de relatieve gewichten der atomen kon afleiden uit de gewichtsverhouding, waarin de elementen zich tot chemische verbindingen vereenigen, daar deze verhouding volgens zijne theorie, óf uitgedrukt wordt door de relatieve atoomgewichten zelve, óf door hunne rationeele veelvouden.

Vele elementen toch vereenigen zich in meer dan ééne standvastige gewichtsverhouding tot lichamen die verschillende eigenschappen bezitten, waaruit volgt: dat de eigenschappen eener chemische verbinding niet enkel afhangen van de elementen, waaruit zij bestaat, maar ook van de gewichtsverhouding, waarin deze met elkaar verbonden zijn. Deze gewichtsverhoudingen kunnen, zooals de ervaring heeft geleerd, altijd uitgedrukt worden door rationeele veelvouden der relatieve atoomgewichten. Dit is de **wet der veelvouden**, die door DALTON ontdekt werd, ofschoon hij haar in eenigszins andere bewoordingen opstelde.

Ongeveer terzelfder tijd werd door een Fransch geleerde waargenomen dat, wanneer gas- of dampvormige lichamen verbindingen geven, die ook gas- of dampvormig zijn, er dan eveneens standvastige en zeer eenvoudige rationeele verhoudingen in maat bestaan tusschen de oorspronkelijke stoffen onderling en die welke er uit gevormd worden. Zoo geeft b. v. één volumen van het eene met één van het andere lichaam, één of twee volumina der verbinding; één vol. van het eene

met twee vol. van het andere twee vol. der verbinding; één vol. met drie vol. twee der verbinding enz.; wanneer althans alle metingen bij dezelfde temperatuur en onder gelijke drukking plaats hebben. Deze regelmatigheid wordt, naar haren ontdekker, de **wet van** GAY-LUSSAC genaamd.

Kort na de ontdekking dezer wet gaf de Italiaan AVOGADRO eene eenvoudige verklaring ervan, door de hypothese: dat in gelijke volumina van verschillende gassen, gemeten bij dezelfde temperatuur en drukking, zich een even groot aantal kleine deeltjes — moleculen — bevindt.

Deze hypothese, vereenigd met die van DALTON, welke de wet der standvastige verhoudingen en die der veelvouden verklaart, vormt de atomistische moleculairtheorie, die thans nog door bijna alle chemici wordt aangenomen. Volgens haar bestaat elk lichaam uit zeer kleine deeltjes, moleculen genaamd, welke zonder ontleding niet verder deelbaar zijn. Bij een samengesteld lichaam echter bestaat zulk een molecuul nog uit verschillende stoffen en derhalve uit nog kleinere deeltjes die, daar zij stoffelijke zijn en elkaar dus niet kunnen doordringen, zich in het molecuul nevens elkaar moeten bevinden; zijn deze kleinste deeltjes der elementen niet verder deelbaar, dan noemt men ze atomen.

De moleculen zijn zóó klein, dat men de hoop moet opgeven om ooit een instrument te kunnen vervaardigen waarmede zij waar te nemen zijn. Men heeft uit verschillende eigenschappen der gasvormige stoffen berekend: dat in een kubieken millimeter niet minder dan zes milliarden maal een milliard moleculen aanwezig zijn.

Met welke geringe hoeveelheid men ook werkt, men bezigt dus altijd een groot aantal moleculen, eene massa of moles.

De moleculen zijn voortdurend in beweging, zooals onder anderen de diffusie van gassen en van vloeistoffen aantoont, welke niet zou kunnen plaats hebben als zij in rust waren. De atomen volgen niet alleen de beweging van het molecuul, maar krijgen wellicht ten gevolge daarvan nog eene eigen beweging.

Met behulp der atomische moleculairtheorie kan men zich

nu een begrip vormen van die homogeene samengestelde stoffen, welke als chemische verbindingen beschouwd worden, al is het ook dat geene scherpe kenteekenen zijn op te geven, waaraan men bij een gegeven stof kan zien of zij eene chemische verbinding is of niet. Van af de onbegrensde homogeene mengsels (die der gassen uitgezonderd) tot aan de chemische verbindingen toe is een trapsgewijs voortloopende overgang waar te nemen. Allen hangen in de eerste plaats van den aard der stof af. Homogeene mengsels vormen zich als van elk der bestanddeelen de moleculen geheel of gedeeltelijk van elkaar losgemaakt worden en zich die van het eene zóó ten opzichte van die van het andere plaatsen, dat in iedere even groote massa zich dezelfde hoeveelheid van elk der bestanddeelen bevindt. Bij mengsels is de verhouding, waarin men de bestanddeelen aantreft, willekeurig en soms alleen afhankelijk van temperatuur en drukking; bij chemische verbindingen daarentegen is de verhouding standvastig en ondergaat geene kleine regelmatige wijzigingen door verandering van temperatuur en drukking.

De moleculen der verschillende lichamen kunnen zich in bepaald aantal vereenigen tot groepen, die zich als een geheel gedragen en dus een nieuw lichaam vormen. In dit geval, dat de verschillende moleculen zich eenvoudig aan elkaar hechten, zonder dat eenige verandering in hunne samenstelling kan aangetoond worden, spreekt men van *molecuulverbindingen*.

Wanneer echter twee of meer moleculen van verschillende stoffen zoodanig op elkaar werken, dat hunne atomen geheel of gedeeltelijk losgemaakt en op eene andere wijze verbonden worden, dan spreekt men van *atoomverbindingen*. Deze ontstaan dus door wederkeerige ontleding der op elkaar werkende moleculen.

Hierbij kunnen zich drie gevallen voordoen: 1° dat het aantal der nieuw gevormde moleculen geringer, 2° dat het even groot, 3° dat het grooter is dan dat van de op elkaar werkende.

In het eerste geval, wanneer dus twee of meer moleculen

zich tot één vereenigen op zoodanige wijze, dat van minstens één hunner of van beiden, atomen worden losgemaakt en met de overigen op eene andere wijze tot één nieuw molecuul verbonden worden, noemt men de werking additie. In het tweede, wanneer de moleculen slechts één of meer atomen met elkaar verwisselen, noemt men de werking substitutie; ook wel dubbele of wederkeerige ontleding.

Atoomverbindingen en molecuulverbindingen te zamen worden ook wel *verbindingen in vaste verhouding* genoemd, ter onderscheiding van de overige (oplossingen enz.) bij welke de verhouding veranderlijk is.

Het begrip van chemische verbinding, dat wij ons nu uit de waarneming en de proefneming, met behulp der theorie ter verklaring, gevormd hebben, leert ons echter niet hoe men van een gegeven lichaam uit kan maken of het eene chemische verbinding is. Dit bleek ook al vrij spoedig nadat de theorie was opgesteld en de ervaring van later tijd heeft dit steeds bevestigd. Men heeft n.l. gevonden: dat lichamen die uit dezelfde elementen bestaan, in dezelfde verhouding met elkaar vereenigd en wier moleculen hetzelfde aantal der verschillende atomen bevatten, toch verschillende eigenschappen kunnen hebben. Ook hiervan geeft echter de theorie rekenschap.

Stellen wij b.v. een molecuul eener stof, bestaande uit twee stoffelijk verschillende atomen, voor door ($a\,b$) en een ander, eveneens uit twee stoffelijk verschillende atomen bestaande, door ($c\,d$), dan kan, volgens hetgeen boven besproken werd, door hunne vereeniging één molecuul ontstaan, waarin de beide oorspronkelijke moleculen op zeer verschillende wijze zich aaneengehecht kunnen hebben b. v.

$$(d\,c\,a\,b)\quad (c\,d\,a\,b)\quad (a\,b\,c\,d)\quad (a\,b\,d\,c)$$

$$\begin{pmatrix} a\,b \\ c\,d \end{pmatrix}\quad \begin{pmatrix} a\,b \\ d\,c \end{pmatrix}\quad \begin{pmatrix} a\,b \\ c\,d \end{pmatrix}\quad \begin{pmatrix} a\,b \\ d\,c \end{pmatrix}\quad \text{enz.}$$

zoodat er een aantal verschillende molecuulverbindingen gevormd wordt.

Door additie der beide moleculen zou men kunnen hebben b. v.

$(a\,c\,d\,b)$ $(a\,d\,c\,b)$ $(c\,a\,b\,d)$ $(d\,a\,b\,c)$ $(a\,c\,b\,d)$

$\begin{pmatrix} a\,c \\ d\,b \end{pmatrix}$ $\begin{pmatrix} a\,d \\ c\,b \end{pmatrix}$ enz. enz.

dus eenige verschillende atoomverbindingen, die allen dezelfde qualitatieve en quantitatieve samenstelling hebben, maar waarin de atomen (evenals de moleculen in de molecuulverbindingen) op zeer verschillende wijze met elkander vereenigd kunnen zijn.

Zulke lichamen wier moleculen dezelfde qualitatieve en quantitatieve samenstelling hebben, maar waarin de atomen op verschillende wijze met elkander vereenigd zijn, heeft men isomeeren genoemd.

Het bestaan van isomeeren bewijst, dat de eigenschappen der lichamen niet alleen afhangen van de qualitatieve en quantitatieve samenstelling, maar ook van de orde waarin de atomen met elkander verbonden zijn of, zooals men dit gewoonlijk uitdrukt, van de chemische structuur der moleculen.

Het is nu wel van zelf duidelijk: dat een homogeen mengsel van isomeeren zich als ééne chemische verbinding zou kunnen voordoen. Nog een ander geval, dat moeielijkheid zou kunnen geven, willen wij aanstippen; stelt men b. v. een molecuul bestaande uit 2 atomen a en 2 atomen b voor door $a_2\ b_2$ en een ander bestaande uit 4 at. a en 2 at. b door $a_4\ b_2$, dan zal een homogeen mengsel van een gelijk aantal moleculen van beiden, de samenstelling hebben van het lichaam $a_3\ b_2$, zonder dat het daarmede identisch noch isomeer is.

In zulke gevallen moeten niet alleen de studie der eigenschappen, maar ook die der vormings- en omzettingswijzen van het lichaam, zijn gedrag bij de toepassing der meest verschillende scheidingsmethoden enz. ons helpen om het vraagstuk behoorlijk op te lossen; gelukt dit niet voldoende, wat soms nog het geval is, dan hangt het antwoord tijdelijk van de subjectieve meening af.

Beschouwen wij nu nog de chemische werking iets nader. Wanneer zij duidelijk optreedt, dan ondergaat de samenstelling der moleculen eene verandering. Zij wordt teweeggebracht

door eene aantrekking der atomen, waartoe de neiging of de geschiktheid in de atomen voorhanden is, maar die slechts plaats kan hebben indien de omstandigheden gunstig zijn. Niet altijd toch zijn de gewone omstandigheden voldoende om eene chemische werking in 't leven te roepen, soms moet een meer of minder krachtige stoot aan de moleculen worden medegedeeld om de atomen, die zij bevatten, losser te maken en ze in staat te stellen hunne neiging te volgen. Deze stoot kan mechanisch worden gegeven of physisch (door licht, warmte of electriciteit) of chemisch, door een ander lichaam welks atomen invloed uitoefenen. Dezelfde methoden dus, die wij voor de analyse bespraken, worden ook hier aangewend; dit kan geene verwondering baren, omdat bij iedere chemische werking, daar zij op de wederkeerige ontleding der moleculen berust, zoowel bestaande moleculen ontleed als nieuwe gevormd worden, dus altijd analyse en synthese tegelijk plaats hebben.

Op dezelfde neiging der atomen berust ongetwijfeld ook de vorming der molecuulverbindingen en die der verbindingen in veranderlijke verhouding. In deze gevallen zijn echter de omstandigheden niet geschikt om de atomen in staat te stellen hunne neiging geheel te volgen, zich los te maken van die waarmede zij verbonden zijn en zich met anderen te verbinden; het blijft bij aantrekking of richting. Hoogst waarschijnlijk hebben in de meeste gevallen nog andere moleculaire werkingen tevens plaats, daar de moleculen (althans bij vaste lichamen) niet geïsoleerd maar tot massa's vereenigd zijn. Vaste lichamen werken dan ook zelden op elkaar, soms als zij tot zeer fijn poeder gebracht en in 't luchtledige sterk samengedrukt worden.

Daar eene chemische werking (reactie) slechts eene omzetting is, waarbij niets verloren gaat, kan haar resultaat altijd in eene vergelijking worden voorgesteld, waarin men gewoon is aan de linkerzijde van het gelijkheidsteeken de samenstelling der moleculen vóór, aan de rechter die na de reactie te schrijven. De vergelijking geldt echter slechts voor bepaalde omstandigheden en is niet zelden onder andere omstandigheden omkeerbaar; d.w.z. de tegengestelde reactie, die door de

verwisseling harer leden uitgedrukt wordt, kan dikwijls ook plaats hebben onder andere omstandigheden, soms onder dezelfde.

De samenstelling der moleculen wordt uitgedrukt in atomen en voorgesteld door eene formule, die aangeeft hoeveel atomen van hetzelfde of van verschillende elementen in het molecuul aanwezig zijn. De atomen worden voorgesteld door de beginletters van de Latijnsche benamingen der elementen; deze methode is reeds in 't begin der 19de eeuw door BERZELIUS ingevoerd. C voor *koolstof* (*carbonium*), H voor *waterstof* (*hydrogenium*), O voor *zuurstof* (*oxygenium*), S voor *zwavel* (*sulphur*), N voor *stikstof* (*nitrogenium*), Cl voor *chloor* (*chlorium*), Br voor *broom* (*bromium*), J voor *jood* (*jodium*) enz. De letters stellen tegelijkertijd het relatieve gewicht der atomen voor, ten opzichte van de waterstof als eenheid. De formules der moleculen stellen dus ook het relatieve gewicht der moleculen voor en de vergelijkingen: de gewichtsverhoudingen waarin de reactie plaats heeft. Het aantal atomen van een element, dat in het molecuul aanwezig is, wordt aangegeven door een klein cijfer, volgende op de letter die het atoom aanduidt en iets naar onder geplaatst. Een groot cijfer vóór de formule duidt het aantal der door de formule voorgestelde moleculen aan, dat aan de reactie deelneemt. Zoo stelt b. v. $C H_4$ één molecuul mijngas voor, bestaande uit één atoom koolstof en vier atomen waterstof en 2 $C H_4$ twee moleculen mijngas.

Het relatieve gewicht der moleculen en dat der atomen kan op verschillende wijzen bepaald worden. Volgens de wet van Avogadro is er in gelijke volumina van verschillende gassen, bij dezelfde temperatuur en drukking, een even groot aantal moleculen aanwezig. Bepaalt men de werkelijke gewichten van gelijke volumina van verschillende gassen, onder dezelfde omstandigheden gemeten, dan zal dus de verhouding tusschen deze gewichten dezelfde zijn als die tusschen de gewichten van één molecuul derzelfde gassen. Neemt men nu een dier gewichten als eenheid aan, b. v. dat van waterstof, die het lichtste is van alle bekende gassen, dan krijgt men het relatieve moleculgewicht van een willekeurig gas, door het gewicht van

een zeker volumen ervan door dat van een gelijk volumen waterstof, onder dezelfde omstandigheden gemeten, te deelen.

Men is echter overeengekomen het atoomgewicht van de waterstof als eenheid te gebruiken en men dient dus te weten hoeveel atomen waterstof in een molecuul waterstof aanwezig zijn. Zooals later zal besproken worden is het gemakkelijk te bewijzen, dat dit aantal niet kleiner kan zijn dan twee en eveneens dat met de tegenwoordige hulpmiddelen de hoeveelheid waterstof, die in één molecuul van dit gas aanwezig is, in niet meer dan twee deelen verdeeld kan worden; zoodat men bij den tegenwoordigen stand onzer kennis moet aannemen, dat een molecuul waterstof uit twee atomen bestaat, en het molecuulgewicht der waterstof dus gelijk 2 is. Het op de boven beschreven wijze gevonden molecuulgewicht van een ander gas moet derhalve met twee vermenigvuldigd worden.

De aangegeven methode geldt echter alleen voor gassen die, evenals de waterstof, zeer ver van hun verdichtingspunt af zijn. Toch kan zij op vele vaste en vloeibare stoffen, die zonder ontleding in den dampvorm kunnen overgaan, toegepast worden, wanneer hunne dampen verhit worden tot eene zoodanige temperatuur dat zij met de waterstof vergelijkbaar zijn. Van de meeste lichamen kan het molecuulgewicht echter op deze wijze niet bepaald worden, omdat zij óf niet óf niet onveranderd in den dampvorm kunnen overgaan. Ofschoon er andere methoden zijn om in zulk een geval het molecuulgewicht te bepalen wordt het, voor samengestelde lichamen althans, meestal afgeleid uit het chemisch gedrag, uit de vormings- en omzettingswijzen van het lichaam. Deze laatste methode kan echter, bij de elementen moeilijk of niet toegepast worden, zoodat als zij niet in dampvorm gebracht kunnen worden, hun molecuulgewicht onbekend is. Dit is b.v. het geval met de koolstof, die men niet anders dan in vasten toestand kent.

Het atoomgewicht der elementen is gemakkelijk te berekenen als men hun molecuulgewicht kent en het aantal atomen dat in het molecuul voorkomt. Het gaat ook als men van het element verbindingen kent, waarvan het molecuulgewicht bepaald kan worden; men neemt dan, als dit mogelijk is, ver-

schillende verbindingen en kiest daaruit die, welke in hun molecuul de geringste hoeveelheid van het element, waarvan men het atoomgewicht bepalen wil, bevatten; zoo vindt men b. v. voor de koolstof, dat in geen enkele harer vluchtige verbindingen, wier molecuulgewicht bepaald is, minder dan twaalf gewichtsdeelen koolstof in één molecuul voorkomen; daarom moet men 12 als het atoomgewicht der koolstof aannemen.

Het atoomgewicht kan bij elementen, die niet in den dampvorm te brengen zijn, soms langs een anderen weg benaderend berekend worden met behulp van de door DULONG en PETIT ontdekte betrekking, die er tusschen het atoomgewicht en de soortelijke warmte schijnt te bestaan. Zij vonden nl. dat het product van de soortelijke warmte van een vast lichaam met zijn atoomgewicht gelijk is aan een constant getal, ongeveer 6,3. Men heeft dus de vergelijking:

$$\text{soort. warmte} \times \text{at. gew.} = 6{,}3 \text{ of at. gew.} = \frac{6{,}3}{\text{soort. warmte}}$$

op te lossen om het atoomgewicht, althans bij benadering, te vinden. REGNAULT toonde aan, dat deze betrekking alleen dan voorhanden is, wanneer de soort. warmte bepaald wordt bij temperaturen, die niet zeer ver van het punt verwijderd zijn waarbij het lichaam van toestand verandert. Op de koolstof, die zelfs bij de hoogste temperaturen welke voortgebracht kunnen worden, niet smelt, is deze methode dus eigenlijk niet van toepassing: alleen voor die soort. warmten, welke bij zeer hooge temperaturen bepaald zijn, nadert het verkregen atoomgewicht, het uit andere gegevens bepaalde.

Nog andere middelen om het atoomgewicht der elementen bij benadering te bepalen zijn bekend, doch hier van ondergeschikt belang.

Wij zullen nu nagaan hoe men de koolstof en hare verbindingen van andere elementen en hunne verbindingen kan onderscheiden en herkennen. Het is niet mogelijk dit voor de koolstof te doen door haar uiterlijk en hare physische eigenschappen, daar deze zeer kunnen verschillen. In de natuur reeds wordt zij gevonden in twee vormen: 1° als een kleurloos, doorzichtig, in het tesserale stelsel gekristalliseerd lichaam, met zeer sterken glans en lichtbrekend vermogen, zonder reuk en smaak, dat warmte en electriciteit slecht geleidt, dat door hitte niet smelt noch in damp overgaat, met een soortelijk gewicht van ruim 3,5, het hardste van alle lichamen; men noemt haar dan diamant. Geheel zuivere koolstof is diamant niet, het

zuiverste dat onderzocht is bevatte nog 0,0005—0,0015 andere stoffen. Diamant is echter niet altijd kleurloos, noch steeds op dezelfde wijze gekristalliseerd; het heeft niet altijd hetzelfde soortel. gew. en is niet altijd even hard. Het zwarte b. v. dat men carbonado noemt, heeft een lager soortel. gew. maar is harder dan het kleurlooze; soms bevat het wel 2% andere stoffen.

2°. Eene andere in de natuur voorkomende vorm der koolstof is grauwzwart, ondoorzichtig en in het hexagonale stelsel gekristalliseerd, met betrekkelijk zwakken glans, zonder reuk en smaak; zij geleidt de warmte en de electriciteit goed, is niet smeltbaar en niet vluchtig, heeft een soortel. gewicht van ongeveer 2 en is zóó zacht dat zij reeds aan de vingers afgeeft bij het aanvatten. Men noemt haar graphiet of *potlood*.

De koolstof, die kunstmatig uit hare verbindingen is afgescheiden, is zwart, ondoorzichtig, amorph, zonder reuk en smaak; nu eens geleidt zij de warmte en de electriciteit goed, dan weer slecht; zij is niet smeltbaar en niet vluchtig, haar soortel. gew. verschilt van 1,5 tot 2,3; nu eens is zij hard, dan weer zacht, naar gelang van de wijze waarop zij verkregen en de verbindingen waaruit zij afgezonderd is. Verkregen door ontleding bij gloeihitte van eene gasvormige koolstofverbinding (gaskool) en daarna gezuiverd, is zij grauwzwart en een goede geleidster van warmte en electriciteit; ook heeft zij dan een hoog soortel. gew. en is zeer hard. Bereid door verhitting van eene koolstofverbinding die niet vluchtig is, maar smelt eer zij ontleed wordt, zooals suiker, is zij donkerzwart en glanzend (glanskool). Ontstaan door onvolkomen verbranding van gasvormige of in den dampvorm overgaande koolstofverbindingen, vormt zij, na behoorlijke zuivering, een zeer fijn, licht en zacht, zwart poeder (zwartsel). Wordt zij bereid door verhitting van niet smeltbare en niet in den dampvorm overgaande lichamen, zooals hout, been enz. dan behoudt zij den vorm van de gebruikte stof b. v. houtskool, beenkool.

Uit het vermelde blijkt voldoende, dat het uiterlijk en de physische eigenschappen der koolstof haar niet voldoende kenmerken; er zijn bovendien vele andere zwarte stoffen. Men moet dus voor hare herkenning van de chemische eigenschap-

pen gebruik maken; aan deze kan men zoowel de vrije koolstof, als die welke zich in verbindingen bevindt, en waarvan de uiterlijke en physische eigenschappen verdwenen zijn, herkennen; want zij zijn eigenschappen der stof en blijven dus in de verbindingen bewaard, terwijl het uiterlijk en de physische eigenschappen, niet aan de stof zelf maar aan de massa's die wij waarnemen, toekomen en verschillen kunnen, niet alleen door een verschil in aantal of rangschikking der atomen in het molecuul, maar ook door de wijze van aaneenhechting der moleculen onderling tot massa's.

De drie hoofdvormen, waarin de koolstof zich kan voordoen, nl. die van diamant, van graphiet en van amorphe koolstof, worden de *allotropische toestanden* der koolstof genaamd. Behalve de genoemde physische verschillen tusschen deze drie toestanden zijn er ook chemische, op een waarvan wij de aandacht even vestigen.

Graphiet kan nl. door voorzichtige behandeling, bij eene bepaalde, niet te hooge temperatuur, met sterke oxydatiemiddelen, zooals salpeterzuur en kaliumchloraat, een lichaam leveren, dat, behalve koolstof, nog zuurstof en een weinig waterstof bevat; men noemt dit graphietoxyde of graphietzuur. Het vormt, althans als men het onder eene vloeistof beziet, gele blaadjes, die bij zachte verhitting plotseling met eene zwakke ontploffing ontleed worden en onder verlies van zuurstof en waterstof overgaan in een zeer licht zwart poeder, dat bijna geheel uit amorphe koolstof bestaat en een volumen inneemt hetwelk vele malen dat van het gebruikte graphietoxyde overtreft. De zoo verkregen amorphe koolstof geeft geen graphietoxyde meer bij dezelfde behandeling met de genoemde oxydatiemiddelen, evenmin als andere amorphe koolstof; zij gaat meestal onder vorming van bruine, niet kristalliseerende lichamen in oplossing over.

De vorming en de ontleding van het graphietoxyde, alsmede de eigenaardige samenstelling van dit lichaam maken het waarschijnlijk, dat in een molecuul graphiet meer koolstofatomen vereenigd zijn dan in een molecuul amorphe koolstof en wellicht ook op eene andere wijze. Hierop wijst ook de kunstmatige vorming van graphiet. Het ontstaat bv. door amorphe koolstof in gesmolten gietijzer op te lossen en daaruit te laten kristalliseeren. Uit andere vormingswijzen van graphiet schijnt te volgen, dat de hooge temperatuur alleen den overgang van amorphe koolstof in graphiet bewerkt. Verhit men nl. eene zeer eenvoudige koolstofverbinding, welks molecuul één atoom koolstof bevat, bv. CH_4, mijngas, zoodat zij ontleed wordt, dan ontstaat er aanvankelijk vrije waterstof, nevens een gas dat naar evenredigheid meer koolstof bevat, nl. C_2H_4, aethyleen. Wordt dit op zijne beurt verhit tot iets hooger temperatuur, dan onstaat er nogmaals vrije waterstof en een gas dat nog meer koolstof bevat, nl. C_2H_2 acetyleen.

Door telkens de nieuw gevormde koolstofverbinding af te zonderen en aa
eene iets hoogere temperatuur bloot te stellen wordt het koolstofgehalte va
het molecuul steeds hooger, het waterstofgehalte geringer. Ook de aggre
gaattoestand der koolstofverbindingen verandert; eerst was hij gasvormig
later ontstaan er vloeistoffen, zooals benzol $C_6 H_6$, eindelijk vaste lichamen
zooals naphtaline $C_{10} H_8$, chryseen $C_{18} H_{12}$ enz. wier moleculen reed
een aanzienlijk aantal koolstofatomen bevatten. Door steeds op dezelfde wijz
met verhitting voort te gaan ontstaat er eindelijk kool, d. w. z. amorph
koolstof, die nog een weinig waterstof of waterstofverbindingen bevat e
in wier molecuul dus hoogst waarschijnlijk meer dan 18 koolstofatomen ver
eenigd zijn. Deze kool wordt graphiet als men haar aan de hooge tempera
tuur van gesmolten gietijzer (of van den galvanischen lichtboog) blootstelt
Hierdoor wordt het dus waarschijnlijk: dat meer koolstofatomen, dan i
het molecuul amorphe koolstof voorkomen, zich tot een molecuul graphie
vereenigen.

De waarschijnlijkheid dat in het molecuul amorphe koolstof reeds een vri
groot aantal koolstofatomen bevat is, kan ook afgeleid worden uit de oxy
datie van houtskool, waarbij onder anderen een zuur met 12 C-atome
in het molecuul (honigsteenzuur) verkregen is.

Het chemisch onderscheid, dat tusschen graphiet en amorphe koolsto
bestaat, kan dus geheel of gedeeltelijk veroorzaakt worden door een ver
schillend aantal atomen in de moleculen der beide lichamen.

Een dergelijk chemisch onderscheid tusschen diamant en de andere allo
tropische toestanden der koolstof is tot heden niet aangetoond.

Men schijnt nu en dan kunstmatig diamant in zeer kleine hoeveelheid
verkregen te hebben, maar de gebruikte methoden leeren ons niet waarop deze
toestand kan berusten. De hoogere ontbrandingstemperatuur en de gerin
gere verbrandingswarmte van diamant, vergeleken met die van sommige
soorten amorphe koolstof, zouden kunnen wijzen op een grooter aantal atomen
in het molecuul, maar eveneens op eene andere rangschikking der atomen
of der moleculen.

De chemische eigenschappen der koolstof leert men kennen door in de eerste plaats na te gaan hoe zij zich gedraagt tegenover de andere elementen in vrijen toestand, onder verschillende omstandigheden. Hierdoor blijkt het tot welke elementen zij groote verbindingsneiging bezit en onder welke omstandigheden deze zich uit; men kan ook die neiging leeren schatten door ze te vergelijken met die van andere elementen onder dezelfde omstandigheden.

Hierbij moet in 't oog gehouden worden, dat de koolstof een vaste stof is,
wier moleculen van elkaar losgemaakt moeten worden; dat de moleculen

koolstof uit met elkaar verbonden atomen bestaan, waarmede dit eveneens moet geschieden; terwijl dit ook het geval kan zijn bij de andere elementen. Vooral bij de koolstof is hiervoor veel arbeid noodig, die gewoonlijk door de warmte verricht wordt; want bij de gewone temperatuur is de koolstof meestal eene zeer indifferente zelfstandigheid, zelfs al is zij in fijn verdeelden toestand.

Door de proefneming is te leeren of de neiging van de koolstof tot een ander element zóó groot is, dat zij, met behulp van warmte, in staat is de neiging tot zich zelf en die van een ander element tot zich zelf te overwinnen. Men vergete echter niet, dat de ervaring geleerd heeft: dat de meeste chemische verbindingen (misschien alle) door sterke hitte zoodanig ontleed worden dat de elementen in vrijen toestand komen, waaruit dus schijnt te volgen dat bij zeer hooge temperatuur de neiging der elementen tot zich zelf de overhand kan hebben, zoodat de proefneming alleen binnen zekere temperatuurgrenzen een juist inzicht geven kan.

Zeer dikwijls kan men van de koolstof, langs andere wegen, zeer sterke verbindingen vormen met elementen, waarop zij niet werkt wanneer beiden in vrijen toestand zijn.

Brengt men amorphe koolstof in waterstof, bij de gewone temperatuur, dan kan er, afhankelijk van hare meerdere of mindere dichtheid een weinig waterstof door haar geabsorbeerd worden, maar eene chemische verbinding der beide elementen ontstaat niet, zelfs niet bij sterke gloeihitte. Alleen dan wanneer men den galvanischen lichtboog zich laat vormen tusschen twee stukken koolstof, in een toestel die met waterstof is gevuld, ontstaat er een weinig van eene gasvormige verbinding van koolstof en waterstof (eene koolwaterstof) acetyleen genaamd, die tot formule heeft C_2H_2; althans als door een snellen stroom waterstof, het acetyleen onmiddellijk na zijne vorming afgekoeld en weggevoerd wordt, omdat het anders door de hooge temperatuur weer ontleed zou worden. *)

Werking van koolstof op de halogeenen is niet met zekerheid aangetoond.

Brengt men amorphe koolstof, bij de gewone temperatuur, in zuurstof, dan kan er, onder zwakke warmteontwikkeling, zuurstof door haar geabsorbeerd worden — dit hangt van de dicht-

*) De aanwezigheid van het acetyleen in de waterstof kan aangetoond worden met eene ammoniakale cuprozoutoplossing, waarin het een rood neerslag geeft.

heid der koolstof af — maar eene chemische verbinding van beide elementen ontstaat op deze wijze niet. Wordt echter de koolstof voldoende verhit, dan bereikt zij ten slotte eene temperatuur waarop onder vuurverschijning de werking der beide stoffen op elkaar plaats heeft en koolzuurgas ontstaat. Deze temperatuur — de ontbrandingstemperatuur der koolstof in zuurstof — kan zeer verschillen, naar gelang van de dichtheid, het warmtegeleidingsvermogen der koolstof enz.; maar altijd kan de koolstof op eene zoodanige temperatuur gebracht worden dat zij op de vrije zuurstof werkt en, als deze in voldoende hoeveelheid aanwezig is, er koolzuurgas, dat tot formule heeft $C O_2$, mede vormt.

Op zwavel, zelfs als deze door verhooging van temperatuur in den dampvorm gebracht is, werkt de koolstof zeer moeilijk; er is veel warmte noodig om de chemische verbinding dezer elementen — $C S_2$ — tot stand te brengen.

Op stikstof werkt de koolstof bij hooge temperatuur, maar alleen met behulp van andere elementen, zooals natrium, kalium enz., die mede deel uitmaken van de verbinding, b. v. Na C N, die zich vormt.

Werking van koolstof op phosphor, arsenik, stibium en bismuth is niet met zekerheid aangetoond, wel op tin bij hooge temperatuur, en ook op kiezel.

Op zich zelf werkt de koolstof ook bij zeer hooge temperatuur, hierdoor kan b. v. graphiet ontstaan.

Brengt men amorphe koolstof in gesmolten ijzer, dan lost daarin een weinig op en bij langzame bekoeling kristalliseert een gedeelte er van als graphiet uit; een ander gedeelte echter levert eene verbinding van ijzer en koolstof (*een ijzercarbureet*). De vorming dezer verbinding toont dat de koolstof ook op ijzer in vrijen toestand kan werken en hetzelfde geldt voor eenige andere metalen.

Overziet men het gedrag van de vrije koolstof tegenover de andere elementen in vrijen toestand, dan blijkt dadelijk dat zij 't gemakkelijkst werkt op de zuurstof, ofschoon alleen bij verhoogde temperatuur. Om de sterkte dier neiging, in vergelijking

met die van andere elementen, te leeren schatten, kan men de vrije koolstof bij verhoogde temperatuur in aanraking brengen met verbindingen van de zuurstof met andere elementen. Het blijkt dan, dat hare neiging tot de zuurstof zóó groot is, dat zij aan alle zuurstofverbindingen, onder geschikte omstandigheden, zuurstof kan onttrekken. Niet altijd evenwel kan hierdoor koolzuurgas geboren worden, want als de zuurstof gebonden is aan een element waartoe zij eveneens groote neiging heeft, zooals waterstof, natrium, phosphor enz. dan strijdt dit als 't ware met de koolstof om het bezit van de zuurstof en het hangt dan van verschillende factoren: relatieve hoeveelheden, temperatuur enz., af wie in den strijd wint. De omstandigheden zijn echter altijd zóó te regelen, dat de koolstof dit geheel of gedeeltelijk is. In 't laatste geval ontstaat dan geen koolzuurgas, maar eene lagere zuurstofverbinding van de koolstof — het kooloxyde C O — die, ofschoon ook gasvormig, gemakkelijk van het koolzuurgas te onderkennen is. *)

Tot staving van het gezegde mogen de volgende voorbeelden uit zeven klassen van zuurstofverbindingen dienen.

1°. Indifferente oxyden; b.v. *stikstofoxydule* $N_2 O$ en *water* $H_2 O$. In het eerste lichaam brandt de koolstof, als zij tot hare ontbrandingstemperatuur in dit gas verhit is, evenals in zuurstof en levert koolzuurgas, terwijl stikstof vrij wordt, volgens de vergelijking: $C + 2 N_2 O = C O_2 + 2 N_2$. In het tweede moet de koolstof voortdurend verhit worden; men kan hiertoe waterdamp laten strijken door eene gloeiende met kool gevulde buis; er ontstaat dan kooloxyde en waterstof wordt vrij, volgens de vergelijking: $C + H_2 O = C O + H_2$. Men kan uit deze resultaten afleiden dat de neiging van de stikstof tot de zuurstof geringer is dan die van de waterstof.

2°. Basevormende oxyden; b. v. *koperoxyde* Cu O, *ijzeroxyde* $Fe_2 O_3$, *zinkoxyde* Zn O. Bij verhitting met eene voldoende

---

*) Koolzuurgas maakt kalkwater troebel en is niet brandbaar. Kooloxyde maakt kalkwater niet troebel en brandt, als het aangestoken wordt, met eene donkerblauwe vlam.

heid der koolstof af — maar eene chemische verbinding van beide elementen ontstaat op deze wijze niet. Wordt echter de koolstof voldoende verhit, dan bereikt zij ten slotte eene temperatuur waarop onder vuurverschijning de werking der beide stoffen op elkaar plaats heeft en koolzuurgas ontstaat. Deze temperatuur — de ontbrandingstemperatuur der koolstof in zuurstof — kan zeer verschillen, naar gelang van de dichtheid, het warmtegeleidingsvermogen der koolstof enz.; maar altijd kan de koolstof op eene zoodanige temperatuur gebracht worden dat zij op de vrije zuurstof werkt en, als deze in voldoende hoeveelheid aanwezig is, er koolzuurgas, dat tot formule heeft $C O_2$, mede vormt.

Op zwavel, zelfs als deze door verhooging van temperatuur in den dampvorm gebracht is, werkt de koolstof zeer moeilijk; er is veel warmte noodig om de chemische verbinding dezer elementen — $C S_2$ — tot stand te brengen.

Op stikstof werkt de koolstof bij hooge temperatuur, maar alleen met behulp van andere elementen, zooals natrium, kalium enz., die mede deel uitmaken van de verbinding, b. v. Na C N, die zich vormt.

Werking van koolstof op phosphor, arsenik, stibium en bismuth is niet met zekerheid aangetoond, wel op tin bij hooge temperatuur, en ook op kiezel.

Op zich zelf werkt de koolstof ook bij zeer hooge temperatuur, hierdoor kan b. v. graphiet ontstaan.

Brengt men amorphe koolstof in gesmolten ijzer, dan lost daarin een weinig op en bij langzame bekoeling kristalliseert een gedeelte er van als graphiet uit; een ander gedeelte echter levert eene verbinding van ijzer en koolstof (*een ijzercarbureet*). De vorming dezer verbinding toont dat de koolstof ook op ijzer in vrijen toestand kan werken en hetzelfde geldt voor eenige andere metalen.

Overziet men het gedrag van de vrije koolstof tegenover de andere elementen in vrijen toestand, dan blijkt dadelijk dat zij 't gemakkelijkst werkt op de zuurstof, ofschoon alleen bij verhoogde temperatuur. Om de sterkte dier neiging, in vergelijking

met die van andere elementen, te leeren schatten, kan men de vrije koolstof bij verhoogde temperatuur in aanraking brengen met verbindingen van de zuurstof met andere elementen. Het blijkt dan, dat hare neiging tot de zuurstof zóó groot is, dat zij aan alle zuurstofverbindingen, onder geschikte omstandigheden, zuurstof kan onttrekken. Niet altijd evenwel kan hierdoor koolzuurgas geboren worden, want als de zuurstof gebonden is aan een element waartoe zij eveneens groote neiging heeft, zooals waterstof, natrium, phosphor enz. dan strijdt dit als 't ware met de koolstof om het bezit van de zuurstof en het hangt dan van verschillende factoren: relatieve hoeveelheden, temperatuur enz., af wie in den strijd wint. De omstandigheden zijn echter altijd zóó te regelen, dat de koolstof dit geheel of gedeeltelijk is. In 't laatste geval ontstaat dan geen koolzuurgas, maar eene lagere zuurstofverbinding van de koolstof — het kooloxyde C O — die, ofschoon ook gasvormig, gemakkelijk van het koolzuurgas te onderkennen is. *)

Tot staving van het gezegde mogen de volgende voorbeelden uit zeven klassen van zuurstofverbindingen dienen.

1°. Indifferente oxyden; b.v. *stikstofoxydule* $N_2 O$ en *water* $H_2 O$. In het eerste lichaam brandt de koolstof, als zij tot hare ontbrandingstemperatuur in dit gas verhit is, evenals in zuurstof en levert koolzuurgas, terwijl stikstof vrij wordt, volgens de vergelijking: $C + 2 N_2 O = C O_2 + 2 N_2$. In het tweede moet de koolstof voortdurend verhit worden; men kan hiertoe waterdamp laten strijken door eene gloeiende met kool gevulde buis; er ontstaat dan kooloxyde en waterstof wordt vrij, volgens de vergelijking: $C + H_2 O = C O + H_2$. Men kan uit deze resultaten afleiden dat de neiging van de stikstof tot de zuurstof geringer is dan die van de waterstof.

2°. Basevormende oxyden; b. v. *koperoxyde* Cu O, *ijzeroxyde* $Fe_2 O_3$, *zinkoxyde* Zn O. Bij verhitting met eene voldoende

---

[1]) Koolzuurgas maakt kalkwater troebel en is niet brandbaar. Kooloxyde maakt kalkwater niet troebel en brandt, als het aangestoken wordt, met eene donkerblauwe vlam.

hoeveelheid van het eerste lichaam geeft de koolstof: koolzuurgas en koper wordt vrij, volgens de vergelijking:

$$C + 2\,Cu\,O = C\,O_2 + 2\,Cu;$$

met het laatste geeft zij bijna enkel kooloxyde, terwijl zink vrij wordt, volgens de vergelijking: $C + Zn\,O = C\,O + Zn$; en met het middelste geeft zij beide gassen, terwijl ijzer wordt afgescheiden volgens de vergelijking:

$$2\,C + Fe_2\,O_3 = C\,O_2 + C\,O + Fe_2.$$

Uit deze resultaten kan men afleiden dat van de drie metalen zink, ijzer en koper, het eerste de grootste, het laatste de geringste neiging tot de zuurstof heeft, terwijl het ijzer tusschen beiden in staat.

3°. Basen of hydroxyden; b.v. *natriumhydroxyde* $Na\,O\,H$. Wordt dit lichaam met veel koolstof, zeer hoog verhit, dan ontstaat er kooloxyde, terwijl natrium en waterstof vrij worden, volgens de vergelijking: $2\,C + 2\,Na\,O\,H = 2\,C\,O + 2\,Na + H_2$. Men kan hieruit afleiden dat het natrium eene zeer sterke verbindingsneiging tot de zuurstof bezit.

4°. Peroxyden; b. v. *mangaanperoxyde* (*bruinsteen*) $Mn\,O_2$, *loodperoxyde* PbO_2 enz. Deze leveren bij zachte verhitting met koolstof gemakkelijk koolzuurgas onder vuurverschijning.

5°. Zuurvormende oxyden of zuuranhydriden; b. v. *arsenigzuuranhydride* As_2O_3, *phosphorzuuranhydride* $P_2\,O_5$. Bij verhitting met het eerste lichaam, geeft de koolstof: koolzuurgas, terwijl arsenik vrij wordt. Met het tweede ontstaat hoofdzakelijk, en eerst bij zeer hooge temperatuur, kooloxyde, door de groote neiging van de phosphor tot de zuurstof, en phosphor wordt vrij.

Een eigenaardig voorbeeld uit deze klasse is het *koolzuuranhydride* of *koolzuurgas* $C\,O_2$. Laat men dit langzaam over gloeiende koolstof strijken, dan ontstaat er kooloxyde, volgens de vergelijking: $C + C\,O_2 = 2\,C\,O$.

6°. Zuurstofhoudende zuren; b. v. *salpeterzuur* $N\,O_3\,H$, *zwavelzuur* $S\,O_4\,H_2$, *phosphorzuur* $P\,O_4\,H_3$. Een gloeiend stukje kool brandt voort als men het in sterk salpeterzuur dompelt en vormt koolzuurgas; tevens ontstaan er roode dampen, verbindingen van stikstof met minder zuurstof, die bij deze tempera-

tuur door de koolstof niet worden aangegrepen. Fijn verdeelde kool (zwartsel) kan reeds bij de gewone temperatuur in salpeterzuur ontvlammen.

Op zwavelzuur werkt de koolstof bij de kooktemperatuur of iets daar beneden en onttrekt er een deel der zuurstof aan, waarmede zij koolzuurgas, nevens een weinig kooloxyde, vormt; er ontstaan tevens water en zwaveligzuurgas, welke lichamen bij de aangewende temperatuur door de koolstof niet worden aangegrepen. Het ontstaan van het koolzuurgas kan door deze vergelijking worden uitgedrukt:

$$C + 2\,S\,O_4\,H_2 = C\,O_2 + 2\,S\,O_2 + H_2\,O.$$

Phosphorzuur geeft bij sterke verhitting met veel koolstof, kooloxyde, water en phosphor

$$5\,C + 2\,P\,O_4\,H_3 = 5\,C\,O + 2\,P + 3\,H_2\,O.$$

7°. Zuurstofhoudende zouten; b. v. *kaliumnitraat* (*salpeter*) $K\,N\,O_3$, *calciumsulfaat* (*gips*) $Ca\,S\,O_4$, *calciumcarbonaat* (*krijt*) $Ca\,C\,O_3$, *calciumphosphaat* enz. Brengt men stukjes kool in gesmolten salpeter, die iets boven de smelttemperatuur verhit is, dan ontbranden zij onder vorming van koolzuurgas. De andere genoemde zouten smelten niet, maar worden bij gloeihitte door de koolstof van een gedeelte hunner zuurstof beroofd; gips geeft daarbij een mengsel van koolzuurgas en kooloxyde, krijt alleen kooloxyde, evenals calciumphosphaat.

Zooals uit de opgegeven voorbeelden, wier aantal gemakkelijk te vergrooten is, blijkt, is het niet moeilijk zich, te overtuigen van de groote verbindingsneiging van de koolstof tot de zuurstof, althans bij verhoogde temperatuur. Van deze eigenschap maakt men gebruik, niet alleen om de vrije koolstof, maar ook om die welke met andere elementen verbonden is, te herkennen. Zij wordt daartoe altijd in koolzuurgas omgezet, dat aan zijne eigenschap om in eene heldere oplossing van kalk in water (kalkwater) een wit neerslag te vormen, herkend wordt. Zoo is, door verhitting in zuurstof of met zuurstofverbindingen, waarin de zuurstof niet te sterk gebonden is, voor diamant en graphiet, in 't laatst der vorige eeuw reeds bewezen dat zij uit koolstof bestaan.

Bijna alle koolstofverbindingen geven, als zij op deze wijze

behandeld worden, koolzuurgas; doch niet allen. Uit hen die dit niet doen zou men de koolstof eerst kunnen afscheiden en daarna in koolzuurgas omzetten; b.v. uit *potasch* K_2CO_3 en *soda* Na_2CO_3 kan men de koolstof vrij maken door verhitting met phosphor, die aan deze verbindingen een deel der zuurstof onttrekt, waardoor de koolstof vrij wordt; in dit geval zijn er echter andere veel eenvoudiger middelen om er koolzuurgas uit te maken, zoodat men voor de herkenning van deze lichamen als koolstofverbindingen niet tot de afscheiding der koolstof behoeft over te gaan.

In 't algemeen kan men zeggen, dat, wanneer uit een lichaam, op de eene of andere wijze, maar zonder dat er koolstof of eene koolstofverbinding aan toegevoegd wordt, koolzuurgas te verkrijgen is, het bewezen is dat het koolstof of eene harer verbindingen is. *)

Dat inderdaad het leveren van koolzuurgas het eenige ware kenmerk is om de koolstof en hare verbindingen van andere elementen en hunne verbindingen te onderscheiden, kan men uit de volgende voorbeelden leeren.

Vele koolstofverbindingen worden bij verhitting zonder toetreding van lucht zoodanig ontleed, dat er kool achterblijft; zij verkolen. Deze kool is geen zuivere koolstof; *houtskool* b. v. die door gloeiing van hout zonder toetreding der lucht en *beenkool*, die op dezelfde wijze uit beenderen verkregen wordt, gaan, als zij in de lucht gegloeid worden, niet geheel in koolzuurgas over, maar laten asch achter, d.w.z. verschillende metaalzouten; houtskool zeer weinig, beenkool zeer veel, soms wel 89%.

Het achterlaten van eene zwarte stof, bij verhitting zonder vrije toetreding van lucht, is echter op zich zelf niet voldoende

---

*) Voor het koolzuurgas is het bewijs dat het eene koolstofverbinding is, niet alleen door synthese maar ook door analyse te leveren. Vele metalen toch onttrekken er zuurstof aan bij verhoogde temperatuur, zoodat koolstof wordt afgescheiden. Natrium brandt b.v. in koolzuurgas voort als het eerst op zijn ontbrandingstemperatuur in dit gas is gebracht; magnesium eveneens,

om koolstofverbindingen te herkennen; men moet aantoonen, dat het koolstof is, want er zijn ook andere zwarte stoffen — zooals koperoxyde Cu O — die terug kunnen blijven. Verhit men b. v. het groene mineraal *malachiet*, dan ontwijkt er koolzuurgas en koperoxyde blijft achter, volgens de vergelijking:

$$Cu\,CO_3 = CO_2 + Cu\,O.$$

Het zwarte residu bevat geen koolstof en wij hebben dus in het malachiet tevens een voorbeeld van eene koolstofverbinding, die niet verkoolt ofschoon er een zwarte stof van overblijft. Er zijn een groot aantal koolstofverbindingen die niet kunnen verkolen; zulke nl. welke zuurstof genoeg en op eene zoodanige wijze gebonden bevatten, dat zij bij verhitting, zelfs zonder toetreding van lucht of van zuurstof, koolzuurgas (of kooloxyde) geven. Krijt $CaCO_3$ b. v. geeft bij verhitting CO_2 en laat calciumoxyde CaO achter. Zuringzuur $C_2O_4H_2$ b. v. laat niets achter bij verhitting zonder toetreding van lucht; het gaat geheel over in koolzuurgas, kooloxyde en water, volgens de vergelijking:

$$C_2\,O_4\,H_2 = CO_2 + CO + H_2O.$$

Van de aangetoonde eigenschap der koolstof — hare groote neiging tot zuurstof, vooral bij hooge temperatuur — kan men ook gebruik maken om hare betrekkelijke hoeveelheid in verbindingen te bepalen. Bevat de verbinding tevens waterstof, dan kan men de betrekkelijke hoeveelheid er van tegelijkertijd bepalen, daar zij onder dezelfde omstandigheden eveneens groote neiging tot de zuurstof heeft en er water mede vormt. *) Men

*) Voor de koolstof- en waterstofbepaling in organische verbindingen zijn een groot aantal methoden bekend, welke 't best door de praktijk geleerd worden. Welke men in een bepaald geval aanwendt, hangt in de eerste plaats af van de overige elementen, die in de verbinding aanwezig zijn en soms in de tweede plaats van de wijze waarop deze met elkaar zijn vereenigd. Wij zullen hier alleen eenige der beginselen aangeven waarop zij berusten.

Vooraf moet aangetoond worden welke elementen aanwezig zijn.

Koolstof en waterstof worden aangetoond door ze, zooals reeds is opgemerkt, op de eene of andere wijze in hunne oxydatieproducten — koolzuurgas en water — om te zetten; hetzelfde geldt voor zwavel en phosphor, die dan

moet echter, om uit de gewichtshoeveelheden koolzuurgas en water, die door een bepaald gewicht eener stof, bij verhitting

---

zwavelzuur en phosphorzuur geven, welke op de gewone wijzen aangetoond worden.

Halogeenen kunnen opgespoord worden door een weinig van de stof te brengen op koperoxyde, dat aan een platinadraad bevestigd is en dan in eene vlam te houden: de vluchtige halogeenverbindingen van het koper, welke daarbij ontstaan, kleuren de vlam groen, blauw of violet.

Stikstof wordt opgespoord door de stof met natrium eerst voorzichtig te verwarmen en daarna sterk te gloeien, buiten toetreding der lucht. Er vormt zich dan cyaannatrium C N Na, dat in water oplosbaar is en door toevoeging van een ferro- en een ferrizout (en zoo noodig een weinig verdund zoutzuur) Berlijnsch blauw geeft.

Metalen worden op de gewone wijzen opgespoord en aangetoond in de asch, welke de koolstofverbindingen bij hunne aanwezigheid, na voorzichtige gloeiing onder toetreding van lucht, achterlaten.

Quantitatief worden koolstof en waterstof meestal bepaald door eene afgewogen hoeveelheid der stof ($\pm$ $^1/_4$ gram) in eene buis van moeielijk smeltbaar glas, die in een oven gloeiend gehouden wordt, te verbranden, hetzij in een stroom droge, zuivere zuurstof, of door middel van geschikte zuurstofverbindingen, waarmede zij vooraf kan gemengd worden, koperoxyde, loodchromaat enz. Men laat de producten der verbranding strijken: 1° door een vooraf gewogen buisje, gevuld met eene hygroscopische (waterbegeerige) stof, meestal calciumchloride; de toename in gewicht van dit buisje geeft dan het gewicht van het gevormde water; 2° door een of ander vooraf gewogen doelmatig toestelletje gevuld met eene stof die het koolzuurgas terughoudt, gewoonlijk een Geissler's bolapparaatje met kaliumhydroxydeoplossing of een buisje met natronkalk (een mengsel van calcium- en natriumhydroxyde.) De toename in gewicht van dit toestelletje geeft het gewicht van het gevormde koolzuurgas aan. Het spreekt van zelf, dat de noodige voorzorgsmaatregelen genomen moeten worden om geen verliezen te hebben en om te beletten, dat waterdamp en koolzuurgas uit de lucht in de apparaten komen; en verder dat, bij aanwezigheid van sommige elementen, wijzigingen moeten worden aangebracht. Bij aanwezigheid van halogeenen en van stikstof b. v., laat men de verbrandingsproducten eerst strijken over een verhit metaal, dat de halogeenen vasthoudt en de zuurstofverbindingen der stikstof van hunne zuurstof berooft, gewoonlijk wordt hiervoor koper genomen. Bij aanwezigheid van zwavel gebruikt men dikwijls loodchromaat, om de zwavel als loodsulfaat terug te houden. Bij aanwezigheid van metalen, die in den vorm van carbonaten terug blijven, zooals kalium en natrium, moet dit in rekening worden gebracht enz. enz.

Voor de quantitatieve bepaling der halogeenen wordt de afgewogen stof ontleed door verhitting met kalk, waardoor de halogeenen aan calcium gebonden

met zuurstof of geschikte zuurstofverbindingen worden geleverd, de aanwezige hoeveelheden koolstof en waterstof te kunnen berekenen, de betrekkelijke samenstelling van het koolzuurgas en die van het water kennen.

De gewichtsverhouding, waarin koolstof en zuurstof zich tot koolzuurgas verbinden, is gemakkelijk te vinden, als men eene afgewogen hoeveelheid zuivere koolstof in droge zuurstof ver-

---

worden, daarna worden zij in zilververbindingen omgezet en deze gewogen. Soms kan men de stof door verhitting met salpeterzuur oxydeeren; gebeurt dit bij aanwezigheid van zilvernitraat, dan vormen zich zilververbindingen der halogeenen.

Van dezelfde methode kan men soms gebruik maken voor de bepaling van zwavel, die dan tot zwavelzuur geoxydeerd en als bariumsulfaat gewogen wordt.

De stikstof wordt in den regel als gas bepaald, de hoeveelheid gemeten, en het gewicht er van berekend. Men kan de stof met behulp van koperoxyde verbranden, evenals bij de koolstof- en waterstofbepaling, maar in een stroom koolzuurgas, de verbrandingsproducten laten strijken over gloeiend koper en opvangen boven kwik, terwijl men het koolzuurgas door kali wegneemt.

De kortelijk aangegeven methoden kunnen met kleine wijzigingen gebruikt worden zoowel voor vaste als voor vloeibare en gasvormige lichamen. Voor de laatsten echter bezigt men gewoonlijk eene andere methode, waarvoor veel kleinere hoeveelheden noodig zijn, n.l. de eudiometrische. Hiertoe wordt bij een gemeten volumen van het gas, zuurstof in overmaat gevoegd, in eene verdeelde, aan éène zijde gesloten buis, waarin bovenaan twee platinadraden op korten afstand van elkaar zijn gesmolten, eudiometer. Laat men nu de electrieke vonk overspringen, dan vereenigt zich de zuurstof met de koolstof tot koolzuurgas, met de waterstof tot water. Door de gassen te meten eerst bij 100° C., temperatuur bij welke het water dampvormig, en later bij de gewone temperatuur als het water vloeibaar is en slechts eene zeer kleine ruimte inneemt, kan men met inachtneming van de noodige correcties, de hoeveelheid van het gevormde water leeren kennen. De gevormde hoeveelheid koolzuurgas wordt bepaald door het uit het gasmengsel weg te nemen, b. v. met kaliumhydroxyde; de afneming in volumen is de gevormde hoeveelheid. Kent men de gewichten van een liter van het te onderzoeken gas, van den waterdamp en van het koolzuurgas of hunne densiteiten, dan kan men de verkregen resultaten omrekenen en in gewichtsverhouding de samenstelling aangeven. Bij stikstof bevattende stoffen blijft de stikstof als gas over en kan gemeten worden, nadat men de overmaat van zuurstof verwijderd heeft. Halogeenbevattende gassen leveren moeilijkheden, waarop wij hier niet nader zullen ingaan.

brandt, of mengt en verhit met eene zuurstofverbinding waaraan de koolstof gemakkelijk zuurstof onttrekt (zooals koperoxyde) en dan het gevormde koolzuurgas weegt. Het resultaat is dan: dat uit drie gewichtsdeelen koolstof elf gewichtsdeelen koolzuurgas ontstaan.

Op dezelfde wijze kan men ook de samenstelling van het water bepalen, door eene gewogen of gemeten hoeveelheid waterstof in zuurstof te laten verbranden, of te laten werken op eene zuurstofverbinding waaraan zij gemakkelijk zuurstof bij verhitting, kan onttrekken, en dan het gevormde water te wegen. Het resultaat is: dat één gewichtsdeel waterstof negen gewichtsdeelen water geeft.

Met behulp dezer gegevens kan men ook de betrekkelijke samenstelling van een lichaam, dat koolstof, waterstof en zuurstof bevat, berekenen. Heeft men nl. de gewichtshoeveelheden koolstof en waterstof, die in eene afgewogen hoeveelheid van het lichaam bevat zijn, op de boven aangegeven wijze gevonden en heeft men zich te voren van de afwezigheid van andere elementen overtuigd, of hunne hoeveelheid bepaald, dan wordt het te kort steeds als zuurstof in rekening gebracht. Uit deze gegevens is dan gemakkelijk de samenstelling van 100 gewichtsdeelen — de percentische samenstelling — te berekenen.

Om evenwel de samenstelling eener verbinding, volgens de atomistische moleculairtheorie, in eene formule te kunnen uitdrukken moet men meer gegevens hebben, onder anderen de atoomgewichten der elementen, en het molecuulgewicht der stof.

De voornaamste gegevens, die men noodig heeft, voor de studie der koolstofverbindingen zijn:

1° De samenstelling van de moleculen der elementen: *waterstof*, *zuurstof* en *stikstof*; d. w. z. men moet het aantal atomen kennen dat deze moleculen bevatten, omdat hieruit en uit hunne relatieve molecuulgewichten de atoomgewichten dezer elementen zijn af te leiden.

2° De samenstelling der moleculen van eenige gasvormige koolstofverbindingen, 't liefst van die welke de geringste hoe-

veelheid koolstof bevatten, om er het atoomgewicht der koolstof uit te kunnen afleiden.

3° De samenstelling van het water.

Men kan zich deze gegevens gemakkelijk verschaffen door eenige proeven met het *mijngas* (eene verbinding van koolstof met waterstof) met het *koolzuurgas* en het *kooloxyde* (verbindingen van koolstof met zuurstof) en met het *cyaangas* (eene verbinding van koolstof met stikstof) b. v. op de volgende wijze.

