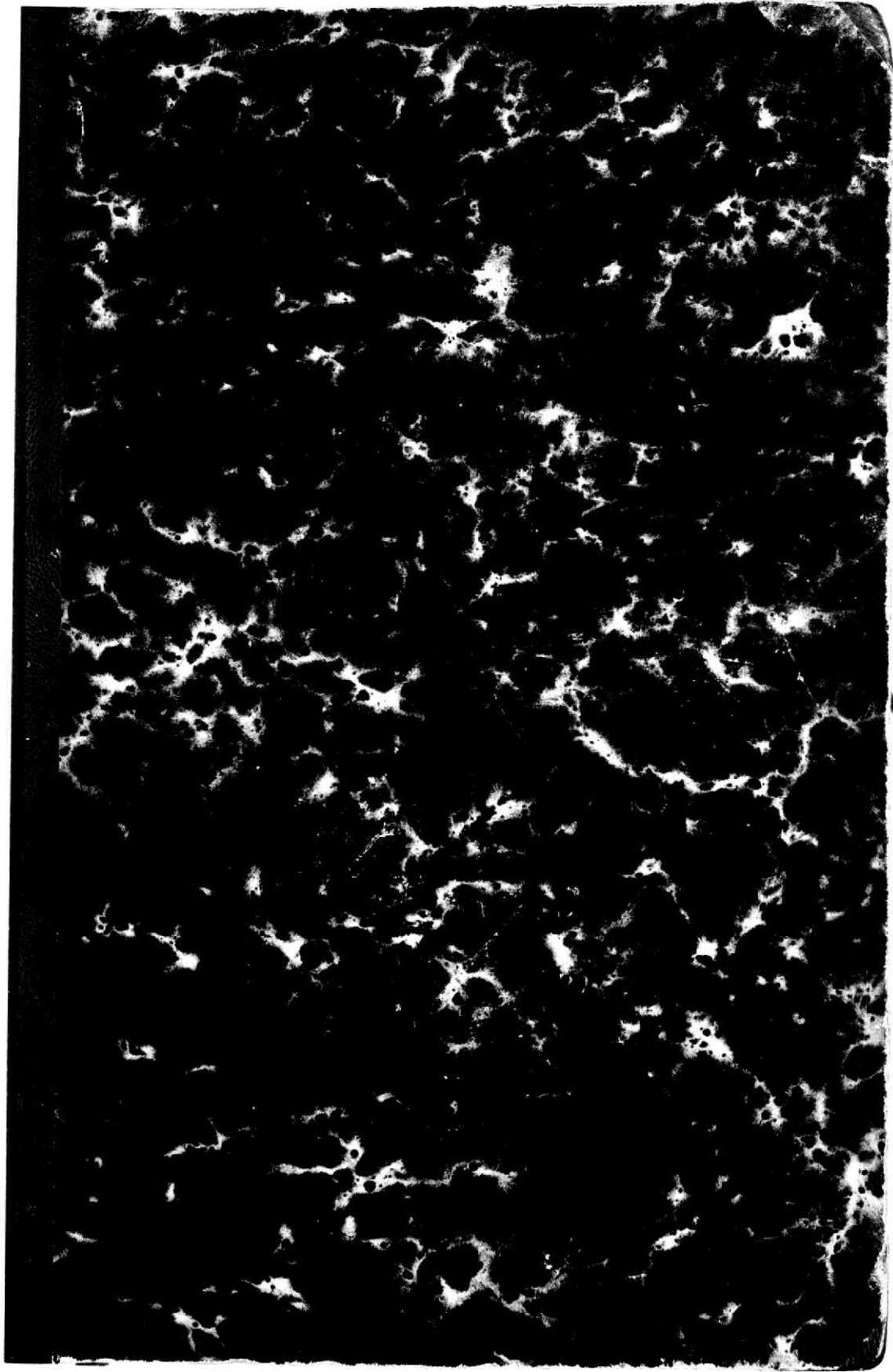




Leidraad bij de studie van de koolstof en hare verbindingen

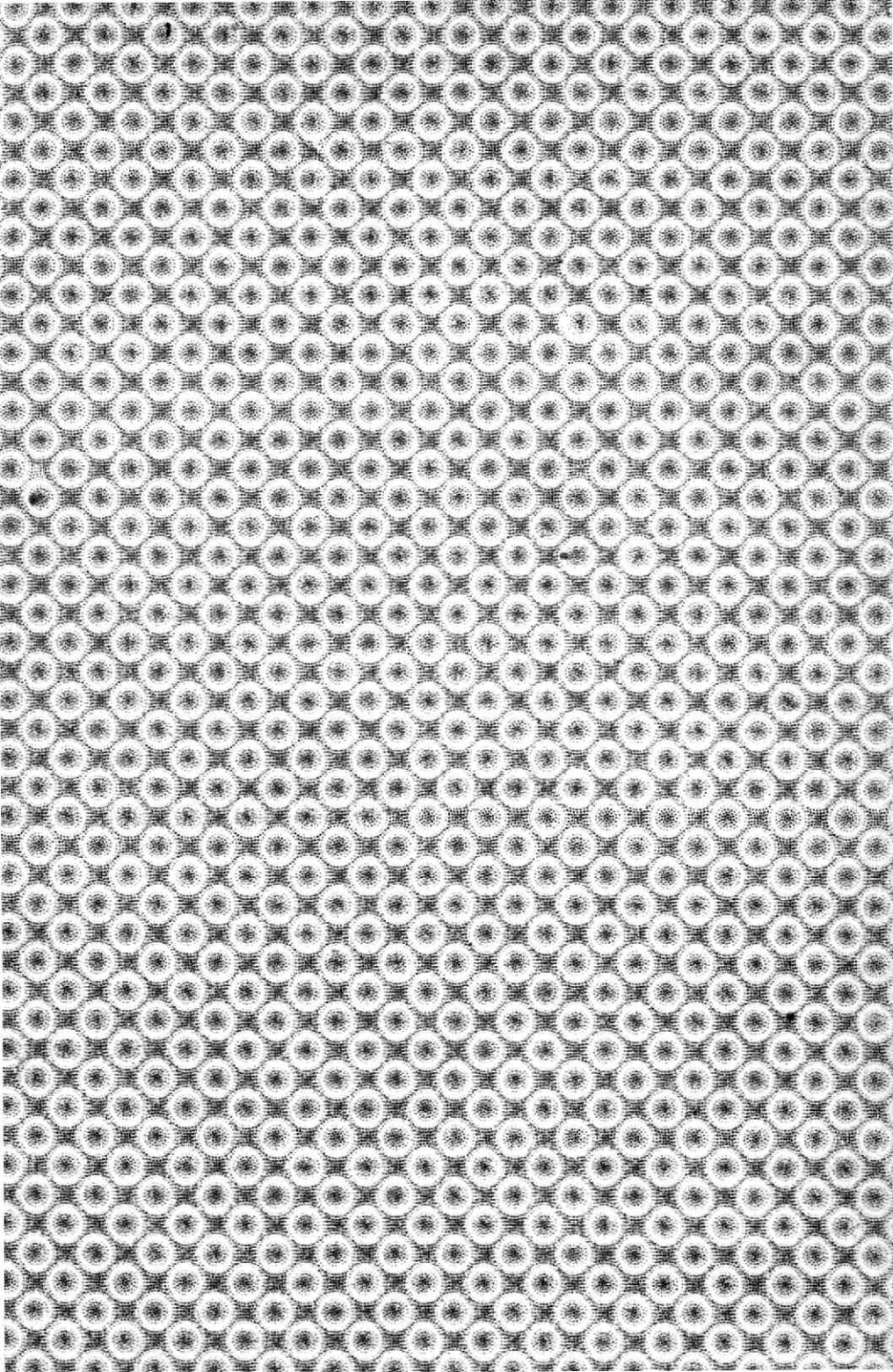
<https://hdl.handle.net/1874/235326>

Boeknummer	12169
zendingnummer	24
Titel	Leidraad bij de studie van de koolstof en hare verbindingen
Auteur	Franchimont, Antoine Paul Nicolas (1844-1919)
Plaats	Leiden
Uitgever	Brill
Jaar	1878
Druk	
Deel	
Signatuur	MAG: Q oct 2104a
Verblijfplaats	Utrecht
Paginas	titel I - titel 8, iii-vii, 1-800, [i]-[vii]
FileNames	12169titel1.tif - 12169titel8.tif, 12169v003.tif - 12169v007.tif, 121690001.tif - 121690800.tif, 12169n001.tif - 12169n007.tif
FoutievePaginas	
Bijzonderheden	Het nawerk is enkelzijdig bedrukt en alleen de gedrukte zijden hoeven dus verfilmd te worden. Nawerk i t/m iv is zijn uitklapplaten in het verlengde van het boek.

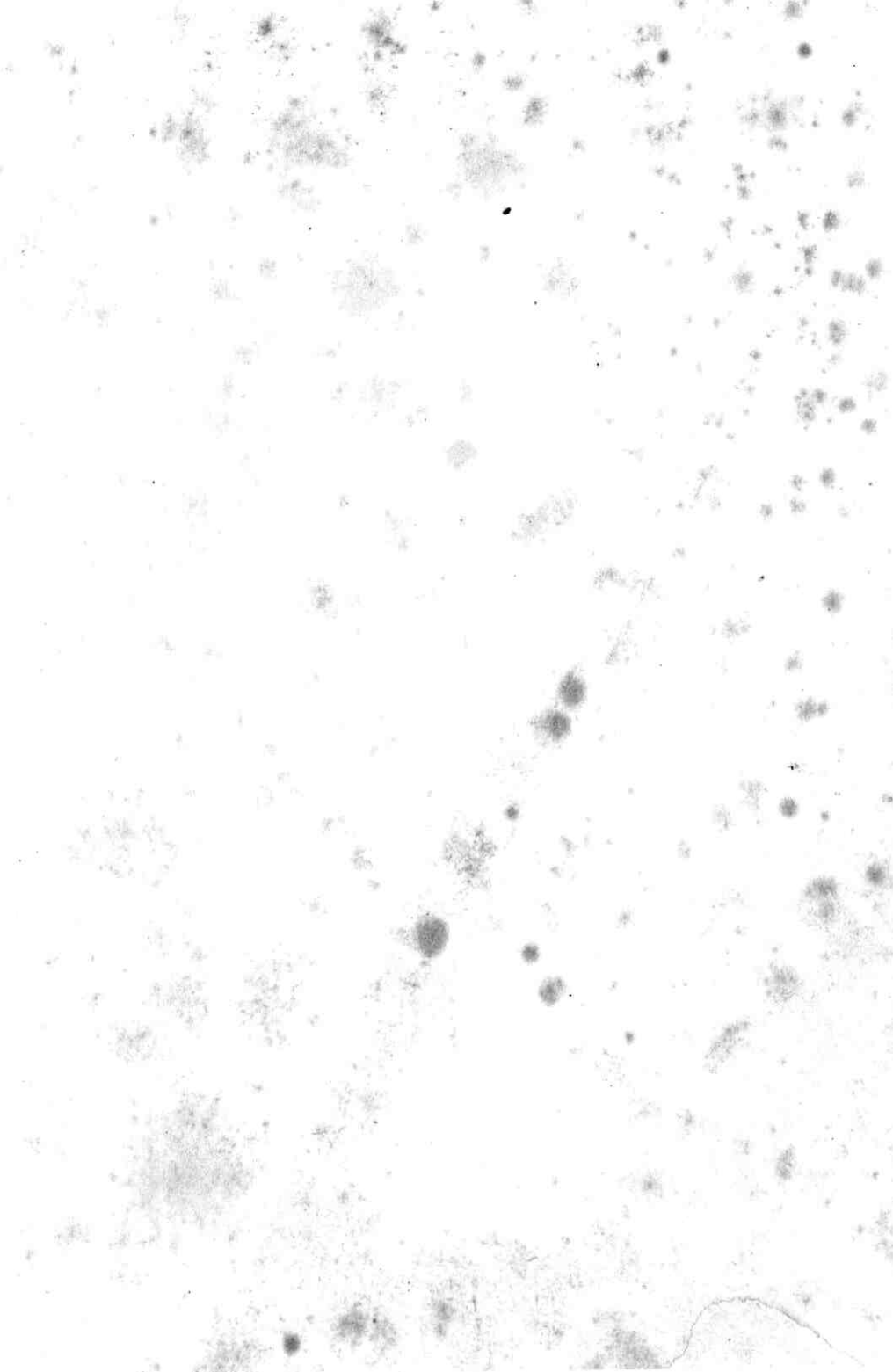


mm 1216g

Q. oct.
2104^A









En: 96. G^o 2104^a

LEIDDRAAD

BIJ DE STUDIE VAN

DE KOOLSTOF

EN HARE

VERBINDINGEN

DOOR

A. P. N. FRANCHIMONT.



LEIDEN, E. J. BRILL.
1878.

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.



VOORBERICHT.

De uitgave van dit boek behoeft m. i. noch verontschuldiging, noch rechtvaardiging. Voor mijne leerlingen was het wenschelijk een geschikten leiddraad bij mijne lessen te hebben, voor mij evenwel onmogelijk een der bestaande leerboeken daarbij te volgen. Die leemte heb ik getracht aan te vullen, en bied dus dezen leiddraad in de eerste plaats hun aan, die mijne lessen bijwoonen.

Of het boek in ruimeren kring nut kan stichten, zal ik niet beoordeelen; alleen wensch ik hier te verklaren, dat het met die bedoeling niet is geschreven; ik zou het daartoe eenigszins anders hebben ingericht.

Komt het dus iemand in handen, die van mijn onderwijs geen gebruik maakt, dan verzoek ik hem dit in 't oog te houden.

Ik weet dat er veel aan ontbreekt, dat er zelfs onjuistheden in voorkomen, en toch houd ik mij overtuigd, dat het voor mijne leerlingen nuttig kan zijn, vooral voor hen, die later de Chemie niet als hun hoofdvak kiezen. Mocht het eenigen van dezen er toe brengen de studie der Chemie niet enkel als geheugenwerk te beschouwen, dan zal ik mijne moeite ruimschoots beloond achten.

Mei 1878.

A. P. N. F.

De op pag. 798—800 aangegeven verbeteringen verandere men s. v. p. vooraf in den tekst, vooral die in de formules.

INHOUD.

INLEIDING.	Bladz. 1—91
VETLICHAMEN.	
I. Verbindingen van koolstof met eenwaardige elementen.	
I. Koolwaterstoffen der methaan of paraffinereeks. Verzadigde of grenskoolwaterstoffen	92—120 92—107
II. Halogenderivaten der koolwaterstoffen	108—120
II. Tweewaardige elementen bevattende verbindingen	
A. Zuurstofverbindingen (en corresponderende zwavelverbindingen)	
§ 1. Alcoholen (<i>samengestelde aethers, aethers enz.</i>).	121—172
§ 2. Aldehyden (<i>ketonen, aldolen enz.</i>).	172—218
§ 3. Zuren	218—321
a. <i>Eenbasische zuren (vetzuren met hunne zouten en samengestelde aethers)</i>	218—244
b. <i>Anhydriden (haloiden enz.)</i>	244—256
c. <i>Gehalogeneerde zuren en hunne derivaten</i>	256—262
d. <i>Alcoholzuren en hunne derivaten</i>	262—296
e. <i>Aldehydezuren (ketonzuren)</i>	296—302
f. <i>Tweebasische zuren (hunne zouten enz.)</i>	302—312
g. <i>Tweebasische alcoholzuren (ketonzuren enz.)</i>	312—320
h. <i>Driebasische zuren en hunne derivaten</i>	320—321
B. Metaalverbindingen.	
III. Driewaardige elementen bevattende verbindingen	
A. Stikstofverbindingen.	
§ 1. Amidoverbindingen	328—400
a. <i>Amidokoolwaterstoffen of aminen</i>	328—338

	Bladz.
b. <i>Amidoalcoholen of hydraminen</i>	338—343
c. <i>Amidozuren</i>	343—354
d. <i>Zuuramiden</i>	354—400
§ 2. Imidoverbindingen	400—401
§ 3. Cyaanverbindingen	401—448
§ 4. Nitro-, nitroso- en hydrazineverbindingen	449—455
B. Verbindingen van andere driewaardige elementen	456—461
a. <i>Phosphorverbindingen</i>	456—459
b. <i>Arsenicumverbindingen</i>	459—460
c. <i>Stibiumverbindingen</i>	461
d. <i>Bismuth- en boriumverbindingen</i>	461
IV. Vierwaardige elementen bevattende verbindingen	462—464
a. <i>Siliciumverbindingen</i>	462—463
b. <i>Tinverbindingen</i>	463—464
c. <i>Loodverbindingen</i>	464
d. <i>Aluminiumverbindingen</i>	464
OVERGANGSLICHAMEN.	
I. Lichamen met ééne dubbele koolstofbinding.	465—497
II. Lichamen met twee dubbele koolstofbindingen.	497—501
III. Lichamen met drievoudige koolstofbinding.	502—508
IV. Lichamen met dubbele en drievoudige koolstofbinding.	509
V. Lichamen met tweemaal drievoudige koolstofbindingen	509—511
AROMATISCHE LICHAMEN.	
I. Benzol (en substitutieproducten)	512—591
I. Benzol	513—523
II. Halogeenderivaten van benzol	523—528
III. Zuurstofhoudende derivaten van benzol	528—544
IV. Zwavelhoudende benzolderivaten	544—549
V. Stikstofhoudende benzolderivaten	549—588
a. <i>Nitrosoverbindingen</i>	549—550
b. <i>Nitroverbindingen</i>	550—556
c. <i>Amidoverbindingen</i>	557—572
d. <i>Diäzo-, azo- en hydrazineverbindingen</i>	572—588
VI. Phosphorhoudende benzolderivaten	588—590
VII. Koolstofhoudende derivaten van het benzol	590—591

II. Gephyneleerde methaankoolwaterstoffen (en substitutieproducten)	591—699
A. Methaanderivaten	591—662
a. <i>Toluol</i> (en substitutieproducten)	591—601
b. <i>Phenylmethaanderivaten</i>	601—628
c. <i>Dimethylbenzolen en hunne derivaten</i>	628—639
d. <i>Trimethylbenzolen en hunne derivaten</i>	639—641
e. <i>Tetramethylbenzolen en hunne derivaten</i>	641—642
f. <i>Penta- en hexamethylbenzol en hunne derivaten</i>	642—644
g. <i>Diphenylmethaan en derivaten</i>	645—652
h. <i>Triphenylmethaan en derivaten</i>	652—662
i. <i>Tetraphenylmethaan</i>	662
B. Aethaanderivaten.	662—671
C. Propaanderivaten.	672—699
III. Gephyneleerde aethyleenkoolwaterstoffen (en derivaten)	700—713
IV. Gephyneleerde acetyleenkoolwaterstoffen (en derivaten)	714—716
V. Gephyneleerd benzol (en derivaten)	716—721
a. <i>Diphenyl en derivaten</i>	716—721
b. <i>Di- en triphenylbenzol enz.</i>	721—722
c. <i>Fluoreen en derivaten</i>	722—724
d. <i>Phenanthreen en derivaten.</i>	724—727
VI. Phenyneleenderivaten.	727—758
A. Anthraceen	727—744
B. Naphtaline	744—758
KOOLSTOFVERBINDINGEN VAN ONBEKENDE STRUCTUUR	759—774
REGISTER	775—798
VERBETERINGEN.	798—800

INLEIDING.

De *koolstof* behoort tot die lichamen, welke men tegenwoordig *elementen* noemt; eene benaming, die men in het laatst der vorige eeuw, op voorstel van den Franschen geleerde LAVOISIER, overeengekomen is aan iedere stof te geven, die met de tijdelijk ons bekende hulpmiddelen niet in ongelijksoortige bestanddeelen ontleed kan worden, dus aan de *enkelvoudige stoffen*. Reeds anderhalve eeuw te voren was hetzelfde voorgesteld door den Engelschen geleerde BOYLE, maar had toen geen ingang gevonden.

Het doel van dit boek is: tot leiddraad te strekken bij de studie van het element koolstof en zijne verbindingen met de overige elementen; het handelt dus over een gedeelte der chemie, want zij is de leer van alle elementen en van hunne verbindingen, van de wetten volgens welke deze gevormd en weer ontleed kunnen worden.

Maar slechts verbindingen, geen mengsels, zooals de natuur en de industrie in groote hoeveelheden leveren, kunnen een onderwerp dezer leer uitmaken; de laatsten kunnen alleen in zooverre behandeld worden als zij verbindingen of elementen bevatten in een vorm, geschikt

om er uit te worden afgezonderd en dus als moederstof kunnen dienen.

Daar wij op deze wijze ons gebied beperken, moeten wij noodwendig kenteekenen hebben, waardoor wij verbindingen van mengsels onderscheiden, en het moet dus onze eerste taak zijn die op te zoeken. Gemakkelijk evenwel is die taak niet, want de indeelingen die wij, om ons de studie mogelijk te maken, genoodzaakt zijn aan te brengen, bestaan gewoonlijk in de natuur niet en bij eene diepere studie vinden wij overgangsvormen en overgangstoestanden, die noch tot de eene noch tot de andere onzer kunstmatige klassen uitsluitend behooren. Op hoedanige wijze wij te werk moeten gaan bij het opzoeken der bedoelde kenteekenen zal ons het beste blijken, wanneer wij vooraf een vluchtigen blik slaan op de ontwikkelingsgeschiedenis van dat gedeelte der chemie, 't welk in dit boek behandeld zal worden.

De *Ouden* kenden reeds den diamant, het potlood (graphiet) en de steenkolen, ofschoon zij niet wisten dat deze drie lichamen uit koolstof in min of meer zuiveren toestand bestaan. Zoo spreken ook *PLINIUS*, *DIOSCORIDES* en anderen van suiker, zetmeel, en vele kleurstoffen, petroleum, vette oliën, zeepen enz. welke wij later als koolstofverbindingen zullen leeren kennen. Het eenige zuur, dat zij wisten te bereiden, was de azijn (edik); het eerste herkenmiddel voor eene vervalsching: een aftreksel van galnoten, waarmede zij onderzochten of het spaansch-groen met ijzerverbindingen vervalscht was; ook de wijngisting was hun bekend ofschoon het hoofdproduct van dit proces, de wijngest, eerst later gevonden werd door de *Alchimisten*, die het door distillatie van wijn afzonderden.

De *Alchimisten* zochten niet alléén de metalen in goud om te zetten of den steen der wijzen te vinden, of wel

het levenselixer te ontdekken, waardoor men eeuwig in gezondheid zou kunnen leven, máár ook een algemeen oplosmiddel, aan hetwelk zij den naam *Alkahest* gaven, welks hoofdkenmerk zijn zoude de houtskool op te lossen. Ofschoon zij niet vonden wat zij zochten, ontdekten zij toch, door hun ijverig en aanhoudend werken, vele lichamen, in lateren tijd vele geneesmiddelen, van daar dat zij in die periode ook wel *Jatrochemici* genoemd worden.

Toen later de *phlogiston-hypothese* van BECHER en STAHL in de mode gekomen was, geloofden hare aanhangers dat deze hypothetische stof, phlogiston, aan de lichamen, waarmede zij verbonden was de eigenschap verleende in de lucht brandbaar te zijn; bij de verbranding ontweek, volgens hunne voorstelling, het phlogiston. Voor hen was de koolstof, de aan phlogiston rijkste zelfstandigheid, in welke zij het middel hadden om aan stoffen, die het phlogiston verloren hadden, dit weer terug te geven.

Toen LAVOISIER aan het einde van de vorige eeuw onbetwistbaar vaststelde, hetgeen reeds vroeger was aangetoond: dat eene stof, als zij in de lucht brandt, aan gewicht niet af- maar toeneemt, en daardoor de phlogiston-hypothese omverwierp, (welke men toch trachtte te redden door aan te nemen, dat het phlogiston een negatief gewicht had en dus de lichamen, waarmede het verbonden was lichter zou maken) toonde hij ook dat de koolstof een element is en gaf de nu nog gebruikelijke methoden aan om haar, zoowel in vrijen toestand als in verbindingen, te herkennen. Hij bewees ook dat zij nooit ontbreekt in stoffen, die door levende organismen gevormd worden.

Uit dezen inderdaad zeer vluchtigen blik op de geschiedenis zien wij, dat de koolstof steeds eene groote rol

in onze wetenschap gespeeld heeft, en dat zij ook nu nog van groote beteekenis is. ziet men gemakkelijk in als men verneemt, dat een groot aantal van, ons uit het dagelijksche leven bekende, stoffen, koolstofverbindingen zijn: zooals b. v. steenkolen, mijngas, petroleum, paraffine, barnsteen, koolzuurgas, marmer, krijt, olijfolie, was, hars, terpentijn, gom, suiker, zetmeel, boomwol, kinine, vetten, eiwit, hoorn en vele andere natuurproducten; van algemeen bekende kunstproducten willen wij als voorbeelden aanhalen, lichtgas, stearine, zeep, azijn, brandewijn, anilinekleurstoffen, lijm, enz. Bedenken wij verder dat het lichaam der planten zoowel als dat der dieren, na aftrek van het water, grootendeels uit koolstofverbindingen bestaat, en dus ook onze voedingsmiddelen, dan kunnen wij niet ontkennen dat de koolstof en hare verbindingen van veel gewicht zijn, niet alleen voor de wetenschap, maar ook voor iedereen.

Zooals wij gezien hebben was de chemie in het begin slechts *beschrijvend*, d. w. z. de stoffen, zoowel de natuurals de kunstproducten, werden naar hunne uitwendige kenteekenen beschreven. Later ten tijde der Alchimisten, werden met hen *proeven* genomen; d. w. z. zij werden aan verschillende omstandigheden blootgesteld. De boeken der Alchimisten en zelfs ook die van lateren tijd werden niet zelden ingedeeld naar de verschillende bewerkingen als: smelten, oplossen, verhitten, verdampen, distilleeren, sublimeren enz. Later trad het experiment weder op den achtergrond en kwam als *verklaring* de phlogiston-hypothese, die, daar zij niet genoeg op experimenten steunde, door experimenten ten val gebracht werd, die tevens eene juistere verklaring ten gevolge hadden.

De chemie toonde alzoo in den loop der tijden drie phasen, die zij ook nu nog vertoont: 1^o. de *beschrij-*

vende, 2^o. de experimenteerende, 3^o. de verklarende.

De beschrijvende zoowel als de verklarende steunen op experimenten, want wanneer wij van een lichaam de uitwendige kenteekenen, vorm, kleur, aggregaattoestand enz. aangeven, dan geven wij den indruk weder dien het lichaam op onze zintuigen gemaakt heeft en dezen indruk kunnen wij niet kennen zonder ervaring, zonder proefneming in ruimeren zin. Het proefondervindelijke gedeelte onzer wetenschap is dus de hoofdzaak.

Men zal dan nu ook wel inzien dat alleen door experimenten of proefnemingen, d. w. z. daardoor dat wij de lichamen blootstellen aan omstandigheden, die wij zelf gekozen hebben. de kenteekenen te vinden zijn, door welke wij verbindingen van mengsels en later ook de koolstof en hare verbindingen van andere elementen en de hunne kunnen onderscheiden.

Gewoonlijk zegt men, dat de lichamen voorkomen in drie aggregaattoestanden, den vasten, den vloeibaren, en den gasvormigen; maar ook hier zien wij weder eene kunstmatige indeeling, die onvoldoende blijkt, want reeds eene oppervlakkige waarneming van verschillende lichamen leert ons hoe verschillend de aggregaattoestand der lichamen zijn kan, daar wij dan verschillende graden van vloeibaarheid onderscheiden als: dun vloeibaar, dik vloeibaar, stroopachtig, deegachtig, kleverig, enz. en evenzoo verschillende graden van vastheid als: hard, bros, veerkrachtig, week, geleiachtig, enz. Gemakshalve zullen wij hier de lichamen in vaste, vloeibare, en gasvormige onderscheiden en eenige proeven met hen nemen ten einde te zien, of wij het onderscheid tusschen mengsel en verbinding kunnen vinden en tegelijkertijd eenige der meest voorkomende bewerkingen en uitdrukkingen te leeren kennen.

Nemen wij in de *eerste* plaats twee vaste lichamen

b. v. houtskool en zwavel, brengen ze tot een zeer fijn poeder en mengen ze daarna in een mortier eenigen tijd goed door elkander. Bezien wij nu het mengsel onder den microscoop, dan zien wij zeer duidelijk de kleine kooldeeltjes naast die van de zwavel liggen. Zulk een mengsel noemt men *niet homogeen*, omdat wij met het gewapende oog de bestanddeelen afzonderlijk kunnen waarnemen.