Men laat door een gemeten volumen mijngas, dat zich in een eudiometer bevindt, eenigen tijd electrieke vonken gaan. Het gas wordt dan ontleed, koolstof scheidt zich af en waterstof wordt vrij. Heeft men zorg gedragen de polen aanhoudend om te keeren, zoodat er zich slechts weinig koolstof aan de platinadraden van den eudiometer gehecht heeft, dan is het gasvolumen nagenoeg verdubbeld. Volgens de wet van Avogadro bevindt zich in gelijke volumina van verschillende gassen, bij dezelfde temperatuur en drukking, een even groot aantal moleculen; daar het gasvolumen verdubbeld is, zijn er dus twee moleculen waterstof uit één molecuul mijngas ontstaan. Men ziet hieruit dat de hoeveelheid waterstof, welke in één molecuul mijngas bevat is, deelbaar is door twee en dus meer is dan één atoom, daar dit als de kleinste — ondeelbare — hoeveelheid wordt aangenomen.

Proefondervindelijk kan worden aangetoond, dat die hoeveelheid waterstof ook deelbaar is door vier. Hiertoe brengt men in een eudiometer boven kwik een zeker volumen mijngas, vervolgens een paar droppels zwavelzuur, die de oppervlakte van het kwik bedekken, en voegt er nu snel, terwijl men het licht afsluit, het dubbele volumen chloor bij, waarna men onmiddelijk een electrieke vonk door het mengsel laat gaan. Weer wordt de koolstof in vasten toestand afgescheiden, maar de waterstof wordt niet vrij; zij werkt op het chloor en geeft vier volumina van een kleurloos gas (chloorwaterstof), dat zeer gemakkelijk in water oplosbaar is en zich daardoor zoowel van het chloor als van de waterstof onderscheidt, evenals door de zure reactie der oplossing.

Daar de hoeveelheid waterstof uit één molecuul mijngas zich

nu in vier moleculen van een ander gas, chemisch gebonden, bevindt en in ieder dezer moleculen niet minder dan één atoom ervan aanwezig kan zijn, is zij dus deelbaar door vier en moet dus minstens uit vier atomen bestaan.

De voorafgaande proef had aangetoond, dat in één molecuul mijngas evenveel waterstof is als in twee moleculen waterstof, uit de laatste proef volgt dat dit minstens vier atomen zijn; in één molecuul waterstof bevinden zich dus minstens twee atomen. Wij kunnen er bijvoegen, dat het tot heden niet gelukt is om de waterstof uit één molecuul mijngas over een grooter aantal dan vier moleculen van een ander gas, chemisch gebonden, te verdeelen, zoodat feitelijk voor ons die hoeveelheid uit vier atomen bestaat en die van één molecuul waterstof dus uit twee.

De formule voor het molecuul waterstof is dus H_2.

Het mijngas is acht maal zwaarder dan de waterstof; daar het gewicht van een atoom waterstof gelijk één genomen wordt, weegt het molecuul waterstof dus twee en dat van het mijngas zestien. Trekt men hiervan het gewicht der vier waterstofatomen af, dan blijft er voor de koolstof 12 over. De gewichtsverhouding waarin koolstof en waterstof tot mijngas vereenigd zijn is dus als 12 : 4 of 3 : 1. Is nu 12 de geringste hoeveelheid koolstof, die in één molecuul der koolstofverbindingen aangetroffen wordt, dan moet deze, zoolang hare deelbaarheid niet bewezen is, voor één atoom gehouden worden en de formule voor het molecuul mijngas wordt dan CH_4.

Wordt een stukje koolstof in een gemeten volumen zuurstof verbrand, dan is er geene volumenverandering van het gas, bij den overgang in koolzuurgas, waar te nemen, wanneer de metingen onder dezelfde omstandigheden verricht worden. In één molecuul koolzuurgas is dus evenveel zuurstof aanwezig als in één molecuul zuurstof. Om te onderzoeken of deze hoeveelheid eene deelbare is, kan men electrieke vonken slaan door koolzuurgas; het volumen neemt dan langzaam toe, maar als de toeneming een zekere grootte bereikt heeft, dan volgt er eene zwakke ontploffing en het gas neemt weder het oorspronkelijke volumen in. Een nader onderzoek van het vergroote gasvolumen leert, dat het, behalve koolzuurgas, nog kooloxyde en vrije zuur-

stof bevat; hieruit zou reeds de deelbaarheid van de hoeveelheid zuurstof, die zich in één molecuul koolzuurgas bevindt kunnen volgen. Deze kan echter eenvoudiger bewezen worden; want gloeit men een stukje koolstof in een gemeten volumen koolzuurgas, dan neemt het volumen toe totdat het verdubbeld is. Vroeger (blz. 22) werd aangetoond, dat koolstof, in de hitte op koolzuurgas werkende, kooloxyde levert, dat aan de brandbaarheid met blauwe vlam te herkennen is; nu zien wij, dat er uit één molecuul koolzuurgas, hetwelk één molecuul zuurstof bevat, twee moleculen kooloxyde ontstaan. Hieruit volgt dus: dat de hoeveelheid zuurstof, die zich in één molecuul bevindt, deelbaar is door twee en dus uit minstens twee atomen moet bestaan. Wij kunnen er bijvoegen: dat het tot heden niet gelukt is die hoeveelheid over een grooter aantal moleculen te verdeelen, voor ons is zij dus niet verder deelbaar en wij moeten daarom aannemen, dat het molecuul zuurstof uit twee atomen bestaat.

De formule voor het molecuul zuurstof is dus O_2.

De zuurstof is zestien maal zwaarder dan de waterstof. Daar nu het atoomgewicht van de waterstof gelijk één genomen wordt, haar molecuul, dat uit twee atomen bestaat, dus twee weegt, is het molecuulgewicht van de zuurstof 32 en daar dit molecuul ook uit twee atomen bestaat is dus het atoomgewicht van de zuurstof 16.

Het koolzuurgas is 22 maal zwaarder dan de waterstof, zijn molecuulgewicht is dus 44; dit bevat, volgens de voorafgaande proeven, twee atomen zuurstof dus $2 \times 16 = 32$; trekt men dit van het molecuulgewicht af, dan blijft er 12 voor de koolstof over. De gewichtsverhouding, waarin koolstof en zuurstof tot koolzuurgas verbonden zijn is dus als 12 : 32 of 3 : 8. Wij vinden hier dezelfde hoeveelheid koolstof als in een molecuul mijngas. Is dit één atoom, dan is de formule voor het koolzuurgas CO_2. *)

*) Een mengsel van twee volumina kooloxyde en één volumen zuurstof geeft, als er een electrieke vonk doorheen gaat, na de explosie, twee volumina koolzuurgas: inkrimping dus van drie tot twee volumina. Het door middel van kooloxyde in koolzuurgas omgezette molecuul zuurstof heeft tot de vorming

Mengt men één volumen mijngas met twee volumina zuurstof en laat er, nadat het volumen zoowel bij de gewone temperatuur als bij 100° gemeten is, een electrieke vonk doorheen slaan, dan heeft er eene ontploffing plaats, waarbij de koolstof uit het mijngas koolzuurgas vormt en de waterstof water. Wordt het volumen dezer producten gemeten bij 100°, waarbij het gevormde water dampvormig is, dan blijkt het even groot te zijn als vóór de reactie, dus weder drie volumina. Laat men nu afkoelen tot op de gewone temperatuur, dan verdicht zich de waterdamp tot vloeistof, die bijna geen ruimte inneemt en het koolzuurgas blijft over; dit bedraagt slechts één volumen, er waren dus twee volumina waterdamp.

Daar uit één volumen mijngas één volumen koolzuurgas is ontstaan, bevatten beiden dezelfde hoeveelheid koolstof, die wij reeds uit de voorafgaande proeven als één atoom hebben leeren beschouwen, omdat zij de geringste hoeveelheid is, die tot nog toe in één molecuul eener koolstofverbinding is aangetroffen en voor ons dus ondeelbaar schijnt.

Het atoomgewicht van de koolstof wordt dus = 12 aangenomen.

Voor de vorming van het molecuul koolzuurgas is, zooals de voorafgaande proeven geleerd hebben, één molecuul zuurstof verbruikt, het tweede molecuul heeft dus gediend om de twee moleculen waterdamp te leveren; hier ziet men dus weer één molecuul zuurstof zich in tweeën deelen. De vier atomen waterstof uit het molecuul mijngas hebben dus met één molecuul zuurstof (d. i. met twee atomen) twee moleculen waterdamp

van twee moleculen koolzuurgas bijgedragen, is dus over twee moleculen verdeeld en bevat dus minstens twee atomen. In het kooloxyde is minstens één atoom zuurstof voorhanden; minstens één komt er bij om koolzuurgas te vormen, het koolzuurgas bevat dus minstens twee atomen zuurstof. Daar uit de twee volumina kooloxyde twee volumina koolzuurgas zijn ontstaan, bevatten dus de moleculen van beiden evenveel koolstof. Het kooloxyde is veertien maal zwaarder dan de waterstof; het molecuulgewicht is dus 28; trekt men hiervan het gewicht van één atoom zuurstof af, dan blijft er weer 12 voor de koolstof over. Geldt dit als de kleinste hoeveelheid koolstof, die tot nog toe in één molecuul eener koolstofverbinding is aangetroffen, voor één atoom, dan is de formule van het kooloxyde CO.

geleverd. In ieder molecuul waterdamp zijn dus twee atomen waterstof en één atoom zuurstof.

De formule van waterdamp is dus H_2O.

Deze formule geeft ook de gewichtsverhouding aan, waarin waterstof en zuurstof tot water vereenigd zijn, daar wij het atoomgewicht van de zuurstof reeds bepaald hebben. Zij zou ook uit het molecuulgewicht kunnen afgeleid worden; waterdamp is negen maal zwaarder dan waterstof, het molecuulgewicht dus 18; waarvan 2 voor de waterstof, 16 voor de zuurstof, zoodat de verhouding is als 1 : 8.

Laat men door een gemeten volumen cyaangas electrieke vonken gaan, dan wordt het ontleed, evenals het mijngas, in de elementen waaruit het bestaat. De koolstof scheidt zich in vasten toestand af en men houdt een volumen stikstof over, gelijk aan dat van het gebruikte cyaan. In één molecuul stikstof bevindt zich dus evenveel stikstof als in één molecuul cyaan. Ook hier is weer de vraag of deze hoeveelheid deelbaar, en dus meer dan één atoom, is. Men kan de koolstof uit het cyaan omzetten in eene vaste niet vluchtige verbinding en tevens de stikstof in eene verbinding met waterstof die gasvormig is, en zien hoeveel moleculen dier verbinding zij in staat is te leveren. Brengt men nl. in een bij 100° gemeten volumen cyaan, eene sterke oplossing van chloorwaterstof in water (zoutzuur) en laat het eenigen tijd staan, dan verdwijnt het gas; de koolstof geeft met de zuurstof van het water zuringzuur, de stikstof met de waterstof ammoniak. Voegt men er nu eene base b. v. kali bij, die de toegevoegde chloorwaterstof, benevens het gevormde zuringzuur, in niet vluchtige verbindingen (kaliumchloride en kaliumoxalaat) omzet en tevens de gevormde ammoniak vrij maakt, dan kan door verwarming op 100° al de ammoniak uit de vloeistof uitgedreven en haar volumen gemeten worden; dit bedraagt het dubbele van het gebruikte cyaan.

Daar op deze wijze de stikstof uit één molecuul cyaan (en dus ook die uit één molecuul stikstof, krachtens de voorafgaande proef) verdeeld is in twee moleculen eener andere stikstofverbinding, is zij deelbaar door twee en bestaat dus uit

minstens twee atomen. Wij kunnen er bijvoegen: dat het tot heden niet gelukt is haar verder te verdeelen, zoodat voor ons een molecuul cyaan twee stikstofatomen bevat, evenals een molecuul stikstof.

De formule voor het molecuul stikstof is dus N_2.

De stikstof is veertien maal zwaarder dan de waterstof, haar molecuulgewicht is dus 28 en daar het molecuul uit twee atomen bestaat is dus het atoomgewicht der stikstof 14.

Om de formule van het cyaan vast te stellen, moet men ook de hoeveelheid koolstof kennen, die in één molecuul er van aanwezig is. Deze wordt weer bepaald door de koolstof in koolzuurgas om te zetten, b. v. als men cyaan met zuurstof mengt en er daarna een electrieke vonk door laat gaan; de stikstof, die slechts geringe neiging tot de zuurstof heeft, wordt daarbij vrij. Men ziet dan, dat er op één volumen cyaan, twee volumina zuurstof noodig zijn en dat er twee volumina koolzuurgas geboren worden. De hoeveelheid koolstof uit één molecuul cyaan is dus deelbaar door twee, bestaat dus uit twee atomen, wanneer in één molecuul koolzuurgas één atoom voorhanden is.

De formule van het cyaan is dus $C_2 N_2$. Deze komt ook overeen met het molecuulgewicht, want het cyaan is 26 maal zwaarder dan de waterstof; het molecuulgewicht is dus 52. Hierin zijn twee stikstofatomen $2 \times 14 = 28$, er blijft dan 24 voor de koolstof over en $\frac{24}{12} = 2$, dus twee atomen.

De gegevens, waarvan op blz. 28 sprake was, noodig om de samenstelling der meeste koolstofverbindingen in formules te kunnen uitdrukken, zijn dus nu vastgesteld *); om echter de samenstelling van het molecuul eener verbinding te kunnen opgeven, dat is de atomistische moleculairformule, moet men óf van een der elementen het aantal atomen kennen, dat in het molecuul voorhanden is, óf het gewicht van het molecuul.

---

*) Ook de samenstelling der chloorwaterstof Cl H, alsmede die van het molecuul chloor Cl_2 werden door de proef met chloor en mijngas bepaald, al werd er niet in 't bijzonder de aandacht op gevestigd. Men heeft slechts dezelfde redeneering toe te passen.

Het eerste kan uit de vormings- en omzettingswijzen der verbinding afgeleid worden; het laatste kan meestal, als de verbinding onveranderd in dampvorm overgaat, direct berekend worden uit het soortelijk gewicht van den damp of uit de dampdichtheid *); doch dan moet die damp vergelijkbaar zijn met de waterstof, hetgeen niet altijd het geval is. Soms wordt hij eerst vergelijkbaar als hij zeer hoog verhit, dus ver van zijn verdichtingspunt verwijderd wordt, maar niet alle verbindingen kunnen dit zonder ontleding verdragen.

Het zuur uit azijn — het azijnzuur — kookt bij 118° C; bepaalt men het soortelijk gewicht van zijn damp bij 130° dus 12° boven het verdichtingspunt, dan vindt men dat hij 45 maal zwaarder is dan waterstof, bepaalt men het echter tusschen 250° en 330° C, dan vindt men dat hij slechts 30 maal zwaarder en het molecuulgewicht dus 60 is. Het laatste stemt overeen met het molecuulgewicht, dat het azijnzuur moet hebben krachtens alle zijne vormings- en ontledingswijzen, want hieruit volgt, zooals wij later zullen zien, de empirische formule C_2 H_4 O_2 en dus:

$C_2 = 2 \times 12 = 24$
$H_4 = 4 \times 1 = 4$
$O_2 = 2 \times 16 = 32$

60 voor het molecuulgewicht.

De zoogenaamde abnormale dampdichtheid die vele lichamen, waaronder ook het azijnzuur, vertoonen, kan daardoor veroorzaakt worden, dat de moleculen elkaar aantrekken en verbindingen vormen **) welke in het vloeibare of vaste lichaam

*) Het soortelijk gew. is de verhouding tusschen de gewichten van gelijke volumina damp en lucht onder dezelfde omstandigheden. De dampdichtheid is de betrekking tusschen het volumen en het gewicht van den damp.

**) Men neemt dikwijls verschijnselen waar, die er op wijzen, dat gelijksoortige moleculen zich, evenals ongelijksoortige, met elkander tot groepen vereenigen, waarvan wij echter niet altijd weten uit hoeveel moleculen zij bestaan, omdat er tot nog toe weinig methoden zijn om dit te bepalen; bij ongelijksoortige moleculen gaat dit meestal gemakkelijker.

Vaste lichamen treden menigmaal in twee of meer verschillende vormen op, die b.v. verschillende smeltpunten hebben en onder bepaalde omstandigheden

aanwezig zijn. Bij verhitting zal, naar gelang der temperatuur, een zeker aantal dezer molecuulverbindingen gesplitst worden, een ander aantal ongesplitst blijven zelfs in den damp; deze ontleding neemt toe met de temperatuur en ten slotte wordt het punt bereikt, waarop alle moleculen van elkaar zijn losgemaakt, zoodat men de normale dampdichtheid vindt. Men kan uit dit voorbeeld leeren, waarop gelet moet worden als men de dampdichtheid tot grondslag wil nemen voor de berekening van het molecuulgewicht. *)

---

in elkaar kunnen overgaan. Ook dit kan soms verklaard worden door aan te nemen dat de moleculen zich tot groepen samenvoegen, welke uit een verschillend aantal bestaan, afhankelijk van de omstandigheden. Wanneer men een vast lichaam in eene vloeistof oplost, dan is het in de eerste plaats meestal niet bekend welke groepen van gelijksoortige moleculen het lichaam bevat en ten tweede weet men niet of bij het oplossen deze groepen gescheiden worden in de moleculen, dan wel of zij blijven voortbestaan of, wat ook mogelijk is, dat zij zich nog vergrooten door zich met moleculen van het oplosmiddel te verbinden. Dikwijls ondervinden de physische eigenschappen meer invloed van de vorming van zulke molecuulgroepen dan de chemische, maar men vergete niet dat physische en chemische eigenschappen dikwijls onmerkbaar in elkaar overgaan. Men kan een geval als het besprokene met den naam van physische polymerie bestempelen; het is echter niet onmogelijk, dat hetzelfde aantal moleculen zich op meer dan ééne wijze vereenigt, hetgeen dan physische isomeeren zou kunnen geven.

*) Er zijn een groot aantal methoden voor de dampdichtheidsbepaling, die echter tot twee terug te brengen zijn. Bij de eerste heeft men een toestel van bekend volumen, vult het met den damp onder bepaalde omstandigheden en weegt. Hier is dus het volumen bekend en wordt het gewicht bepaald. Bij de tweede voert men een bepaald gewicht der stof in den dampvorm over en meet de ruimte, welke de damp inneemt onder zekere omstandigheden. Hier is dus het gewicht bekend en wordt het volumen bepaald. De 1e methode is van DUMAS, de 2e van GAY-LUSSAC, maar door HOFMANN verbeterd. De tweede methode heeft dit voor boven de eerste, dat men minder stof noodig heeft en dat men deze niet zeer hoog behoeft te verhitten, omdat men haar in de ledige ruimte van een barometer, die tot de noodige temperatuur verwarmd is, kan verdampen. Eene andere methode (die van V. MEIJER) is eenvoudiger in de uitvoering; bij deze meet men het volumen lucht, dat door eene gewogen hoeveelheid stof, bij haren overgang in den dampvorm, uit een toestel wordt uitgedreven. Men heeft aldus het volumen bij gewone temperatuur en drukking. De dampdichtheid, die bij de eene of andere temperatuur gevonden is, wordt, om het soortelijk gewicht

Eene andere methode (van RAOULT) om bij benadering het molecuulgewicht te vinden, berust op het verschijnsel, dat het stollingspunt eener vloeistof door daarin opgeloste stoffen eene verandering ondergaat, welke afhangt van de hoeveelheid der opgeloste stof. Bij eene zelfde vloeistof is het product van het molecuulgewicht der opgeloste stof met de verlaging van het stollingspunt (uitgedrukt in graden Celsius), gedeeld door het gewicht der stofopgelost in 100 grammen vloeistof, nagenoeg constant, althans als de concentratie der oplossing binnen zekere grenzen gelegen is, dus:

$$\frac{\text{molecuulgew.} \times \text{verlaging}}{\text{gewicht}} = \text{constante.}$$

Bepaalt men dus de verlaging en kent men de constante, dan is het molecuulgewicht te berekenen. Deze methode kan dienen voor stoffen, die niet in dampvorm te brengen zijn.

Ook de dampspanning van vloeistoffen ondergaat door daarin opgeloste stoffen eene verandering, welke in verband staat met het molecuulgewicht der opgeloste stof; zoodat de verandering in dampspanning eveneens voor de benaderende bepaling van het molecuulgewicht dienen kan.

Veranderingen in de constanten van andere physische verschijnselen, zooals het smeltpunt enz., staan eveneens met het molecuulgewicht in verband en kunnen dus ook in sommige gevallen voor de benaderende berekening er van dienen.

Vergelijkt men de formule van het mijngas — de hoogste waterstofverbinding der koolstof — $C H_4$, met die der hoogste waterstofverbindingen van andere elementen, b.v. van chloor $Cl H$, van zuurstof $O H_2$, van stikstof $N H_3$, dan neemt men een zekere regelmatigheid waar. Terwijl één atoom chloor met één atoom waterstof tot een molecuul verbonden is, is één atoom zuurstof met twee, één atoom stikstof met drie en één atoom koolstof met vier waterstofatomen vereenigd. Men drukt dit uit door te zeggen: het chloor is een *éénwaardig*, de zuurstof een *tweewaardig*, de stikstof een *driewaardig* en de koolstof een *vierwaardig* element. De verbindingswaarde der elementen is dan gemeten door het aantal waterstofatomen, waarmede zich één atoom tot een molecuul verbinden kan. Met dit aantal waterstofatomen is het atoom ook *aequivalent* of

---

te vinden, vergeleken met het gewicht lucht, dat onder dezelfde omstandigheden dezelfde ruimte inneemt, en met het gewicht waterstof, onder dezelfde omstandigheden, om het molecuulgewicht te vinden.

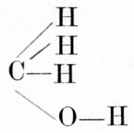
gelijkwaardig; dit leert ons b. v. de proef, waarbij een molecuul mijngas in een molecuul koolzuurgas werd omgezet; in de plaats van de vier waterstofatomen, die met één koolstofatoom verbonden waren, kwamen twee zuurstofatomen, die dus dezelfde waarde hebben. Ieder zuurstofatoom is derhalve evenveel waard als twee waterstofatomen, kan zich met twee waterstofatomen vereenigen en voor twee waterstofatomen in de plaats treden, is dus tweewaardig.

De koolstof is een vierwaardig element.

De vierwaardigheid der koolstof is ten deele oorzaak van het groote aantal verbindingen, dat dit element in staat is met anderen te vormen. Bij eenwaardige elementen, zooals waterstof, schijnt er aan de verbindingswaarde van één atoom voldaan te zijn, als het met een ander atoom (of eene groep van atomen) verbonden is; b. v. in H_2, H Cl enz. Dit is niet het geval bij meerwaardige elementen, want men kent geene verbindingen van de samenstelling O H, N H, C H enz. In dergelijke atoomgroepen zijn de meerwaardige atomen niet verzadigd, zooals men zegt. Zulke atoomgroepen treden niet in vrijen toestand op, evenmin als gewoonlijk de atomen der elementen; alleen in verbinding kunnen zij aangetroffen worden. Men noemt de atoomgroep O H eene éénwaardige groep, omdat het zuurstofatoom, dat er zich in bevindt, nog met één waterstofatoom verbonden kan worden of, zooals men gewoonlijk zegt, nog ééne verbindingseenheid over heeft. De groep N H is een tweewaardige groep, omdat het stikstofatoom nog twee verbindingseenheden en de groep C H een driewaardige, omdat het koolstofatoom nog drie verbindingseenheden over heeft. De groep $C H_2$ is dan tweewaardig, $C H_3$ eenwaardig enz.

Uit het bestaan van moleculen zooals H_2, H Cl, $H_2 O$ enz. blijkt, dat het voor den samenhang der atomen voldoende is als zij van elkaar ééne verbindingseenheid gebruiken. Uit het niet bestaan van moleculen, zooals O H, N H, C H enz. blijkt echter, dat het bij meerwaardige atomen, voor de vorming van een molecuul, niet voldoende is dat slechts eene hunner verbindingseenheden gebruikt wordt.

Meerwaardige atomen kunnen van elkaar meer dan ééne ver-

bindingseenheid tot hunne aaneenhechting bezigen. Zoo kan b.v. een koolstofatoom met één zuurstofatoom op twee wijzen verbonden zijn, n. l. door ééne of door twee verbindingseenheden. In het eerste geval heeft dan in de atoomgroep C—O de koolstof nog drie verbindingseenheden, de zuurstof nog ééne verbindingseenheid ongebruikt. Stellen wij dat deze door waterstof bevredigd worden, dan hebben wij een lichaam waarvan de bindingswijze der atomen op deze wijze  kan worden voorgesteld.

Wij geven, door er een streepje tusschen te plaatsen, aan, welke atomen direct met elkander verbonden zijn en laten voor het oogenblik buiten bespreking, hoe de atomen in de ruimte ten opzichte van elkaar zijn geplaatst.

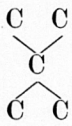
In het tweede geval heeft alleen het koolstofatoom twee verbindingseenheden ongebruikt; als deze aan waterstof gebonden zijn, kunnen wij het lichaam aldus voorstellen 

Met een stikstofatoom kan een koolstofatoom op drie wijzen verbonden zijn, n. l. door ééne, twee of drie verbindingseenheden, tot de vijfwaardige groep C — N, de driewaardige C = N of de eenwaardige C ≡ N.

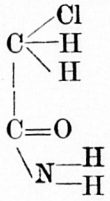
Een koolstofatoom kan met een ander koolstofatoom ook op drie wijzen zijn vereenigd, n. l. tot de zeswaardige groep C — C, tot de vierwaardige C = C en tot de tweewaardige C ≡ C.

Een koolstofatoom kan ook met meer dan één atoom van een meerwaardig element verbonden zijn en zelfs op verschillende wijzen tegelijk; b. v. met één zuurstofatoom dubbel en met één enkel gebonden tot de tweewaardige groep

Het omgekeerde is ook waar: een atoom van een meerwaardig element kan met meer dan één koolstofatoom verbon-

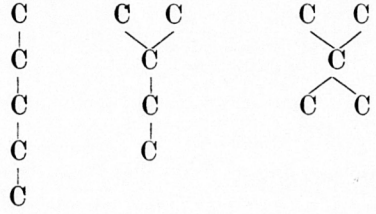
den zijn; b. v. de zuurstof met twee, C — O — C, de stikstof met drie  en de koolstof zelf met vier C-atomen 

Een koolstofatoom kan ook aan verschillende één- en meerwaardige elementen tegelijk gebonden zijn, zooals bv. in



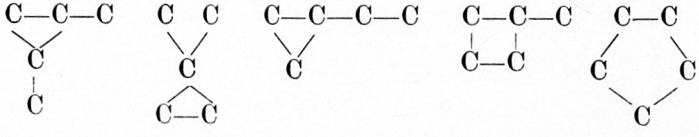
Hetgeen nu voor één koolstofatoom besproken werd, is in 't algemeen geldig voor alle koolstofatomen, die in een molecuul voorkomen, welker aantal onbeperkt schijnt te zijn.

Meer C-atomen kunnen, zelfs al zijn zij door slechts ééne verbindingseenheid aan elkander gebonden, toch op verschillende wijzen aaneengehecht zijn; vijf b. v. op deze drie wijzen:



Als de hiertoe niet gebruikte verbindingseenheden door waterstof bevredigd zijn, dan heeft men drie verbindingen van koolstof en waterstof (koolwaterstoffen), die dezelfde empirische samenstelling n. l. $C_5 H_{12}$, maar eene verschillende structuur, hebben, en dus met elkaar isomeer zijn. (zie blz. 11).

Er zijn echter nog andere wijzen b.v.



Zijn hierin de overblijvende verbindingseenheden aan waterstof gebonden, dan heeft men vijf koolwaterstoffen van de samenstelling $C_5 H_{10}$, die weder onderling en tevens met vijf andere, waarin zich twee dubbel aan elkander gebonden C-atomen bevinden, isomeer zijn. *)

De bindingswijze der atomen, zooals in de eerste der drie koolwaterstoffen $C_5 H_{12}$, noemt men de normale, die in de beide anderen eene vertakte. De bindingswijze der vijf koolwaterstoffen $C_5 H_{10}$ heet eene *cyclische* of ringvormige, omdat daarin een zeker aantal atomen tot een in zich zelf wederkeerende (gesloten) keten of ring vereenigd zijn.

De ringvormige bindingswijze bestaat niet uitsluitend tusschen koolstofatomen, zij kan ook door andere meerwaardige elementen veroorzaakt worden, b. v. door de zuurstof, zooals in

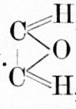
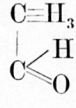
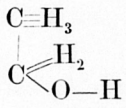
$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ >O \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$$ door de stikstof zooals in $$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ >NH \\ | \\ CH_2 \end{matrix}$$ enz.

De lichamen met ringvormige binding zijn altijd isomeer met anderen, waarin meervoudige binding tusschen meerwaardige elementen optreedt; zoo is b. v. $$\begin{matrix} C{=}H_2 \\ | \\ >O \\ | \\ C{=}H_2 \end{matrix}$$ isomeer met $$\begin{matrix} C{\equiv}H_3 \\ | \\ /H \\ | \\ C{=}O \end{matrix}$$

In beiden zijn voor het samenhouden der atomen in het molecuul meer verbindingseenheden gebruikt dan noodig is (zie blz. 38). Beiden hebben dan ook dit gemeen, dat er in hunne moleculen een band is, die, door aanhechting van andere atomen of atoomgroepen aan de atomen waartusschen hij bestaat, verbroken kan worden, zonder dat het molecuul uiteenvalt. Met andere woorden: zoowel de lichamen met meervoudige als die met ringvormige bindingswijze zijn geschikt voor additie (zie blz 10) of, zooals men ook wel zegt,

---

*) De binding der C-atomen in de vijf laatste is aldus: C—C=C—C—C, C=C—C—C—C, $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ C \end{matrix}$>C—C=C, $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ C \end{matrix}$>C=C—C $\begin{matrix} C \\ \diagdown \\ C \end{matrix}$=C—C—C,

onverzadigd; b.v.  en  gaan beiden, door opneming van twee waterstofatomen, in  over.

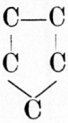
Er zijn dus twee hoofdsoorten van verbindingen te onderscheiden: de verzadigde en de onverzadigde. De laatsten hebben minstens één band die verbroken kan worden, zonder dat het molecuul uiteenvalt; hetzij tusschen koolstof en zuurstof, of tusschen koolstof en stikstof, of tusschen koolstof en koolstof *); hij wordt verbroken door additie, doordat aan elk der atomen, waartusschen hij zich bevindt, een éénwaardig atoom (of atoomgroep) gehecht wordt **) zoodat dus uit meer moleculen er één geboren wordt. De verzadigde verbindingen onderscheiden zich van de onverzadigde, daardoor dat zij, indien men ze dwingt de elementen van een ander molecuul op te nemen en daardoor een band tusschen atomen verbreekt, in twee moleculen uiteenvallen.

De opgegeven bindingswijze der atomen is dus eene uitdrukking voor eene eigenschap van de verbinding.

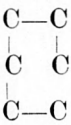
Bij eene aandachtige beschouwing van de verschillende wijzen waarop C-atomen, b. v. 5, te zamen verbonden kunnen zijn, of om het korter uit te drukken van de koolstofskeletten, ziet men, dat niet elk C-atoom daarin aan evenveel andere direct verbonden is; b.v. in het normale C—C—C—C—C zijn de twee
a b c b a
eindstandige, met *a* gemerkte, elk slechts aan één ander C-atoom direct verbonden; men noemt ze primaire; de overige zijn elk aan twee andere direct verbonden en heeten daarom secundaire. In  is het met *a* gemerkte aan drie andere C-atomen

*) Of tusschen twee O-atomen, tusschen twee N-atomen, tusschen N en O-atomen; in 't algemeen tusschen twee meerwaardige atomen.

**) Wat er door hen opgenomen kan worden en hoe dit geschiedt hangt natuurlijk in de eerste plaats af van hunne verbindingsneiging.

direct verbonden en daarom een tertiair; terwijl in  een quaternair aan vier primaire verbonden is. In het ringvormige skelet  zijn alle C-atomen secundaire.

Maar in het normale koolstofskelet zijn toch niet alle secundaire C-atomen op dezelfde wijze gebonden; het middelste met *c* gemerkte is direct gebonden aan twee secundaire, de met *b* gemerkten zijn aan een primair en aan een secundair C-atoom verbonden. Wanneer het noodig is, dan onderscheidt men ze van elkaar door de bijvoeging van een letter van het grieksche alphabet α β γ δ enz. Wanneer zij allen op dezelfde wijze gebonden zijn, zooals in het ringvormige skelet, kan men ze óf op dezelfde wijze onderscheiden, óf door bijvoeging van cijfers.

Het verschil in relatieve plaats van de atomen geeft weder eenige eigenschappen der verbinding aan. Er is echter meer; onderstellen wij b. v. dat de atomen van het gebruikte koolstofskelet, die wij in eene rechte lijn aan elkaar gebonden hebben geschreven, in de ruimte zoodanig liggen, dat een paar ervan, dat in de rechtlijnige formule ver van elkaar af ligt, dicht bij elkaar komt, zooals b. v. in  de beiden met *a* gemerkte, dan zouden zij en atomen van andere elementen, die er aan verbonden zijn, wellicht daardoor een grooteren invloed op elkaar kunnen uitoefenen en de verbinding dus eene eigenschap hebben, die van de ligging der atomen in de ruimte afhangt.

In 't algemeen kan men zeggen: De eigenschappen eener verbinding hangen in de 1ste plaats af van (of worden verklaard door) de eigenschappen *) der elementen, die er in voor-

*) Reeds in 't begin dezer eeuw werden de elementen in positieve en negatieve onderscheiden, naar gelang zij bij de ontleding hunner verbindingen door den galvanischen stroom aan de eene of aan de andere electrode

komen; in de 2de van de verhouding waarin de elementen vereenigd zijn of juister, van het aantal hunner atomen, dat in het molecuul der verbinding aanwezig is; in de 3de van de wijze waarop (de orde waarin) de atomen met elkaar samenhangen; in de 4de van de ligging der atomen, ten opzichte van elkaar, in de ruimte en misschien van hunne beweging.

Dit is ook de grondslag voor de verdeeling der koolstofverbindingen in 1° verbindingen met éénwaardige elementen, zooals de waterstof en de halogeenen; 2° verbindingen met tweewaardige elementen, zooals de zuurstof en de zwavel; 3° verbindingen met driewaardige elementen, zooals de stikstof, enz.

Verdere verdeeling kan worden aangebracht naar gelang der elementen zelve b.v. waterstofverbindingen (koolwaterstoffen), halogeenverbindingen, waaronder chloor-, broom-, jood- en fluoorverbindingen, zuurstofverbindingen, zwavelverbindingen enz., of naar de wijze waarop de elementen gebonden zijn. Zoo kan men b. v. bij de zuurstofverbindingen, diegene waarin het zuurstofatoom door ééne verbindingseenheid aan koolstof, door de andere aan waterstof gebonden is, — de alcoholen — onderscheiden van hen, waarin de zuurstof

---

worden afgescheiden. De ervaring leerde echter, dat niet alle elementen, welke men voor positief hield, even sterk positief waren en evenmin alle negatieve even sterk negatief: en zelfs, dat vele elementen zich nu eens als positief dan weder als negatief gedragen, afhankelijk van die waarmede zij verbonden zijn. De waterstof en eenige metalen kunnen tot de meest positieve, de zuurstof tot de meest negatieve gerekend worden.

De koolstof is negatief tegenover de waterstof, positief tegenover de zuurstof. Is zij met veel waterstof verbonden, zooals b. v. in de atoomgroep CH_3, dan heeft die gansche groep een positief karakter; is zij met weinig waterstof verbonden, zooals in de atoomgroep CH, dan kan die groep zelfs een negatief karakter hebben. Is de koolstof met zuurstof gebonden, b. v. tot de groep CO, dan heeft die groep een negatief karakter: waarin dit bestaat zal in 't vervolg blijken.

De elementen oefenen een zekeren wederkeerigen invloed op elkaar uit, zoodat door hun gelijktijdig voorkomen in eene verbinding hunne oorspronkelijke eigenschappen eene wijziging ondergaan. Hiervoor wordt de benaming positief en negatief gebruikt, al is het niet geheel in de beteekenis, die men in 't begin dezer eeuw er aan hechtte.

dubbel gebonden is aan de koolstof — de aldehyden — alsmede van hen, waarin aan één C-atoom een dubbel en een enkel gebonden zuurstofatoom tegelijk voorkomen — de zuren — hetgeen eigenlijk eene combinatie is van de beide voorafgaande gevallen. *) Eene verdere verdeeling berust dan op de plaats door het O-atoom ingenomen, b. v. of het aan een primair, secundair of tertiair C-atoom staat en zoo er meerdere zijn, aan welk.

De ervaring heeft geleerd, dat men steeds eenige direct met elkaar verbonden atomen, die in een molecuul aanwezig zijn, mag beschouwen als eene atoomgroep, die hoewel op zich zelf niet bestaande, zich in zeker opzicht evenals één atoom gedraagt b. v. uit de verbinding weggenomen en door eene andere gelijkwaardige groep of door een atoom van gelijke verbindingswaarde vervangen kan worden. Men geeft aan die groepen namen, b. v. aan de éénwaardige groep O H dien van hydroxyl, aan de éénwaardige CH_3 methyl, aan de éénwaardige OCH_3 methoxyl, aan de tweewaardige C O carbonyl, aan de éénwaardige $C\!\!<\!\!\!\!\!\!\begin{matrix}O\\OH\end{matrix}$ carboxyl, aan de éénwaardige C≡N cyaan enz. Alle lichamen waarin zulk eene groep voorkomt hebben dan natuurlijk eenige eigenschappen met elkaar gemeen; zoo bevatten, volgens het boven gezegde, alle alcoholen de groep O H, alle aldehyden de groep C=O, alle ware organische zuren de groep carboxyl enz.

Heeft men de eigenschappen van zulke atoomgroepen bij de eenvoudigste lichamen, waarin zij voorkomen, bestudeerd, dan kan men ze opsporen in de meer samengestelde en vervolgens door andere eigenschappen, die van hunne plaats in het molecuul afhangen, ook de plaats bepalen. De wijze dus, waarop de atomen tot groepen verbonden zijn en deze weer onderling samenhangen, wordt afgeleid uit de chemische eigenschappen, uit het gedrag van het lichaam, wanneer het met andere stoffen in aanraking komt. Nu leert evenwel de ervaring: dat men bij sommige lichamen in twijfel kan geraken, omdat zij, onder

*) Zijn er meer C-atomen in het molecuul, dan kunnen er eenige op dezelfde of op verschillende wijzen aan zuurstof gebonden zijn en zoo ontstaan er nog tal van andere combinaties.

den invloed van eenige reagentiën, zich gedragen als waren hunne atomen op eene bepaalde wijze met elkaar verbonden, terwijl zij onder dien van anderen gebracht, tot eene andere binding der atomen doen besluiten. Men noemt zulke lichamen tautomeer. *) Wanneer men niet door sommige vormingswijzen en eigenschappen den doorslag laat geven, dan is men in twijfel omtrent de structuur, die het lichaam eigenlijk op zich zelf heeft, als het niet met andere stoffen in aanraking is. Het geval bestaat dus eigenlijk daar, waar twee isomeeren te verwachten zijn, die gemakkelijk in elkaar overgaan, terwijl slechts één van beiden in vrijen toestand bekend is, of het vrije lichaam een mengsel is van beiden. Zijn de beide gemakkelijk in elkaar overgaande isomeeren bekend en afgezonderd, dan noemt men ze de desmotrope **) toestanden van de verbinding. Gewoonlijk is een van hen bestendiger dan de andere, de eerste heet dan de stabiele de andere de labiele vorm. Van den laatsten vorm kent men dikwijls alleen derivaten; zoo kan b. v. de verbinding $C\begin{cases}\equiv N\\ -O-H\end{cases}$ overgaan in $C\begin{cases}\equiv NH\\ =O\end{cases}$ en is de laatste bestendiger dan de eerste, waarvan men alleen derivaten kent.

Heeft men de verschillende atoomgroepen, die zich in eene verbinding bevinden en de wijze waarop zij met elkaar verbonden zijn, bepaald, dan volgen daaruit de verschillende synthesen, die op hunne beurt de juistheid der opvatting bewijzen. Omgekeerd kan men ook uit de synthese van eene verbinding de aanwezigheid van eene bepaalde atoomgroep afleiden en daaruit eenige eigenschappen.

De eigenschappen der atoomgroepen worden in de eerste plaats bestudeerd bij hunne eenvoudigste verbindingen, meestal bij die met de waterstof; b. v. de eigenschappen van de groep hydroxyl OH bij het water H_2O, die van de groep NH_2 bij het ammoniak NH_3, die van de groep methyl CH_3 bij het mijngas CH_4 enz. en vervolgens bij andere lichamen waarin

*) Van ταὐτό dezelfde en μέρος deel of rij; evenals isomeer van ἰσομερής uit gelijke deelen.

**) Van δεσμός band en τρέπειν veranderen.

zij voorkomen. *) Dat men reeds in zulke eenvoudige verbindingen de aanwezigheid der groepen, die men ook resten van hunne waterstofverbindingen **) noemt, moet aannemen, wordt door tal van synthesen bewezen, b. v. de koolwaterstof CH_4 kan beschouwd worden als eene verbinding van de éénwaardige groep CH_3 met één H-atoom, of van de tweewaardige groep CH_2 met twee H-atomen, of van de driewaardige groep CH met drie H-atomen. Men kan dan ook CH_4 krijgen uit alle lichamen, waarin óf de groep CH_3 óf de groep CH_2 óf CH voorkomen, wanneer men de elementen of de atoomgroepen, welke er verder aan verbonden zijn, wegneemt en door waterstof vervangt. ***) Niet altijd gaat het even gemakkelijk, dit hangt van de verbindingsneiging der elementen af; zoo zal het b. v. moeilijker zijn uit den alcohol CH_3OH de groep OH weg te nemen en door waterstof te vervangen, dan het jood uit de verbinding CH_3J; omdat de groep OH, die door middel van de zuurstof aan de koolstof gebonden is, er veel vaster aan gehecht is, dan het jood, tengevolge van de groote verbindingsneiging van de zuurstof tot de koolstof.

Kan men dus van CH_4 zeggen; het is de waterstofverbinding van de groep methyl, methylwaterstof, even goed het is de methylverbinding van de waterstof, evenals het water de waterstofverbinding en de alkohol CH_3OH de methylverbinding is van de groep hydroxyl. Zooals reeds meermalen is opgemerkt kunnen dergelijke atoomgroepen zich als een geheel, als één atoom gedragen, d. w. z. uit eene verbinding weggenomen en in eene andere gebracht worden. Zoo kan b. v. in het water een waterstofatoom door de groep methyl

*) Daar hunne eigenschappen gewijzigd worden door de atomen of groepen waarmede zij verbonden zijn.

**) b.v. OH de rest van het water, NH_2 de rest van ammoniak, CH_3 de rest van methaan (de wetenschappelijke benaming voor mijngas).

***) Daar CH_4 ook eene verbinding van één C-atoom met vier H atomen is, kan men het uit alle C-verbindingen verkrijgen, door de groepen waarmede één C-atoom verbonden is te verwijderen en door waterstof te vervangen: terwijl omgekeerd alle koolstofverbindingen uit CH_4 verkregen kunnen worden, als men de H-atomen door andere elementen of groepen vervangt.

vervangen worden en omgekeerd in het mijngas een waterstofatoom door de groep hydroxyl; en eveneens kan in de waterstof H_2 een waterstofatoom door methyl vervangen worden, hetgeen dus de methylverbinding van de waterstof — het mijngas CH_4 — levert. Om atoomgroepen in te voeren, gaat men op dezelfde wijze te werk als bij het invoeren van atomen, d. w. z. men maakt gebruik van de bekende verbindingsneiging der elementen, waarvoor dikwijls in aanmerking komt de groote neiging van de metalen (en ook van de waterstof) tot halogeenen, tot zuurstof, tot zwavel. Men kan b. v. eene metaalverbinding van de ééne groep of van het ééne atoom laten werken op eene halogeenverbinding van de andere, onder zoodanige omstandigheden, dat halogeen en metaal zich kunnen vereenigen; gebeurt dit, dan kunnen de elementen of groepen, die er mede verbonden waren, zich eveneens verbinden, maar er kan ook iets anders plaats hebben, omdat men nooit slechts één molecuul op één molecuul kan laten werken maar steeds massa's gebruikt. Werken er in denzelfden tijd meer moleculen op elkaar, dan bestaat er soms evenveel of meer kans dat hetgeen van twee zelfde moleculen overblijft zich vereenigt tot een nieuw molecuul, dan dat dit geschiedt met het overblijvende van twee verschillende moleculen; ook hier is weer de verbindingsneiging der elementen in 't spel.

Werken b. v. CH_3Cl en KJ op elkaar, dan verloopt een gedeelte der reactie volgens de vergelijking:

$$CH_3Cl + KJ = CH_3J + KCl,$$

een ander gedeelte volgens:

$$2\,CH_3Cl + 2\,KJ = C_2H_6 + 2\,KCl + J_2.$$

Bij elke reactie, die men wil uitvoeren, moet men dit steeds in de gedachte houden. Dit verklaart niet alleen waarom de meeste reacties niet quantitatief verloopen, maar geeft dikwijls de bijproducten aan.

Op blz. 44 werd de grondslag voor de verdeeling der koolstofverbindingen in verschillende klassen in algemeene trekken aangegeven. Hierbij kan nog opgemerkt worden, dat in iedere klasse, te beginnen met den eersten term, die het kleinste aantal C-atomen bevat, elke volgende steeds een constant ver-

schil in empirische samenstelling vertoont. Nemen wij b. v. de koolwaterstoffen waartoe het mijngas behoort -- de verzadigde — dan is de tweede term $\begin{matrix} C\,H_3 \\ | \\ C\,H_3 \end{matrix}$ de derde $\begin{matrix} C\,H_3 \\ | \\ C\,H_2 \\ | \\ C\,H_3 \end{matrix}$ de vierde $\begin{matrix} C\,H_3 \\ | \\ C\,H_2 \\ | \\ C\,H_2 \\ | \\ C\,H_3 \end{matrix}$ om slechts bij de normale te blijven; zij hebben dus tot empirische formules $C\,H_4$, $C_2\,H_6$, $C_3\,H_8$, $C_4\,H_{10}$ enz.

Het verschil in empirische samenstelling tusschen de verschillende termen is $C\,H_2$; en daar de empirische formules natuurlijk ook de empirische samenstelling der isomeeren aangeven, kunnen alle verzadigde koolwaterstoffen door de formule $C_n\,H_{2n+2}$ uitgedrukt worden, waarin n alle waarden kan hebben, die door geheele getallen worden uitgedrukt. Eene reeks van stoffen, wier empirische samenstelling op dezelfde wijze opklimt, als hierboven voor de verzadigde koolwaterstoffen werd aangegeven, noemt men eene *homologe* reeks. Hetzelfde geldt eveneens voor andere klassen, b. v. voor de verzadigde alcoholen:

$\begin{matrix} C\equiv H_3 \\ \diagdown \\ O-H \end{matrix}$ $\begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \\ C\diagdown\!\!\diagup H_2 \\ O-H \end{matrix}$ $\begin{matrix} C\equiv H_3 \\ | \\ C=H_2 \\ | \\ C\diagdown\!\!\diagup H_2 \\ O-H \end{matrix}$ enz.

dus $C\,H_4O$, C_2H_6O, C_3H_8O enz.; deze hebben weer hetzelfde verschil n.l. $C\,H_2$, zij kunnen dus allen worden voorgesteld door:

$$C_n\,H_{2n+2}\,O \text{ of } C_n\,H_{2n+1}\,O\,H.$$

Men is gewoon bij de koolstofverbindingen twee groote afdeelingen te onderscheiden: VETLICHAMEN en AROMATISCHE LICHAMEN. De eerste afdeeling is aldus genoemd, omdat de vetten er toe behooren; tot de tweede worden tegenwoordig gerekend de onverzadigde koolwaterstof benzol $C_6\,H_6$ en alle hare derivaten. Tot de vetlichamen behooren zoowel verzadigde als onverzadigde koolstofverbindingen; d. w. z. zulke waarin de koolstofatomen enkelvoudig aan elkaar gebonden zijn en zulke waarin koolstofatomen voorkomen, die óf door meer dan ééne

verbindingseenheid óf ringvormig met elkander verbonden zijn (zie blz. 41). Eerst zullen de verzadigde, daarna de onverzadigde en eindelijk de aromatische behandeld worden, omdat het gedrag der verschillende klassen van verbindingen 't eenvoudigst is bij de verzadigde en bovendien iedere verzadigde koolstofverbinding in eene onverzadigde of in eene aromatische kan worden omgezet, onder anderen door er in de plaats van waterstof of een ander element (of atoomgroep), eene rest van eene onverzadigde of van eene aromatische verbinding in te brengen.

VETLICHAMEN.

I. Lichamen met enkelvoudige koolstofbinding.

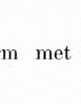
1. Waterstofverbindingen.

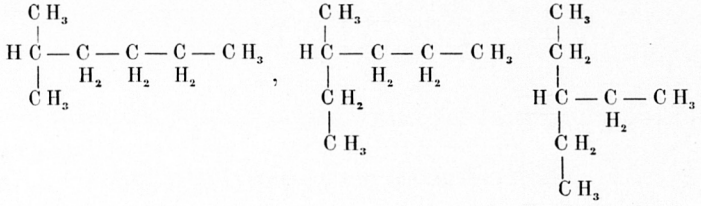
Verzadigde of Grenskoolwaterstoffen.
Koolwaterstoffen der Methaan- of Paraffinereeks.
Cn H2n+2.

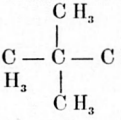
Deze verbindingen van koolstof met waterstof bevatten de grootst mogelijke hoeveelheid waterstof. Zij kunnen in hun molecuul niets opnemen, daarom worden zij verzadigde of grenskoolwaterstoffen genoemd. Worden zij hiertoe gedwongen, dan valt hun molecuul uiteen. Wanneer hierbij een band tusschen C-atomen opgeheven wordt, dan ontstaan er moleculen met geringer C-gehalte; wordt die tusschen koolstof en waterstof verbroken, dan verkrijgt men zoogenaamde substitutieproducten, d. w. z. dan komt er voor de uittredende waterstof een ander element of eene atoomgroep in de plaats.

Men noemt ze ook koolwaterstoffen der methaanreeks, naar den eersten term — methaan —, of der paraffinereeks, naar een mengsel van hoogere vaste termen, dat paraffine genoemd is (van parum affinis) wegens den grooten weerstand, dien zij bij de gewone temperatuur bieden aan de werking van vele sterk aangrijpende stoffen.

In de algemeene formule $C_n H_{2n+2}$ zijn verschillende homologe reeksen begrepen. 1°. Die der normale koolwaterstoffen, waarin alleen primair en secundair gebonden C-atomen voorkomen. 2°. Eene reeks, wier termen behalve primair (en secundair) gebonden C-atomen ook een tertiair bevatten.

Zij begint met een term met vier C-atomen, nl.  . De hoogere termen hebben isomeeren, die tot dezelfde reeks behooren, hetgeen bij de normale niet het geval kan zijn, b. v. de vierde term kan zijn



3°. Eene reeks, in wier termen een quaternair gebonden C-atoom voorkomt, waarvan de eerste term dus is  en waarin bij de hoogere termen eveneens isomeeren van dezelfde reeks gevonden worden.

Verder zijn er reeksen in wier termen een tertiair en een quaternair of twee of meer tertiair of quaternair gebonden C-atomen voorkomen, enz.

De aggregaattoestand dezer koolwaterstoffen onder de gewone omstandigheden, hangt af van het aantal C-atomen, dat zij in hun molecuul bevatten en van hunne structuur. Gasvormig bij de gewone temperatuur zijn zij, welke minder dan vijf C-atomen hebben, de volgenden zijn meestal vloeibaar en eerst onder hen, die 16 en meer C-atomen bevatten, worden vaste aangetroffen. Allen zijn kleurloos en velen hebben een bijzonderen, gemakkelijk te herkennen reuk.

Zij worden zeer verspreid in de aarde gevonden. Over hun ontstaan zijn de meeningen verdeeld; 't waarschijnlijkst komt ons voor dat zij meestal ontledingsproducten zijn van dieren- of planten-overblijfselen, afkomstig uit de vroegste perioden der aarde, en gevormd buiten toetreding der lucht, wellicht onder hoogen druk en bij hooge temperatuur. Het is echter niet te ontkennen, dat zij langs geheel andere wegen kunnen ontstaan en misschien ook gevormd zijn of zich nog vormen.

De gasvormige termen, hoofdzakelijk de eerste — methaan of mijngas — worden in steenkolenmijnen aangetroffen, ook in de nabijheid van petroleumbronnen en in de gassen der

slijkvulcanen; soms stijgen zij uit spleten in den bodem op (de vroegere heilige vuren bij Baku), of uit moerassen, van daar ook wel den naam *moerasgas*. Zuiver zijn zij dan niet, maar meestal met stikstof en koolzuurgas vermengd. Het methaan wordt soms ook in het darmkanaal van plantetende dieren gevormd, vooral na het gebruik van sommige spijzen of bij ziekelijke toestanden en is dan in de darmgassen aanwezig.

Een mengsel van vele vloeibare termen der verschillende reeksen, waarin bovendien gasvormige en vaste zijn opgelost, komt, met allerlei andere stoffen, voor in het ruwe petroleum, vooral in het Amerikaansche en in het Russische (Kaukasische). Het wordt in 't groot gezuiverd (van de andere stoffen bevrijd), door behandeling met sterk zwavelzuur en daarna door gefractionneerde distillatie*) eenigszins gescheiden;

---

*) Gefractionneerde distillatie is eene distillatie waarbij hetgeen overgaat — het distillaat — in gedeelten wordt opgevangen, die bij verschillende temperaturen overkomen. Bij verwarming van een mengsel gaat eerst het vluchtigste lichaam in damp over, maar gemengd met damp van de minder vluchtige; want zoo als bekend is, geven de lichamen bij zeer lage temperaturen nog damp uit, des te meer dus als de temperatuur hooger wordt. De dampen, die bij verwarming uit een mengsel opstijgen, bevatten het vluchtigste lichaam in dampvorm maar verzadigd met dampen van de minder vluchtige, buitendien oefenen de moleculen der vloeistoffen nog eene zekere aantrekking op elkander uit, die een hinderpaal is voor het omzetten in damp en eerst door voldoende verhooging van temperatuur overwonnen kan worden. Bij een mengsel moet dus de kooktemperatuur van het gemakkelijkst vluchtige der bestanddeelen overschreden worden, om de aantrekking der minder vluchtige moleculen te overwinnen. Hierdoor zijn die dampen verzadigd met dampen van minder vluchtige lichamen, bij eene hoogere temperatuur dan het eigenlijke kookpunt der vloeistof. Laat men nu deze dampen van hoogere temperatuur langzaam afkoelen tot het eigenlijke kookpunt van de vloeistof, dan moet een gedeelte der minder vluchtige lichamen condenseeren en richt men nu den toestel zóó in dat deze gecondenseerde vloeistof in de distilleerkolf terugvloeit, terwijl de nog dampvormig gebleven verder gevoerd en afzonderlijk verdicht en opgevangen worden, dan wordt de scheiding reeds veel volkomener. Men maakt, om deze langzame afkoeling te bereiken, den weg dien de dampen moeten afleggen eer zij opgevangen worden, langer dan bij eenvoudige distillatie; daardoor vergroot men de oppervlakte, die aan de omgevende koude lucht is blootgesteld; of men legt aan de dampen eene mechanische hindernis in

de verschillende gedeelten worden onder allerlei namen in den handel gebracht. Een mengsel van de vluchtigste, gewoonlijk beneden 100° kokende koolwaterstoffen, heet petroleumaether (*ligroïne*, *naphta*, *petroleumbenzine*, enz.) Het petroleum, dat gewoonlijk ter verlichting gebezigd wordt, is een mengsel van hooger kokende; een week mengsel van vaste en vloeibare termen draagt den naam van machine- of smeerolie, en in zeer gezuiverden toestand, zooals het in de geneeskunde toepassing heeft gevonden, dien van vaseline. De hoogst kokende, vaste, heeten paraffine. Vaste koolwaterstoffen dezer reeks komen ook als mineraal in de natuur voor en worden dan aardwas, ozokeriet, enz. genoemd.

Gasvormige, vloeibare en vaste koolwaterstoffen dezer reeks ontstaan tegelijk met vele andere stoffen bij de zoogenaamde droge distillatie — verhitting in een toestel, waarin de lucht geen vrije toetreding heeft — van verschillende organische lichamen, zooals hout, turf, bruinkolen, hars, beenderen, enz. Dat zij hierbij moeten ontstaan zal later wel duidelijk worden, wanneer de bestanddeelen dier lichamen behandeld zijn.

Het aantal kunstmatige vormingswijzen dezer koolwaterstoffen is zeer groot; want, al zijn zij niet te verkrijgen door directe werking op elkaar der beide elementen in vrijen toestand, er kan uit iedere koolstofverbinding een koolwaterstof dezer reeks verkregen worden, hetzij door directe of indirecte opneming van waterstof, hetzij door andere elementen of atoomgroepen direct of indirect tegen waterstof of

---

den weg, b. v. een stukje metaalgaas, dat bovendien nog afkoelend werkt: hierdoor verlengt men den tijd, gedurende welken de dampen aan de afkoeling der lucht worden blootgesteld en bereikt dus hetzelfde. Door deze bewerking te herhalen met ieder der afzonderlijk opgevangen gedeelten (fracties) op zich zelf bereikt men ten slotte eene tamelijke scheiding, zelfs wanneer de kookpunten der verschillende in het mengsel voorkomende lichamen vrij dicht bij elkaar liggen. Volkomen kan zij, zooals men gemakkelijk inziet, nooit worden, maar, als de kookpunten vrij ver van elkaar zijn verwijderd, toch zóó dat de bijgemengde stoffen geen invloed meer hebben op de resultaten der analyse (wel op de physische eigenschappen, die in getallen uitgedrukt worden).

eene rest eener koolwaterstof te verwisselen. In 't laatste geval kunnen zij ook uit waterstofverbindingen, die geen koolstof bevatten, verkregen worden, door de groep of het element, waaraan de waterstof gebonden is, tegen de rest van eene koolwaterstof dezer reeks te verruilen.

Eenige voorbeelden van de verschillende gevallen mogen het gezegde ophelderen en tevens aantoonen hoe men, om zijn doel te bereiken, van hetgeen bekend is omtrent de verbindingsneiging der elementen, gebruik kan maken.

Direct kan waterstof opgenomen worden door onverzadigde koolwaterstoffen, zooals acetyleen $C_2 H_2$ (zie blz. 19), bij verhitting met waterstof en ook bij de gewone temperatuur in tegenwoordigheid van platinazwart; er ontstaat dan aethaan $C_2 H_6$, volgens de vergelijking:

$$C_2 H_2 + 2 H_2 = C_2 H_6.$$

Onder bepaalde omstandigheden kan het ook gebeuren door waterstof in den zoogenaamden status nascens (wordingstoestand. *)

Indirect geschiedt het als men eerst iets anders, b.v. broom, laat opnemen en dit dan later door waterstof vervangt. Acetyleen b.v. geeft met broom $C_2 H_2 Br_4$ en door hierin de vier Br-atomen door vier H-atomen te vervangen krijgt men weer aethaan $C_2 H_6$.

Een andere *indirecte* weg is deze: men gebruikt, in plaats van vrije waterstof, waterstofverbindingen, waarin de waterstof losser gebonden is dan in de vrije waterstof, b.v. joodwaterstof J H. De onverzadigde koolwaterstof benzol $C_6 H_6$ b. v. geeft bij verhitting met veel joodwaterstof hexaan $C_6 H_{14}$. Men kan dit op twee wijzen verklaren: òf het joodwaterstof wordt door de verhitting ontleed, waarop dan de geschiktheid van het benzol om waterstof op te nemen, evenals de neiging der joodatomen om zich met elkaar te verbinden, bevorderend werkt; òf het benzol neemt joodwaterstof op en op de ver-

*) D. w. z. in tegenwoordigheid van sommige waterstofverbindingen en eene stof, die er een waterstofatoom uit kan verdrijven. Wij komen er later op terug.

binding van beiden werkt de overmaat van joodwaterstof reduceerend. Het laatste gedeelte van de reactie zou dan behooren tot de verwisseling van halogeenatomen tegen waterstof; ook hierbij komt de neiging der joodatomen om zich met elkaar te verbinden te hulp.

De reactie, waarbij elementen of atoomgroepen, die met eene rest eener koolwaterstof verbonden zijn, direct of indirect tegen waterstof worden verwisseld, kan zeer algemeen worden voorgesteld door de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} Sd + R H = C_n H_{2n+1} H + Sd R \qquad I$$

als Sd en R éénwaardige elementen of groepen zijn; door de vergelijking:

$$C_n H_{2n} Sd'' + 2 R H = C_n H_{2n} H_2 + Sd'' R_2,$$

als Sd'' een twééwaardig element (of atoomgroep) voorstelt of

$$C_n H_{2n} Sd_2 + 2 R H = C_n H_{2n} H_2 + 2 Sd R$$

als twee éénwaardige atomen of groepen vervangen moeten worden enz.

Zijn Sd en R beiden joodatomen, dan heeft men de reductie der joodverbindingen door joodwaterstof, waarvan boven sprake was.

$$C_n H_{2n+1} J + J H = C_n H_{2n+1} H + J_2,$$
$$C_n H_{2n} J_2 + 2 J H = C_n H_{2n} H_2 + 2 J_2, \text{ enz.}$$

De reductie der joodverbindingen door joodwaterstof is eene zeer algemeene methode *) om verzadigde koolwaterstoffen te vormen.

De te vervangen groep Sd (substituendum) behoeft niet bepaald jood te zijn, zij kan ook chloor of broom zijn; chloor- en broomverbindingen worden door joodwaterstof gereduceerd; vermoedelijk worden zij eerst in joodverbindingen omgezet, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} Cl + H J = C_n H_{2n+1} J + Cl H.$$

R (het element of de rest, die met waterstof verbonden is) kan echter niet chloor zijn, omdat de band tusschen chloor en

---

*) In vele gevallen kan men jood, phosphor en water nemen, omdat daaruit joodwaterstof gevormd wordt en het bij de reductie vrij geworden jood dan op nieuw in joodwaterstof kan overgaan.

waterstof te sterk is. In dit geval zou men nog eene stof kunnen toevoegen, waarvan de neiging tot het chloor sterker is dan die van de waterstof. Zeer dikwijls worden hiervoor sommige metalen genomen, natrium, zink, enz., maar dan wordt de reactie gewoonlijk anders verklaard. Men zegt dan dat de reductie plaats heeft door waterstof in den zoogenaamden status nascens, *) d. w. z. op het oogenblik dat een atoom waterstof uit zijne verbinding verdreven wordt, en voordat het zich met een tweede H-atoom tot een molecuul verbonden heeft, daar gewoonlijk Cl H gemakkelijker wordt aangegrepen dan $C_n H_{2n+1} Cl$ en omdat bij de reactie dikwijls veel vrije waterstof ontstaat. Deze reductie gebeurt met alle halogeenverbindingen; Sd kan dus in vergelijking I zoowel chloor, als broom of jood zijn. R behoeft dan ook geen halogeen te zijn, maar kan een ander element of eene atoomgroep zijn, geschikt om zich met het metaal te verbinden, b. v. de groep O H, een rest van een zuur (enkele uitgezonderd) de groep $O C_n H_{2n+1}$, enz.

De reductie der halogeenverbindingen kan dus plaats hebben, als voor het metaal zink genomen wordt, met behulp van zoutzuur, zwavelzuur, azijnzuur, water, alcohol, enz.; het metaal zou ook natrium kunnen zijn, b. v. in den vorm van een amalgama met kwik om de werking te matigen.

$$C_n H_{2n+1} \boxed{Cl + Zn + Cl} H = C_n H_{2n+1} H + Zn Cl_2$$

$$C_n H_{2n+1} \boxed{Cl + Zn + H O} H = C_n H_{2n+1} H + Cl Zn O H.$$

In 't laatste geval, de werking van zink op water en halogeenverbindingen, wordt gewoonlijk een mengsel van alcohol en water gebruikt, om de halogeenverbinding in oplossing te houden, en het zink aan de oppervlakte met een ander metaal b. v. koper, bedekt, waardoor de werking bevorderd wordt.

De reductie der halogeenverbindingen is eene methode,

---

*) Door vrije waterstof heeft de reductie niet plaats: misschien op hooge temperatuur, maar dan is de werking zeer samengesteld en het reductieproduct zou daarbij wellicht ook op eene geheel andere wijze kunnen ontstaan.

waarvan zeer veel gebruik gemaakt wordt om zich verzadigde koolwaterstoffen te verschaffen.

De reductie der zuurstofverbindingen (alcoholen, aldehyden, zuren) tot koolwaterstoffen, gaat minder gemakkelijk dan die der halogeenverbindingen, omdat de neiging van de koolstof tot de zuurstof sterker is. Zij heeft echter plaats bij verhitting met joodwaterstof; maar er worden dan eerst joodverbindingen gevormd en deze worden gereduceerd. Eene directe reductie der zuurstofverbindingen heeft niet plaats. Alcoholen b. v. geven, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} O H + H J = C_n H_{2n+1} J + H_2 O$$

eerst jodiden nevens water. Eene analoge werking heeft plaats bij de aldehyden en zuren. De reductie der zuurstofverbindingen door joodwaterstof behoort tot de voornaamste bereidingsmethoden der verzadigde koolwaterstoffen. Zij is eene indirecte vervanging van de zuurstof of de O-bevattende groep door waterstof.

Is Sd in vergelijking I van blz. 56 stikstof of eene N-bevattende groep, dan is eene directe verwisseling tegen waterstof meestal niet te bereiken; men vervangt gewoonlijk de N-bevattende groep eerst door eene O-bevattende en voert dan de reductie met J H uit.

Is Sd in vergelijking I van blz. 56 eene koolstofbevattende groep, die aan de groep $C_n H_{2n+1}$ door koolstof gebonden is, dan is de vervanging er van door waterstof 't lastigst. 't Gemakkelijkst gaat het nog als Sd ook zuurstof bevat en men er dan eene O-verbinding, die tevens waterstof bevat, op laat werken. Is b. v. Sd de groep carboxyl $C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown O H\end{smallmatrix}$, zooals in de zuren $C_n H_{2n+1} C O O H$, $C_n H_{2n} (C O O H)_2$ enz., dan heeft men deze slechts met eene base *) te verhitten. Eerst ontstaat daarbij uit het zuur een zout en dit is het dus

*) Basen zijn waterstofverbindingen, die uit water ontstaan als men de helft van de waterstof door een metaal vervangt, b. v. K O H, Na O H, $Ca\begin{cases}O H \\ O H\end{cases}$, $Ba\begin{cases}O H \\ O H\end{cases}$ enz.

eigenlijk, dat men met de base verhit, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} CO_2 Na + Na O H = C_n H_{2n+1} H + C O_3 Na_2$$

wanneer de base natriumhydroxyde is. Gewoonlijk neemt men natronkalk (een mengsel van natrium- en calciumhydroxyde) omdat dit niet zoo gemakkelijk smelt.

Deze vorming der koolwaterstoffen, die vooral bij de eerste termen veel ter bereiding gebruikt wordt, ofschoon zij geen zuiver product levert, berust op de neiging der koolstof, om zich met de grootst mogelijke hoeveelheid zuurstof te verbinden en op de bestendigheid van sommige carbonaten, zooals $CO_3 Na_2$, in de hitte; hierover later.

Door voldoende verhitting op zichzelf worden de zuren eveneens ontleed in $C O_2$ en koolwaterstoffen dezer reeks. Ook de electrolyse van waterige oplossingen hunner zouten levert koolwaterstoffen.

Is eindelijk Sd in vergelijking I van blz. 56 een metaal, dan is het vervangen er van door waterstof uiterst gemakkelijk, vooral als het metaal tot diegenen behoort, welke niet alleen groote neiging tot de halogeenen, maar ook tot zuurstof en zwavel hebben, zooals zink (kwik). R kan dan niet alleen een halogeen zijn, maar ook eene zuurstof- of zwavelbevattende groep.

Het zink heeft veel sterker neiging tot de zuurstof dan het kwik; de zinkverbindingen zullen dus niet alleen door halogeenwaterstof, maar ook door water, alcoholen, zuren, zwavelwaterstof enz. gemakkelijk worden aangegrepen en hun metaal tegen waterstof verruilen. De kwikverbindingen worden alleen gemakkelijk aangetast door halogeenwaterstof en zuren, zooals zwavelzuur, ook door zwavelwaterstof; moeilijk of niet door water enz. Het zink en het kwik zijn beiden tweewaardige metalen, de groepen $C_n H_{2n+1}$ éénwaardig; de zinkverbindingen zijn dus $Zn (C_n H_{2n+1})_2$.

$$(C_n H_{2n+1})_2 Zn + 2 Cl H = 2 C_n H_{2n+1} H + ZnCl_2$$
$$(C_n H_{2n+1})_2 Zn + 2H O H = 2 C_n H_{2n+1} H + Zn (O H)_2$$

De werking der zinkverbindingen op het water is zelfs bij

de gewone temperatuur buitengewoon heftig, vooral die van de lagere termen, welke ook in de lucht van zelf ontvlammen.

Men maakt dikwijls gebruik van de werking van zwavelzuur op de kwikverbindingen der koolwaterstofresten om zich kleine hoeveelheden eener koolwaterstof volkomen zuiver te verschaffen; daarbij moet in gedachte gehouden worden dat de kwikverbindingen en zelfs hunne dampen buitengewoon vergiftig zijn.

De op blz. 56 opgestelde algemeene vergelijking I, waarvoor nu eenige voorbeelden gegeven zijn, gaat in de volgende over om de reacties aan te geven, waarbij elementen of atoomgroepen, die met eene rest eener koolwaterstof verbonden zijn, direct of indirect door de rest eener koolwaterstof worden vervangen.

$$C_n H_{2n+1} Sd + R C_n H_{2n+1} = C_n H_{2n+1} + Sd R \qquad II.$$

Zij is dan echter niet zoo algemeen meer. Zijn Sd en R b. v. halogeenen, dan is er alleen nog werking in tegenwoordigheid van metalen te verkrijgen, b. v. met zink (natrium, zilver) bij verhitting.

$$C_n H_{2n+1} J + Zn + J C_n H_{2n+1} = C_n H_{2n+2} + Zn J_2$$

Heeft n in beide koolstofverbindingen dezelfde waarde, dan is deze werking der metalen op jodiden, waarbij van twee moleculen de resten te zamen treden, eene methode om van lagere termen in de reeks tot hoogere te komen, b. v.

$$2 C H_3 J + Zn = C_2 H_6 + Zn J_2.$$

Eveneens als n in beide koolstofverbindingen verschillende waarde heeft, maar met dit onderscheid dat, als het zink op beide jodiden niet even gemakkelijk werkt, er veel kans bestaat, dat ook met elk op zich zelf de vorige werking plaats heeft, b. v.

$$C H_3 J + Zn + J C_2 H_5 = C_3 H_8 + Zn J_2 \text{ of}$$
$$2 C H_3 J + Zn = C_2 H_6 + Zn J_2 \text{ en}$$
$$2 C_2 H_5 J + Zn = C_4 H_{10} + Zn J_2,$$

zoodat dan geen zuivere producten verkregen worden.

Is Sd een metaal en R een halogeen of omgekeerd, dan stelt vergelijking II de reactie voor, door welke men allerlei

koolwaterstoffen van bepaalde structuur kan bereiden, n. l. eene halogeenverbinding van de eene op eene metaalverbinding van eene andere of dezelfde groep b. v.

$$(CH_3)_2Zn + JCH_3 = C_2H_6 + CH_3ZnJ$$
$$(CH_3)_2Zn + 2JCH_3 = 2C_2H_6 + ZnJ_2$$
$$(CH_3)_2Zn + JC_2H_5 = C_3H_8 + CH_3ZnJ$$
$$(CH_3)_2Zn + 2JC_2H_5 = 2C_3H_8 + ZnJ_2$$
$$(CH_3)_2Zn + J_2CH_2 = C_3H_8 + ZnJ_2, \text{ enz.}$$

Wegens de heftigheid der werking verdunt men meestal de beide lichamen met een indifferent oplosmiddel (zooals aether).

Op blz. 55 werd gezegd dat deze koolwaterstoffen ook verkregen kunnen worden uit waterstofverbindingen, die geen koolstof bevatten, door de groep of het element, waaraan de waterstof gebonden is tegen de rest van eene koolwaterstof dezer reeks te verruilen. Dit is ook in vergelijking I van blz. 56 te lezen; want deze drukt niet alleen uit, dat in het molecuul $C_nH_{2n+1}Sd$, Sd door H vervangen wordt, maar ook, dat in het molecuul RH, R door C_nH_{2n+1} wordt vervangen, en bijgevolg zijn de gegeven voorbeelden ook hierop toepasselijk.

Volgens vergelijking II kunnen de hoogere termen dezer koolwaterstoffen allen uit den eersten term — het methaan — verkregen worden. Van belang is daarom de volgende synthese van het methaan. Zij berust op de groote neiging van sommige metalen (koper, zink enz.) tot zwavel bij hooge temperatuur, zoodat zwavelverbindingen door verhitte metalen van hunne zwavel worden beroofd. Uit de zwavelkoolstof CS_2 wordt dan koolstof vrij, uit de zwavelwaterstof waterstof. Worden beiden tegelijk bij eene geschikte temperatuur aldus ontleed, b. v. door koper, dan zal wel veel van de koolstof en van de waterstof vrij worden, maar er ontstaat ook een weinig methaan, volgens de vergelijking:

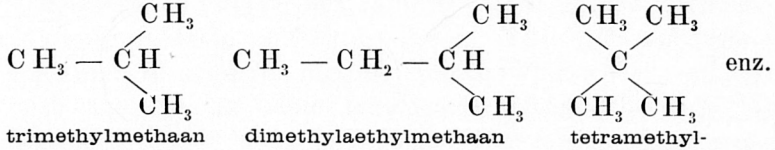
$$CS_2 + 4Cu + 2SH_2 = CH_4 + 4CuS$$

Bij de besproken vormingswijzen is hoofdzakelijk het eenvoudigste geval behandeld, dat nl. Sd in de algemeene vergelijkingen een eenwaardig element of een eenwaardige atoomgroep voorstelt; Sd kan echter een meerwaardig element of

eene meerwaardige atoomgroep zijn en eveneens kunnen er meer atomen of atoomgroepen zijn, die door waterstof of koolwaterstofresten vervangen moeten worden, zooals in de synthese van methaan uit zwavelkoolstof, en die atomen of atoomgroepen kunnen bovendien ook onderling verschillen. De methoden blijven echter dezelfde en alleen in 't laatste geval, waar meer dan eene er van aangewend moet worden, kunnen wijzigingen noodzakelijk zijn. Men zal echter uit het besprokene, voor alle volgende lichamen *) gemakkelijk kunnen vinden, hoe in verschillende gevallen gehandeld kan worden.

De benaming der verzadigde koolwaterstoffen is zeer eenvoudig. De normalen heeten methaan CH_4, aethaan C_2H_6 propaan C_3H_8, butaan C_4H_{10}, pentaan C_5H_{12}, hexaan C_6H_{14}, heptaan C_7H_{16}, octaan C_8H_{18}, enz. verder van de grieksche telwoorden gebruik makende, om het aantal C-atomen aan te geven en van den uitgang aan. De benaming der vier eerste is gekozen naar die der alcoholen, waarmede zij in verband staan. De isomeeren worden naar de verschillende atoomgroepen, die men er in onderscheidt, genoemd en b. v. als substitutieproducten van methaan beschouwd.

Die atoomgroepen worden *alkyl* genoemd en hunne benamingen afgeleid van die der koolwaterstoffen, maar met den uitgang *yl*, b. v. *methyl* CH_3, *aethyl* C_2H_5, *propyl* C_3H_7, *butyl* C_4H_9, *pentyl* of *amyl* C_5H_{11}, *hexyl* C_6H_{13} enz.



trimethylmethaan isobutaan isopropylmethaan. dimethylaethylmethaan isopropylmethaan. tetramethylmethaan.

*) De omzetting van lichamen, die andere elementen of atoomgroepen bevatten, in onverzadigde koolwaterstoffen, die dan door additie van waterstof in verzadigde kunnen overgaan, is een omweg die, wat het eerste gedeelte er van aangaat, nu niet besproken is, maar na de behandeling der volgende klassen van lichamen duidelijk zal worden.

Alle koolwaterstoffen, ook de vaste, zijn soortelijk lichter dan water en daarin onoplosbaar, ofschoon de vluchtigste er natuurlijk hunnen reuk aan mededeelen.

Hun kookpunt stijgt in elke homologe reeks met het koolstofgehalte. Van de isomeeren koken altijd de normale 't hoogst, die welke de meeste methylgroepen bevatten 't laagst.

Het smeltpunt der vaste stijgt in elke homologe reeks eveneens met het C-gehalte.

Allen worden door voldoende verhitting ontleed, bij voorbeeld als zij door gloeiende buizen geleid worden; er wordt waterstof vrij en er ontstaan onverzadigde koolwaterstoffen; bij zeer sterke hitte kunnen zij geheel in de elementen uiteenvallen.

Hunne chemische eigenschappen zijn natuurlijk die van de koolstof en van de waterstof; die der waterstof hebben de overhand bij den eersten term, die naar verhouding de grootste hoeveelheid er van bevat. Allen zijn dus brandbaar in de lucht en in zuurstof, maar de temperatuur, waarop zij ontvlammen, ligt bij het methaan 't laagst, ofschoon altijd hooger dan bij de waterstof zelf; de ontvlammingstemperatuur stijgt met het C-gehalte. Het methaan brandt met eene weinig lichtgevende vlam, petroleum en paraffine daarentegen met eene sterk lichtgevende, onverbrande koolstof afzettende (roetende) vlam. De gasvormige en eveneens de dampen der overige koolwaterstoffen vormen met eene toereikende hoeveelheid lucht of zuurstof gemengd een knalgas, dat bij het aansteken heftig ontploft.

Behalve door vrije zuurstof worden zij ook door vele zuurstofbevattende lichamen, bij hoogere temperatuur geoxydeerd, maar niet allen even gemakkelijk, dit hangt van hunne structuur af en van de meerdere of mindere gemakkelijkheid, waarmede de zuurstofverbindingen hunne zuurstof afstaan. Sommigen verliezen waterstof door verhitting met zwavel.

Verder worden de verzadigde koolwaterstoffen alleen door halogeenen en voornamelijk door het chloor aangetast. Met het dubbel volumen chloor gemengd ontploft het methaan (evenals waterstof) in het directe zonlicht of bij het aansteken, onder

afscheiding der koolstof en vorming van chloorwaterstof, volgens de vergelijking:

$$C H_4 + 2 Cl_2 = 4 Cl H + C.$$

Ook de anderen branden, als zij voldoende verhit zijn, in een overmaat van chloor, onder afzetting van koolstof en vorming van chloorwaterstof, en hunne dampen vormen met eene voldoende hoeveelheid chloor gemengd eene soort van knalgas.

Onder andere omstandigheden ontstaat ook wel chloorwaterstof, maar zonder dat er koolstof afgescheiden wordt; er vormen zich dan substitutieproducten. De meerdere of mindere gemakkelijkheid, waarmede de koolwaterstoffen door halogeenen aangetast worden, hangt van hunne structuur en van hun koolstofgehalte af.

Behalve door vrij chloor worden de verzadigde koolwaterstoffen ook aangetast door sommige chloorverbindingen, waarin het chloor los gebonden is, vooral bij verhoogde temperatuur.

De verzadigde koolwaterstoffen vinden vrij veel toepassing. Aan het reeds vermelde kan nog het volgende toegevoegd worden:

Petroleumaether lost vele stoffen op en wordt daartoe veel aangewend. De dampen zijn gevaarlijk door de gemakkelijke ontvlambaarheid en schadelijk bij het inademen in groote hoeveelheid.

Vaseline wordt gebruikt b. v. om glazen kranen te smeren en in de geneeskunde voor zalven.

Paraffine dient dikwijls, om toestellen en flesschen dicht te maken en voor verhittingsbaden; ook worden er kaarsen van gemaakt.

2. Halogeenverbindingen.

De halogeenverbindingen, welke hier behandeld worden, bestaan of uit koolstof en een halogeen of uit koolstof, waterstof en een halogeen. Zij kunnen beschouwd worden als te zijn ontstaan uit de koolwaterstoffen, door vervanging van een of meer waterstofatomen door even zooveel halogeenatomen.

De monohalogeenverbindingen, die slechts één halogeenatoom en overigens waterstof bevatten, hebben van af den derden term isomeeren, omdat het halogeenatoom zich dan aan een primair of aan een secundair C-atoom kan bevinden; b. v. $CH_2Cl - CH_2 - CH_3$ en $CH_3 - CHCl - CH_3$.

Bij de hoogere termen stijgt het aantal isomeeren, niet alleen omdat er dan meer secundair gebonden C-atomen zijn, maar ook omdat de structuur der koolstofkern dan kan verschillen, zooals bij de koolwaterstoffen besproken is.

De dihalogeenverbindingen bevatten twee halogeenatomen; zij hebben van af den tweeden term isomeeren, omdat de beide halogeenatomen aan één C-atoom of ieder aan een ander gebonden kunnen zijn, b. v.:

$$CH_3 - CHCl_2 \text{ en } CH_2Cl - CH_2Cl.$$

Bij den volgenden term hebben beide soorten weer isomeeren, naar gelang van de plaats der C-atomen, waaraan de halogeenatomen zich bevinden.

$CH_3 - CH_2 - CHCl_2$ en $CH_3 - CCl_2 - CH_3$,

$CH_2Cl - CH_2 - CH_2Cl$ en $CH_2Cl - CHCl - CH_3$.

Bij de hoogere termen stijgt het aantal isomeeren, ook door de structuurverschillen van de koolstofkern.

Bij halogeenverbindingen met meer dan twee halogeenatomen is het aantal isomeeren nog grooter.

Alleen van die halogeenverbindingen, welke slechts één C-atoom bevatten, zijn geene isomeeren.

Er zijn zoowel gasvormige als vloeibare en vaste lichamen bij.

In de natuur komen zij, op ééne uitzondering na, niet voor.

Zij zijn dus kunstproducten en hunne vormingswijzen laten zich in 't algemeen tot twee verschillende terugbrengen; wanneer men althans van lichamen uitgaat die geen halogeen bevatten.

1° Additie van halogeenen of halogeenwaterstof aan onverzadigde koolwaterstoffen.

2° Substitutie van waterstof of van andere elementen of atoomgroepen in verzadigde koolstofverbindingen door halogeenen; hetzij direct, hetzij indirect.

Eenige voorbeelden ter toelichting.

Koolwaterstoffen van de empirische samenstelling $C_n H_{2n}$ geven met halogeenwaterstof monohalogeenverbindingen, d. w. z. met één atoom halogeen, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n} + Cl H = C_n H_{2n+1} Cl$$

waarin, in plaats van chloor, ook broom of jood gesteld kan worden.

Met halogeenen geven zij dihalogeenverbindingen, d. w. z. met twee halogeenatomen, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n} + Cl_2 = C_n H_{2n} Cl_2,$$

waarin men ook, in plaats van chloor, broom of jood kan stellen.

Koolwaterstoffen van de empirische samenstelling $C_n H_{2n-2}$ kunnen twee moleculen halogeenwaterstof of halogeen opnemen, volgens de vergelijkingen:

$$C_n H_{2n-2} + 2\ Cl H = C_n H_{2n} Cl_2,$$
$$C_n H_{2n-2} + 2\ Cl_2 = C_n H_{2n-2} Cl_4,$$

waarin weder broom of jood de plaats van chloor kunnen innemen.

Volgens de eerste ontstaan di-, volgens de tweede tetrahalogeenverbindingen, d. w. z. met vier halogeenatomen.

Trihalogeenverbindingen, d. w. z. met drie halogeenatomen, zijn te krijgen als men achtereenvolgens een molecuul halogeenwaterstof en een molecuul halogeen door de onver-

zadigde koolwaterstoffen $C_n H_{2n-2}$ laat opnemen, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n-2} + Cl H + Cl_2 = C_n H_{2n-1} Cl_3$$

waarin weer broom en jood in de plaats van chloor gesteld kunnen worden en zoo zou men zich ook verbindingen met twee verschillende halogeenen kunnen verschaffen.

Men heeft opgemerkt, dat bij de additie van halogeenwaterstof, het halogeenatoom zich gewoonlijk plaatst aan dat C-atoom hetwelk met het kleinste aantal H-atomen verbonden is; b. v.

$$C H_3 - C H = C H_2 + H Cl = C H_3 - C H Cl - C H_3$$

Tot de tweede methode, die door de algemeene vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} Sd + R Cl = C_n H_{2n+1} Cl + R Sd$$

(althans voor de chloorverbindingen) kan voorgesteld worden, behoort in de eerste plaats de substitutie van waterstof door chloor (of broom) in de verzadigde koolwaterstoffen, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} H + Cl_2 = C_n H_{2n+1} Cl + Cl H$$

Sd is dan waterstof en R chloor.

Op dergelijke wijze kan het chloor ook werken op de gevormde monochloorverbinding, zoodat ten slotte zelfs alle H-atomen eener verzadigde koolwaterstof door chloor vervangen kunnen worden.

Met broom gaat de werking moeilijker en men moet dus verwarmen; met jood gewoonlijk in 't geheel niet en als men het al bereiken kon door verwarming, zou de gevormde joodwaterstof weer reduceerend kunnen werken. In sommige gevallen gelukt het als men eene stof toevoegt, die waterstofonttrekkend kan werken, b. v. eene zuurstofverbinding, die gemakkelijk zuurstof afstaat, zooals joodzuur, of kwikoxyde.

De voorwaarden, waaronder het chloor aldus werkt, zijn echter niet voor alle verzadigde koolwaterstoffen dezelfde. Op de lagere termen werkt het gewoonlijk gemakkelijker dan op de hoogere, althans bij de normale.

Bij het methaan b. v. moet de werking van het directe zonlicht vermeden worden, eveneens eene te hooge temperatuur (zie blz. 63). Brengt men een mengsel van gelijke volumina methaan en chloor in het licht, dat door een witten muur

teruggekaatst wordt, dan verdwijnt na eenigen tijd de groene kleur en volgens de vergelijking:

$$C H_4 + Cl_2 = C H_3 Cl + Cl H$$

zijn er methylchloride en chloorwaterstof ontstaan. Met water kan uit het gasmengsel de chloorwaterstof opgelost worden terwijl het gevormde methylchloride, dat bij de gewone temperatuur gasvormig is en hetzelfde volumen inneemt als het gebruikte methaan, als chloorverbinding te herkennen is aan de groene vlam waarmede het brandt, eene eigenschap die vele chloorbevattende koolstofverbindingen hebben.

Brengt men het mengsel der beide gassen in het diffuse daglicht, dan duurt het langer totdat de groene kleur verdwenen is en er schijnen ook verdere substitutieproducten te ontstaan, zooals aan de vorming van olieachtige druppeltjes te zien is, terwijl een deel van het methaan onaangegrepen blijft.

Waren de gassen niet droog, zoodat er water bij het mengsel is, dan wordt ook dit door het chloor aangegrepen en een deel van het methaan door zijne zuurstof geoxydeerd tot koolzuurgas.

Bij de hoogere (normale) koolwaterstoffen moet men dikwijls niet alleen het directe zonlicht gebruiken of warmte aanwenden (of beiden) om de substitutie van waterstof door chloor te bereiken, maar zich dikwijls nog van andere kunstgrepen bedienen, b. v. chloorverbindingen nemen, waarin het chloor los gebonden is, zooals $P Cl_5$, $Sb Cl_5$, $J Cl_3$, $(Fe_2 Cl_6)$ enz. De beide eersten staan reeds bij verhooging van temperatuur, maar vooral in tegenwoordigheid van waterstofverbindingen, een gedeelte van het chloor af, dat op de waterstofverbinding substitueerend werkt; $J Cl_3$ wordt zelfs geheel gesplitst. Voegt men dus een weinig van een dier stoffen (of wat jood) bij de verwarmde koolwaterstof en laat er dan een chloorstroom doorheen gaan, dan wordt die stof, telkens wanneer ze door de koolwaterstof ontleed is, opnieuw gevormd en gaat de werking door.

Van dezelfde kunstgrepen moet gebruik gemaakt worden om meer chlooratomen in te voeren. Zijn alle H-atomen door Cl vervangen en gaat men met de werking voort, dan wordt

bij de hoogere termen ten slotte de band tusschen de C-atomen opgeheven en er ontstaan verbindingen met geringer C-gehalte, (zie blz. 51).

Bij koolwaterstoffen met drie en meer C-atomen doet zich de vraag voor, welke der H-atomen wordt het eerst vervangen? Bij de normale schijnt soms gelijktijdig een primair en een secundair chloride te ontstaan, d. w. z. een waarbij het chloor aan een primair en een waarbij het chloor aan een secundair C-atoom gebonden is. Bij koolwaterstoffen met tertiair gebonden C-atomen schijnt 't eerst de daaraan gebonden waterstof vervangen te worden.

Andere elementen en atoomgroepen dan waterstof kunnen ook door halogeenen vervangen worden; de zuurstofverbindingen (alcoholen, aldehyden, zuren) mogen als voorbeelden er van dienen. Men kan dan geen gebruik maken van de vrije halogeenen, maar wel van hunne verbindingen met elementen, die groote neiging tot de zuurstof bezitten, zooals waterstof en phosphor. Voor de verbinding van jood met waterstof werd dit reeds besproken (blz. 58); bij de alcoholen gaat het eveneens met chloor- en broomwaterstof, (ook bij de aethers), volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} O H + Cl H = C_n H_{2n+1} Cl + H_2O.$$

Minder goed gaat dit bij de aldehyden en de zuren, daar bedient men zich liever van de halogeenverbindingen van de phosphor. Uit de alcoholen ontstaan daarmede monohalogeenverbindingen; de chloorverbindingen volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} O H + P Cl_5 = C_n H_{2n+1} Cl + P O Cl_3 + Cl H.$$

Uit de aldehyden kunnen zich dihalogeenverbindingen vormen, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n} O + P Cl_5 = C_n H_{2n} Cl_2 + P O Cl_3,$$

omdat de zuurstof hierin alleen aan koolstof gebonden is; in beide gevallen wordt het O-atoom door twee Cl-atomen vervangen, maar omdat de zuurstof in de alcoholen ook aan waterstof gebonden is en slechts met ééne verbindingseenheid aan de koolstof, vormen zich chloorwaterstof en een monochloride.

Uit de zuren ontstaan op deze wijze trihalogeenverbindingen.

Eene dergelijke reactie heeft dikwijls ook plaats als men de phosphorverbindingen van het broom of van het jood gebruikt.

De dihalogeenverbindingen, welke uit de aldehyden ontstaan,

hebben beide halogeenatomen aan één C-atoom en zijn isomeer met die, welke door additie van halogeenen aan onverzadigde koolwaterstoffen verkregen worden; want bij de vorming der laatstgenoemden wordt een band tusschen twee C-atomen opgeheven, zoodat aan ieder dezer C-atomen een chlooratoom komt.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} \begin{matrix} Cl \\ + \\ Cl \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\overset{H}{O} \end{matrix} + PCl_5 = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\overset{H}{Cl_2} \end{matrix} + POCl_3.$$

In sommige zwavelverbindingen kan de zwavel direct door chloor worden vervangen b. v. in de zwavelkoolstof CS_2, met behulp van jood of $SbCl_5$ of ook wanneer zwavelkoolstofdamp en chloor te zamen door verhitte buizen geleid worden. In beide gevallen wordt al de zwavel door chloor vervangen, dus door vier Cl-atomen, zoodat CCl_4 tetrachloormethaan of tetrachloorkoolstof gevormd wordt, nevens eene verbinding van chloor en zwavel. De tetrachloorkoolstof is eene vloeistof, die zwaarder is dan water en er niet door ontleed wordt, terwijl de chloorzwavel wel door water ontleed wordt, zoodat de beide producten der reactie door behandeling met water gescheiden kunnen worden.

Hoe men bij stikstofverbindingen de stikstofhoudende groep verwijderen en door halogeen vervangen kan, zal later besproken worden.

Ook koolstofbevattende groepen kunnen van koolstof worden losgemaakt en door chloor vervangen, (zie blz. 69); dit bewijst onder anderen, de voortgezette chloreering met behulp van jood.

Uit de metaalverbindingen der koolwaterstofresten ontstaan de halogeenverbindingen door inwerking der halogeenen. B. v.

$$(C_nH_{2n+1})_2Zn + 2J_2 = 2C_nH_{2n+1}J + ZnJ_2.$$

De joodverbindingen kunnen uit de chloor- en broomverbindingen verkregen worden en omgekeerd ook de chloriden uit de jodiden. Met andere woorden in eene halogeenverbinding kan het halogeen door een ander halogeen vervangen worden; b. v. de monochloriden en bromiden gaan bij verhitting met joodkalium, joodnatrium, joodcalcium enz. in jodiden over, volgens de vergelijking:

$$C_nH_{2n+1}Cl + KJ = C_nH_{2n+1}J + ClK$$

en de jodiden in chloriden door verhitting met mercurichloride $HgCl_2$, volgens de vergelijking:

$$2C_nH_{2n+1}J + HgCl_2 = 2C_nH_{2n+1}Cl + HgJ_2$$

Het is niet onverschillig welke metaalverbinding men gebruikt. Er zijn er ook die bij lage temperatuur werken b. v. aluminiumjodide $Al_2 J_6$, waarin het jood zeer los gebonden is.

Hiervan kan men b. v. gebruik maken om in tetrachloorkoolstof de vier Cl-atomen door jood te vervangen. In de chloorkoolstof zijn de Cl-atomen sterk aan de koolstof verbonden; verhit men b. v. met joodkalium, dan is de temperatuur, waarop het chloorkalium geboren wordt, te hoog voor de joodkoolstof $C J_4$; want dit lichaam is zóó onbestendig, dat het reeds bij de gewone temperatuur langzaam, sneller bij zachte verwarming en nog sneller door er een gasstroom over heen te leiden, in zijne elementen uiteenvalt. Bij de werking van $Al_2 J_6$ op $C Cl_4$ behoeft men niet te verhitten, integendeel de werking is reeds bij de gewone temperatuur zóó heftig, dat zij met ontploffing gepaard kan gaan; vandaar dat men beide stoffen met een indifferent oplosmiddel verdunt en afkoelt. Als oplosmiddel wordt hier zwavelkoolstof gebruikt, waarvan het voordeel is dat joodaluminium er in oplost, chlooraluminium niet, en dat eveneens de gevormde joodkoolstof er in oplosbaar is. De werking heeft plaats volgens de vergelijking:

$$3 C Cl_4 + 2 Al_2 J_6 = 3 C J_4 + 2 Al_2 Cl_6$$

en men heeft de zwavelkoolstof slechts langzaam te vervluchtigen in een zwakken stroom koolzuurgas om de tetrajoodkoolstof $C J_4$ als vermiljoenrood, gekristalliseerd lichaam te verkrijgen, dat echter niet lang bewaard kan worden.

De verbindingen met meer dan één halogeenatoom kunnen uit die met één halogeenatoom verkregen worden door de werking der halogeenen voort te zetten (zie blz. 67); maar omgekeerd kan men uit de lichamen welke meer halogeenatomen bevatten, die met minder bereiden door gedeeltelijke reductie, volgens de methoden die ook voor de geheele reductie tot koolwaterstoffen dienen kunnen (zie blz. 55 en 57). Zoo verschaft men zich b. v. $C H_2 J_2$ uit $C H J_3$, dat langs een anderen, later te bespreken weg fabriekmatig bereid wordt, door reductie met joodwaterstof (of jood, phosphor en water).

Uit de gegeven voorbeelden blijkt, dat, als Sd in de algemeene vergelijking van blz. 67 een tweewaardig atoom of eene tweewaardige atoomgroep voorstelt, zoodat zij dan

$$C_n H_{2n} Sd'' + 2 R Cl = C_n H_{2n} Cl_2 + Sd'' R_2$$

wordt, de methoden van substitutie in 't algemeen dezelfde blijven; b. v. de omzetting van aldehyden en zuren in halogeen-

verbindingen (blz. 69); hetzelfde geldt ook wanneer Sd een driewaardig atoom of atoomgroep voorstelt. Er blijkt ook uit dat, wanneer in eene koolwaterstof één of meer H-atomen door andere elementen of groepen vervangen zijn, deze steeds op de een of andere wijze door halogeenen zijn te substitueeren.

b. v. $C_n H_{2n} Sd_2 + 2 R Cl = C_n H_{2n} Cl_2 + 2 R Sd$, enz.

Uit de algemeene vergelijkingen volgt ook (en iets dergelijks werd eveneens bij de koolwaterstoffen op blz. 60 opgemerkt), dat de koolstofhoudende halogeenverbindingen uit allerlei andere halogeenverbindingen te krijgen zijn door het invoeren eener koolwaterstofrest; want $C_n H_{2n+1} Sd + R Cl = C_n H_{2n+1} Cl + R Sd$ drukt ook uit, dat in de halogeenverbinding R Cl, R door $C_n H_{2n+1}$ vervangen wordt. Men kan dus b. v. zeggen $C_n H_{2n+1} Cl$ is chloorwaterstof, waarin het H-atoom door $C_n H_{2n+1}$ vervangen is, of het is een molecuul chloor, waarin één Cl-atoom door $C_n H_{2n+1}$ vervangen is enz. omdat R in de algemeene vergelijking waterstof, chloor en allerlei andere elementen of groepen kan voorstellen.

Eene der besproken vormingswijzen kan nog iets algemeener opgevat worden, nl. de reductie van halogeenverbindingen met meer halogeenatomen tot die met minder halogeenatomen, (zie blz. 71). Zij is een speciaal geval van het meer algemeene, dat men de halogeenverbindingen, waarover hier gehandeld wordt, kan krijgen uit allerlei andere halogeenverbindingen, als men elementen of groepen, die zij bevatten, door waterstof vervangt en zou b.v. wanneer Sd een éénwaardig element of eene éénwaardige groep voorstelt, aldus kunnen worden uitgedrukt:

$$C_n H_{2n} Cl Sd + R H = C_n H_{2n+1} Cl + R Sd,$$

$$C_n H_{2n-1} Cl Sd_2 + 2 R H = C_n H_{2n+1} Cl + 2 R Sd \text{ enz.}$$

Kortom er zijn nog vele andere methoden, behalve de besprokene, om zich bepaalde halogeenverbindingen te verschaffen, maar die allen gemakkelijk uit het behandelde kunnen worden afgeleid.

De benaming der halogeenverbindingen is, op enkele uit-

zonderingen na, zeer eenvoudig. De chloorverbindingen heeten: chloriden, de broomverbindingen: bromiden en de joodverbindingen: jodiden. De monohalogeenverbindingen worden geheeten naar de koolwaterstofresten, die zij bevatten: methylchloride CH_3Cl, aethylbromide C_2H_5Br, propyljodide C_3H_7J enz., in 't algemeen alkylchloriden, bromiden en jodiden. Van af den derden term moet de plaats van het halogeen aangegeven worden, of het aan een primair of aan een secundair enz. C-atoom staat en bij de hoogere weer aan welk der secundaire, enz.; het laatste geschiedt door de letters van het grieksche alphabet: $\alpha\ \beta\ \gamma\ \delta$ enz., terwijl tevens aangegeven wordt, van welke koolwaterstof het een derivaat is, of uit welken alcohol het verkregen is,

b.v. $CH_3 - CH_2 - CHJ - CH_2 - CH_3$

normaal γ amyl (of pentyl) jodide,
diaethylcarbinjodide.

De dihalogeenverbindingen krijgen soms namen naar de groepen C_nH_{2n}, alkyleenen, die zij bevatten; de namen dier groepen zijn gevormd uit die van C_nH_{2n+1} door er den uitgang een of ideen achter te voegen. De eerste in het geval dat de beide halogeenatomen aan twee verschillende, doch direct met elkaar verbonden C-atomen, staan, bv. $CH_2Cl—CH_2Cl$ aethyleenchloride, de andere als de beide halogeenatomen aan hetzelfde eindstandige, dus primaire, C-atoom zijn geplaatst, b.v. $CH_3 — CHCl_2$ aethylideenchloride. In andere gevallen handelt men op dezelfde wijze als bij de monohalogeenverbingen, d. w. z. men geeft de plaats aan door grieksche letters, het aantal door grieksche telwoorden en kiest verder een naam in verband met dien van de koolwaterstof of het lichaam, waaruit de halogeenverbinding bereid is.

De voornaamste afwijking in de benaming heeft plaats bij de derivaten van het methaan. Hier heet CH_3Cl methylchloride of chloormethyl, CH_2Cl_2 methyleenchloride, $CHCl_3$ chloroform, CCl_4 tetrachloorkoolstof. De namen der broom- en joodderivaten zijn op dezelfde wijze gevormd, b. v. bromoform $CHBr_3$, jodoform CHJ_3 enz. Hiernaar noemt men sommige der hoogere termen met drie chloorato-

men aan hetzelfde C-atoom; b. v. $CH_3 - CCl_3$ methylchloroform.

Van de chloriden zijn methylchloride en aethylchloride bij de gewone temperatuur gasvormig; het eerste kookt bij —23°, het tweede bij 12,5°; de overigen zijn kleurlooze vloeistoffen met aangenamen, bedwelmenden reuk of vaste lichamen, zooals C_2Cl_6 hexachlooraethaan, dat kamferachtig riekt.

Van de bromiden is alleen methylbromide bij de gewone temperatuur gasvormig; zijn kookpunt ligt bij 4,5°; de overigen zijn in zuiveren toestand kleurlooze vloeistoffen; enkelen zijn vast b. v. CBr_4, C_2Br_6, enz.

De jodiden zijn, in zuiveren toestand, kleurlooze vloeistoffen, die zich in het licht, onder vrijwording van jood, dat er in opgelost blijft, spoedig kleuren. Er zijn echter ook vaste; b. v. het jodoform CHJ_3, dat heldergele kristallen vormt.

Onder de chloriden zijn er enkelen, die soortelijk lichter zijn dan water; de overigen en alle bromiden en jodiden zijn soortelijk zwaarder. Zij zijn in water weinig of niet oplosbaar, wel in koolwaterstoffen en in alcohol. Hunne kookpunten en hunne smeltpunten stijgen in den regel met het C-gehalte en ook met het halogeengehalte, doch de structuur van de koolstofkern en de plaats der halogeenen oefenen hierop ook invloed uit. Van de drie halogeenverbindingen koken de joodverbindingen 't hoogst, de chloorverbindingen 't laagst.

Alle halogeenverbindingen worden door voldoende verhitting ontleed; ofschoon de ontledingstemperatuur zeer verschillen kan. Zoolang zij nog waterstof bevatten, ontstaat hierbij halogeenwaterstof, tengevolge der groote neiging dezer elementen tot elkaar, vooral bij verhoogde temperatuur. Welke producten er verder uit ontstaan, hangt van het aantal halogeenatomen af, dat zij bevatten:

b. v. $C_nH_{2n+1}Cl$ geeft ClH en C_nH_{2n}.

$C_nH_{2n}Cl_2$ geeft eerst $C_nH_{2n-1}Cl + ClH$ en dan

$C_nH_{2n-1} + ClH$

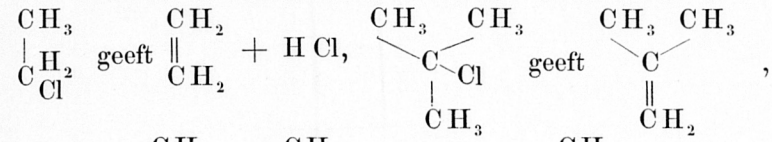
en zoo vervolgens onverzadigde koolwaterstoffen uit verschil-

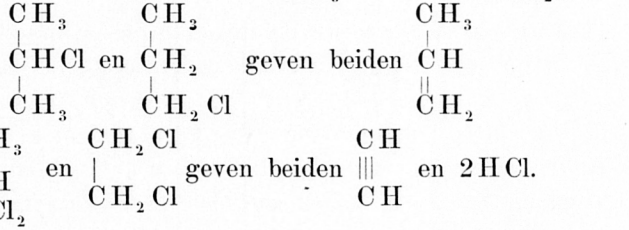
lende reeksen. Hierbij valt op te merken, dat (behalve bij de derivaten van het methaan) het schijnt alsof het halogeen uittreedt met een waterstofatoom, dat niet aan hetzelfde C-atoom staat, maar aan een dat direct met dit C-atoom verbonden is. B. v.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{smallmatrix} H_2 \\ Cl \end{smallmatrix} \end{array} \text{ geeft } \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + HCl, \quad \begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown C \diagup & \\ & | & \\ & CH_3 & \end{array} \text{ geeft } \begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ & \diagdown C \diagup & \\ & \| & \\ & CH_2 & \end{array},$$

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{ en } \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \text{ geven beiden } \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array}$$

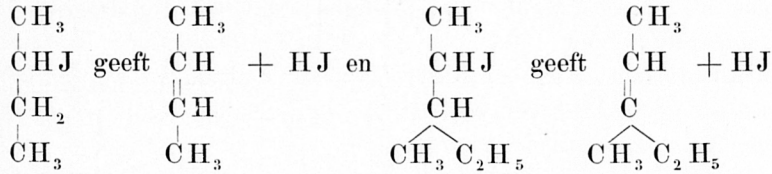
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{smallmatrix} H \\ Cl_2 \end{smallmatrix} \end{array} \text{ en } \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \text{ geven beiden } \begin{array}{l} CH \\ ||| \\ CH \end{array} \text{ en } 2HCl.$$





Als het halogeen de keus heeft tusschen primair en secundair geplaatste waterstof, dan neemt het de secundaire, en bij de keus tusschen primaire en tertiaire de laatste, b. v.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_3 \end{array} \text{ geeft } \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CH_3 \end{array} + HJ \text{ en } \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CHJ \\ | \\ CH \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ C_2H_5 \end{array} \text{ geeft } \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ C \\ \diagup\diagdown \\ CH_3\ C_2H_5 \end{array} + HJ$$

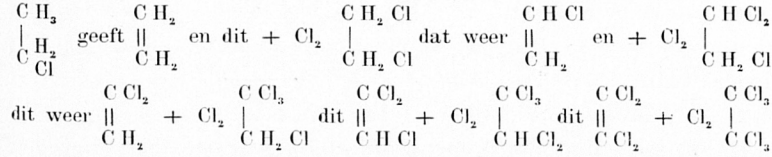


Bij de ontleding door hitte moet het gevormde halogeenwaterstof worden weggenomen*), anders zou soms opnieuw

*) Aangezien halogeenwaterstof een zuur is, neemt men het gewoonlijk weg door een base of een oxyde. Men laat b.v. de dampen der halogeenverbindingen strijken door een gloeiende buis met natronkalk.

Het afsplitsen van halogeenwaterstof heeft bij lager temperatuur en veel gemakkelijker plaats onder den invloed van sterke basen, zooals kali, wanneer die in alcohol opgelost zijn.

Deze afsplitsing van halogeenwaterstof, gecombineerd met de additie van halogeenen, geeft een middel aan de hand om halogeenderivaten met meer halogeenatomen, maar op bepaalde plaats, te bereiden, b. v.



$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\begin{smallmatrix} H_2 \\ Cl \end{smallmatrix} \end{array} \text{ geeft } \begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} \text{ en dit } + Cl_2 \begin{array}{l} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \text{ dat weer } \begin{array}{l} CHCl \\ \| \\ CH_2 \end{array} \text{ en } + Cl_2 \begin{array}{l} CHCl_2 \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$$

$$\text{dit weer } \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CH_2 \end{array} + Cl_2 \begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CH_2Cl \end{array} \text{ dit } \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CHCl \end{array} + Cl_2 \begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CHCl_2 \end{array} \text{ dit } \begin{array}{l} CCl_2 \\ \| \\ CCl_2 \end{array} + Cl_2 \begin{array}{l} CCl_3 \\ | \\ CCl_3 \end{array}$$

vorming van een halogeenverbinding kunnen plaats vinden (zie blz. 66), al is het ook niet dezelfde waarvan men is uitgegaan. Wordt b.v. normaalpropylbromide voldoende verhit, dan gaat het in isopropylbromide over, althans gedeeltelijk.

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ CH_2Br \end{array} \quad \text{geeft} \quad \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ Br \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Bevatten de halogeenverbindingen geen waterstof, dan worden zij op analoge wijze als de koolwaterstoffen ontleed; b. v. C_2Cl_6 geeft vrij chloor en C_2Cl_4. Bevatten zij weinig waterstof, zooals b. v. chloroform $CHCl_3$, dan kan er nevens ClH ook vrij chloor gevormd worden. Is er in 't laatste geval ook waterdamp (en lucht) aanwezig, dan heeft er oxydatie plaats tot CO_2. Men maakt hiervan soms gebruik, om de aanwezigheid van kleine hoeveelheden (b. v. in bloed) waarschijnlijk te maken.

Het verschil in ontledingstemperatuur der halogeenverbindingen bleek reeds uit de onbestendigheid van CJ_4 bij de gewone temperatuur; ook CHJ_3 is op zich zelf niet zonder ontleding te distilleeren, wel met waterdamp. In 't algemeen worden de jodiden gemakkelijker ontleed dan de bromiden en deze weer gemakkelijker dan de chloriden.

De verdere chemische eigenschappen der halogeenverbindingen zijn in 't algemeen die welke aan de elementen toekomen die er in aanwezig zijn, natuurlijk gewijzigd door den invloed, dien deze wederkeerig op elkaar uitoefenen; zij hangen verder af van de structuur der verbinding.

Als halogeenverbindingen zullen zij kunnen werken op vele waterstof- en metaalverbindingen, wanneer nl. de waterstof of het metaal daarin los genoeg gebonden zijn. Niet alle halogeenverbindingen werken even gemakkelijk, dit hangt vooreerst van het halogeen zelf af; de ervaring leert, dat het jood in den regel zeer los aan de koolstof gebonden is, zooals daaruit reeds blijkt, dat de jodiden door het licht 't gemakkelijkst ontleed worden; zij zullen 't best voor vele reacties geschikt zijn en zelfs dan nog gebruikt kunnen worden, als bromiden

en chloriden niet reageeren. De gemakkelijkheid der werking hangt verder af van de plaats van het halogeen in de verbinding en ook van de elementen die in de nabijheid van het halogeen geplaatst zijn en dus hun invloed uitoefenen. Zoo zal soms een lichaam met één halogeenatoom en een of meer waterstofatomen of koolwaterstofresten aan hetzelfde C-atoom gemakkelijker reageeren dan een, waarin meer halogeenatomen zich bevinden aan hetzelfde C-atoom, bv. chloormethyl $C H_3 Cl$ gemakkelijker dan methyleenchloride $C H_2 Cl_2$, chloroform $C H Cl_3$ en tetrachloorkoolstof $C Cl_4$. Aethyleenchloride gemakkelijker dan aethylideenchloride enz.

Soms reageeren de halogeenverbindingen met het halogeen aan een tertiair C-atoom 't gemakkelijkst.

De werking der monohalogeenverbindingen op H-verbindingen kan door de volgende algemeene vergelijking worden voorgesteld.

$$C_n H_{2n+1} Br + H R = C_n H_{2n+1} R + Br H$$

waarin, in plaats van broom, de andere halogeenen kunnen voorkomen en voor R allerlei eenwaardige elementen of atoomgroepen.

Is R een éénwaardig element, b. v. jood, dan heeft men de omzetting der bromiden in jodiden met joodwaterstof.

Is de H aan een tweewaardig element, b. v. zuurstof of zwavel, gebonden, dan moet dit nog met iets anders verbonden zijn, b.v. met H, zoodat R de groep O H of S H wordt, of met eene rest van eene koolwaterstof of eene andere atoomgroep.

$$C_n H_{2n+1} Br + H O H = C_n H_{2n+1} O H + Br H.$$

Deze reactie is het omgekeerde van eene der vormingswijzen (zie blz. 69) en heeft onder andere omstandigheden plaats; zij geschiedt bij verhitting met veel water of in tegenwoordigheid van eene stof die het Br H wegneemt; de andere daarentegen bij behandeling met veel Br H of bij wegneming van het water.

Zij stelt eene vormingswijze der alcoholen voor; terwijl de volgende er eene der aethers (zie later) aangeeft.

$$C_n H_{2n+1} Br + H O C_n H_{2n+1} = C_n H_{2n+1} O C_n H_{2n+1} + Br H.$$

Is H aan een driewaardig element, b. v. stikstof, gebonden, dan moet deze natuurlijk ook weer aan iets anders, b. v.

waterstof, koolwaterstofresten enz. gebonden zijn; zoodat R b. v. de groep NH_2 of N $(C_n H_{2n+1})_2$ enz. kan voorstellen b.v. $C_n H_{2n+1} Br + H N H_2 = C_n H_{2n+1} N H_2 + Br H$ enz.

Is eindelijk H aan een vierwaardig element, b. v. koolstof, gebonden, dan heeft de reactie slechts in bepaalde gevallen plaats, die af en toe vermeld zullen worden. De waterstof staat meestal te vast aan de koolstof, zij moet dus door den invloed van andere elementen of atoomgroepen, die in hare nabijheid geplaatst zijn, losser gemaakt worden.

De werking der halogeenverbindingen op metaalverbindingen kan eveneens door eene algemeene vergelijking voorgesteld worden.

$$C_n H_{2n+1} Br + Me R = C_n H_{2n+1} R + Br Me.$$

R kan hierin een eenwaardig element, een halogeen, b. v. jood zijn, dan heeft men de omzetting der bromiden in jodiden met metaaljodiden bv. K J, Na J, Ca J_2 enz. (zie blz. 70).

R kan slechts zelden chloor zijn, omdat in den regel chloor te vast aan de metalen gebonden is. Toch hadden wij reeds een voorbeeld er van, nl. de omzetting der jodiden in chloriden met kwikchloride (zie blz. 70).

Het metaal kan met een tweewaardig element, bv. O of S, verbonden zijn en dit nog aan iets anders, bv. aan een H-atoom, eene koolwaterstofrest of eene andere atoomgroep.

bv. $C_n H_{2n+1} Br + K O H = C_n H_{2n+1} O H + Br K$

$C_n H_{2n+1} Br + K S H = C_n H_{2n+1} S H + Br K.$

In 't eerste geval weer eene vorming van alcoholen *).

R kan in 't algemeen de rest van een zuur zijn en dus de metaalverbinding een zout; de omzetting heeft dan op dezelfde wijze plaats, b. v.:

$$2 C_n H_{2n+1} Br + Ag_2 S O_4 = (C_n H_{2n+1})_2 S O_4 + 2 Ag Br.$$

*) Toch moet hierbij opgemerkt worden, dat het geheel van de omstandigheden afhangt of de reactie met K O H in den aangegeven zin plaats heeft. Niet alleen dat de plaatsing van het halogeenatoom daarop een grooten invloed heeft, maar de kali is een vast lichaam, en werkt als zoodanig bijna niet. Bij verhooging van temperatuur zal, onder den invloed der sterke base, halogeenwaterstof kunnen geboren worden, nevens een onverzadigde koolwaterstof. Hetzelfde geschiedt als men de kali in alcohol oplost, behalve nog eene werking die wij later zullen aangeven. Om de reactie volgens de

Het metaal kan ook met een driewaardig element, zooals de stikstof, of met een vierwaardig element, zooals de koolstof, verbonden zijn. Van 't laatste geval zijn reeds voorbeelden besproken bij de vormingswijzen der koolwaterstoffen (zie blz. 61). Tal van anderen worden in 't vervolg behandeld.

Is eindelijk R een metaal, dan stelt de vergelijking de werking der metalen op de monohalogeenverbindingen voor, zooals die op blz. 60 besproken is. Hierbij ontstaan verzadigde koolwaterstoffen omdat twee groepen $C_n H_{2n+1}$ zich verbinden.

Heeft de werking plaats met dihalogeenverbindingen, dan vormen er zich onverzadigde koolwaterstoffen van verschillendesoort, naar gelang van de plaats der halogeenatomen. Staan b.v. de halogeenatomen aan twee met elkander direct verbonden C-atomen, zooals in $CH_3 - C\overset{H}{\underset{Br}{}} - C\overset{H_2}{\underset{Br}{}}$, dan ontstaat eene koolwaterstof met dubbele koolstofbinding nl. $CH_3 - CH = CH_2$, staan de halogeenatomen aan twee niet direct met elkaar verbonden C-atomen, zooals in $CH_2Br—CH_2—CH_2Br$, dan kan in sommige gevallen eene koolwaterstof met ringvormige binding gevormd worden bv. $\begin{matrix} CH_2—CH_2 \\ \diagdown\quad\diagup \\ \quad CH_2 \end{matrix}$ Dit kan bv. van de ligging der atomen in de ruimte ten opzichte van elkaar afhangen.

De halogeenverbindingen welke nog waterstof bevatten, hebben natuurlijk ook nog de eigenschappen van dat element. Zij worden dus door halogeenen aangetast en de waterstof wordt hierdoor vervangen; verder werkt de zuurstof er bij verhitting op, zooals dit bij de koolwaterstoffen werd besproken (zie blz. 63); eenigen zijn dus brandbaar. Bevatten zij geen waterstof, dan is de werking der zuurstof, die hoofdzakelijk op de waterstof in de eerste plaats geschiedt, lastig; zij zijn dan ook niet brandbaar meer. *)

gegeven vergelijking te doen plaats hebben moet de kali in eene voldoende hoeveelheid water opgelost zijn.