Nemen wij *ten tweede* twee vloeistoffen b. v. petroleum en water, schudden ze eenigen tijd goed door elkander, dan krijgen wij eene melkachtige vloeistof, in welke wij onder den microscoop duidelijk — door het verschil in lichtbrekend vermogen — petroleumbolletjes nevens waterdruppeltjes zien liggen; het mengsel is dus *niet homogeen*; de beide vloeistoffen zijn *niet mengbaar*. Wanneer wij daarentegen brandewijn en water nemen dan krijgen wij een *homogeen* mengsel, waarin de beide bestanddeelen onder den microscoop niet te herkennen zijn; deze beide vloeistoffen zijn met elkaar *mengbaar*.

Nemen wij *ten derde* twee gassen b. v. dat hetwelk men in vulcanische streken (in de hondsgrot te Napels b. v.) aantreft, en dat wij koolzuurgas zullen noemen, en een ander, dat zeer dikwijls in de steenkolenmijnen voorkomt en de oorzaak der ontploffingen is, 't welk wij derhalve mijn gas noemen. Beide zijn volkomen kleurloos en laten zich (evenals alle gassen) mengen tot een volkomen *homogeen* mengsel.

Nu nemen wij *ten vierde* eene vaste en eene vloeibare stof b. v. fijn poeder van houtskool en water en schudden ze goed door elkander, dan ontstaat eene zwarte vloeistof, die evenwel niet homogeen is, omdat wij met behulp van een microscoop de fijne kooldeeltjes in het water kunnen zien drijven; het vaste lichaam is in de vloeistof *onoplosbaar*; wanneer wij daarentegen suiker en water nemen

dan zien wij de suiker verdwijnen en met het water een homogeen mengsel vormen; hier is de vaste stof in de vloeistof *oplosbaar*.

Verder nemen wij *ten vijfde* een gas b. v. het reeds genoemde koolzuurgas en eene vloeistof b. v. water, schudden ze eenigen tijd door elkaar dan verdwijnt het gas en vormt met het water een homogeen mengsel; het gas is in de vloeistof *oplosbaar*.

Eindelijk *ten zesde* nemen wij een gas, het koolzuurgas, en eene vaste stof, de houtskool. Brengen wij het gas in een glazen buis, die aan het eene einde gesloten aan het andere open is en met de opening in kwik gedompeld wordt, en gloeien nu een stukje houtskool, dat wij vervolgens ter afkoeling in het kwik dompelen en ten slotte in de buis brengen. Wij zien nu het gas verdwijnen het vormt met de kool een homogeen mengsel; men zegt dan: het gas wordt door de kool *geabsorbeerd* (opgeslurpt).

Deze voorbeelden leeren dat wij, bij het dooreenmengen van verschillende stoffen, nu eens homogene dan weder niet homogene mengsels krijgen; welke stoffen wij ook tot voorbeeld mogen kiezen, steeds zullen wij tot hetzelfde resultaat komen en ofschoon de ervaring leert dat alle chemische verbindingen homogeen zijn, hebben wij toch het recht te besluiten dat de homogeniteit of niet homogeniteit van een lichaam, geen onderscheidend kenmerk kan zijn tusschen een mengsel en eene verbinding.

Wij zullen nu met de reeds gebruikte lichamen eene tweede reeks van proeven nemen.

Schudden wij het mengsel van houtskool en zwavel eenige oogenblikken met brandewijn en laten het daarna aan zich zelf over dan zien wij al zeer spoedig de zwavel (die soortelijk zwaarder is) naar beneden zinken, ter-

wijl de kooldeeltjes in de vloeistof blijven drijven. Gieten wij de zwarte vloeistof af en op de bezonken zwavel nogmaals brandewijn, die wij na schudden en bezinken van de zwavel wederom afgieten — eene bewerking die men slibben noemt — en herhalen dit nog een of twee keeren dan is de zwavel geheel van kool bevrijd en het oorspronkelijke mengsel langs zuiver *mechanischen* weg in zijne bestanddeelen ontleed. Wij hebben nu evenwel een mengsel van kool en brandewijn gekregen, dat zich door filtreeren gemakkelijk laat scheiden, d. w. z. men brengt het op een stuk ongelijmd papier (*filterpapier*) de brandewijn gaat dan door de fijne poriën van het papier heen, de kool niet, zij blijft op het papier liggen en wij hebben op deze wijze weder eene *mechanische* scheiding teweeggebracht.

Overgieten wij het mengsel van zwavel en kool met petroleum en schudden eenigen tijd dan lost de zwavel in de petroleum op, de kool niet; filtreeren wij nu dan blijft de kool op het papier liggen de oplossing van de zwavel in petroleum gaat er door heen, en wij hebben weder eene mechanische scheiding door middel van een *oplosmiddel*; — mechanisch, omdat er geene stof, die met een der bestanddeelen eene chemische verbinding aangaat, in 't spel is geweest. — De oplossing of het homogene mengsel van zwavel en petroleum kunnen wij scheiden door dat wij het in eene schaal aan de vrije lucht laten staaun, de petroleum *vervluchtigt* dan en de zwavel blijft over. Wij hadden de schaal met het mengsel ook kunnen verwarmen, dan *verdamp*t de petroleum en de zwavel blijft achter. Brengen wij het mengsel in een toestel zoodanig ingericht dat de dampen van de petroleum, die bij de verhitting ontstaan, opgevangen en door afkoeling weder verdicht worden dan scheiden wij het door distillatie (overhaling). Dit laatste proces

hadden wij ook dadelijk op ons mengsel van houtskool en zwavel kunnen toepassen, daar de zwavel bij verhooging van temperatuur dampvormig wordt, en de kool niet.

Eene fraaie, slechts in bijzondere gevallen te gebruiken, scheidingsmethode willen wij hier even aanhalen. Nemen wij b. v. gewone bruine keukenstroop, dit is hoofdzakelijk een mengsel van suiker, water en eene bruine kleurstof. De suiker behoort tot die lichamen welke *kristalliseeren*, d. w. z. van zelf eenen, door platte vlakken, volgens bepaalde wetten, begrensden vorm aannemen kunnen, de bruine kleurstof daarentegen is *amorph*, d. w. z. kan uit zich zelf zulk een vorm niet aannemen. Gekristalliseerde lichamen nu hebben de eigenschap door de fijne poriën van dierlijke blaas, perkamentpapier enz. heen te gaan, hetgeen de amorphe lichamen niet kunnen. Brengen wij dus de stroop op een stuk perkamentpapier, dat over een glasring gespannen is, en laten dit apparaat, dat men een *dialysator* noemt, op water drijven dan gaat de suiker door het papier naar het water, de kleurstof niet en wij hebben eene scheiding bewerkt door *dialyse*. Bij verdamping van het water blijft de suiker terug. Deze methode is alleen van toepassing bij stoffen die in water oplosbaar zijn.

Wij nemen nu een homogeen mengsel van wijngeest en water, de gewone brandewijn, hier zijn beide bestanddeelen gemakkelijk in dampvormigen toestand te brengen, maar beiden niet even gemakkelijk, wijngeest kookt bij 78° C, water bij 100° C. althans bij normalen druk; wij kunnen eene scheiding bewerken door bij de distillatie een thermometer in den damp te hangen en langzaam te verwarmen; de meer vluchtige wijngeest verdampt sneller dan het water en kan afzonderlijk worden opgevangen; als de thermometer 100° C. teekent is al de wijngeest overgegaan en komt van nu af enkel water. (De scheiding kan evenwel, zoo als wij later zien zullen, niet volkomen zijn.) Wij kunnen het mengsel van wijngeest en water nog op andere wijzen scheiden b. v. door toevoeging van eene stof, die begeerig het water tot zich trekt (eene *hygroscopische* stof)

en in wijngeest onoplosbaar is, zooals potasch. De potasch vormt dan met het water eene oplossing, die zich als eene zware vloeistof op den bodem van het apparaat afzet, op welke de van water bevrijde wijngeest drijft.

Een niet homogeen mengsel van twee vloeistoffen b. v. van petroleum en water scheidt zich, als men het in rust laat, in twee lagen volgens de soortelijke gewichten, in ons voorbeeld vormt de petroleum de bovenste het water de onderste laag, en kan dan b. v. door middel van een *scheitrecther* (dit is een trechter, die in de afvloeibuis eene kraan heeft) gescheiden worden.

Strekken wij onze proeven ook tot de gasvormige lichamen uit en nemen wij b. v. een homogeen mengsel van eene maat mijngas en vijf maten koolzuurgas; dit mengsel is niet brandbaar. Schudden wij het eenigen tijd met water dan zien wij een gedeelte van het gas verdwijnen en wel het grootste gedeelte, want er blijft slechts $\frac{1}{6}$ terug, het overige lost in het water op. Het in water opgeloste is het koolzuurgas, het terugblijvende is het mijngas, waarvan wij ons gemakkelijk kunnen overtuigen daar het aangestoken wordende, met eene weinig lichtgevende vlam brandt, eene eigenschap die aan het mijngas toekomt. Wij hebben hier het gasmengsel met behulp van een oplosmiddel gescheiden, maar wij kunnen het doel ook op eene andere wijze bereiken. De gassen gaan namelijk door poreuze lichamen zooals een baksteen, eene gipsplaat enz. heen, doch niet alle even gemakkelijk; de soortelijk lichtere gaan er sneller door heen dan de soortelijk zwaardere. Het koolzuurgas nu is bijna drie maal zwaarder dan het mijngas; nemen wij dus ons gasmengsel van zoo even, en dwingen het door eene gipsplaat te gaan dan zal, als b. v. de helft van het gasmengsel er doorgegaan is, dit doorgegane gedeelte reeds al het mijngas bevatten; laten wij dit nu nog één-

maal door eene gipsplaat gaan dan wordt het weder rijker aan mijngas, armer aan koolzuurgas, zoodat wij het mijngas dan aan zijne brandbaarheid herkennen kunnen. Deze scheidingsmethode noemt men *atmolyse*.

Nemen wij nu de oplossing van het koolzuurgas in water en verwarmen haar zacht dan gaat het koolzuurgas weg, het ontwijkt en kan opgevangen worden. terwijl het water achterblijft. Brengen wij de oplossing in eene luchtledige of luchtverdunde ruimte, ook dan zien wij het koolzuurgas in bellen ontwijken. Drijven wij een stroom van een ander gas b. v. lucht door de oplossing, dan sleept deze lucht het koolzuurgas mede en het water wordt er geheel van bevrijd. Wij kunnen ons gemakkelijk overtuigen, dat de doorgevoerde lucht het koolzuurgas bevat, daaraan dat zij in eene heldere oplossing van kalk in water, (gewoonlijk kalkwater genaamd), eene witte troebeling of een wit neerslag teweeg brengt, eene eigenschap aan welke wij steeds het koolzuurgas herkennen.

Nemen wij eindelijk het stukje houtskool, dat bij onze vorige proeven het koolzuurgas heeft geabsorbeerd en dus een homogeen mengsel is geworden van houtskool en koolzuurgas, dan kunnen wij het gas van het vaste lichaam scheiden op dezelfde wijze, als wij het van de vloeistof hebben gescheiden, door *verwarming*, door *plaatsing* in het *luchtledige*, en door *verdringing* b. v. met behulp van een ander gas of van eene vloeistof.

Wij zullen hier nog een paar voorbeelden aan toevoegen. De eigenschap gassen te absorbeeren of wel op hunne oppervlakte te condenseeren komt aan alle lichamen toe, doch de poreuze zooals de houtskool bezitten die in grootere mate. Brengen wij b. v. in een zeer onaangenaam riekend water versch uitgedloeide houtskool en schudden het eenigen tijd daarmede dan is de onaangename reuk, die door een gas (dat nu door de kool geabsorbeerd is) veroorzaakt werd, verdwenen. Maar niet alleen absor-

beeren zij gassen, zij trekken ook kleurstoffen tot zich, fixeeren ze zooals men zegt. Nemen wij b. v. de bruine keukenstroop, lossen haar op in water en voegen wat kool toe dan zal na eenigen tijd (sneller door verwarming) de kool de kleurstof vastleggen zoodat, wanneer wij filtreeren, het vocht ongekleurd door het filtrum vloeit. Dat ook andere stoffen katoen, wol, zijde enz. het vermogen hebben kleurstoffen te fixeeren en dus gebruikt kunnen worden om mechanische scheidingen te weeg te brengen moge het volgende voorbeeld leeren. Nemen wij eene oplossing in water van de volkomen kleurlooze stof, die men *rosaniline* noemt, en voegen hierbij azijn dan zien wij de vloeistof zich prachtig violet kleuren, ten gevolge van de vorming eener chemische verbinding van rosaniline met het zuur van den azijn. Deze kleurstof, die in water opgelost is, wordt uit dit water weggenomen door een streng wol of zijde die men er eenigen tijd in hangt; het water blijft dan kleurloos terug, de wol of de zijde is violet geverfd.

Al deze voorbeelden van mechanische scheiding, die gemakkelijk te vermeederen zijn, zullen wel voldoende zijn om de overtuiging te vestigen, dat mengsels langs mechanischen weg gescheiden kunnen worden, en de vraag rijst op, hoe of die homogene samengestelde lichamen, welke de chemici chemische verbindingen noemen, zich onder dergelijke behandeling gedragen. De ervaring heeft geleerd, dat alle chemische verbindingen door hitte ontleed kunnen worden, hoewel voor sommige eene zeer hooge temperatuur, zooals van de electrieke vonk, vereischt wordt.

Nemen wij b. v. het mijngas en brengen het in een buis die in kwik staat en aan het gesloten bovineinde twee tegenover elkaar op korte afstanden ingesmolten platinadraden bevat; indien wij nu die draden met de polen van een inductie-apparaat verbinden en electrieke vonken laten overspringen, van tijd tot tijd de polen omkeerende, dan zien wij dat er zich eene zwarte stof, koolstof, afzet en het gas dat wij overhouden laat zich

gemakkelijk als waterstof herkennen. Er heeft eene scheiding plaats gehad van het mijngas in de beide bestanddeelen koolstof en waterstof, waaruit het bestaat, door de hooge temperatuur van de electrieke vonk. Verhitten wij b. v. suiker dan zien wij eene zwarte stof, kool, overblijven; ook hier heeft eene scheiding door warmte plaats gehad. Tegenover de andere scheidingsmethoden zijn de chemische verbindingen meestal bestendig, hoewel er ook uitzonderingen op dien regel zijn, zooals wij dadelijk zullen zien. Brengen wij b. v. wat koolzuurgas in een buis boven kwik en laten in de buis een stukje soda opstijgen dan zien wij na eenigen tijd het koolzuurgas verdwijnen; het wordt door de soda opgenomen en vormt er eene chemische verbinding mede; onder dezelfde omstandigheden zagen wij ook een stukje houtskool het koolzuurgas opnemen, zonder dat er eene chemische verbinding gevormd werd. Nemen wij nu de chemische verbinding van de soda met het koolzuurgas en doen wij er dezelfde proeven mede, die wij met de houtskool, welke het koolzuurgas geabsorbeerd had, genomen hebben. Verhitten wij het, dan ontwijkt het opgenomen koolzuurgas, evenzoo als wij het in 't luchtledige brengen. Lossen wij het op in water dan ontwijkt uit die oplossing door verwarmen, of door plaatsen in het luchtledige of bij het doorvoeren van een stroom van een ander gas het koolzuurgas. Het vaste lichaam, de verbinding van soda met koolzuurgas, verhoudt zich dus onder deze omstandigheden als de mechanische vereeniging, het mengsel van houtskool en koolzuurgas, en hare oplossing in water gedraagt zich als eene oplossing van koolzuurgas in water. Wij zullen later geheele reeksen van verbindingen leeren kennen, die reeds bij het oplossen in water, sneller bij verwarming, in hunne bestanddeelen ontleed worden, *dissocieeren*.

Neg een ander voorbeeld van mechanische scheiding eener chemische verbinding. Het *cyanine* is eene kleurstof die met prachtig blauwe kleur in brandewijn oplost; voegen wij bij die blauwe oplossing een weinig azijn dan verdwijnt de blauwe kleur, omdat de chemische verbinding van cyanine met azijnzuur, die nu gevormd wordt, kleurloos is. Verhitten wij de kleurlooze vloeistof dan zien wij dadelijk de blauwe kleur terug komen als bewijs dat de chemische verbinding ontleed is; bij afkoeling verdwijnt de kleur op nieuw, omdat de chemische verbinding weder gevormd wordt. Brengen wij in die kleurlooze oplossing eene streng zijde dan kleurt zij zich oogenblikkelijk blauw; door haar vermogen kleurstoffen te fixeeren, ontleedt zij de chemische verbinding van cyanine met azijnzuur en neemt het cyanine op.

Ook door een stoot of slag kunnen eenige chemische verbindingen ontleed worden b. v. het knalkwik, dat zich in de percussiedopjes bevindt, het nitroglycerine, schietkatoen enz. Al zulke stoffen ontploffen door een slag, omdat zij ontleed worden en eenige der ontstaande producten gasvormig zijn, die dus plotseling eene veel grootere ruimte innemen, welke nog grooter wordt door de tevens ontwikkelde warmte.

De aangehaalde voorbeelden mogen voldoende zijn om aan te toonen, dat het ontleed worden door mechanische middelen niet uitsluitend een eigenschap is der mengsels, zoodat wij ze daaraan van verbindingen zouden kunnen onderscheiden. Wij zullen later ook voorbeelden genoeg leeren kennen van mengsels, die zich op mechanischen weg niet laten scheiden; zoodat wij van deze eigenschap als herkenningsteeken geen gebruik kunnen maken.

Vergelijken wij nu eens een mengsel van koolstof en zuurstof b. v. een stukje houtskool dat langen tijd in eene atmosfeer van zuurstofgas heeft gelegen en dit gas dus in zijne poriën verdicht, geabsorbeerd heeft met de chemische verbinding van koolstof en zuurstof d. i. het koolzuurgas. De ervaring leert, dat men het mengsel jaren lang bewaren kan zonder eenige verandering, zonder

dat de twee stoffen zich chemisch verbinden. Verhitten wij echter de kool in een atmosfeer van zuurstofgas dan komt er een oogenblik, waarop de kool zich met de zuurstof onder vuurverschijning tot koolzuurgas chemisch verbindt. De dan bereikte temperatuur is de ontbrandingstemperatuur van de kool in zuurstofgas. Verder zien wij: dat, wanneer slechts een klein gedeelte van de kool tot die temperatuur verhit is, men niet verder behoeft te verhitten om het geheele stuk zich met zuurstof te laten verbinden; het komt, zoolang er zuurstof voorhanden is, zonder verdere van buiten aangebrachte warmte op zijne ontbrandingstemperatuur; daar er echter warmte noodig is en zij niet meer aangebracht wordt moet zij bij het verbinden der twee stoffen ontstaan; dit is ook het geval en de warmte, die bij het chemisch verbinden van kool met zuurstof vrij wordt, is niet alleen voldoende om het geheele stuk kool op zijne ontbrandingstemperatuur te brengen, maar er wordt nog eene groote overmaat vrij, die tot verschillende doeleinden (waarop het gebruik van koolstofhoudende brandstoffen berust) benuttigd kan worden. Wij leeren dus dat bij het vereenigen van koolstof en zuurstof tot eene chemische verbinding, het koolzuurgas, warmte vrij wordt en ditzelfde feit zullen wij zeer dikwijls kunnen constateeren als twee lichamen zich chemisch verbinden. Maar ook wanneer deze beide lichamen, kool en zuurstof, zich mechanisch verbinden, d. w. z. wanneer men de zuurstof door de kool laat absorbeeren, wordt er warmte vrij (hoevel niet zooveel als bij de vorming der chemische verbinding) omdat de zuurstof door de kool gecomprimeerd (verdicht) of in een anderen toestand overgevoerd wordt.

Nemen wij nog een ander voorbeeld, kool en zwavel; wanneer de beide stoffen onder elkaar gemengd worden verbinden zij zich niet; vaste stoffen werken niet op elk-

ander, wij zullen later zien waarom; minstens moet een der beide stoffen vloeibaar of gasvormig gemaakt worden; de ouden wisten dit ook en zeiden: *corpora non agunt, nisi fluida*. Eene stof kan op tweeërlei wijze vloeibaar gemaakt worden, 1^e door verhitten, men zegt dan dat zij smelt; 2^e door middel van eene vloeistof, waarin zij oplosbaar is. Dit zou ons evenwel bij het hier gekozen voorbeeld niet baten; opdat kool en zwavel zich verbinden moet de zwavel dampvormig gemaakt en de kool op zijne ontbrandingstemperatuur in zwaveldamp (die hooger ligt dan in zuurstofgas) gebracht worden. Doch ook dit is niet voldoende, steeds moet men de kool door nieuwen toevoer van warmte op die temperatuur houden. Wij leeren dus uit dit voorbeeld dat de warmtehoeveelheid, die noodig is om de kool zich met zwavel te doen verbinden, niet bij de vorming der verbinding vrij wordt, integendeel wij moeten steeds veel warmte blijven toevoeren, want er wordt warmte opgenomen. Het vrijworden van warmte bij de vereeniging van twee stoffen kan dus ook niet aangemerkt worden als een bewijs dat zij zich chemisch verbinden.

Beschouwen wij nu de chemische verbindingen van koolstof en zuurstof, en die van koolstof en zwavel iets nader. De eerste is bij de gewone temperatuur en drukking gasvormig; ofschoon de koolstof altijd, zelfs bij de hoogste hitte die wij kunnen voortbrengen, in den vasten toestand blijft, vinden wij haar hier in eene gasvormige verbinding; er moet dus eene aanzienlijke hoeveelheid warmte verbruikt zijn om haar in dien toestand te brengen en toch is bij het verbinden veel warmte vrij geworden. De zuurstof is een gas dat slechts door zeer sterke afkoeling en samenpersing kan verdicht worden, want het is bij — 29° C. en een druk van 300 atmosfeeren nog gasvormig, het koolzuurgas daarentegen is een veel gemakkelijker samendrukbaar gas, het kan door afkoelen op — 20° C. en een druk van 23

atmosfeeren tot eene vloeistof verdicht worden, men kan het ook in vasten toestand brengen. De zuurstof heeft dus, evenals de koolstof, bij het verbinden de hier opgenoemde eigenschappen geheel verloren. De chemische verbinding heeft geheel andere eigenschappen als hare componenten; dit was niet het geval bij de mechanische vereeniging. Even sterk is dit verschil in eigenschappen op te merken bij de verbinding van de koolstof met zwavel. De koolstof is onsmeltbaar en reukeloos, de zwavel gaat eerst bij hooge temperatuur in dampvorm over en is ook reukeloos. In het mengsel vinden wij deze eigenschappen onveranderd terug, in de verbinding evenwel zijn zij geheel verdwenen, want deze verbinding, *zwavelkoolstof* genaamd, is eene vloeibare, sterk riekende, kleurlooze, zeer laag kokende, reeds bij de gewone temperatuur snel vervluchtigende zelfstandigheid, en hieruit kunnen wij wel opmaken dat er veel warmte noodig geweest is om deze verandering van eigenschappen te bewerken. Wij zouden wellicht op de gedachte kunnen komen, dat men hieraan eene verbinding van een mengsel zou kunnen onderscheiden, dat in de eerste de eigenschappen der componenten verdwenen en nieuwe in hunne plaats gekomen zijn; terwijl in de laatste de eigenschappen der componenten bewaard zijn gebleven. Wij zullen evenwel in den loop onzer studiën vele voorbeelden leeren kennen waarbij dit niet het geval is.

Doch beschouwen wij die mengsels en verbindingen, waarmede wij tot nu toe proeven genomen hebben, nog iets nader. Kool en zwavel kunnen in alle willekeurige verhoudingen gemengd worden, maar altijd tot niet homogene mengsels en hetzelfde zouden wij ondervinden bij alle andere vaste stoffen. Het koolzuurgas en het mijngas daarentegen, en in 't algemeen alle gassen, kunnen in alle verhoudingen gemengd worden en altijd tot homogene mengsels. Bij

vloeistoffen evenwel kunnen wij drie verschillende gevallen onderscheiden: 1^o. de beide vloeistoffen zijn niet mengbaar en leveren dus, zoo als petroleum en water, in alle verhoudingen niet homogene mengsels. 2^o. zij zijn, zoo als brandewijn en water, in alle verhoudingen mengbaar tot homogene mengsels. 3^o. zij leveren alleen in bepaalde verhoudingen homogene, in alle andere verhoudingen niet homogene mengsels, en deze verhoudingen zijn afhankelijk van de temperatuur. Wij kunnen dit b. v. zien bij terpentijn en brandewijn.

Kool en brandewijn, evenals alle vaste lichamen met vloeistoffen waarin zij niet oplosbaar zijn, vormen in alle verhoudingen mengsels, die nooit homogeen zijn. Zoodra evenwel een homogeen mengsel ontstaat d. w. z. zoodra de vaste stof in de vloeistof oplosbaar is b. v. bij zwavel en petroleum, dan hebben wij een ander geval. Door steeds meer zwavel in de petroleum op te lossen zullen wij eindelijk een punt bereiken, waarbij van de zwavel niets meer opgelost wordt; het in den aanvang homogene mengsel blijft het nu niet meer, dit punt heet het verzadigingspunt en de vloeistof eene verzadigde oplossing, hier dus van zwavel in petroleum. In dit geval en in vele andere kan men door te verwarmen meer in oplossing brengen, hetgeen dan bij bekoeling zich weer uitscheidt; er zijn evenwel ook gevallen bekend, dat een lichaam in de warmte moeilijker oplosbaar is dan in de koude. Maar altijd hangt de hoeveelheid, die opgelost wordt behalve van den aard der vaste stof en van het oplosmiddel af van de temperatuur. Dikwijls stijgt zij regelmatig met deze.

Ook voor de oplossingen van gassen in vloeistoffen b. v. van koolzuurgas in water, hebben wij iets op te merken. Reeds vroeger zagen wij dat het door schudden oplost, maar zoodra bij de gewone temperatuur ongeveer

een gelijk volumen koolzuurgas in water is opgelost kan men daarvan niet meer oplossen. Verhoogden wij de temperatuur dan zagen wij vroeger dat het gas ontweek; de oplosbaarheid neemt dus af als de temperatuur stijgt; hadden wij omgekeerd water van 0° C. genomen dan zou er aanmerkelijk meer in zijn opgelost. Bezien wij eene flesch met koolzuurgashoudend water, Seltzerwater b. v., de vloeistof is homogeen; snijden wij den draad, waarmede de kurk bevestigd is, door dan vliegt de kurk er met kracht af en wij zien eene groote hoeveelheid koolzuurgas ontwijken. Er heerschte dus in de flesch tegen de kurk eene grootere drukking dan de buitenlucht op de kurk uitoefende, het ontwijkende koolzuurgas was in het water bij die grootere drukking opgelost tot eene homogene vloeistof, maar kan, nu die drukking door het wegnemen van de kurk opgeheven is, niet meer opgelost blijven en ontwijkt derhalve. Wij leeren hieruit, dat de oplosbaarheid van het koolzuurgas in water — en in 't algemeen is dit voor alle gassen en vloeistoffen die geen chemische werking op elkaar uitoefenen waar — verhoogd wordt door verhooging van de drukking en verlaagd door verhooging van temperatuur.

Hetzelfde nemen wij waar bij de mechanische of physische verbindingen, die de vaste lichamen met de gassen aangaan. B. v. de houtskool absorbeert niet van alle gassen evenveel, maar de hoeveelheid die zij van een bepaald gas absorbeert, hangt behalve van den aard van dit gas af van de temperatuur en van de drukking. Zij absorbeert in 't algemeen meer naarmate de gassen gemakkelijker samendrukbaar zijn; de hoeveelheid neemt af als de temperatuur stijgt, toe als de drukking grooter wordt.

Wij kunnen dus bij de mengsels twee soorten onderscheiden: 1^o. de *onbegrensde* d. w. z. degene die aan geene verhoudingen gebonden zijn; zij zijn nu eens homogeen

dan weder niet homogeen; 2^e de *begrensde* dat zijn die welke steeds homogeen zijn, zoolang men binnen bepaalde grenzen blijft wat de verhouding aangaat, en bij welke de grens afhangt van temperatuur en drukking — men kan ze ook *physische* (of *mechanische*) verbindingen noemen, omdat bij hunne vorming moleculaire krachten in 't spel zijn. —

Zien wij nu nog hoe het met de werkelijke chemische verbindingen gesteld is. Verbinden wij twee stoffen b. v. koolstof en zuurstof dan leert de proef dat zich drie gewichtsdeelen koolstof met acht gewichtsdeelen zuurstof tot koolzuurgas verbinden. Verhit men het koolzuurgas sterk of laat men er electricke vonken doorslaan dan wordt het, gedeeltelijk althans, ontleed d. w. z. er ontstaat vrije zuurstof nevens eene andere verbinding van 3 gew. d. koolstof met 4 gew. d. zuurstof, maar nooit kunnen wij eene verbinding verkrijgen, die b. v. uit 3 gew. d. koolstof met 7, 6, 5 enz. gew. d. zuurstof bestaat; evenzoo verbindt zich de koolstof met de zwavel steeds in de verhouding 3: 16.

In 't algemeen vormen zich chemische verbindingen slechts in bepaalde verhoudingen en ofschoon deze verhouding soms afhangt van de temperatuur, ondergaat zij toch geene regelmatige verandering met de stijging of daling er van. In tegenoverstelling dus van de *begrensde* mengsels (*physische* verbindingen) wier verhouding tot een zekere grens willekeurig is, welke grens afhangt van temperatuur en drukking, is er voor chemische verbindingen geen willekeurigheid, want zij vormen zich alleen in bepaalde en onveranderlijke verhoudingen (**Wet der standvastige verhoudingen**) en wanneer twee stoffen meer dan ééne verbinding vormen zijn de hoeveelheden van de eene, die zich met eene bepaalde hoeveelheid van de andere verbinden, eenvoudige veel-

vouden van elkaar (**Wet der veelvoud**) b. v. koolstof en zuurstof verbinden zich in de verhoudingen: 3: 4 of 3: (2 × 4) 8.

Alleen door dit kenteeken onderscheiden wij de chemische verbindingen van alle mengsels, hetzij begrensde, hetzij onbegrensde.

Werpen wij nu een terugblik op de door ons genomen proeven dan zien wij dat zij zich voorloopig in twee klassen laten brengen.

1^o. Blootstelling aan warmte (licht enz.) dus aan verschillende bewegingsvormen. 2^o. Blootstelling aan de inwerking van andere lichamen onder verschillende omstandigheden.

De in toepassing gebrachte methoden zijn dezelfde, waarvan in alle philosophische wetenschappen gebruik wordt gemaakt nl. de analytische en de synthetische methode. De eerste ontleedt samengestelde verbindingen in meer eenvoudige of zet onbekende lichamen in bekende met karakteristieke eigenschappen om; de tweede bouwt de samengestelde stoffen uit de enkelvoudige op. Zoo hebben wij het koolzuurgas synthetisch gevormd, toen wij de kool in zuurstof verhitten. Wij kunnen het ook analyseeren b. v. de koolstof afscheiden en de zuurstof in eene andere verbinding overbrengen. Nemen wij b. v. het metaal natrium en verhitten het tot op zijne ontbrandingstemperatuur in de lucht of in zuurstof dan brandt het met eene gele vlam en verbindt zich met de zuurstof tot eene witte zelfstandigheid. Verhitten wij het nu tot op zijne ontbrandingstemperatuur in koolzuurgas dan brandt het ook daarin met eene gele vlam en vormt met de zuurstof dezelfde witte verbinding, terwijl

de koolstof als eene zwarte massa wordt afgescheiden, hetzelfde zien wij als wij andere metalen b. v. kalium, magnesium enz. nemen.

Van het mijngas hebben wij eene analyse gemaakt toen wij er de electricke vonken doorheen lieten slaan, waarbij de koolstof zich als zwarte vlokken afscheidde en de waterstof als gas vrij werd. Wij zullen het nu ook synthetisch vormen en wel op eene eigenaardige wijze. Koolstof en waterstof in vrijen toestand vereenigen zich nooit tot mijngas — ons zijn althans geene omstandigheden bekend waaronder dit plaats heeft —, maar laten wij beide stoffen onder geschikte omstandigheden, in den status nascens, of wordingstoestand *, bij elkaar komen, dan vereenigen zij zich tot mijngas.

Wij kunnen ons gemakkelijk overtuigen dat koper en zwavel zich bij gloeihitte verbinden, wanneer wij in een glazen kolfje zwavel aan het koken brengen en in den damp een gloeiende koperdraad houden, koper en zwavel verbinden zich dan onder vuurverschijning tot zwart zwavelkoper. Het vereenigingsstreven van het koper tot de zwavel is zoo groot, dat de meeste zwavelverbindingen door gloeiend koper zóó ontleed worden dat er eene verbinding van zwavel en koper ontstaat. Leiden wij b. v. dampen van zwavelkoolstof door een glazen buis, die met koperdraaisel is opgevuld en zwak gloeiend wordt gehouden dan zien wij dat zich zwart zwavelkoper vormt en koolstof vrij wordt als een zwart aanslag. Nemen wij dezelfde proef met de gasvormige verbinding van zwavel en waterstof het zwavelwaterstofgas, leiden wij het over zwak gloeiend

* Wij komen hierop later terug, voorloopig stelle men zich voor dat een element, als het uit een zijner verbindingen wordt vrij gemaakt, een ondenkbaar klein oogenblik, eer het als vrij element optreedt, in den wordingstoestand in de geboorte verkeert.

koper dan vormt zich zwavelkoper, en waterstof wordt vrij; wanneer wij nu tegelijkertijd zwavelkoolstof en zwavelwaterstof over gloeiend koper laten strijken dan neemt het koper uit beiden de zwavel weg, zoodat tegelijkertijd koolstof en waterstof uit hunne verbindingen met de zwavel in vrijheid worden gezet, en op dit oogenblik, den status nascens, elkander bij donkerroodgloei-hitte ontmoetende verbinden zij zich tot mijn gas.

In het begin hebben wij alle lichamen verdeeld in eenvoudige (elementen) en samengestelde; de laatste hebben wij weer in mengsels en verbindingen onderscheiden, terwijl wij onder de mengsels onbegrensde (willekeurige) en begrensde aantreffen. Wij hebben verder gezien, hoe zich chemische verbindingen laten vormen en ontleden, namelijk: door de verschillende vormen van beweging (warmte enz.) en door inwerking der lichamen op elkaar. Het klinkt wellicht paradox, wanneer wij nu zeggen dat de verbindingen ontleed worden door dezelfde oorzaken waardoor zij gevormd worden; het zal ons evenwel duidelijker worden wanneer wij zien dat eigenlijk zoowel de ontleding (analyse) als de vorming (synthese) slechts omzettingen zijn, dus een en hetzelfde proces, en dat de elementen zelve verbindingen zijn maar van gelijke stof, terwijl die lichamen, welke wij meer bepaald chemische verbindingen noemen, vereenigingen zijn van ongelijke stof. Die begrippen, op welke wij dadelijk nader zullen ingaan, zijn uit proeven afgeleid en verklaren de resultaten zóó eenvoudig, dat zij tegenwoordig door bijna alle chemici worden aangenomen.

Iedere stof, zelfs de hardste, zijn wij in staat door wrijven, stampen enz. tot een zeer fijn poeder te verdeelen, en hoe langer wij deze mechanische verdeling voort-

zetten des te kleiner worden de deeltjes, maar zelfs wanneer zij zoo klein geworden zijn, dat men ze bij de sterkste vergrooting van een microscoop nauwelijks meer waarnemen kan, toch blijft ieder deeltje voor ons eene groote massa (moles). Is het lichaam ontleed in dampvorm te brengen dan kunnen wij de verdeling nog veel verder voortzetten door b. v. den damp in eene groote luchtledige ruimte te brengen en hiervan een klein gedeelte te nemen. Wij zouden dit dan op dezelfde wijze verder kunnen verdeelen, maar de hoeveelheden worden dan zoo gering, dat zij aan ons waarnemingsvermogen ontsnappen. Wij nemen evenwel aan, dat ten minste bij samengestelde stoffen voor die verdeling eene grens bestaat buiten welke de samengestelde stof als zoodanig zal ophouden te bestaan. De kleinste deeltjes dus, die zonder ontleding niet verder deelbaar zijn, noemt men **moleculen**.

Ook de physica leert dat er eene grens is voor de deelbaarheid der stof en dat deze uit zeer kleine van elkander gescheiden deeltjes bestaat, die voortdurend in beweging zijn. Deze beide resultaten van physische onderzoekingen zijn voor ons van veel belang.

Men kan zich eenigszins een begrip maken van de buitengewone kleinte dezer moleculen, als men een fleschje met eene sterk riekende stof neemt b. v. muskus of patchouli en in een groot vertrek even opent; kort daarna kan men den reuk in alle hoeken waarnemen, er moet zich dus een zeer groot aantal moleculen in de lucht verspreid hebben en toch kan de gevoeligste balans niet de geringste afneming in gewicht aangeven. Uit verschillende eigenschappen der gasvormige lichamen heeft men berekend, dat het aantal moleculen in een kubieke millimeter niet kleiner kan zijn dan 6 milliarden maal een milliard.

Ook daarvan, dat de moleculen in beweging zijn kan men zich gemakkelijk overtuigen. Nemen wij b. v. twee met elkander mengbare vloeistoffen van verschillend soortelijk gewicht en brengen ze voorzichtig in twee lagen boven elkander in een cylinderglas, dat wij rustig laten staan op eene plaats waar de temperatuur constant blijft, dan zien wij na eenige dagen dat de beide vloeistoffen zich gemengd hebben; de moleculen van de zwaardere hebben zich tegen de zwaartekracht in naar boven begeven en zich tusschen de moleculen der lichtere verdeeld; de moleculen der lichtere hebben zich naar beneden begeven en zich tusschen die der zwaardere verdeeld, en dit herhaalt zich zoolang tot de beide vloeistoffen gemengd zijn en een volkomen homogeen mengsel ontstaan is. Dit zou niet kunnen plaats hebben als de moleculen in rust waren. Daar de moleculen der gassen zich veel sneller en minder afhankelijk van elkaar bewegen, zien wij de *diffusie* zooals men dit verschijnsel noemt, nog sneller plaats grijpen bij gasvormige lichamen. Wellicht is ook de oorzaak dat zeer fijn verdeelde vaste lichamen in vloeistoffen blijven zweven daarin te zoeken, dat zij door de beweging der vloeistofmoleculen medegesleept, verhinderd worden zich op den bodem af te zetten, hoewel het niet te ontkennen is dat ook andere oorzaken dit verschijnsel kunnen bewerken. Gieten wij b. v. een paar droppels van eene oplossing van hars in wijngeest in eene groote hoeveelheid water, dan zien wij het water troebel worden en wel door de geheele massa heen, daar de hars in water onoplosbaar en zoo fijn verdeeld is, dat hare deeltjes niet bezinken.

De buitengewone kleinte der moleculen beneemt ons de hoop, dat wij ooit in staat zullen zijn instrumenten samen te stellen, waarmede wij een molecuul kunnen waarnemen. Niettegenstaande de kleinte der moleculen zijn zij het toch waarmede zich de chemicus bezig houdt en ofschoon hij slechts massa's (groote hoeveelheden mole-

culen) waarnemen en tegelijkertijd op elkaar kan laten werken beschouwt hij toch de verandering, welke ieder molecuul in zijne samenstelling ondergaan heeft; deze verandering geeft hem het beeld der werking die hij bestudeert.

Wij definiëren dus de **moleculen** als: de kleinste hoeveelheden eener stof, die niet verder langs mechanischen weg deelbaar zijn, zich als een geheel bewegen en gewoonlijk aan chemische werking deelnemen.

De moleculen der samengestelde stoffen evenwel moeten uit nog kleinere deeltjes bestaan, want een molecuul koolzuurgas b. v. bestaat nog altijd uit koolstof en zuurstof; deze moeten dus kleinere deeltjes vormen dan de moleculen zelf en daar deze kleinste deeltjes nog stoffelijk zijn en elkaar dus niet doordringen kunnen, moeten zij in het molecuul zich nevens elkaar bevinden; deze kleinste deeltjes der elementen noemt men **atomen**. Wij definiëren ze dus als: de kleinste deeltjes der elementen die nóch door mechanische, nóch door chemische middelen verder deelbaar zijn, gewoonlijk niet in vrijen toestand maar in verbindingen voorkomen en daar in of uit kunnen gaan.

Ook de atomen moeten in voortdurende beweging zijn, niet alleen dat zij de beweging van het molecuul volgen, maar ten gevolge daarvan moeten zij nog eene eigen beweging krijgen.

Het begrip van atomen, ofschoon reeds uit zeer oude tijden afkomstig werd in het begin dezer eeuw door den engelschman DALTON in de wetenschap ingevoerd ter verklaring van de wetten der standvastige verhouding en der veelvouden, die kort te voren uit de onderzoekingen van RICHTER waren afgeleid en later door die van BER-

ZELIUS werden bevestigd. En inderdaad de aanneming, dat de verbindingen gevormd worden door dat zich een atoom van de eene stof met een, twee, drie, enz. atomen eener andere stof verbindt, verklaart deze wetten het eenvoudigst, wanneer wij nog daarbij aannemen, zooals ook DALTON deed, dat de atomen der verschillende elementen niet even zwaar zijn. Het absolute gewicht der atomen te leeren kennen is niet mogelijk, maar wij kunnen toch hun relatief gewicht bepalen zooals wij later zullen zien.

Wij hebben dus nu drie grootheden te onderscheiden molaire of **massa's**, **moleculen** en **atomen**. De chemie houdt zich, zooals reeds gezegd is, bezig met de stoffelijke veranderingen, welke de moleculen bij hunne werking op elkander en onder verschillende omstandigheden ondergaan; daar wij echter nooit in staat zijn slechts één molecuul van de eene stof op één molecuul van eene andere te laten werken, maar ons steeds van massa's moeten bedienen, hetgeen niet zonder invloed is op het verloop der reactie*), kunnen wij nooit zulke eenvoudige verloopende processen verkrijgen als men volgens de theorie meenen zoude.

Nemen wij nu aan dat ieder lichaam uit moleculen bestaat en dat deze, hetzij dat de stof eene verbinding, hetzij dat zij een element is, weder uit atomen bestaan, de moleculen der verbindingen uit stoffelijk verschillende, die der elementen uit stoffelijk identieke atomen. Wanneer wij dan twee elementen te zamen brengen en er werking plaats vindt zal zij moeten gebeuren

* Niet alleen treden er nevenreacties op, omdat er in de tijdseenheid meerdere moleculen tegelijk op elkaar werken maar er moeten, daar de moleculen niet geïsoleerd maar tot massa's vereenigd zijn, ons nog gedeeltelijk onbekende moleculaire werkingen plaats hebben.

minstens tusschen twee moleculen, volgens onze definitie van het molecuul. Wij kunnen ons dan een beeld van de werking ontwerpen, wanneer wij de samenstelling der moleculen vóór en na de reactie kennen. Laat b. v. A A een uit twee atomen A en B B een uit twee atomen B bestaand molecuul zijn, A en B stoffelijk van elkaar verschillend; wanneer dan deze op elkaar werken, kan A van A en B van B gescheiden worden en A zich met B verbinden, wij krijgen dan twee nieuwe moleculen A B. Hierdoor zal iets duidelijker worden hetgeen wij vroeger hebben gezegd: dat analyse en synthese eigenlijk hetzelfde, namelijk omzettingen zijn. De vorming van het nieuwe molecuul gaat steeds gepaard met de ontleding van andere; er heeft slechts eene omzetting, eene verwisseling van atomen tusschen de moleculen plaats en men spreekt van vorming of van ontleding al naar het gedeelte van het proces dat men meer bepaaldelijk op 't oog heeft; als echter beide werkingen altijd te zamen plaats vinden en slechts omzettingen zijn, is het duidelijk dat zij door dezelfde oorzaken ontstaan.

Twee moleculen van verschillende stoffen kunnen echter ook nog op andere wijze dan op de zoeven geschilderde op elkaar werken, b. v. de atomen van het eene molecuul kunnen eenvoudig in het andere molecuul worden opgenomen en zoo kan er uit twee moleculen één ontstaan of wel meer moleculen kunnen zich op deze wijze tot één vereenigen. Bij dit versmelten van twee of meer moleculen tot één, heeft nu wel geen directe uitwisseling van de atomen der verschillende moleculen tegen elkaar plaats, maar de atomen kunnen toch, daar er weder een toestand van chemisch en mechanisch evenwicht tusschen hen moet geboren worden, eene andere rangschikking in het nieuwe molecuul bekomen. Laat b. v. $\binom{A}{B}$ een molecuul voorstellen uit twee

stoffelijk verschillende atomen bestaande en $\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$ een ander, evenzoo uit twee onderling en van de vorige verschillende, als nu $\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$ zich vereenigt met $\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$ dan kan

men hebben $\begin{pmatrix} A \\ C \\ B \\ D \end{pmatrix}$ of $\begin{pmatrix} D \\ A \\ C \\ B \end{pmatrix}$ of $\begin{pmatrix} B \\ A \\ D \\ C \end{pmatrix}$ enz. Eindelijk kan men

zich denken, dat twee of meer moleculen zich tot één vereenigen door eenvoudige aan elkaar hechting zonder dat de atomen eene nieuwe rangschikking bekomen, zoodat alleen een andere toestand van mechanisch evenwicht ontstaat b. v.

uit $\begin{pmatrix} A \\ B \end{pmatrix}$ en $\begin{pmatrix} C \\ D \end{pmatrix}$, $\begin{pmatrix} A & C \\ B & D \end{pmatrix}$ of $\begin{pmatrix} A & D \\ B & C \end{pmatrix}$ of $\begin{pmatrix} A & C \\ B & D \end{pmatrix}$ enz. Der-

gelijke verbindingen noemt men **molecuulverbindingen** in tegenstelling van al diegene bij welke eene andere rangschikking der atomen plaats heeft, en die men **atoomverbindingen** noemt. Men kan zich voorstellen, dat de twee verschillende moleculen elkander op een afstand naderen, die binnen den straal hunner werkingssfeer ligt, zoodat van beiden de beweging gewijzigd wordt en zij voortaan te zamen dezelfde beweging hebben, waardoor zij op ons den indruk van een nieuw lichaam zullen maken.

Het is dikwijls zeer moeielijk uit te maken of eene gegeven verbinding als eene atoom- of als eene molecuulverbinding beschouwd moet worden. Het is duidelijk, dat in vele gevallen, zoowel bij de vorming van atoom- als van molecuulverbindingen, door de moleculen beweging in den vorm van warmte wordt verloren, geeft men hun die terug, dan kunnen de molecuulverbindingen zich weder splitsen in de oorspronkelijke moleculen, waaruit zij zijn ontstaan. Het is evenwel ook mogelijk, dat bij die temperatuursverhooging de moleculen op elkaar werken, atomen omwisselen en nieuwe moleculen

geboren worden. Maar ook werkelijke atoomverbindingen kunnen zich bij verhitting weder splitsen in de moleculen waaruit zij gevormd zijn, dit hangt af van de stabiliteit der moleculen bij de aangewende temperatuur, van de verbindingsneiging der verschillende atomen en andere factoren, waarover wij eerst later kunnen spreken. Genoeg zij het hier aan te wijzen, dat men zeer dikwijls de geheele chemische verhouding van een lichaam bestudeeren moet om het voor meer of minder waarschijnlijk te mogen houden dat het lichaam eene atoom- of eene molecuulverbinding is.

De lichamen verbinden zich niet alleen in standvastige verhoudingen van gewicht, maar ook wanneer zij gas of dampvormig zijn in standvastige en zeer eenvoudige verhoudingen van de ruimten die zij innemen, van de volumina, en het volumen van de onstane verbinding staat oock weder in zeer eenvoudige verhouding tot de volumina der componenten. Deze wet, *de wet der eenvoudige verhoudingen der volumina bij gassen* werd kort na de ontdekking der wetten van de standvastige gewichtsverhoudingen en van de veelvouden door GAY-LUSSAC opgesteld. Zoo zijn er gassen, die zich in gelijke volumina verbinden b. v. één volumen van het eene met één volumen van het andere tot twee volumina van de nieuwe verbinding of, als er contractie plaats vindt, tot één volumen, ook 1 vol. van het eene en 2 vol. van het andere, tot 2 vol van de verbinding, of 1 vol. met 3 vol. tot 2 vol. enz. In vele gevallen heeft er contractie (samentrekking, inkrimping) plaats, doch niet altijd. Wij zullen later zien dat b. v. 2 volumina kooloxydegas met 1 volumen zuurstofgas zich verbinden tot 2 volumina koolzuur-

gas, waarbij dus $2 + 1 = 3$ vol. later 2 vol. geven en dus contractie tot op $\frac{2}{3}$ plaats heeft.

Deze wet vindt eene zeer eenvoudige verklaring door het *theorema van AVOGADRO*. In het begin dezer eeuw stelde de Italiaan AMADEO AVOGADRO de hypothese op, dat *in gelijke volumina van verschillende gassen bij gelijke temperatuur en gelijke drukking, zich een gelijk aantal moleculen bevindt*. Gedurende ongeveer veertig jaren bleef deze hypothese in vergetelheid, daarna werd zij door de chemici als waarschijnlijk aangenomen en eerst onlangs werd mathematisch bewezen, dat zij een gevolg is van de mechanische gastheorie. Stellen wij dit theorema voorop, dan schijnt ons de door GAY-LUSSAC ontdekte regelmatigheid der volumina als een noodwendig gevolg van het theorema van AVOGADRO en van onze definitie van het molecuul.

Volgens de kinetische gastheorie hebben de moleculen der gassen eene rechtlijnig voortgaande beweging. Zijn zij in een vat besloten, dan stooten zij tegen de wanden, worden van daar weer terug geworpen enz. De drukking die een gas, op de wanden van het vat, waarin het besloten is uitoefent, wordt veroorzaakt door het stooten der moleculen tegen de wanden; zij zal dus afhangen van de sterkte dier stooten en van het aantal dier stooten in de tijdseenheid. De sterkte der stooten zal verder afhankelijk zijn van de massa van ieder molecuul en van zijne snelheid, aan het produkt van beiden evenredig zijn; het aantal stooten zal afhangen van het aantal moleculen in de volumen-eenheid en ook van hunne snelheid, aan het product van beiden evenredig zijn. Wij hebben dus bij twee verschillende gassen, wanneer p en P de drukkingen, n en N het aantal moleculen in de volumen-eenheid, m en M de massa der moleculen, c en C de snelheden voorstellen, eene verhouding welke

uitgedrukt wordt door de formule $\frac{p}{P} = \frac{n m c^2}{N M C^2}$. Aan deze verhouding wordt niets veranderd, als wij zetten

$$\frac{p}{P} = \frac{n \frac{m c^2}{2}}{N \frac{M C^2}{2}}$$

$\frac{1}{2} m c^2$ en $\frac{1}{2} M C^2$ zijn uitdrukkingen voor hetgeen men de levende kracht, het arbeidsvermogen of de energie der moleculen noemt. Wij kunnen dus zeggen, dat de drukkingen, die twee gassen uitoefenen zich verhouden als het aantal moleculen in de eenheid van volumen en de energie der moleculen.

Het is duidelijk, dat men door verhooging der temperatuur de snelheid der moleculen verhoogt, dus ook de drukking, die een gas uitoefent als het volumen niet veranderd wordt.

Nu is door den Engelschen geleerde MAXWELL mathematisch bewezen, dat het een noodwendig gevolg is der mechanische gastheorie, dat bij gelijke temperatuur de moleculen van verschillende gassen dezelfde energie bezitten, òf dat, naarmate de massa van het molecuul grooter is, de snelheid kleiner wordt, zoodat het product $m c^2$ constant blijft voor verschillende gassen, bij dezelfde temperatuur; dus ook $\frac{m c^2}{2} = \frac{M C^2}{2}$. Onze formule wordt dan $\frac{p}{P} = \frac{n}{N}$, d. w. z. bij gelijke temperatuur zijn de drukkingen, die de gassen uitoefenen, evenredig aan het aantal moleculen in de volumen-eenheid. Stellen wij nu ook de drukkingen gelijk, dus $p = P$, dan wordt $n = N$, d. w. z. dan is ook het aantal moleculen gelijk. Bij gelijke temperatuur en gelijke drukking bevinden zich dus in de eenheid van volumen, bij verschillende gassen, evenveel moleculen. Dit is de wet van AVOGADRO.

Ofschoon nu volgens de wet van AVOGADRO in gelijke volumina van verschillende gassen, bij gelijke temperatuur en drukking, hetzelfde aantal moleculen aanwezig is, toch is het gewicht dier gelijke volumina niet gelijk. en de verhouding tusschen deze gewichten zal dezelfde zijn als de verhouding tusschen de gewichten van een molecuul der beide gassen, daar het aantal moleculen gelijk is. Wij kunnen dus de relatieve moleculairgewichten van gas of dampvormige lichamen leeren kennen, wanneer wij de gewichten van gelijke volumina vergelijken en een er van als eenheid aannemen. Als eenheid heeft men de waterstof gekozen, omdat zij van alle bekende gassen het lichtste is en de gewichten der overige moleculen dan geene breuken worden. Nemen wij de proef b. v. met een glazen bol, die aan twee tegenovergestelde einden eene fijne kraan heeft, wiens gewicht aan glas wij tevoren bepaald hebben. Vullen wij nu den bol met zuivere en droge waterstof en bepalen het gewicht dan behoeven wij hiervan slechts het glasgewicht af te trekken om het gewicht van de waterstof te weten, dat wij als eenheid gebruiken. Verdringen wij nu de waterstof door mijn gas en bepalen weer het gewicht, dan zien wij na aftrek van het glasgewicht, dat hetzelfde volumen mijn gas bij dezelfde temperatuur en drukking, 8maal meer weegt dan de waterstof. Verdringen wij nu het mijn gas nog eens door koolzuurgas en bepalen het gewicht er van, dan zien wij dat het 22maal meer weegt dan de waterstof. Weegt dus een molecuul waterstof 1 dan weegt een molecuul mijn gas 8 en een molecuul koolzuurgas 22. Daar echter het molecuul waterstof uit atomen bestaan moet en wij, zooals men later zal zien, gronden hebben om aan te nemen, dat het minstens twee atomen bevat, is men overeengekomen het gewicht van een molecuul waterstof gelijk twee aan te nemen. Het

gewicht van een atoom waterstof kan dan gelijk een genomen worden, want daar wij het atoom als de kleinste chemisch niet verder deelbare grootheid, dus als een geheel hebben aangenomen, zou het zeer onlogisch zijn dit geheel door eene breuk voor te stellen. Nemen wij echter het molecuulgewicht van de waterstof als 2, dan wordt dat van het mijngas 16 en dat van het koolzuurgas 44.

Gemakshalve heeft BERZELIUS voorgesteld de namen der elementen niet voluit te schrijven, maar alleen de beginletters van de latijnsche benamingen b. v. C. voor *koolstof* (*carbonium*), H voor *waterstof* (*hydragenium*), O voor *zuurstof* (*oxygenium*), S voor *zwavel* (*sulphur*), N voor *stikstof* (*nitrogenium*), Cl voor *chloor*, Br voor *broom*, J voor *jodium*; enz. Deze letters stellen evenwel tegelijkertijd een getal voor dat atoomgewicht heet, het is het betrekkelijke gewicht van die hoeveelheid, die men als een atoom beschouwt, in vergelijking tot de waterstof, die als eenheid wordt aangenomen. Wij kunnen ook het relatieve gewicht dier atomen vinden, want volgens de DALTON'sche atoomtheorie verbinden zich de elementen als atomen. De verhouding dus, waarin zij zich verbinden of de verbindingsgewichten der elementen *kunnen* de atoomgewichten zijn. Volgens de atoomtheorie van DALTON echter kan zich één atoom van het eene lichaam ook met meer atomen van een ander verbinden; wij kunnen dus het atoomgewicht niet uit ééne verbinding afleiden, want toevallig kon deze wel meer atomen van het element, welks atoomgewicht men zoekt, bevatten, maar wij moeten vele verbindingen analyseren en hieruit die kiezen, welke de geringste hoeveelheid van het element in een molecuul bezitten. Daar men het molecuulgewicht door vergelijking met de waterstof slechts van gassen of van lichamen, die gemakkelijk in

dampvorm te brengen zijn bepalen kan, worden deze bij voorkeur voor de atoomgewichtsbeplating gekozen. Wij zullen later zien, dat bij alle gas- of dampvormige koolstofverbindingen niet minder dan 12 gewichtsdeelen koolstof zich in één molecuul bevinden, derhalve heeft men 12 als het atoomgewicht van de koolstof aangenomen, als dat van de waterstof de eenheid is.

— Wij willen hier even de methoden bespreken, waarvan men gebruik pleegt te maken tot bepaling van het moleculairgewicht van gassen en dampen; dus de bepaling van het soortelijk gewicht van gassen en de dampdichtheidsbepaling. Men kan het gewicht van een zeker volumen van een gas direct vergelijken met het gewicht van hetzelfde volumen waterstof, bij dezelfde temperatuur en drukking, wanneer men twee glazen toestellen heeft, die gelijk van inhoud en gewicht zijn en zich in eene ruimte bevinden, die eene constante temperatuur heeft; wanneer men den eenen met het te onderzoeken gas en den anderen met waterstof door lang instroomen vult en na behoorlijke sluiting beiden weegt. Kent men het gewicht van de glasmassa van elken toestel of heeft men een derden van gelijken inhoud en gewicht, maar luchtledig die als tarra dienen kan, dan heeft men de noodige gegevens.