*) Opmerking verdient, dat bij de lagere termen, bij methylchloride en methylbromide b. v., sommige eigenschappen van het chloor en het broom, die men ook bij chloor- en broomwaterstof aantreft, behouden zijn gebleven, b. v. het vormen van gekristalliseerde verbindingen met water (Hydraten). Later bespreken wij er nog meer.

Vele halogeenverbindingen vinden een uitgebreide toepassing in de chemie en de industrie, bij de kunstmatige bereiding van allerlei lichamen, voornamelijk zij die niet meer dan één halogeenatoom aan één C-atoom bevatten. Uit de algemeene vergelijkingen voor hunne eigenschappen blijkt: dat door middel van hen in allerlei waterstofverbindingen en in allerlei metaalverbindingen waterstof of metaal door koolwaterstofresten te vervangen zijn.

Anderen zijn uitmuntende indifferente oplosmiddelen, met betrekkelijk lage kookpunten en dus gemakkelijk te verwijderen bv. chloroform en tetrachloorkoolstof, die bovendien niet brandbaar zijn en dus minder gevaarlijk dan andere brandbare oplosmiddelen. De dampen echter oefenen bij het inademen er van eene bedwelmende werking uit. Daardoor juist vindt de chloroform toepassing in de heelkunde. Jodoform wordt als antisepticum gebruikt.

3. Zuurstofverbindingen

(en zwavelverbindingen).

ALCOHOLEN.

De eenvoudigste wijze, waarop de zuurstof aan koolstof gebonden kan zijn (zie blz. 39), is met ééne verbindingseenheid, terwijl dan de andere door allerlei éénwaardige elementen of atoomgroepen bevredigd kan zijn. Maar ook het vierwaardige koolstofatoom moet met zijne overige drie verbindingseenheden aan andere elementen of groepen verbonden zijn. Het eenvoudigste geval is, dat het koolstofatoom, behalve aan de zuurstof met ééne verbindingseenheid, met de drie overige aan waterstof of koolwaterstofresten $C_n H_{2n+1}$ gebonden is, en dat de tweede verbindingseenheid van de zuurstof eveneens aan waterstof gebonden is. De lichamen kunnen dan worden voorgesteld door de algemeene formule $C_n H_{2n+1} O H$. Zij worden **alcoholen** genaamd, omdat de zelfstandigheid $C_2 H_5 O H$, die sedert lang den naam van alcohol draagt, er toe behoort.

De tweede verbindingseenheid van de zuurstof kan echter ook aan andere éénwaardige elementen of atoomgroepen verbonden zijn, b. v. aan metalen, aan koolwaterstofresten, enz. Alle dergelijke lichamen staan in nauw verband tot de alcoholen, omdat de zuurstof daarin op dezelfde wijze aan de koolstof gebonden is; zij zullen daarom tegelijk met de alcoholen besproken worden. In 't laatste geval kan men ze voorstellen door de algemeene formule $C_n H_{2n+1} O C_n H_{2n+1}$; zij heeten dan **aethers**.

Evenals in de halogeenverbindingen de eenwaardige halogeenatomen met eene koolwaterstofrest verbonden zijn, is dit in de alcoholen de eenwaardige atoomgroep O H—hydroxyl.

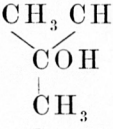
Daar nu, behalve mono- ook di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, enz. halogeenverbindingen bestaan, kan men ook mono-, di-, tri- enz. hydroxylverbindingen verwachten. Men zou dan ook kunnen zeggen: alcoholen zijn koolwaterstoffen, waarin één of meer waterstofatomen door even zoovele groepen OH vervangen zijn. Op eene bijzonderheid, dat nl. twee groepen OH zelden aan één C-atoom gebonden voorkomen, zal later nader ingegaan worden. Voorloopig worden alleen die alcoholen besproken, welke slechts ééne groep OH bevatten; men noemt ze éénwaardige of monohydrische alcoholen.

Eenwaardige alcoholen.

$$C_nH_{2n+1}OH.$$

In de algemeene formule zijn weer verschillende reeksen begrepen, evenals dit bij de koolwaterstoffen en de halogeenverbindingen ook het geval was; want vooreerst kan de groep OH aan een primair, aan een secundair, of aan een tertiair gebonden C-atoom geplaatst zijn, zoodat primaire, secundaire of tertiaire alcoholen ontstaan, maar ook de structuur van de koolstofkern kan verschillen, deze kan de normale zijn of niet. Men kan er verder hetzelfde aantal isomeeren van verwachten als van de monohalogeenverbindingen.

De eenwaardige verzadigde alcoholen zijn kleurlooze lichamen, die in de gewone omstandigheden vloeibaar of vast zijn, hetgeen van hun koolstofgehalte en van hunne structuur afhangt; zoo is b. v. van de alcoholen C_4H_9OH er slechts één vast, nl. de tertiaire



Velen, althans de vloeibare, hebben een eigenaardigen reuk. In de natuur worden zij zelden aangetroffen, meestal slechts de hoogere termen; men vindt echter hunne samengestelde aethers van organische zuren (esters), (waarover later), in sommige aetherische (d. w. z. vluchtige) oliën.

De kunstmatige vormingswijzen zijn weer tweeërlei, nl. additie en substitutie.

1°. Additie van de elementen van een molecuul water aan onverzadigde koolwaterstoffen C_nH_{2n}. Dit gaat echter meestal zeer lastig, zelden direct.

Hetzelfde kan gezegd worden van de additie van waterstof aan onverzadigde alcoholen, d. w. z. aan alcoholen, waarin dubbele binding tusschen twee C-atomen aanwezig is. Deze lichamen zijn echter, onder anderen, isomeer met die, waarin zich eene dubbele binding tusschen een C- en een O-atoom bevindt, nl. de aldehyden. Bij de aldehyden (en hunne isomeeren) gaat het opnemen van waterstof natuurlijk veel gemakkelijker dan bij de onverzadigde alcoholen. Volgens de vergelijking $C_nH_{2n}O + H_2 = C_nH_{2n+1}OH$ gaan zij in alcoholen over; de waterstof moet hiervoor in den zoogenaamden status nascens verkeeren. *) De additie van twee atomen waterstof aan de aldehyden is eene voorname vormingswijze voor sommige alcoholen; en eveneens de additie van eene koolwaterstofrest aan de koolstof en een waterstofatoom aan de zuurstof; hetgeen door aanvankelijke additie van de metaalverbindingen der koolwaterstofresten en inwerking van water op het gevormde product bereikt wordt, zooals later bij de aldehyden zal besproken worden.

Deze vormingswijzen zijn voor het verkrijgen van secundaire en tertiaire alcoholen de meest gebruikelijke.

2°. Substitutie kan volgens de algemeene vergelijking:

$$C_nH_{2n+1}Sd + ROH = C_nH_{2n+1}OH + SdR$$

plaats hebben, waarin Sd en R verschillende eenwaardige elementen of atoomgroepen kunnen voorstellen.

Is Sd een H-atoom, dan kan R niet anders dan een halogeenatoom zijn, want op de verzadigde koolwaterstoffen werken hoofdzakelijk halogeenen of halogeenverbindingen (zie blz. 63). Hier zou het dus de werking van onderchlorigzuur enz. zijn, doch deze is nog niet voldoende bestudeerd.

*) Men kan soms ook van waterstofverbindingen gebruik maken, zooals bij de behandeling der aldehyden nader zal toegelicht worden.

Is Sd een halogeenatoom, dan moet R een waterstof- of een metaalatoom zijn en stelt de vergelijking eene der voornaamste vormingswijzen der alcoholen voor, nl. die uit de halogeenverbindingen met water of basen, welke reeds op blz. 77 besproken werd. Daar werd ook reeds vermeld, dat deze reactie soms 't best gaat met de jodiden, en dat de plaats van het halogeenatoom op de gemakkelijkheid er van eveneens invloed heeft. Tertiaire jodiden b. v. werken meestal gemakkelijk op water bij de gewone temperatuur, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} J + H O H = C_n H_{2n+1} O H + J H.$$

De hoeveelheid water, die men moet aanwenden, is in vergelijking van de hoeveelheid welke in werking treedt, zeer groot.

Bij secundaire en vooral bij primaire halogeenverbindingen is de werking meestal veel langzamer, maar kan soms door verhitting worden bespoedigd. Dit geschiedt ook door de toevoeging van basen (of hydroxyden) of van sommige zouten b. v. (carbonaten), die het gevormde halogeenwaterstofzuur wegnemen. Vermoedelijk werken de hydroxyden zelf in vele gevallen gemakkelijker dan het water, b. v. zilverhydroxyde volgens de vergelijking: *)

$$C_n H_{2n+1} J + Ag O H = C_n H_{2n+1} O H + Ag J.$$

Ook kalium-, natrium-, calcium-, barium- en loodhydroxyde worden aangewend, maar steeds bij aanwezigheid eener voldoende hoeveelheid water, anders heeft er eene geheel andere werking plaats (zie blz. 78 noot) of er treden bijreacties op.

Is Sd eene zuurstof bevattende eenwaardige groep, die door middel van de zuurstof aan de koolstof is gebonden, dan heeft de reactie met water of met eene base soms op dezelfde wijze plaats, steeds als die zuurstof bevattende groep eene rest **) van een zuur is. Die lichamen zijn dan ook vergelijkbaar met

---

*) Omdat de neiging van de halogeenen tot de metalen grooter is dan die tot de waterstof; maar ook andere eigenschappen, bv. de onoplosbaarheid van het joodzilver, hebben daarop invloed.

**) Dat wil zeggen: een zuur minus het H-atoom, dat het tot een zuur maakt.

de halogeenverbindingen, waarin het halogeenatoom ook eene rest van een zuur is; want wij zagen hoe de halogeenverbindingen uit halogeenwaterstofzuren ontstaan, als men hun waterstofatoom door eene groep C_nH_{2n+1} vervangt. Men noemt ze samengestelde aethers of esters, zuren waarin een H-atoom, dat het lichaam tot een zuur maakte, door eene koolwaterstofrest vervangen is.

Is Sd dus b. v. $O—SO_3H$, eene rest van het zwavelzuur, of $O—NO_2$, eene rest van het salpeterzuur, of eene rest van een organisch zuur, b. v. $OCOC_nH_{2n+1}$, dan zullen al deze lichamen op water of basen werken.

$$C_nH_{2n+1}OSO_3H + HOH = C_nH_{2n+1}OH + HOSO_3H$$

$$C_nH_{2n+1}ONO_2 + HOH = C_nH_{2n+1}OH + HONO_2$$

$$C_nH_{2n+1}OCOC_nH_{2n+1} + HOH = C_nH_{2n+1}OH + HOCOC_nH_{2n+1}.$$

Zóó algemeen opgevat, nl. de werking van water of basen op samengestelde aethers, stelt dit de meest gewone vormingswijze der alcoholen voor.. Zij gaat natuurlijk niet bij alle samengestelde aethers even gemakkelijk, meestal 't gemakkelijkst en 't regelmatigst bij die van de organische zuren, 't moeilijkst en 't onregelmatigst bij die van de halogeenwaterstofzuren.

Men bestempelt deze reactie met den naam van *verzeeping*, omdat de bereiding van zeep geschiedt door de werking van basen op vetten, die samengestelde aethers zijn van een driewaardigen alcohol.

Is Sd in de algemeene vergelijking wel eene zuurstof bevattende groep, maar niet de rest van een zuur, b. v. de groep O-Na of OC_nH_{2n+1} enz., dan heeft de werking dikwijls nog plaats.

Is Sd eene stikstof bevattende groep, die door middel van de stikstof aan de koolstof gebonden is, b. v. de groep NH_2, dan is deze niet zoo gemakkelijk door OH te vervangen, wegens de geringe verbindingsneiging van de stikstof tot andere elementen. Het gaat echter met salpeterigzuur NO. OH, volgens de vergelijking:

$$C_nH_{2n+1}NH_2 + ON\text{-}OH = C_nH_{2n+1}OH + N_2 + H_2O.$$

Het zuurstofatoom van het salpeterigzuur oxydeert dan de waterstof van de groep NH_2 en de beide stikstofatomen vereenigen zich.

Is Sd eene koolstofhoudende groep, dan is de reactie alleen in bepaalde, meer gecompliceerde, gevallen te verkrijgen, die wij later zullen bespreken.

Eene vormingswijze der alcoholen, die op substitutie en additie tevens berust, dient nog vermeld te worden. Dit is de zoogenaamde reductie der organische zuren tot alcoholen. Hierbij wordt eerst de groep O H door waterstof vervangen, zoodat een aldehyde ontstaat, dat dan waterstof addeert. De wijzen waarop dit geschieden kan, zullen later bij de zuren besproken worden.

Er zijn natuurlijk nog vele andere vormingswijzen van alcoholen; want, evenals men de koolwaterstoffen uit allerlei andere lichamen kan krijgen, als men elementen of groepen, welke deze bevatten, door waterstof vervangt, kunnen ook de alcoholen verkregen worden uit allerlei lichamen, waarin de groep O H reeds aanwezig is, maar tevens ook elementen of atoomgroepen voor welke waterstof gesubstitueerd kan worden. B.v. $C H_2 Cl — C H_2 O H$ geeft $C H_3 — C H_2 O H$ met H nascens.

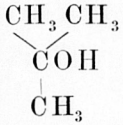
Uit de eigenschappen der aan te wenden lichamen is af te leiden, welke methode men gebruiken moet.

Alcoholen ontstaan ook uit lichamen, die niet de groep O H bevatten, maar andere elementen of groepen, waarvan er één door O H, een ander door H vervangen kan worden.

Eindelijk leeren de vergelijkingen, die de substitutie van verschillende elementen of groepen door de groep O H voorstellen, dat alcoholen te verkrijgen zijn, niet alleen uit water en uit basen, maar uit alle lichamen die de groep O H bevatten, wanneer het element of de atoomgroep die met O H verbonden is, door eene koolwaterstofrest wordt vervangen.

De benaming der alcoholen geschiedt op dezelfde wijze als bij de koolwaterstoffen en de halogeenverbindingen. Ten eerste naar de koolwaterstofresten die zij bevatten; b.v. methyl-, aethyl-, propyl-, butyl-, pentyl- of amyl-, hexyl-, heptyl-, octyl-, nonyl- enz. alcohol, het aantal der koolstofatomen, die op normale wijze aan elkander gebonden zijn, aangevende. Men vermeldt er bij of de alcohol een

primaire of een secundaire is en geeft zoo noodig door een grieksche letter de plaats aan der O H groep. Voor de benaming der isomeeren kan men ze beschouwen als derivaten van den eersten term of van de groep C O H, waaraan men dan den naam van c a r b i n o l geeft; b. v.



t r i m e t h y l c a r b i n o l; dus de groep carbinol verbonden met drie methylgroepen of methylalcohol, waarin drie H-atomen door groepen methyl vervangen zijn.

Alle eenwaardige verzadigde alcoholen, de vloeibare zoowel als de vaste, zijn soortelijk lichter dan water. De eerste drie termen zijn met water in alle verhoudingen mengbaar, bij de volgende neemt de oplosbaarheid in water af, naarmate de koolwaterstofrest, die zij bevatten, grooter wordt, zoodat de hoogere termen daarin zelfs geheel onoplosbaar zijn; zij worden dan echter gemakkelijk door koolwaterstoffen en aether opgelost.

Omtrent de kook- en smeltpunten gelden dezelfde algemeene regels, die reeds bij de koolwaterstoffen werden aangegeven. De normale primaire hebben dus van alle isomeeren steeds 't hoogste kookpunt.

Bij voldoende verhitting worden alle alcoholen $C_n H_{2n+1} OH$ ontleed in water en onverzadigde koolwaterstoffen, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} O H = C_n H_{2n} + H_2 O.$$

De tertiaire 't gemakkelijkst, de primaire 't moeilijkst; 't hangt ook eenigszins van het koolstofgehalte af. De hoogste termen vertoonen deze ontleding reeds bij distillatie onder gewone drukking.

Voor het H-atoom, dat uittreedt om zich met de groep O H tot water te verbinden, gelden dezelfde regels als bij de halogeenverbindingen (zie blz. 75).

De vorming van water en onverzadigde koolwaterstoffen wordt bevorderd en heeft dus bij lagere temperatuur plaats, door de toevoeging eener stof, die begeerig water opneemt en

vasthoudt of ontleedt, b. v. zinkchloride, $Zn\,Cl_2$, enz. Onder den invloed van zulke stoffen treden de elementen van het water te zamen als water uit.

De verdere chemische eigenschappen der eenwaardige verzadigde alcoholen zijn die van de koolstof, van de zuurstof en van de waterstof. Eén H-atoom echter is aan zuurstof gebonden en ondervindt dus hiervan den invloed, zoodat het eenigszins andere eigenschappen kan hebben dan zij, welke aan de koolstof gebonden zijn; en bij de primaire en secundaire alcoholen zullen de H-atomen, welke aan hetzelfde C-atoom staan als de zuurstof, daar ook nog eenigen invloed van kunnen ondervinden en dus in sommige opzichten verschillen van de overigen. Hetzelfde geldt natuurlijk van de C-atomen. Maar ook de eigenschappen van de zuurstof zijn eenigszins gewijzigd, omdat zij eenerzijds aan waterstof anderzijds aan koolstof gebonden is. Men zou ook kunnen zeggen: de alcoholen hebben de eigenschappen van de koolwaterstofresten (alkylen) $C_n\,H_{2n+1}$ en van de groep O H eenigszins gewijzigd door hun wederkeerigen invloed. De eigenschappen van de koolwaterstofresten zijn bij hunne eenvoudigste verbindingen, nl. die met de waterstof — de verzadigde koolwaterstoffen — nagegaan; zij zijn die der elementen, gewijzigd door hun invloed op elkaar en door de structuur, d. i. de wijze waarop zij met elkaar verbonden zijn. Die van de groep O H kan men op dezelfde wijze vinden d. w. z. door ze te bestudeeren bij hare eenvoudigste verbinding, nl. die met de waterstof — het water.

Niet alle alcoholen kunnen dezelfde chemische eigenschappen hebben, daar deze ook afhangen van de structuur der verschillende koolwaterstofresten, waarmede de invloed op de groep O H verandert, en van de plaats der groep O H. Ofschoon wij eenige algemeene eigenschappen zullen bespreken, kunnen deze toch bij de verschillende alcoholen in meerdere of mindere mate voorkomen, soms zelfs geheel ontbreken.

1e. Wanneer waterstof aan zuurstof gebonden is, zooals in het water, dan kan zij door sommige metalen, b. v. kalium en

natrium, gemakkelijk bij de gewone temperatuur uitgedreven en vervangen worden. Er ontstaan dan de basen K O H en Na O H, nevens vrije waterstof, volgens de vergelijking:

$$2\,H\,O\,H + Na_2 = 2\,Na\,O\,H + H_2.$$

De reactie berust op de groote neiging dier metalen tot de zuurstof. Is de waterstof aan koolstof gebonden, dan zal eene dergelijke werking gewoonlijk *) niet plaats hebben, omdat de neiging van de koolstof tot die metalen slechts gering is.

Bij alcoholen, althans wanneer zij vloeibaar zijn of opgelost in een indifferent oplosmiddel, wordt door kalium en natrium ook één H-atoom uitgedreven en vervangen, volgens de vergelijking:

$$2\,C_n H_{2n+1}\,O\,H + Na_2 = 2\,C_n H_{2n+1} O\,Na + H_2.$$

De producten, welke hierbij ontstaan, noemt men alcoholaten; zij vertoonen veel overeenkomst in eigenschappen met die, welke op analoge wijze uit het water geboren worden, nl. de basen K O H en Na O H. Evenals deze zijn zij vaste, ongekleurde lichamen; evenals de beide genoemde basen zich met water tot sterke molecuulverbindingen vereenigen, doen de alcoholaten der lagere termen dit met alcoholen en deze molecuulverbindingen, die fraai kristalliseeren, zijn zelfs bij verhitting zeer bestendig; men moet ze ver boven de kooktemperatuur van den alcohol verhitten in 't luchtledige of in een stroom waterstof, om ze geheel van alcohol te bevrijden. De basen werken op zuren onder vorming van een zout en water, b. v.:

$$H\,Cl + Na\,O\,H = Na\,Cl + H\,O\,H.$$

De alcoholaten gedragen zich eveneens, maar in plaats van water ontstaat natuurlijk een alcohol, volgens de vergelijking:

$$H\,Cl + Na\,O\,C_n H_{2n+1} = Na\,Cl + H\,O\,C_n H_{2n+1}.$$

De basen werken op halogeenverbindingen van koolwaterstofresten (zie blz. 78); dit doen ook de alcoholaten, maar daar zij aan het metaal de groep $O\,C_n\,H_{2n+1}$ verbonden heb-

*) Zij gebeurt alleen dan als de waterstof voldoende den invloed van negatieve elementen of groepen, die in het molecuul aanwezig zijn, ondervindt.

ben, wordt deze en niet O H, in de plaats van het halogeen, ingevoerd, b. v.:

$$C_nH_{2n+1}J + NaOC_nH_{2n+1} = NaJ + C_nH_{2n+1}OC_nH_{2n+1},$$

zoodat er aethers geboren worden (zie blz. 81).

Een punt van onderscheid is, dat de alcoholaten zich niet met water verbinden, zooals de basen, maar er op kunnen werken, volgens de vergelijking:

$$C_nH_{2n+1}ONa + HOH = C_nH_{2n+1}OH + NaOH.$$

Dit geschiedt nl. als er veel meer water aanwezig, dan er volgens de vergelijking gebruikt wordt, of als men den gevormden alcohol door verdamping of op andere wijze verwijdert of onwerkzaam maakt; want de omgekeerde reactie vindt ook plaats, zooals later zal besproken worden.

Niet alleen metalen maar ook sommige metaalverbindingen werken op water, b. v. de zinkverbindingen der koolwaterstofresten; deze werken ook op de alcoholen, volgens de vergelijking:

$$(C_nH_{2n+1})_2Zn + 2HOC_nH_{2n+1} = (C_nH_{2n+1}O)_2Zn + 2C_nH_{2n+2},$$

er ontstaat dus een zinkalcoholaat nevens een koolwaterstof, omdat het zink groote neiging tot de zuurstof heeft en los genoeg gebonden is in dergelijke verbindingen.

2°. Is zuurstof aan waterstof gebonden, zooals in het water, dan kan zij met behulp van de pentahalogeenverbindingen van de phosphor door twee halogeenatomen vervangen worden, b.v.

$$PCl_5 + HOH = POCl_3 + 2ClH,$$

waardoor dus chloorwaterstof geboren wordt.

Bij alcoholen kan eene dergelijke werking plaats vinden, maar dan ontstaat er, behalve ClH, nog een alkylchloride (zie blz. 69), volgens de vergelijking:

$$C_nH_{2n+1}OH + PCl_5 = C_nH_{2n+1}Cl + ClH + POCl_3.$$

3°. Sommige oxyden, nl. de basevormende oxyden, zooals CaO en BaO, werken op water; zij ontleden dit, een atoom waterstof verbindt zich met de zuurstof van het oxyde en de groep hydroxyl met het metaal, b. v. volgens de vergelijking,

$$BaO + H_2O = Ba(OH)_2.$$

Deze oxyden kunnen op dezelfde wijze op alcoholen werken, (niet op de tertiaire), b. v.:

$$C_n H_{2n+1} O H + Ba O = Ba \begin{matrix} O H \\ O C_n H_{2n+1} \end{matrix}.$$

Het aldus gevormde lichaam is zoowel alcoholaat, als base; 't laatste door de groep O H, die aan het metaal gebonden is, en er kan daarom nog eene verdere werking dezer base op een tweede molecuul van den alcohol gebeuren, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} O H + Ba \begin{matrix} O H \\ O C_n H_{2n+1} \end{matrix} = Ba (O C_n H_{2n+1})_2 + H_2 O$$

zoodat er een bariumalcoholaat geboren wordt, nevens water. Dit alcoholaat heeft dergelijke eigenschappen als die van kalium en natrium (zie blz. 89).

4°. Er is nog eene andere klasse van lichamen, die op water werken, nl. de zuuranhydriden; ook deze ontleden het water, nemen zoowel het waterstofatoom als de groep O H op en vormen er één of twee zuren mede, in 't laatste geval noemt men het een gemengd zuuranhydride. Nemen wij als voorbeeld het lichaam $P O Cl_3$, phosphoroxychloride; dit is een gemengd zuuranhydride, omdat het bij de werking op water twee zuren levert, nl. phosphorzuur en chloorwaterstof, volgens de vergelijking:

$$P O Cl_3 + 3 H O H = P O (O H)_3 + 3 H Cl.$$

Op alcoholen kunnen de zuuranhydriden op analoge wijze werken, het phosphoroxychloride b. v. volgens de vergelijking:

$$P O Cl_3 + 3 C_n H_{2n+1} O H = P O (O H)_3 + 3 C_n H_{2n+1} Cl$$

of $P O Cl_3 + 3 C_n H_{2n+1} O H = P O (O C_n H_{2n+1})_3 + 3 H Cl.$

waarbij dan in 't eerste geval het phosphorzuur, in 't laatste de chloorwaterstof bijwerkingen zouden kunnen veroorzaken (zie blz. 69).

De zuuranhydriden geven met alcoholen dus een zuur en een samengestelden aether (zie blz. 85).

Uit de opgegeven vormingswijzen der alcoholen volgt, dat zij niet alleen uit water, maar ook uit basen ontstaan; in het eerste geval als een H-atoom, in 't tweede als een metaalatoom

door de groep $C_n H_{2n+1}$ vervangen wordt. De groepen $C_n H_{2n+1}$ zijn dus niet alleen met de waterstof, maar ook met de metalen vergelijkbaar; om de eigenschappen der groep O H verbonden met eene groep $C_n H_{2n+1}$ te leeren kennen, kan men ze dus ook nagaan bij de basen, waarin de groep O H aan een metaal gebonden is. Het hoofdkenmerk der basen is hunne werking op zuren; zij ruilen hierbij hun metaalatoom tegen waterstof van het zuur, zoodat er water, benevens een zout, gevormd wordt; b. v. volgens de vergelijking:

$$H Cl + Na O H = H O H + Na Cl.$$

De alcoholen kunnen eveneens op zuren werken; onder vorming van water en van zouten, die men samengestelde aethers noemt, omdat daarin koolwaterstofresten in plaats van metalen optreden. Toch is er verschil waar te nemen, terwijl nl. de basen, vooral de sterke, zooals K O H en Na O H, reeds bij de gewone temperatuur en zelfs in zeer verdunde waterige oplossing dadelijk en heftig op zuren werken en hunne omzetting volkomen is, is dit bij de alcoholen niet het geval. De alcoholen zijn eer vergelijkbaar met de zwakke basen, die tegenover sterke zuren de rol van base, tegenover sterke basen de rol van zuur kunnen vervullen; want met sterke basen in aanraking gebracht geven zij alcoholaten, nevens water, volgens de vergelijking:

$$C_n H_{2n+1} O H + K O H = C_n H_{2n+1} O K + H_2 O.$$

In beide gevallen zijn de zouten, die zij vormen (de samengestelde aethers en de alcoholaten) door water ontleedbaar, evenals dit bij analoge verbindingen van andere elementen voorkomt.

Zelfs op die alcoholen, welke het karakter van base 't sterkst vertoonen, nl. de primaire, ziet men de meeste zuren bij gewone temperatuur slechts langzaam werken, sneller bij verhitting, veel minder of niet in waterige oplossing; en al is er geen water bij, toch wordt niet al de alcohol in den samengestelden aether omgezet, omdat er bij de reactie water gevormd wordt, hetgeen belet dat deze doorgaat of op het gevormde product — den samengestelden aether — terugwerkt.

Op de basen werken de pentahalogeenverbindingen van de

phosphor en de zuuranhydriden evenals op water; dat zij dit ook op alcoholen doen werd reeds besproken.

Nog eene belangrijke eigenschap die beiden, het water en de basen, hebben, verdient eene nadere bespreking, nl. die dat zij op de samengestelde aethers werken, deze, zooals men zegt, verzeepen. Eene analoge werking kan plaats hebben met de alcoholen, b. v.:

$$C_nH_{2n+1}Cl + HOC_nH_{2n+1} = ClH + C_nH_{2n+1}OC_nH_{2n+1}.$$

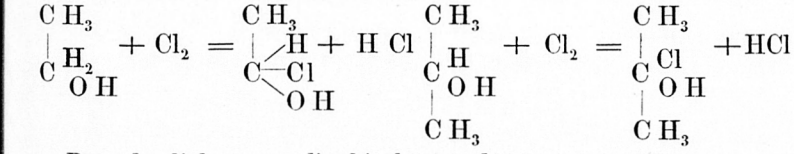
Hierbij ontstaat dan een aether (zie blz. 81), nevens het zuur.

Maar er kan soms iets anders plaats hebben. De alcoholen zijn eene soort van basen, de samengestelde aethers eene soort van zouten; nu leert de ervaring, dat uit zouten van zwakke basen, door sterke basen de zwakke wordt gevormd, als de omstandigheden gunstig zijn; van daar dus dat de samengestelde aethers door sterke basen verzeept worden. Maar niet alle alcoholen zijn even sterke basen, dit hangt met hun C-gehalte en hunne structuur samen, zoodat in sommige gevallen in plaats van, of nevens den aether, eenvoudig een andere alcohol en een andere samengestelde aether zullen geboren worden,

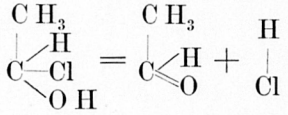
b. v. $C_nH_{2n+1}Cl + HOC_mH_{2m+1} = C_nH_{2n+1}OH + ClC_mH_{2m+1}$.

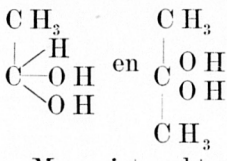
Om te resumeeren: bij de alcoholen zijn geconstateerd eigenschappen van aan zuurstof gebonden waterstof, van aan waterstof gebonden zuurstof, dus van de groep O H.

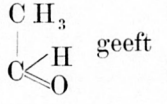
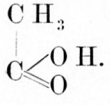
Nu moeten nog de eigenschappen van de aan koolstof gebonden H-atomen en die van de koolstof, dus die der koolwaterstofresten aangetoond worden. Zij bestaan in 't algemeen in de werking der halogeenen en der zuurstof, die gemakkelijker op de alcoholen werken dan op de verzadigde koolwaterstoffen, wanneer er althans H-atomen geplaatst zijn aan het C-atoom, dat met de zuurstof verbonden is en die dus hiervan invloed ondervinden, b. v.:



Dat de lichamen, die hierbij zouden moeten ontstaan, niet zeer bestendig zijn en gemakkelijk ontleed worden, is zonder veel moeite in te zien; want zij zijn niet alleen samengestelde

aether van chloorwaterstofzuur maar ook alcohol, tegelijk en wel aan hetzelfde C-atoom. Er kan dus onder vorming van H Cl een aldehyde geboren worden 

Met zuurstof ontstaan analoge lichamen, b. v.  de zuurstof schuift zich hierbij, zooals men gewoonlijk zegt, tusschen de koolstof en de waterstof; ook deze lichamen vallen uiteen in water en aldehyden.

Men ziet echter dadelijk, dat dit alleen plaats heeft bij de primaire en secundaire, niet bij de tertiaire alcoholen, omdat deze geen H-atomen hebben aan het met zuurstof verbonden C-atoom, en dat bij de secundaire, die slechts één H-atoom aan dit C-atoom hebben, de oxydatie, na de vorming van secundaire aldehyden, een ander verloop moet nemen, terwijl zij bij de primaire eerst nog op dezelfde wijze kan voortgaan en zuren geven, b. v.  geeft  .

Hiervan wordt gebruik gemaakt om de drie soorten van alcoholen van elkander te onderscheiden. Primaire geven bij oxydatie eerst een aldehyde, daarna een zuur met een gelijk aantal C-tomen; secundaire alcoholen geven alleen een secundair aldehyde met hetzelfde aantal C-atomen; tertiaire kunnen ook dit niet eens doen.

Dat ook de overige H-atomen door halogeenen en door zuurstof aangegrepen worden, als de behandeling op meer energieke wijze voortgezet wordt, blijkt in vele gevallen, alsmede dat de orde waarin dit gebeurt, afhangt van de structuur; de lichamen, die dan gevormd worden, zullen later ter sprake komen.

De oxydatie heeft zoowel plaats met zuurstofverbindingen, als met vrije zuurstof bij hoogere temperatuur, of onder den invloed van poreuze stoffen; alle alcoholen zijn dus brandbaar.

De analogie in eigenschappen, die de alcoholen met het

water vertoonen, is natuurlijk bij de lagere termen grooter dan bij de hoogere, waar de koolwaterstofrest de hoofdmassa der verbinding uitmaakt. Wij zagen dit b.v. bij de oplosbaarheid der eerste termen in water. Maar de analogie gaat verder: de lagere termen verbinden zich met water tot molecuulverbindingen, onder warmteontwikkeling en contractie; eenigen dezer molecuulverbindingen hebben zelfs een vrij constant kookpunt, zoodat zij door gefractionneerde distillatie niet ontleed worden en evenmin door waterbegeerige (hygroscopische) stoffen, wanneer deze althans niet het water ontleden. De neiging om met water dergelijke molecuulverbindingen te vormen is zóó groot, dat zij water onttrekken aan vele andere molecuulverbindingen van het water, b.v. aan met water gekristalliseerde zouten.

De eerste term is de methylalcohol*), die ook houtgeest genaamd wordt, omdat hij zich onder de droge distillatieproducten van het hout bevindt en gewoonlijk daaruit verkregen wordt. Bij de droge distillatie van hout komen, behalve gassen, ook vloeistoffen over, die zich, als men ze eenigen tijd in rust laat, in drie lagen scheiden. De middelste laag is water, waarin zich houtgeest, azijnzuur en azijnzure methylaether bevinden, die tevens nog andere stoffen opgelost houden. Men verschaft zich hieruit den houtgeest door het azijnzuur met kalk te verzadigen en dan de massa te distilleeren met overmaat van kalkhydraat, dat tevens den methylalcohol uit den azijnzuren methylaether vrij maakt. Door bij het distillaat, dat behalve houtgeest nog andere lichamen bevat, watervrij calciumchloride te voegen, ontstaat er eene gekristalliseerde verbinding van $CaCl_2$ met 4 moleculen methylalcohol, die afgescheiden, uitgeperst en daarna met water gedistilleerd wordt. Om het distillaat van water te bevrijden behandelt men het met calciumoxyde, (ongebluschte kalk) Ca O of bariumoxyde Ba O, die beiden zeer begeerig het water tot zich nemen, maar op den alcohol bij die temperatuur nog niet

*) Van μέθυ wijn of sterken drank en ὕλη hout.

werken en distilleert. Ba O geeft eene verbinding met twee moleculen methylalcohol, die door verwarming ontleed wordt. Geheel zuiver is de methylalcohol dan nog niet; om hem geheel zuiver te krijgen, wordt hij in een samengestelden aether b. v. den mierenzuren, den benzoëzuren of den zuringzuren omgezet; de laatste is gekristalliseerd en kan door rekristallisatie, uitpersing enz. gezuiverd worden. Uit deze aethers kan dan door basen de alcohol worden vrijgemaakt, die daarna weer door kalk of baryt van water bevrijd en gedistilleerd wordt. Als hij volkomen zuiver is, wordt hij niet troebel door toevoeging van water en niet gekleurd door menging met sterk zwavelzuur.

De methylalcohol is eene lichte vloeistof met niet onaangenamen reuk. Het kookpunt ligt bij ongeveer 66° C. De ruwe houtgeest heeft een onaangenamen reuk; hij wordt met gewonen alcohol vermengd in den handel gebracht onder den naam van *gemethyleerd gedistilleerd*, dient als brandstof (brandspiritus) en als oplosmiddel voor harsen, oliën, kleurstoffen, enz.

De tweede term is de aethylalcohol, kortweg alcohol genoemd. Hij wordt gewoonlijk verkregen door eene bepaalde gisting, die men de alcoholische noemt, van suikerhoudende vloeistoffen. Van daar het voorkomen in wijn, uit de suiker van het druivensap bij de wijngisting; alsmede in bier. De ouden noemden alle vluchtige zelfstandigheden, die door overhaling (distillatie) verkregen konden worden *geest* (*spiritus*) en deze dus *wijngeest*. De omzetting van suiker in alcohol en koolzuurgas is een gevolg van het levensproces van kleine eencellige organismen, gistplantjes (*Saccharomyces cerevisiae* en *vini*); zij vindt in tamelijk zwakke oplossingen plaats, die bovendien voedsel voor de gist, b. v. zouten (phosphaten) en eiwitstoffen moeten bevatten, en tusschen bepaalde temperatuurgrenzen 3°—35° C; 't best tusschen 20°—30° C. Behalve aethylalcohol en koolzuurgas ontstaan gewoonlijk in kleine hoeveelheid verschillende andere alcoholen dezer reeks (hun mengsel heeft in den handel den naam van foezelolie) en andere lichamen (barnsteenzuur, glycerine); dit schijnt door

eene verontreiniging der gist met Schizomyceten veroorzaakt te worden.

Bij de opzettelijke alcoholbereiding (*moutwijn*) gaat men gewoonlijk uit van zetmeel (uit granen, aardappelen), dat eerst in een suikersoort omgezet wordt, waarover later. Door distillatie van de gegiste vloeistof wordt een mengsel van alcoholen met water verkregen, waaruit door gefractionneerde distillatie een groot deel der hooger kokende afgezonderd wordt; terwijl de aethylalcohol van hetgeen hij er nog van bevat, door filtratie over houtskool of op andere wijzen (b. v. door een electrischen stroom) gezuiverd wordt. Om hem geheel watervrij te krijgen wordt hij over kalk of andere wateropnemende middelen gedistilleerd; want de aethylalcohol vormt, evenals de methylalcohol, molecuulverbindingen met water, die zich door distillatie niet laten scheiden. Van het bestaan dezer verbindingen kan men zich overtuigen, door menging van watervrijen alcohol met water, waarbij warmteontwikkeling en contractie plaats vindt. De grootste contractie is waar te nemen, als men 1 mol. alcohol, 46 gew. deelen, met 3 mol. H_2O, 54 gew. deelen mengt.

Naar gelang der sterkte, die onder anderen uit het soortelijk gewicht kan worden afgeleid, en in volumen- of gewichtsprocenten uitgedrukt wordt, heet de alcohol in den handel: *voorloop*, *moutwijn*, *brandewijn* enz.

De geheel watervrije alcohol, *absolute* alcohol genaamd, is eene dunne, lichte vloeistof, met aangenamen reuk die bij 78° C. kookt, en eerst bij zeer lage temperatuur vast wordt. Hij trekt zeer sterk water aan, is *hygroscopisch*, zelfs zóó, dat hij zwakke nevels vormt in vochtige lucht. Men onderzoekt of de alcohol absoluut is met $CuSO_4$, kopersulfaat, dat van zijn kristalwater is beroofd; dit is een wit poeder, dat door water dadelijk blauw wordt, omdat het $CuSO_4$ met water gekristalliseerd eene blauwe verbinding vormt. De hygroscopiciteit van den alcohol is zóó sterk, dat hij aan vele met water kristalliseerende zouten het water onttrekt en ze onder de vloeistof doet verweeren; dit is b. v. het geval met natriumcarbonaat, natriumsulfaat en natriumphos-

phaat. Zoo is ook wel de werking op het dierlijk organisme; want brengt men b. v. een stukje vleesch in absoluten alcohol, dan ziet men het na eenige oogenblikken ineenschrompelen; ook eiwit wordt uit eene waterige oplossing door alcohol in onoplosbaren vorm neergeslagen.

De alcohol wordt zeer dikwijls als oplosmiddel gebruikt en het is daarom van belang te weten: dat sulphaten, phosphaten en carbonaten in alcohol onoplosbaar, nitraten en chloriden daarentegen gewoonlijk oplosbaar zijn en zelfs gekristalliseerde molecuulverbindingen met den alcohol vormen, waarbij deze als kristalalcohol optreedt in plaats van water. De eerstgenoemde zouten worden derhalve door toevoeging van alcohol uit hunne waterige oplossingen neergeslagen. Van de onoplosbaarheid der carbonaten kan men zich overtuigen door een, onder sterke afkoeling, versch bereid mengsel van zwavelzuur en alcohol op watervrij natriumcarbonaat, dat met alcohol doortrokken is, te gieten; er heeft geene opbruising plaats, maar voegt men een weinig water bij het mengsel, dan schuimt het zeer sterk, omdat dan het zwavelzuur, CO_2 vrij maakt; dit kon het te voren niet door de volslagen onoplosbaarheid van het natriumcarbonaat in alcohol.

In verdunden toestand, b. v. *rum*, *cognac*, *brandewijn*, *jenever* enz., wordt de alcohol als drank en in de geneeskunde gebruikt; eveneens in den vorm van *wijn*, *bier*, *likeuren* enz., waarin behalve alcohol vele andere stoffen aanwezig zijn.

Absolute alcohol brandt met een witte, waterhoudende met een blauwe vlam.

De zoogenaamde foezelolie bevat den primairen propylalcohol $CH_3—CH_2—CH_2OH$, den isobutylalcohol of isopropylcarbinol, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH—CH_2OH$, het trimethylcarbinol, *) $\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$ en als hoofdbestanddeel den gis-

*) Het trimethylcarbinol kan ook uit den isobutylalcohol ververkregen worden. Onttrekt men er water aan, dan ontstaat $\begin{matrix}CH_3\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!C=CH_2$

tingsamylalcohol of isobutylcarbinol

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \quad > CH-CH_2-CH_2OH \\ CH_3 \end{matrix}$$

; verder nog een isomeeren amylalcohol en een weinig gistingshexylalcohol of caproylalcohol, van nog niet met voldoende zekerheid vastgestelde structuur.

De gistingsamylalcohol, dien men door gefractionneerde distillatie uit de foezelolie afzondert, is een mengsel van twee isomeeren; de een draait, als er gepolariseerd licht doorgaat, het polarisatievlak links, de ander is inactief; de laatste vormt het hoofdbestanddeel. Door zeer langzame en zorgvuldige gefractionneerde distillatie in het luchtledige kan men den inactieven alcohol, het isobutylcarbinol, er uit afzonderen; hunne kookpunten verschillen zeer weinig. Men kan ze verder scheiden door ze met SO_4H_2 in amylzwavelzuren om te zetten, wier bariumzouten niet dezelfde oplosbaarheid hebben. Uit het oplosbaarste dier zouten ontstaat, door distillatie met een verdund zuur, de actieve alcohol, uit het moeilijkst oplosbare de inactieve. Eene andere scheidingsmethode berust daarop, dat de inactieve alcohol 't gemakkelijkst met zuren (ClH b. v.) samengestelde aethers geeft.

Men geeft den actieven alcohol de formule

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \quad > CH-CH_2OH \\ CH_3-CH_2 \end{matrix}$$

, omdat in alle bekende optisch actieve lichamen een zoogenaamd asymetrisch C-atoom voorkomt, d. w. z. een C-atoom, dat met vier verschillende atoomgroepen of elementen verbonden is. De linksdraaiende alcohol schijnt door koken met sommige stoffen, b. v. NaOH, 't best

---

isobutyleen, een onverzadigde koolwaterstof, die zich b. v. met HJ tot $\begin{matrix} CH_3 \\ \quad > CJ-CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ verbindt, dat met AgOH het trimethylcarbinol levert. Men kan het isobutyleen ook met zwavelzuur in isobutylzwavelzuur omzetten, en dit door water ontleden.

Het trimethylcarbinol is gekristalliseerd.

door verhitten van het natriumamylaat en regenereeren van den alcohol, in een inactieven, die uit een mengsel van een rechts- en een linksdraaienden alcohol bestaat, omgezet te kunnen worden. Eigenaardig is het, dat men door eene zekere schimmelsoort den linksdraaienden alcohol kan ontleden, terwijl de rechtsdraaiende er niet door schijnt aangetast te worden; op deze wijze wordt dan ook eene gedeeltelijke scheiding verkregen. Opmerking verdient nog, dat de halogeenwaterstofzure aethers der optisch actieve amylalcoholen, een draaiend vermogen hebben tegenovergesteld aan dat der alcoholen zelve.

De gistingsamylalcohol is eene olieachtige, in water weinig oplosbare vloeistof, lichter dan water. Hij vormt waarschijnlijk met water verbindingen, die door verhooging van temperatuur ontleed worden, van daar dat de oplosbaarheid in water geringer wordt als de temperatuur stijgt. De reuk van den gistingsamylalcohol is onaangenaam, hoofdpijn verwekkend en tot hoesten prikkelend; de smaak is brandend. In verdunden toestand werkt hij bedwelmend; in geconcentreerden is hij vergiftig.

Een tertiaire amylalcohol, het dimethylaethylcarbinol of amyleenhydraat $\begin{array}{l} CH_3\ CH_3 \\ \diagdown\ \diagup \\ \quad COH \\ \quad | \\ \quad CH_2 \\ \quad | \\ \quad CH_3 \end{array}$, die door additie van water aan de onverzadigde koolwaterstof amyleen, onder den invloed van zwavelzuur, bereid wordt, vindt in de geneeskunde toepassing als hypnoticum.

Van den normalen hexylalcohol wordt de boterzure aether in de aetherische olie van *Heracleum giganteum* aangetroffen; van den normalen octylalcohol de azijnzure aether in de aetherische oliën van *Heracleum spondylium* en *giganteum*, de boterzure in die van *Pastinaca sativa*. In deze aetherische oliën komen ook nog samengestelde aethers van andere alcoholen, b. v. van aethylalcohol voor. Van de hoogere alcoholen komt de cetylalcohol $C_{16}H_{33}OH$, als palmitinezure aether voor in

het walschot of sperma ceti, eene vetachtige, fraai kristalliseerende massa, die in de schedelholten van *Physeter macrocephalus* en andere dergelijke dieren gevonden wordt; de cerylalcohol $C_{27}H_{55}OH$, als cerotinezure aether in het chineesche was, en de melissylalcohol $C_{30}H_{61}OH$, als palmitinezure aether in het bijenwas.

Bij het onderzoek naar de algemeene eigenschappen der alcoholen zijn drie klassen van verbindingen voor den dag gekomen, waaromtrent nog het een en ander op te merken valt, nl. de alcoholaten, de samengestelde aethers en de aethers.

De alcoholaten ontstaan, zoowel bij de werking van sommige metalen, als bij die van basen op alcoholen, althans in 't algemeen.

De alcoholen vervullen dan de rol van zwakke zuren, maar niet allen even goed, zoodat sommige alcoholaten uit anderen verkregen kunnen worden door toevoeging van alcoholen, waarbij dus als 't ware de eene alcohol den anderen in vrijheid zet. Hierbij komt de oplosbaarheid of de onoplosbaarheid der alcoholaten in het gebruikte oplosmiddel in 't spel; de reactie zal in vele gevallen slechts gedeeltelijk zijn.

Daar zij door water ontleed worden, kan de reactie in 't laatste geval slechts gedeeltelijk plaats hebben. Lost men b.v. kaliumhydroxyde in een vloeibaren alcohol op, dan zullen in die oplossing behalve kaliumalcoholaat, ook kaliumhydroxyde, water en alcohol tevens aanwezig zijn. Het is analoog aan de vorming van samengestelde aethers uit alcoholen en en zuren de ontleding der samengestelde aethers door water.

De alcoholaten leenen zich, als zij een geschikt metaal bevatten, soms beter tot verschillende reacties dan de alcoholen. Zij werken b. v. evenals de alcoholen op halogeenverbindingen (en in 't algemeen op vele samengestelde aethers), maar soms gemakkelijker en beter, omdat er geen zuur maar een indifferent zout bij ontstaat; zij kunnen dus dienen tot invoering van oxalkylgroepen OC_nH_{2n+1} daar, waar het met de alcoholen zelve niet of moeilijk gaat. B. v. chloroform, tetrachloorkoolstof en dergelijke

lichamen, PCl_3, $SiCl_4$ enz. ruilen, bij de behandeling met alcoholaten, hun halogeenatomen tegen oxalkylgroepen in.

De alcoholaten werken, evenals de alcoholen zelve, op zuuranhydriden; zij geven er samengestelde aethers en zouten mede. Hoe zij op zuren werken werd reeds vermeld op blz. 89 en zelfs de zwakste zuren werken zoo. De alcoholaten zijn veel gemakkelijker oxydeerbaar door de zuurstof der lucht dan de alcoholen.

De samengestelde aethers ontstaan door de werking van zuren en zuuranhydriden op alcoholen, alcoholaten en aethers en kunnen ook uit elkaar verkregen worden door dubbele ontleding, bij behandeling met zouten van andere zuren. De laatste vormingswijze, waarbij men b. v. van de halogeenwaterstofzure of van de zure zwavelzure aethers en hunne zouten, kan uitgaan is van grooter toepassing dan de eerste. De eerste is echter van meer belang, omdat zij meestal dienen kan om van een gegeven lichaam waarschijnlijk te maken, dat het een alcohol is; een bezwaar er van is, dat bij de reactie slechts een gedeelte van den alcohol gebruikt wordt, waaraan men echter tegemoet komt door de hoeveelheid van het zuur te te vergrooten, door een waterbindend middel toe te voegen of door den samengestelden aether voortdurend weg te voeren. Bij het gebruik van anhydriden om alcoholen te herkennen, geeft men de voorkeur aan die der organische zuren boven die der anorganische, daar deze dikwijls de vorming van water en een onverzadigde koolwaterstof bevorderen.

Niet alle zuren werken op geheel dezelfde wijze op alcoholen: de zwakste b. v. vormen er geen samengestelde aethers mede, de sterkste kunnen soms de vorming van water en een onverzadigde koolwaterstof, of die van een aether, bevorderen en geven dus tot bijwerkingen aanleiding. Het hangt echter niet alleen van de sterkte van het zuur af, maar ook van den aard van het element of de atoomgroep, die met waterstof tot een zuur verbonden is. Joodwaterstof b. v. werkt veel gemakkelijker op alcoholen dan chloorwaterstof, omdat jood en waterstof minder vast aan elkaar gebonden zijn, dan chloor en waterstof; ook de temperatuur heeft een grooten invloed.

De werking is ook niet bij alle alcoholen dezelfde: primaire laten zich 't gemakkelijkst en 't best in samengestelde aethers omzetten tertiaire 't slechtst;

hier wordt te gemakkelijk water en een onverzadigde koolwaterstof geboren. Ook het aantal C-atomen dat zij bevatten kan invloed hierop uitoefenen.

Hangt de snelheid waarmede een zuur en een alcohol bij een bepaalde temperatuur op elkaar werken van de genoemde gegevens af, de grens die bij de aetherificatie bereikt wordt, hangt ook af van de meerdere of mindere gemakkelijkheid waarmede de gevormde samengestelde aether door water ontleed wordt. Jodiden b. v. worden dikwijls door water minder gemakkelijk ontleed dan chloriden. De samengestelde aethers van organische zuren dikwijls gemakkelijker dan die van de anorganische (enkelen uitgezonderd). Vandaar dat bij de bereiding van secundaire en tertiaire alcoholen uit de halogeenverbindingen, deze eerst in azijnzure aethers omgezet worden, welke men daarna met basen verzeept.

Als waterbindend middel wordt, vooral bij de bereiding van samengestelde aethers van organische zuren, dikwijls zwavelzuur of chloorwaterstofgas gebruikt.

Eenige samengestelde aethers van anorganische zuren worden nu besproken; die der organische zuren, welke er zich door enkele reacties van onderscheiden, zullen bij de zuren behandeld worden.

De chloorwaterstofzure aethers — alkylchloriden — kunnen, behalve door H Cl in de alcoholen op te lossen en dan die oplossing te verhitten, of met een stroom H Cl in tegenwoordigheid van chloorzink, ook verkregen worden door een mengsel van alcohol en zwavelzuur op chloornatrium te brengen. Hier kan door het zwavelzuur H Cl gevormd worden, volgens de vergelijking:

$$2\,Na\,Cl + H_2\,S\,O_4 = 2\,H\,Cl + S\,O_4\,Na_2,$$

of de alcohol kan met het zwavelzuur een samengestelden aether leveren, $C_nH_{2n+1}OH + H_2SO_4 = H_2O + C_nH_{2n+1}SO_4H$, die dan aldus op het chloornatrium werkt:

$$C_nH_{2n+1}\,S\,O_4\,H + Na\,Cl = C_n\,H_{2n+1}\,Cl + Na\,S\,O_4\,H.$$

Op dezelfde wijzen kan men te werk gaan voor de bereiding der broomwaterstofzure aethers — alkylbromiden. — De meest aangewende methode is zelfs die met broomnatrium en zwavelzuur. Men kan ook gele of roode phosphor in den alcohol doen en dan broom laten toevloeien.

Voor de bereiding der alkyljodiden kan men geen zwavelzuur met K J nemen, omdat het zwavelzuur door het jood-

waterstof gereduceerd wordt. Hier moet men dus jood, phosphor en water of joodwaterstof op den alcohol laten werken of eerst een alkylchloride of bromide maken en dat door behandeling met een geschikt metaaljodide in het alkyljodide omzetten.

Hunne overige vormingswijzen, b. v. de additie van halogeenwaterstof aan onverzadigde koolwaterstoffen en de werking van halogeenen op verzadigde, zijn bij de halogeenverbindingen behandeld, evenals hunne eigenschappen.

De halogeenwaterstofzuren zijn éénbasische zuren, omdat zij slechts één, door metalen en koolwaterstofresten vervangbaar, waterstofatoom bevatten. Dit is ook het geval bij het salpeterigzuur en het salpeterzuur.

De benaming der salpeterigzure en salpeterzure aethers is, evenals bij de zouten: nitrieten en nitraten.

In beiden is de koolwaterstofrest aan zuurstof gebonden; hunne formules zijn dus

$C_nH_{2n+1}O—N=O$ nitrieten. $C_nH_{2n+1}O—NO_2$ nitraten.

Men kan de nitrieten krijgen door de werking van salpeterigzuuranhydride op alcoholen, uit een salpeterigzuur zout met zwavelzuur en een alcohol, of met een halogeenwaterstofzuren aether. Zij ontstaan ook bij de behandeling van alcoholen met salpeterzuur als de oxydatie niet belet wordt.

De salpeterigzure aethers hebben een zeer laag kookpunt; methylnitriet is gasvormig bij de gewone temperatuur, aethylnitriet kookt bij 17°. Zij bezitten een aangenamen, bij het inademen bedwelmend werkenden reuk en vinden toepassing in de geneeskunde. *)

Zij worden dikwijls bij het bewaren van zelf ontleed, hunne dampen ontploffen bij verhitting.

De nitraten ontstaan uit alcoholen en salpeterzuur, wanneer bepaalde voorzorgen, om de oxydatie tegen te gaan, in acht genomen worden. Het beste is sterke afkoeling en gebruik van een niet te veel water bevattend salpeterzuur of vermenging

*) Een mengsel, waarin aethylnitriet voorkomt, is b. v. de zoogenaamde Spiritus nitri dulcis.

van het salpeterzuur met eene groote hoeveelheid zwavelzuur. *)

De nitraten zijn in water onoplosbaar en van daar dat hun vorming dikwijls gebruikt wordt om een gegeven lichaam als een alcohol te herkennen. Hunne dampen boven het kookpunt verhit, ontploffen buitengewoon heftig, vooral als zij met lucht gemengd zijn.

Dat in beiden, nitrieten en nitraten, de koolstof aan zuurstof gebonden is en niet aan stikstof, blijkt bij de behandeling met waterstof in den status nascens, onder zoodanige omstandigheden waaronder gewoonlijk noch zuurstof noch stikstof, welke direct aan koolstof gebonden zijn, daarvan worden losgemaakt. Was de stikstof dus aan de koolstof gebonden, dan zou zij bij de reductie daaraan gebonden blijven, nu echter blijft de zuurstof er aan gebonden en er ontstaat een alcohol, terwijl de stikstofbevattende groep de verbinding verlaat als ammoniak of hydroxylamine.

De meerbasische zuren geven met de alcoholen $C_nH_{2n+1}OH$ meer dan één samengestelden aether; de tweebasische twee, de driebasische drie, enz. Zijn alle vervangbare H-atomen van het zuur door koolwaterstofresten vervangen, dan heeft men den neutralen aether, in 't andere geval de zure aethers; aldus genaamd omdat zij behalve samengestelde aether ook zuur zijn, d. w. z. één of meer op bepaalde wijzen door metalen of koolwaterstofresten vervangbare H-atomen bevatten.

De zure aethers zijn meestal gemakkelijk in water oplosbaar en geven, door koking er mede, gemakkelijk het zuur en den alcohol. Zij geven zouten, die dus tegelijkertijd samengestelde aether zijn.

De zwavelwaterstof b.v. is een tweebasisch zuur, zij kan dus twee samengestelde aethers leveren, een zuren en een neutralen $C_nH_{2n+1}SH$ en $(C_nH_{2n+1})_2S$.

De zwavelwaterstof is evenwel zulk een zwak zuur, dat hare samengestelde aethers moeilijk of niet te verkrijgen zijn, door de directe werking er van op alcoholen. Men bereidt ze uit zouten van de zwavelwaterstof met andere samengestelde aethers; de zure aethers uit de zure metaalsulfiden, de neutrale uit de neutrale, b. v.:

$$C_nH_{2n+1}J + KSH = KJ + C_nH_{2n+1}SH$$
$$2C_nH_{2n+1}J + K_2S = 2KJ + (C_nH_{2n+1})_2S.$$

*) Eene andere kunstgreep is de toevoeging van ureumnitraat.

De zure aethers der zwavelwaterstof worden mercaptanen of thio-alcoholen genaamd. Mercaptanen (van *mercurio aptum*) omdat zij in waterige of alcoholische oplossing met kwikoxyde geschud en verwarmd, prachtig kristalliseerende, ongekleurde kwikzouten leveren; thioalcoholen omdat, bij vergelijking hunner formules met die der overeenkomstige alcoholen, het eenige verschil in samenstelling is, dat de zuurstof door zwavel is vervangen. Zij kunnen dan ook uit de alcoholen verkregen worden door vervanging van de zuurstof door zwavel, nl. met phosphorpentasulfide $P_2 S_5$. *)

De lagere termen zijn vloeistoffen met verfoeilijken reuk; hunne kookpunten liggen lager dan die der overeenkomstige alcoholen; de meesten zijn in water onoplosbaar. Hunne zouten heeten mercaptiden.

De neutrale aethers der zwavelwaterstof heeten sulfiden of thio-aethers, wanneer men ze als aethers beschouwt, waarin de zuurstof door zwavel is vervangen. Zij zijn bijna allen onaangenaam riekende, in water onoplosbare vloeistoffen, met een hooger kookpunt dan de overeenkomstige zuurstofverbindingen.