Men kan echter ook een fleschje nemen, met een langen, engen hals, waarop eene millimeter-verdeeling is aangebracht, en dat door een glasstopje volkomen gesloten kan worden. Men bepaalt te voren nauwkeurig den inhoud tot aan de verschillende deelstrepen. Nu vult men het fleschje met kwik en plaatst het omgekeerd in een kwikbak, waarvan minstens twee tegenovergestelde wanden van glas moeten zijn, vult het met het te onderzoeken gas tot aan eene der deelstrepen in den hals, die men met behulp van een kathetometer afleest; daarmede bepaalt men tevens het verschil in stand van het kwik in den hals en in den bak om de noodige correctie aan den barometerstand te kunnen aanbrengen. Nadat ook de temperatuur is opgenomen sluit men het fleschje zonder het aan te raken door middel van een hefboomje, waarin de stop bevestigd is en weegt het; dan pompt men het gas er uit en laat droge lucht in de plaats treden, weegt het weder, na temperatuur en barometerstand bepaald te hebben, en nu heeft men de noodige gegevens om het soortelijk ge-

wicht ten opzichte van de lucht als eenheid, of daar men den inhoud kent de dichtheid te kunnen berekenen. Daar echter de lucht ongeveer 14.4maal zwaarder is dan de waterstof, moet het gevonden getal nog met 14.4 vermenigvuldigd worden om het spec. gew. ten opzichte van de waterstof als eenheid te krijgen; en om het moleculairgewicht te hebben nogmaals met twee, daar dit voor de waterstof gelijk twee is aangenomen. Beide methoden zijn van BUNSEN afkomstig en leveren resultaten die voor ons doel nauwkeurig genoeg zijn.

De dampdichtheid van vaste of vloeibare stoffen, die ontleed in dampvorm gebracht kunnen worden, kan bepaald worden naar twee methoden. 1°. Men weegt een bekend volumen van den damp van het lichaam; of 2°. men meet de ruimte, welke eene bekende gewichtshoeveelheid van het lichaam in dampvorm inneemt. De eerste methode is afkomstig van DUMAS; men brengt daartoe eenige grammen van de stof in een glazen bol met langen, engen hals, die tot een fijne punt is uitgetrokken. Men verhit den bol in een daartoe geschikt bad tot eene temperatuur, die eenige graden hooger ligt dan het kookpunt van de stof, zoolang tot alles in dampvorm is overgegaan, de lucht daardoor uit den bol verdreven is en men den damp niet meer uit de open punt ziet stroomen; men teekent de temperatuur en barometerstand op, smelt de punt dicht, laat afkoelen en weegt, waarbij men weder temperatuur en barometerstand bepaalt. Dan breekt men de punt onder water of kwik af, waardoor de bol zich, tot op de kleine ruimte, die de stof inneemt na, met water of kwik aanvult en bepaalt nu door meten of wegen den inhoud. Men kent nu, na het aanbrengen der noodige correcties voor temperatuur en drukking, het volumen en het gewicht van den damp, de verhouding daartusschen is de densiteit. Hieruit laat zich zoolals bij de gassen gezegd is, het moleculairgewicht door vermenigvuldiging met 28.8 berekenen.

De tweede methode is van GAY-LUSSAC maar door HOFMANN in een vorm gebracht, dat zij voor ons doel geschikt is. Men neemt een aan de eene zijde gesloten glazen buis, die in kubieke millimeters verdeeld en ongeveer een meter lang is, men vult haar met kwik en plaatst haar met de opening naar beneden in een kwikbak; daar de buis langer is dan de gewone barometerstanden ontstaat boven in de buis eene luchtledige ruimte; hierin brengt men de nauwkeurig afgewogen stof, omgeeft de buis met

een glasmantel, waarin zich een thermometer bevindt en waardoor men den damp van de eene of andere kokende vloeistof laat strijken, die de buis verhit en ten slotte bewerkt dat de stof geheel in dampvorm overgaat. Is dit bereikt dan leest men de temperatuur af, de ruimte die de damp inneemt, benevens het verschil in stand van het kwik buiten en binnen de buis en den barometerstand en heeft nu weder de noodige gegevens ter berekening. Deze methode heeft twee groote voordeelen boven de eerste, vooreerst dat men veel minder van de stof noodig heeft, ten tweede dat men de stof niet tot boven haar kookpunt behoeft te verhitten, want door dat zij zich in eene luchtledige ruimte bevindt gaat zij zelfs bij lager temperatuur dan onder de gewone dampkringsdrukking geheel in damp over; er is dus minder kans voor ontleding door te hooge temperatuur.

In den laatsten tijd is men begonnen de ruimte, die de stof in dampvorm inneemt daardoor te bepalen, dat men het kwik of een gemakkelijk vloeibaar te maken metaalmengsel weegt, hetgeen door den damp bij eene bepaalde temperatuur wordt verplaatst. Men neemt dan eene U-vormige buis, waarvan het eene been de dubbele lengte heeft van het andere, van boven open is en zijdelings een afvoerbuis heeft; het kortere been is van boven tot een bol opgeblazen die aan het boveinde een haarbuisje heeft. Nadat men de gewogen stof in den bol heeft gebracht wordt het apparaat met kwik of een metaalmengsel aangevuld en als al de lucht door het haarbuisje ontweken is, smelt men dit toe en weegt het kwik, dat men in het apparaat gebracht heeft. Nu wordt het apparaat verhit, de stof gaat in damp over en drijft een gedeelte van het kwik uit, dit wordt opgevangen en gewogen en hieruit het volumen berekend, hetwelk de gewogen hoeveelheid stof in dampvorm bij de gebruikte temperatuur innam. Na het aanbrengeu der noodige correcties kan men hieruit het moleculairgewicht berekenen. *)

Van stoffen, die niet in dampvorm gebracht kunnen worden, kan men het moleculairgewicht niet met zekerheid bepalen. Van de koolstof b. v. weten wij dat in al hare vluchtige verbindingen wier moleculairgewicht

*) Men zie voor de formules ter berekening de tabellen aan het einde van het boek geplaatst.

bepaald is niet minder dan 12 gewichtsdeelen koolstof in een molecuul voorkomen en hebben daarom twaalf als het atoomgewicht van de koolstof aangenomen, maar hoeveel atomen tot een molecuul zijn vereenigd bij de vrije koolstof weten wij niet, omdat wij de koolstof niet in dampvorm brengen en dus haar moleculairgewicht niet bepalen kunnen.

Het atoomgewicht kan bij elementen, die niet in 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 spec.warmte van de elementen schijnt te bestaan. Zij vonden namelijk, dat het product van de soortelijke warmte van een vast lichaam met zijn atoomgewicht gelijk is aan een constant getal; ongeveer 6,3. Wij hebben dus de vergelijking:

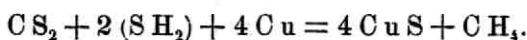
$$\text{spec. warmte} \times \text{at. gew.} = 6,3 \text{ of } \text{at. gew.} = \frac{6,3}{\text{spec. warmte}}$$

op te lossen om het atoomgewicht althans bij benadering te vinden. REGNAULT toonde dat deze betrekking alleen dan voorhanden is, wanneer de soortelijke warmte bepaald wordt bij temperaturen, die niet zeer ver van het smeltpunt van het lichaam verwijderd liggen. Bij de koolstof, die zelfs bij de hoogste temperaturen, die wij kunnen voortbrengen, niet smelt, kunnen wij dus geene overeenstemming verwachten, tenzij voor die soortelijke warmten, welke bij zeer hoge temperaturen bepaald zijn. — Er zijn nog wel andere middelen om het atoomgewicht bij benadering te bepalen, doch deze zijn hier van ondergeschikt belang. —

Het moleculairgewicht kan als de stof niet onontleed dampvormig wordt, met meer of minder waarschijnlijkheid uit de chemische verhouding, de vormings- en omzettingwijzen der stof bepaald worden.

Wanneer wij eene verbinding willen voorstellen, doen wij dit door eene formule, die de samenstelling van het molecuul in atomen aangeeft. Terwijl dus onze letters de atomen en hun gewicht voorstellen, drukken onze formules de moleculen en hun gewicht uit, het zijn atomistische moleculair-formules. Zoo zullen wij later voor het molecuul mijngas vinden de formule $C H_4$, d. w. z. het molecuul mijngas bestaat uit 1 atoom koolstof met het atoomgewicht 12, en uit 4 atomen waterstof met het atoomgewicht 1; het moleculair gewicht is de som van de atoomgewichten dus $12 + 4 \times 1 = 16$, zooals wij het vroeger gevonden hebben. Voor het koolzuurgas zullen wij vinden $C O_2$, d. w. z. het molecuul koolzuurgas bestaat uit 1 atoom koolstof gelijk 12 gewichtsdeelen, en 2 atomen zuurstof, die 16 tot atoomgewicht heeft, het moleculair gewicht is dus $12 + 2 \times 16 = 44$. zooals de proef ons heeft geleerd.

LAVOISIER heeft getoond, dat bij chemische processen nimmer verlies van stof plaats heeft maar alleen omzetting. Wij kunnen dus iedere chemische reactie, als zij ons nauwkeurig bekend is, door eene algebraïsche vergelijking voorstellen, in welke aan de eene zijde van het gelijkheidsteeken zich de formules bevinden der stoffen, die op elkaar werken, aan de andere zijde die van de producten der reactie. Stellen wij b. v. de synthese van het mijngas voor uit zwavelwaterstof ($S H_2$) en zwavelkoolstof ($C S_2$) door gloeiend koper ($C u$) dan hebben wij:



De groote cijfers vóór de formules drukken het aantal moleculen van eene stof uit, die aan de reactie deelnemen of ontstaan zijn, wij kunnen de haakjes gerust weglaten; de kleinere cijfers achter eene letter iets naar boven of naar onder geplaatst, geven het aantal atomen

aan, van het element door de letter voorgesteld, dat in het molecuul voorkomt.

Nadat wij ons nu een begrip eener chemische verbinding gevormd hebben, wenden wij ons tot het element koolstof en zijne verbindingen en zullen nu zien hoe men het van andere elementen en hunne verbindingen onderscheiden kan. Van twee der lichamen die ons tot proefnemingen gediend hebben, hebben wij reeds door proeven aangetoond, dat zij koolstofverbindingen zijn en wel op analytischen en op synthetischen weg. Het mijngas b. v. hebben wij door de hitte van de electrieke vonken ontleed, waarbij zich de koolstof als eene vaste zwarte stof afscheidde, synthetisch hebben wij het bereid door zwavelwaterstof en zwavelkoolstof tegelijkertijd met gloeiend koper in aanraking te brengen. Uit het koolzuurgas hebben wij door brandend natrium en magnesium de koolstof afgescheiden, synthetisch hebben wij het gevormd door koolstof in zuurstof te verbranden. De meeste koolstofverbindingen laten bij het gloeien buiten toetreding der lucht b. v. in een bedekten kroes eene zwarte massa *kool* genaamd achter, zij is koolstof in onzuiveren toestand, d. w. z. vermengd met verschillende verbindingen. Deze kool heeft een verschillend aanzien al naar de stof, waaruit zij is verkregen. Maar niet alle koolstofverbindingen laten bij het gloeien zonder vrije toetreding van lucht kool achter en kunnen dit ook niet; als voorbeeld noemen wij die, welke reeds zooveel zuurstof in zich bevatten als voldoende is om de koolstof, welke zich in het molecuul bevindt in de gloei-hitte geheel in koolzuurgas of in de lagere oxydatietrap het kooloxyde om te zetten, die beiden gasvormig zijn en dus ontwijken. In deze gevallen moet men dus ook de ontwijkende gassen onderzoeken of bij het lichaam vooraf eene stof voegen, die begeeriger dan de koolstof bij die

temperatuur de zuurstof opneemt en vasthoudt, b. v. phosphor of natrium. Maar niet alléén kool is zwart, ook andere lichamen, die bij gloeiing terugblijven, hebben die kleur en men moet zich derhalve altijd overtuigen, dat de terugblijvende zwarte massa werkelijk koolstof is. Dit gelukt het beste door haar in lucht of in zuurstof te verhitten, waardoor zij tot koolzuurgas verbrandt, dat gemakkelijk door kalkwater kan worden aangetoond. Veronachtzamen wij de ontwijkende gassen of constateeren wij niet, dat de terugblijvende zwarte stof kool is, dan kunnen wij ons gemakkelijk vergissen, zooals het volgende voorbeeld toonen zal. In de natuur treffen wij een fraai groen mineraal aan, malachiet genaamd, gloeien wij het sterk in een bedekten kroes dan blijft een zwart poeder achter. Het is evenwel geen kool, want er ontstaat geen koolzuurgas bij verhitting van dit zwarte lichaam in zuurstofgas en toch is de malachiet eene koolstofverbinding, maar de koolstof is in den vorm van koolzuurgas ontweken, zooals wij gemakkelijk bewijzen kunnen door de proef in een buisje te nemen en het ontwijkende gas in kalkwater te leiden. Er zijn echter koolstofverbindingen b. v. potasch, soda, die op deze wijze niet herkend kunnen worden; doch wij zullen later zien, dat men er zonder veel moeite koolzuurgas uit afzonderen en zoodoende herkennen kan.

Onderzoeken wij nu eens eenige algemeen bekende lichamen volgens de genoemde methoden. 1°. Verhitten wij hout in een bedekten kroes dan blijft de kool in den vorm van het hout terug, men noemt haar *houtschool*; zij is een mengsel van koolstof met koolstofverbindingen en anorganische zouten; de laatsten blijven terug als asch, wanneer wij bij de gloeiing lucht laten toetreden, b. v. het deksel van den kroes afnemen, waardoor de koolstof tot koolzuurgas verbrandt. Het aschgehalte be-

draagt slechts weinige percenten. 2^o. Nemen wij een stuk been, dan blijft bij de gloeiing *beenkool* achter in den vorm van het gebruikte stuk been. Beenkool bestaat gewoonlijk voor $\frac{3}{10}$ uit anorganische zouten, die bij gloeiing onder toetreding van lucht als asch terugblijven. 3^o. Verhitten wij nu eene stof die door temperatuursverhooging smelt eer zij verkoolt, b. v. suiker, dan krijgen wij een poreuse, glanzende, opgeblazen zwarte massa *glanskool* genaamd. Deze laat bij verhitteing wel geene asch achter, maar is toch geen zuivere koolstof; zij bevat nog koolstofverbindingen. 4^o. Nemen wij een vloeibaar lichaam, zooals terpentijnolie, en laten dit branden bij spaarzame toetreding van lucht, b. v. onder een klok, die op een paar schijfjes kurk staat, dan zien wij, dat zich eene zwarte wolk van zeer fijne verdeelde kool vormt, *zwartsel* (roet) genaamd. Deze kool, ofschoon zij geene asch achterlaat, is zeer onzuiver. 5^o. Gloeien wij een gasvormig lichaam zooals mijngas of gewoon lichtgas en laten dit b. v. door eene gloeiende, ter vergrooiting der gloeiende oppervlakte, met porseleinstukjes opgevulde glazen buis langzaam strijken, dan zien wij dat de buis en de stukjes porselein bedekt worden met eene zwarte laag, die als wij de proef lang voortzetten, zeer harde korsten van grauwwarte kleur vormt *gaskool* genaamd.

Als voorbeelden van de andere methode, het aantoonen van ontwijkend koolzuurgas, kunnen wij b. v. marmor, krijt, oesterschelpen, enz. nemen en sterk gloeien in eene buis van moeilijk smeltbaar glas met een afvoerbuisje voorzien, waardoor wij het ontwijkende gas in kalkwater leiden. De witte troebeling, die daarin ontstaat levert het bewijs dat er koolzuurgas ontwijkt.

Daar koolstofverbindingen bij verbranding in de lucht koolzuurgas leveren, kunnen zij hieraan herkend worden. Laten wij b. v. wijngeest in eene lamp met eene pit

branden en zuigen de gassen rondom de vlam met een aspirator weg door kalkwater, dan zien wij dit onmiddellijk troebel worden, evenzoo als wij rondom eene gasvlam de gassen wegzuigen. Gemakkelijker nog kan men het koolzuurgas aantoonen, als men boven de vlam een wijden cylinder houdt, welks wanden men met kalkwater bevochtigd heeft, deze worden dadelijk mat en ondoorzichtig. Aan de vorming van koolzuurgas bij de verbranding herkent men ook de vrije koolstof, welke ook haar uiterlijk aanzien moge zijn. Verhitten wij b. v. in een kogelbuisje van moeilijk smeltbaar glas, waardoor wij een stroom zuurstofgas voeren, een weinig potlood (graphiet) dan zien wij dit *eindelijk* branden en koolzuurgas leveren, men moet evenwel lang en sterk verhitten. Ook een diamant kunnen wij als koolstof herkennen, als wij hem, in een platinadraad gewikkeld, voor de blaasvlam tot zeer sterk gloeien brengen en dan snel in een cylinder met zuurstof dompelen. Hij gloeit cenigen tijd voort onder verspreiding van een sterk licht, en met kalkwater toonen wij het gevormde koolzuurgas aan.

Uit deze proeven zien wij dat het, althans in de meeste gevallen, niet moeilijk is de koolstof en hare verbindingen van andere elementen en hunne verbindingen te onderscheiden. Toch moet men steeds nauwkeurig werken en goed waarnemen, anders kunnen wij ons nog vergissen zooals het volgende voorbeeld leert. Nemen wij de groenachtige stof bij de chemici onder den naam van zilvercarbonaat bekend, zij bestaat uit koolstof, zuurstof en zilver, bij verhitting levert zij eerst koolzuurgas, daarna zuivere zuurstof, terwijl zilver achterblijft. Laten wij dus niet dadelijk de gassen door het kalkwater strijken, maar wachten een oogenblik b. v. tot het goed gloeit, dan is het koolzuurgas reeds weg en wij nemen nu geene troebeling in het kalkwater meer waar.

Wij zullen nu het element koolstof iets nader gaan bestudeeren en er rijst dus allereerst de vraag, hoe men zich koolstof in zuiveren toestand verschaffen kan. Men kan het verkrijgen door sommige koolsoorten, b. v. suikerkool, langen tijd in een chloorstroom te gloeien; zij doet zich dan voor als eene amorphe, zwarte stof, de koolstof bij uitnemendheid, wier verbindingen hoofdzakelijk door ons moeten beschouwd worden; maar behalve deze amorphe koolstof, die wij ons zelf verschaffen, levert de natuur ons nog zuivere koolstof in twee verschillende, gekristalliseerde vormen, als graphiet en als diamant. Dat deze beide lichamen soms werkelijk zuivere koolstof zijn is gemakkelijk te bewijzen, daar zij bij verbranding in zuurstof, koolzuurgas en niets anders dan dit, leveren. Een onderscheid hebben wij evenwel reeds opgemerkt daarin, dat de ontbrandingstemperatuur van graphiet veel hoger ligt dan die van gewone koolstof en nog overtroffen wordt door die van diamant. De verbranding van diamant is *nu* eene hoogst eenvoudige en weinig indrukwekkende proef, maar geheel anders was dit in de vorige eeuw. Reeds in de 17^{de} eeuw vermoedden ANSELMUS DE BOOT en NEWTON dat de diamant brandbaar zijn zoude, maar eerst in 1694 werden op last van COSMOS III groothertog van *Toscane*, door AVERANI en TARGIONI, leden der *Academia del Cimento te Florence* proeven hierover genomen en toonden zij aan dat de diamant in het brandpunt van een brandspiegel verbrandt; later nam ook FRANÇOIS ETIENNE DE LORRAINE waar, dat hij in een smidsvuur verbrandt. Daar evenwel de diamant toen ter tijde tot de steenen gerekend en vrij algemeen voor een zeer zuiver kwarts gehouden werd, vonden de genoemde waarnemingen geen geloof en in de jaren 1766—1772 werden door vele Fransche

geleerden onder welke D'ARCET, ROUELLE, CADET, MACQUER en LAVOISIER gemeenschappelijk proeven genomen met bewonderenswaardige zorg en nauwkeurigheid, waartoe aanvankelijk de groote Parijsche juweliërs vrijwillig diamanten gaven, en bewezen zij dat hij bij afsluiting der lucht door verhitting onveranderd blijft, bij toetreding der lucht echter verbrandt. Later heeft LAVOISIER bewezen, dat er bij die verbranding koolzuurgas gevormd wordt en eindelijk in 1814 toonde DAVY, een Engelsche geleerde, dat er niets dan koolzuurgas bij de verbranding van den diamant ontstaat, en hij dus uit zuivere koolstof moet bestaan.

Daar nu zoowel amorphe koolstof als graphiet en diamant bij de verbranding in zuurstof niets anders dan koolzuurgas leveren, bestaan zij alle drie uit zuivere koolstof.

Wij zullen nu eene beschrijving dezer lichamen geven volgens de methode, die men gewoonlijk bij de beschrijving van lichamen pleegt te volgen. Men geeft dan eerst den aggregaattoestand op en als het vast is of het gekristalliseerd dan wel amorph is, vervolgens kleur, reuk en smaak, dus den indruk dien het onmiddellijk op onze zintuigen maakt en dan verder de physische eigenschappen, vooral die welke in getallen uitgedrukt kunnen worden, zooals smeltpunt, kookpunt, spec. gew., spec. warmte, breking-index, oplosbaarheids-coëfficiënt enz., omdat de chemici aan deze eigenschappen tot onderzoek van de zuiverheid en tot herkenning veel gewicht hechten. Eindelijk volgen dan de overige chemische eigenschappen.

De *diamant* is een vast, doorzichtig, in het tesserale systeem (Octaëders, Rhombendodecaëders, Hexakisoctaëders enz.) gekristalliseerd lichaam; in volkomen zuiveren toestand, kleurloos, reukeloos en smakeloos. Hij is niet

smeltbaar *) en niet vluchtig, het hardste van alle bekende lichamen; hij heeft een zeer sterken glans en lichtbrekend vermogen, is een slechte geleider der electriciteit; zijn soortelijk gewicht is 3.5.

Het *graphiet* is eene vaste, ondoorzichtige in het hexagonale systeem gekristalliseerde, grauwwarte stof zonder reuk en smaak. Het is niet smeltbaar en niet vluchtig, zeer week want het verft reeds af aan de vingers; het bezit een zwakken glans en is een zeer goede geleider van warmte en electriciteit; zijn spec. gew. is 2.2—1.8.

De amorphe koolstof is een vast, ondoorzichtig zwart lichaam zonder reuk en smaak, onsmeltbaar en niet vluchtig, nu eens hard (gaskool) dan eens week, nu eens een slechte dan weder een goede geleidster (gaskool)

*) Reeds meermalen hebben wij de woorden *smelten* als vloeibaar worden door warmtetoever en *oplossen* als vloeibaar worden door een oplosmiddel gebruikt; in 't laatste geval dient er evenwel bij gevoegd te worden, zonder dat er chemische werking plaats grijpt. Een voorbeeld zal dit ophelderen, nemen wij een weinig suiker en brengen dit in een glas water, dan zien wij de suiker verdwijnen, omdat de moleculen van de suiker zich tusschen de moleculen van het water begeven en er een homogeen mengsel, eene oplossing ontstaat. Chemische werking heeft hierbij niet plaats. Nemen wij vervolgens een glas met wijngeest en brengen er een stukje natrium in, dan zien wij het stukje natrium ook verdwijnen en zich dus *schijnbaar* oplossen. Bij nauwkeuriger waarneming evenwel zien wij dat er een gas vrij wordt, een bewijs dat er chemische werking plaats vindt; dit gas is waterstof, een bestanddeel van de wijngeest, zij werd door het natrium uit de wijngeest verdreven en het natrium heeft hare plaats ingenomen; de daardoor ontstane verbinding is in wijngeest oplosbaar. Het is dus niet het natrium dat in de wijngeest oplost, maar het product van de werking van natrium op wijngeest. Niet altijd gaat eene chemische werking met gasontwikkeling gepaard, maar in de meeste gevallen kunnen wij te weten komen of zij plaats heeft gehad door wegneming van het oplosmiddel. Verdampen wij b. v. het water van de suikeroplossing, dan blijft de suiker onveranderd terug. Verdampen wij evenwel den wijngeest van de schijnbare natriumoplossing, dan blijft er geen natrium terug, maar het product van de reactie dezer beide lichamen.

van warmte en electriciteit, haar spec. gew. verschilt van 1,5 tot 2,3 (gaskool).

In onzuiveren toestand, als kool heeft zij in hooge mate de eigenschap der poreuse lichamen om gassen en kleurstoffen in zich op te nemen. Zoo heeft b. v. de houtskool een groot absorptievermogen voor gassen, de beenkool voor kleurstoffen, zij is het dan ook, die zeer dikwijls als ontkleurend middel gebruikt wordt.

Er zijn zoo als men ziet groote verschillen in de physische eigenschappen der drie koolstofsoorten, en ofschoon zij allen uit zuivere koolstof bestaan zijn zij toch niet identisch. Zij zijn zoogenaamde *allotropische toestanden* van de koolstof. Wij kunnen ons van de oorzaak dezer allotropische toestanden een denkbeeld vormen door de volgende beschouwingen. Verhitten wij eene eenvoudige koolstofverbinding b. v. mijn gas CH_4 laten wij het b. v. door eene zwak gloeiende buis strijken dan vormt zich nevens vrije waterstof een gas, aethyleen genaamd dat naar evenredigheid meer koolstof bevat dan het mijn gas; dit heeft zooals wij weten op een gewichtsdeel waterstof drie gew. d. koolstof, het aethyleen nu heeft juist het dubbele dat is 6 gew. d. koolstof op 1 gew. d. waterstof. Voeren wij nu het aethyleen door eene iets sterker gloeiende buis dan wordt er weder waterstof vrij en er vormt zich een gas, acetyleen genaamd, dat weer de dubbele hoeveelheid koolstof nl. 12 gewichtsdeelen op 1 deel waterstof bevat. Drijven wij nu het acetyleen door eene weder iets sterker gloeiende buis dan treden vloeistoffen op zoo als benzol en vervolgens vaste lichamen, die een steeds hooger wordend koolstofgehalte toonen b. v. naphthaline dat 15 gew. d. C. en pyreen dat 19,2 gew. d. C. op 1 gew. d. H. bevat. Laten wij de buis steeds sterker gloeien dan treedt er ten slotte kool op, die evenwel nog altijd waterstof bevat, ofschoon in zulk eene

geringe hoeveelheid, dat zij bijna verdwijnt tegenover het hooge koolstofgehalte. Wanneer wij de moleculair formules der op deze wijze ontstane lichamen overzien: C_2H_4 mijngas, C_2H_4 aethyleen, C_2H_2 acetyleen, C_6H_6 benzol, $C_{10}H_8$ naphthaline, $C_{16}H_{10}$ pyreen, dan zien wij, dat bij de verhitting van het mijngas, dat slechts een koolstofatoom heeft in het molecuul, tot steeds hooger wordende temperaturen, telkens lichamen ontstaan die meer koolstof in het molecuul ten slotte zelfs een, dat 16 C atomen in een molecuul bevat. Lichamen, die nog meer koolstof in een molecuul hebben, worden ongetwijfeld bij dit proces gevormd, maar zijn nog niet voldoende onderzocht. Wij hebben dus eenigen grond te vermoeden, dat in de kool, die het eindproduct is, zich nog meer atomen koolstof in een molecuul zullen bevinden. Lossen wij deze kool op, hetgeen alleen kan gebeuren in gesmolten gietijzer, dan kristalliseert zij bij bekoeling dier oplossing er uit als graphiet, en wij vermoeden, dat in het molecuul graphiet, dat door het oplossen bij die hooge temperatuur uit de amorphe koolstof gevormd wordt, nog meer koolstofatomen voorhanden zullen zijn dan in het molecuul van de amorphe koolstof. — Of het molecuul van den diamant uit meer of minder atomen bestaat dan dat van de graphiet is moeielijk na te gaan. Wel heeft men beweerd, dat wanneer galvanische vonken overspringen tusschen een bundel platinadraden en een koolspits zich op de platinadraden, microscopisch kleine octaëdertjes afzetten, die de hardheid van den diamant bezitten, doch hier tegenover staat de bewering, dat de diamant door verhitting aan de oppervlakte zwart wordt en ten slotte in eene soort coke verandert. Dit zijn evenwel niets dan beweringen, die volstrekt niet afdoende bewezen zijn; maar wellicht zou de veel hoogere ontbrandingstemperatuur van den diamant vergeleken met die van graphiet en van amorphe koolstof, een grond kunnen zijn om aan te nemen, dat het molecuul van den diamant uit het grootste aantal koolstofatomen bestaat. —

De graphiet kan verbindingen leveren die uit de amor-

phe koolstof niet te verkrijgen zijn. Bij behandeling met sterk oxydeerende middelen, zooals salpeterzuur en kaliumchloraat, bij eene niet hooge temperatuur ontstaat een lichaam dat men graphietoxyde noemt. Het zijn gele blaadjes, die behalve uit koolstof, nog uit zuurstof en waterstof bestaan. Verhitten wij zacht een mespunt vol in een reageerbuisje, dan treedt er plotseling eene heftige reactie op en het geheele buisje vult zich met een zeer fijn zwart poeder, amorphe koolstof. Door de verhitting treden de zuurstof en de waterstof, die men in het molecuul graphiet door de oxydatie gebracht had, plotseling uit, en tegelijker tijd wordt het aan koolstof atomen zeer rijke graphietmolecuul uiteengeslagen en moleculen met minder koolstofatomen, amorphe koolstof gevormd. Dat het geen graphiet meer is maar amorphe koolstof blijkt daaruit, dat het niet meer mogelijk is graphietoxyd uit haar te maken, tenzij wij haar eerst oplossen in gesmolten gietijzer en dus in graphiet omzetten. — Bij de oxydatie van amorphe koolstof ontstaat geen graphietoxyd maar onder anderen een zuur dat 12 koolstofatomen in het molecuul bevat. Dit is een van de gronden om aan te nemen, dat het molecuul amorphe koolstof niet uit twee maar uit een vrij groot aantal koolstofatomen bestaat. --

Wij kunnen dus wel aannemen, dat de oorzaak der allotropische toestanden van de koolstof onder anderen gelegen kan zijn in het verschillend aantal atomen, die het molecuul vormen.