Beiden, de thio-alcoholen en de thio-aethers, hebben dit gemeen, 1° dat zij niet, zooals andere samengestelde aethers, te verzeepen zijn en 2° dat bij de oxydatie (met salpeterzuur) de koolwaterstofrest niet aangegrepen wordt, maar de zwavel, echter zonder dat deze de verbinding verlaat. De mercaptanen geven hierbij sulfonzuren $C_n H_{2n+1} SO_3 H$; de sulfiden geven sulfoxyden $(C_n H_{2n+1})_2 SO$ en sulfonen $(C_n H_{2n+1})_2 SO_2$ en ten slotte sulfonzuren.

De eigenschap van de zwavel om zich met zuurstof te verbinden is dus in deze lichamen bewaard gebleven.

De sulfiden geven ook direct verbindingen met broom, met metaalchloriden en met alkyljodiden. Deze laatste verbindingen zijn zeer merkwaardig, omdat zij zich gedragen als joodwaterstofzure zouten van zeer sterke basen, die er door behandeling met zilverhydroxyde uit verkregen worden.

$$(C_n H_{2n+1})_2 S C_n H_{2n+1} J + Ag O H = (C_n H_{2n+1})_3 S O H + Ag J$$

Deze basen — sulfinehydroxyden — zijn zeer hygroscopisch, zij

*) Er wordt slechts weinig gevormd, want er hebben vele andere reacties tevens plaats.

slaan, evenals kaliumhydroxyde, uit vele metaalzoutoplossingen, hydroxyden der metalen neer, trekken koolzuurgas uit de lucht tot zich, kortom zij gelijken in vele opzichten op kaliumhydroxyde.

Polysulfiden van koolwaterstofresten, analoog aan de polysulfiden der metalen, worden op dezelfde wijze als de sulfiden verkregen, b. v.:

$$2\,C_n\,H_{2n+1}\,J + K_2\,S_2 = 2\,K\,J + (C_n\,H_{2n+1})_2\,S_2.$$

De disulfiden ontstaan echter ook uit de mercaptiden met halogeenen, b. v.:

$$2C_n\,H_{2n+1}\,S\,K + J_2 = 2\,K\,J + (C_n\,H_{2n+1})_2\,S_2.$$

Zij geven bij oxydatie met salpeterzuur eerst aethers van alkylthiosulfonzuren $C_n\,H_{2n+1}\,S\,O_2\,S\,C_n\,H_{2n+1}$, daarna sulfonzuren.

De sulfoxyden zijn lichamen, die zich direct met zuren verbinden, en bij reductie weer sulfiden geven; zij zijn meestal vloeibaar.

De lagere termen der sulfonen zijn neutrale, fraai kristalliseerende stoffen, die door oxydatie der sulfoxyden met kaliumpermanganaat $K\,Mn\,O_4$ ontstaan.

De sulfonzuren zijn zeer bestendige, sterke, eenbasische zuren,*) wier zouten gevormd worden door de werking van alkyljodiden op de sulfieten der alkalimetalen, volgens de vergelijking:

$$C_n\,H_{2n+1}\,J + K\,S\,O_2\,O\,K = C_n\,H_{2n+1}\,S\,O_2\,O\,K + K\,J.$$

Uit zilversulfiet ontstaan op dezelfde wijze hunne samengestelde aethers. Krachtens deze vormingswijzen zou men geneigd kunnen zijn de sulfonzuren als de zure aethers van het zwaveligzuur, hunne samengestelde aethers, als de neutrale te beschouwen.

De samengestelde aethers der sulfonzuren geven bij verzeeping de sulfonzuren; maar deze worden niet op de gewone wijze verder verzeept (wel bij smelting met bijtende kali), hetgeen zij gemeen hebben met de samengestelde aethers der zwavelwaterstof, waaruit zij door oxydatie ontstaan (zie blz. 106).

De reden hiervan is, naar alle waarschijnlijkheid, dat in deze

*) Zij ontstaan dikwijls bij de behandeling van koolstofverbindingen met zwavelzuuranhydride, dat zich dan, zooals men gewoonlijk zegt, tusschen de koolstof en de waterstof inschuift.

lichamen de zwavel direct aan de koolstof gebonden is, zooals uit hunne vorming uit de mercaptanen blijkt, waarin zij ook weer door reductie, b. v. met behulp van zink en verdund zwavelzuur, overgaan.

De sulfonzuren zijn gekristalliseerde, zeer hygroscopische stoffen. De koolwaterstofrest, die zij bevatten, wordt noch door chloor, noch door salpeterzuur aangegrepen. Halogeenbevattende derivaten kunnen dus alleen langs andere wegen verkregen worden.

Isomeer met de samengestelde aethers der sulfonzuren zijn lichamen, die verkregen worden door de werking van thionylchloride $SOCl_2$ (of van chloorzwavel S_2Cl_2) op alcoholen.

$$SOCl_2 + 2\,C_nH_{2n+1}OH = SO(OC_nH_{2n+1})_2 + 2\,HCl$$

Deze worden door water reeds bij de gewone temperatuur, sneller bij verwarming, omgezet in een alcohol en zwaveligzuur. Met eene zwakke oplossing van kaliumhydroxyde in de koude, kunnen zij in het kaliumzout van een zuren aether overgaan, dat isomeer is met het kaliumzout van een sulfonzuur. In oplossing wordt dit zout gemakkelijk omgezet in kaliumsulfiet en een alcohol. De vrije zure aethers, die isomeer zouden moeten zijn met de sulfonzuren, zijn niet bekend.

In deze lichamen is, naar alle waarschijnlijkheid, de koolstof niet direct aan zwavel, maar aan zuurstof gebonden.

Sulfonen en sulfonzuren kunnen ook verkregen worden uit de sulfinezuren, wier zinkzouten ontstaan uit zwaveligzuurgas en de zinkverbindingen der koolwaterstofresten.

$$(C_nH_{2n+1})_2Zn + 2\,SO_2 = (C_nH_{2n+1}SO_2)_2Zn$$

Zouten der sulfinezuren ontstaan ook bij de reductie van de chloriden der sulfonzuren *) met natriumamalgama of zinkstof; en bij oxydatie der natriummercaptiden door de zuurstof der lucht.

Uit de zouten der sulfinezuren ontstaan door alkyljodiden sulfonen, terwijl uit de zuren zelve door oxydatie met salpeterzuur de sulfonzuren gevormd worden; in hen is dus ook de zwavel aan de koolstof gebonden.

Door behandeling met alcohol en HCl geven de vrije sulfinezuren samengestelde aethers, die bij verzeeping weer alcohol en sulfinezuur teruggeven, en dus isomeer zijn met de sulfonen.

Ook van andere zwavelbevattende zuren, zooals onderzwaveligzuur, zijn samengestelde aethers bekend.

Het zwavelzuur $HOSO_2OH$ is ook een tweebasisch

*) Dit zijn sulfonzuren, waarin de groep OH door chloor vervangen is $C_nH_{2n+1}SO_2Cl$.

zuur en geeft dus eveneens twee soorten van samengestelde aethers; zure en neutrale.

De zure aethers worden genoemd naar de koolwaterstofrest, die zij bevatten, b. v. methylzwavelzuur CH_3OSO_2OH, aethylzwavelzuur $C_2H_5OSO_2OH$ enz. De neutrale heeten evenals de zouten, sulfaten; b. v. $CH_3OSO_2OCH_3$ methylsulfaat, $C_2H_5OSO_2OC_2H_5$ aethylsulfaat enz.

Onder de vormingswijzen van de zure aethers behoort in de eerste plaats: de additie van zwavelzuur aan de onverzadigde koolwaterstoffen, die op dezelfde wijze en volgens dezelfde regels plaats vindt als de additie der halogeenwaterstofzuren zie blz. 67). Het zwavelzuur wordt dus gesplitst in H en $O—SO_2OH$; het H-atoom gaat aan het ééne, de rest aan het andere C-atoom, bij voorkeur aan het secundair of tertiair geplaatste, b. v.:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH_2 \end{array} + \begin{array}{c} H \\ | \\ O \\ | \\ SO_2 \\ | \\ O \\ | \\ H \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ CH—O—SO_2—OH \\ | \\ CH_3 \end{array}$$

Beiden, de zure en de neutrale aether, ontstaan gemakkelijk bij de menging en verwarming van primaire (niet van secundaire en tertiaire) alcoholen met zwavelzuur; de zure evenwel in de grootste hoeveelheid. Bij de menging blijft echter, zooals bij de vorming van alle samengestelde aethers langs dezen weg, een gedeelte van het zuur en een gedeelte van den alcohol vrij.*) Bij verdunning met water, kan het neutrale sulfaat er door middel van chloroform, waarin het oplosbaar is, uitgeschud worden; het zure kan in bariumzout omgezet worden, dat in water oplosbaar is en daardoor gescheiden wordt van het zwavelzuur, welks bariumzout daarin onoplosbaar is.

*) Een dergelijk mengsel van alcohol, zwavelzuur, water en aethylzwavelzuur wordt in de geneeskunde aangewend onder den naam van Elixir acidum Halleri.

De neutrale sulfaten ontstaan ook bij de werking van alkyljodiden op zilversulfaat.

$$2C_nH_{2n1}+J+AgOSO_2OAg=2AgJ+C_nH_{2n+1}OSO_2OC_nH_{2n+1}.$$

Bij de werking van zwavelzuuranhydride SO_3 op alcoholen ontstaan lichamen, die behalve zure zwavelzure aether ook sulfonzuur zijn; ééne groep SO_3 schuift zich tusschen de O en de H van de groep OH, eene andere tusschen C en H van de koolwaterstofrest, b. v.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2 \\ | \\ OH \end{matrix} + 2SO_3 = \begin{matrix} CH_2SO_3H \\ | \\ CH_2OSO_3H \end{matrix}$$

aethionzuur.

Eene dergelijke bijwerking heeft niet plaats als men gemengde zuuranhydriden van het zwavelzuur gebruikt, b. v. de chloriden; dit zijn de gemengde anhydriden van zwavelzuur en chloorwaterstof, die bij hunne werking op water, zwavelzuur en chloorwaterstof geven, n. $ClSO_2OH$ en $ClSO_2Cl$.

Het eerste — chloorsulfonzuur — geeft den zuren aether, nevens ClH, bij de werking op alcoholen; het tweede — sulfurylchloride — den neutralen:

$$C_nH_{2n+1}OH+ClSO_2OH=C_nH_{2n+1}OSO_2OH+HCl$$

$$2C_nH_{2n+1}OH+ClSO_2Cl=(C_nH_{2n+1}O)_2SO_2+2HCl.$$

De neutrale zwavelzure aethers, althans de bekende, zijn vloeistoffen, welke in vacuo gedistilleerd kunnen worden; zij lossen slechts weinig in water op.

De zure zwavelzure aethers zijn meestal in water gemakkelijk oplosbare vloeistoffen, die bij verhitting ontleed worden op analoge wijze, als de halogeenwaterstofzure aethers, nl. in zwavelzuur en eene onverzadigde koolwaterstof. Door koking met water worden zij gemakkelijker verzeept dan de halogeenwaterstofzure aethers, waartoe hunne oplosbaarheid in water kan bijdragen. Zij geven, althans de lagere termen, in water gemakkelijk oplosbare zouten, zelfs van calcium, barium en lood, die fraai kristalliseeren, en minder gemakkelijk door koken met water ontleed worden dan de zuren zelve.

Deze zouten worden dikwijls gebruikt voor de bereiding van andere samengestelde aethers, hetzij door hen in drogen

toestand met zouten van andere zuren te verhitten, hetzij door dit te doen in waterige oplossing.

Driebasische zuren, zooals phosphorzuur PO_4H_3 en phosphorigzuur PO_3H_3, kunnen drie samengestelde aethers geven, twee zure en een neutralen. Hunne vormingswijzen en eigenschappen zijn analoog aan die van het zwavelzuur. Alleen valt op te merken, dat van een monalkylphosphorzuur, dat dus een tweebasisch zuur is, het barium- en het loodzout onoplosbaar zijn in water, terwijl die beide zouten van een dialkylphosphorzuur oplosbaar zijn, althans bij de lagere termen.

Dat men met behulp van alcoholen of alcoholaten en gemengde zuuranhydriden samengestelde aethers kan bereiden, is reeds herhaaldelijk opgemerkt en daarvan wordt gebruik gemaakt om van arsenigzuur, boorzuur, kiezelzuur enz. samengestelde aethers te krijgen.

Aethers.

$$C_nH_{2n+1}OC_nH_{2n+1}.$$

In de algemeene formule zijn, behalve de isomeeren, die door verschil in de structuur der groepen C_nH_{2n+1} veroorzaakt worden, twee soorten begrepen, nl. die, waarin n in beide groepen dezelfde waarde heeft, welke eenvoudig aethers genoemd worden en die waarin n in beide groepen eene verschillende waarde heeft; de laatsten worden gemengde aethers genoemd.

De zuurstof in de aethers kan aan primair en aan secundair geplaatste C-atomen verbonden zijn; aethers waarin de zuurstof aan een tertiair gebonden C-atoom staat, zijn niet bekend.

De meeste aethers zijn kleurlooze vloeistoffen, alleen de eerste term der eenvoudige en de eerste term der gemengde zijn bij de gewone temperatuur gasvormig en onder de hoogsten zijn ook enkele vaste.

In de natuur schijnen zij niet voor te komen.

De vormingswijzen dezer lichamen zijn reeds vermeld; de

voornaamste is uit samengestelde aethers (vooral die van anorganische zuren) met alcoholen (of alcoholaten) bij verhitting.

Vergelijkt men de algemeene formule der aethers met die van de alcoholen en van het water, dan ziet men, dat de alcoholen water zijn, waarin één H-atoom door eene groep $C_n H_{2n+1}$ is vervangen, de aethers water, waarin, in plaats van beide H-atomen, groepen $C_n H_{2n+1}$ staan. Daar nu de groepen $C_n H_{2n+1}$ in hun gedrag veel overeenkomst met metalen vertoonen, kan men dus de alcoholen als hydroxyden of basen, de aethers als oxyden beschouwen. Dat dit juist is, blijkt uit de volgende vormingswijze. Jodiden met zilverhydroxyde $AgOH$ geven alcoholen, met zilveroxyde Ag_2O aethers. De werking is soms zelfs zoo heftig, dat men moet afkoelen.

De gewone bereidingswijze der aethers is met zwavelzuur. Een mengsel van den alcohol met zwavelzuur wordt verwarmd, zoodat zich de zure zwavelzure aether vormt, bij eene bepaalde temperatuur laat men dan alcohol bijdruppelen, die den zwavelzuren aether ontleedt, volgens de vergelijking:

$$C_nH_{2n+1}SO_4H + C_nH_{2n+1}OH = C_nH_{2n+1}OC_nH_{2n+1} + SO_4H_2.$$

Het vrij geworden zwavelzuur gaat met den alcohol weer opnieuw in den zuren zwavelzuren aether over, die dan weer ontleed wordt, zoodat het proces een tijdlang kan doorgaan, maar het zwavelzuur verbindt zich met het water, dat bij de vorming van het aethylzwavelzuur ontstaat en wordt ten slotte te verdund om langer op den alcohol te kunnen werken.

De gemengde aethers worden verkregen door op den samengestelden aether van een zekeren alcohol een anderen alcohol te laten werken.

Aethers ontstaan steeds als bijproduct, wanneer waterontrekkende middelen op alcoholen werken; zij hebben ook de samenstelling van twee moleculen van een alcohol minus water.

De aethers*) worden genaamd naar de koolwaterstofresten, die

*) De naam van *aether* werd in vroegere tijden aan alle zeer vluchtige zelfstandigheden gegeven.

zij bevatten, b. v. $CH_3—O—C_2H_5$ methylaethylaether, $C_2H_5—O—C_2H_5$ aethylaether, enz.

De aethers zijn lichter dan water en daarin weinig of niet oplosbaar. Voor hunne kookpunten geldt de gewone algemeene regel, dat met het toenemen van het C-gehalte het kookpunt klimt. De eerste term kookt bij —23°, dus bijna 90° lager dan de methylalcohol; de 5de term amylaether kookt bij 176° dus ongeveer 40° hooger dan amylalcohol.

De chemische eigenschappen der aethers zijn zeer eigenaardig. Het O-atoom, dat gebonden is aan twee koolstofatomen, welke met waterstof en koolwaterstofresten verbonden zijn, wordt niet weggenomen of door halogeenen vervangen bij behandeling met de pentahalogeenverbindingen van de phosphor; deze werken er slechts op bij verhitting tot zoodanige temperatuur, dat zij in de trihalogeenverbindingen en vrij halogeen ontleed worden, terwijl dit laatste dan op de H-atomen werkt en zoo eene rij van andere producten vormt.

Natrium kan onder gewone omstandigheden geene koolwaterstofrest van de zuurstof losmaken, en waterstof die aan koolstof gebonden is, kan het slechts vrijmaken in bepaalde gevallen, die bij de aethers niet aanwezig zijn; het werkt dus niet op de aethers.

Andere metaalverbindingen, die op vele O-houdende lichamen werken, b. v. de zinkverbindingen der koolwaterstofresten, werken er evenmin op.

Halogeenen, voornamelijk chloor, vervangen de H-atomen en in de eerste plaats een dergenen, die aan hetzelfde C-atoom als de zuurstof staan, b v. $CH_3CH_2OCH_2CH_3$ geeft $CH_3CHClOCH_2CH_3$ monochlooraether. en later $CCl_3CHClOCH_2CH_3$ tetrachlooraether.

De aethers zijn brandbaar, d. w. z. de zuurstof werkt er op bij verhoogde temperatuur; op sommigen werkt zij reeds bij de gewone, onder den invloed van het licht of van poreuze stoffen.*)

*) Vooral bij aanwezigheid van vocht of van basen.

Lichamen die gemakkelijk zuurstof afstaan, zooals salpeterzuur, chroomzuuranhydride enz. oxydeeren hen op dezelfde wijze als de alcoholen; 't eerst wordt dus de H aangegrepen, die aan hetzelfde C-atoom als de zuurstof staat.

Het geheele karakter van de aethers, alsmede eene der vormingswijzen, stempelt hen tot oxyden van koolwaterstofresten, vergelijkbaar met de oxyden van sommige metalen en wel met basevormende oxyden. Zij ontleden echter niet gemakkelijk het water, om er alcohol mede te vormen; 't beste gaat dit bij verhitting in tegenwoordigheid van sterke zuren, (zooals zwavelzuur); niet onder den invloed van basen, deze oefenen er geene werking op uit. *) Daarentegen werken zij gemakkelijk op de zuren, vooral op de sterke (anorganische) en wel bij lage temperatuur; uitgezonderd de eerste term, waarover later. Zij gaan dan in een alcohol en in een samengestelden aether over, b. v. met SO_4H_2, volgens de vergelijking:

$$C_nH_{2n+1}OC_nH_{2n+1}+SO_4H_2=C_nH_{2n+1}OH+C_nH_{2n+1}SO_4H.$$

Is er veel zuur in overmaat en zijn de omstandigheden gunstig, dan kan ook de alcohol in den samengestelden aether omgezet worden. Joodwaterstof werkt er reeds op bij 0° en bij gemengde aethers komt in den regel de groep, die het kleinste aantal C-atomen bevat, in den vorm van joodwaterstofzuren aether.

De werking van zuren bij lage temperatuur is, evenals het niet aangetast worden door PCl_5, natrium en basen, een voornaam kenmerk der aethers; zij is het omgekeerde van de vorming, die bij hooge temperatuur plaats heeft.

Door deze kenmerken kan men de aethers van andere zuurstofverbindingen onderscheiden.

Als oxyden kunnen de aethers zich soms met anhydriden van zuren vereenigen tot samengestelde aethers; zoo geeft b.v. zwavelzuuranhydride SO_3, bij sterke afkoeling, met aethylaether neutraal aethylsulfaat.

$$(C_2H_5)_2O+SO_3=(C_2H_5)_2SO_4.$$

*) Zij bevorderen alleen de oxydatie door de zuurstof der lucht.

Koelt men niet genoeg af, dan werkt SO_3 anders; het schuift zich dan tusschen een H- en een C-atoom in.

De aethers geven, evenals water en alcoholen, met sommige lichamen molecuulverbindingen, die door water ontleed worden.

De methylaether CH_3OCH_3, die door distillatie van methylalcohol met zwavelzuur bereid wordt, is bij de gewone temperatuur een kleurloos, aangenaam riekend gas, dat tot eene vloeistof verdicht kan worden, die bij —23° kookt. Met sommige zuren geeft hij molecuulverbindingen, b. v. met Cl H eene onbestendige, als eene bij —3° kokende vloeistof. Ook met zwavelzuur, dat 600 maal zijn volumen van het gas opneemt; deze molecuulverbinding wordt door toevoeging van water ontleed, zoodat de aether ontwijkt.

De aethylaether $C_2H_5OC_2H_5$, *) gewoonlijk *aether* genaamd, wordt in 't groot bereid, door in een op ongeveer 140° verhit mengsel van alcohol en zwavelzuur, alcohol te laten druppelen. Een gedeelte van den alcohol vervluchtigt onveranderd en distilleert met den gevormden aether en water over. Het distillaat bevat dikwijls een weinig zwaveligzuur, dat door basen weggenomen wordt; door herhaalde uitschudding met water wordt het van alcohol bevrijd, vervolgens met watervrij chloorcalcium en daarna met natrium gedroogd en overgehaald.

De aether is eene kleurlooze, zeer bewegelijke, sterk lichtbrekende, dunne vloeistof met kennelijken reuk, die zelfs bij —100° nog niet vast wordt. Hij kookt bij 35,5°, is in 12 deelen water oplosbaar en lost zelf $^1/_{36}$ van zijn volumen water op. Hij is met alcohol in alle verhoudingen mengbaar. **)

Zijn damp is zeer zwaar en uiterst gemakkelijk ontvlambaar; hij vormt met lucht een mengsel, dat bij het aansteken heftig

*) Hij wordt nog dikwijls *aether sulphuricus* genoemd, een naam, dien hij vroeger kreeg, omdat hij met behulp van zwavelzuur bereid wordt, maar die onjuist is, omdat hij geen zwavelzuur bevat, zooals reeds in 1800 is aangetoond.

**) Een dergelijk mengsel vindt in de geneeskunde aanwending, onder den naam van Hoffman's druppels.

ontploft. In chloorgas ontvlamt aether onder koolafscheiding; om de chloorhoudende derivaten te krijgen moet men dus, bij het inleiden van chloor, aanvankelijk den aether sterk afkoelen.

Aether vormt met broom, PCl_5, $SnCl_4$ en andere chloriden goed kristalliseerende molecuulverbindingen. Vele chloriden lossen in aether op, wellicht door de vorming van molecuulverbindingen, b. v. Fe_2Cl_6, $AuCl_3$, $HgCl_2$; ook bromiden en jodiden lossen er in op, b.v. HgJ_2 tot eene kleurlooze vloeistof. Misschien berust ook de buitengewone oplosbaarheid van aether in sterk zoutzuur op de vorming eener molecuulverbinding.

De aether is een uitstekend oplosmiddel voor vele stoffen, zoowel anorganische, b. v. Br, J, S, Cl, als organische en heeft daardoor eene uitgebreide toepassing. Zijne dampen bewerken gevoelloosheid bij het inademen. Bij het snel verdampen wordt veel warmte aan de omgeving onttrokken, zoodat de temperatuur tot ver beneden 0° kan dalen; vandaar dat bij het filtreeren van aetherische oplossingen dikwijls de waterdamp uit de lucht aan de randen van het filtrum bevriest. Bij het distilleeren en overgieten van aether heeft deze condensatie van den waterdamp ook altijd plaats.

Meerwaardige alcoholen.

De alcoholen welke meer dan ééne OH-groep bevatten, worden meerwaardige (of polyhydrische) alcoholen genoemd. Die, waarin meer dan ééne OH-groep aan één C-atoom verbonden is, zijn onder de gewone omstandigheden slechts zelden in vrijen toestand af te zonderen; men kent meestal niet anders dan hunne derivaten — samengestelde aethers, aethers, enz. Voorloopig zullen alleen die meerwaardige alcoholen besproken worden, welke in vrijen toestand bekend zijn, dus die waarin de groepen OH zich aan verschillende C-atomen bevinden en wel in de eerste plaats de tweewaardige alcoholen of glycolen.

De tweewaardige alcoholen worden glycolen genoemd,

naar den eersten term $CH_2OH—CH_2OH$, die den naam glycol *) heeft gekregen, wegens zijn zoeten smaak.

Stelt men ze door de algemeene formule $C_nH_{2n}(OH)_2$ voor, dan zijn daarin verschillende reeksen van isomeeren begrepen, want naar gelang de beide groepen OH zich aan primair, secundair of tertiair gebonden C-atomen bevinden, heeft men dubbel primaire, dubbel secundaire, dubbel tertiaire glycolen en verder primair secundaire, primair tertiaire en secundair tertiaire. Bij de hoogere termen kunnen de groepen OH aan twee direct met elkaar gebonden C-atomen staan of aan twee die niet direct met elkaar verbonden zijn. Verder kunnen er nog isomeeren zijn, tengevolge van de structuurverschillen der koolstofkern.

De dubbel tertiaire glycolen heeten pinakonen. Bij de hoogere termen wordt, evenals bij alle glycolen, de plaats der tweede OH-groep door eene letter van het Grieksche alphabet aangegeven.

De glycolen zijn onder de gewone omstandigheden òf dikke, stroopachtige, kleurlooze vloeistoffen, die bij afkoeling kristalliseeren, òf vaste lichamen, zooals b. v. de eerste term der pinakonen $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!COH—C\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ OH \\ CH_3 \end{matrix}$.

Hunne vormingswijzen komen overeen met die der eenwaardige alcoholen. B. v. door additie van twee moleculen water aan onverzadigde koolwaterstoffen met twee dubbele bindingen of door additie van één molecuul water aan onverzadigde alcoholen (zie blz. 83); beide reacties gaan zeer lastig en zelden direct, meestal onder den invloed van zuren, of er worden, door additie van zuren, samengestelde aethers gevormd, welke men dan verzeept. De additie van water aan die isomeeren der onverzadigde alcoholen, welke men oxyden noemt, zal straks besproken worden.

*) Van γλυκύς zoet en alcohol.

Eene zeer eigenaardige vormingswijze van α glycolen (d. z. zijn die, welke de beide O H-groepen aan twee direct met elkaar verbonden C-atomen hebben) is door additie van zuurstof en water (of van twee groepen O H) aan de onverzadigde koolwaterstoffen $C_n H_{2n}$, bij behandeling met eene oplossing van kaliumpermanganaat $K Mn O_4$.

Eene niet minder eigenaardige vormingswijze is die der dubbel secundaire α glycolen (en α pinakonen), nl. uit aldehyden door reductie, b. v. bij behandeling met alcoholische kalioplossing of met natriumamalgama. Men kan het zich aldus voorstellen: op het oogenblik dat de dubbel gebonden zuurstof van het aldehyde een H-atoom opneemt en de dubbele binding dus opgeheven wordt, maar voordat het C-atoom een H-atoom krijgt om een eenwaardigen alcohol te vormen, vereenigen zich twee zulke groepen.

$$2\left(C_n H_{2n+1} C\begin{matrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{matrix}\right) + H_2 = C_n H_{2n+1} C\frac{H}{OH} C\frac{H}{OH} C_n H_{2n+1}.$$

Uit de secundaire aldehyden ontstaan op dezelfde wijze de α pinakonen.

$$2\,(C_n H_{2n+1} C O C_n H_{2n+1}) + H_2 = \begin{matrix} C_n H_{2n+1} C O H — C_n H_{2n+1} \\ | \\ C_n H_{2n+1} C O H — C_n H_{2n+1}. \end{matrix}$$

De substitutiemethoden, die voor de eenwaardige alcoholen besproken werden, gelden ook hier; men kan dus de beide groepen O H invoeren in de plaats van andere elementen of groepen, zooals bij de verzeeping van samengestelde aethers met water, waarbij eene base is gevoegd, of in sommige gevallen nog beter een zout van een zwakker zuur (een carbonaat); b. v.:

$$\begin{matrix} C_n H_{2n} Br \\ | \\ C_n H_{2n} Br \end{matrix} + 2\,H_2 O = \begin{matrix} C_n H_{2n} O H \\ | \\ C_n H_{2n} O H \end{matrix} + 2\,H Br.$$

Op dezelfde wijze worden glycolen verkregen uit lichamen, die alcohol en samengestelde aether tegelijk zijn, maar aan verschillende C-atomen; b. v.:

$$\begin{matrix} C_n H_{2n} Cl \\ | \\ C_n H_{2n} O H \end{matrix} + H_2 O = \begin{matrix} C_n H_{2n} O H \\ | \\ C_n H_{2n} O H \end{matrix} + H Cl.$$

Toch zijn er hier en daar afwijkingen op te merken, die door de aanwezigheid van twee O H-groepen en vooral door hunne relatieve plaatsing $\alpha\,\beta\,\gamma\,\delta$ veroorzaakt worden.

Ook de overige vormingswijzen der eenwaardige alcoholen (zie blz. 86), zijn hier van toepassing; zoo kan men glycolen

krijgen uit lichamen die reeds glycol zijn, maar tevens nog andere elementen of groepen bevatten, b. v.:

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n}Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} \quad \text{geeft bij reductie} \quad \begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH. \end{array}$$

De benaming der glycolen geschiedt meestal naar de tweewaardige koolwaterstofresten die zij bevatten, evenals bij de dihalogeenverbindingen, b. v.:

$CH_2OH—CH_2OH$, aethyleenglycol, $CH_3—CHOH—CH_2OH$, propyleenglycol,

$CH_2OH—CH_2—CH_2OH$, enz.
trimethyleenglycol.

De lagere termen der glycolen zijn met water in alle verhoudingen mengbaar, de hoogere niet; de lagere zijn weinig oplosbaar in aether, de hoogere meer; doch deze eigenschappen hangen, evenals het kook- en smeltpunt, tevens af van de relatieve plaatsting der OH-groepen. Wel klimt in 't algemeen, als zij geheel tot dezelfde soort behooren, hun kookpunt met het aantal der koolstofatomen, maar ook de structuur der koolstofketen heeft daarop invloed.

Door sterke verhitting vormt zich uit de glycolen water, evenals uit de eenwaardige alcoholen, en deze vorming van water wordt ook bij hen bevorderd door de aanwezigheid van waterbegeerige stoffen.

Het tweede product verschilt naar gelang van den onderlingen stand der OH-groepen. Is deze de α plaatsing en zijn de C-atomen, waaraan zij staan primair of secundair gebonden, dan ontstaan primaire of secundaire aldehyden, door eene verschuiving van atomen in het molecuul, b. v.;

$$\begin{array}{l} CH_2OH \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \left(\begin{array}{l} CH_2 \\ \| \\ CH \\ | \\ OH \end{array} \right) = \begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C\!\swarrow\!H \\ \| \\ O \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OH \end{array} = \left(\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH + H_2O \\ \| \\ CHOH \end{array} \right) = \begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ CH_2 \\ | \\ C\!\swarrow\!H \\ \| \\ O \end{array} + H_2O \text{ of } \left(\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ COH + H_2O \\ \| \\ CH_2 \end{array} \right) = \begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ C=O \\ | \\ CH_3 \end{array} + H_2O$$

$$\begin{array}{l} C_n H_{2n+1} \\ | \\ C H O H \\ | \\ C H O H \\ | \\ C_n H_{2n+1} \end{array} = \left(\begin{array}{l} C_n H_{2n+1} \\ | \\ C H \\ \| \\ C O H \\ | \\ C_n H_{2n+1} \end{array} + H_2 O \right) = \begin{array}{l} C_n H_{2n+1} \\ | \\ C H_2 \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C_n H_{2n+1} \end{array} + H_2 O$$

Men stelt zich hierbij voor: dat eerst lichamen zouden ontstaan, welke niet bekend zijn, nl. alcoholen met de groep O H aan een dubbel gebonden C-atoom, (die in de vergelijkingen tusschen haakjes zijn geplaatst), en dat deze door intramoleculaire atoomverschuiving in aldehyden overgaan. Maar ook bij de α pinakonen heeft iets dergelijks plaats, b. v.:

$$\begin{array}{l} C H_3 \\ \diagdown \\ \quad C O H — C O H \\ \diagup \\ C H_3 \end{array} \begin{array}{l} \diagup C H_3 \\ \\ \diagdown C H_3 \end{array}$$ geeft $(C H_3)_3 C — C O — C H_3$; hier heeft zich dus eene koolwaterstofrest verplaatst, bij de vorming en uittreding van water.

Is de relatieve plaats der tweede O H-groep, die, welke met β aangeduid wordt, dan kunnen er onverzadigde alcoholen ontstaan, b. v.:

$$C H_2 OH — C H_2 — C H_2 O H = C H_2 = C H — C H_2 O H + H_2 O$$

of het water vormt zich ten koste van de twee O H-groepen, zoodat eene er van met het H-atoom van de andere als water uittreedt en een oxyde (waarvan straks) gevormd wordt. Het laatste zal voornamelijk gebeuren, als de relatieve stand der O H-groepen die is, welke met γ of δ aangeduid wordt, b. v.:

$$C H_2 OH — C H_2 — C H_2 — C H_2 — C H_2 O H = C H_2 \begin{array}{l} \diagdown \\ \\ \diagup \end{array} C H_2 — C H_2 — C H_2 \begin{array}{l} \diagup \\ \\ \diagdown \end{array} C H_2 + H_2 O$$
$$O$$

Vele dezer ontledingen der glycolen hebben zelfs plaats bij verhitting met water, op hooge temperatuur, of bij aanwezigheid van sterke zuren; 't gemakkelijkst bij de tertiaire. Vandaar dat de ontledingsproducten gevonden worden bij de verhitting van dibroom- en dichloorkoolwaterstoffen met water op hooge temperatuur; het glycol, dat door hunne verzeeping ontstaat, wordt ontleed bij de verhitting in tegenwoordigheid van het gevormde halogeenwaterstofzuur.

De glycolen hebben in 't algemeen die eigenschappen der éénwaardige alcoholen, welke op de aanwezigheid der zuurstof en hare gedeeltelijke binding aan waterstof berusten. *) Zij geven b. v. glycolaten (analoog aan de alcoholaten) en wel twee; één waarin slechts één H-atoom en één waarin beide

*) Hier geldt natuurlijk hetzelfde, wat wij (blz. 88) voor de eenwaardige alcoholen ook opmerkten; dit nl. dat de algemeene eigenschappen van de groep O H niet bij allen even sterk te voorschijn komen en soms kunnen ontbreken door den invloed van de structuur der koolwaterstofrest en de plaats der groep O H.

H-atomen der O H-groepen door metaal vervangen zijn. Zij kunnen bovendien glycolaten leveren met twee verschillende metalen tegelijk en gemakkelijker met sommige metalen, waarmede de eenwaardige alcoholen moeilijk of geen alcoholaten geven. Bij de vorming van een alcoholaat uit een alcohol en eene base treedt de alcohol als een zwak zuur op tegenover de sterke base; de glycolen nu, die tweemaal alcohol zijn in één molecuul, vertoonen dit karakter veel sterker dan de éénwaardige, vooral als de groepen O H de α plaatsing hebben, zoodat zij, gevoegd bij het alcoholaat van een éénwaardigen alcohol, dezen vrijmaken en zelf in glycolaat overgaan; van daar ook dat de glycolaten minder gemakkelijk door water ontleed worden dan de alcoholaten der éénwaardige alcoholen; van daar eveneens dat zij glycolaten geven met veel zwakkere basen, b. v. met cuprihydroxyde enz. Het kalium- of natrium-cupriglycolaat is merkwaardig om de donkerblauwe kleur, waarmede het in water oplost. Het ontstaat b. v. als men bij eene cuprizoutoplossing een glycol en kali of natron voegt en bevat behalve koper ook kalium of natrium.

Bij de werking van PCl_5 op glycolen kan de zuurstof van beide O H-groepen door chloor vervangen worden, zoodat dichloriden ontstaan, die zich als de chloorwaterstofzure aethers gedragen. Op analoge wijze kunnen ook andere zuuranhydriden werken.

De werking der zuren leidt meestal slechts tot de vorming van lichamen, die eenmaal samengestelde aether en eenmaal alcohol zijn, behalve bij salpeterzuur; dit geeft, als de vroeger (blz. 104) vermelde voorzorgen in acht genomen worden, het dinitraat.

De halogeenen en de zuurstof werken evenals bij de eenwaardige alcoholen, (blz. 93) met dien verstande, dat niet beide met O H verbonden koolwaterstofresten tegelijk aangegrepen worden.

De glycolen kunnen verschillende soorten van samengestelde aethers leveren. Vooreerst neutrale, met twee resten van hetzelfde zuur of van verschillende zuren, b.v. $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$ en $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2.ONO_2 \end{matrix}$

Het eerste lichaam is geheel chloorwaterstofzure aether, het tweede is eens chloorwaterstofzure en eens salpeterzure aether.

Verder kunnen zij, zooals boven reeds gezegd is, lichamen geven, die eens samengestelde aether en eens alcohol zijn. Men noemt ze hydrinen, b.v. $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OH\end{matrix}$ aethyleenchloorhydrine. *)

De vormingswijzen en eigenschappen van de neutrale samengestelde aethers der glycolen zijn analoog aan die der eenwaardige alcoholen.

Bij de hydrinen vindt men de eigenschappen van de samengestelde aethers en van de alcoholen, maar dit zijn twee functies, die op elkaar kunnen werken bij verhoogde temperatuur, onder vorming van een aether; nog gemakkelijker heeft dit plaats als men de H van de OH-groep door een metaal vervangt en de samengestelde aether een chloride is, zoodat, als men b.v. natrium of natriumhydroxyde op een chloorhydrine laat werken, er bijna onmiddellijk chloornatrium gevormd wordt en een lichaam, dat met den naam van oxyde of inwendigen aether bestempeld wordt; inwendig omdat de aethervorming in één molecuul plaats vindt, waarin de twee daartoe noodige functies aanwezig zijn. Hierin is eene ringvormige binding tusschen C-atomen en een O-atoom.

Bij het aethyleenchloorhydrine b. v. krijgt men met NaOH,

$$\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CH_2OH\end{matrix} + NaOH = H_2O + NaCl + \begin{matrix}CH_2\\|\\CH_2\end{matrix}\!\!>\!O$$

De andere eigenschappen der alcoholen zijn bij de hydrinen ook gemakkelijk aan te toonen; aethyleenchloorhydrine b. v. geeft met PCl_5 aethyleenchloride, met salpeterzuur het chloronitraat $CH_2Cl—CH_2ONO_2$. Als samengestelde aether kan het verzeept worden tot aethyleenglycol en werkt door dubbele ontleding met andere zouten; b. v. met kaliumsulfiet geeft

*) De chloorhydrinen kunnen ook door additie van onderchlorigzuur Cl—O—H aan onverzadigde koolwaterstoffen verkregen worden.

het $CH_2OH—CH_2SO_2OH$ oxyaethylsulfonzuur of *isaethionzuur*. *)

Bij de hydrinen van andere glycolen treft men dezelfde eigenschappen aan, eenigszins gewijzigd door den relatieven stand der beide functies; hun invloed op elkaar kan b. v. weer grooter zijn bij γ of δ plaatsing. Ook de plaats der OH-groep en der zuurrest, nl. primair, secundair of tertiair, kan op de eigenschappen invloed hebben.

De samengestelde aethers der glycolen zijn natuurlijk isomeer met die lichamen, waarin de beide zuurresten aan hetzelfde C-atoom zich bevinden, b. v. aethyleenchloride $CH_2Cl—CH_2Cl$ is isomeer met aethylideenchloride $CH_3—CHCl_2$. Dit geldt ook voor de ware aethers. Deze isomeeren zullen echter later behandeld worden.

Wat de aethers der glycolen betreft, ook van deze lichamen zijn er verschillende soorten; gedeeltelijk geldt ook hier wat bij de aethers der éénwaardige alcoholen besproken werd. Twee soorten zijn dadelijk te onderscheiden, nl. de gewone aethers en de inwendige of oxyden. De gewone aethers die onder anderen door de werking der hydrinen op de glycolen ontstaan, noemt men polyglycolen, omdat zij nog glycolen zijn en men ze, evenals de aethers der eenwaardige alcoholen, ontstaan kan denken uit twee (of meer) moleculen glycol minus een (of meer) molecuul water.

B. v. aethyleenchloorhydrine geeft met aethyleenglycol, $CH_2OH—CH_2—O—CH_2—CH_2OH$, een lichaam, dat nog glycol is maar tevens aether en dus de eigenschappen van beiden in zich vereenigt. Het zal daarom door sommige zuren op dezelfde wijze als de aethers ontleed worden, nl. glycol en een hydrine leveren, of, als bij aanwezigheid van water het hydrine nog verzeept wordt, twee moleculen glycol. Het is een diglycol. Het aethyleenchloorhydrine zal op het diglycol weer op dezelfde wijze kunnen werken en dus het lichaam

*) Dit ontstaat ook uit het aethionzuur (zie blz. 110) door verzeeping met water.

$CH_2OH—CH_2—O—CH_2—CH_2—O—CH_2—CH_2OH$ geven, dat behalve glycol tweemaal aether is, een triglycol en zoo kan dit steeds voortgaan, zoodat men lichamen krijgt, die uit n moleculen glycol minus $(n—1)$ moleculen water bestaan, en door opneming van $(n—1)$ moleculen water weer n moleculen glycol geven. Dit zijn de polyglycolen.

Bij sommige glycolen kunnen nog andere aethers gevormd worden, nl. zóó, dat de functie van alcohol geheel verdwenen is, b. v. uit twee moleculen aethyleenglycol $\begin{matrix} CH_2—O—CH_2 \\ | \quad\quad | \\ CH_2—O—CH_2 \end{matrix}$

Gemengde aethers kunnen de glycolen ook geven, door hunne samengestelde aethers op andere alcoholen of alcoholaten te laten werken, b. v.:

$$\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix} + 2 \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2ONa \end{matrix} = \begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaCl.$$

diaethylaethyleenaether.

of omgekeerd door samengestelde aethers op de glycolen of op de glycolaten te laten werken, b. v.:

$$\begin{matrix} CH_2ONa \\ | \\ CH_2ONa \end{matrix} + 2\,C_2H_5J = \begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaJ$$

Lichamen die alcohol en gemengde aether tevens zijn, kunnen natuurlijk ook verkregen worden, b. v.:

$$\begin{matrix} CH_2ONa \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + C_2H_5J = \begin{matrix} CH_2OC_2H_5 \\ | \\ CH_2OH \end{matrix} + NaJ.$$

De vormingswijzen zoowel als de eigenschappen dezer lichamen zijn na het vroeger behandelde gemakkelijk te vinden.

De inwendige aethers der glycolen worden gewoonlijk oxyden genoemd van de onverzadigde koolwaterstoffen, b. v. aethyleenoxyde, propyleenoxyde, enz.

Hunne vormingswijzen zijn besproken, nl. 1° uit de hydrinen, voornamelijk de halogeenhydrinen, wanneer men deze, hetzij door kalium of natrium of met de basen KOH en NaOH in

alcoholaten wil omzetten; 2° uit de γ en δ glycolen bij verhitting op zich zelf of met verdunde zuren, (b. v. SO_4H_2).

Het zijn bijna altijd vloeistoffen met betrekkelijk lage kookpunten. Het aethyleenoxyde b. v. kookt bij 13.5°. De lagere termen zijn in water oplosbaar.

Krachtens hunne eerste vormingswijze zijn zij aethers en hebben dan ook vele eigenschappen dezer lichamen. Zuren b.v. werken er op, zoodat de beide functies van alcohol en van samengestelden aether teruggevormd worden; hierdoor ontstaan evenwel niet, zooals bij de aethers der eenwaardige alcoholen, twee moleculen, maar één, want de beide functies blijven in één molecuul aanwezig. Er heeft dus additie plaats (van de zuren), zooals men ook van lichamen met ringvormige binding mag verwachten (zie blz. 41), b. v.:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\!O + HCl = \begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH_2OH. \end{matrix}$$

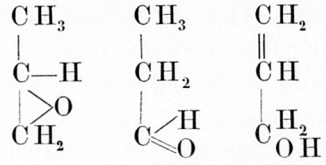
De overvloedige binding der zuurstof wordt losgemaakt, het zuur ontleed, zijne waterstof natuurlijk aan de zuurstof gebonden en de rest van het zuur aan de koolstof.

Hun additievermogen bepaalt zich niet alleen tot de zuren, zij addeeren ook water, alcoholen, glycolen, enz. In 't eerste geval ontstaan dan glycolen, in 't tweede gemengde aether-alcoholen, in 't derde polyglycolen enz. Sommige verbinden zich reeds bij de gewone temperatuur met water, andere eerst bij verhitting; dit hangt van hunne structuur af.

In 't algemeen kan men zeggen, zij addeeren waterstofverbindingen, waarin de H los genoeg gebonden is en steeds gaat de H naar de zuurstof en hetgeen met haar verbonden was aan de koolstof. In de vrije waterstof zijn de atomen te sterk aan elkaar gebonden, deze werkt dus niet, wel als zij in den zoogenaamden status nascens verkeert; dan ontstaan de eenwaardige alcoholen.

Daar zij eene ringvormige binding der atomen bevatten, zijn zij noodwendig isomeer met lichamen, waarin dubbele binding tusschen twee meerwaardige atomen voorkomt, dus met de

aldehyden, waarin deze tusschen C en O, en met de onverzadigde alcoholen, waarin zij tusschen twee C-atomen aanwezig is, b. v.



De meeste eigenschappen hebben zij natuurlijk gemeen met de aldehyden, waarin de overvloedige binding eveneens tusschen C en O bestaat. Het verschil zal bij de behandeling der aldehyden duidelijker worden. Zij worden oxyden genaamd, omdat zij buitengewoon gemakkelijk op zuren werken en omdat eenigen er van uit de oplossingen van sommige metaalzouten hydroxyden neerslaan, b. v. uit chloormagnesium, het magnesiumhydroxyde, uit ferrichloride het ferrihydroxyde enz.

Evenals de glycolen vergelijkbaar zijn met de hydroxyden van meerwaardige metalen, zijn zij het met de oxyden.

Door hun groot additievermogen kunnen zij tot de bereiding van vele lichamen dienen.

Zij zijn gemakkelijk oxydeerbaar, zoo zelfs, dat zij zilvernitraat in waterige oplossing reduceeren. Zij zijn dus brandbaar en nemen de zuurstof ook op onder den invloed van poreuze lichamen.

De **driewaardige alcoholen** worden *glycerinen* genoemd, naar den eersten term $CH_2OH—CHOH—CH_2OH$, die den naam van glycerine heeft gekregen, wegens den zoeten smaak.

Stelt men ze door de algemeene formule $C_nH_{2n-1}(OH)_3$ voor, dan zijn daarin alle reeksen van isomeeren begrepen.

De glycerinen zijn gewoonlijk kleurlooze vloeistoffen, die door afkoeling kunnen kristalliseeren, met hooge kookpunten, de eerste term b. v. kookt bij 290°; hoogere termen kunnen lager koken, wanneer zij niet geheel tot dezelfde soort behooren. Zij zijn met water in alle verhoudingen mengbaar en ook oplosbaar in alcohol, niet of weinig in aether; dit kan natuurlijk bij hoogere termen anders zijn.

Hunne vormingswijzen komen geheel overeen met die der glycolen, de voornaamste is uit de samengestelde aethers door verzeeping.

Ook die eigenaardige vormingswijze der glycolen, welke op blz. 118 werd vermeld nl. door oxydatie der onverzadigde koolwaterstoffen met $KMnO_4$ in waterige oplossing, is hier van toepassing; zoo ontstaat b. v. de eerste term bij de behandeling van den onverzadigden alcohol $CH_2=CH—CH_2OH$ (allylalcohol) met eene oplossing van $KMnO_4$.

In 't algemeen zijn hunne eigenschappen analoog aan die der glycolen. Het zure karakter dat b. v. bij de vorming van alcoholaten (glycerinaten) te voorschijn komt, zal hier door de drie OH-groepen weer iets sterker zijn. Er zullen drie samengestelde aethers gevormd kunnen worden, een neutrale en twee hydrische, ook samengestelde aethers met drie verschillende zuren. Polyglycerinen kunnen ontstaan op dezelfde wijze als bij de glycolen; inwendige aethers zouden er verschillende kunnen gevormd worden, naar gelang der OH-groepen, die aan de reactie deelnemen, enz.

Hier zal alleen iets uitvoeriger over den eersten term gehandeld worden, om het hooge belang dat dit lichaam heeft.

Het glycerine komt in de natuur niet vrij voor, maar steeds in den vorm van samengestelde aethers van organische zuren. Deze samengestelde aethers van hoogere termen der eenbasische zuren, zoowel verzadigde als onverzadigde, vindt men in alle vetten, in plantaardige, zooals olijfolie, amandelolie, raapolie, palmolie, enz., en in dierlijke, b. v. rundvet, schapenvet, boter, enz. Vetten zijn gewoonlijk mengsels dier aethers in afwisselende verhouding; door hunne verzeeping, die niet alleen bij de zeepfabricatie, maar ook bij die der stearinekaarsen plaats heeft, wordt bijna al het glycerine, dat gebruikt wordt, verkregen. De verzeeping geschiedt door waterdamp op hooge temperatuur, of door oplossingen van basen, of door sterke zuren, zooals zwavelzuur, en water. Na afscheiding der vrije, in water onoplosbare, organische zuren blijft het glycerine in het gebruikte water opgelost, vermengd met de basen, zouten of zuren die oplosbaar zijn. Deze kunnen

op verschillende wijzen uit de oplossing verwijderd worden, die daarna ingedampt en gefractionneerd gedistilleerd wordt met verhitten stoom. Geheel zuiver is het glycerine dan nog niet, het wordt ontkleurd door beenkool en nogmaals gedistilleerd in het luchtledige.

Het glycerine doet zich gewoonlijk voor als een kleurlooze, dikke vloeistof, die zeer zoet van smaak is. Het soortelijk gewicht is hooger dan dat van water, nl. 1,269 bij gemiddelde temperatuur. Het kookt bij 290° C. zonder ontleding. Door afkoeling kan het vast worden en fraai kristalliseeren, doch dit geschiedt niet gemakkelijk, wel als men een kristalletje heeft en dit in de afgekoelde vloeistof brengt. Het smelt dan pas bij ongeveer 17° en blijft, eenmaal gesmolten, zelfs bij zeer lage temperatuur in oversmelting. Het is zeer hygroscopisch ofschoon niet zoo sterk als aethylalcohol; want b. v. gekristalliseerd natriumcarbonaat lost er in op tot 98 % toe, en eerst als men het verwarmt, slaat het watervrije natriumcarbonaat neer, dat bij bekoeling weer oplost. Het glycerine is in alle verhoudingen mengbaar met water en met alcohol, niet met aether.

Bij snelle verhitting treedt water uit en heeft er tevens eene intramoleculaire atoomverschuiving plaats, evenals bij de glycolen, zoodat er een onverzadigd aldehyde $CH_2=CH-C\overset{H}{\underset{O}{}}$ geboren wordt, dat wegens zijn stekenden reuk acroleïne genaamd is. Hetzelfde gebeurt bij verhitting met waterontrekkende middelen, als P_2O_5 en zuur kaliumsulfaat, ook met sommige zouten, b. v. $CaCl_2$. Vele samengestelde aethers van glycerine, b.v. de natuurlijke vetten, geven ook acroleïne bij verhitting.

Glycerinaten ontstaan op dezelfde wijze als glycolaten uit de glycolen, maar nog gemakkelijker; ook met twee metalen, b. v. koper of lood en kalium of natrium, en deze worden minder gemakkelijk door water ontleed. De cuprikalium- of natriumverbinding is, evenals die der glycolen, in water met donkerblauwe kleur oplosbaar.

Met PCl_5 geeft glycerine het trichloorpropaan

$$CH_2Cl—CHCl—CH_2Cl.$$

Ook bij de werking van andere zuuranhydriden kunnen er neutrale samengestelde aethers ontstaan.

Als voorbeeld mag vermeld worden de vorming van den neutralen benzoëzuren aether uit het gemengde anhydride van benzoëzuur $C_6H_5C\overset{O}{\underset{OH}{<}}$ en chloorwaterstof ClH, dus uit het benzoylchloride $C_6H_5C\overset{O}{\underset{Cl}{<}}$. De benzoëzure aether, glycerinetribenzoaat, is vast, zoo goed als onoplosbaar in water en vormt zich gemakkelijk zelfs in zeer verdunde waterige oplossingen van glycerine, als men deze met natronloog en benzoylchloride schudt. De vorming van dit lichaam is aanbevolen voor de quantitatieve bepaling van glycerine, en kan daartoe aangewend worden mits geene andere alcoholen of stoffen, die, op benzoylchloride werkende, onoplosbare lichamen geven, aanwezig zijn. Men zou er misschien ook een bewijs in kunnen zien, voor het bestaan van het natriumglycerinaat in de waterige oplossing, bij aanwezigheid eener vrij aanzienlijke hoeveelheid natronloog, omdat alleen dan de reactie plaats heeft.

Zuren werken op het glycerine, maar geven zelden de neutrale samengestelde aethers, meestal hydrinen. Chloorwaterstof b. v. geeft

de twee isomeere monochloorhydrinen $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CHOH\\|\\CH_2OH\end{matrix}$ en $\begin{matrix}CH_2OH\\|\\CHCl\\|\\CH_2OH\end{matrix}$

en daarna de dichloorhydrinen $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CHOH\\|\\CH_2Cl\end{matrix}$ en $\begin{matrix}CH_2Cl\\|\\CHCl\\|\\CH_2OH\end{matrix}$

in beide gevallen hoofdzakelijk de primaire, doch dit hangt eenigszins van de omstandigheden af.

Deze samengestelde aethers kunnen natuurlijk ook uit sommige onverzadigde lichamen, door additie van chloor, chloorwaterstof, onderchlorigzuur, verkregen worden, op analoge wijze als bij de glycolen is besproken.

Eene bijzondere bespreking verdient de werking van joodwaterstof (of van jood, phosphor en water). Hierbij ontstaat

aanvankelijk monojoodhydrine en wellicht ook dijoodhydrine, maar deze lichamen worden in allyljodide $CH_2{=}CH{-}CH_2J$ omgezet, waaruit door verdere werking van joodwaterstof, propyleen $CH_2{=}CH{-}CH_3$ en ten slotte isopropyljodide $CH_3{-}CHJ{-}CH_3$ geboren wordt.

Salpeterzuur geeft, met de noodige voorzorgen (zie blz. 104)

glycerinetrinitraat $\begin{matrix} CH_2ONO_2 \\ | \\ CHONO_2 \\ | \\ CH_2ONO_2 \end{matrix}$,

dat gewoonlijk, doch verkeerdelijk, nitroglycerine genaamd wordt.

Glycerinetrinitraat is eene kleurlooze, olieachtige vloeistof, die in water onoplosbaar is. Door een slag of schok kan het heftig ontploffen; het wordt, met eene soort van fijne kiezelaarde gemengd, onder den naam van *dynamiet*, gebruikt, b. v. in mijnen, tot het doen uiteenspringen der gesteenten. Het is ook in de geneeskunde aangewend.

Tot de inwendige aethers of oxyden, die met het glycerine in verband staan, behoort in de eerste plaats het

epichloorhydrine $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ |\!>\!O \\ CH_2 \end{matrix}$,

dat uit de beide dichloorhydrinen door inwerking van KOH ontstaat. Het is, zooals uit de formule blijkt, zoowel oxyde als samengestelde aether van chloorwaterstof en heeft dus de eigenschappen van beiden. Het addeert b. v. HCl tot dit dichloorhydrine $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2Cl \end{matrix}$, en water tot dit monochloorhydrine $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CH \\ | \\ OH \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$

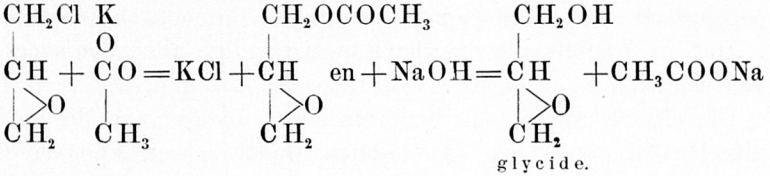
Met alcohol geeft het een lichaam met drie functies, $\begin{matrix} CH_2Cl \\ | \\ CHOH \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{matrix}$

dat met KOH overgaat in $\begin{matrix} CH_2 \\ |\!>\!O \\ CH \\ | \\ CH_2OC_2H_5 \end{matrix}$

epiaethyline.

Kortom het epichloorhydrine heeft het additievermogen der oxyden. Het slaat ook hydroxyden uit sommige metaalzoutoplossingen neer.

Als samengestelde aether werkt het door dubbele ontleding op vele metaalzouten, alleen de verzeeping tot den correspondeerenden alcohol, dien men glycide noemt, is moeilijk. Zij gaat beter als men het epichloorhydrine eerst met kaliumacetaat in den azijnzuren ester omzet en dezen in aetherische oplossing met basen behandelt.



glycide.

Het glycide is eene vloeistof, die de eigenschappen der oxyden en der alcoholen in zich vereenigt. Het heeft dus additievermogen voor waterstofverbindingen enz. (zie blz. 125) en is gemakkelijk oxydeerbaar, zoodat het zelfs bij de gewone temperatuur eene ammoniakale zilverzoutoplossing reduceert.

Chloor en zuurstof (of zuurstofverbindingen) werken op glycerine, evenals op andere alcoholen. Glycerine is brandbaar met eene blauwe vlam.

Het glycerine kan in waterige oplossing gisten; de producten, die verschillen naar gelang der gebruikte Schizomyceten, zijn propionzuur, boterzuur, melkzuur, trimethyleenglycol, butylalcohol, propylalcohol enz.

Het glycerine heeft eene uitgebreide toepassing, ook in de geneeskunde wordt het aangewend; zijne samengestelde aethers van sommige organische zuren (de vetten) behooren tot de voorname voedingsmiddelen.

Het is dikwijls het uitgangspunt voor de bereiding van allerlei lichamen, welke drie C-atomen bevatten en van een aantal hoogst belangrijke, meer samengestelde stoffen, die later ter sprake zullen komen.

Als voorbeeld van een **vierwaardigen alcohol** kan dienen: het **erythriet**, de normale verbinding

$$CH_2OH—CHOH—CHOH—CH_2OH.$$

Het erythriet komt vrij voor in Protococcus vulgaris en verder als samengestelde aether van het orsellinezuur in eenige mossoorten en algen, Roccellasoorten. Uit dezen ester, **erythrine** genaamd, wordt het door verzeeping bereid.

Het is vast en kristalliseert fraai. Het is alleen onder verminderden druk distilleerbaar, oplosbaar in water en alcohol, onoplosbaar in aether; zijne oplossingen zijn optisch inactief.

Het is, evenals alle oplosbare meerwaardige alcoholen, zoet van smaak.

De eigenschappen zijn in 't algemeen analoog aan die der glycolen en glycerinen. Zijne samengestelde aethers zijn vaste lichamen.

Met joodwaterstof geeft het normaal secundair butyljodide. Daar het viermaal alcohol is kan er een lichaam uit ontstaan, dat tweemaal oxyde is $CH_2—CH—CH—CH_2$ (O, O). Dit is eene vloeistof met de besproken eigenschappen der oxyden.

Een **vijfwaardige alcohol** is het **arabiet**, dat door additie van waterstof aan arabinose (een lichaam dat viermaal alcohol en eens aldehyde is) verkregen is. Het is de normale verbinding.

Arabiet is gekristalliseerd; zijne oplossingen zijn optisch inactief.

Tot de **zeswaardige alcoholen** behoort in de eerste plaats het **manniet**, eene normale verbinding.

Manniet komt zeer verspreid voor in het plantenrijk en wel in vrijen toestand; men heeft het gevonden in de bladen van Syringa vulgaris en Ligustrum vulgare, in de selderie (Apium graveolens), in Laminaria, in zeegras, in het splint van Pinus larix, in de schors van Canella alba, in de wortels van Cyclamen europaeum en Scorzonera hispanica, in de graswortel,

in olijven, in Agaricus integer, die er 20 % van bevat, maar hoofdzakelijk in het ingedroogde sap van den Manna-esch, Fraxinus ornus, dat in de geneeskunde onder den naam van *manna* bekend is.

Het kan bereid worden door additie van waterstof aan aldehydachtige lichamen, die er mede in verband staan — glycose en laevulose.

Manniet is gekristalliseerd; het is oplosbaar in water en in alcohol, niet in aether, heeft een zoeten smaak en zijne oplossingen hebben een uiterst zwak, linksdraaiend vermogen; bij aanwezigheid van borax sterk rechtsdraaiend.

Bij verhitting van manniet kan er water gevormd worden en inwendige aethers, zooals het linksdraaiende mannitaan en het rechtsdraaiende isomannide, die ook gekristalliseerd zijn. Zijne samengestelde aethers zijn vaste lichamen.

De eigenschappen van het manniet zijn in 't algemeen die der meerwaardige alcoholen.

Met HJ geeft het normaal secundair hexyljodide.

Een andere zeswaardige alcohol is het dulciet. Dit komt minder verspreid in de natuur voor; het is gevonden in Melampyrum nemorosum, Evonymus europaeus enz. maar wordt hoofdzakelijk verkregen uit eene mannasoort van Madagaskar, die er bijna geheel uit bestaat.

Het kan ook bereid worden door additie van waterstof aan galactose, een aldehydachtig lichaam, dat uit melksuiker kan ontstaan.

Het dulciet is gekristalliseerd, heeft een hooger smeltpunt dan manniet en schijnt optisch inactief te zijn. Het is vrij moeilijk oplosbaar in water, zeer moeilijk in alcohol en onoplosbaar in aether.

Bij verhitting vormt zich water en er ontstaan inwendige aethers evenals bij manniet. Zijne samengestelde aethers zijn vast.

Bij reductie met HJ ontstaat normaal secundair hexyljodide, en op dien grond wordt het dulciet voor eene normale verbinding gehouden, evenals het manniet.

Het onderscheidt zich verder nog van manniet, onder

anderen daardoor dat het bij de oxydatie met salpeterzuur een ander lichaam geeft, nl. slijmzuur, terwijl manniet suikerzuur levert.

Het is nog niet volledig uitgemaakt waarop de isomerie van manniet en dulciet berust; wel is aangetoond, dat de derivaten, die uit beiden verkregen worden, identisch zijn, zoodra de secundaire O H-groepen zijn weggenomen en door H vervangen, maar isomeer zoolang als deze er nog aanwezig zijn; de isomerie schijnt dus door de secundaire O H-groepen veroorzaakt te worden.

Sommigen nemen aan: dat in het dulciet zich ergens 2 O H-groepen aan één C-atoom bevinden, hetgeen bij het manniet niet het geval is; anderen dat de isomerie dezer beide lichamen berust op een verschil in plaatsing in de ruimte, ten opzichte van elkaar, der secundaire O H-groepen, rondom de C-atomen; want deze vier C-atomen zijn asymmetrische (zie blz. 99). Zij verwachten, als er één asymmetrisch C-atoom in eene verbinding aanwezig is, twee optisch tegengesteld actieve isomeeren; zijn er meerdere, b.v. n, dan 2^n; is er echter symmetrie in de samenstelling, zooals hier, dan $^1/_2\, 2^n$ actieve isomeeren en verder nog $^1/_2\, 2^z$ inactieve, niet splitsbare. Bij den normalen zeswaardigen alcohol dus 10 isomeeren, nl. 8 actieve en 2 niet splitsbare inactieve.

Het is echter niet uitgemaakt welke van die allen het manniet en het dulciet zijn.

Een derde isomeer schijnt het sorbiet te zijn, dat in de lijsterbessen voorkomt, lager smelt dan de beide voorafgaande en in water gemakkelijk oplosbaar is.

Synthetisch is een isomeer van manniet verkregen, dat bij dezelfde temperatuur smelt, maar optisch inactief is en den naam van *acriet* heeft ontvangen. Wij komen er later op terug.

ALDEHYDEN.

De tweede wijze, waarop de zuurstof aan koolstof gebonden kan zijn (zie blz. 39) is met beide verbindingseenheden, dus dubbel, aan één koolstofatoom. Zijn nu de twee overige verbindingseenheden van dit koolstofatoom aan waterstof of aan koolwaterstofresten gebonden, dan heeft men de lichamen, die met den naam van aldehyden aangeduid worden. Het koolstofatoom dat dubbel aan de zuurstof gebonden is, kan met één of met twee C-atomen direct verbonden zijn (niet met drie) en hiernaar onderscheidt men primaire en secundaire aldehyden.

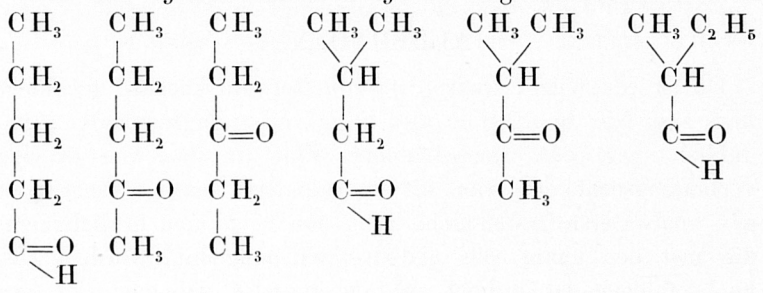
De tweewaardige atoomgroep C=O, carbonyl genaamd, welke in de aldehyden voorkomt, is in de primaire altijd met minstens één waterstofatoom verbonden, in de secundaire alleen met koolstof. Men zou dus ook kunnen zeggen, dat in de primaire aldehyden de eenwaardige atoomgroep $C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ aanwezig is.

De groep carbonyl kan ook twee en meermalen in één molecuul voorkomen. Voorloopig zullen alleen die lichamen besproken worden, waarin zij slechts eenmaal aanwezig is en waarin verder enkel waterstof en resten van verzadigde koolwaterstoffen bevat zijn. Deze kunnen met den naam van éénwaardige aldehyden of mono-aldehyden aangeduid worden.

Eenwaardige aldehyden (mono-aldehyden).

De aldehyden zijn onverzadigde lichamen, isomeer met de reeds besproken oxyden. Primaire en secundaire aldehyden kunnen ook met elkaar isomeer zijn; bij de hoogere termen bestaan isomeeren door verschil in structuur der koolstofketen, bij de hoogere secundaire ook nog door verschil in plaats der groep carbonyl.

Van den vijfden term b. v. zijn de volgende isomeeren:



Alle monoaldehyden zijn begrepen in de algemeene formule $C_nH_{2n}O$, die echter eveneens de isomeere oxyden omvat en ook de empirische samenstelling der onverzadigde alcoholen uitdrukt. Ter onderscheiding is het dus beter ze voor te stellen door de formule $C_nH_{2n+2}C{=}O$, of de primaire door $C_nH_{2n+1}C{=}O$ (H) en de secundaire door $C_nH_{2n+1}COC_mH_{2m+1}$, waarin n en m van gelijke en van ongelijke waarde kunnen zijn. De secundaire aldehyden worden meestal ketonen genaamd [1]); zijn daarin n en m van gelijke waarde, dan noemt men ze eenvoudige, hebben zij ongelijke waarde dan gemengde ketonen.

De meeste aldehyden zijn kleurlooze vloeistoffen, die zelden in de natuur worden aangetroffen; een enkele maal in zoogenaamde aetherische (vluchtige) oliën van planten.

Enkele hunner vormingswijzen en enkele hunner eigenschappen zijn reeds bij de alcoholen ter sprake gekomen, (zie blz. 83, 94, 118, 119, 120); en uit het daar vermelde kan afgeleid worden, dat zij eigenlijk de inwendige aethers zijn van die glycolen, welke de beide OH-groepen aan één koolstofatoom gebonden hebben en die onder gewone omstandigheden slechts zelden in vrijen toestand bestaan. Het zal dus geen verwondering kunnen baren, dat vele der nog te bespreken vormingswijzen analoog zijn aan die der alcoholen

---

[1]) Eene verbastering der benaming van den eersten term — aceton.

(of glycolen) en der aethers en dat ook vele hunner eigenschappen met die der inwendige aethers overeenkomen.

Als er aldehyden ontstaan, hebben er meestal twee of meer reacties achtereenvolgens plaats; b. v. additie en intramoleculaire atoomverschuiving, òf additie en splitsing, òf substitutie en splitsing enz. Eenige voorbeelden mogen dit ophelderen.

De onverzadigde koolwaterstof acetyleen $HC \equiv CH$ geeft met water, onder anderen bij aanwezigheid van $HgBr_2$ (kwikbromide), het aldehyde $CH_3 - C\overset{O}{\underset{H}{<}}$; allyleen $CH_3 - C \equiv CH$ geeft met eene waterige oplossing van $HgCl_2$ (kwikchloride) bij 90—95° het keton $CH_3 - CO - CH_3$. Men kan aannemen, dat eerst, door opneming van de elementen van het water, de onbestendige, onverzadigde alcoholen $CH_2 = CH\,OH$ en $CH_3 - COH = CH_2$ gevormd worden, die eene intramoleculaire atoomverschuiving ondergaan. Leidt men de genoemde koolwaterstoffen in zwavelzuur en distilleert men het gevormde product met water, dan ontstaan dezelfde aldehyden; hierbij kunnen eerst door additie zure zwavelzure aethers ontstaan, die dan verzeept worden tot de onbestendige onverzadigde alcoholen, welke door atoomverschuiving de aldehyden geven, zoodat dan drie reacties plaats hebben.

Ook andere samengestelde aethers der onbestendige, onverzadigde alcoholen, b.v. $CH_2 = CH\,Br$ en $CH_3 - CBr = CH_2$, geven bij hunne verzeeping aldehyden, en eveneens gedragen zich de ware en gemengde aethers dier alcoholen, bij behandeling met zuren.

Bestaande, onverzadigde alcoholen kunnen soms ook in aldehyden overgaan, nl. wanneer zij, door opneming van water, α glycolen leveren; want deze geven, door verlies van water, onbestendige, onverzadigde alcoholen, waaruit door atoomverschuiving aldehyden ontstaan. B. v. $CH_3 - \underset{\underset{CH_2}{\|}}{C} - CH_2\,OH$ geeft met verdund zwavelzuur $CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{COH} - CH_2\,OH$ en dit gaat bij verhitting in $\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{>}}CH - C\overset{O}{\underset{H}{<}}$ over.

Hunne vorming door onttrekking van de elementen van het water aan sommige glycolen, werd reeds op blz. 119 en 120 besproken, en uit de aldaar opgegeven methode volgt, dat zij ook kunnen ontstaan bij de verhitting met water van sommige verzadigde dihalogeenverbindingen, welke de halogeenatomen aan verschillende koolstofatomen gebonden bevatten.

Niet minder talrijk zijn de vormingswijzen, welke met substitutie beginnen en waarop eene splitsing volgt. De lichamen, waaruit op deze wijzen aldehyden ontstaan, kunnen voorgesteld worden door de algemeene formule $C_nH_{2n}Sd_2$ of juister $C_nH_{2n+2}CSd_2$, waarin Sd een eenwaardig element of een eenwaardige atoomgroep aanduidt, en de beide Sd's, die hetzelfde of verschillende elementen (of groepen) kunnen beteekenen, aan één C-atoom gebonden zijn; terwijl het lichaam door $C_nH_{2n+2}CSd''$ kan worden voorgesteld, wanneer een tweewaardig element of eene tweewaardige groep gesubstitueerd moet worden.

Stelt Sd waterstof voor, dan wordt de formule C_nH_{2n+2} en heeft men de omzetting der verzadigde koolwaterstoffen in aldehyden.

Deze kan alleen geschieden door stoffen die een halogeen, zooals chloor, en zuurstof, los genoeg gebonden, bevatten of alleen zuurstof.

Het is zeer moeielijk daarbij een aldehyde af te zonderen omdat deze, vooral de primaire, gemakkelijker oxydeerbaar zijn dan de meeste der verzadigde koolwaterstoffen, zoodat zij bij hun ontstaan dadelijk verder geoxydeerd worden [1]).

Stelt Sd een halogeen voor, dan wordt de formule die der dihalogeenverbindingen, met de beide halogeenatomen aan één koolstofatoom. Deze lichamen worden, zooals vroeger opgegeven werd, moeilijker dan hunne isomeeren door water, oxyden of hydroxyden aangegrepen; gelukt het, dan zou een glycol moeten ontstaan, dat tot aldehyde en water uiteenvalt; of wel,

---

[1]) Het is alleen in een bijzonder geval, nl. met chroomoxychloride, gelukt de vorming van een secundair aldehyde, langs dezen weg aan te toonen.

als slechts één halogeenatoom door OH vervangen wordt, een lichaam, dat samengestelde aether en alcohol aan één koolstofatoom is en onder de gebruikte omstandigheden in zuur en aldehyde ontleed wordt. Doch daar de aldehyden, zooals wij later zullen bespreken, zoowel door zuren als door basen veranderd worden, is hunne afzondering bij deze reactie lastig; 't best gaat het als men de dibromiden met loodhydroxyde en water verhit.

Door het ontstaan der aldehyden in dit geval, kan men de gebruikte dihalogeenverbindingen als samengestelde aethers beschouwen dier meestal onbekende glycolen, waarvan de aldehyden de inwendige aethers zijn; men mag dus verwachten dat ook andere samengestelde aethers, die er uit te bereiden zijn, gebruikt kunnen worden en geschikter zullen zijn dan de halogeenwaterstofzure; b. v. die van organische zuren, zooals azijnzuur, welke zich gemakkelijker laten verzeepen. Deze zuren hebben bovendien op de aldehyden een minder schadelijken invloed, de verzeeping kan dus met water plaats hebben of met zwakke oplossingen van basen.

Sd kan dus in de algemeene formule eene rest van een zuur voorstellen, ook van een zuurstofbevattend zuur en derhalve een zuurstofbevattende atoomgroep, die door middel van de zuurstof aan de koolstof is verbonden, zooals in $C_nH_{2n+2}C\begin{matrix}O-CO-CH_3\\O-CO-CH_3\end{matrix}$. De eenwaardige zuurstofhoudende groep behoeft echter niet altijd de rest van een zuur te wezen; de zuurstof kan met andere elementen of atoomgroepen, b. v. eene koolwaterstofrest, verbonden zijn. In 't laatste geval stelt de formule $C_nH_{2n+2}C\begin{matrix}O-C_mH_{2m+1}\\O-C_mH_{2m+1}\end{matrix}$ ware, gemengde, aethers voor, die door zuren ontleed worden; maar het glycol, dat daardoor zou moeten ontstaan, valt weer in een aldehyde en water uiteen.

In de gegeven voorbeelden stellen de beide Sd's hetzelfde voor, maar zij kunnen ook, zooals reeds gezegd is, verschillende elementen of atoomgroepen aanduiden. Stelt b. v. één Sd een waterstofatoom voor, de ander een halogeenatoom of in 't algemeen eene zuurrest, ook van een zuurstofhoudend

zuur, dan is de formule die van de samengestelde aethers der eenwaardige alcoholen (primaire en secundaire) b. v.

$$C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} H \\ J \end{matrix}$$

Om hieruit aldehyden te laten ontstaan moet het waterstofatoom, dat door de eene Sd voorgesteld wordt, vervangen worden. Nu weten wij van vroeger dat de waterstof alleen door halogeenen en door zuurstof, en door sommigen hunner verbindingen, kan aangegrepen worden en tevens dat het juist in den regel dat waterstofatoom is, hetwelk 't eerst aangegrepen wordt. Door chloor b. v. zal dus een dihalogeenverbinding ontstaan, wier omzetting in een aldehyde reeds besproken werd. Door zuurstof of oxydatiemiddelen zal het waterstofatoom door de groep O H vervangen en een lichaam geboren worden, dat gemakkelijk in een aldehyde en halogeenwaterstof uiteenvalt. Uit chloorwaterstof ontstaat door oxydatie vrij chloor, dat bijwerkingen zou kunnen veroorzaken, vandaar dat de reactie bij een jodide beter gaat dan bij een chloride. De methode geldt echter algemeen voor alle samengestelde aethers, ofschoon zij niet altijd even gemakkelijk is uit te voeren. B. v.:

$C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} H \\ O-CO-CH_3 \end{matrix}$ geeft $C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} Cl \\ O-CO-CH_3 \end{matrix}$

en hieruit krijgt men bij verzeeping een aldehyde.

In 't laatste geval stelt de ééne Sd weer eene zuurstof bevattende groep voor, die echter niet noodwendig eene zuurrest behoeft te wezen; zij kan ook de groep O H, $O C_n H_{2n+1}$ enz., zijn, dan wordt de formule die der eenwaardige alcoholen (primaire en secundaire), der aethers enz. De methoden blijven natuurlijk dezelfde; het is weer het waterstofatoom, dat door de ééne Sd voorgesteld wordt, hetgeen vervangen moet worden; hoe dit alleen kan geschieden werd zoo even nog besproken, en eveneens dat het juist dat waterstofatoom is, 't welk 't eerst aangegrepen wordt.

Bij de werking van chloor op de genoemde alcoholen en op aethers vormen zich in de eerste plaats lichamen, die voorgesteld kunnen worden door de formules

$$C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} Cl \\ O H \end{matrix} \text{ en } C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} Cl \\ O C_{2m} H_{m+1} \end{matrix}.$$

Beiden zijn chloorwaterstofzure aethers, die voor verzeeping vatbaar zijn, waardoor in 't eerste geval, een glycol, dat tot een aldehyde en water uiteenvalt, ontstaat; in 't tweede een lichaam, dat behalve alcohol nog aether is en dus door zuren ontleed wordt. Het eerste lichaam kan ook, als de omstandigheden gunstig zijn, dadelijk in aldehyde en chloorwaterstof uiteenvallen; het tweede kan eerst door behandeling met een zuur in 't voorgaande omgezet worden.

Bij de werking van zuurstof op primaire en secundaire alcoholen (zie blz. 94) ontstaan aldehyden; het waterstofatoom wordt door de groep O H vervangen en het gevormde glycol valt uiteen; bij die op de aethers heeft de oxydatie op analoge wijze plaats.

De vorming van aldehyden uit de genoemde alcoholen door oxydatie is van veel belang; op deze wijze zijn zij ontdekt en daarnaar hebben zij hunnen naam gekregen, die uit de eerste lettergrepen der woorden *alcohol dehydrogenatus* gevormd is, omdat hunne empirische samenstelling van die der alcoholen verschilt door het minder bevatten van waterstof. Men maakt nog in vele gevallen van deze methode gebruik ter hunner bereiding.

De oxydatie geschiedt vooreerst door de vrije zuurstof, bij verhoogde temperatuur en vooral bij aanwezigheid van poreuze stoffen, zooals platinaspons, houtskool enz.; ook door kleine, lagere organismen. Vervolgens kan men haar bewerken door lichamen, die gemakkelijk zuurstof afstaan, zooals chroomzuuranhydride, dat het zelfs in waterige oplossing doet. Meestal neemt men een mengsel van kaliumdichromaat, zwavelzuur en water of van bruinsteen en zwavelzuur; steeds ontstaan er vele bijproducten. Hoofdzaak is hierbij, dat het gevormde aldehyde, zoo spoedig mogelijk aan de werking van het oxydatiemiddel onttrokken worde, b. v. door het in dampvorm weg te voeren omdat het, althans als het een primair is, gemakkelijker geoxydeerd wordt dan de alcohol. Vandaar dat bij de hoogere termen deze vormingswijze niet meer als bereidingswijze, althans van primaire aldehyden, kan dienen.

Uit de gegeven voorbeelden blijkt voldoende, dat de beide Sd's der algemeene formule van de lichamen, waaruit alde-

zuur, dan is de formule die van de samengestelde aethers der eenwaardige alcoholen (primaire en secundaire) b. v.

$$C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} H \\ J \end{matrix}$$

Om hieruit aldehyden te laten ontstaan moet het waterstofatoom, dat door de eene Sd voorgesteld wordt, vervangen worden. Nu weten wij van vroeger dat de waterstof alleen door halogeenen en door zuurstof, en door sommigen hunner verbindingen, kan aangegrepen worden en tevens dat het juist in den regel dat waterstofatoom is, hetwelk 't eerst aangegrepen wordt. Door chloor b. v. zal dus een dihalogeenverbinding ontstaan, wier omzetting in een aldehyde reeds besproken werd. Door zuurstof of oxydatiemiddelen zal het waterstofatoom door de groep O H vervangen en een lichaam geboren worden, dat gemakkelijk in een aldehyde en halogeenwaterstof uiteenvalt. Uit chloorwaterstof ontstaat door oxydatie vrij chloor, dat bijwerkingen zou kunnen veroorzaken, vandaar dat de reactie bij een jodide beter gaat dan bij een chloride. De methode geldt echter algemeen voor alle samengestelde aethers, ofschoon zij niet altijd even gemakkelijk is uit te voeren. B. v.:

$C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} H \\ O—C O—C H_3 \end{matrix}$ geeft $C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} Cl \\ O—CO—C H_3 \end{matrix}$

en hieruit krijgt men bij verzeeping een aldehyde.

In 't laatste geval stelt de ééne Sd weer eene zuurstof bevattende groep voor, die echter niet noodwendig eene zuurrest behoeft te wezen; zij kan ook de groep O H, $O C_n H_{2n+1}$ enz., zijn, dan wordt de formule die der eenwaardige alcoholen (primaire en secundaire), der aethers enz. De methoden blijven natuurlijk dezelfde; het is weer het waterstofatoom, dat door de ééne Sd voorgesteld wordt, hetgeen vervangen moet worden; hoe dit alleen kan geschieden werd zoo even nog besproken, en eveneens dat het juist dat waterstofatoom is, 't welk 't eerst aangegrepen wordt.

Bij de werking van chloor op de genoemde alcoholen en op aethers vormen zich in de eerste plaats lichamen, die voorgesteld kunnen worden door de formules

$$C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} Cl \\ O H \end{matrix} \text{ en } C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} Cl \\ O C_{2m} H_{m+1} \end{matrix}.$$

Beiden zijn chloorwaterstofzure aethers, die voor verzeeping vatbaar zijn, waardoor in 't eerste geval, een glycol, dat tot een aldehyde en water uiteenvalt, ontstaat; in 't tweede een lichaam, dat behalve alcohol nog aether is en dus door zuren ontleed wordt. Het eerste lichaam kan ook, als de omstandigheden gunstig zijn, dadelijk in aldehyde en chloorwaterstof uiteenvallen; het tweede kan eerst door behandeling met een zuur in 't voorgaande omgezet worden.

Bij de werking van zuurstof op primaire en secundaire alcoholen (zie blz. 94) ontstaan aldehyden; het waterstofatoom wordt door de groep OH vervangen en het gevormde glycol valt uiteen; bij die op de aethers heeft de oxydatie op analoge wijze plaats.

De vorming van aldehyden uit de genoemde alcoholen door oxydatie is van veel belang; op deze wijze zijn zij ontdekt en daarnaar hebben zij hunnen naam gekregen, die uit de eerste lettergrepen der woorden *alcohol dehydrogenatus* gevormd is, omdat hunne empirische samenstelling van die der alcoholen verschilt door het minder bevatten van waterstof. Men maakt nog in vele gevallen van deze methode gebruik ter hunner bereiding.

De oxydatie geschiedt vooreerst door de vrije zuurstof, bij verhoogde temperatuur en vooral bij aanwezigheid van poreuze stoffen, zooals platinaspons, houtskool enz.; ook door kleine, lagere organismen. Vervolgens kan men haar bewerken door lichamen, die gemakkelijk zuurstof afstaan, zooals chroomzuuranhydride, dat het zelfs in waterige oplossing doet. Meestal neemt men een mengsel van kaliumdichromaat, zwavelzuur en water of van bruinsteen en zwavelzuur; steeds ontstaan er vele bijproducten. Hoofdzaak is hierbij, dat het gevormde aldehyde, zoo spoedig mogelijk aan de werking van het oxydatiemiddel onttrokken worde, b. v. door het in dampvorm weg te voeren omdat het, althans als het een primair is, gemakkelijker geoxydeerd wordt dan de alcohol. Vandaar dat bij de hoogere termen deze vormingswijze niet meer als bereidingswijze, althans van primaire aldehyden, kan dienen.

Uit de gegeven voorbeelden blijkt voldoende, dat de beide Sd's der algemeene formule van de lichamen, waaruit alde-

hyden kunnen ontstaan, waterstof, halogeenen en zuurstofbevattende groepen, in allerlei combinaties kunnen voorstellen, en hoe uit die lichamen aldehyden gevormd kunnen worden. Maar Sd kan ook stikstof- en koolstofbevattende groepen voorstellen, zooals de volgende voorbeelden aantoonen.

Stelt b. v. één Sd de groep NH_2, de andere de groep OH voor, dan drukt de formule de samenstelling uit van lichamen, waaruit onder den invloed van zuren gemakkelijk ammoniak en een aldehyde gevormd wordt.

$$C_nH_{2n+2}C\begin{matrix}OH\\NH_2\end{matrix} = C_nH_{2n+2}CO + NH_3.$$

Is één Sd de groep NH_2, de ander een waterstofatoom, dan ontstaat bij oxydatie, dus als dat waterstofatoom door OH vervangen wordt, het voorgaande lichaam met de groepen OH en NH_2 aan één C-atoom, dat in aanraking met zuren een aldehyde geeft. De stikstofbevattende groep behoeft echter niet de groep NH_2 te zijn, de stikstof kan ook met andere elementen of groepen zijn verbonden.

Wij zullen hier tevens een voorbeeld geven, dat ook een tweewaardige groep door een zuurstofatoom vervangen wordt, b. v. de groep $=N-OH$. De lichamen, die deze groep bevatten, heeten oximen. Zij hebben de samenstelling $C_nH_{2n+2}=C=N-OH$. Onder den invloed van zuren nemen zij water op en vallen dan in hydroxylamine NH_2OH en een aldehyde uiteen.

$$C_nH_{2n+2}=C\begin{matrix}OH\\N-OH\\H\end{matrix} = C_nH_{2n+2}C=O + N\frac{H}{H}OH.$$

Stelt één Sd eene koolstofbevattende groep, b. v. eene koolwaterstofrest voor, de ander eene groep OH, dan kan de formule de samenstelling der tertiaire alcoholen uitdrukken.

$$C_nH_{2n+2}C\begin{matrix}OH\\C_mH_{2m+1}\end{matrix}.$$

Als hierin de koolwaterstofrest C_mH_{2m+1} door OH vervangen moet worden, dan kan dit alleen door oxydatie geschieden; en deze zal een verschillend resultaat geven, naar gelang van de samenstelling der koolwaterstofrest. Nemen wij dus

een bepaald voorbeeld, nl. CH_3 OH. Door oxydatie zal hier-
CH_3 CH_3
uit in de eerste plaats een glycol en wel een primair secundair α glycol ontstaan, dat door waterverlies en intramoleculaire atoomverschuiving het primaire aldehyde CH_3 H kan
CH_3 $C{=}O$
geven; maar het glycol kan ook door verdere oxydatie in een primair aldehyde en dit weer in het zuur CH_3 OH over-
CH_3 CO
OH
gaan. Dit zuur geeft niet alleen bij oxydatie, maar ook bij verhitting op zich zelf of met sterke zuren in waterige oplossing het keton CH_3 , nevens mierenzuur (of zijne ont-
$C{=}O$
CH_3
ledingsproducten), zoodat het ten slotte is alsof de koolwaterstofrest door zuurstof ware vervangen.

Wanneer dus in de algemeene formule één Sd een H-atoom de andere eene koolwaterstofrest is, dan behoeft men slechts het H-atoom door OH te vervangen (door oxydatie of eerst door een halogeenatoom en daarna door OH) en vervolgens te oxydeeren, zoodat de koolwaterstofrest tot de groep carboxyl wordt; is één Sd een H-atoom en de ander de groep carboxyl, dan volgt men voor het H-atoom denzelfden weg; zijn dan ten slotte hydroxyl en carboxyl aan één C-atoom gebonden, dan kan men die lichamen ontleden, zooals beschreven is, onder vorming van aldehyden.

Uit het gegeven voorbeeld zou het kunnen schijnen, alsof langs dezen weg alleen secundaire aldehyden verkregen worden, doch dit is niet het geval.

Als het C-atoom, dat met OH en CO_2H verbonden is, nog eene koolwaterstofrest en een waterstofatoom draagt, zooals in: $CH_3{-}C\frac{H}{OH}COOH$, dan heeft de ontleding op

dezelfde wijze plaats en ontstaat er een primair aldehyde, nl. $CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$. De ontleding in dien zin heeft plaats bij alle zuren, waarin OH en CO_2H aan één C-atoom verbonden zijn en die door de formule

$$C_nH_{2n+2}C\begin{smallmatrix}\diagup OH\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix} \text{ of } C_nH_{2n+1}C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\\ \diagdown COOH\end{smallmatrix}$$

kunnen voorgesteld worden. *)

Op beide algemeene wijzen, nl. additie en substitutie, kunnen de aldehyden ook verkregen worden uit lichamen, waarin de groep CO reeds voorkomt. B. v. uit onverzadigde aldehyden, d. w. z. uit lichamen, die behalve een dubbele binding tusschen de koolstof en de zuurstof er nog eene tusschen twee C-atomen hebben. B. v. $CH_3-CH=CH-C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ geeft met waterstof in statu nascendi (uit ijzer en azijn) onder anderen het verzadigde aldehyde $CH_3-CH_2-CH_2-C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$.

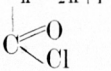
Wanneer aan de groep CO, behalve eene koolwaterstofrest, nog een ander element (of eene andere atoomgroep) verbonden is, dan kan men dit soms door waterstof of door eene koolwaterstofrest vervangen, zoodat er aldehyden ontstaan; eveneens wanneer er in de koolwaterstofrest nog een ander element (of atoomgroep) aanwezig is, dat door waterstof of eene koolwaterstofrest gesubstitueerd kan worden.

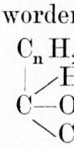
Stellen wij in 't eerste geval de lichamen voor door de algemeene formule $C_nH_{2n+1}C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown Sd\end{smallmatrix}$, waarin Sd een eenwaardig element of eene eenwaardige atoomgroep is, die door waterstof of door eene koolwaterstofrest vervangen moet worden, dan kan men de bij de vormingswijzen der koolwaterstoffen besproken

*) Ook sommige andere lichamen (zuren), die de groepen OH en CO_2H niet aan één C-atoom hebben, worden op analoge wijze ontleed, onder vorming van aldehyden, b. v. $CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}-C\begin{smallmatrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown C_2H_5\end{smallmatrix}-CO_2H$, dat bij verhitting $CH_3-C\begin{smallmatrix}\diagup H\\ \diagdown O\end{smallmatrix}$ en $HC\begin{smallmatrix}\diagup C_2H_5\\ \diagdown C_2H_5\end{smallmatrix}-CO_2H$ geeft.

methoden volgen, wanneer althans niet de aanwezigheid der dubbel gebonden zuurstof het belet, daar deze soms gemakkelijker de waterstof opneemt dan dat Sd er door verdrongen wordt.

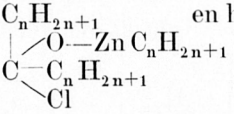
Laat Sd vooreerst een eenwaardig element, een halogeen, b. v. chloor, zijn; dan is het zeer moeilijk dit door waterstof te vervangen, omdat deze lichamen op bijna alle waterstofverbindingen, waaruit men zich de waterstof in statu nascendi verschaft, inwerken; en zelfs als men het doel bereikt, is het waarschijnlijk, dat de werking anders plaats heeft. De hoofdeigenschap der groep carbonyl is hare geschiktheid voor additie van waterstofverbindingen, wier waterstof zich dan natuurlijk aan de zuurstof begeeft. Wanneer dus eene stof als C_nH_{2n+1} met waterstof in statu nascendi in aanraking is, dan zal vermoedelijk eerst een band tusschen koolstof en zuurstof worden opgeheven, zoodat door additie van twee H-atomen C_nH_{2n+1} gevormd wordt, waaruit door HCl verlies een aldehyde ontstaat, zooals reeds meermalen besproken is.



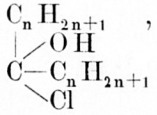


Wanneer de omstandigheden dus goed gekozen zijn, dan vormt zich wel het aldehyde, maar vermoedelijk niet door directe substitutie van chloor door waterstof.

Wil men het chlooratoom door eene koolwaterstofrest vervangen, b. v. met behulp van eene metaalverbinding, zooals $Zn(C_nH_{2n+1})_2$, dan krijgt men eerst door additie



en hieruit door inwerking van water



,

dat gemakkelijk door HCl verlies in een aldehyde, nl. een secundair, overgaat. Daar nu de genoemde chloorverbindingen onder anderen uit de aldehyden door chloor kunnen ontstaan, heeft men hier eene methode om primaire aldehyden in secundaire om te zetten en dus de betrekking, die tusschen beiden bestaat, aan te toonen; deze methode is zeer veel aangewend voor de bereiding van gemengde ketonen.

Is Sd eene zuurstofbevattende groep, b. v. OH, dan is de algemeene formule die der eenbasische zuren en kan

men, evenals bij de alcoholen, de OH-groep eerst door een halogeen en daarna door waterstof vervangen; maar men kan ook een anderen weg volgen en direct de groep OH tegen waterstof of eene koolwaterstofrest verwisselen op de volgende wijze.

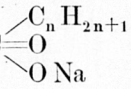
Men verhit dan een zout van het zuur met eene waterstofverbinding welke eene atoomgroep bevat, die geschikt is om zich bij hooge temperatuur met de groep OH van het zuur (of ONa) te verbinden. De groote bestendigheid van sommige koolzure zouten (carbonaten) in de hitte en daardoor de neiging om zich te vormen, als de elementen er voor in geschikten toestand aanwezig zijn, geeft ons het middel aan de hand. Reeds voor de bereiding van koolwaterstoffen kwam dit beginsel ter sprake (zie blz. 59). De samenstelling der carbonaten, b. v. van kalium en natrium, is CO_3K_2, CO_3Na_2; eene waterstofverbinding nu, die aan de waterstof eene groep gebonden bevat, geschikt om met de groep ONa tot CO_3Na_2 te zamen te treden, heeft de samenstelling HCO_2Na. Dit is het natriumzout van het mierenzuur $C\begin{matrix}H\\=O\\ONa\end{matrix}$, den eersten term uit de reeks der verzadigde eenbasische zuren.

Verhit men dus een lichaam van de samenstelling $C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot ONa$ met dit zout, dan vormt zich een carbonaat, volgens de vergelijking:

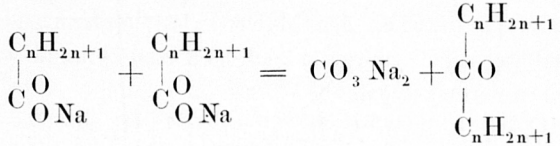
$$C_nH_{2n+1}\cdot CO\cdot ONa + C(H)O\cdot ONa = CO_3Na_2 + C_nH_{2n+1}\cdot CHO$$

en het waterstofatoom treedt in de plaats van de groep ONa, zoodat er een primair aldehyde ontstaat. Deze vormingwijze dient zeer dikwijls ter bereiding van de primaire aldehyden; zij gaat soms beter met een calcium- of bariumzout, maar de reactie blijft dezelfde.

Om de secundaire aldehyden te krijgen maakt men van hetzelfde beginsel gebruik; dan moet evenwel de groep ONa

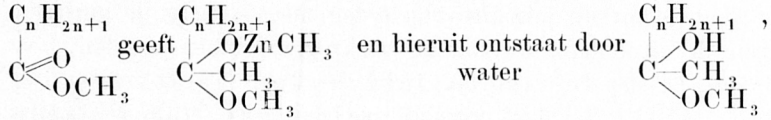
door eene koolwaterstofrest vervangen worden en de verbinding, die dus op de zouten der zuren moet werken, kan door de formule  voorgesteld worden.

Dit is echter de samenstelling van de zouten zelve en wij zien dus: dat bij de verhitting van de zouten der zuren, omdat wij altijd massa's gebruiken, twee moleculen op elkaar kunnen werken, volgens de vergelijking:



zoodat er ketonen ontstaan. Is nu n van verschillende waarde in de moleculen, met andere woorden gebruikt men een mengsel van twee verschillende zouten, dan kan er een gemengd keton gevormd worden, zoodat men kan zeggen: de primaire aldehyden ontstaan bij de verhitting van een zout van een organisch zuur met een mierenzuur zout, de secundaire als men een zout van een zuur op zichzelf of een mengsel van twee zouten, mits geen mierenzuur zout, verhit. Deze reactie wordt veel aangewend ter bereiding van ketonen. Het resultaat hangt echter af van de temperatuur.

Is Sd in de algemeene formule niet OH, maar bv. OC_nH_{2n+1}, dan kan men door additie van metaalverbindingen aan het dubbel gebonden zuurstofatoom secundaire aldehyden krijgen. Bv.



dat als aether door zuren ontleed wordt en een glycol geeft, hetgeen in water en een keton uiteenvalt.

Is Sd in de algemeene formule eene stikstofbevattende groep, bv. NH_2, dan krijgt men door additie van waterstof aan de dubbel gebonden zuurstof, de lichamen  , die, zooals

reeds gezegd is op blz. 142, door zuren in een aldehyde en NH_3 uiteenvallen.

Sd kan echter ook eene koolstofbevattende groep zijn, bv. de groep carboxyl. Men heeft dan C_nH_{2n+1}; zulke lichamen

$$\begin{array}{l} | \\ C{=}O \\ | \\ C\begin{array}{l} O \\ OH \end{array} \end{array}$$

geven bij verhitting met water, waarbij een sterk zuur, zooals zwavelzuur, gevoegd is, een aldehyde en koolzuurgas.

Op analoge wijze gedragen zich ook anderen, die secundaire aldehyden leveren, zooals:

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH_2 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH \\ | \\ CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} \qquad \begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C(CH_3)_2 \\ | \\ COOH \end{array} \quad \text{enz.}$$

Velen hiervan zijn zelfs zoo onbestendig, dat men ze niet eens behoeft te verhitten om de ontleding te bewerken.

Zij dienen tevens als voorbeeld van het tweede op blz. 144 genoemde geval, dat, in de met CO verbonden koolwaterstofrest, zich eene door H te vervangen atoomgroep, hier CO_2H, bevindt. Analoge voorbeelden zullen later bij de meerwaardige aldehyden besproken worden.

Men noemt de primaire aldehyden meestal naar de zuren of naar de alcoholen, waaruit zij verkregen kunnen worden, b.v. formaldehyde, (methylaldehyde), acetaldehyde, (aethylaldehyde), propionaldehyde, (propylaldehyde), butyraldehyde, (butylaldehyde), valeraldehyde, (amylaldehyde) enz. De ketonen heeten naar de koolwaterstofresten die zij bevatten, b.v. dimethylketon CH_3COCH_3 enz. of naar de zuren, waaruit zij ontstaan: aceton CH_3COCH_3, propion $CH_3CH_2COCH_2CH_3$, butyron $CH_3CH_2CH_2COCH_2CH_2CH_3$ enz.

Alle aldehyden, zoowel de vloeibare als de vaste, zijn soor-

telijk lichter dan water. De lagere termen zijn daarin oplosbaar, de hoogere niet. De primaire aldehyden hebben steeds lagere kookpunten dan de alcoholen en de zuren met gelijk koolstofgehalte. Overigens gelden daaromtrent dergelijke regels als bij de alcoholen.

De verhitting der aldehyden op hooge temperaturen levert te ingewikkelde resultaten om ze geheel na te gaan. Er wordt natuurlijk water gevormd en hetzelfde gebeurt soms bij de gewone temperatuur en in waterige oplossing onder den invloed van waterbegeerige lichamen, of er ontstaan lichamen uit, die de groep hydroxyl bevatten en dus geschikter zijn voor het vormen van water. Dit kan door intramoleculaire atoomverschuiving gebeuren of door samenwerking van meerdere moleculen.

Wat de verdere chemische eigenschappen der aldehyden betreft, een gedeelte er van hangt natuurlijk af van de zuurstof en van de wijze waarop deze gebonden is, zoodat men ook kan zeggen, dat zij afhangen van de groep carbonyl, eene onverzadigde groep, met dubbele binding tusschen koolstof en zuurstof, welke dus vatbaar is voor additie. Het is de neiging van de zuurstof tot waterstof en tot metalen, die hierbij in 't spel komt, en maakt dat de stoffen, welke aan de aldehyden geaddeerd kunnen worden, hoofdzakelijk waterstofverbindingen en metaalverbindingen zijn, waarin de waterstof of het metaal los genoeg gebonden zijn om door de zuurstof weggenomen te worden en waarin het metaal tot zulke behoort, welke inderdaad groote neiging tot de zuurstof hebben. Het geschiedt natuurlijk altijd zóó, dat de waterstof of het metaal naar de zuurstof gaat en de elementen of groepen, die met hen verbonden waren, naar de koolstof. De eigenschap kan dus uitgedrukt worden door de algemeene vergelijking:

$$C_n H_{2n+2} C{=}O + H R = C_n H_{2n+2} C \begin{matrix} \diagup O H \\ \diagdown R \end{matrix}$$

waarin R allerlei eenwaardige elementen of groepen kan voorstellen en waarin H soms een metaal kan zijn.

Toch hebben deze addities niet altijd even gemakkelijk

plaats en worden soms dadelijk door eene andere reactie gevolgd, die onder anderen veroorzaakt kan worden door de alcoholische natuur van het additieproduct; want, zooals uit de vergelijking blijkt, er ontstaat de groep O H, die het lichaam tot een alcohol maakt. De gemakkelijkheid der additie hangt bovendien af van de structuur der koolwaterstofrest of resten, die met de groep carbonyl verbonden zijn *). Wanneer wij dus in 't algemeen de eigenschappen der groep carbonyl bespreken, kan het bij de aldehyden, evenals bij de alcoholen (blz. 88) toch voorkomen, dat in bepaalde gevallen deze eigenschappen geheel of gedeeltelijk ontbreken of gewijzigd zijn.

Stelt R in de algemeene vergelijking een waterstofatoom voor, dan zou H R de vrije waterstof zijn. Deze addeert zich onder gewone omstandigheden niet aan de aldehyden; de atomen zijn daarin te sterk aan elkaar gebonden. Wel kunnen de aldehyden waterstof opnemen, maar alleen als men ze in aanraking brengt met sommige waterstofverbindingen en een lichaam, dat de met de waterstof verbonden elementen of groepen kan opnemen; wij bespraken hetzelfde bij de vormingswijzen der koolwaterstoffen (zie blz. 57); men zegt dan dat de waterstof is in statu nascendi. Wanneer de aldehyden op die wijze waterstof opnemen gaan zij in alcoholen over; voor de secundaire alcoholen geldt dit soms als bereidingswijze. Toch hebben wij reeds besproken (zie blz. 118), dat er bijreacties plaats vinden, b.v. de vorming van glycolen. Maar ook de waterstofverbindingen, wier waterstof gebruikt wordt, en de stoffen, die er uit ontstaan, werken op de aldehyden en geven daardoor aanleiding tot bijreacties. Het is dan ook niet gemakkelijk, vooral bij primaire aldehyden, om door hunne reductie alcoholen te bereiden. 't Best gaat het met water en natriumamalgama, maar de basen werken op de primaire aldehyden vrij gemakkelijk, zoodat het natriumhydroxyde, dat zich vormt, door een zuur moet worden weggenomen, dat echter weer niet in overmaat aanwezig mag zijn.

*) En in sommige gevallen wellicht ook van de plaatsing der groepen ten opzichte van elkaar in de ruimte.

Stelt R een halogeenatoom voor, dan is HR halogeenwaterstof. De werking van joodwaterstof is vroeger besproken (zie blz. 58) hier zal dus hoofdzakelijk die van chloorwaterstof behandeld worden. Deze hangt niet alleen af van de omstandigheden, maar ook van het aldehyde, dat gebruikt wordt. Voert men langzaam droge chloorwaterstof, niet in overmaat en bij lage temperatuur door een aldehyde, dan kan soms een additieproduct ontstaan, dat echter niet zeer bestendig is, gemakkelijk door water ontleed wordt en gemakkelijk op aldehyden werkt; bij overmaat van chloorwaterstof wordt water geboren; bij aanwezigheid van water heeft weder eene andere werking plaats, die met den naam van condensatie bestempeld wordt, en daarin bestaat, dat uit minstens twee moleculen van het aldehyde één nieuw lichaam ontstaat. Wij zullen er aanstonds weder op terugkomen.

Stelt R eene zuurstofbevattende groep voor, bv. de groep OH, dan is HR de formule van het water. De lagere termen der aldehyden schijnen zich met water te kunnen verbinden tot glycolen, die echter, zooals reeds herhaaldelijk vermeld is, meestal niet afgezonderd kunnen worden.

De zuurstof der zuurstofbevattende groep kan echter aan andere elementen of atoomgroepen gebonden zijn, b.v. aan koolwaterstofresten; dan is HR de formule der alcoholen. Ook deze addeeren zich soms aan de aldehyden en dan ontstaan er volgens de vergelijking:

$$C_nH_{2n+2}=C=O+HOC_nH_{2n+1}=C_nH_{2n+2}=C\begin{matrix}OH\\ OC_nH_{2n+1}\end{matrix}$$

lichamen, die zoowel alcohol als aether zijn. De groep OH is hierin nog vrij los gebonden, zoodat bv. bij verhitting met alcoholen water gevormd wordt en een tweede oxalkylgroep aan de koolstof komt, volgens de vergelijking:

$$C_nH_{2n+2}=C\begin{matrix}OH\\ OC_nH_{2n+1}\end{matrix}+HOC_nH_{2n+1}=C_nH_{2n+2}=C\begin{matrix}OC_nH_{2n+1}\\ OC_nH_{2n+1}\end{matrix}+H_2O$$

Zoo ontstaan de ware gemengde aethers der glycolen, waarvan de aldehyden de inwendige zijn. Deze aethers kunnen natuurlijk ook, evenals altijd het geval is, uit de overeenkomstige sa-

mengestelde aethers met alcoholen of alcoholaten verkregen worden. B. v. uit dihalogeenverbindingen, volgens de vergelijking:

$$C_nH_{2n+2}CBr_2+2NaOC_nH_{2n+1}=C_nH_{2n+2}C(OC_nH_{2n+1})_2+2NaBr$$

Met zuren geven zij weer aldehyden, zooals reeds is opgegeven, zie blz. 139.

Dat men, door verschillende alcoholen achtereenvolgens of tegelijkertijd te gebruiken, ook gemengde aethers kan krijgen, waarin de beide oxalkylgroepen verschillen, is wel zonder nadere toelichting duidelijk. *)

Deze aethers zullen dikwijls ontstaan bij de vorming van aldehyden, b. v. bij de behandeling der alcoholen met halogeenen en bij hunne oxydatie. Want vormt er zich bij de werking van chloor op een alcohol, een samengestelde aether van de algemeene formule C_nH_{2n+2} (C(OH)Cl), dan kan deze, vooral als de vloeistof zich verwarmt, zoodra hij ontstaan is, op een tweede molecuul van den alcohol werken en hiermede dezen aether C_nH_{2n+2} (C(OH)) C_nH_{2n+2} (O—CH) geven, die door de gevormde chloorwaterstof in C_nH_{2n+2} (C(Cl)) C_nH_{2n+2} (O—CH) kan overgaan.

Het eerste lichaam is het hierboven genoemde additieproduct van één molecuul aldehyde en één molecuul alcohol; het tweede is een lichaam, dat zoowel samengestelde als ware aether is aan één koolstofatoom, en dat ook ontstaat, als in een mengsel van een aldehyde en een alcohol zoutzuurgas geleid wordt.

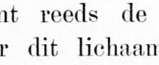
Bij de oxydatie der alcoholen moeten deze aethers eveneens optreden, omdat de aldehyden, op het oogenblik dat zij gevormd

*) Op dezelfde wijze als eenwaardige alcoholen, werken ook de glycolen op de aldehyden, maar daar zij tweemaal alcohol zijn, zal bij verhitting de tweede reactie in het eerstgevormde molecuul zelf plaats kunnen hebben en daardoor een lichaam met ringvormige binding onstaan, b. v.

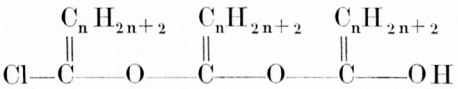
$$CH_3—CHO+CH_2OH—CH_2OH = CH_3—CH(O—CH_2)(O—CH_2)+H_2O.$$

worden, zich met den nog niet geoxydeerden alcohol in aanraking bevinden.

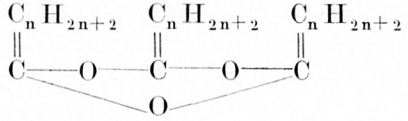
Nu is ook een gedeelte van hetgeen bij de werking van chloorwaterstof op aldehyden gebeurt, te verklaren. Voert men, zooals gezegd, chloorwaterstof langzaam in een aldehyde, dan vormt reeds de eerste gasbel het additieproduct C_nH_{2n+2}; maar dit lichaam is gedeeltelijk alcohol en is bij zijne vorming omgeven door het nog niet veranderde aldehyde; als alcohol kan het zich daaraan addeeren, waardoor



zou moeten ontstaan, een lichaam, dat, behalve samengestelde, ook ware aether is en eindelijk ook alcohol; is dit lichaam ontstaan, dan is het omgeven van nog onveranderd aldehyde en als alcohol kan het zich daaraan addeeren, zoodat dan het volgende



zou moeten geboren worden, dat behalve tweemaal ware aether nog alcohol en samengestelde aether is. Werken deze beide laatste functies op elkaar, dan vormt er zich chloorwaterstof en een lichaam, dat driemaal aether is



De empirische samenstelling van dit lichaam is gelijk aan die van het gebruikte aldehyde; het molecuul is gevormd uit drie moleculen, het molecuulgewicht is dan ook driemaal grooter; men noemt het een p o l y m e e r van het aldehyde. De ervaring leert, dat onder deze omstandigheden, zeer dikwijls aldehyden zich polymeriseeren tot lichamen, die zich als ware aethers gedragen en uit drie moleculen gevormd zijn. Dat juist drie moleculen aan de vorming van het polymeer deelnemen, kan wellicht veroorzaakt worden door de wijze waarop de groep O H en het halogeenatoom ten opzichte van elkaar in de ruimte komen te liggen.

De chloorwaterstof, die aanvankelijk gebonden was, is nu

weer vrij en kan dus opnieuw zich aan een molecuul aldehyde addeeren en het gevormde additieproduct zou dan weer op andere moleculen aldehyde kunnen werken enz., zoodat het zou kunnen schijnen alsof één gasbel chloorwaterstof, ja zelfs één molecuul chloorwaterstof, voldoende ware om eene onbeperkte hoeveelheid aldehyde te polymeriseeren. Eene gasbel chloorwaterstof bevat echter een zeer groot aantal moleculen, hoe klein hij ook genomen worde, en het polymeer is een aether die door zuren ontleed wordt, zoodat, als een zekere hoeveelheid van het aldehyde in het polymeer is omgezet, de verdere vorming daarvan niet waarneembaar is, omdat er ook een gedeelte van ontleed wordt en het aldehyde teruggeeft.

De polymerisatie der aldehyden gaat met aanzienlijke warmteontwikkeling gepaard; voegt men echter bij het zuivere polymeer chloorwaterstof of een ander zuur, dat eveneens depolymerisatie, d. w. z. de ontleding van den aether in meer moleculen aldehyde, teweegbrengt, dan wordt er warmte opgenomen en daalt de temperatuur van het mengsel vrij sterk.

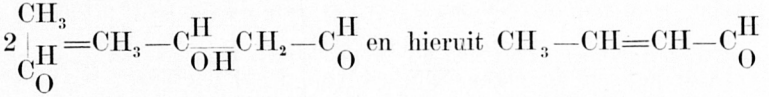
Gaat men voort met het leiden van chloorwaterstof in een aldehyde, dan ontstaat natuurlijk toch het additieproduct en als men er nu nog meer invoert, dan wordt er uit twee moleculen hiervan water gevormd, zoodat er eveneens een ware aether ontstaat, maar een gechloorde met de twee halogeenatomen op symmetrische wijze geplaatst

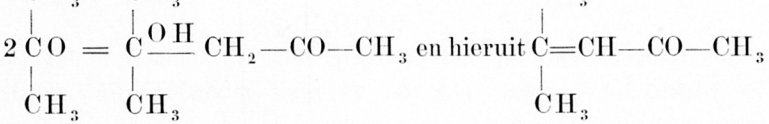
$$\begin{array}{ccccccc} & & C_nH_{2n+2} & & C_nH_{2n+2} & & \\ & & \| & & \| & & \\ Cl & — & C & — — & C & & Cl \end{array}$$

Dat zulk een lichaam door inwerking van water weer een aldehyde kan geven, volgt uit zijne samenstelling.

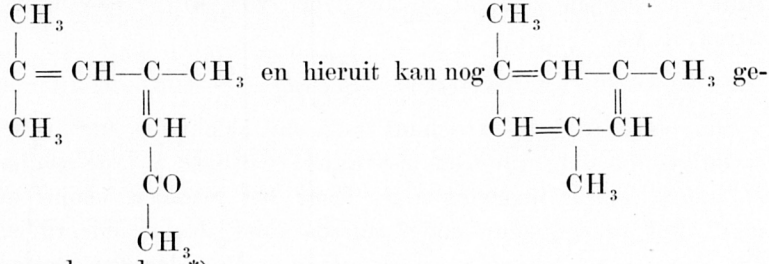
Bij de bespreking van de werking der chloorwaterstof werd vermeld, dat zij in waterige oplossing nog anders kan werken. Ook hiervan kan men zich een denkbeeld maken. Men kan b.v. aannemen, dat in de waterige oplossing het zoutzuur niet geaddeerd wordt, omdat het additieproduct door water wordt ontleed, maar dat het zoutzuur, evenals andere stoffen, die zich gaarne met water vereenigen, de vorming van een lichaam, dat de O H-groep bevat en waaruit gemakkelijker water gevormd kan

worden, bevordert. Dit kan bij de aldehyden op verschillende wijzen plaats vinden; die welke hier besproken wordt levert als eindresultaat dit, dat twee of meer moleculen zoodanig op elkaar werken, dat er ten slotte een lichaam met de functie van secundairen of tertiairen alcohol ontstaat, waaruit de elementen van het water kunnen uittreden. Hiertoe wordt steeds waterstof gebruikt van het C-atoom, dat direct aan de groep carbonyl gebonden is, b. v.:





Het laatste lichaam geeft met een derde molecuul $CH_3—CO—CH_3$



vormd worden. *)

Dit is de condensatie, die met of zonder uittreding van water kan geschieden; 't laatste heeft altijd plaats bij de secundaire aldehyden.

Op analoge wijze kunnen ook zuurstof houdende zuren werken, zoodat in de formule HR der algemeene vergelijking van blz. 149 R ook de rest van een zuurstof houdend zuur kan voorstellen.

R kan ook eene zwavelbevattende groep zijn, zooals SH, SC_nH_{2n+1} enz.; in 't eerste geval is dan HR zwavelwaterstof, in 't tweede een mercaptaan.

*) Wellicht werkt hiertoe mede de wijze waarop de groepen in de ruimte ten opzichte van elkaar komen te liggen.

Bij de additie van zwavelwaterstof aan aldehyden ontstaan lichamen, die alcohol en mercaptaan tevens zijn, en dus weer op de aldehyden kunnen werken; van daar dat in den regel ten slotte polymeeren geboren worden van aldehyden, waarin de zuurstof door zwavel is vervangen, *thioaldehyden.*

Bij de additie der mercaptanen kan, evenals voor de alcoholen besproken werd, een tweede molecuul mercaptaan op het ontstane additieproduct werken, onder vorming van water, zoodat er lichamen gevormd worden van de samenstelling

$$C_nH_{2n+2}C(SC_nH_{2n+1})_2.$$

Deze hebben de eigenschappen van de thioaethers, b. v. het vermogen om zuurstof op te nemen en in sulfonen*) over te gaan.

$$C_nH_{2n+2}C(SO_2C_nH_{2n+1})_2.$$

De zwavel kan in het zwavelbevattende lichaam, dat op de aldehyden werkt, ook aan zuurstof gebonden zijn, zooals in het zwaveligzuur en zijne zouten. Bij de additie der zure sulfieten vormen zich uit de aldehyden zouten van oxysulfonzuren, b. v.

$$C_nH_{2n+2}C\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}$$

Om deze te krijgen schudt men de aldehyden met eene waterige oplossing van een metasulfiet ($S_2O_5K_2$); de reactie is waarschijnlijk ingewikkelder, maar het resultaat schijnt te zijn alsof er een zuur sulfiet aan de aldehyden geaddeerd is. Dit is van veel belang voor de zuivering van aldehyden, omdat deze verbindingen gekristalliseerd zijn en zeer gemakkelijk, bij behandeling met verdunde zuren of basen (of carbonaten), de aldehyden teruggeven.

Niet alle aldehyden geven deze verbindingen; van de secundaire schijnen alleen die, welke de groep methyl aan carbonyl gebonden bevatten, deze eigenschap te bezitten.