Daar er noch van diamant noch van graphiet andere verbindingen bekend zijn, houden wij ons niet meer met hen maar met de amorphe koolstof, de koolstof bij uitnemendheid, bezig en zullen nu hare chemische eigenschappen nagaan; vooreerst hoe zij zich onder ver-

schillende omstandigheden tegenover de vrije elementen gedraagt.

De koolstof blijft zelfs bij sterke gloei-hitte onverschillig tegenover de *waterstof* in vrijen toestand, alleen als men een sterken galvanischen lichtboog vormt tusschen twee koolspitsen in een glazen bol, waardoor een stroom waterstof gaat, ontstaat eene gasvormige verbinding der beide elementen $C_2 H_2$, acetyleen genaamd.

De waterstofstroom moet vrij sterk zijn zoodat hij het gevormde acetyleen snel wegvoert anders wordt het weer ontleed; steken wij de waterstof, die acetyleen bevat aan dan kunnen wij gemakkelijk het koolzuurgas, dat bij de verbranding ontstaat, aantoonen door kalkwater. Nog gemakkelijker kunnen wij de aanwezigheid van het acetyleen constateeren door eene ammoniakale oplossing van een cuprozout of van een zilverzout. In de eerste geeft acetyleen een rood, in de tweede een wit neerslag. Reeds vroeger hebben wij gezien, dat wanneer koolstof en waterstof bij gloei-hitte in statu nascendi te zamen komen eene verbinding van beiden, het mijngas, gevormd wordt; dit had plaats bij de werking van gloeiend koper op een mengsel van zwavelkoolstof en zwavelwaterstof. Wij willen hier nog een ander voorbeeld aanhalen, waarbij geen hitte in 't spel is. In het smeedijzer is eene verbinding van ijzer en koolstof aanwezig, een *ijzercarbu-reet* van onbekende samenstelling, overgieten wij het met zoutzuur (chloorwaterstofoplossing) dan verbindt zich het ijzer met het chloor, de koolstof van het ijzercarbu-reet en de waterstof van het chloorwaterstof worden dus beiden tegelijkertijd in vrijheid gezet, ontmoeten elkan-der dan in den status nascens bij gewone temperatuur en verbinden zich, maar niet tot mijngas. Steken wij het ontwijkende waterstofgas aan en zuigen de verbrandingsprodukten door kalkwater dan ontstaat hierin vrij

spoedig eene troebeling als bewijs dat de waterstof eene koolstofverbinding bevatte.

Tegenover de andere elementen dezer groep *chloor*, *broom* en *jood* is de koolstof indifferent, d. w. z. zij verbindt zich met hen niet direct noch bij gewone noch bij verhoogde temperatuur noch in den status nascens. De verbindingen van de koolstof met deze elementen worden alleen langs indirecten weg gevormd.

Hoe de koolstof zich tegenover een tweede groep van elementen, *zuurstof* en *zwavel*, gedraagt hebben wij reeds gezien. Resumeeren wij het vroegere, dan vereenigt zij zich met de zuurstof bij hoogere temperatuur en wel tot koolzuurgas CO_2 , evenzoo met de zwavel tot zwavelkoolstof CS_2 .

Met de elementen der volgende groep *stikstof* N, *phosphor* Ph, *arsenik* As, *stibium* Sb en *bismuth* Bi, schijnt zich de koolstof niet direct te kunnen verbinden, althans voor zoover met zekerheid bekend is. — Wel vereenigt zij zich direct met de stikstof, wanneer een metaal, kalium, natrium, waterstof enz. aanwezig is en mede in verbinding treedt. Wanneer b. v. kalium, koolstof en stikstof elkander in gloeihitte ontmoeten, ontstaat eene verbinding dezer drie elementen KCN, cyaankalium. Nemen wij als voorbeeld eene dierlijke stof, eiwit, paardenhoef, enz. en verhitten het in een reageerbuisje van sterk glas met een stukje natrium tot het hevig gloeit en als witte massa smelt, dan ontstaat cyaannatrium NaCN. Lossen wij dit vervolgens in water op, dan kunnen wij door toevoegen van eene zilverzoutoplossing een wit neerslag krijgen van cyaanzilver AgCN, drogen wij dit en verhitten het daarna, dan wordt er een gas vrij, met stekenden reuk, als wij het aansteken brandbaar in de lucht met eene vlam welks binnenrand purper gekleurd is; dit gas is de verbinding van koolstof met stikstof, het vrije cyaan C_2N_2 . Sneller kunnen wij ons van de vorming van het cyaannatrium in het bovengenoemde voorbeeld overtuigen door het in Berlijnsch blauw, eene verbinding van cyaan en ijzer, om te zetten. Wij hebben daartoe bij de oplossing van het cyaannatrium eene op-

lossing van een ferro- en van een ferrizout benevens een weinig zoutzuur te voegen, er ontstaat dan een blauw neerslag. —

Tegenover de volgende klasse van elementen *koolstof C*, *kiesel Si*, *tin Sn*, is de koolstof niet indifferent. Met het laatste schijnt zij zich bij hooge temperaturen te verbinden. Dat zij zich gaarne met zich zelf verbindt of met andere woorden, dat men gemakkelijk meer koolstofatomen in een molecuul kan brengen, dat zich de koolstof in het molecuul laat ophoopen zooals men zegt, en dat dit zelfs vrij gemakkelijk gebeurt, hebben wij vroeger uiteengezet.

Ook onder de overige elementen, de metalen, treffen wij er aan, waarmede de koolstof zich direct kan verbinden, b. v. met het *ijzer*. Brengen wij in gesmolten ijzer kool, dan lost zij gedeeltelijk op, een ander gedeelte evenwel verbindt zich met het ijzer tot een carbureet, zooals wij reeds bespraken.

Overzien wij nu nog eens de verhouding van de koolstof tot de vrije elementen, dan zien wij dadelijk dat zij zich het gemakkelijkste, wij zouden bijna kunnen zeggen, het liefste met de zuurstof verbindt en deze neiging tot de zuurstof is, zooals wij nu gaan aantoonen, zóó groot, dat de koolstof onder geschikte omstandigheden aan de meeste zuurstofverbindingen zuurstof onttrekt. Niet altijd evenwel kan hierdoor koolzuurgas geboren worden, want is de zuurstof gebonden aan een element dat ook groote neiging heeft zich met de zuurstof te verbinden, zooals waterstof, natrium enz., dan strijden deze als 't ware met de koolstof om het bezit van de zuurstof en het hangt van verschillende factoren, relatieve hoeveelheden, temperatuur enz. af wie in den strijd wint; wij zagen b. v. hoe metalen als het natrium en het magnesium in staat waren aan het koolzuurgas zuurstof te ontnemen; wij kunnen evenwel altijd de omstandigheden

zoo regelen, dat de koolstof het geheel of gedeeltelijk wint, in 't laatste geval ontstaat dan geen koolzuurgas maar de lagere oxydatietrap, het met donkerblauwe vlam brandbare, kalkwater niet troebel makende kooloxydegas, dat door deze beide eigenschappen gemakkelijk van het niet brandbare koolzuurgas te onderscheiden is.

Nemen wij eenige voorbeelden uit de verschillende klassen van zuurstofverbindingen: 1^o. uit de **indifferent** oxyden, het *stikstofoxyd* N_2O ; wij zien dat een stukje kool, tot op zijne ontbrandingstemperatuur in stikstofoxyde gebracht, in dit gas voortbrandt, en kunnen het gevormde koolzuurgas gemakkelijk aantoonen. Als tweede voorbeeld kiezen wij het *water* H_2O ; leiden wij waterdamp door eene gloeiende met koolstukjes gevulde buis, dan kunnen wij een gasmengsel opvangen dat voor het grootste gedeelte uit waterstof en kooloxydegas bestaat, dus brandbaar is en bij de verbranding koolzuurgas levert. Wij zien in het eerste geval, omdat de stikstof geen groot vereenigingsstreven voor de zuurstof heeft, koolzuurgas, in het tweede, omdat de waterstof eene zeer groote neiging tot de zuurstof heeft, slechts kooloxyde ontstaan. 2^o. Uit de **basenvormende** oxyden. *a. koperoxyde* CuO , wanneer wij een mengsel van kool en koperoxyde verhitten, zien wij als er genoeg koperoxyde bij is alleen koolzuurgas ontstaan; *b. ijzeroxyde* Fe_2O_3 , uit een mengsel van kool en ijzeroxyde ontstaat bij verhitting een mengsel van koolzuurgas en kooloxyde; *c. zinkoxyde* ZnO , verhitten wij zinkoxyde met kool, dan treedt bijna alleen kooloxyde op. Van de drie metalen koper, ijzer en zink heeft het laatste de grootste neiging tot de zuurstof, er wordt derhalve slechts kooloxyde gevormd, terwijl het koper de zuurstof het gemakkelijkste laat varen en dus tot koolzuurgasvorming aanleiding geeft, staat het ijzer, wat zijne bindingsneiging tot

de zuurstof aangaat, tusschen beiden; er ontstaat dus zoowel koolzuurgas als kooloxyde.

3°. Uit de **basen** of **hydroxyden**, nemen wij b. v. *natriumhydroxyde* NaOH , en verhitten dit zeer sterk met kool dan wordt een mengsel van kooloxyde en waterstof vrij. Koolzuurgas kan er niet gevormd worden, omdat het natrium, dat ook vrij wordt, hieraan dadelijk zuurstof zou onttrekken.

4°. Uit de **peroxyden**, b. v. *loodperoxyde* PbO_2 , *mangaanperoxyde* MnO_2 (bruinsteen); deze leveren steeds koolzuurgas, daar zij gemakkelijk hun zuurstof geheel of gedeeltelijk afstaan.

5°. Uit de **zuurvormende oxyden** of **zuuranhydri-den**, nemen wij b. v. *arsenigzuuranhydride* (rattengift) As_2O_3 , en verhitten het met kool dan ontstaat koolzuurgas onder vrijwording van arsenik. Hadden wij daarentegen *phosphorzuuranhydride* P_2O_5 genomen, dan zouden wij grootendeels kooloxyde gekregen hebben, door de groote neiging van de phosphor tot de zuurstof.

Uit deze klasse van lichamen willen wij nog een treffend voorbeeld nemen, nl. het *koolzuurgas*. Laten wij dit zeer langzaam strijken door een gloeiende buis met kool dan zien wij kooloxyde ontstaan; de neiging van de koolstof tot de zuurstof is zoo groot, dat zij zelfs aan het koolzuurgas de helft der zuurstof onttrekken kan.

6°. Uit de **zuurstofhoudende zuren** kiezen wij het *salpeterzuur* NO_3H ; dompelen wij een gloeiend stukje houtskool in sterk salpeterzuur dan brandt het hierin voort en er vormt zich koolzuurgas; of gieten wij een weinig sterk salpeterzuur in een ballon op zeer fijn verdeelde kool, b. v. zwartsel, dan ontvlamt dit van zelf en er ontstaat koolzuurgas. Ook aan het *zwavelzuur* SO_4H_2 onttrekt de koolstof een gedeelte van de zuurstof, bij verwarming, het zwavelzuur valt hierdoor tot zwavelig-

zuurgas en water uiteen en er ontstaat koolzuurgas nevens een weinig kooloxyde en zwaveligzuurgas. Wij kunnen ons hiervan gemakkelijk overtuigen als wij het gasmengsel over bruinsteen of borax laten strijken, die het zwaveligzuurgas terughouden; nemen wij dan het koolzuurgas door kalkwater weg dan blijft het kooloxyde over.

7^o. Uit de **zuurstofhoudende zouten**, nemen wij b. v. *salpeter* KNO_3 , smelten dit in een kolfje en werpen er stukjes kool in, dan zien wij de kool verbranden onder een eigenaardig huppelen der stukjes over de gesmolten salpeter, hetgeen veroorzaakt wordt door het koolzuurgas, dat zich vormt aan de aanrakingsoppervlakte van de kool en de salpeter. Wij kunnen ook een zwavelzuur zout b. v. *calciumsulfaat* (gips) CaSO_4 nemen; als wij dit met koolpoeder gemengd verhitten, kunnen wij gemakkelijk koolzuurgas en kooloxyde aantoonen. Wij hadden ook een koolzuur zout (een carbonaat) b. v. *calciumcarbonaat* (krijt, marmer) CaCO_3 kunnen nemen; wordt dit met kool gegloeid dan ontstaat kooloxyde.

Uit deze voorbeelden, die gemakkelijk te vermeerderen zijn, want aan bijna alle zuurstofverbindingen wordt onder geschikte omstandigheden door de koolstof de zuurstof geheel of gedeeltelijk onttrokken, zien wij dat de neiging of de *affiniteit* van de koolstof tot de zuurstof, onder bepaalde omstandigheden, grooter is dan van alle andere elementen. De voornaamste omstandigheid is de hooge temperatuur, want bij gewone temperatuur uit zich die neiging slechts zelden.

Het is van deze eigenschap dat wij gebruik maken om de hoeveelheid koolstof in hare verbindingen te bepalen en te

gelijktijd ook de hoeveelheid waterstof, of zooals men dit noemt, om de *elementairanalyse* uit te voeren. — Hiertoe zijn een zeer groot aantal methoden bekend, wij bespreken hier slechts de voornaamste. Men brengt daartoe eene gewogen hoeveelheid der verbinding met koperoxyde gemengd in een buis van moeilijk smeltbaar glas, die aan de eene zijde iets omgebogen en tot eene punt is uitgetrokken welke gesloten is. Deze verbrandingsbuis staat aan de andere zijde in verbinding 1°. met een buisje gevuld met eene hygroscopische stof, gewoonlijk chloorcalcium, die het gevormde water terughoudt, 2°. met een apparaatje dat het koolzuurgas terughoudt, gewoonlijk een LIEBIGSCH of GEISLERSCH bolapparaatje dat met kaliumhydroxydoplossing is gevuld. Men verhit de buis en als de verbranding afgelopen is, knijpt men de punt van de verbrandingsbuis af en zuigt aan het kaliapparaatje de teruggebleven gassen uit de buis weg. De toename in gewicht van het eerste buisje (met chloorcalcium) geeft de hoeveelheid gevormd water, die van het bolapparaatje de hoeveelheid gevormd koolzuurgas aan; waaruit zich gemakkelijk de hoeveelheid koolstof en waterstof laten berekenen. Bevatte de geanalyseerde verbinding zuurstof, dan wordt deze berekend uit het verlies. De beschreven methode is geschikt voor de analyse van vloeistoffen, die men of in een open glasbuisje weegt, of als zij daarvoor te vluchtig zijn in een dunwandig glasbolletje met een steel, dat men in de buis door het opwerpen van een klein glasstaafje verbreekt. Bij vaste stoffen is de verbranding in eene aan beide zijden opene buis aan te bevelen. De helft van de buis is met grof gekorrelde koperoxyde aangevuld, de stof wordt op een schuifje van platina, porselein of glas afgewogen en daarmede in de buis geschoven, die verder aangevuld wordt door eene uitwendig geoxydeerde rol van rood kopergas; gedurende de verbranding voert men door de buis een stroom zuurstof. Bevat de te analyseren stof een halogeen of stikstof, dan brengt men in het voorste met de absorptieapparaten verbonden gedeelte van de verbrandingsbuis een blanke rol van rood kopergas die niet te heet gemaakt mag worden en verbrandt in een luchtstroom; de vrije halogenen of de gevormde oxyden van de stikstof worden door het blanke koper teruggehouden of ontleed. Dikwijls gebruikt men voor de verbranding van halogeen of zwavel bevattende stoffen loodchromaat in plaats van koperoxyd en verbrandt dan op de eerstgenoemde wijze (in eene aan de eene zijde gesloten buis).

Tot bepaling van de hoeveelheid der halogenen brengt men de afgewogen stof met salpeterzuur en zilvernitraat in een buis die men toesmelt en verhit. De koolstof wordt dan tot koolzuurgas geoxydeerd, de halogenen evenwel aan zilver gebonden; zij kunnen in dezen vorm gewogen en dan het gehalte berekend worden. Zwavel en phosphor bevattende verbindingen worden met salpeterzuur en chloorbarium in een toegesmolten buis verhit, er worden dan bariumzouten van zwavelzuur of phosphorzuur gevormd, die gewogen worden en daaruit kan men het zwavel of phosphorgehalte der verbinding berekenen. De bepaling der halogenen kan ook door gloeiing met kalk in een glazen buis gemaakt worden, zij gaan dan tot calciumverbindingen over, die in water opgelost en door zilvernitraatoplossing neergeslagen worden. De bepaling van de zwavel en phosphor kan ook door gloeien met salpeter en kaliumcarbonaat gemaakt worden; er ontstaan dan sulfaten of phosphaten van kalium, wier hoeveelheid op de gewone analytische methoden bepaald wordt en daaruit kan men het gehalte aan zwavel en phosphor berekenen.

De bepaling van het stikstofgehalte kan ook op tweeërlei wijze uitgevoerd worden. Vooreerst daardoor, dat men de stikstof als gas vrij maakt, opvangt, meet, en daaruit het gewicht berekent. Men brengt hiertoe in eene, aan het ééne einde toegesmolten buis eene laag magnesiet (natuurlijk magnesiumcarbonaat, dat bij verhitting gemakkelijk koolzuurgas geeft) dan de gewogen stof met koperoxyde gemengd en vervolgens eene laag metallisch koper. Door verhitten van het magnesiet wordt koolzuurgas vrij, dat de lucht uit de buis verdrijft, dan wordt de stof met koperoxyde verhit en de gassen boven kwik opgevangen, ten slotte ontwikkelt men weder koolzuurgas uit het magnesiet om de gassen uit de buis te verdrijven en op te vangen. De opgevangen stikstof wordt dan van koolzuurgas bevrijd en gemeten. *)

Volgens de tweede methode voert men de stikstof, door gloeien van de stof met natronkalk (een mengsel van natriumhydroxyde en kalk) in een buis, in ammoniak over, dat men in zoutzuur opvangt en dan door platinachloride als platinasalmiak neer slaat; dit neerslag wordt gegloeid, het terugblijvende platina gewogen en hieruit het stikstofgehalte berekend. Naar deze methode kan

*) Men zie voor de formules ter berekening de tabellen aan het einde van dit boek geplaatst.

echter niet in alle gevallen de stikstof bepaald worden, naar de eerste wel.

Nadat wij nu eenige methoden ter elementair-analyse van vaste en vloeibare verbindingen kortelijk hebben aangegeven, moeten wij die van de gasvormige stoffen nog bespreken. Steeds kunnen wij ze uitvoeren daardoor, dat wij een gemeten volumen van het droge gas uit een kwikgashouder door de gewone verbrandingsbuis diijven en daarna zuurstof, terwijl wij het gevormde water en koolzuurgas op de gewone wijze opvangen en wegen. Wij kunnen echter de elementair-analyse der gasvormige stoffen ook op eene andere wijze uitvoeren, die men *gasanalyse* of eudiometrische analyse noemt. Hiertoe mengen wij bij een gemeten volumen van het te analyseeren gas, zuurstof in overmaat, in eene verdeelde buis die in kwik staat en waarin bovenaan twee platinadraden zijn gesmolten, eudiometer. Laten wij nu de electricke 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 is, en later bij de gewone temperatuur als het water vloeibaar is en slechts eene zeer kleine ruimte inneemt, kunnen wij met inachtneming van alle correcties, de hoeveelheid van het gevormde water leeren kennen; de gevormde hoeveelheid koolzuurgas leert men kennen 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 stikstofhoudende stoffen blijft de stikstof als gas over en kan gemeten worden, nadat men de overmaat van zuurstof verwijderd heeft. Natuurlijk moet bij halogeen bevattende gassen deze methode vele wijzingen ondergaan, waarop wij echter hier niet nader zullen ingaan.

Nu wij de methoden om de percentische samenstelling der verbindingen te bepalen eenigszins hebben leeren kennen, zullen wij van drie verbindingen, die wij reeds

kennen, de formules op verschillende wijzen vaststellen, nl. van het mijngas, van het koolzuurgas en van het cyaangas. Reeds vroeger hebben wij het moleculairgewicht der beide eerste door vergelijking van de gewichten van een bepaald volumen met het gewicht van hetzelfde volumen waterstofgas gevonden, en deden wij dit ook voor het cyaangas dan zouden wij vinden dat het 26maal zwaarder is dan de waterstof; uit het spec. gew. berekent men dus het moleculairgewicht op 52 als dat van de waterstof gelijk 2 wordt aangenomen, hetgeen het minstens zijn moet; wij hebben dus voor het mijngas 16, voor het koolzuurgas 44, voor het cyaangas 52.

Laten wij eenigen tijd achter elkander electriche vonken slaan door een gemeten volumen mijngas, dan weten wij van vroeger, dat de koolstof zich afscheidt en bijna geen ruimte inneemt, terwijl de waterstof vrij wordt; wij zien nu het volumen van het gas grooter worden tot het zich verdubbeld heeft. Deze verdubbeling van volumen bij de ontleding toont, dat in een zeker volumen mijngas tweemaal zooveel waterstof voorhanden is, als in een gelijk volumen vrije waterstof; of met andere woorden, dat in een volumen mijngas twee volumina waterstof voorhanden zijn en daar in gelijke volumina een gelijk aantal moleculen voorkomt, in een molecuul mijngas twee moleculen waterstof. Als er nu in het molecuul waterstof minstens twee atomen zijn, dan zijn er in het molecuul mijngas minstens 4 en daar het molecuul 16 weegt en de daarin bevatte waterstof 4, blijft er voor de koolstof 12 over.

Slaan wij nu ook eens electriche vonken door koolzuurgas, dan zien wij het volumen langzaam toenemen — tot het bijna de helft grooter geworden is, dan volgt eene kleine explosie ten gevolge waarvan weer contractie tot het oorspronkelijke volumen plaats vindt. — Een nader onderzoek

van het vergrootte gasvolumen leert dat het — behalve koolzuurgas — nog vrije zuurstof en kooloxyde bevat. Nemen wij nu omgekeerd een bepaald volumen zuurstof en laten daarin koolstof branden, dan ontstaat zooals wij weten koolzuurgas, maar het volumen wordt niet veranderd. Er zijn dus in het molecuul koolzuurgas evenveel zuurstofatomen als in het molecuul vrije zuurstof. Dat er meer dan een atoom zuurstof in het molecuul koolzuurgas bevat is volgt ook uit de vorige proef, waar het volumen vergroot werd door het vrijworden van zuurstof en het vormen eener verbinding van koolstof en zuurstof die minder zuurstof bevat. Neemt men in het molecuul zuurstof weder minstens twee atomen aan, dan moeten er in het molecuul koolzuurgas ook minstens twee atomen zuurstof zijn, terwijl bij de ontleding in kooloxyd er slechts één in het molecuul blijft en één vrij wordt, waarvan er zich twee tot een molecuul vrije zuurstof vereenigen, zoo wordt dus het volumen de helft grooter. Wij weten echter ook reeds dat de koolstof aan het koolzuurgas een gedeelte van de zuurstof ontnemen kan, waarmede zij kooloxyde vormt, terwijl het koolzuurgas door verlies van zuurstof ook in kooloxyde overgaat. Laten wij nu door middel van den galvanischen stroom een koolstukje gloeien in een gemeten, door kwik afgesloten volumen koolzuurgas, dan zien wij het volumen zich verdubbelen door de vorming van kooloxyde, en wanneer wij een volumen kooloxyde met een half volumen zuurstof mengen en door de electricke vonk vereenigen, heeft er contractie plaats, er ontstaat een volumen koolzuurgas. Ook deze resultaten zijn in overeenstemming met die der voorgaande proeven, dat er in het molecuul koolzuurgas tweemaal zooveel zuurstof is als in het molecuul kooloxydegas. Minder dan een atoom zuurstof kan er in het molecuul kooloxyde niet zijn en

derhalve niet minder dan twee atomen zuurstof in het molecuul koolzuurgas.

De zuurstof is 16maal zwaarder dan de waterstof, het moleculairgewicht van de zuurstof is dus 32. Het gewicht van het molecuul koolzuurgas is 44, de in dit molecuul bevatte zuurstof weegt 32, er blijft dus voor de koolstof weder 12, evenals bij het mijngas; zetten wij deze hoeveelheid gelijk aan een atoom, dan is de formule van mijngas C H_4 , van koolzuurgas C O_2 .

Maken wij nu nog eene eudiometrische analyse van mijngas; door proefneming kan men vinden dat wij juist het dubbele volumen zuurstof noodig hebben om van een bepaald volumen mijngas al de koolstof in koolzuurgas en al de waterstof in water te kunnen omzetten. Mengten wij dus in een eudiometer een volumen mijngas met twee volumina zuurstof en meten het zoowel bij de gewone temperatuur als bij 100°C ., waartoe wij den eudiometer met een glasmantel omgeven, waardoor de damp van kokend water stroomt, en laten dan een electrieke vonk door het mengsel slaan. Wij zien dat, bij 100°C . gemeten, het volumen niet veranderd is; laten wij het nu afkoelen tot de gewone temperatuur dan wordt de gevormde waterdamp vloeibaar en neemt slechts zeer weinig ruimte in. Het volumen wordt kleiner en krimpt tot ongeveer een derde van het oorspronkelijke in (gemeten bij dezelfde temperatuur en drukking). Er zijn dus, uit een molecuul mijngas en twee moleculen zuurstof, gevormd een molecuul koolzuurgas en twee moleculen waterdamp; in hetzelfde volumen mijngas en koolzuurgas, dus ook in een molecuul van beiden, is dezelfde hoeveelheid koolstof bevat en in de twee volumina of moleculen waterdamp zijn evenveel waterstofatomen als in een molecuul mijngas. Daar wij uit vorige proeven gezien hebben, dat in het koolzuurgas zich evenveel zuurstofatomen

bevinden als in de vrije zuurstof en het volumen van de zuurstof bij zijne omzetting in koolzuurgas niet veranderd wordt, moet hier dus de helft van de gebruikte zuurstof voor de vorming van het koolzuurgas gebruikt zijn, de andere helft heeft dan met de waterstof de twee moleculen waterdamp geleverd. Bij gevolg zijn er in ieder molecuul waterdamp slechts half zoo veel zuurstofatomen als in het molecuul koolzuurgas en vrije zuurstof zelf; dus minstens één aanwezig. Daar wij ook weten, dat het mijngas bij het doorslaan der electricke vonken zijn volumen verdubbelt, dus tweemaal zooveel waterstofatomen bevat als het vrije waterstofmolecuul, hetgeen er toch minstens twee moet hebben, dan zijn er in het molecuul mijngas ten minste vier waterstofatomen en bij gevolg in den waterdamp in ieder molecuul twee atomen, omdat er twee moleculen waterdamp uit de vier atomen gevormd zijn. Wij krijgen dus voor den waterdamp de formule H_2O . Zetten wij nu eens de resultaten onzer eudiometrische analyse in den vorm eener algebraïsche vergelijking, dan hebben wij $CH_4 + O_4 = CO_2 + 2H_2O$. Wij hebben dus daardoor, dat wij de hoeveelheid koolstof die in een molecuul koolzuurgas voorkomt als een atoom hebben aangenomen, de formule van het mijngas, als CH_4 , die van den waterdamp als H_2O bepaald. De gasanalyse geeft ons de formule CH_4 welke wij uit de elementair-analyse niet zouden kunnen afleiden; deze geeft ons alleen de verhouding tusschen de koolstof en de zuurstof, als 3:1, welke evenzoo goed past op de formule CH_4 als op C_2H_8 , C_3H_{12} enz.; ware echter de moleculairformule C_2H_8 dan zouden wij 8 zuurstofatomen noodig gehad hebben om koolzuurgas en waterdamp te vormen naar de vergelijking $C_2H_8 + O_8 = 2CO_2 + 4H_2O$ en zouden dus in volumina niet tweemaal maar viermaal zooveel zuurstof als mijngas noodig

gehad hebben en dan zouden uit 5 vol. van dit mengsel na de ontleding zes volumina moeten gevormd zijn, dus uitzetting plaats gevonden hebben, althans bij 100° C gemeten; bij de gewone temperatuur zouden wij van de vijf volumina er twee overhouden, dus contractie tot op $\frac{2}{5}$, dit alles was bij de proef niet het geval en welke andere suppositie dan C H_4 wij ook maken, geene andere stemt overeen met de resultaten der proef. Alleen C H_4 voldoet.