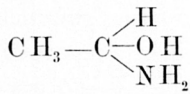
R kan in de formule HR ook eene stikstofbevattende groep voorstellen, b. v. NH_2, $N\begin{cases}H\\OH\end{cases}$, $N\begin{cases}H\\NH_2\end{cases}$, $N\begin{cases}H\\C_nH_{2n+1}\end{cases}$ enz. In 't

*) Hiertoe behoort het in de geneeskunde als hypnoticum aangewende sulfonaal $(CH_3)_2 = C(SO_2C_2H_5)_2$, dat onder anderen door oxydatie van het inwerkingsproduct van aceton op aethylmercaptaan wordt bereid.

eerste geval is HR ammoniak NH_3, in 't tweede hydroxylamine $N\begin{cases}H_2\\OH,\end{cases}$ in 't derde hydrazine $NH_2—NH_2$, of een derivaat er van, b. v. $NH_2—N\begin{cases}H\\C_6H_5\end{cases}$ phenylhydrazine, (naar de groep C_6H_5 phenyl), in 't vierde een amine.

De additie van ammoniak geeft verbindingen, die in den regel niet zeer bestendig zijn, gemakkelijk op andere moleculen aldehyde werken, onder vorming van water enz. In de gevallen waarin 't gelukt de verbinding in gekristalliseerden toestand te krijgen, zooals bij aethylaldehyde, kan zij gebruikt worden voor de zuivering. Zij heeft dan de samenstelling

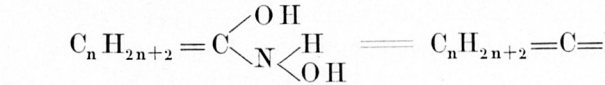
$$CH_3—C\begin{cases}H\\OH\\NH_2\end{cases}$$



en geeft, zooals vroeger reeds medegedeeld werd, gemakkelijk onder den invloed van zuren ammoniak, nevens het aldehyde. Van secundaire aldehyden zijn analoge derivaten niet afgezonderd wel de producten, die er door ontleding of inwerking van andere moleculen keton, onder vorming van water, uit ontstaan.

De additie van hydroxylamine verloopt op analoge wijze, maar is altijd gevolgd van eene intramoleculaire vorming van water, die men meent dat op de volgende wijze plaats heeft *).

$$C_nH_{2n+2}=C\begin{cases}OH\\N\begin{cases}H\\OH\end{cases}\end{cases} = C_nH_{2n+2}=C=N—OH+H_2O.$$



De lichamen, die dan ontstaan, bevatten de tweewaardige groep N—OH, die men de *oximido*groep noemt, en worden daarnaar oximen geheeten; zij, die uit de primaire aldehyden ontstaan: aldoximen, zij, die uit de secundaire gevormd worden: acetoximen of ketoximen. Zij geven met alkaliën zouten, maar worden door zuren ontleed, na eerst water op-

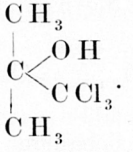
*) Zij zou ook zóó kunnen plaats hebben, dat er $C_nH_{2n+2}=\underset{\diagdown\ \diagup\atop O}{C—N}H$ ontstond.

genomen te hebben, in hydroxylamine en een aldehyde (zie blz. 142).

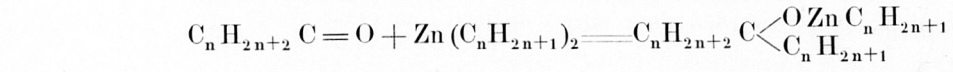
De additie van hydrazine en zijne substitutieproducten verloopt op analoge wijze en wordt eveneens gevolgd door eene vorming van water. Onder de producten, die de aldehyden met hydroxylamine en met hydrazinen leveren, zijn vele gekristalliseerde, die door hun smeltpunt kunnen dienen tot herkenning van een aldehyde. Zij zijn ook zeer geschikt om de groep carbonyl op te sporen, daar de oxyden, die met de aldehyden isomeer zijn, deze reactie niet vertoonen.

De aminen, substitutieproducten van ammoniak, gedragen zich meestal evenals ammoniak zelf tegenover de aldehyden. De additieproducten verliezen gewoonlijk gemakkelijk water.

In de formule HR der lichamen, welke de aldehyden addeeren, kan R ook eene koolstofbevattende groep zijn. Gewoonlijk evenwel is de waterstof te vast aan de koolstof gebonden; zij wordt losser door den invloed van negatieve elementen of negatieve groepen. Vele voorbeelden hiervan komen later ter sprake. Is zij nog niet los genoeg, dan kan de aanwezigheid van stoffen, die zich gaarne met water verbinden, helpen. Hiervan is de condensatie der aldehyden een voorbeeld (zie blz. 155). Een ander voorbeeld kan zijn de additie van chloroform aan aceton onder den invloed van kali.

Hierbij vormt zich onder anderen het lichaam  .

Als voorbeelden dat H, in de formule HR der lichamen, die aan de aldehyden geaddeerd worden, een metaal kan zijn, heeft men bv. de werking van sommige metaalverbindingen van koolwaterstofresten, die in 't algemeen aldus verloopt:



Deze additieproducten worden door water ontleed, zoodat alcoholen ontstaan (zie blz. 83), want zij zijn gedeeltelijk alcoholaat.

Bij secundaire aldehyden, die gemakkelijk water verliezen (nl. zij die de groep CH_3 aan CO gebonden bevatten) schijnen de zinkalkylen alleen wateronttrekkend te werken; zij die dit niet doen geven wel een additieproduct, maar dat bij de ontleding door water het keton teruggeeft. Neemt men in plaats van de genoemde zinkverbindingen, alkyljodiden en zink, dan geven de ketonen met CH_3 aan CO, weer alleen condensatieproducten door wateruittreding, de anderen geven additieproducten van alkylzinkjodiden, die door water onder vorming van tertiaire alcoholen ontleed worden bv.

$$(CH_3—CH_2)_2C=O+CH_3—Zn—J=(CH_3—CH_2)_2C\begin{matrix}OZnJ\\CH_3\end{matrix}$$

Tot de werking der metaalverbindingen kan ook die der basen, zooals kali, natron, kalk enz. gerekend worden. Vermoedelijk begint deze ook met additie, doch er hebben vele bijreacties plaats, afhankelijk van de wijze waarop de base aangewend wordt en van het gebruikte aldehyde. De basen kunnen bv. in waterige oplossing condenseerend werken, en soms bij primaire aldehyden tevens producten geven, die in alkalische oplossing, door de zuurstof der lucht gemakkelijk geoxydeerd worden. Men zegt dan, dat de aldehyden verharst worden. Zij kunnen echter, vooral bij de hoogere termen der primaire aldehyden, en in alcoholische oplossing, gedeeltelijk oxydatie gedeeltelijk reductie teweegbrengen; door de reductie kunnen dan of de overeenkomstige eenwaardige alcoholen of, door vereeniging van twee moleculen, glycolen geboren worden. Zie blz. 118.

$$2\ \begin{matrix}C_nH_{2n+1}H\\|\\CH\\\|\\O\end{matrix}\ +O+K=\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\|\\C\\\|\\OK\end{matrix}+\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\|\\C\\\|\\OH\end{matrix}\ \text{of}\ 3\ \begin{matrix}C_nH_{2n+1}H\\|\\CH\\\|\\O\end{matrix}\ +O+K=\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\|\\C\\\|\\OK\end{matrix}+\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\|\\CH\\|\\OH\end{matrix}\ \begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\|\\CH\\|\\OH\end{matrix}$$

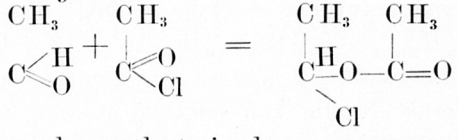
Bij hooge temperatuur kan de werking nog anders zijn, bv. $C_nH_{2n+1}COC_nH_{2n+1}+KOH=C_nH_{2n+1}COOK+C_nH_{2n+2}$, zoodat er eene koolwaterstof geboren wordt, nevens een zout van een zuur. Dezelfde reactie kan soms bij gewone temperatuur plaats vinden; alles hangt af van de structuur der gebruikte aldehyden.

Uit de gegeven voorbeelden blijkt voldoende: dat de zuurstof in de aldehyden hare neiging tot waterstof en metalen behouden heeft, onder welke omstandigheden zij die uit en wat de resultaten er van kunnen zijn. Het additievermogen voor waterstof- en metaalverbindingen wijst op dubbele binding tusschen koolstof en zuurstof. De aanwezigheid der groep carbonyl kan echter ook afgeleid worden uit de werking van phosphorpentachloride. Hierbij ontneemt, als de omstandigheden gunstig zijn, de phosphor de zuurstof aan het aldehyde, dat er twee chlooratomen voor in de plaats krijgt. Als het aldehyde gemakkelijk water verliest, dan is de reactie gedeeltelijk anders, en ontstaat er chloorwaterstof en een onverzadigde monohalogeenverbinding.

$$C_nH_{2n+2}CO + PCl_5 = C_nH_{2n+2}CCl_2 + POCl_3 \text{ of}$$
$$(C_nH_{2n+1})_2CO + PCl_5 = C_nH_{2n}{=}CCl{-}C_nH_{2n+1} + POCl_3 + ClH$$

Dat ook sommige polymeeren der aldehyden met PCl_5 dichloriden geven, is niet bevreemdend en bewijst niets tegen hunne structuur als aethers, want in de praktijk is het bijna onmogelijk de aanwezigheid of de vorming van chloorwaterstof geheel te beletten en één molecuul hiervan is reeds voldoende om de depolymerisatie te bewerken (zie blz. 154).

De aldehyden addeeren soms nog andere stoffen dan waterstof- en metaalverbindingen. Zij zijn nl. aethers, dus oxyden van tweewaardige koolwaterstofresten, waarop niet alleen zuren maar ook anhydriden van zuren kunnen werken. Deze reactie heeft echter niet gemakkelijk plaats en bij hen die gemakkelijk water verliezen in 't geheel niet; er vormen zich dan alleen condensatieproducten (bij de ketonen). Zij vertoont zich zeer duidelijk bij sommige primaire aldehyden, zooals aethylaldehyde, en vooral met anhydriden van organische zuren of met gemengde anhydriden, b.v. $CH_3{-}CO{-}Cl$; het gemengde anhydride van chloorwaterstof en azijnzuur.



Het gevormde product is dan een samengestelde aether. Behalve de eigenschappen, welke de aldehyden aan de zuur-

stof en hare bindingswijze verschuldigd zijn, hebben zij er nog anderen, die door de overige elementen en hunne bindingswijze veroorzaakt worden. B. v. die van de waterstof, welke hoofdzakelijk door de neiging tot halogeenen en tot zuurstof gekenmerkt is, en die van de koolstof, welke ook in neiging tot de zuurstof bestaat.

De werking der halogeenen chloor en broom is moeilijk na te gaan, uit hoofde van de bijwerkingen, die dadelijk moeten optreden als er halogeenwaterstof is ontstaan (zie blz. 153). Toch blijkt uit de gevormde producten voldoende, dat de H-atomen door halogeenen vervangbaar zijn, zoowel dat, hetgeen in de primaire aldehyden aan de groep carbonyl staat, als de overigen.

De zuurstof werkt ook op de aldehyden, gemakkelijker op de primaire dan op de secundaire. Bij de primaire is het weer dat H-atoom, 't welk zich aan de groep CO bevindt, hetgeen door OH vervangen wordt, zoodat een zuur met hetzelfde aantal C-atomen ontstaat. Dit gebeurt in vele gevallen reeds door de vrije zuurstof der lucht, vandaar dat de primaire aldehyden moeilijk onveranderd te bewaren zijn; is er een zuur geboren, dan werkt dit natuurlijk verder op het aldehyde (zie blz. 155). Ook lichamen, die gemakkelijk zuurstof afstaan, oxydeeren de primaire aldehyden, onder vorming van een zuur met gelijk aantal koolstofatomen. Onder deze mag als zeer belangrijk vermeld worden het zilverhydroxyde, dat hierbij tot zilver gereduceerd wordt, 't welk zich, als eenige voorzorgsmaatregelen genomen worden, als een spiegel tegen den wand van het apparaat, waarin de proef verricht wordt, afzet.

Men gebruikt deze reactie soms ter herkenning van primaire aldehyden, vooral als deze in water oplosbaar zijn. De werking verloopt analoog aan die van kali, met dit onderscheid, dat niet een tweede molecuul van het aldehyde gereduceerd wordt, maar het zilverhydroxyde. Zij heeft plaats in tegenwoordigheid van ammoniak en wordt bevorderd door aanwezigheid van kali. Men voegt gewoonlijk bij een zilverzoutoplossing in water zooveel ammoniak dat het neerslag van zilverhydroxyde, 't welk zich eerst vormt, juist in oplossing overgaat en daarna

een weinig kali of natron. Met deze vloeistof geven de primaire aldehyden een zilverspiegel, reeds bij de gewone temperatuur, sneller bij zachte verwarming, *) als de wand van den toestel goed zuiver is.

Door de gemakkelijke oxydeerbaarheid der primaire aldehyden werken zij op vele lichamen reduceerend, vooral in tegenwoordigheid van basen; bv. op sommige koper- en kwikzouten, op zouten der edele metalen en op tal van andere lichamen.

De secundaire aldehyden onderscheiden zich van de primaire doordat zij, in den regel althans, veel minder gemakkelijk oxydeerbaar zijn en bij de oxydatie geen zuren met een gelijk maar met een geringer aantal koolstofatomen leveren. Bestaat de oxydatie hier, evenals in andere gevallen, in het schuiven van een zuurstofatoom tusschen koolstof en waterstof, dan zal dit 't eerst gebeuren bij die waterstof, welke aan hetzelfde C-atoom staat als de groep carbonyl en gemakkelijker als zij aan een secundair of tertiair, dan wanneer zij aan een primair C-atoom gebonden is. Bij de oxydatie ontstaan in de eerste plaats lichamen die, zooals wij later zullen zien, gemakkelijk in twee aldehyden uiteenvallen, wellicht door opneming van water. Zij zijn in dit opzicht vergelijkbaar met de zuren, waarvan op blz. 144 sprake was, nl.

$C_n H_{2n+2} = C\begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$ waarin ook een groep CO en een groep OH aan één C-atoom staan.

Zoo zal bv. het secundaire aldehyde $CH_3 - CO - CH_3$ eerst $CH_3 - CO - CH_2OH$ geven, dat in de twee primaire aldehyden $CH_3 - \overset{H}{C}O$ en $C\overset{H_2}{O}$ overgaat, die beiden tot zuren geoxydeerd worden, nl. tot: $CH_3C\overset{OH}{O}$ en $\overset{H}{C}\underset{OH}{O}$

Het secundaire aldehyde $CH_3 - CO - CH_2 - CH_3$ zal $CH_3 - CO - C\frac{H}{OH}CH_3$ geven en hieruit ontstaan twee mole-

*) Bij de verwarming mag geen gasontwikkeling plaats vinden, want dan zet zich, door de beweging van de vloeistof, het zilver als grauw poeder af.

culen van het primaire aldehyde $CH_3C\langle^{H}_{O}$, dat verder geoxydeerd wordt tot $CH_3—C^{OH}_{O}$.

Het secundaire aldehyde $CH_3—CH_2—CO—CH_2—CH_3$ geeft $CH_3—CH_2—CO—C^{H}_{OH}CH_3$ en hieruit $CH_3—CH_2—C^{H}_{O}$ en $CH_3—C^{H}_{O}$ en eindelijk $CH_3—CH_2—C^{OH}_{O}$ en $CH_3—C^{OH}_{O}$. $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CH_3$, dat met 't voorgaande isomeer is, geeft $CH_3—CO—C^{H}_{OH}—CH_2—CH_3$; hieruit ontstaan $CH_3—C^{O}_{H}$ en $CH_3—CH_2—C^{H}_{O}$ en eindelijk $CH_3—C^{OH}_{O}$ en $CH_3—CH_2—C^{OH}_{O}$; dus dezelfde oxydatieproducten.

Een derde isomeer

$$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CH—CO—CH_3$$ zal geven $$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO\,H—CO—CH_3;$$

hieruit $$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!CO$$ en $$\begin{matrix} CH_3 \\ | \\ C\langle^{H}_{O} \end{matrix}$$; 't laatste lichaam wordt als primair aldehyde dadelijk verder geoxydeerd tot $CH_3—COOH$, 't eerste dat een keton is, zal ten slotte ook op de boven aangegeven wijze verder geoxydeerd worden. Hier zou dus uit de oxydatieproducten kunnen blijken, dat men met dit isomeer te maken had.

Staat aan een der met de groep CO verbonden C-atomen geen waterstof, dan is er aan die zijde van oxydatie geen sprake en daardoor de gang der reactie bepaald.

$(CH_3)_3\equiv C—CO—CH_3$ zal dus geven $(CH_3)_3\equiv C—CO—C^{H_2}_{OH}$;

hieruit $(CH_3)_3\equiv C—C^{H}_{O}$ en $C^{H_2}_{O}$ en dus $(CH_3)_3\equiv C—C^{OH}_{O}$ en $\begin{matrix} H \\ CO \\ OH \end{matrix}$

De producten, die bij de oxydatie der ketonen ontstaan, geven dus soms de structuur er van te kennen; en daar de ketonen uit zuren verkregen kunnen worden en in alcoholen kunnen

overgaan, is ook de structuur dezer zuren en alcoholen daaruit af te leiden.

Bij de besproken eigenschappen der aldehyden, welke hoofdzakelijk van de elementen en hunne bindingswijze afhangen, komen in ieder bijzonder geval die, welke door de relatieve plaatsing der groepen en hunne ligging ten opzichte van elkaar in de ruimte veroorzaakt worden.

De eerste term der primaire aldehyden is het methylaldehyde of formaldehyde, dat alleen in gasvorm en in waterige oplossing is verkregen. Onder alle vormingswijzen schijnt de directe oxydatie van methylalcohol door de zuurstof der lucht nog de beste te zijn. Men leidt hiertoe den damp van den alcohol met lucht gemengd over fijn verdeeld platina, dat verhit wordt. De waterige oplossing heeft een stekenden reuk.

Bij de oxydatie van methylalcohol met bruinsteen en zwavelzuur ontstaat in hoofdzaak methylaal $CH_2=(OCH_3)_2$, een aangenaam riekende, bij 62° C kokende, kleurlooze vloeistof, die zich als een aether van het onbekende methyleenglycol gedraagt, door alkaliën niet wordt aangegrepen, maar met zuren, b. v. SO_4H_2, methylaldehyde geeft.

Het methylaldehyde polymeriseert zich uiterst gemakkelijk, zelfs bij het staan eener waterige oplossing, tot een vast, wit, reukeloos lichaam, dat onoplosbaar is in water en den naam van trioxymethyleen heeft gekregen. Bij verhitting, zoowel op zich zelf als met water, wordt dit gedepolymeriseerd.

Bij de meeste vormingswijzen van methylaldehyde ontstaat dit polymeer.

De tweede term is het aethylaldehyde of acetaldehyde, gewoonlijk alleen aldehyde genaamd. Het is eene kleurlooze, bij 21° C kokende vloeistof, met verstikkenden reuk, die met water en alcohol in alle verhoudingen mengbaar is, onder warmteontwikkeling.

Men verkrijgt het in 't groot o. a. als bijproduct der zuivering van aethylalcohol door kool. Het bevindt zich dan bij de distil-

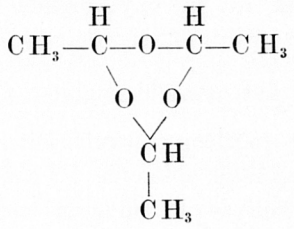
latie in het eerst overkomende gedeelte, de *voorloop*. Gewoonlijk bereidt men het door oxydatie van alcohol met een mengsel van kaliumdichromaat, zwavelzuur en water en zorgt dat het onmiddellijk uit de oxydeerende vloeistof wordt verwijderd. Daarnevens wordt altijd eenig acetaal gevormd, de diaethylaether van het aethylideenglycol $CH_3—CH<^{OC_2H_5}_{OC_2H_5}$, dien men ook in de voorloop aantreft. Dit is eene waterheldere vloeistof, die bij oxydatie aldehyde en azijnzuur levert.

Om het aethylaldehyde te zuiveren lost men het in aether op, waarin men vervolgens ammoniakgas leidt; het aldehyde verbindt zich dan met ammoniak, tot een in aether onoplosbaar, gekristalliseerd lichaam, dat in alcohol en water oplosbaar is. Het aldehydammoniak wordt vervolgens met verdund zwavelzuur verwarmd; het vrij geworden aldehyde laat men door buizen, die met eene hygroscopische stof ($CaCl_2$ calciumchloride) gevuld en boven 21° C. verwarmd zijn, strijken om het medegevoerde water terug te houden en vangt het daarna in een sterk afgekoelde flesch op.

Als het aldehyde volkomen zuiver is kan men het bewaren, buiten toetreding der lucht, maar de geringste sporen van zuren of van sommige zouten, b. v. ClH, SO_4H_2, $ZnCl_2$, K_2CO_3 (kaliumcarbonaat) enz. bewerken, dat het zich polymeriseert.

Voegt men bij zuiver aldehyde een droppel geconcentreerd zwavelzuur, dan wordt het warm en het volumen vermindert aanzienlijk. Koelt men daarna af, dan kristalliseert er een lichaam uit, dat bij 10° C weder smelt, bij 124° kookt, dezelfde procentische samenstelling bezit als het aldehyde, maar welks dampdichtheid de drievoudige formule aanwijst; het wordt paraldehyde genaamd en is in de geneeskunde aangewend. Het is in water moeilijk oplosbaar en wel in warm minder dan in koud. Het gedraagt zich als een ware aether, mist dus het additievermogen der aldehyden, wordt door natrium en alkaliën niet aangegrepen, geeft geen zilverspiegel, maar door zuren wordt het dadelijk ontleed, waarbij eene aanzienlijke hoeveelheid warmte opgenomen wordt, zoodat de temperatuur der

vloeistof daalt. Met PCl_5 levert het aethylideenchloride, evenals het aldehyde zelf (zie blz. 160). Zijne samenstelling kan uitgedrukt worden door de formule:



Opmerkelijk is de volkomen depolymerisatie door verwarming met kwikbromide op 90° C.

Wanneer het polymeriseeren plaats heeft bij lage temperatuur, beneden 0° C., dan vormt zich meestal een ander, fraai kristalliseerend polymeer, metaldehyde genaamd, dat geene aldehydeigenschappen bezit, en in de meeste gewone oplosmiddelen moeielijk of niet oplosbaar is; 't best in chloroform. Het sublimeert, zonder te smelten, bij 112° C. en gaat, even boven die temperatuur verhit, in gewoon aldehyde over. Het molecuulgewicht is niet met voldoende zekerheid bepaald.

Onder den invloed van alkaliën en wellicht onder medewerking der lucht levert het aldehyde een bruingeel, amorph lichaam, *aldehydhars* genaamd, nevens andere condensatieproducten.

Bij reductie met natriumamalgama en water, onder herhaalde toevoeging van zoutzuur, om de vloeistof zooveel mogelijk neutraal te houden, wordt er, behalve aethylalcohol, ook een butylglycol $CH_3-C\overset{H}{\underset{OH}{}}CH_2-C\overset{H_2}{\underset{OH}{}}$ geboren, nevens allerlei andere lichamen.

Wanneer men bij eene zwakke waterige oplossing zoutzuur voegt en dan eenigen tijd laat staan, vormt zich onder anderen als condensatieproduct aldol, β oxybutylaldehyde $CH_3-C\overset{H}{\underset{OH}{}}CH_2-C\overset{H}{\underset{O}{}}$, waarover later.

Met vele andere wateronttrekkende middelen, zooals chloorzink $ZnCl_2$ enz. ontstaat er crotonaldehyde uit

$$CH_3—CH=CH—C\overset{H}{\underset{O}{}}.$$ *)

De additieproducten, waarvan de vorming bij de algemeene eigenschappen der aldehyden besproken werd, ontstaan bijna allen uit het aethylaldehyde en zullen niet afzonderlijk behandeld worden; wel daarentegen de halogeensubstitutieproducten en voornamelijk het trichlooraldehyde of chloraal $CCl_3—C\overset{H}{\underset{O}{}}$, dat fabriekmatig bereid wordt door chloor in alcohol te leiden. Hierbij ontstaat ten slotte trichlooracetaal $CCl_3—CH(OC_2H_5)_2$, dat als aether door zwavelzuur ontleed wordt, onder vorming van chloraal.

Het chloraal is eene kleurlooze vloeistof, met stekenden reuk, die bij 97° C. kookt; wanneer het niet volkomen zuiver is gaat het in een vast polymeer over; hetzelfde bereikt men door het, na toevoeging van een weinig zwavelzuur, te laten staan. Dit polymeer is onoplosbaar in water en geeft bij verhitting op 180° C. weer chloraal terug.

Het chloraal vormt, evenals het aldehyde, gemakkelijk een zilverspiegel. Het verbindt zich eveneens met NH_3, met zuur kaliumsulfiet, met chlooracetyl enz. Veel gemakkelijker dan het aldehyde verbindt het zich met water en alcohol, en levert daarmede, eenvoudig door mengen, onder vrijwording van warmte, fraai kristalliseerende verbindingen, die onder de namen van chloraalhydraat en chloraalalcoholaat bekend zijn en in de geneeskunde gebruikt worden. Beiden zijn gemakkelijk in water oplosbaar.

Het chloraalhydraat of trichlooraethylideenglycol

---

*) Bij de hoogere aldehyden heeft de condensatie op zoodanige wijze plaats, dat daartoe steeds de waterstof van dat C-atoom gebruikt wordt, waaraan zich de groep carbonyl bevindt. (zie blz. 155).

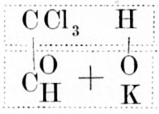
Propylaldehyde $CH_3—CH_2—C\overset{H}{\underset{O}{}}$ b. v. geeft $CH_3—CH_2—CH=C(CH_3)—C\overset{H}{\underset{O}{}}$

methylaethylacroleïne.

col $CCl_3—C\begin{matrix}OH\\OH\\H\end{matrix}$ wordt door verwarming gedissocieerd, zoodat de normale dampdichtheid alleen op lage temperatuur te verkrijgen is.

Met PCl_5 en met H_2S ontstaan uit het chloraal lichamen, analoog aan die, welke uit het aldehyde zelf ontstaan.

Geheel anders daarentegen is de werking der alkaliën.



Voegt men bij in water opgelost chloraal een waterige KOH oplossing, dan slaat onmiddellijk eene zware vloeistof —chloroform— neder, en in het water blijft mierenzuurkalium (kaliumformiaat) opgelost. Op deze wijze wordt het chloroform bereid, dat in de geneeskunde gebruikt wordt.

Zeer dikwijls laat men beide processen: vorming en ontleding van het chloraal, te gelijk plaatshebben, maar men bekomt dan een minder zuiver product, dat niet voor geneeskundige, maar wel voor technische doeleinden (als oplosmiddel b. v.) geschikt is. Men doet het door waterhoudenden alcohol te behandelen met *chloorkalk;* dit is de handelsnaam van een mengsel, dat calciumhypochloriet $Ca\begin{matrix}OCl\\OCl\end{matrix}$ en calciumhydroxyde $Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ bevat, nevens $CaCl_2$, hetgeen in dit geval buiten werking blijft. Het hypochloriet vormt uit den alcohol chloraal, en dit wordt dadelijk door de base $Ca\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ ontleed tot chloroform, dat met de waterdampen distilleert. Het mierenzuur, dat zou moeten ontstaan, wordt geoxydeerd tot koolzuurgas, van daar het opbruisen, dat steeds plaats heeft. Behalve de beschreven werking hebben er nog vele anderen tegelijk plaats, zooals blijkt uit de hoeveelheid chloroform, die men verkrijgt en de mindere zuiverheid van het op deze wijze verkregen product. Ook uit andere lichamen kan men chloroform verkrijgen, b.v. uit aceton; hieruit ontstaat door behandeling met chloorkalk: $CCl_3—CO—CH_3$, dat door alkaliën op analoge wijze als chloraal ontleed wordt.

Door inwerking van broom op alcohol wordt bromaal

$CBr_3—C\overset{O}{\underset{H}{}}$ gevormd; bij aanwezigheid van KOH, bromoform CBr_3H. Bij de inwerking van jood op alcohol, in tegenwoordigheid van alkaliën, ontstaat jodoform. Het jodaal, dat hier eerst zou moeten ontstaan, is nog niet afzonderlijk verkregen.

De vorming van jodoform, uit alcohol en jood met alkaliën, wordt dikwijls ter herkenning van kleine hoeveelheden alcohol gebezigd, omdat de gele kristalletjes van het jodoform zelfs onder den microscoop nog gemakkelijk te herkennen zijn. Vele andere lichamen echter, bv. aceton enz., vertoonen hetzelfde; men moet dus zeker zijn van hunne afwezigheid eer men deze reactie gebruikt.

Vermelding verdient nog de eigenaardige werking van zinkaethyl $Zn(C_2H_5)_2$, op chloraal. Terwijl zinkmethyl op de gewone wijze geaddeerd wordt ontwikkelt het zinkaethyl voortdurend aethyleen C_2H_4, totdat twee moleculen chloraal op één molecuul zinkaethyl zijn aangewend. Het product, dat dan ontstaan is, heeft de samenstelling $CCl_3—C\overset{H_2}{\underset{O—Zn—O}{\diagdown\diagup}}CH_2—CCl_3$ en wordt door water ontleed, onder vorming van trichlooraethylalcohol $CCl_3—CH_2OH$, zoodat het zinkaethyl reduceerend heeft gewerkt. Op dezelfde wijze kan men zich uit dichlooraethylaldehyde dichlooraethylalcohol verschaffen.

De eerste term der secundaire aldehyden of ketonen is $CH_3—CO—CH_3$ dimethylketon of gewoonlijk aceton genaamd.

Behalve de opgenoemde algemeene vormingswijzen van dit lichaam *) is nog te vermelden, dat het bij de droge distillatie van hout ontstaat en dus in den ruwen houtgeest voorkomt; zijne gewone bereidingswijze echter is uit azijnzuurcalcium door droge distillatie. Dit geschiedt meestal in die fabrieken, waar groote hoeveelheden azijnzuurcalcium als bijproduct verkregen worden (zooals in de anilinefabrieken).

Het aceton is eene kleurlooze vloeistof, met aangenamen reuk, die bij 56° kookt. Het is met water en alcohol in alle verhoudingen mengbaar. Bij de reductie, met water en natrium,

*) Het wordt ook in het menschelijk organisme gevormd en komt in de urine voor.

ontstaan isopropylalcohol $CH_3—C\frac{H}{OH}CH_3$

en pinakon $(CH_3)_2=C-\overset{OH}{\underset{OH}{C}}=(CH_3)_2$.

De condensatieproducten werden reeds op blz. 155 beschreven; het eerste heet mesityloxyde, het tweede phoron, het derde mesityleen; dit is eene vloeibare, aromatische koolwaterstof, waarin zes C-atomen ringvormig aan elkaar gebonden zijn.

De additieproducten zijn meest allen in het voorafgaande besproken. *) Het aceton geeft met jood en ammoniak jodoform, dit doet de aethylalcohol niet. Door behandeling met chloor ontstaan gechloorde derivaten, waarvan zij, die drie chlooratomen aan één C-atoom hebben, veel analogie met het chloraal vertoonen, b. v. zich met water tot gekristalliseerde hydraten vereenigen, door alkaliën en ook door ammoniak ontleed worden, onder vorming van chloroform.

Het dichlooraceton heeft natuurlijk twee isomeeren, waarvan er een, nl. $CH_2Cl—CO—CH_2Cl$, ook uit glycerine verkregen kan worden, door dit eerst in het dubbel primaire chloorhydrine om te zetten en dan voorzichtig te oxydeeren. Met PCl_5 bij lage temperatuur geeft het aceton een dichloorpropaan $CH_3—CCl_2—CH_3$.

Van de hoogere termen der ketonen komt het methylnonylketon voor in de natuur, nl. in de aetherische olie van Ruta graveolens.

---

*) Hiertoe kan misschien ook gebracht worden het oplosbare lichaam, dat ontstaat als men kwikoxyde bij aceton voegt, in tegenwoordigheid van kali. Deze eigenschap van het aceton wordt soms voor het aantoonen er van gebruikt.

Meerwaardige aldehyden.

Men onderscheidt bij de meerwaardige aldehyden vooreerst drie soorten, te weten 1° zij die twee- of meermalen primair aldehyde, 2° zij die primair en secundair aldehyde tevens, 3° zij die twee of meermalen secundair aldehyde zijn. Bij de beide laatste soorten onderscheidt men weer verschillende klassen, naar gelang van de relatieve plaatsing der carbonylgroepen. Zijn er twee met elkaar verbonden, dan is dit de α of 1,2 plaatsing; zijn zij gescheiden door één C-atoom, dan heeft men de β of 1,3 plaatsing, door twee C-atomen de γ of 1,4 plaatsing enz. De lichamen der 1ste soort noemt men **dialdehyden**, die der 2de **diketonen**, die der 3de worden meestal naar de zuren, waarmede zij in verband staan geheeten; men kan ze ook **aldonen** noemen. Dat er bovendien bij de hoogere termen isomeeren zijn door verschil in structuur der koolstofketen, is duidelijk.

Van de vormingswijzen, die natuurlijk analoog zijn aan de voor de mono-aldehyden besprokene, worden hier slechts die vermeld, welke als bereidingswijzen gediend hebben.

Het eerste **dialdehyde** is het glyoxaal $C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$.

Men verkrijgt het uit gewoon aldehyde door behandeling met salpeterigzuur bevattend salpeterzuur. Men brengt hiertoe in cilinderglazen eene laag salpeterigzuur bevattend salpeterzuur, dan eene laag water en eindelijk eene laag aldehyde of paraldehyde. Beiden, het zuur en het aldehyde, diffundeeren in het water en ontmoeten elkaar aldaar; het paraldehyde wordt door het zuur gedepolymeriseerd en zeer waarschijnlijk werkt het salpeterigzuur zoodanig op het aldehyde, dat er water en een oxime geboren wordt nl. $C\begin{matrix}H\\N-OH\end{matrix}C\begin{matrix}H\\O,\end{matrix}$ dat, evenals alle oximen, door zuren in hydroxylamine en aldehyde, onder opneming van water, wordt ontleed; hier dus $C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}C\begin{matrix}H\\O\end{matrix}$ glyoxaal. Er ontstaan echter tevens nog andere lichamen. Men dampt de vloeistof in en,

na verjaging van al het vrije zuur, behandelt men het residu met een metasulfietoplossing, en zondert de verbinding van glyoxaal met een zuursulfiet af, om het daaruit vrij te maken.

Het is eene vaste, amorphe zelfstandigheid, die in water oplosbaar is en de gewone eigenschappen der primaire aldehyden heeft; het geeft een zilverspiegel, met alkaliën wordt de eene aldehydgroep geoxydeerd, de andere gereduceerd, zoodat er het zuur $CH_2OH—C\overset{O}{\underset{OH}{}}$ uit ontstaat. Ammoniak werkt er op, eveneens hydroxylamine en hydrazinen, natuurlijk twee moleculen; soms ondergaat het onder den invloed van alkaliën, ook van ammoniak, eene splitsing door opneming van water, in mierenzuur en methylaldehyde, analoog aan die, welke bij de vormingswijzen der aldehyden (blz. 148) werd opgegeven voor de zuren van deze samenstelling

$$\begin{array}{l} C_nH_{2n+1} \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C{=}O \\ \quad OH \end{array}$$

Zulk eene ontleding kan plaats hebben bij alle lichamen waarin twee carbonylgroepen met elkaar verbonden zijn.

De eerste term der α **aldonen** is $CH_3—CO—C\overset{H}{\underset{O}{}}$, methylglyoxaal, of naar het zuur dat er uit ontstaat, pyrodruivenzuuraldehyde genaamd. Men verkrijgt het uit het oxime $CH_3—CO—CHNOH$ d. i. aceton, waarin twee H-atomen door de groep N—OH vervangen zijn, bij de werking van zuren.

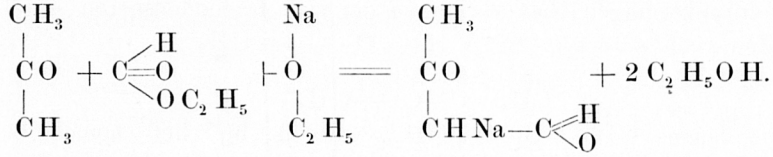
De eerste term der β **aldonen** is $CH_3—CO—CH_2—C\overset{H}{\underset{O}{}}$ acetylacetaldehyde. Dit lichaam is in vrijen toestand nog niet bekend, wel een natriumbevattend derivaat er van; wordt het hieruit door zuren vrij gemaakt, dan ondergaat het dadelijk condensatie onder uittreding van water.

Bij de β aldonen en in 't algemeen bij alle lichamen, waarin tusschen twee carbonylgroepen een met waterstof verbonden C-atoom staat, treft men de eigenschap aan, dat deze

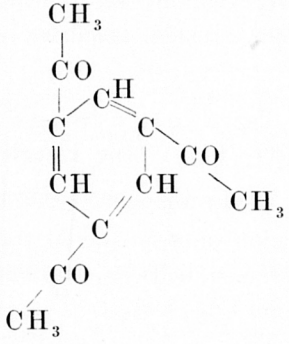
waterstof, evenals in zuren en alcoholen, direct door sommige metalen, zooals natrium, vervangbaar is en zelfs bij de werking hunner basen en alcoholaten door die metalen wordt vervangen. De invloed der negatieve carbonylgroepen is dus hier duidelijk merkbaar. Zulke lichamen behooren tot die welke aan de aldehyden geaddeerd kunnen worden, waarop uittreding van water volgt, en zijn dus een voorbeeld van waterstofverbindingen, waarin de aan koolstof gebonden waterstof door de nabijheid van andere groepen los genoeg geworden is om door de zuurstof der aldehyden te worden opgenomen (zie blz. 158).

Daar nu het genoemde β aldon zelf aldehyde is, is het dus niet te verwonderen dat het zoo gemakkelijk condensatie ondergaat.

De natriumverbinding is verkregen uit aceton met behulp van een aether van het mierenzuur en natriumalcoholaat.



De condensatie van het uit de natriumverbinding door azijnzuur vrijgemaakte aldon heeft, zooals dikwijls het geval is, plaats tusschen drie moleculen en geeft dus



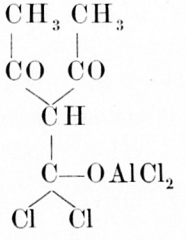
De eerste term der α **diketonen** is $CH_3—CO—CO—CH_3$ diacetyl genaamd, naar de atoomgroep $CH_3—CO$, welke acetyl heet. Het is onder anderen uit het oxime $CH_3CO—C(=NOH)CH_3$ door inwerking van zuren bereid en

ook uit het zuur $\begin{array}{l} CO—CH_2—COOH \\ | \\ CO—CH_2—COOH \end{array}$ verkregen, dat op dezelfde wijze als de zuren (zie blz. 148), waarin $CO—CH_2COOH$ eenmaal voorkomt, ontleed wordt.

Eene andere vormingswijze van α diketonen, die voor de bereiding van een der homologen, nl. het dibutyryl $C_3H_7—CO—CO—C_3H_7$, gebruikt is, bestaat in de inwerking van natrium op het chloride $C_3H_7C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow Cl\end{smallmatrix}$; deze vorming is geheel analoog aan die van alle lichamen, welke uit twee gelijke helften bestaan, b. v. $CH_3—CH_3$ enz.

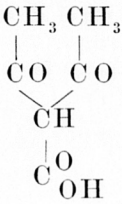
De α diketonen zijn gele vloeistoffen met stekenden reuk; zij hebben de algemeene eigenschappen der ketonen, het additievermogen, het vermogen om zich te condenseeren, enz. Zoo geeft diacetyl eerst $\begin{array}{l} CH—CO—CO—CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ CH_3—C—CO—CH_3 \end{array}$ en daarna $\begin{array}{l} CH—CO—C—CH_3 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad \| \\ CH_3—C——CO—CH \end{array}$, terwijl bij het homologe acetylpropionyl $CH_3—CH_2—CO—CO—CH_3$, waar de H van de groep CH_2 voor de watervorming bij de condensatie gebruikt wordt, verschillende isomeere condensatieproducten kunnen ontstaan.

De eerste term der β diketonen is acetylaceton $CH_3—CO—CH_2—CO—CH_3$, eene kleurlooze vloeistof. Het is onder anderen uit $CH_3—C\begin{smallmatrix}O \\ Cl\end{smallmatrix}$ met aluminiumchloride verkregen; uit drie moleculen ontstaat, onder vorming van twee moleculen chloorwaterstof, een lichaam, dat deze samenstelling bezit:



$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & CH_3 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ & \diagdown\ \diagup & \\ & CH & \\ & | & \\ & C—OAlCl_2 & \\ & \diagup\ \diagdown & \\ Cl & & Cl \end{array}$$

of de dubbele. Het wordt door water ontleed in chloorwaterstof, aluminiumhydroxyde en een zuur



dat dadelijk in acetylaceton en koolzuurgas uiteenvalt (zie blz. 148).

Het acetylaceton heeft, evenals alle β diketonen, tusschen de carbonylgroepen een met waterstof verbonden C-atoom, waarvan de waterstof door metalen vervangen kan worden. De natriumverbinding vormt zich ook uit aceton met azijnzuren aethylaether en natriumalcoholaat.

Op zulke metaalderivaten kunnen allerlei halogeenbevattende lichamen werken, b. v. alkyljodiden, waardoor bepaalde homologen ontstaan. Met CH_3J eerst $CH_3—CO—CH(CH_3)—CO—CH_3$ en dan $CH_3—CO—C(CH_3)(CH_3)—CO—CH_3$ enz.

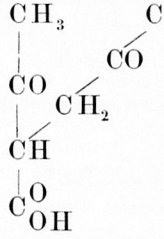
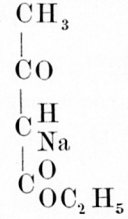
Additie- en condensatieproducten levert het even goed als andere ketonen en op dezelfde wijze. Door alkaliën kan het in azijnzuur en aceton omgezet worden (zie blz. 172).

Dezelfde splitsing ondergaan ook de bovengenoemde homologen, zoodat langs dezen weg monoketonen van bepaalde structuur bereid kunnen worden (zie blz. 148).

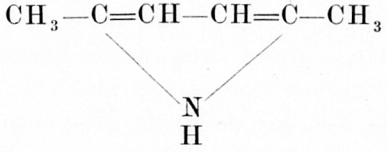
Opmerkelijk is het dat de beide H-atomen van de groep CH_2 niet door chloor (en broom) vervangen kunnen worden, wel die van de groepen CH_3, en dat zij zóó gemakkelijk tegen metalen te verwisselen zijn, dat het acetylaceton, evenals de zuren, niet alleen carbonaten ontleedt, maar in sommige gevallen zelfs acetaten, sulfaten en chloriden. Dit laatste is bv. het geval bij cuprizouten, omdat het cupriderivaat in water geheel onoplosbaar is; het lost op in chloroform en is saffierblauw van kleur.

Dergelijke eigenschappen komen nog toe aan de monoalkyl- niet aan de dialkylderivaten, die uit het acetylaceton door middel der metaalverbindingen bereid zijn.

De eerste term der γ **diketonen** is **acetonylaceton** $CH_3—CO—CH_2—CH_2—CO—CH_3$.

Het ontstaat uit het zuur  op dezelfde wijze als andere ketonen (zie blz. 148). Dit zuur wordt uit het lichaam  verkregen door inwerking van monochlooraceton. Op analoge wijze kan men zich vele andere diketonen verschaffen.

De γ diketonen zijn vooral merkwaardig door de relatieve plaatsing der carbonylgroepen, die er aanleiding toe geeft, dat, bij de additie van sommige lichamen, beide groepen gemakkelijk meedoen; bv. bij de additie van ammoniak vormt zich, na uittreding van water:



Als voorbeeld van een **triketon** kan dienen het **triacetylmethaan** $(CH_3—CO)_3{\equiv}CH$, dat uit het acetylaceton (diacetylmethaan) verkregen is door de werking van acetylchloride CH_3COCl op de natriumverbinding. Het is duidelijk, dat men op analoge wijze vele anderen bereiden kan en dat ook eenige der eigenschappen, welke die lichamen moeten hebben, uit het vermelde zijn af te leiden.

ALDOLEN EN KETOLEN.

Aldolen noemt men die lichamen, welke zoowel primair aldehyde als alcohol zijn; de naam is gevormd uit de eerste lettergreep van het woord aldehyde en de laatste van het woord alcohol. Op dezelfde wijze kan men de lichamen, die keton en alcohol tegelijkertijd zijn **ketolen** of **acetolen** noemen.

Zij zijn onder anderen isomeer met de oxydalcoholen, zooals glycide (zie blz. 131) en met de zuren.

Zij, die slechts eenmaal aldehyde en eenmaal alcohol zijn, kunnen op dezelfde wijze verdeeld worden als de tweewaardige aldehyden en de glycolen, waarmede zij in verband staan, dus naar gelang van de relatieve plaats, welke de aldehydgroep en de alcoholgroep ten opzichte van elkaar hebben, in, $\alpha\ \beta\ \gamma\ \delta$ enz. aldolen en ketolen. Hierbij komt dan nog, dat de alcohol weer een primaire of een andere kan wezen en eindelijk nog kunnen er structuurverschillen in de koolstofketen zijn, zoodat men tal van isomeeren kan verwachten.

Vormingswijzen en eigenschappen dezer lichamen zal men na al het besprokene gemakkelijk inzien. Men bedenke ook, dat de beide functies op elkaar kunnen werken, als de omstandigheden daartoe gunstig zijn.

De eerste term der **aldolen** is $CH_2OH—C\overset{H}{\underset{O}{}}$, glycolaldehyde genaamd. Het is een α aldol en kan onder anderen uit den $\alpha\ \beta$ dichlooraether $CH_2Cl—CHCl—OC_2H_5$ verkregen worden door verhitting met water.

Een β **aldol** is o. a. het lichaam $CH_3—C\overset{H}{\underset{OH}{}}CH_2—C\overset{H}{\underset{O}{}}$, dat bij de condensatie van aethylaldehyde (zie blz. 166) ontstaat. Het heet gewoonlijk kortweg **aldol**, en is het eerst bekende dezer lichamen geweest.

Het is eene kleurlooze, bij de gewone drukking niet zonder ontleding distilleerbare vloeistof, die zich van zelf polymeriseert tot een vast, gekristalliseerd lichaam.

Het vereenigt al de eigenschappen der aldehyden en der

alcoholen in zich; het verliest bij verhitting gemakkelijk water en gaat dan in crotonaldehyde $CH_3—CH=CH—C\overset{H}{\underset{O}{}}$ over, waaruit het ook door opneming van de elementen van het water kan ontstaan. Door opneming van waterstof geeft het een der butylglycolen; door oxydatie, bv. met zilveroxyde, een zuur met hetzelfde aantal C-atomen.

Het is primair aldehyde en secundaire alcohol en zal dus nog twee isomeeren hebben $CH_2OH—CH_2—CH_2—C\overset{H}{\underset{O}{}}$ en $CH_3—CH_2—C\overset{H}{\underset{OH}{}}C\overset{H}{\underset{O}{}}$ met dezelfde normale koolstofketen, en verder nog andere als $\begin{matrix}CH_2OH\\ \diagup\\ CH\\ \diagdown\\ CH_3\end{matrix}—C\overset{H}{\underset{O}{}}$ en $\begin{matrix}CH_3\\ \diagup\\ C\\ \diagdown\\ CH_3\end{matrix}—C\overset{H}{\underset{OH}{}}C\overset{H}{\underset{O}{}}$ ongerekend nog de isomeere ketolen.

De eerste term der **ketolen** of **acetolen**, acetol, acetonalcohol of acetylcarbinol genaamd, $CH_3—CO—C\overset{H_2}{\underset{OH}{}}$ is alleen in waterige oplossing verkregen. Hij ontstaat bv. bij de verzeeping van de monohalogeensubstitutieproducten van het aceton, die zijne halogeenwaterstofzure aethers zijn, en waaruit, zoo noodig, eerst andere, b. v. de azijnzure, bereid kunnen worden.

Eene waterige oplossing van het acetol ontstaat ook als men den onverzadigden alcohol $CH\equiv C—CH_2OH$, met behulp van kwikbromide, water laat opnemen, omdat $CH_2=COH—CH_2OH$ zich in $CH_3—CO—CH_2OH$ kan omzetten (zie blz. 120).

Bij de pogingen om het lichaam af te zonderen wordt het ontleed. Die ontleding schijnt reeds bij de gewone temperatuur onder den invloed van alkaliën plaats te vinden en tot de vorming van een primair aldehyde aanleiding te geven; van daar de gemakkelijke oxydeerbaarheid in alkalische vloeistoffen bv. door koperhydroxyde.

Het acetol is een α ketol.

Als voorbeeld van een γ **ketol** kan dienen de aceto-

propylalcohol $CH_3CO-CH_2-CH_2-CH_2OH$ en als voorbeeld van een δ ketol de acetobutylalcohol $CH_3CO-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2OH$, die eveneens uit de overeenkomstige gehalogeneerde ketonen ontstaan. Zij zijn afgezonderd en vooral de laatste is door alkaliën niet zoo gemakkelijk ontleedbaar als de α verbinding. Hij heeft dan ook geene reduceerende eigenschappen, ofschoon hij geoxydeerd kan worden, waarbij een zuur met hetzelfde aantal koolstofatomen ontstaat.

Beiden zijn primaire alcoholen en tevens ketonen. Door reductie geven zij onder anderen glycolen.

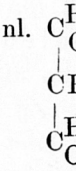
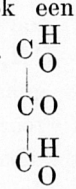
Als voorbeeld van een β ketol en wel van een, dat tertiaire alcohol is, diene de diacetonalcohol $CH_3-CO-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-OH$, die onder anderen uit het diacetonamine

$$CH_3-CO-CH_2-\overset{CH_3}{\underset{CH_3}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-NH_2,$$

een der inwerkingsproducten van ammoniak op aceton, verkregen is en zich ook vormt bij de condensatie van aceton onder den invloed van alkaliën.

De tot nog toe beschouwde aldolen en ketolen zijn de eenvoudigste; zij staan in nauw verband tot de glycolen; maar ook van de andere meerwaardige alcoholen zijn aldolen en ketolen mogelijk. Zoo kan men bv. van het glycerine verwachten 1° een lichaam, dat primair aldehyde en α glycol (primair secundair) tevens is, 2° een dat secundair aldehyde en tweemaal primaire alcohol is, nl. $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CHOH \\ | \\ C\overset{H}{\underset{O}{}} \end{matrix}$ en $\begin{matrix} CH_2OH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_2OH \end{matrix}$

Verder lichamen, die tweemaal aldehyde en eens alcohol

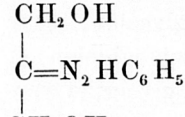
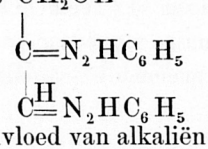
zijn nl.  en  aldehyde is, nl. 

De aldolen van het glycerine, nl. het primaire mono-aldehyde en het secundaire, heeten glycerinaldehyde (glycerose) en dioxyaceton.

Beiden ontstaan bij verschillende oxydaties van glycerine; b. v. met salpeterzuur, met broom en natronloog, met platinazwart enz.; 't beste uit loodglyceraat en broom.

Het hoofdproduct in 't laatste geval schijnt het secundaire aldehyde, het dioxyaceton, te zijn.

Zij leveren gemakkelijk condensatieproducten onder den invloed van alkaliën; van daar, dat bij de behandeling van $CH_2Br—CHBr—C\overset{H}{O}$ α β dibroompropionaldehyde (acroleïnedibromide) met barytwater, waarbij het glycerinealdehyde zou kunnen ontstaan, een condensatieproduct (waarvan later) optreedt.

Zij hebben het additievermogen der aldehyden; maar tevens eigenaardige eigenschappen, die bij α aldolen en ketolen voorkomen. Als voorbeeld moge de werking der hydrazinen, b. v. die van phenylhydrazine $C_6H_5NHNH_2$, dienen. Op de aldehyden (zie blz. 158) bestaat de werking daarvan in additie en daarna uittreding van water, zoodat uit dioxyaceton b. v.  zou moeten ontstaan; zulke lichamen heeten hydrazonen. Zij geven bij verdere behandeling met het hydrazine lichamen, die men osazonen noemt, zooals 

De α aldolen en ketolen, die onder den invloed van alkaliën ontleed worden, schijnen nl. bij tegenwoordigheid van het hydrazine in waterige oplossing, geoxydeerd te kunnen worden, zoodat er een aldehyde uit ontstaat, dat weer op een molecuul hydrazine werkt.

Op analoge wijze als uit glycerine kan men ook uit erythriet aldolen en ketolen krijgen.

Het primaire mono-aldehyde van den normalen vijfwaardigen alcohol arabiet is de arabinose; een gekristalliseerd lichaam, dat hoofdzakelijk uit Arabische gom, beter nog uit kersengom, door koking met verdund zwavelzuur bereid wordt. Zij heeft een sterk rechtsdraaiend vermogen en de eigenschappen der primaire aldehyden, de geschiktheid voor additie, voor oxydatie enz. De reductie met behulp van natriumamalgama en water levert arabiet. Met phenylhydrazine geeft zij, op gelijke wijze als de aldehyden van het glycerine, een osazon: phenylarabinosazon.

Een homoloog van de arabinose schijnt de rhamnose (isodulciet) te zijn, een lichaam dat eveneens fraai kristalliseert, een zwak rechtsdraaiend vermogen heeft en onder allerlei namen beschreven is. Zij ontstaat nl. bij de splitsing, onder wateropneming (hydrolyse), in tegenwoordigheid van verdunde zuren, uit vele in de natuur voorkomende stoffen, die vroeger tot de glycosiden (zie blz. 197) gerekend werden; zooals quercitrine, xanthorhamnine, naringine, etc.

De rhamnose heeft het additievermogen en de reduceerende eigenschappen der primaire aldehyden en verder de eigenschappen der alcoholen, zoodat zij metaalverbindingen en samengestelde aethers levert. Zij gelijkt in vele eigenschappen op de aldehyden der zeswaardige alcoholen.

Van den normalen zeswaardigen alcohol manniet kan men, althans wat de relatieve plaats der carbonylgroep aangaat, drie mono-aldehyden verwachten, een primair en twee secundaire, nl. $C\frac{H_2}{OH}-C\frac{H}{OH}-C\frac{H}{OH}-C\frac{H}{OH}-C\frac{H}{OH}-C\frac{H}{=O}$.

$C\frac{H_2}{OH}-C\frac{H}{OH}-C\frac{H}{OH}-C\frac{H}{OH}-CO-C\frac{H_2}{OH}$

$C\frac{H_2}{OH}-C\frac{H}{OH}-C\frac{H}{OH}-CO-C\frac{H}{OH}-C\frac{H_2}{OH}$

Als het eerste wordt gewoonlijk beschouwd het in de natuur voorkomende lichaam, dat de namen dextrose, glycose of druivensuiker gekregen heeft. Als het tweede beschouwt men de laevulose, terwijl het derde nog onbekend schijnt te zijn. Beiden geven bij de reductie onder anderen manniet.

De glycose is eene vaste, kleurlooze, gekristalliseerde stof; zij heeft een zoeten smaak, waarvan de benaming *glycose* afkomstig is.

Zij komt vrij in de natuur voor; in vele zoete vruchten, zooals druiven, vijgen, kersen, pruimen enz. van daar de benaming *druivensuiker*, verder in vele andere plantendeelen, bloemen enz. en is een voornaam bestanddeel van honig. In het dierlijk organisme komt zij eveneens voor, bv. in de urine, voornamelijk bij sommige ziekten, zooals *diabetes mellitus*.

Behalve vrije glycose levert de natuur vele derivaten er van, waaruit zij gewoonlijk bereid wordt.

De glycose is zeer gemakkelijk oplosbaar in water, minder gemakkelijk in absoluten alcohol, onoplosbaar in aether. Gewoonlijk kristalliseert zij uit waterige oplossingen, verbonden met een molecuul water. Bij 30—35° evenwel kristalliseert zij uit zeer sterke waterige oplossingen zonder water, en eveneens uit oplossingen in absoluten alcohol en in methylalcohol. Zij smelt in watervrijen toestand bij 146°.

De waterige oplossing heeft een rechtsdraaiend vermogen, van daar de benaming *dextrose*. De grootte der draaiing hangt af van de hoeveelheid der glycose, die zich in de oplossing bevindt. Hierbij doet zich het opmerkelijke verschijnsel voor dat het draaiingsvermogen van eene versch bereide oplossing tot de helft afneemt door verwarming en door staan. Men bestempelt dit verschijnsel met den naam van birotatie.

Door verhitting boven het smeltpunt treedt er eerst één molecuul water uit en ontstaat er een amorph lichaam met zeer zwak zoeten smaak, dat bij behandeling met verdunde zuren, door opneming van water, weer in glycose overgaat. Men noemt het glycosaan. Bij verdere verhitting treedt er meer water uit en er vormen zich bruin gekleurde, amorphe lichamen, met

meer of min bitteren smaak, dit mengsel wordt met den naam van *caramel* aangeduid. De eigenschappen er van, zooals oplosbaarheid in alcohol van verschillende sterkte, hangen onder anderen van den graad en den duur der verhitting af, die soms onder bijvoeging van zouten plaats heeft; het wordt gebruikt in de huishouding, in de banketbakkerij en door likeurfabrikanten als kleurmiddel.

De glycose is een α aldol en heeft dus de eigenschappen dezer lichamen. Men kan er glycosaten van maken, op de wijze zooals bij de meerwaardige alcoholen is beschreven, want zij is een vijfwaardige alcohol. Doch daar zij tevens primair aldehyde en dus gemakkelijk voor oxydatie vatbaar is, zullen er onder de glycosaten zijn, die in waterige oplossing eene verandering ondergaan.

De alkaliglycosaten bv. zullen in waterige oplossing door de zuurstof der lucht geoxydeerd worden, tot bruine niet nader bekende lichamen (humusstoffen), iets dergelijks als bij het gewone aethylaldehyde plaats heeft. Alkalische glycoseoplossingen worden bij verwarming in de lucht bruin. De cuprikalium- (of natrium) glycosaten, die, evenals de overeenkomstige verbindingen van andere meerwaardige alcoholen, met donkerblauwe kleur in water oplosbaar zijn, scheiden na verloop van eenigen tijd, sneller bij verwarmiug, geel cuprohydroxyde, rood cupro-oxyde of glanzend koper af; dit hangt van de concentratie der oplossingen en van de temperatuur af.

De glycose levert samengestelde aethers bij de inwerking van zuren, bv. met zwavelzuur, als men zorgt dat geene verwarming plaats vindt; eveneens met salpeterzuur.

Bij de werking van anhydriden schijnen er aethers van een condensatieproduct te ontstaan, dat gevormd is uit twee moleculen glycose minus een molec. water; zoo krijgt men b. v. met azijnzuuranhydride en natriumacetaat, een gekristalliseerden azijnzuren aether, octacetyldiglucose. Een hiermede overeenkomende benzoëzure aether ontstaat op analoge wijze als bij het glycerine vermeld is (zie blz. 129).

Dat zij ook het additievermogen der aldehyden bezit, blijkt reeds uit de vorming van manniet bij behandeling met natriumamalgama en water. Meestal echter wordt de additie door

eene uittreding van water gevolgd; bv. bij die van ammoniak en van ammoniakderivaten. Van de laatste zij hier vermeld het hydrazon (zie blz. 180), dat uit phenylhydrazine met glycose ontstaat en $C_6H_{12}O_5N_2HC_6H_5$ tot samenstelling heeft; het is gekristalliseerd en gemakkelijk in water oplosbaar. Verhit men de waterige oplossing er van met de azijnzure verbinding van het phenylhydrazine, dan scheidt zich een in water zeer moeilijk oplosbaar, geel gekleurd, gekristalliseerd lichaam af, dat $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$ tot samenstelling heeft en den naam van phenylglycosazon heeft gekregen. Het smelt bij 204°. Bij de vorming van dit lichaam wordt een gedeelte van het hydrazine, door opneming van twee atomen waterstof, ontleed en de glucose tot een keton geoxydeerd, dat opnieuw op het phenylhydrazine werkt.

Het phenylglycosazon wordt door opneming van waterstof gesplitst en geeft, nevens de reductieproducten van het phenylhydrazine, een lichaam, dat de samenstelling $C_6H_{10}O_5NH_2$ heeft, maar geen derivaat van de glycose schijnt te zijn, men noemt het isoglycosamine; wij komen er later op terug. Het isoglycosamine geeft bij behandeling met phenylhydrazine het phenylglycosazon terug.

Bij behandeling met zoutzuur wordt het phenylglycosazon, onder opneming van water gesplitst, in twee moleculen phenylhydrazine en een molecuul van het oxydatieproduct der glycose, waarvan het osazon een derivaat is, vermoedelijk:

$CH_2OH(CHOH)_3COC\overset{H}{\underset{O}{}}$. Dit heeft den naam van glycoson gekregen.

Het glycoson geeft als alcohol metaalverbindingen en heeft als aldehyde reductie- en additievermogen. Zoo geeft het bv. met phenylhydrazine, het phenylglycosazon terug. Voor gisting schijnt het niet vatbaar te zijn.

Ook met sommige koolstofverbindingen geeft de glycose additieproducten, evenals andere aldehyden.

Dat de glycose gemakkelijk oxydeerbaar is bespraken wij reeds bij de glycosaten. Zij scheidt uit eene ammoniakale zilverzoutoplossing het zilver als een spiegel af, vooral als er

nog een alkali bij gevoegd is; het schijnt, dat zij hierbij bijna geheel tot mierenzuur geoxydeerd kan worden, zoodat één molecuul glycose 12 atomen zilver vrijmaakt. Met bruinsteen en zwavelzuur wordt ook mierenzuur geboren.

De gemakkelijke oxydeerbaarheid der glycose, vooral in alkalische vloeistoffen, maakt haar tot een veel gebruikt reductiemiddel. De hoeveelheid zuurstof, die zij opneemt, of de hoeveelheid waterstof, die zij afstaat, is niet altijd dezelfde en hangt bij de werking eener zelfde stof geheel van de omstandheden af. De oxydatie gaat bijna altijd verder dan tot het overeenkomstige zuur. Alleen als men de glycose in waterige oplossing met chloor behandelt en dan zilveroxyde toevoegt, ontstaat het overeenkomstige eenbasische zuur: glyconzuur $C_6H_{12}O_7$. Bij koking met salpeterzuur vormt zich het tweebasische zuur: $C_6H_{10}O_8$ suikerzuur; dit wordt als karakteristiek voor de glycose beschouwd, omdat het suikerzuur tot nog toe uit geene andere lichamen dan glycose en zijne derivaten is verkregen geworden.

De glycose reduceert platina- goud- zilver- bismuth- en ook mercuri- en cuprizouten; de laatsten soms tot mercuro- en cuproverbindingen, soms tot metaal. Zelfs uit eene zure oplossing van azijnzuur koper, reagens van Barfoed, slaat glycose in de koude cuprohydroxyde neer.

Bij verhitting met verdund zoutzuur ontstaat onder anderen laevulinezuur: $CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOH$.

Van belang is verder de werking van alkaliën, die zeer verschillende resultaten kan leveren, naar gelang van het alkali, dat aangewend wordt, de concentratie der oplossing en de temperatuur. Zoo geeft b.v. kalkmelk reeds bij de gewone temperatuur een calciumzout van het saccharinezuur $C_6H_{12}O_6$; terwijl met barytwater onder bepaalde omstandigheden veel melkzuur $CH_3—C\overset{H}{\underset{OH}{—}}C\overset{O}{\underset{OH}{}}$ ontstaat.

Melkzuur kan ook op eene andere wijze uit de glycose verkregen worden, nl. door eene soort van bacteriën, die onder anderen in rottende kaas aanwezig zijn en de zoogenaamde melkzuurgisting teweeg brengen.

Verder kan de glycose de alcoholische gisting ondergaan, waarbij zij twee moleculen koolzuurgas en twee moleculen aethylalcohol levert, als de omstandigheden gunstig zijn (zie blz. 96).

Hiervan kan men gebruik maken voor hare quantitatieve bepaling; men behoeft dan slechts de hoeveelheid koolzuurgas te wegen, die door eene zekere hoeveelheid onder de opgegeven omstandigheden geleverd wordt.

Gewoonlijk echter wordt zij quantitatief bepaald met behulp van Fehling's vloeistof; dit is een oxydatiemiddel, dat, onder zekere omstandigheden aangewend, aan twee moleculen glycose vijf atomen zuurstof afgeeft. Men moet dus, alvorens er gebruik van te maken zeker zijn van de afwezigheid van andere, onder die omstandigheden eveneens oxydeerbare, stoffen en van de aanwezigheid der glycose.

De vloeistof van Fehling is eene alkalische oplossing van een wijnsteenzuurzout, nl. kaliumcupritartraat, d. w. z. van eene verbinding die gedeeltelijk alcoholaat van een glycol is; het wijnsteenzuur is nl. tweemaal zuur en tweemaal alcohol en hieruit verkrijgt men het door er een cuprizout (b. v. het sulfaat) en een alkali in overmaat aan toe te voegen. Het is eene donkerblauwe vloeistof, waarvan het kopergehalte, als men het cuprizout nauwkeurig afgewogen en alles tot een bepaald volumen gebracht heeft, bekend is. Bij een zekeren graad van verdunning en een zekere temperatuur werkt het zoodanig oxydeerend, dat er rood cupro-oxyde of geel cuprohydroxyde uit neerslaat. Uit de hoeveelheid hiervan, die door een bepaald volumen der glycose oplossing, wier sterkte men bepalen wil, gevormd wordt of uit de hoeveelheid glycose oplossing, die uit een bepaald volumen van Fehling's vloeistof al het koper als cupro-oxyde neerslaat, laat zich de hoeveelheid glycose berekenen, die aanwezig was; mits men zorgt, dat bij de oxydatie de zuurstof der lucht geene vrije toetreding heeft.

Men kan de hoeveelheid glycose in eene oplossing ook bepalen uit de draaiing van het polarisatievlak van het licht, men moet dan echter zeker zijn, dat geene andere optisch actieve lichamen en geen lichamen, die op het rotatievermogen van de glycose invloed uitoefenen, aanwezig zijn.

Moeilijker dan de quantitatieve bepaling is echter het qualitatief aantoonen der glycose, vooral in dierlijke vloeistoffen. Volkomen zekerheid bestaat alleen dan, als zij is afgezonderd. Daar dit echter, vooral als zij slechts in geringe hoeveelheid aanwezig is, zeer lastig is, tracht men de aanwezigheid waarschijnlijk te maken, door de vorming van den benzoëzuren aether of van het phenylglycosazone, door de alcoholische gisting, door het rechtsdraaiend vermogen enz.

Polyglycosen. Tot de derivaten der glycose, welke de natuur levert, behooren eenige lichamen, die eene samenstelling hebben, overeenkomende met die van n moleculen glycose minus $n-1$ of minus n moleculen water, dit is, als n groot wordt, niet meer door de analyse uit te maken. De samenstelling is dus $n\,C_6\,H_{12}\,O_6 - (n-1)\,H_2O$ of $n\,C_6\,H_{10}\,O_5$.

Men kan ze polyglycosen noemen, evenals de lichamen, die uit meerdere moleculen glycol geboren worden, door uittreding van water, polyglycolen heeten. Zij zijn, evenals de polyglycolen, aether en alcohol tegelijk, maar missen meestal de eigenschappen der aldehyden; zij zijn dan geen aldolen of ketolen meer.

Reeds wanneer twee moleculen glycose, onder uittreding van water, zich vereenigen, kan dit op velerlei wijzen geschieden, naar gelang der verschillende O H-groepen van beide moleculen, die aan de watervorming deelnemen. Verdwijnt tevens de functie aldehyde, dan kan dit veroorzaakt worden òf door eene condensatie analoog aan die, waarbij aldol uit aethylaldehyde geboren wordt, of door eene polymerisatie gelijk aan die, waardoor paraldehyde ontstaat.

Door vereeniging van twee moleculen glycose, onder uittreding van één molecuul water, kan dus reeds een groot aantal isomeeren ontstaan, en als meer dan twee moleculen zich op dergelijke wijze vereenigen, wordt dit nog grooter.

Hoe die condensatie van glycose plaats heeft is tot nog toe niet uitgemaakt, maar alle condensatieproducten, zoowel die welke de natuur oplevert, als die welke door kunst verkregen zijn, hebben de functies van aether en van meerwaardigen alcohol, soms die van aldehyde. Zij kunnen altijd door opne-

ming van de elementen van het water, evenals de aethers, onder den invloed van zuren, in glycose overgaan.

Van de in de natuur voorkomende polyglycosen zullen er hier hoofdzakelijk twee behandeld worden, amylum *) (*zetmeel*) en cellulose.

Amylum is eene vaste, witte, in water onoplosbare stof, die uit microscopische korreltjes van verschillenden vorm en van verschillende grootte, naar gelang der plant, waarvan zij afkomstig is, bestaat. Men verkrijgt het uit verschillende zaden, granen, rijst, maïs, kastanjes enz. ook uit het merg van palmen, uit wortels, knollen, aardappelen enz., door deze plantendeelen fijn te maken en met water uit te wasschen; het zet zich uit het water af, vandaar den naam *zetmeel*.

Voorloopig worden nog alle amylumsoorten als dezelfde stof beschouwd en de geringe verschillen, die men heeft waargenomen, worden toegeschreven aan de organische structuur, verschil in dichtheid enz. **) Het is echter zeer waarschijnlijk, dat er chemische isomeeren onder zijn.

Bij verhitting op 170°—200° wordt het amylum geelachtig gekleurd en gaat over in een mengsel van dextrine en glycosaan, die beiden in water oplosbaar zijn; dit gerooste amylum vindt in de nijverheid toepassing. Bij sterkere verhitting verkoolt het amylum onder ontwijken van water en van andere vluchtige producten.

Amylum is onoplosbaar in water en in alle gewone oplosmiddelen. Door de aanwezigheid van verschillende stoffen, eenige zouten enz. kan het in zelfstandigheden overgaan, die in water oplosbaar zijn.

Bij verwarming met water zwelt het amylum op en geeft met eene groote hoeveelheid water eene pap, die men *stijfsel* noemt. Eene oplossing is het niet, het is een vasthouden van het water, zooals men dit meer bij colloïdale lichamen aantreft. Bij bevriezing dier pap scheidt zich het amylum van

*) Van ἄμυλον.

**) Ook schijnt het op de beschreven wijze afgescheiden amylum nog sporen van eene andere stof, wellicht eene soort van cellulose, te bevatten.

het water; maar het wordt dan eene amorphe, hoornachtige massa, die men ook verkrijgt als men stijfselpap bij de gewone temperatuur laat indrogen. Of het amylum hierbij reeds eene verandering heeft ondergaan is niet bekend. Verhit men het met water op hooge temperatuur, dan gaat het onder opneming er van in oplosbare stoffen, dextrine en glycose over.

Als meerwaardige alcohol geeft het metaalverbindingen, b. v. een onoplosbaar praecipitaat wanneer men met water verdunde stijfsel bij eene kokende oplossing van barium- of calciumhydroxyde voegt of bij eene van basisch loodacetaat. Als men amylum in kali of natronoplossing brengt, lost het op onder vorming van metaalverbindingen, die er door alcohol uit neergeslagen kunnen worden; zij bevatten slechts één atoom kalium of natrium op 24 koolstofatomen, waaruit volgt, dat het molecuul amylum minstens 24 C-atomen bevatten moet.

Het geeft ook samengestelde aethers, bv. met salpeterzuur verschillende nitraten, die in water onoplosbaar zijn, maar oplosbaar in salpeterzuur; men noemt ze *xyloïdine*; dit ontploft reeds bij 180°. Ook andere samengestelde aethers zijn bereid, bv. de azijnzure.

Door koken met zeer verdunde zuren wordt het amylum, evenals alle aethers, onder opneming van water gesplitst en geeft eerst dextrine en glycose, vervolgens enkel glycose. Bij langdurige koking met minder verdunde zuren ontstaat ten slotte uit de gevormde glycose, laevulinezuur (zie blz. 185).

Amylum is geen aldehyde, het heeft dus geen additievermogen en oefent geene reduceerende werkingen uit.

Bij oxydatie levert het dezelfde producten als glycose, nl. suikerzuur en oxaalzuur of glyconzuur, afhankelijk van het oxydatiemiddel. Met bruinsteen en verdund zwavelzuur geeft het mierenzuur en koolzuur.

Bijzondere vermelding verdient het gedrag tegen broom en jood. Wanneer het amylum volkomen droog is werken deze stoffen er niet op, maar in tegenwoordigheid van water, broom- of joodwaterstof, geeft het verbindingen met halogeenwaterstof en het halogeen tegelijk.

De verbinding met broomwaterstof en broom is geel of rood,

naar gelang van het broomgehalte, die met joodwaterstof en jood is in vochtigen toestand blauw, in drogen bruin. Deze verbindingen worden gemakkelijk ontleed door alcohol en door verwarmen met water.

Men gebruikt de vorming der blauwe verbinding, welke op 24 C-atomen ongeveer één molecuul joodwaterstof en 4 atomen jood bevat ter aantooning van het amylum. Verhit men het blauwe joodamylum met water, dan gaat de kleur weg, maar zij kan bij bekoeling terugkeeren, als men nl. niet te lang en niet te sterk verhit heeft, want dan is óf het jood vervluchtigd of wel het amylum is door het joodwaterstof in dextrine en glycose omgezet; in 't laatste geval kan de vloeistof bij bekoeling eene violette of roode kleur aannemen, door het gevormde dextrine.

Evenals door verdunde zuren, kan het amylum, ook onder opneming van water, gesplitst worden door eene stof, die den naam van *diastase* draagt. Deze stof behoort tot de zoogenaamde enzymen*), *chemische fermenten*, en wel tot de klasse der *diastatische* enzymen; dit zijn stikstofhoudende lichamen, die vele eigenschappen gemeen hebben met eiwitstoffen, b.v. door verhitting veranderd worden, zoodat hun splitsend vermogen vernietigd is, door alcohol uit de waterige oplossing neergeslagen worden enz. De diastase is een amorphe, in water oplosbare stof, welke zich b.v. bij de kieming van granen vormt, vermoedelijk door eene omzetting van het planteneiwit. Gekiemd graan (mout) wordt met lauw water uitgetrokken, als men zich eene oplossing van diastase verschaffen wil. Diastatische enzymen komen in vele andere planten en plantendeelen voor en ook in het dierlijk organisme, b.v. in het speeksel, zoodat ook dit het amylum in oplosbare verbindingen omzet; het hierin aanwezige diastatisch enzym heet *ptyaline*. **)

De diastase splitst echter het amylum op eene eenigszins andere wijze dan de verdunde zuren, er ontstaat nl. geen glycose, maar een diglycose, die den naam van maltose, naar hare bereiding met mout, gekregen heeft. De hoeveelheid

*) Van ζύμη gist. Diastase van διάστασις scheiding.

**) Van πτύαλον speeksel.

maltose, die men verkrijgt hangt af van de temperatuur, waarbij de diastase heeft gewerkt; de beste temperatuur is tusschen 50 en 60°.

De producten, die men op deze wijze verkregen heeft, zijn:

1° oplosbaar amylum of amylodextrine, dat nog de blauwe joodreactie geeft en amorph is.

2° erythrodextrine*), dat een violette of roode joodreactie geeft, in geheel zuiveren toestand geen reductievermogen heeft en amorph is.

3° achroodextrine**), dat geene joodreactie geeft en amorph is.

4° maltodextrine, dat ook geene joodreactie geeft en een zwak reductievermogen bezit voor Fehling's proefvocht; het is amorph.

5° maltose, deze is gekristalliseerd, geeft geene joodreactie, reduceert Fehling's proefvocht, maar niet het reagens van Barfoed.

Door verdunde zuren gaan allen in glycose over. Diastase werkt niet meer op achroodextrine en maltose. Allen hebben, evenals de glycose, in waterige oplossing een rechtsdraaiend vermogen, dat het sterkst is bij amylodextrine, 't zwakst bij maltose, maar toch altijd nog veel sterker dan dat van glycose.

Zetmeel en dextrine zijn niet direct voor alcoholgisting vatbaar, wel maltose. Scheidt echter de gist een diastatisch enzym af, dat het zetmeel eerst omzet, dan kan er gisting van de gevormde glycose tot alcohol plaats vinden.

In vochtigen toestand wordt het zetmeel gemakkelijk door schimmels ontleed, onder vorming van melkzuur, boterzuur enz.

Dextrinen zijn kleurlooze, in water oplosbare, in alcohol onoplosbare, amorphe lichamen, die uiterst moeilijk zuiver te krijgen zijn. Zij gedragen zich als alcoholen en als aethers, zijn dus door koking met verdunde zuren, onder opneming van water, te splitsen in glycose. Zij worden in de nijverheid in plaats van gom aangewend.

Dextrineachtige lichamen zijn ook verkregen door condensatie van glycose met behulp van zuren, zooals zwavelzuur en zoutzuur.

*) Van ἐρυθρός rood. **) Van ἄχροος zonder kleur.

Maltose is een diglycose $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$, die met een molecuul water in fijne naaldjes kristalliseert, en minder oplosbaar is in water en in alcohol dan glycose. Zij heeft in waterige oplossing een rechtsdraaiend vermogen, met deze eigenaardigheid, dat het draaiend vermogen bij het staan der oplossing toeneemt tot het tweemaal zoo sterk is als dadelijk na de bereiding; men noemt dit de **halfrotatie**.

Zij gedraagt zich als een alcohol, geeft dus metaalverbindingen en samengestelde aethers, en als een aether, zij laat zich nl. door zuren in glycose omzetten. Tevens is zij ook aldehyde, zij reduceert Fehling's proefvocht maar niet zoo sterk als glycose; de hoeveelheid koperoxydule, die zij onder dezelfde omstandigheden afscheidt, bedraagt slechts $^2/_3$ van die welke de glycose levert. Filtreert men de vloeistof daarna af, en verhit haar met een zuur, dan heeft zij opnieuw het vermogen om Fehling's proefvocht te reduceeren en scheidt dan nog zooveel koperoxydule af, dat de geheele hoeveelheid gelijk is aan die, welke gevormd wordt als men de maltose vooraf door koking met een verdund zuur in glycose omzet. Zij reduceert het koperacetaat niet en onderscheidt zich ook daardoor van de glycose.

Bij andere oxydaties geeft zij dezelfde producten als glycose.

Met phenylhydrazine ontstaat $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$ **phenylmaltosazon**, dat bij 206° smelt en gele naalden vormt.

Een aan het amylum misschien verwant lichaam komt in Euglena viridis (eene infusoria) voor en wordt *paramylum* genoemd. Het is in water onoplosbaar; door koking met zuren schijnt het glycose te geven, niet door diastase.

Een wellicht aan dextrine verwant lichaam wordt in de lever en andere organen gevonden, ook bij mollusken; men schijnt het eveneens in het plantenrijk te hebben aangetroffen en noemt het *glycogeen*. Het is in water oplosbaar en slaat door alcohol als een wit poeder neer, dat door jood rood gekleurd wordt. Het heeft een sterk rechtsdraaiend vermogen en schijnt uiterst gemakkelijk door diastatische fermenten in glycose over te gaan.

Als een ander aan het amylum verwant lichaam kan ook het *lichenine* genoemd worden, dat in vele mossoorten, vooral in het IJslandsche mos, voorkomt. Het geeft bij koking met water eene gelei, en bij koking met zuren, glycose en andere lichamen.

Als lichamen, die aan maltose verwant zijn, kunnen genoemd worden *melezitose* en *mycose* (*trehalose*). Melezitose is aanwezig in de mannasoort, die door Larix

europaea afgescheiden wordt en den naam draagt van manna van Briançon, verder in de manna van Alhagi Maurorum, eene leguminose. Zij is gekristalliseerd en levert bij koking met verdunde zuren, naar 't schijnt, glycose. Zij heeft geene reduceerende eigenschappen, maar geeft wel een derivaat met phenylhydrazine.

Mycose komt voor in sommige zwammen, b. v. Judasooren, in het moederkoorn en in de Trehalamanna. Ook zij kristalliseert zeer fraai, heeft een rechtsdraaiend vermogen, bezit geene eigenschappen van een aldehyde en schijnt bij koking met verdunde zuren glycose te geven.

De tweede in de natuur voorkomende polyglycose, welke hier behandeld wordt, is de cellulose. Zij is eene vaste, amorphe, kleurlooze stof, onoplosbaar in alle bekende oplosmiddelen.

Zij vormt den wand der plantencellen, en komt ook in het dierlijk organisme voor; de mantel der *tunicaten* is er uit gevormd.

Het is niet gemakkelijk zich cellulose in zuiveren toestand te verschaffen, want zij houdt, als colloïdale zelfstandigheid, vele stoffen vast, die zich uiterst moeilijk laten verwijderen. Eene vrij zuivere cellulose zijn gereinigde watten, en nog beter wellicht zuiver filtreerpapier, ofschoon het niet onmogelijk is, dat dit door al de behandelingen, waaraan men het bij de bereiding onderwerpt, reeds eene verandering heeft ondergaan. Evenals alle amylumsoorten, worden ook alle celluiosesoorten *voorloopig* voor identiek gehouden, ofschoon van een lichaam met zulk een buitengewoon hoog molecuulgewicht als men aan de cellulose moet toeschrijven en dat een condensatieproduct is van glycose, een enorm aantal isomeeren denkbaar zijn. Sommige onderzoekers maken ook reeds een onderscheid en gebruiken de namen *vasculose*, *fibrose*, *lignine*, *cutose*, enz.

De cellulose gedraagt zich als een meerwaardige alcohol en als een aether, niet als een aldehyde. Zij geeft bv. metaalverbindingen en samengestelde aethers, en neemt onder den invloed van zuren water op, zoodat ten slotte glycose ontstaat.

Met kaliloog van bepaalde sterkte kan de cellulose eene daarin oplosbare verbinding geven, die door alcohol neergeslagen, en door water ontleed wordt. Bij andere sterkte van de loog ontstaat deze verbinding niet, maar schrompelt de cellulose

samen; vandaar dat men niet alle kaliloog door papier kan filtreeren.

Met eene oplossing van basisch loodacetaat geeft zij eene loodverbinding; oplossingen van basisch loodacetaat van bepaalde sterkte kan men daarom niet door papier filtreeren.

De voornaamste metaalverbinding der cellulose is die van koper en ammoniak. Brengt men cellulose in de donkerblauwe vloeistof, welke bij behandeling van koperhydroxyde met waterige ammoniakoplossing *) ontstaat, dan lost zij daarin op, de hoeveelheid hangt af van de concentratie; bij verdunning slaat er cellulose in vlokken neer, eveneens door de toevoeging van zuren en van vele zouten. Hiervan wordt gebruik gemaakt ter herkenning van cellulose, en eveneens om haar te zuiveren; de vlokken, die aldus worden afgescheiden, vereenigen zich bij het drogen tot eene hoornachtige massa. De werking van zuren kan (evenals die van zuuranhydriden) tot de vorming van samengestelde aethers leiden, maar ook tot eene opneming van water; dit hangt van hunne sterkte af.

Brengt men cellulose in het sterkste salpeterzuur of in een mengsel van salpeterzuur (of salpeter) en zwavelzuur, dan wordt zij in een mengsel van nitraten of salpeterzure aethers omgezet. Er zijn verschillende van bekend, die men als di-, tri-, tetra-, penta- en hexanitraat onderscheidt; aan het laatste geeft men de samenstelling $n C_{12} H_{14} O_4 (NO_3)_6$, aan het eerste $nC_{12} H_{18} O_8 (NO_3)_2$. Het hangt van de sterkte van het zuur en van den duur der inwerking af, welke der nitraten zich vormen.

Het hexanitraat is het hoofdbestanddeel van *schietkatoen* of *pyroxyline*, dat echter ook penta- en tetranitraat bevat. Het hexanitraat schijnt onoplosbaar te zijn in een mengsel van alcohol en aether, waarin de anderen oplossen. Het is gemakkelijk brandbaar en ontploft reeds bij 160°—170°. Het schietkatoen is moeilijk door uitwasschen geheel van zuur te bevrijden en hierdoor kan zelfontleding plaats hebben. Om het als ontploffingsmiddel te kunnen gebruiken, bv. voor tor-

*) Reagens van Schweizer.

pedo's, wordt het onder water fijn gemalen en dan sterk samengeperst tot harde blokken.

Een mengsel van tri- en tetranitraat dient ter bereiding van *collodion*, dit is eene oplossing er van in alcohol bevattenden aether. Bij verdamping van het oplosmiddel blijft het als eene dunne doorzichtige huid achter; van daar het gebruik in de geneeskunde om wonden af te sluiten, waartoe het gewoonlijk nog met ricinusolie vermengd wordt, en in de photographie om er lichtbeelden in te vormen.

Vermengd met kamfer en andere stoffen, b.v. kleurmiddelen dient het ter vervaardiging van allerlei voorwerpen: broches, kammen enz. en draagt den naam van *celluloïd*.

Door reductiemiddelen kan men uit de cellulosenitraten cellulose terugkrijgen.

Een celluloseacetaat wordt verkregen door cellulose met azijnzuuranhydride te verhitten tot zij is opgelost en dan in water uit te gieten.

Zoowel de salpeterzure als de azijnzure aethers der cellulose, lossen in warm nitrobenzol op en deze oplossing, al bevat zij er ook zeer weinig van, stolt bij bekoeling tot een gelei.

De oplossing van cellulose in koperoxydammoniak en die harer samengestelde aethers zijn in zuiveren toestand optisch inactief. Het is echter zeer moeilijk ze geheel zuiver te hebben, daar de cellulose zeer gemakkelijk, onder den invloed van zuren, water opneemt en in actieve producten overgaat.

De eerste werking der zuren bestaat in de vorming van hydrocellulose een wit poeder, dat nog bijna alle reacties der cellulose vertoont. Papier en watten bv. gaan vrij spoedig onder den invloed van vochtig zoutzuurgas in hydrocellulose over en verliezen dan hun samenhang.

Behandelt men cellulose met zwavelzuur, dan hangt het resultaat weder af van de sterkte er van en van den duur der werking.

Met zeer sterk koud zwavelzuur geeft de cellulose eene daarin oplosbare verbinding; brengt men die oplossing spoedig in water, dan slaat er cellulose of hydrocellulose neer; laat men haar langer staan of is zij warm geworden, dan slaat er door water niets neer, want dan zijn er oplosbare zwavelzure

aethers van splitsingsproducten der cellulose gevormd. Kookt men de met veel water verdunde vloeistof eenigen tijd, dan wordt er ten slotte glycose gevormd; aanvankelijk ontstaan ook nog dextrinen. Deze omzetting kan, evenals die van amylum, als technische bereidingswijze van glycose dienen.

Wordt filtreerpapier even in zwavelzuur, dat met $^1/_4$ van zijn volumen water verdund is, gedompeld en daarna uitgewasschen, dan is er op en tusschen de papiervezels eene in water onoplosbare, dextrineachtige massa gevormd en gehecht, zoodat zij als 't ware samengevloeid zijn tot een hoornachtig vlies, dat men *perkamentpapier* noemt en dat een grooten weerstand aan 't vaneentrekken biedt. De dextrineachtige onoplosbare stof draagt den naam van *amyloïde*, omdat zij evenals amylum door jood blauw gekleurd wordt. Dezelfde omzetting ondergaat de cellulose door eene chloorzinkoplossing; beide reacties worden gebruikt om haar onder den microscoop te herkennen.

Het molecuulgewicht der cellulose is veel grooter dan dat van amylum; dit kan men afleiden uit het grooter aantal producten, dat bij de splitsing door zuren gevormd wordt en uit hunne eigenschappen. Overgiet men cellulose met azijnzuuranhydride en voegt een druppel zwavelzuur toe, dan verwarmt zich de vloeistof van zelf en de cellulose lost op; hetzelfde geschiedt bij de toevoeging van chloorzink in plaats van zwavelzuur. Brengt men nu de oplossing in water, dan slaan er azijnzure aethers neer, waaronder 1° die der cellulose zelf, welke te herkennen is aan de eigenschap om met nitrobenzol een gelei te vormen; 2° lichamen, die noch in kokenden aethyl- noch in kokenden amylalcohol oplosbaar zijn en niet smelten; 3° een lichaam, dat in kokenden amylalcohol oplost en zich daaruit bij bekoeling als een wit poeder afzet, hetgeen tot smeltpunt heeft 232°; 4° een lichaam, dat in kokenden aethylalcohol oplost en bij bekoeling kristalliseert, het smelt bij 212°; eindelijk 5° octacetylglycose (zie blz. 183). De onder 2° aangeduide lichamen vormen een mengsel, dat nog niet gescheiden is; allen zijn azijnzure aethers. Die van de cellulose zelf is niet oplosbaar in alcoholen en niet smeltbaar; die van de splitsingspro-

ducten, welke 't dichtst bij de cellulose staan (onder 2°), hebben dezelfde eigenschappen, maar missen het vermogen, om met nitrobenzol eene gelei te vormen; die van een verder splitsingsproduct is onoplosbaar in aethyl-, maar oplosbaar in amylalcohol, kristalliseert niet en smelt onder ontleding; het dan volgende lost op in aethylalcohol en kristalliseert; het heeft de samenstelling van een elfvoudigen azijnzuren aether van een triglycose; 't laatste lichaam sub 5° is hetzelfde, dat uit de glycose verkregen wordt. Met de voortgezette splitsing naderen de eigenschappen die van de derivaten der glycose.

Droog broom werkt op cellulose niet; in vochtigen toestand wel en geeft, evenals vochtig chloor, een product, dat men *oxycellulose* genoemd heeft.

Enzymen, die de cellulose splitsen, zijn nog niet bekend. Wel wordt de cellulose in vochtigen toestand door bacteriën ontleed, waarbij onder anderen methaan (moerasgas) gevormd wordt, eene omzetting, die ook in het darmkanaal schijnt plaats te vinden.

De glycose komt, behalve in vrijen toestand en als polyglycosen, ook nog voor met andere lichamen (alcoholen, aldehyden, phenolen, zuren enz.), onder uittreding van water verbonden. Deze verbindingen dragen den naam van glycosiden. Men vindt ze vooral in de planten en herkent ze daaraan, dat zij òf onder den invloed van bepaalde fermenten (glycosiden splitsende enzymen) òf bij koking met verdunde zuren, soms met alkaliën, een enkele maal bij verhitting met water tot een hooge temperatuur, de elementen van het water opnemen en zich splitsen in verschillende stoffen, waarvan er één glycose is. Voorloopig worden er nog toe gebracht die lichamen, welke bij de splitsing een isomeer der glycose of eene daaraan verwante stof geven; bij de meesten der glycosiden is de glycose niet voldoende aangetoond.

Dit is echter wel het geval bij amygdaline, salicine, populine en ruberythrinezuur.

De namen der glycosiden zijn dikwijls afgeleid van de planten, waarin zij voorkomen. B. v. amygdaline komt voor

in amandelen (amygdalus), salicine in de wilgen (salix), populine in de populieren (populus) enz.

Tevens komt in de plant meestal, nevens het glycoside, een enzym voor, dat de splitsing teweeg kan brengen; ook in het speeksel schijnt een glycosidesplitsend ferment aanwezig te zijn.

Als voorbeeld van een glycoside kan dienen het amygdaline, dat behalve in de bittere amandelen, ook in pruimen-, kersen- en perzikkenpitten voorkomt. Wanneer bittere amandelen fijn gemaakt en uitgeperst worden, om de vette olie te verwijderen, dan kan uit het terugblijvende door sterken alcohol het amygdaline worden uitgetrokken, dat kleurlooze kristallen geeft. Het is volkomen reukeloos. In de amandelen (vooral in de zoete) komt echter een in water oplosbaar enzym voor, dat den naam van *emulsine* heeft ontvangen; eene kleine hoeveelheid van dit lichaam is voldoende, om eene vrij groote hoeveelheid amygdaline in waterige oplossing beneden 40° spoedig om te zetten in glycose, blauwzuur en aetherische bittere amandelolie (benzaldehyde), die zich reeds door den reuk verraden. Dezelfde omzetting bewerkt verdund zoutzuur bij kookhitte.

Een ander voorbeeld is in het zwarte mostaardzaad aanwezig; dit glycoside is een kaliumzout van het myronzuur; nevens dit lichaam, en vooral in het witte mostaardzaad, komt een enzym voor, *myrosine**) genaamd, dat de splitsing er van in glycose, zuur kaliumsulfaat en aetherische mostaardolie bewerkt. In het witte mostaardzaad is ook een glycoside, sinalbine genaamd, aanwezig, dat eveneens door het myrosine gesplitst wordt en behalve glycose en een mostaardolie, nog een zuur sulfaat geeft, ofschoon niet van kalium maar van sinapine. Neemt men dus zoogenaamd mostaardmeel (fijn gestampt en door uitpersen van de vette olie bevrijd mostaardzaad) dat nagenoeg geen reuk heeft, en roert het met water aan, dan komen beide stoffen, het glycoside en het ferment, in waterige oplossing te zamen en de splitsing heeft plaats, zooals de scherpe reuk der mostaardolie, die optreedt, aantoont.

In het dierlijk organisme komen ook glycosiden of althans daaraan verwante lichamen voor. Als zoodanig kan genoemd worden het *chitine***), de

*) Van μύρον vluchtige olie en συν mede. **) Van χιτών hulsel.

huidbedekking der kevers, garnalen, kreeften enz. Dit is eene amorphe, onoplosbare zelfstandigheid, waaraan men de formule $C_{15}H_{26}N_2O_{10}$ of een veelvoud er van geeft. Het lost op in geconcentreerd zoutzuur en zwavelzuur. Bij koking met zoutzuur wordt water opgenomen en er ontstaan azijnzuur en glycosamine $C_6H_{13}NO_5$, volgens de vergelijking:

$$2\,C_{15}H_{26}N_2O_{10} + 6\,H_2O = 4\,C_6H_{13}NO_5 + 3\,C_2H_4O_2.$$

Het glycosamine is isomeer met het isoglycosamine, dat op blz. 184 werd vermeld. Het heeft de eigenschappen van een alcohol en van een ammoniakderivaat. Het reduceert koper-, zilver- en bismuthverbindingen evenals glycose. Bij verhitting met phenylhydrazine geeft 't hetzelfde phenylglycosazon, dat uit glycose ontstaat. Het is rechtsdraaiend.

Tot de glucosiden behoort vermoedelijk ook het *chondrine*[*]), eene stikstof bevattende zelfstandigheid, die door koking van kraakbeen met water verkregen wordt. Kookt men het chondrine met verdunde zuren, dan krijgt men eene linksdraaiende, voor gisting vatbare stof met reductievermogen, die echter nog stikstof bevat, maar bij verdere verhitting met zuren laevulinezuur geeft.

Ook in de hersenen schijnen glycosiden of daaraan verwante stoffen voor te komen, zooals *cerebrine*, *phrenosine* enz.

Als eerste secundaire aldehyde van manniet werd op blz. 182 genoemd de laevulose, die de samenstelling $CH_2OH—CHOH—CHOH—CHOH—CO—CH_2OH$ heeft.

De laevulose is eene kleurlooze, gekristalliseerde stof.

Zij komt vrij in de natuur voor, gemengd met glycose, vooral in zoete vruchten en werd daarom vroeger somwijlen *vruchtsuiker* genaamd, ook in vele andere plantendeelen en in honig.

Behalve vrije laevulose levert de natuur vele derivaten er van, waaruit zij gewoonlijk bereid wordt.

De laevulose ontstaat bij de oxydatie van manniet met behulp van platinumzwart, door kaliumpermanganaat en door salpeterzuur.

Zij is zeer gemakkelijk oplosbaar in water, en kristalliseert moeilijk; 't best uit een kokend mengsel van absoluten alcohol en aether.

Zij smelt watervrij bij 95°. Reeds bij 100° verliest zij water en geeft laevulosaan. De waterige oplossing heeft een linksdraaiend vermogen, van daar de naam *laevulose*. Dit

---

[*]) Van χόνδρος kraakbeen.

linksdraaiend vermogen is zeer sterk, maar neemt bij verhooging van temperatuur af.

De laevulose geeft als alcohol, metaalverbindingen: laevulosaten, welke nog spoediger bruin gekleurd worden dan die der glycose. Het calciumlaevulosaat is moeilijker oplosbaar in water dan het glycosaat, en kan tot scheiding van glycose en laevulose dienen. Zij geeft ook een donkerblauw, in water oplosbaar, cuprikalium- (of natrium) laevulosaat, dat niet zeer bestendig is. Met zuren en zuuranhydriden kan zij samengestelde aethers geven.

Zij bezit ook het additievermogen der ketonen; zij geeft bv. gemakkelijker zelfs dan dextrose, met waterstof nascens uit natriumamalgama en water, manniet. Met phenylhydrazine $C_6H_5NHNH_2$ in azijnzure oplossing ontstaat hetzelfde lichaam als uit de glycose, nl. phenylglycosazon $C_6H_{10}O_4(N_2HC_6H_5)_2$, dat bij 204° smelt.

Het phenylglycosazon, onverschillig of het uit glycose dan wel uit laevulose verkregen is, geeft door reductie isoglycosamine (zie blz. 184), dat bij behandeling met salpeterigzuur laevulose levert. Het glycoson (zie blz. 184), dat bij de behandeling van phenylglycosazon met zoutzuur verkregen wordt, gaat door reductie met zinkstof en azijnzuur eveneens in laevulose over.

Op deze wijzen is dus de omzetting van glycose in laevulose te verkrijgen.

De laevulose addeert evenals andere ketonen sommige koolstofverbindingen.

Zij is oxydeerbaar, ofschoon iets minder gemakkelijk dan de glycose, gemakkelijker echter in alkalische vloeistoffen, waardoor zij ontleed wordt. Zij geeft dezelfde verschijnselen als glycose met Fehling's proefvocht en met eene ammoniakale zilverzoutoplossing. Bij oxydatie met halogeenen en zilveroxyde ontstaat niet, zooals bij de glycose, een zuur met hetzelfde aantal koolstofatomen, maar er worden steeds zuren met een kleiner aantal gevormd, b.v. glycolzuur $CH_2OH—CO_2H$ en onder eenigszins andere omstandigheden $CH_2OH—CHOH—CHOH—CO_2H$ trioxyboterzuur. Bij oxydatie met salpeterzuur geeft zij geen suikerzuur, zooals glycose, maar oxaalzuur en andere zuren.

Bij verhitting met verdund zoutzuur geeft de laevulose, veel gemakkelijker dan de glycose, laevulinezuur.

Bij de inwerking van sommige alkaliën vormt zich melkzuur; met kalkhydraat, evenals uit glycose, saccharinezuur calcium.

Bij de gisting van hare oplossingen met Saccharomycessoorten ontstaat aethylalcohol nevens koolzuurgas, maar de gisting heeft langzamer plaats dan bij de glycose.

Polylaevulosen. Deze lichamen zijn analoog aan de polyglycosen. De voornaamste er van is het inuline, dus genaamd naar het voorkomen in de wortels van Inula Helenium; men vindt het ook in de Dahliaknollen en in de wortels van vele compositae, Leontodon Taraxacum, Helianthus tuberosus, Cichorium Intybus enz. Dat alle inulinesoorten chemisch identisch zijn, wordt voorloopig aangenomen, maar is, evenmin als voor het amylum en de cellulose, waarschijnlijk.

Inuline lost in heet water op en valt er bij bekoeling, beter bij bevriezing, als een wit poeder uit. Zijne oplossing heeft een linksdraaiend vermogen en wordt door jood niet gekleurd.

Het geeft metaalverbindingen en samengestelde aethers, gedraagt zich dus als een alcohol. Het gaat door koken met water, beter met verdunde zuren, geheel in laevulose over en gedraagt zich dus als een aether. Er schijnen echter, voordat het geheel in laevulose is omgezet, dextrineachtige tusschenproducten te ontstaan.

Bij oxydatie, bij koking met zuren en met alkaliën geeft het natuurlijk dezelfde producten als de laevulose.

Een ander hierbij behoorend lichaam van dezelfde samenstelling, dat nevens inuline in de knollen van Helianthus tuberosus gevonden wordt, is het laevuline (synanthrose), eene inactieve, amorphe, hygroscopische stof, die, met verdunde zuren gekookt, laevulose levert.

Ook in de wortels van Triticum repens, in die van Iris pseudacorus en in die van Scilla maritima komen gomachtige, amorphe, linksdraaiende stoffen voor, die de namen triticine, irisine, scilline hebben gekregen; zij geven laevulose bij koking met verdunde zuren.

De laevulose komt in de natuur ook voor met de glycose, onder uittreding van één molecuul water, verbonden tot rietsuiker of saccharose $C_{12}H_{22}O_{11}$.

De rietsuiker kristalliseert in fraaie, groote, monokline kristallen, zoogenaamde *kandijsuiker*. Zij komt tamelijk verspreid in de natuur voor, voornamelijk in het sap van het suikerriet, de beetwortelen, de meekrapwortel, de suikerahorn en vele palmen, in kleine hoeveelheid in bijna alle zoete vruchten, in sommige mannasoorten enz. Zij is bijna altijd gemengd met andere suikersoorten, die eveneens door water uit de plantendeelen worden opgelost, en moet daarvan gescheiden worden.

De rietsuiker is zeer oplosbaar in water, ook in waterhoudenden alcohol.

De waterige oplossing heeft een sterk rechtsdraaiend vermogen.

Bij voorzichtige verhitting op 160° smelt de rietsuiker, en vormt dan eene amorphe massa (gerstesuiker), die langzaam weer in de gekristalliseerde saccharose overgaat. Bij verdere verhitting kleurt zij zich en geeft een mengsel van dextrose en laevulosaan; nog verder verhit ontwijken verschillende stoffen en vormt er zich caramel, evenals uit glycose.

Bij verhitting met water zelfs op 100° neemt de rietsuiker water op en gaat in glycose en laevulose over, van daar dat men in de fabrieken de suikeroplossingen in het luchtledige indampt. Verhit men hooger dan 100°, dan ontstaan er zuren en bruine stoffen.

De rietsuiker is een alcohol en geeft dus metaalverbindingen en samengestelde aethers. Van de metaalverbindingen zijn van bijzonder belang de calcium- en de strontiumsaccharaten, die men verkrijgt door calcium- of strontiumhydroxyde in eene suikeroplossing te brengen. Zij zijn in de hitte minder oplosbaar dan in de koude en scheiden zich dus bij koken der oplossing af. Zij worden door koolzuurgas ontleed; hiervan maakt men gebruik voor de zuivering van de rietsuiker in 't groot; de basen nemen bovendien de zuren weg, die splitsend op de rietsuiker zouden kunnen werken. Ook andere saccharaten bv. van lood ontstaan op analoge wijze. Saccharaten met twee metalen b. v. koper en kalium, of ijzer en kalium, zijn eveneens bekend.

Samengestelde aethers ontstaan door zuren en door zuur-

anhydriden, b. v. het nitraat door salpeterzuur, het acetaat door azijnzuuranhydride; zij worden minder oplosbaar in water naarmate er meer zuurresten in zijn. Men moet natuurlijk dezelfde voorzorgen nemen als bij andere polyglycosen om de splitsende werking der zuren tegen te gaan en bij het salpeterzuur de oxydeerende. Zwavelzuur werkt vrij spoedig verkolend, ook droog chloorwaterstofgas.

Met verdunde zuren neemt de rietsuiker langzaam in de koude, spoediger bij verwarming, water op en wordt gesplitst in een molecuul glycose en een molecuul laevulose. Dit mengsel heeft den naam van *invertsuiker* gekregen, omdat de oplossing er van niet meer, zooals de rietsuiker, het polarisatievlak rechts draait, maar links door het sterker linksdraaiend vermogen der gevormde laevulose. Niet alle zuren bewerken de splitsing even gemakkelijk, zwavelzuur, zoutzuur en salpeterzuur doen het 't snelst. Bij verdere verhitting met zuren worden de glycose en de laevulose ontleed, zooals bij deze lichamen beschreven is, onder vorming van laevulinezuur en andere lichamen (humusstoffen).

Dezelfde splitsing kan teweeggebracht worden door een ferment, dat den naam van *invertine* heeft gekregen: het is een enzym, dat in de biergist aanwezig is; men verschaft er zich eene oplossing van, door biergist met water te wrijven en dan te filtreeren.

De rietsuiker is geen aldehyde; zij reduceert Fehling's proefvocht niet, *) wordt door alkaliën eerst bij langdurige verhitting ontleed en geeft dan onder anderen melkzuur. Bij behandeling met sterkere oxydatiemiddelen wordt zij geoxydeerd en geeft in 't algemeen de oxydatieproducten der glycose en der laevulose; veel hangt ook hierbij van het gebruikte oxydatiemiddel en van de omstandigheden af.

---

*) Bij koking reduceert zij Fehling's proefvocht wel, omdat zij door het alkali ontleed wordt. Beter is daarom het reactief van Soldaini, dat verkregen wordt door kopercarbonaat in eene oplossing van zuur kaliumcarbonaat te brengen; er is vermoedelijk een dubbelzout van het koolzuur met kalium en koper in aanwezig.

Met phenylhydrazine ontstaat phenylglycosazon.

Eene rietsuikeroplossing gist eigenlijk niet, maar wel de glycose en de laevulose, die er door de invertine van de gist uit ontstaan.

Een primair aldehyde van manniet, dat nevens laevulose, bij de oxydatie er van met salpeterzuur, ontstaat, is de *mannose*. De mannose is vast, zeer hygroscopisch, bijna onoplosbaar in absoluten alcohol; zij heeft een rechtsdraaiend vermogen, doch minder sterk dan de glycose. Zij reduceert Fehling's proefvocht, en wordt door alkaliën gekleurd; met verdund zoutzuur gekookt geeft zij laevulinezuur en humusachtige stoffen; zij gaat met biergist in gisting over en geeft bij reductie manniet. Karakteristiek voor de mannose is de moeilijk oplosbare kleurlooze verbinding $C_6 H_{11} O_5 N_2 H_2 C_6 H_5$, van één molecuul met één molecuul phenylhydrazine minus een molecuul water, die zij reeds in de koude geeft, *mannosephenylhydrazon*; al de andere suikersoorten geven gemakkelijk oplosbare hydrazonen. Uit deze verbinding wordt door sterk zoutzuur in de koude de mannose verkregen.

Verhit men het hydrazon met azijnzuur phenylhydrazine en water langen tijd, dan werkt er een tweede molecuul phenylhydrazine op en er ontstaat een osazon, dat identisch schijnt te zijn met het phenylglycosazon.

Bij oxydatie met broom en water geeft de mannose een ander zuur dan de glycose. Verder is voldoende aangetoond dat de mannose, evenals de glycose, een primair aldehyde is.

De mannose wordt daarom voor een geometrisch isomeer van glycose gehouden, waarvan men er 16 verwacht (zie blz. 134). Er zijn vier asymmetrische C-atomen in en daar identiteit der producten intreedt als de groep O H van het direct met de aldehydgroep verbonden C-atoom is weggenomen, zooals in het osazon, kan dus eene andere relatieve plaatsing in de ruimte dezer O H groep de isomerie veroorzaken.

Eene linksdraaiende suikersoort wordt ook uit het sap der lijsterbessen bereid en sorbinose, (*sorbose*, *sorbiet*) genaamd. Zij kristalliseert goed, heeft reduceerende eigenschappen, levert bij gisting met kaas melkzuur, bij koking met zuren laevulinezuur, met chloor en zilveroxyde glycolzuur en met phenylhydrazine een phenylsorbosazon. Het schijnt de groep CO op dezelfde plaats te hebben als de laevulose.

Tot de aldehyden, die van het dulciet afkomstig zijn, behoort de galactose, eene gekristalliseerde suikersoort, die met andere suikersoorten onder uittreding van water verbonden, tamelijk verspreid voorkomt. Door splitsing dezer verbindingen

met verdunde zuren wordt zij verkregen; b.v. uit melksuiker, Agar-agar, Carragheen (Iersche mos) enz.

Zij heeft een sterker rechtsdraaiend vermogen dan de glycose en vertoont ook birotatie. Zij gedraagt zich als alcohol en als aldehyde, geeft dus metaalverbindingen en samengestelde aethers, kleurt zich onder den invloed van alkaliën, reduceert Fehling's proefvocht, geeft bij oxydatie met broom en zilveroxyde een eenbasisch zuur met hetzelfde aantal C-atomen, galactonzuur, een isomeer van glyconzuur, met salpeterzuur het tweebasische slijmzuur, een isomeer van suikerzuur.

Bij de reductie met natriumamalgama ontstaat dulciet. Veel gemakkelijker dan eenige andere suikersoort geeft zij met hydroxylamine onder uittreding van water eene verbinding. Met phenylhydrazine geeft zij eerst een ongekleurd hydrazon, daarna een geel osazon. Door lang koken met zuren ontstaat laevulinezuur. Zij geraakt moeilijk in gisting door gewone biergist.

Met glycose onder uittreding van water verbonden vormt zij de melksuiker (lactose). $C_{12}H_{22}O_{11}+H_2O$. De melksuiker kristalliseert met één molecuul water in zeer harde kristallen, die tusschen de tanden knersen, en langzaam in water oplossen. Men verkrijgt haar door indampen van melk, die vooraf van vet en eiwitstoffen bevrijd is.

De melksuiker is rechtsdraaiend en biroteerend; zij is zoowel alcohol als aether en aldehyde. Zij geeft metaalverbindingen en samengestelde aethers op dezelfde wijze als rietsuiker, waarmede zij isomeer is, maar waarvan zij zich onder anderen door de aldehydeigenschappen onderscheidt. Door verdunde zuren wordt zij gesplitst, onder opneming van water, in galactose en glycose. Geconcentreerd zwavelzuur verkoolt haar niet in de koude; bij lang koken met zoutzuur ontstaat er laevulinezuur. Zij wordt door alkaliën gemakkelijk geel gekleurd; bij langere werking ontstaat onder anderen melkzuur. Zij reduceert Fehling's proefvocht en het reactief van Soldaini, hetgeen rietsuiker niet doet. Bij de oxydatie met salpeterzuur ontstaan slijmzuur en suikerzuur, uit de splitsingsproducten. Met phenylhydrazine geeft zij een in kokend water vrij oplosbaar phenyllactosazon $C_{12}H_{20}O_9(N_2HC_6H_5)_2$, dat eerst bij

bekoeling uitkristalliseert en met zeer verdund zwavelzuur water verliest en in een, ook in kokend water bijna onoplosbaar, anhydride overgaat, hetgeen bij 224° smelt.

Melksuiker gist moeilijk of niet met gewone biergist, wel na de splitsing. Het schijnt, dat in sommige gistsoorten een diastatisch ferment aanwezig is, dat de splitsing bewerkt, b. v. in die, waarmede de *kumys* en de *kefir* bereid worden, — alcoholische door gisting van paarden- en koemelk verkregen dranken.

De melkzuurgisting die door Schizomyceten, bacteriën wier kiemen in de lucht voorhanden zijn, teweeggebracht wordt, hangt van de aanwezigheid van andere stoffen af.

De galactose komt ook voor met glycose en laevulose tegelijk, onder uittreding van water verbonden, tot eene goed kristalliseerende suiker, die den naam draagt van raffinose en met 5 moleculen water kristalliseert $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$.

Men heeft haar onder anderen gevonden in de Eucalyptusmanna en in de beetwortelen. Zij blijft in de moederloogen (melasse) bij het omkristalliseeren van de saccharose uit beetwortelen en kan daaruit verkregen worden door behandeling met strontiumhydroxyde, onder bepaalde omstandigheden, waarbij de saccharose als strontiumverbinding wordt afgescheiden.

De raffinose kristalliseert in dunne naalden, die gemakkelijk in water oplosbaar zijn. Zij bezit een veel sterker rechtsdraaiend vermogen dan de rietsuiker en werd daarnaar aanvankelijk *plussuiker* genaamd. Birotatie is niet waargenomen. Zij is geen aldehyde, wordt niet gekleurd door alkaliën en reduceert ook Fehling's proefvocht niet. Bij koking met verdunde zuren splitst zij zich, na opneming van water, in galactose, glycose en laevulose en bij lang koken geeft zij de producten die daaruit ontstaan zooals laevulinezuur. Bij oxydatie met salpeterzuur levert zij slijmzuur en suikerzuur; bij reductie, na splitsing, manniet en dulciet. Zij geeft metaalverbindingen en levert ook na lang koken met phenylhydrazine een derivaat. Zij schijnt met biergist in gisting te kunnen geraken.

Galactose ontstaat eindelijk ook uit vele, in de natuur voorkomende, colloïdale lichamen, welke met de namen *gom* en

plantenslijm worden aangeduid en die, nu eens door vereeniging van een geringer, dan weder van een grooter aantal derzelfde of van verschillende suikersoorten, onder uittreding van water, gevormd schijnen te zijn. Men vindt er onder die oplosbaar en ook die onoplosbaar zijn in water en daarin alleen opzwellen. De aldolen met geringer C-gehalte schijnen ook zulke verbindingen te kunnen leveren en niet zelden treedt dan ook bij de splitsing dier lichamen, nevens suikersoorten met zes C-atomen, arabinose op. Zij, die behalve andere suikersoorten ook galactose leveren, zijn daaraan te herkennen dat zij bij oxydatie slijmzuur geven. Hiertoe behooren bv. het slijm, dat uit het reeds genoemde Agar Agar en dat hetwelk uit het Carragheenmos verkregen wordt. De zoogenaamde Arabische gom, die van acaciasoorten afkomstig is en, zooals de natuur ze levert, een kalium- of calciumverbinding schijnt te zijn, waaruit door behandeling met verdunde zuren en neerslaan met alcohol het metaalvrije *arabine* verkregen wordt, is in water oplosbaar. Dit lichaam geeft bij koking met verdund zwavelzuur nu eens galactose dan weer arabinose, soms een mengsel van beiden en schijnt dus niet altijd dezelfde stof te zijn.

De zoogenaamde kersengom, van kersen- en pruimenboomen afkomstig, is niet geheel in water oplosbaar; het oplosbare gedeelte is een arabinosederivaat. De onopgeloste slijm, *cerasine* of *bassorine* geheeten, geeft, evenals het onoplosbare gedeelte van de zoogenaamde traganthgom van Astragalussoorten, bij koking met salpeterzuur slijmzuur en is dus een galactosederivaat. De plantenslijmen reduceeren Fehling's proefvocht niet, wel na koking met verdunde zuren; zij geven metaalverbindingen en hebben dus, evenals de polyglycosen, het karakter van alcohol en van aether.

Het slijm, dat zich om het lijnzaad bevindt, geeft bij koking met zuren veel glycose en een weinig galactose, dat van de salepknollen (Orchis) schijnt glycose en mannose te leveren; dat van de kweepitten (Cydonia vulgaris) daarentegen arabinose; 't laatste schijnt ook het geval te zijn met de stoffen, die met den naam van *pectinestoffen* worden aangeduid en die aan de plantenslijm verwant schijnen te zijn; deze komen onder

anderen in vruchten voor, of vormen zich daarin, en zijn de oorzaak van het geleien der vruchtensappen.

Behalve de opgenoemde zijn er nog tal van andere, deels goed kristalliseerende zelfstandigheden, in het plantenrijk aangetroffen, die met de suikersoorten eenige eigenschappen gemeen hebben, maar nog te weinig onderzocht zijn.

De glycose, hare isomeeren, de polyglycosen, enz. worden soms te zamen **koolhydraten** genoemd.

Men heeft ook door synthese herhaalde malen stoffen verkregen, die analoog zijn aan de glycose en haar isomeeren. B.v. uit het aldehyde van het mierenzuur en dit feit is niet van belang ontbloot, omdat het methylaldehyde (dat ook ontstaat als een mengsel van gelijke volumina koolzuurgas en waterstof aan de donkere electrische ontlading wordt blootgesteld) door de plant gevormd zou kunnen worden uit hare voornaamste voedingsstoffen, het koolzuurgas en het water, waaruit zij zuurstof vrijmaakt. Het methylaldehyde $C H_2 O$ heeft dezelfde relatieve samenstelling als de glycose en door de zoogenaamde aldolcondensatie zou er dus een stof van de samenstelling van glycose uit kunnen ontstaan. Onder den invloed van kalk en water ontstaat uit het methylaldehyde inderdaad een mengsel van alcoholen en ketolen, waaruit er een is afgezonderd, die ook bij de condensatie van een der glycerine-aldehyden gevormd wordt en den naam van *α acrose* heeft gekregen.

Bij de behandeling van het *αβ* dibroompropionaldehyde (acroleïnedibromide) met barytwater (zie blz. 180) treden in de plaats van het verwachte glycerinealdehyde condensatieproducten op, waarvan er een met phenylhydrazine een osazon *α* phenylacrosazon geeft, dat bij dezelfde temperatuur smelt als phenylglycosazon, maar niet linksdraaiend is, zooals dit: het is optisch inactief. Het *α* phenylacrosazon geeft bij reductie *α* acrosamine, isomeer met glycosamine, en hieruit ontstaat door salpeterigzuur *α acrose*, een optisch inactief isomeer der glycose.

Het *α* phenylacrosazon gaat door behandeling met zoutzuur, onder opneming van water, in phenylhydrazine en *α* acroson over, dat isomeer is met glucoson (zie blz. 184). Het *α* acroson geeft bij reductie met zinkstof en azijnzuur *α acrose* als eene zoete stof, die Fehling's vloeistof reduceert, optisch inactief is, additievermogen heeft, bij reductie in een optisch inactief isomeer van manniet, de acriet (zie blz. 134) overgaat, voor gisting vatbaar is en bij koking met zoutzuur laevulinezuur levert.

De *α* acrose wordt voor een van de geometrische isomeeren der glycose gehouden, evenals de mannose, maar een der inactieve.

4921