Wij hebben dus C H_4 en C O_2 voldoende vastgesteld en zien dat ten opzichte van dezelfde hoeveelheid koolstof, die wij als één atoom hebben aangenomen nl. 12 gewichtsdeelen, vier waterstofatomen dezelfde rol spelen als twee zuurstofatomen, in zoverre dat beide hoeveelheden met één atoom koolstof een molecuul kunnen vormen, zij zijn gelijkwaardig, want bij de eudiometrische analyse van het mijngas zijn de vier waterstofatomen weggenomen, de koolstof gebleven en in de plaats van de vier atomen zijn twee zuurstofatomen getreden die nu met de overgebleven koolstof het molecuul vormen; twee zuurstofatomen zijn dus gelijkwaardig met vier waterstofatomen of kunnen vier waterstofatomen in het molecuul vervangen; één zuurstofatoom is dus gelijkwaardig of aequivalent met twee waterstofatomen. Een zuurstofatoom verbindt zich ook met twee waterstofatomen, zooals wij gezien hebben tot waterdamp $\text{H}_2 \text{O}$. De verbindingswaarde van ieder zuurstofatoom is gelijk aan die van twee waterstofatomen. Later zullen wij zien dat de atomen der halogenen chloor, broom, jood enz. slechts in de plaats van één atoom waterstof kunnen treden, dat hunne atomen dus met de waterstofatomen gelijkwaardig of aequivalent zijn. Zij verbinden zich ook slechts met één atoom waterstof b. v. tot Cl H , Br H , J H enz.; derhalve heeft men deze lichamen eenwaardige of monovalente genaamd, hunne verbindingswaarde dus als één-

heid aangenomen; terwijl de zuurstof een tweewaardig of bivalent element is.

Wij kunnen b. v. uit het mijngas $C H_4$, vier chloorhoudende lichamen verkrijgen, die allen één koolstofatoom in het molecuul bevatten, wanneer wij de waterstof eerst gedeeltelijk later geheel door chloor vervangen, *substitueeren*. Volgens onze definitie van atoom kan niet minder dan één atoom waterstof vervangen worden, en daar wij nu vier chloorhoudende substitutieproducten krijgen kunnen, moeten er vier, maar ook niet meer dan vier waterstofatomen in het molecuul mijngas voorhanden zijn. Ook hierin ligt een bewijs dat de formule van het mijngas: $C H_4$ is. Was zij $C_2 H_3$ of eene andere dan zouden wij 8 of meer chloorsubstitutieproducten kunnen krijgen, wanneer atoom voor atoom de waterstof door chloor vervangen werd, hetgeen met de ervaring in strijd is, want wij kunnen er slechts vier bereiden: $C H_3 Cl$, $C H_2 Cl_2$, $C H Cl_3$ en $C Cl_4$.

Wanneer wij nu het atoom koolstof zich zien verbinden met vier eenwaardige atomen, zooals waterstof of chloor in $C H_4$ en $C Cl_4$, of twee tweewaardige zooals in $C O_2$, dan kunnen wij reeds het koolstofatoom als vierwaardig aannemen. Een steun voor deze opvatting zullen wij nog vinden in de samenstelling van het vrije *cyaan*, welks formule wij nu zullen vaststellen.

Reeds hebben wij opgegeven dat het cyaan 26 maal zwaarder is dan de waterstof, zijn moleculairgewicht dus 52 is. Laten wij door een gemeten volumen cyaangas electricke vonken slaan dan zien wij, juist zooals bij het mijngas, de koolstof zich als zwarte vlokken afscheiden; verandering van volumen nemen wij evenwel niet waar. Zooals de kwalitatieve analyse leert bestaat het cyaangas slechts uit koolstof en stikstof. Het bij deze proef terugblijvende gas is zuivere stikstof en wij

leeren dus dat er zich in het molecuul cyaangas evenveel stikstofatomen bevinden als in het molecuul vrije stikstof, dus minstens twee. Maken wij nu nog eene eudiometrische analyse door het met zuurstof te mengen en een electrieke vonk er door heen te slaan, dan wordt de koolstof in koolzuurgas omgezet en de stikstof als gas vrij. De ervaring leert dat wij daartoe juist het dubbel volumen zuurstof noodig hebben. Wij nemen dus 1 vol. cyaan en 2 vol. zuurstof, slaan de electrieke vonk er door heen en zien dat het volumen van het mengsel niet verandert; nemen wij het gevormde koolzuurgas weg dan blijft er 1 vol stikstofgas terug. Volgens de voorgaande zoowel als volgens deze proef bevat een volumen cyaangas een volumen stikstof en zijn er uit een volumen cyaangas twee volumina koolzuurgas ontstaan. bij gevolg is in het molecuul van het cyaangas twee maal zooveel koolstof aanwezig als in het molecuul koolzuurgas, hierin hebben wij één atoom aangenomen, wij moeten er dus in het cyaangas twee aannemen. De stikstof is 14maal zwaarder dan de waterstof, het molecuul stikstof weegt dus 28 en voor het cyaangas hadden wij 52 gevonden; twee C = 24, twee stikstofatomen = 28 is te zamen 52. De formule van het cyaangas is dus $C_2 N_2$. Eene andere formule zou ook niet passen op de resultaten der eudiometrische analyse. Nemen wij b. v. aan dat de formule CN was, dan zouden wij niet het dubbel volumen zuurstof maar een gelijk volumen noodig gehad hebben, ook zouden wij na de ontploffing contractie hebben moeten waarnemen van vier tot drie volumina, volgens de vergelijking $CN + O_2 = CO_2 + N$, hetgeen niet het geval is geweest.

Wanneer nu de formule van het cyaangas werkelijk $C_2 N_2$ is en wij weten dat koolstof en stikstof zich alleen dan direct verbinden wanneer tevens een metaal

b. v. natrium mede in verbinding treedt, welk metaal zich eenwaardig toont, — daar het een atoom waterstof in hare verbindingen vervangen kan en zich met een atoom van de overige eenwaardige elementen verbindt — en deze verbinding van koolstof, stikstof en natrium de samenstelling Na C N heeft, dan zien wij hierin eene bevestiging van onze opvatting der koolstof als vierwaardig element. De stikstof namelijk is driewaardig; met het vierwaardige element koolstof verbonden, zou dit atoom dus ééne verbindingseenheid vrij hebben, het zou niet verzadigd zijn, zooals men zegt, een geval dat slechts uiterst zelden voorkomt; meestal verbindt er zich dan nog een ander element b. v. hier het natrium mede of de eenwaardige atoomgroep verdubbelt zich, d. w. z. twee zulke groepen verbinden zich te zamen tot een molecuul, hier dus de twee eenwaardige (d. w. z. ééne vrije verbindingseenheid bezittende) atoomgroepen C N . Wanneer wij in onze formules uitdrukken willen of aan de vierwaardigheid van de koolstof in de verbinding voldaan is en op welke wijze, voorzien wij (om het met den eersten oogopslag te kunnen zien) onze atoomteekens met zooveel streepjes als het element verbindingseenheden toont; b. v. H— , O= ,

$\text{N}\equiv$, $\text{C}\equiv$. Het cyaan wordt dus $\begin{array}{c} \text{C}\equiv\text{N} \\ | \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array}$ d. i. in woor-

den: het bevat twee koolstofatomen, die met ééne verbindingseenheid aan elkander gebonden zijn, terwijl ieder koolstofatoom met zijne drie overige verbindingseenheden aan een stikstofatoom gebonden is. Voor het koolzuurgas hebben wij de formule $\text{C}\begin{array}{l} \leq\text{O} \\ \leq\text{O} \end{array}$ d. w. z. twee zuurstofatomen zijn, ieder met zijne beide verbindingseenheden, aan één koolstofatoom gebonden. Onze formules drukken dus uit dat de elementen met elkander verbonden zijn en op welke wijze dit verbonden zijn overeenstemt

met de verbindingswaarde der elementen, dus de orde waarin zij met elkaar verbonden zijn. Daar echter de kracht, welke de atomen in het molecuul samenhoudt, eene zich slechts op uiterst kleine afstanden uitende aantrekkingskracht te zijn schijnt, heeft men aan de capaciteit der atomen zich met een bepaald aantal andere atomen te kunnen vereenigen d. i. de relatieve verbindingswaarde der atomen ten opzichte van de waterstof als eenheid, wel eens eene andere uitdrukking gegeven. Zoo heeft men b. v. van de koolstof gezegd: dat het atoom als 't ware vier aantrekkingspunten bezit. Hier uit volgt dadelijk de vraag hoe deze aantrekkingspunten over de massa van het atoom verdeeld zijn, d. w. z. hoe de richtingen, volgens welke deze aantrekking zich in de ruimte uit, rondom het atoom verdeeld zijn, en natuurlijk ook naar den vorm der atomen. Voor de beantwoording van dergelijke vragen ontbreekt ons het noodige feitenmateriaal, zij zijn derhalve nog geheel aan de speculatie overgelaten en kunnen dus hier niet verder besproken worden. Wij drukken dus in onze teekens niet den vorm der atomen en in onze moleculairformules niet den vorm der moleculen uit, maar alleen het feit dat de atomen aan elkander gebonden zijn en bij meer samengestelde moleculen, welke atomen direct aan elkander gebonden zijn en in welke orde, dit noemt men de **chemische structuur** van het molecuul, en de formules **structuurformules**.

Wij zullen nu uit de eigenschappen van het koolstofatoom, die wij uit onze proeven hebben leeren kennen, besluiten trekken en ons zodoende een overzicht verschaffen van het oneindig aantal verbindingen, die de kool-

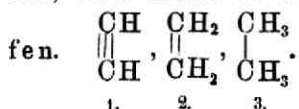
stof in staat is te vormen, van de betrekking dezer verbindingen onderling, hunne benaming enz.

Deze eigenschappen von de koolstof zijn 1^o. dat de koolstofatomen zich met andere koolstofatomen onder bepaalde omstandigheden gemakkelijk kunnen verbinden, of dat de koolstof het vermogen bezit hare atomen in het molecuul op te hoopen, zooals men gewoonlijk zegt, 2^o. dat ieder koolstofatoom vierwaardig is.

Denken wij ons een complex van twee koolstofatomen, dan kunnen deze met elkander verbonden zijn op drie wijzen, zoodat er zich nog andere elementen in

het molecuul kunnen bevinden, aldus: $\begin{array}{c} \text{C} - \\ | \\ \text{C} - \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{C} = \\ || \\ \text{C} = \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{C} \equiv \\ ||| \\ \text{C} \equiv \end{array}$ en

wanneer de vrije, d. w. z. de niet aan koolstof gebonden verbindingseenheden, om het eenvoudigste geval te kiezen, door waterstof verzadigd zijn, dan krijgen wij drie verschillende verbindingen van koolstof met waterstof; men noemt ze in 't algemeen koolwaterstoffen.



De eerste koolwaterstof is het acetyleen, dat wij gevormd hebben door den galvanischen lichtboog tusschen twee koolspitsen in een atmosfeer van waterstof. Wij zullen later zien: dat één molecuul dezer koolwaterstof in staat is zich met één molecuul waterstof te verbinden tot één molecuul van de koolwaterstof der 2^{de} formule, aethyleen genaamd. Ook het aethyleen kan zich weder met waterstof verbinden zonder dat zijn volumen vergroot wordt, d. w. z. één molecuul aethyleen en één molecuul waterstof verbinden zich tot één molecuul aethaan (3^{de} formule). Nu zijn wij evenwel aan de grens genaderd; het aethaan kan, wel is waar, nog waterstof

opnemen maar niet meer zonder vergrooting van volumens. Wanneer een molecuul aethaan gedwongen wordt zich met een molecuul waterstof te verbinden, dan moeten twee moleculen methaan CH_4 ontstaan, want, is ieder koolstofatoom vierwaardig en wordt het aan vier waterstofatomen verbonden, dan kunnen de koolstofatomen niet meer met elkander verbonden zijn, bij gevolg valt het molecuul tot twee andere moleculen uiteen; dit

leert ook de ervaring. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array} + \text{H}_2 = 2 \text{CH}_4$. Het methaan

CH_4 kan geen waterstof meer opnemen, want het koolstofatoom, dat eene verbindingswaarde heeft gelijk aan die van vier waterstofatomen, is hierin met vier waterstofatomen verbonden, dus verzadigd. Men noemt die koolwaterstoffen welke zich *niet* zonder splitsing van het molecuul met waterstof kunnen verbinden: grenskoolwaterstoffen, verzadigde koolwaterstoffen enz. in tegenoverstelling van diegene welke zich *wel* met waterstof kunnen verbinden zonder splitsing van het molecuul, die men dan onverzadigde koolwaterstoffen noemt.

Voorloopig zullen wij ons bezig houden met de grenskoolwaterstoffen of verzadigde koolwaterstoffen d. z. dus diegene waarin de koolstofatomen slechts door ééne verbindingseenheid met elkander verbonden, worden voorgesteld.

Beschouwen wij nu een complex van drie koolstofatomen, die op de zoo even genoemde wijze met elkaar verbonden zijn dus $\begin{array}{c} \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ || \quad || \quad || \end{array}$; dan kan het middelste kool-

stofatoom, dat met twee andere koolstofatomen verbonden is, nog slechts twee verbindingseenheden vrij hebben, terwijl de beide aan het einde der rij staande koolstofatomen, die ieder slechts aan één koolstofatoom verbonden zijn, nog drie vrije verbindingseenheden bezitten; zijn deze door waterstof verzadigd, dan hebben wij de kool-

waterstof C—C—C propaan. Wij zien dat de beide
 $\text{H}_3 \text{H}_2 \text{H}_3$
 aan het einde der rij staande koolstofatomen met drie waterstofatomen, het middelste slechts met twee verbonden zijn kan. Dwingen wij dit lichaam zich met waterstof te verbinden, dan moet het, zooals de formule aantoont, in twee moleculen uiteenvallen, nl. in een molecuul aethaan en een molecuul methaan; $\text{C H}_3 - \text{C H}_3$ en C H_4 . Ook dit leert de ervaring.

Beschouwen wij nu ook nog een complex van vier koolstofatomen, dan kunnen wij b. v. deze koolwaterstof hebben $\text{C H}_3 - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C H}_3$, als de niet aan koolstof gebonden verbindingseenheden door waterstof verzadigd zijn. Wij zien uit deze formule dat de twee aan het einde staande koolstofatomen met drie, de andere slechts met twee waterstofatomen verbonden kunnen zijn.

Beschouwen wij nog een complex van vijf koolstofatomen dan kunnen wij b. v. deze koolwaterstof hebben $\text{C H}_3 - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C H}_3$; altijd zien wij de beide uiterste C-atomen met drie, de binnenste met twee waterstofatomen verbonden.

Tellen wij in deze formules de koolstofatomen en ook de waterstofatomen bij elkaar, dan krijgen wij de *empirische formule*, die alleen de samenstelling aangeeft maar niet het verbonden zijn der atomen. In het geval dat wij hier behandelen bekomen wij deze reeks C H_4 , $\text{C}_2 \text{H}_6$, $\text{C}_3 \text{H}_8$, $\text{C}_4 \text{H}_{10}$, $\text{C}_5 \text{H}_{12}$ enz., waarin ieder lid van zijn voorganger C H_2 verschilt in samenstelling. Zulk eene reeks van verbindingen, wier empirische formules regelmatig toenemen met C H_2 , noemt men eene *homologe* reeks; hoever zulk eene reeks voortloopt weet men niet, het einde is nog niet ontdekt, hoewel men met zekerheid in de hier besproken koolwaterstoffenreeks slechts ongeveer 16 termen heeft leeren kennen. Later zullen

wij zien dat de eigenschappen der hoogere termen in den regel van dien aard zijn, dat zij ons experimenteele moeilijkheden in den weg leggen, die wij bij den tegenwoordigen stand onzer kennis nog niet hebben kunnen overwinnen.

Voor de gansche reeks van koolwaterstoffen geldt natuurlijk de eigenschap, die wij voor de eerste termen besproken hebben, dat zij zich met niets direct kunnen verbinden zonder dat het molecuul uit elkaar gaat. Wanneer dus andere lichamen op deze koolwaterstoffen inwerken, dan kan (indien het molecuul niet in moleculen met minder koolstof gesplitst wordt) dit alleen door uitwisseling van atomen of atoomgroepen van gelijke bindingswaarde plaats vinden. Zoo kan b. v. ieder waterstofatoom door één atoom der eenwaardige halogenen vervangen worden; het methaan, dat vier waterstofatomen bezit kan dus achtereenvolgens vier zulke *gechlorde verbindingen* of *chloorsubstitutieproducten* leveren: $\text{C H}_3 \text{ Cl}$, $\text{C H}_2 \text{ Cl}_2$, C H Cl_3 en C Cl_4 . Het aethaan heeft zes waterstofatomen en kan dus minstens 6 gechlorde derivaten leveren. Maar de ervaring leert dat reeds wanneer twee waterstofatomen door chlooratomen vervangen zijn, er twee verbindingen bestaan met geheel verschillende physische en chemische eigenschappen, ofschoon zij dezelfde empirische formule en percentische samenstelling hebben. Zulke lichamen heeten **isomeren**.

Nemen wij de structuurformule van het aethaan, dan zien wij dadelijk dat er twee zulke isomere bichloorproducten moeten bestaan $\text{C H}_3 - \text{C H}_3$, $\text{C H}_2 \text{ Cl} - \text{C H}_2 \text{ Cl}$ en $\text{C H Cl}_2 - \text{C H}_3$ en wij herkennen onmiddellijk het onderscheid. In het eerste bevinden zich de chlooratomen aan ieder koolstofatoom een, in het tweede beide chlooratomen aan één koolstofatoom.

Gaan wij een term hooger in de reeks der koolwater-

stoffen: $\text{C H}_3 - \text{C H}_2 - \text{C H}_3$, dan zien wij dadelijk uit de formule dat er twee isomere monosubstitutieproducten zullen bestaan, $\text{C H}_2 \text{Cl} - \text{C H}_2 - \text{C H}_3$ en $\text{C H}_3 - \text{C H Cl} - \text{C H}_3$, dit leert ook de ervaring. Bij den 5^{den} term kunnen wij reeds drie isomere monosubstitutieproducten verwachten, nl.



Daar deze formules slechts aanduiden welke atomen aan elkander gebonden zijn en niet den vorm der moleculen is het duidelijk dat er geen verschil is van rechtsche of linksche, onder of bovenzijde,

$\text{C H}_2 \text{Cl} - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C H}_3$ is dezelfde als

$\text{C H}_3 - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 \text{Cl}$ en

$\text{C H}_3 - \text{C Cl H} - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C H}_3$ dezelfde als

$\text{C H}_3 - \text{C H}_2 - \text{C H}_2 - \text{C Cl H} - \text{C H}_3.$

Wij kunnen ook even goed de formules verticaal als horizontaal of op welke andere wijze ook schrijven, als slechts de uitgedrukte atoomverbinding, waarvan de eigenschappen der stof ten deele afhangen, dezelfde blijft.

Wij hebben gezien dat het aantal isomere substitutieproducten der koolwaterstoffen (of anders uitgedrukt koolstofverbindingen waarin verschillende elementen voorkomen) toeneemt als wij in de rij der koolwaterstoffen opklimmen. Voor de eerste term kunnen wij geen isomeren verwachten; men heeft ze tot nogtoe ook niet kunnen bereiden. Voor de tweede term hebben wij slechts één monosubstitutieproduct, voor de derde twee, voor de vijfde drie. Bisubstitutieproducten, d. w. z. zulke waarin twee waterstofatomen vervangen of gesubstitueerd zijn, kan de tweede term er twee vormen, de derde term drie enz., ook hier stijgt het aantal isomeren. Het zal ook niet moeilijk vallen in te zien dat, wanneer met de

koolstofatomen drie of vier verschillende elementen verbonden zijn, het aantal isomeren nog grooter wordt; b. v. $C H_2 Br - C H_2 - C H_2 Cl$, $C H Br Cl - C H_2 - C H_3$, $C H_3 - C Br Cl - C H_3$, $C H_2 Br - C H Cl - C H_3$, en $C H_2 Cl - C H Br - C H_3$; dus bij een complex van drie koolstofatomen met drie verschillende elementen verbonden H, Br en Cl hebben wij reeds vijf isomeren te verwachten, als van de beide laatsten slechts één atoom in het molecuul voorkomt; nog meer isomeren zouden mogelijk zijn als ook van het Br en Cl meer atomen in het molecuul zich bevonden.

Wij zullen nu die verbindingen nagaan waarin tweewaardige elementen, b. v. zuurstof, voorkomen. Reeds hebben wij het koolzuurgas $C O_2$ leeren kennen; lichamen met meer koolstofatomen in het molecuul, die alleen uit koolstof en zuurstof bestaan, zijn met zekerheid niet bekend en wij behoeven er ons dus niet bij op te houden. Daarentegen kennen wij vele lichamen waarin tegelijkertijd één- en tweewaardige elementen voorkomen; stellen wij dat zij waterstof en zuurstof zijn, dan kan b. v. de zuurstof slechts met ééne verbindingseenheid aan de koolstof gebonden zijn; daar zij evenwel tweewaardig is kan zij dan nog met een atoom van een eenwaardig element verbonden zijn. Als 't eenvoudigste geval stellen wij dat zij aan waterstof gebonden is evenals de vrije verbindingseenheden der koolstofatomen; wij hebben dan

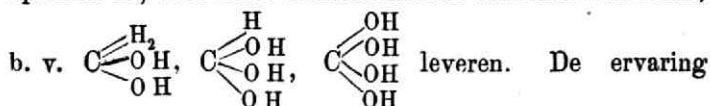
voor een C-atoom: $C \begin{array}{l} \diagup H_3 \\ \diagdown O-H \end{array}$, voor twee koolstofatomen:

$C H_3 - C \begin{array}{l} H_2 \\ \diagdown O-H \end{array}$, voor drie: $C H_3 - C H_2 - C \begin{array}{l} H_2 \\ \diagdown O-H \end{array}$ en

$C H_3 - C \begin{array}{l} H \\ \diagdown OH \end{array} - C H_3$, dus weder twee isomeren en bij de

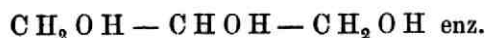
hoogere termen nog meer. Ook deze klasse van lichamen vormt eene homologe reeks zooals de empirische

formules $C H_4 O$, $C_2 H_6 O$, $C_3 H_8 O$ enz. kunnen aantoonen. Hunne samenstelling verschilt $C H_2$. Men noemt deze lichamen alcoholen. Zij bevatten dus een zuurstofatoom dat met ééne verbindingseenheid aan de koolstof, met de andere aan waterstof verbonden is. Daar echter de koolstof een vierwaardig element is zou men kunnen denken dat de koolstof, op dezelfde wijze als zoeven besproken is, met meer zuurstofatomen zich kon verbinden,



heeft evenwel geleerd dat zulke lichamen bij de ons toegankelijke omstandigheden (temperatuur enz.) met zekerheid niet *geïsoleerd* kunnen worden. Lichamen nu die wij niet kunnen afscheiden, al mogt ook soms uit verschillende feiten tot hun bestaan besloten kunnen worden, kunnen wij niet bespreken; dikwijls zegt men zelfs dat zij voor ons niet bestaan, hoewel dit te sterk is uitgedrukt.

Wel kunnen in een molecuul met meer koolstofatomen ook meer zuurstofatomen, op de besproken wijzen verbonden, voorkomen, b. v. $C \begin{array}{c} H_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array} - C \begin{array}{c} H_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ O \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \end{array}$,

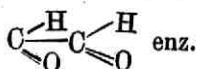


Wanneer een zuurstofatoom met beide verbindingseenheden aan één koolstofatoom gebonden is en de overige

door waterstof verzadigd zijn, b. v. $C \begin{array}{c} H_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \equiv O \end{array}$, $\begin{array}{c} C H_3 \\ | \\ C \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad O \end{array}$,

$C H_3 - C H_2 - C \begin{array}{c} H \\ \diagdown \quad \diagup \\ \equiv O \end{array}$ en $C H_3 - \overset{O}{\parallel} C - C H_3$, dan noemt men deze klasse van homologe lichamen aldehyden, gekenmerkt door een dubbel aan koolstof gebonden zuurstofatoom. Reeds bij den derden term zien wij gevallen van isomerie optreden. Bij meer koolstofatomen in het

molecuul kan dit geval meermalen zich voordoen, b. v.



Er kunnen echter ook met een koolstofatoom twee atomen zuurstof verbonden zijn, het eene door ééne het, andere door twee verbindingseenheden, als nu de overige verbindingseenheden weder door waterstof verzadigd zijn,

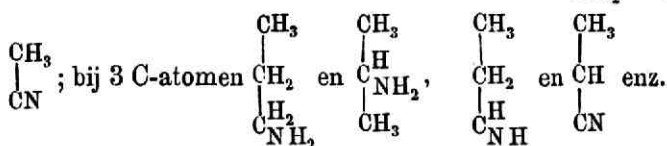
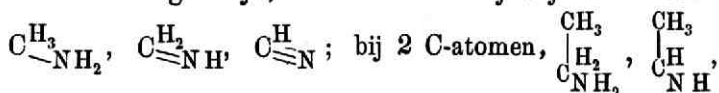
hebben wij: b. v. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ / \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O-H} \end{array}$ en voor 2 C-atomen

$\text{CH}_3 - \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{O-H} \end{array}$, voor drie $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{O-H} \end{array}$ enz., deze klasse van homologe lichamen noemt men zuren, gekenmerkt dus door het bevatten van twee zuurstofatomen aan één koolstofatoom gebonden, het eene met twee verbindingseenheden, het andere met ééne verbindingseenheid en dan verder aan waterstof gebonden. Wij vinden dus hier de beide vorige gevallen aldehyde en alcohol te zamen voorkomende, maar aan hetzelfde koolstofatoom, van daar dat eene nieuwe functie, die van zuur, geboren wordt. Komen de beide gevallen aan twee verschillende koolstofatomen voor, b. v. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ / \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ / \\ \text{O-H} \end{array}$, dan is het

lichaam geen zuur maar een aldehyd-alcohol of aldol. Dergelijke isomeriegevallen als wij voor de alcoholen en aldehyden erkenden, kunnen voor de zuren niet bestaan, want in eene rij van koolstofatomen kunnen het altijd alleen de uiterste zijn, die drie verbindingseenheden niet aan koolstof gebonden hebben, welke zich op deze wijze met zuurstof verbinden kunnen; de middelste die slechts twee niet aan koolstof gebonden verbindingseenheden hebben, kunnen dit niet, daar er drie verbindingseenheden van het koolstofatoom voor noodig zijn. Wij kunnen het geval evenwel hebben aan de beide uiterste koolstofatomen der keten; b. v. $\begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{O-H} \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{O-H} \end{array}$,

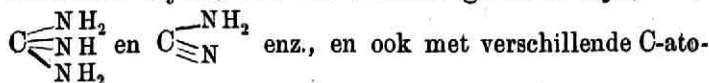
$\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{>} \\ \text{O-H} \end{array} \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{>} \\ \text{OH} \end{array}$ enz. Voor andere tweewaardige elementen zooals de zwavel hebben wij soortgelijke verbindingen als met de zuurstof.

Treedt een driewaardig element zooals de stikstof met de koolstof in verbinding, dan kunnen wij drie gevallen hebben: het N-atoom kan met een, twee of drie verbindingseenheden aan de C gebonden zijn. Nemen wij weder eerst aan dat al de overblijvende verbindingseenheden, zoowel van de stikstof als van de koolstof, met waterstof verzadigd zijn, dan hebben wij bij 1 C-atoom



De eerste klasse van homologe lichamen, waarin de N nog met twee H-atomen verbonden is, noemt men amidoverbindingen (aminen); de tweede klasse, waarin de stikstof met twee verbindingseenheden aan de koolstof met eene aan waterstof gebonden is, imidoverbindingen, de derde klasse, waarin de stikstof alleen met koolstof verbonden is, cyanverbindingen. Isomeren zooals wij bij de eerste klasse aantreffen, kunnen bij de derde niet voorkomen, wijl alleen de uiterste koolstofatomen drie verbindingseenheden hebben en deze noodig zijn.

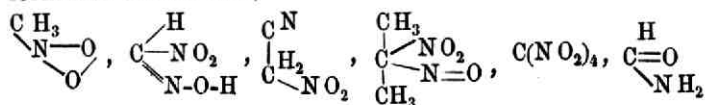
Er kunnen ook meer dan een N-atoom, en wel op verschillende wijzen, met een C atoom gebonden zijn; b. v.



De stikstof kan ook met de tweewaardige zuur-

De stikstof kan ook met de tweewaardige zuur-

stof op verschillende wijzen verbonden zijn, in plaats van met waterstof en ook de koolstof kan behalve aan stikstof nog aan zuurstof gebonden zijn zooals de volgende formules aantoonen:

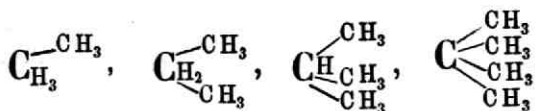


enz. Al deze klassen van stikstofhoudende koolstofverbindingen vormen weder homologe reeksen. Ook phosphor en andere driewaardige elementen vormen analoge verbindingen.

Maar ook de vierwaardige elementen, zooals de kiezel en de koolstof zelf, kunnen zich met koolstof verbinden en wel op verschillende wijzen; wij zagen reeds in het begin van dit overzicht, dat twee C-atomen op drieërlei

wijze kunnen verbonden zijn: $\begin{array}{c} \text{C} \text{ H} \\ ||| \\ \text{C} \text{ H} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{C} \text{ H}_2 \\ || \\ \text{C} \text{ H}_2 \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{C} \text{ H}_3 \\ | \\ \text{C} \text{ H}_3 \end{array}$ en hebben

tot nog toe alleen over de laatste bindingswijze gesproken. Ook nu weder zullen wij die gevallen, waarin de koolstofatomen met meer dan ééne verbindingseenheid aan elkander verbonden zijn, laten rusten. Evenals aan een koolstofatoom meer dan één zuurstof of stikstofatoom zich kunnen bevinden, zoo kunnen er ook meerdere koolstofatomen mede verbonden zijn, terwijl alle overblijvende verbindingseenheden b. v. met H verzadigd zijn, om 't eenvoudigste geval 't eerste te beschouwen. Voor één C-atoom hebben wij dan:

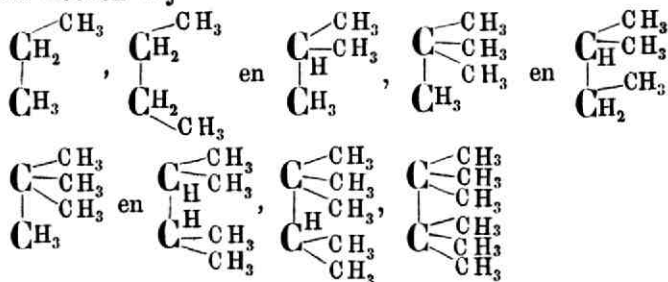


De twee eerste zijn dezelfde die wij reeds vroeger besproken hebben, aethaan en propaan. De beide andere zijn

nieuw; maar beschouwen wij hunne empirische formules, dan zien wij dat zij gelijk zijn aan die der vroeger besprokene $C_2 H_6$, $C_3 H_8$, $C_4 H_{10}$, $C_5 H_{12}$; toch is uit de formules duidelijk dat de atomen anders aan elkander gebonden zijn

b. v. $C H_3 - C H_2 - C H_2 - C H_2 - C H_3$ en $C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \\ \diagup CH_3 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$; zij zijn dus isomeer.

Beschouwen wij nu eens een complex van 2 C-atomen, dan hebben wij



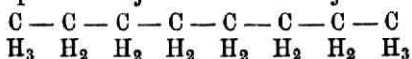
De beide eerste zijn dezelfde van vroeger: de beide volgende hebben wij zoeven als isomeren van de vroegere leeren kennen; de overige zijn nieuw, maar hunne empirische formules $C_5 H_{12}$, $C_6 H_{14}$, $C_7 H_{16}$, $C_8 H_{18}$ toonen dat zij weder met de hoogere termen der eerste reeks isomeer zijn, want zij hebben dezelfde empirische samenstelling, maar bij $C_5 H_{12}$ uit de eerste reeks hadden slechts de beide aan de einden der rij of keten staande C-atomen drie H-atomen aan zich verbonden en de geschiktheid om b. v. met 2 O-atomen verbonden te kunnen zijn, met het eene dubbel met het andere enkel en dit laatste weer aan waterstof, zoodat zuren ontstonden, of ook aan N met drie verbindingseenheden. In het

eene isomeer $\begin{array}{c} C H_3 \quad C H_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ C H \\ \diagdown \\ C H_2 \\ \diagdown \\ C H_3 \end{array}$ zijn er drie zulke koolstofatomen

voorhanden, die met drie waterstofatomen verbonden zijn,

in het andere $\begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{---} \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$ zijn er zelfs vier.

Wij zien dus duidelijk uit de structuurformules een verschil in eigenschappen dezer isomere koolwaterstoffen. De eerste klasse van koolwaterstoffen, waarin de koolstofatomen in eene rechte lijn voortlopende geschreven worden en dus op deze wijze verbonden zijn:



noemt men de normale grenskoolwaterstoffen; de anderen isokoolwaterstoffen. Men zegt ook wel in de normale koolwaterstoffen zijn de koolstofatomen rechtlijnig aaneengeketend, in de isomeren is de keten vertakt; zonder evenwel daarmede den vorm der moleculen aan te duiden.

Bij de isomeren, die eigenlijk slechts een andere wijze van verbinding van meer koolstofatomen vormen, kunnen in plaats van waterstof ook andere elementen, zooals zuurstof en stikstof, op de verschillende besproken wijzen met de koolstof verbonden zijn en zoo weder isomeren der alcoholen, aldehyden, zuren, amidoverbindingen enz. ontstaan. Buitendien kunnen in ieder complex van meer koolstofatomen verschillende gevallen te zamen voorkomen. Het eene koolstofatoom kan b. v. met zuurstof tot een alcohol, een ander tot zuur verbonden zijn of er kunnen

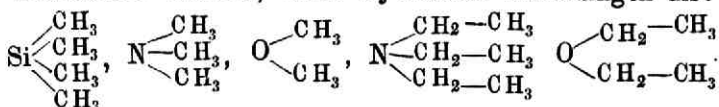
chlooratomen enz. in voorkomen, b. v. $\begin{array}{ccc} \text{H}_2 & \text{H}_2 & \text{N H}_2 \\ \text{C} & \text{C} & \text{C} \\ \diagup \text{OH} & \diagdown \text{Cl} & \diagup \text{H}_2 \\ \text{O} & \text{O} & \text{O} \\ \text{OH} & \text{OH} & \text{OH} \end{array}$

dan vervult zulk een lichaam meer dan ééne functie b. v. de functie van alcohol en van zuur, zooals in het eerste voorbeeld; al deze combinaties zullen wij langzamerhand leeren kennen.

Uit de nauwkeurige beschouwing van formules zooals

deze $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ volgt nog eene andere vraag. Wij zien hier

namelijk vier koolstofatomen, die aan één koolstofatoom gebonden zijn, of met andere woorden: vier koolstofatomen worden door één atoom van een vierwaardig element tot een molecuul te zamen gehouden. Wij vragen dus met recht of dit vermogen ook aan andere meerwaardige elementen toekomt? Deze vraag kan bevestigend beantwoord worden, want wij kennen verbindingen als:



De koolstofatomen kunnen dan weder aan andere elementen ook gebonden zijn en aan elkander op verschillende wijzen, waardoor telkens andere klassen van lichamen ontstaan.

— Beschouwen wij nog even $\text{O} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$, dit heeft de empirische formule $\text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}$; dezelfde empirische samenstelling had ook het tweede lid van de reeks der normale alcoholen, waarvan de

structuurformule $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ is. Wij zien aan de formules dadelijk

dat deze lichamen niet in dezelfde klasse behooren; zulke lichamen nu, die wel is waar dezelfde empirische formule hebben maar niet in dezelfde klasse behooren, noemt men soms *metamere* lichamen. —

Men noemt een lichaam een *polymeer* van een ander als beider percentische samenstelling dezelfde is, het eene moleculairgewicht nauwkeurig een veelvoud van het andere is, beide lichamen in dezelfde klasse te huis behooren en uit elkaar gevormd kunnen worden.

— Worden zij uit elkander gevormd maar behooren zij niet tot dezelfde klasse, dan zegt men: dat er *condensatie* heeft plaats gehad. —

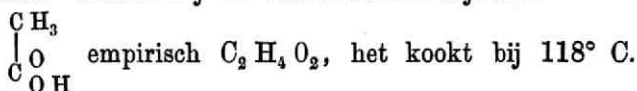
Nadat wij ons nu een kort overzicht hebben verschaft van de verschillende klassen van koolstofverbindingen, die wij te behandelen hebben, en gezien hebben, dat in iedere klasse bij de hoogere termen isomeren, en soms in groot aantal, voorkomen, moeten wij nog eerst eene soort van isomerie bespreken, die gewoonlijk met den naam van *physische isomerie* bestempeld wordt, omdat zij zich altijd door een verschil in physische eigenschappen te kennen geeft. Een verschil in chemische eigenschappen is in eenige gevallen geconstateerd in andere niet, hoewel wij daarom niet kunnen beweren dat het niet bestaat.

Om ons rekenschap van de oorzaak dezer isomerie te geven, herinneren wij ons wat wij onder een molecuul verstaan en hoe men het moleculairgewicht bepaalt.

Men vergelijkt hiertoe de lichamen in dampvorm met de gasvormige waterstof; dat men van vele lichamen, die niet in dampvorm te brengen zijn omdat zij vóór dien tijd ontleed worden, het moleculairgewicht op deze wijze niet bepalen kan, is wel zonder meer duidelijk; wij hebben dan echter zeer dikwijls in het gansche chemische gedrag van het lichaam, in zijne vormings- en ontledingswijzen, gronden genoeg om met groote waarschijnlijkheid de moleculairformule vast te stellen.

Menigmalen drukken onze formules echter de samenstelling van een denkbeeldig molecuul uit. Zelfs bij lichamen die zonder ontleding in dampvorm over te voeren zijn, zijn onze bepalingen van het moleculairgewicht niet vrij van fouten; want de waterstof, het lichaam waarmede wij vergelijken, is een gas welks verdichtingspunt zeer laag ligt, zij is reeds bij de gewone temperatuur zeer ver van haar kookpunt verwijderd; dit is niet het geval bij vele lichamen die bij de gewone temperatuur vloeibaar of vast zijn, bij verhoogde koken en wier damp eenige graden boven het kookpunt der stof, dus

boven het verdichtingspunt van den damp verhit, met de waterstof wordt vergeleken. Ofschoon nu in de meeste gevallen de waterstof met den damp [van zulke lichamen vergelijkbaar schijnt te zijn, zijn er ook gevallen bekend waarin zij niet vergelijkbaar zijn, maar eerst worden, wanneer men den damp zeer hoog verhit, dus ook ver van zijn verdichtingspunt verwijderd. — Vele lichamen kunnen zulk eene oververhitting hunner dampen niet verdragen zonder ontleed te worden. — Nemen wij b. v. de homologe reeks van zuren wier formules wij opgegeven hebben en bepalen het moleculairgewicht volgens de methode van Dumas, dan vinden wij het veel hooger dan hetgeen wij uit onze moleculairformules berekenen. Kiezen wij tot voorbeeld het azijnzuur



en bepalen het gewicht van den damp bij 130° C , dus 12° C boven het verdichtingspunt. Volgens onze formule zouden wij verwachten dat hij dertig maal zwaarder is dan de waterstof, want $\text{C}_2 = 2 \times 12 = 24$;

$$\text{H}_4 = 4 \times 1 = 4$$

$$\text{O}_2 = 2 \times 16 = 32$$

60

terwijl het molecuul waterstof 2 weegt.

De proef evenwel leert dat hij niet dertig, maar vijt-en-veertig maal zwaarder is dan de waterstof en eerst als wij de dampdichtheid bepalen bij eene temperatuur tusschen 250° C en 338° C , vinden wij den damp dertig maal zwaarder dan de waterstof, de normale dampdichtheid zooals wij ze uit onze formule berekenen. Zoo als wij later zullen bewijzen staan alle vormings- en ontledingswijzen, kortom het geheele chemische gedrag van het azijnzuur, met de gebruikte formule in volkomen overeenstemming, zoodat wij het recht hebben deze for-

mule als de uitdrukking van het molecuul aan te zien. Van waar dan die abnormale dampdichtheid? Reeds vroeger bespraken wij dat moleculen van verschillende lichamen zich vereenigen kunnen tot nieuwe moleculen, zonder dat er uitwisseling of andere rangschikking van de atomen der verschillende moleculen plaats heeft; dat echter menigmaal zulke molecuulverbindingen niet in dampvorm over te voeren zijn, zonder gedeeltelijke ontleding, zonder dissociatie. Dat eene dergelijke vereeniging van meer moleculen tot één ook bij gelijksoortige moleculen plaats grijpt, daarvoor pleiten vele waarnemingen en daardoor ook kan de abnormale dampdichtheid der zuren, van welke wij het azijnzuur als voorbeeld gekozen hebben, verklaard worden. Want bestaat het vloeibare azijnzuur uit kleine deeltjes, die uit eenige van onze moleculen te zamen gevormd zijn, dan zal, bij het overvoeren in dampvorm, een aantal dezer kleine deeltjes in onze moleculen gesplitst worden, een ander aantal ongesplitst blijven; er zal echter, wanneer wij de temperatuur gaandeweg verhoogen, ten slotte een punt bereikt worden waarop al deze kleine deeltjes in onze moleculen gesplitst zijn, en dan vinden wij de normale dampdichtheid, d. w. z. het uit onze moleculairformule berekende moleculairgewicht; zoo lang echter een aantal dezer moleculen tot grootere complexen vereenigd is, moeten wij noodwendig de dampdichtheid te hoog vinden.

Bij dampvormige, zoowel als bij vloeibare en vaste lichamen, zullen wij zeer dikwijls verschijnsels waarnemen, die er op wijzen dat gelijksoortige moleculen zich evenzoo als ongelijksoortige met elkander tot grootere groepen vereenigen, die als de kleinste zich als een geheel bewegende deeltjes moeten worden aangezien, waarvan wij echter niet weten uit hoeveel moleculen zij ge-

vormd zijn, omdat wij tot nog toe geene methoden hebben gevonden om dit te bepalen; bij ongelijksoortige moleculen gaat dit gemakkelijker.

Wij weten b. v. dat alcohol en water, of water en alcohol, verscheidene zulke verbindingen leveren, of chloorcalcium en alcohol enz. Ook de zuren leveren met een verschillend aantal watermoleculen zulke verbindingen, die soms een bepaald kookpunt toonen en onttleed distilleeren.

Vaste lichamen treden menigmaal in twee verschillende vormen op, die b. v. verschillende smeltpunten toonen en onder bepaalde omstandigheden in elkaar kunnen overgaan. Ook dit vindt eene verklaring als men aanneemt: dat de moleculen zich, al naar de omstandigheden, tot verschillend groote groepen samenvoegen. Wanneer wij een vast lichaam b. v. in water oplossen dan weten wij ten eerste niet welke groepen van gelijksoortige moleculen het lichaam bevat; ten tweede weten wij niet of bij het oplossen deze groepen gescheiden worden in de moleculen, dan wel of zij zich nog vergrooten door zich met watermoleculen te verbinden tot nog grootere complexen; op deze vragen kunnen wij voorschijns slechts in zeer enkele gevallen het antwoord geven, in de meeste niet. Dat de physische eigenschappen invloed ondervinden van de vorming van zulke moleculgroepen is zonder twijfel, of de chemische eigenschappen eene verandering er door ondergaan is niet altijd aangetoond en schijnt a priori ook niet altijd waarschijnlijk. Maar wij moeten wel in 't oog houden dat het ook niet altijd mogelijk is een scherpe grens te trekken tusschen physische en chemische eigenschappen.

Menigmaal reeds heeft men beproefd enkele verschillen in physische eigenschappen (b. v. optische) uit eene verschillende schikking der atomen in het molecuul te ver-

klaren, maar tot nog toe zonder veel vrucht, daar meestal uit die zoogenaamde verklaringen geene besluiten te trekken zijn, die experimenteel onderzocht kunnen worden; wij zullen ons er dus niet verder mede inlaten, daar zij geheel tot het gebied der speculatie behooren en wij ze voorloopig niet noodig hebben ter verklaring van enkele op zich zelf staande feiten, die nog niet eens voldoende bewezen zijn.

Daar *die* physische eigenschappen der verbindingen, die in getallen uitgedrukt kunnen worden, voor ons de meeste waarde hebben, niet alleen ter herkenning maar bovendien en vooral ter beoordeeling van de zuiverheid der lichamen, zullen wij hier nog iets tusschenvoegen omtrent de bepaling van de smeltpunten der vaste, de kookpunten en de soortelijke gewichten der vloeibare lichamen.

Ter bepaling van het smeltpunt brengt men een weinig van de tot poeder gewreven stof in een dunwandig, zeer eng glasbuisje (haarbuisje), dat van onder gesloten is, bevestigt dit zoo aan een thermometer, dat de plaats waar de stof ligt zich ongeveer op de helft van het kwikreservoir van den thermometer bevindt. Nu hangt men den aldus voorzienen thermometer in een bekersglasje dat voor $\frac{3}{4}$ met water, paraffine, zwavelzuur of eene andere kleurlooze vloeistof gevuld is, al naar de temperatuur die men bereiken moet, zoodat het kwikreservoir zich in het midden van de vloeistof bevindt en verwarmt langzaam onder voortdurend omroeren, tot men ziet dat de stof in het buisje tot een helder droppeltje smelt en leest nu oogenblikkelijk de temperatuur af. Men laat bekoelen en maakt de bepaling nog eens; is er een klein verschil met de vorige, dan herhaalt men de bepaling met hetzelfde buisje. Dikwijls ziet men bij onzuivere

stoffen of bij mengsels eerst eene gedeeltelijke smelting plaats vinden of eene verweeking eer de stof geheel tot vloeistof overgaat.

Om het kookpunt te bepalen brengt men een thermometer in den damp der kokende vloeistof en draagt zorg dat deze damp niet oververhit wordt. Steekt een gedeelte van de kwikzuil van den thermometer uit den toestel, zoodat het niet door den damp omspoeld wordt, dan moet er eene correctie aangebracht worden voor dit koude deel van den thermometer, waartoe KOPP eene formule heeft gegeven. *) Dezelfde correctie moet men eigenlijk ook bij de smeltpuntsbepaling aanbrengen. Gemakkelijker en beter is het een kleinen thermometer en een hoog distilleerkolfje te nemen, zoodat de geheele kwikzuil van den thermometer door den damp omspoeld en de correctie dus onnoodig wordt.

De bepaling van het soortelijk gewicht der vloeistoffen kan op drie wijzen geschieden: 1^o. door weging van een bepaald volumen en deeling door het gewicht van hetzelfde volumen water, bij dezelfde temperatuur. Deze methode is van REGNAULT; een klein fleschje met een hollen, langen, doorboorden stop, of wel met een klein trechttertje als stop wordt bij eene bepaalde temperatuur of geheel, of tot aan een teeken in den engen hals gevuld en gewogen, vervolgens met water gevuld en ook ledig gewogen bij dezelfde temperatuur en dan het spec. gewicht berekend uit het quotient $\frac{\text{gew. stof.}}{\text{gew. water.}}$.

2^o. Door te wegen hoeveel een lichaam van bekend gewicht en bekend volumen door indompeling in de vloeistof aan gewicht verliest. Men gebruikt de WESTPHAL'sche balans. Zij is een eenarmig balansje waaraan

*) Men zie de tabel aan het einde van het boek

een glazen thermometertje hangt dat de middelbare temperatuur aanwijst, waarbij het instrument geajusteed is. Dit thermometertje is tevens het lichaam dat in de vloeistof ondergedompeld moet worden. Het bijbehorende gewichtenstel is zóó geregeld dat men de eenheid toevoegen moet als het lichaampje in water gedompeld wordt. Men behoeft dus niet te berekenen maar leest direct in de gewichten, die men toevoegen moet om het evenwicht te herstellen, dat verbroken is door het indompelen van het lichaampje in de vloeistof, het spec. gew. af.

3^o. Kan men gebruik maken van een bol of cylinder van glas, die een langen steel heeft en met kwik bezwaard is, om te kunnen drijven; dit apparaat zal natuurlijk in vloeistoffen van verschillend soortelijk gewicht tot eene verschillende diepte inzinken; wanneer op den steel de spec. gew. zijn aangegeven op de diepte tot welke hij inzinkt, dan heeft men die cijfers slechts af te lezen; men noemt deze apparaten *araeometers*.

Bij het overzicht dat wij gegeven hebben van de bestaanbare koolstofverbindingen, hebben wij alleen diegene besproken waarin de C-atomen slechts door eene verbindingseenheid aan elkander verbonden zijn; zij vormen te zamen eene groote afdeeling der koolstofverbindingen, die men gewoon is **vetlichamen** te noemen, omdat de eigenlijke vetten er toe behooren. Eene tweede groote afdeeling vormen de **aromatische lichamen** en tusschen deze beide afdeelingen in liggen nog eenige reeksen van lichamen, die als 't ware den overgang vormen van de eene groote afdeeling tot de andere. Het zijn de zoogenaamde vetlichamen waarmede wij ons in de eerste plaats zullen bezig houden.

Vergelijken wij vooraf nog eens eenige der formules

van verschillende verbindingen met elkander, dan zullen wij belangrijke betrekkingen ontdekken, b. v. C H_4 ; $\text{C H}_3 \text{ Cl}$; $\text{C H}_3 - \text{O H}$; $\text{C H}_3 - \text{N H}_2$; $\text{C H}_3 - \text{C H}_3$; $\text{C H}_3 - \text{C O H}$; $\text{C H}_3 - \text{C N}$ enz. De 2^{de} schijnt ons dan de 1^{ste} waarin een H-atoom door een Cl-atoom is vervangen; de 3^{de} als de 1^{ste} waarin een H-atoom door de eenwaardige atoomgroep $-\text{O H}$ (*hydroxyl*) vervangen is; de 4^{de} als de 1^{ste} waarin een H-atoom door de eenwaardige atoomgroep $-\text{N H}_2$ (*amidogroep*) vervangen is; de 5^{de} als de 1^{ste} waarin een H-atoom door de eenwaardige atoomgroep $-\text{C H}_3$ (*methyl*) vervangen is; de 6^{de} als de 1^{ste} waarin een H-atoom door de eenwaardige atoomgroep $-\text{C} \equiv \text{O} \text{ H}$ (*carboxyl*) vervangen is; de 7^{de} als de 1^{ste} waarin een H-atoom door de eenwaardige atoomgroep $-\text{C N}$ (*cyaan*) vervangen is, enz.

Vergelijken wij de lichamen nog onderling dan komen weder andere dergelijke betrekkingen voor den dag.

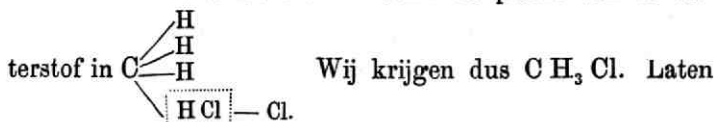
Uit dit vergelijken leeren wij: dat in de lichamen zekere groepen van aan elkander gebonden atomen voorkomen, die op zich zelf niet bestaanbaar zullen zijn (althans in den regel), daar zij vrije verbindingseenheden bezitten, b. v. in het hydroxyl $-\text{O H}$ heeft de zuurstof eene vrije verbindingseenheid, die groep kan dus, daar zij dezelfde verbindingswaarde heeft, de rol spelen van één atoom van een eenwaardig element; hetzelfde geldt voor de groepen N H_2 , C H_3 , $\text{C O}_2 \text{ H}$, C N , enz.

Door beschouwing der eenvoudigste lichamen waarin deze atoomgroepen voorkomen, kunnen wij hen ook als resten dezer lichamen definiëeren, d. w. z. als deze lichamen minus waterstof. Zoo schijnt ons de atoomgroep O H als een rest van het water, als water, H O H minus een H-atoom; de groep N H_2 als een rest van

ammoniak, als ammoniak, NH_3 , minus een H-atoom, de groep CH_3 als een rest van het methaan, als methaan, CH_4 , minus een H-atoom. Ook deze beschouwing is van zeer veel gewicht, want zij verschaft ons niet alleen een blik in de eigenschappen der lichamen maar ook in hunne vormings- en omzettingswijzen. Een voorbeeld zal het gezegde verduidelijken. Het water heeft de formule H—O—H ; laten wij er kalium op werken, dan wordt een H-atoom door kalium vervangen en wij krijgen dus K—O—H , kaliumhydroxyde. In beide lichamen treffen wij de groep O—H aan, in het eene met een atoom waterstof, in het andere met een atoom kalium verbonden. Nu kunnen wij echter ook een H-atoom van het water door de groep CH_3 vervangen, wij krijgen dan een alcohol, $\text{CH}_3\text{—O—H}$, die ook de groep OH bevat. Deze drie lichamen zullen eenige eigenschappen gemeenschappelijk hebben, namelijk die welke aan de groep OH toekomen, maar verschillend gewijzigd door het bevatten van de andere elementen of groepen, waarmede die groep verbonden is; de eigenschappen van de andere elementen of groepen zullen natuurlijk ook voorhanden zijn, doch op hunne beurt eenigszins gewijzigd door de aanwezigheid der OH -groep. In het lichaam $\text{CH}_3\text{—OH}$ b. v. hebben wij twee groepen te onderscheiden: CH_3 en OH ; wij zullen dus bij dit lichaam enkele eigenschappen ontmoeten, die eenerzijds aan het lichaam CH_4 , anderzijds aan het water, waarvan het de resten bevat, toebehooren; eenige eigenschappen zullen steeds verdwijnen doordat zij elkander opheffen.

Meestal kunnen wij door zeer eenvoudige reacties zulke groepen van de eene verbinding naar de andere overbrengen; zeer dikwijls b. v. bedient men zich van de groote neiging, welke de halogenen toonen om zich met metalen in 't algemeen, meer bijzonder met waterstof, kalium,

natrium, zilver, zink enz. te verbinden. Wij willen b. v. het water H O H omzetten in den alcohol $\text{C H}_3 - \text{O H}$; dan hebben wij daartoe de koolstofwaterstof C H_4 noodig. Werkt chloor op deze koolwaterstof, dan verbindt zich een atoom chloor uit het chloormolecuul met een atoom waterstof uit het molecuul C H_4 tot chloorwaterstof H Cl en het tweede chlooratoom neemt de plaats van de wa-



wij nu kalium op het water werken, dan krijgen wij K O H . Werken eindelijk $\text{C H}_3 \text{Cl}$ en K O H op elkander, dan verbindt zich het chloor met het kalium en de groep C H_3 met O H ; $\text{C H}_3 \text{Cl} + \text{K O H} = \text{K Cl} + \text{C H}_3 \text{O H}$. Wij hebben dus in het water een H -atoom door de groep C H_3 vervangen; maar omgekeerd kunnen wij ook zeggen dat wij in C H_4 , een H -atoom door de groep O H vervangen hebben. Op dezelfde of dergelijke wijze kunnen wij dan ook andere groepen invoeren in plaats van waterstof, b. v. de cyaangroep, wanneer wij weder eerst in C H_4 een H -atoom door Cl vervangen en dan op dit monochloormethaan, de verbinding van het metaal kalium met de cyaangroep laten inwerken; $\text{C H}_3 \text{Cl} + \text{K C N} = \text{K Cl} + \text{C H}_3 \text{C N}$.

De amidogroep kan b. v. ingevoerd worden volgens deze vergelijking: $\text{C H}_3 \text{Cl} + \text{H}_3 \text{N} = \text{H Cl} + \text{C H}_3 \cdot \text{N H}_2$.

De methode is eene algemeene welke groepen of elementen men ook verbinden wil; men laat eene halogeenverbinding van de eene groep (of element) op eene metaalverbinding (of waterstofverbinding) van de andere groep (of element) werken. Het metaal (of de waterstof) en het halogeen zullen zich onder geschikte omstandigheden (temperatuur, voldoende aanraking, enz.) verbinden en

er zal dus gelegenheid zijn, voor de van beide moleculen overblijvende resten, zich te vereenigen. Wij zijn evenwel niet aan de halogeenverbindingen gebonden, in sommige gevallen kunnen wij ook zuurstofverbindingen gebruiken.

Wij moeten echter wel in de gedachte houden dat de reacties zooals wij die in onze algebraïsche vergelijkingen voorstellen de theoretische zijn, d. w. z.: zulke als er waarschijnlijk zouden plaats vinden wanneer wij in staat waren, zooals de vergelijking voorstelt, een molecuul op een molecuul te laten werken. In werkelijkheid evenwel brengen wij massa's te zamen, d. w. z. een groot aantal moleculen tegelijk, waarvan wij bovendien niet weten of zij vrij dan wel nog onderling verbonden zijn; de reacties zullen dus niet altijd geheel zóó *kunnen* verlopen als onze vergelijkingen voorstellen. Helderer wij 't eerste met een voorbeeld op, verhitten wij CH_3Cl en K J op 100°C . in een toegesmolten buis, dan zal het chloor daar het bij die temperatuur groote neiging tot het kalium heeft zich daarmede verbinden. De atoomgroep CH_3 en het atoom J worden dus vrij en kunnen zich nu tot CH_3J verbinden; maar daar er meer moleculen tegelijkertijd ontleed worden, ontmoeten ook meer atoomgroepen CH_3 elkander in den status nascens en verbinden zich tot moleculen aethaan $\text{C H}_3 - \text{C H}_3$, evenals er joodatomen elkaar ontmoeten en zich tot moleculen vrij jood J_2 vereenigen. Wij krijgen dus K Cl , $\text{C H}_3\text{J}$, C_2H_6 en J_2 ; zooals de ervaring leert.

VETLICHAMEN.

I. Verbindingen van koolstof met eenwaardige elementen.

I. Koolwaterstoffen der Methaan- of Paraffinereeks. Verzadigde of Grenskoolwaterstoffen.

Wij hebben reeds als een kenmerk van de lichamen dezer homologe reeks opgegeven, dat zij zich niet direct met andere lichamen kunnen vereenigen, en dat zij, indien men ze hiertoe dwingt, in moleculen met geringer koolstofgehalte uiteenvallen. Zij bevatten in verhouding de grootste hoeveelheid waterstof van alle bekende koolstofverbindingen. Wij zien deze beide feiten in de formules duidelijk uitgedrukt. Hunne benaming van verzadigde of grenskoolwaterstoffen is daarvan afkomstig. Men noemt ze ook koolwaterstoffen der methaanreeks naar den eersten term, die methaan heet, of der paraffinereeks naar de hoogste termen, die den naam paraffine dragen (van parum affinis), wegens den grooten weerstand die zij bij de gewone temperatuur bieden aan vele sterk werkende chemische middelen, eene eigenschap die eigenlijk aan alle termen der reeks toekomt.

Wij hebben verder gezien dat eerst van den vierden

term af isomeren kunnen bestaan en dat zij, bij wie de C-atomen zoodanig aan elkander verbonden zijn dat zij eene rechtlignig voortlopende keten vormen (in onze voorstelling op het papier), de normale genoemd worden. De benaming der isomeren zal later ter sprake komen.

De leden dezer reeks, die minder dan vijf koolstofatomen in het molecuul bevatten zijn bij de gewone temperatuur gasvormig; de volgende leden, tot aan dat met 16 C-atomen, zijn vloeibaar; zij die nog meer koolstof in het molecuul bevatten zijn vast en hun mengsel heet: paraffine. Zij komen allen in de natuur voor, waarschijnlijk meestal als ontledingsproducten van dierlijke of plantaardige overblijfsels, uit de vroegste perioden der aarde afkomstig, buiten toetreding der lucht, op groote diepte onder den bodem, wellicht met behulp van hooge drukking en hooge temperatuur gevormd; ofschoon men niet kan ontkennen dat zij ook langs een geheel anderen zuiver chemischen weg ontstaan kunnen en wellicht ook hier en daar ontstaan.

Men vindt de gasvormige en wel hoofdzakelijk het eerste lid methaan of mijn gas genaamd, in steenkolenmijnen opgehoopt, verder in de nabijheid der petroleumbronnen, in de gassen der slijkvulcanen of ook uit spleten van den bodem opstijgende (heilige vuren bij Baku) of uit moerassen opborrelende van daar ook wel den naam *moerasgas*. Meestal is het met stikstof en koolzuurgas gemengd. Men vindt het ook in de darmgassen van plantetende dieren.

De vloeibare en daarin zoowel gasvormige als vaste opgelost vormen het ruwe petroleum (althans het amerikaansche). Hieruit kunnen door verwarming de gasvormige verdreven en de overige door gefractioneerde distillatie eenigszins gescheiden worden. Zoo treft men

in den handel een mengsel aan, van diegene welke 5—8 C-atomen in het molecuul bevatten, onder een naam van petroleumaether, (*ligroïne, benzine, enz.*) Het petroleum dat men in lampen brandt is een mengsel van hoogere leden dezer reeks; de zoogenaamde machine- of smeerolie bestaat uit nog hoogere, gedeeltelijk vloeibare, gedeeltelijk vaste leden dezer reeks, terwijl eindelijk het paraffine de hoogste vaste leden bevat. Men vindt in het ruwe petroleum zoowel de normale als de isokoolwaterstoffen. Door lang voortgezette *gefractioneerde* distillatie der handelsproducten kan men ten naastenbij eene scheiding dezer mengsels bewerken. Dit proces bestaat daarin dat men de dampen die verschillende temperaturen hebben, afzonderlijk opvangt, en ieder gedeelte (*fractie*) op zich zelf op nieuw distilleert.

Zoo als wij reeds in de inleiding bij een mengsel van wijngeest en water zagen, gaat bij verwarming eerst het vluchtigste lichaam in damp over, maar gemengd met damp van het minder vluchtige; want, zoo als bekend is, vormen de lichamen bij zeer lage temperaturen nog damp en des te meer dus als de temperatuur hooger wordt. De dampen, die bij verwarming uit zulk 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 de 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 zoo in dat deze gecondenseerde vloeistof in den distilleerkolf terugvloeit, terwijl de nog dampvormig geblevene 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 den weg, b. v. een stukje metaalgaas. dat bovendien nog afkoelend werkt; hierdoor verlengt men den tijd dien 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 verontreinigende stof geen invloed meer heeft op de resultaten der analyse (wel op de physische eigenschappen, die in getallen uitgedrukt worden). —

Wij kunnen het proces waardoor deze koolwaterstoffen hoogstwaarschijnlijk in de natuur gevormd worden, kunstmatig eenigermate nabootsen; eenigermate slechts omdat wij over den grooten factor der natuurlijke processen, den tijd, niet te beschikken hebben. Onze nabootsing moet sneller en dus noodwendig eenigszins anders verlopen. Stellen wij hout, turf, bruinkolen, hars, beenderen enz. aan droge distillatie bloot. d. w. z. verhitten wij ze in eenen toestel, waarin de lucht geene vrije toetreding heeft, zóó dat wij de vrijkomende gassen en dampen opvangen en verdichten kunnen, dan vinden wij, onder de distillatieproducten altijd koolwaterstoffen dezer reeks.

De methaankoolwaterstoffen zijn in de lucht gemakkelijk brandbaar, zooals wij reeds vermoeden konden, daar zij uit twee elementen, die beiden dezelfde eigenschap hebben, bestaan. Maar de ontbrandingstemperatuur van de koolstof ligt zoo als wij weten tamelijk

hoog, althans hooger dan die van de waterstof, die van het methaan zal dus ook hooger liggen dan van de waterstof; wij kunnen er ons gemakkelijk van overtuigen, want de waterstof laat zich dadelijk met eene donkerrood gloeiende glasstaaf aansteken, het methaan nauwelijks als de glasstaaf helderrood gloeit.

Dat men geen brandend of gloeiend lichaam noodig heeft om brandbare stoffen aan te steken maar dat zij van zelf aan de lucht ontvlammen, wanneer zij slechts op hunne ontbrandingstemperatuur worden gebracht, daarvan kan men zich ook gemakkelijk overtuigen, wanneer men in een bedekt schaalje een weinig paraffine tot boven het kookpunt verhit, neemt men dan de vlam weg en ligt het deksel op, dan vatten de paraffinedampen van zelf vlam, omdat zij zich op hunne ontbrandingstemperatuur bevinden.

De dampen dezer koolwaterstoffen explodeeren wanneer zij met veel lucht of zuurstof gemengd aangestoken worden *. Zulk een mengsel (kinalgas) vormt zich dikwijls in de steenkolenmijnen en is de oorzaak van de vreeselijke ontploffingen die daarin zoo menigmaal plaats vinden.

— Het is voor dit knalgas dat DAVY de naar hem genoemde veiligheidslamp heeft uitgedacht. Dit is een lampje dat omgeven is met metaalgaas. Zooals wij weten is er eene bepaalde temperatuur noodig om het mengsel te doen ontploffen, de temperatuur der vlam is hiertoe voldoende; het gas dat door het metaalgaas naar binnen stroomt ontploft dan ook en dooft zeer dikwijls de vlam uit, maar het metaalgaas belet dat die temperatuur zich naar het gas daar buiten overplant. —

Door de halogenen, voornamelijk door het chloor,

* De hoeveelheid lucht of zuurstof is gemakkelijk te berekenen, zij moet zoodanig zijn dat al de koolstof in CO_2 de waterstof in H_2O kan worden omgezet om de heftigste ontploffing teweeg te brengen.

worden zij onder vorming van halogeenwaterstof en substitutieproducten aangegrepen.

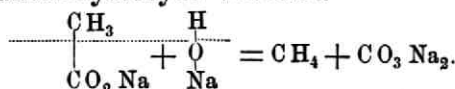
Wij kunnen ons deze koolwaterstoffen verschaffen uit de éénbasische zuren, die één koolstofatoom meer in het molecuul bevatten dan de koolwaterstof die men verlangt, daardoor dat men hunne zouten met basen verhit. Wij verlangen b. v. C H_4 , dan nemen wij dát zuur hetwelk wij reeds hebben leeren beschouwen als C H_4 , waarin een

H-atom door de groep $\text{C O}_2 \text{ H}$ is vervangen: $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C O}_2 \text{ H} \end{array}$ het

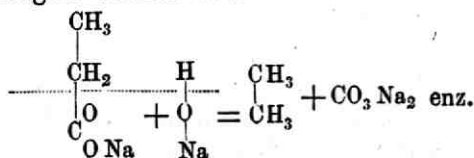
azijnzuur en hetgeen wij te doen hebben is: de carboxylgroep $\text{C O}_2 \text{ H}$ er uit weg te nemen en weder door waterstof te vervangen; wij moeten er dus op laten werken eene verbinding van waterstof met een ander element of met eene atoomgroep, die in staat is zich met de carboxylgroep te vereenigen; dit nu is het geval als wij een zout b. v.

het natriumzout $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ // \\ \text{C} \\ \backslash \\ \text{O-Na} \end{array}$ nemen en dit met een base

b. v. natriumhydroxyde verhitten.

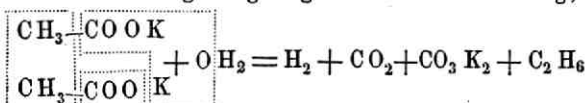


Het natriumhydroxyde is eene verbinding van waterstof met de groep O Na ; deze groep nu vereenigt zich met de carboxylgroep en treedt uit als: $\text{C O}_3 \text{ N}_2$ (*natrium carbonaat*), terwijl de waterstof van het natriumhydroxyde in de plaats treedt van de carboxylgroep en zich met de groep C H_3 vereenigt tot methaan C H_4 . Hetzelfde geldt voor de hoogere termen b. v.

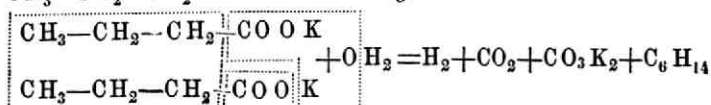


Gewoonlijk neemt men een mengsel van natriumhydroxyde en gebluschte kalk $\text{Ca} \begin{matrix} \text{O} \text{H} \\ \diagdown \diagup \\ \text{O} \text{H} \end{matrix}$ omdat het natriumhydroxyde het glas der apparaten, waarin wij de verhitting doen plaats hebben, te veel aangrijpt. Bij bereiding van grootere hoeveelheden neemt men metalen toestellen.

— Bij de electrolyse van oplossingen van de zouten dezer zuren in water, vormen zich ook koolwaterstoffen der methaanreeks. Aan de negatieve pool wordt waterstof vrij, aan de positieve, CO_2 en een koolwaterstof, terwijl kaliumcarbonaat $\text{K}_2 \text{CO}_3$ (als wij het kaliumzout gebruikt hebben) in de vloeistof opgelost blijft. Nemen wij als voorbeeld het kaliumacetaat, het kaliumzout van het azijnzuur, $\text{CH}_3\text{—CO}_2\text{K}$. Wij kunnen het proces opvatten als eene secundaire werking ten gevolge van de waterontleding; aldus:



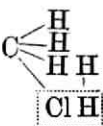
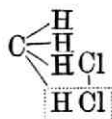
aan de negatieve pool ontstaat één volumen waterstof, aan de positieve een volumen aethaan $\text{C}_2 \text{H}_6$ en een volumen CO_2 ; van het laatste blijft altijd iets opgelost in de vloeistof. Hiermede stemmen de resultaten overeen. Voor hoogere termen b. v. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOK}$ hebben wij dan:



De zuren verliezen derhalve onder deze omstandigheden wel het carboxyl maar krijgen er geen waterstof voor in de plaats zoodat de resten van twee moleculen, die ieder eene vrije verbindingseenheid hebben, zich met elkaar tot één molecuul verbinden. Niet onwaarschijnlijk is het dat, nevens de hier voorgestelde reactie, nog eene werkelijke ontleding van het zout door den galvanischen stroom plaats heeft. —

Niet alleen uit de zuren maar ook uit alle andere lichamen die derivaten dezer koolwaterstoffen zijn, kunnen wij de koolwaterstoffen zelve weer terugkrijgen; b. v. uit de halogeensubstitutieproducten; ook hier moet het halogeen verwijderd en door waterstof vervangen worden;

wij doen dit door waterstof in statu nascendi en keeren dus het proces, waardoor zij gevormd worden, om. Want laten wij b. v. op methaan chloor werken, dan zal het chloor door zijne groote neiging tot de waterstof deze trachten meester te worden; zoodra dit gelukt blijft er van het methaan de groep methyl, van het molecuul chloor een chlooratoom over die zich vereenigen. Nu laten wij op het CH_3Cl weder waterstof inwerken, die om zijne groote neiging tot het chloor er zich mede verbindt en dan verder de plaats er van inneemt. De waterstof evenwel moet in den status nascens verkeeren, de vrije waterstof heeft dit vermogen niet.



— Wij kunnen ons waterstof in statu nascendi op verschillende wijzen verschaffen, maar het is voor ons volstrekt niet onverschillig op welke wijze zij ontstaat. Dit hebben wij reeds uit de bereiding der methaankoolwaterstoffen (uit de zouten der zuren met basen) kunnen opmerken; dáár hadden wij ook waterstof nascens noodig om het carboxyl te vervangen, maar verkregen haar op eene eigenaardige wijze; andere methoden zouden ons niet gebaat hebben. Behalve dergelijke speciale methoden, die wij zullen bespreken in de bijzondere gevallen waarin zij gebruikt worden, kunnen wij ons de waterstof in statu nascendi verschaffen 1e door natrium (of kalium) op water of op wijngeest te laten werken; daar deze werking gewoonlijk te heftig is verbinden wij het natrium met kwik. Bij zachte verwarming lost het natrium onder vuurverschijning in kwik op. Hebben wij er slechts weinig natrium in gebracht dan blijft het bij bekoeling opgelost tot vloeibaar natriumamalgama. Hebben wij er meer in gebracht dan kristalliseert bij bekoeling de verbinding van kwik met natrium uit; storen wij evenwel door schudden de kristallisatie dan ontstaat een dikke pap van brijachtig natriumamalgama. Hebben wij er nog meer in opgelost dan wordt het bij bekoeling geheel vast tot een steenharden klomp, die men doelmatig, terwijl hij nog vloeibaar is, in dunne platen uitgiet, dit is het vaste natriumamalgama. Dit laatste werkt door

zijn hoog natriumgehalte het snelst, het vloeibare het langzaamst maar steeds wordt de vloeistof, waarin de reductie plaats vinden moet, dus water of wijngeest, *sterk alkalisch*, door de vorming van het natriumhydroxyde NaOH ; dientengevolge kunnen nevenreacties optreden, die soms de hoofdreactie, geheel beletten; in enkele gevallen kan men zich helpen door nu en dan een weinig van een zuur toe te voegen dat het NaOH wegneemt, doch niet altijd is dit voldoende. Wij kunnen ook sommige metalen b. v. zink, aluminium, enz. op oplossingen van alkaliën of van ammoniak laten werken, maar ook dan hebben wij alkalische vloeistoffen.

2e. Door de inwerking van metalen op zuren b. v. zink of ijzer op zoutzuur, zwavelzuur of azijnzuur, zoowel in water als in wijngeest opgelost, of tin op zoutzuur enz. kunnen wij waterstof in statu nascendi ons verschaffen, maar dan hebben wij zure vloeistoffen en ook deze zijn niet altijd geschikt.

3e. Wij kunnen ze ons ook in neutrale vloeistoffen verschaffen door ontleding van water met behulp van een galvanisch element waarvan de beide metalen op uiterst kleinen afstand zich bevinden. Hiertoe bedekken wij zeer dun bladzink aan de oppervlakte met een laagje van een metaal waarmee het een galvanisch element vormt, b. v. met koper door het eenige oogenblikken in eene zeer zwakke koperzoutoplossing te dompelen en daarna af te wasschen; zulk een element ontwikkelt bij de gewone temperatuur langzaam waterstof uit water, de zuurstof wordt door het zink gebonden. (Zelfs onzuiver zink vertoont hetzelfde verschijnsel). De drie genoemde methoden leveren ons de waterstof bij de gewone temperatuur; dit is niet altijd voldoende en wij gebruiken dus ook nog methoden, die alleen bij hogere temperaturen toegepast kunnen worden b. v. verhitting met *zinkstof*; dit is een mengsel van zink en zinkhydroxyde en ontwikkelt bij verhitting waterstof; deze methode is bij de vetlichamen nog weinig gebruikt, meer daarentegen de verhitting met *joodwaterstof*; dit splitst zich in waterstof en jood. Door deze methode worden de meeste verbindingen tot methaankoolwaterstoffen gereduceerd. In vele gevallen kan men jood, phosphor en water nemen, omdat daaruit joodwaterstof gevormd wordt en het telkens vrijwordende jood dan op nieuw joodwaterstof leveren kan. —

Eene andere algemeene vormingswijze van deze koolwaterstoffen is van veel belang nl. die uit enkele metaalver-

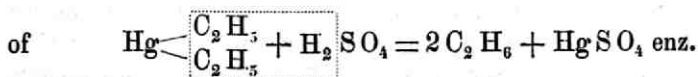
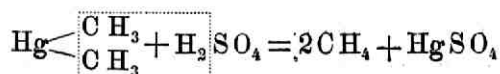
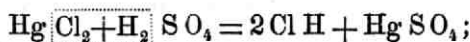
bindingen. Reeds vroeger hebben wij besproken dat meerwaardige elementen in staat waren meerdere koolstofatomen in een molecuul te vereenigen b. v. $O \begin{matrix} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{matrix}$. Dit zelfde geldt ook voor de metalen b. v. kwik geeft $Hg \begin{matrix} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{matrix}$; zink $Zn \begin{matrix} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{matrix}$; evenzoo goed $Zn \begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$ enz. wij kunnen die resten van de koolwaterstoffen, of atoomgroepen, soms vergelijken met de halogenen, althans in zooverre als zij éénwaardig zijn en dus verbindingen leveren die in samenstelling met halogeenvbindingen overeenkomst vertoonen. Zij leveren b. v. met een atoom H de koolwaterstoffen, terwijl een Cl atoom met één atoom H ook eene verbinding aangaat.

CH_3H methylwaterstof, ClH chloorwaterstof,

$\text{C}_2\text{H}_5\text{H}$ aethylwaterstof enz.

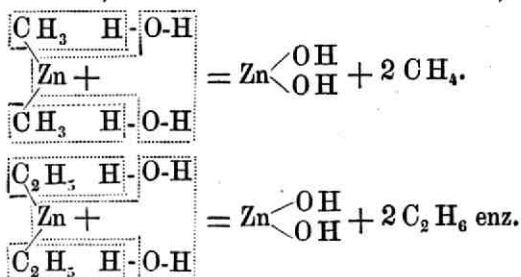
Zoo laten zich ook de genoemde metaalverbindingen eenigszins vergelijken met de chloorverbindingen der metalen; b. v. $Zn \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{matrix}$ $Zn \begin{matrix} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{matrix}$ enz. Wij kennen evenwel met zekerheid geen verbindingen van de koolwaterstofresten met eenwaardige metalen.

Evenals nu uit de chloormetalen door zuren, b. v. zwavelzuur SO_4H_2 , chloorwaterstof ontstaat, worden uit de metaalverbindingen der koolwaterstofresten, koolwaterstoffen gevormd, b. v.:



Het zink heeft meer neiging om zich met zuurstof

te verbinden dan het kwik, vooral als het vloeibaar of dampvormig is; het behoudt deze neiging in de verbindingen met de koolwaterstofresten en vertoont ze zelfs veel sterker omdat deze verbindingen vloeibaar zijn, zoo sterk zelfs dat zij aan de lucht dadelijk ontvlammen. Zij ontleden ook het water; het zink verbindt zich met de groep OH en waterstof wordt vrij evenals de resten der koolwaterstoffen, die er zich dan mede verbinden, b. v.

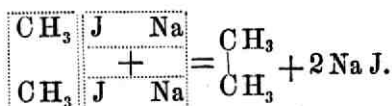


Deze laatste vormingswijze is de eenige, die ons de koolwaterstoffen in volkomen zuiveren toestand levert. De koolwaterstoffen door de reductie der halogeenderivaten verkregen, bevatten altijd vrije waterstof, zooals natuurlijk is; terwijl zij, die door de verhitting van de zouten der zuren met basen verkregen worden, in den regel zeer onzuiver zijn, omdat voor de genoemde ontleding eene bepaalde temperatuur noodig is, die evenwel niet in alle deelen van den toestel heerschen kan, in sommige zelfs overschreden wordt en diensgevolge of nevenproducten doet ontstaan of ontleding van het gevormde methaan bewerkt. Veel hangt hierbij af van den vorm van het apparaat.

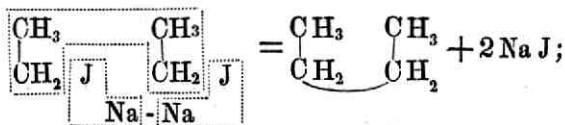
Vormingswijzen van niet minder belang, omdat zij ons uitsluitel geven omtrent de atoomverbinding of structuur, zijn de synthetische. Wij zagen het methaan zich vormen uit koolstof en waterstof, beiden in statu nascendi bij donkerroodgloeihitte, toen wij CS_2 en H_2S tegelij-

kertijd over gloeiend koper voerden; dit voorbeeld staat niet alleen, integendeel het is een uit vele; steeds als de beide elementen onder genoemde omstandigheden te zamen komen vormt zich methaan; halen wij als bewijs nog een tweede voorbeeld aan; laten wij stibiumwaterstof en zwavelkoolstof te zamen door eene zwak gloeiende buis strijken, dan verbindt zich het stibium met de zwavel, koolstof en waterstof worden dus beiden tegelijkertijd in vrijheid gezet en, elkander in statu nascendi bij gloei-hitte ontmoetende, vereenigen zij zich tot methaan.

Wij bespraken ook reeds dat men de overige koolwaterstoffen dezer reeks uit het methaan vormen kan, daardoor dat wij H atomen in het methaan door resten van koolwaterstoffen vervangen. Dit kunnen wij op meer dan eene wijze doen. Nemen wij b. v. monojoodmethaan CH_3J en laten hierop een metaal, zooals natrium, zink, zilver enz. inwerken, dan neemt het metaal, door zijne groote neiging tot de halogenen, het halogeen weg en de groep CH_3 , op zich zelf niet bestaanbaar, vereenigt zich met een tweede tot $\text{CH}_3 - \text{CH}_3$, aethaan (dimethyl, aethylwaterstof) volgens de vergelijking:

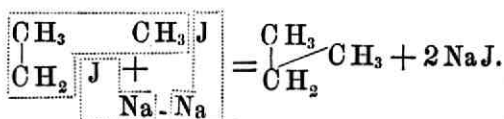


Voeren we nu in het aethaan een joodatoom in, in plaats van een H atoom, en laten dan op het monojoodaethaan weder een metaal inwerken, dan verdubbelt zich de groep op nieuw volgens de vergelijking:

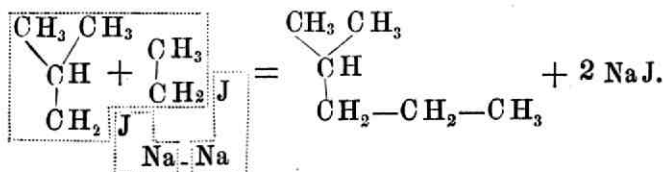


en zoo zouden wij voort kunnen gaan. Wij hebben echter

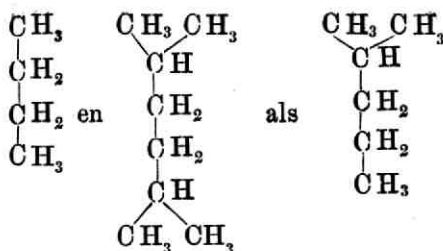
een term niet bekomen nl. die met 3 C-atomen. Wij kunnen hem ook krijgen indien wij een mengsel nemen van C_2H_5J en CH_3J en hierop natrium laten werken; op die wijze voeren wij de groep CH_3 in het aethaan in



Deze methode is algemeen, door haar wij kunnen allerlei resten van koolwaterstoffen met elkander verbinden b. v.

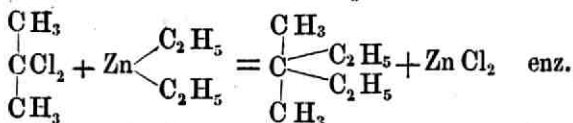
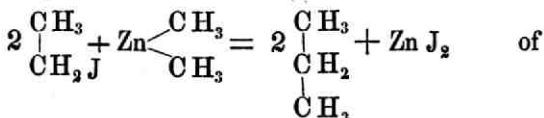
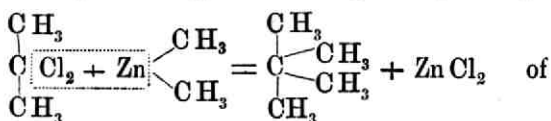


en ons de verschillende isomeren verschaffen, maar nooit zuiver zooals men gemakkelijk zal inzien. Als een metaal op een mengsel van twee halogeenderivaten inwerkt dan kan het eene derivaat het halogeen gemakkelijker loslaten dan het andere, zoodat beiden niet tegelijkertijd ontleed worden maar achtereenvolgens en er dus geen kans is dat beide resten zich vereenigen maar, ieder voor zich, zich verdubbelt. Gesteld evenwel dat beiden het halogeen even gemakkelijk loslaten, zoodat zij onder volkomen gelijke omstandigheden en tegelijkertijd door het metaal ontleed worden, dán nog moeten wij niet vergeten dat er massa's op elkaar werken en er dus evenveel kans bestaat voor de verdubbeling van elk afzonderlijk als voor de vorming van de combinatie. B. v. in het laatste voorbeeld kan er even goed:



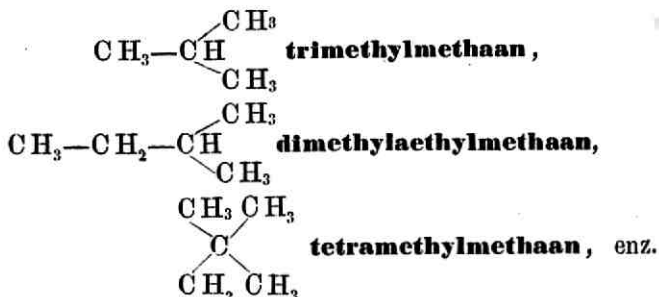
ontstaan; en in de werkelijkheid ontstaat ook van de laatste slechts een gedeelte, zoodat men geene zuivere lichamen naar die methode bereiden kan.

Eene andere veel zekerder methode, ter invoering van bepaalde groepen in de verschillende koolwaterstoffen, bestaat daarin dat men van de eene koolwaterstof de halogeenverbinding, van de andere de metaalverbinding neemt en deze op elkaar laat werken, dus dezelve methode die wij in 't algemeen vroeger bespraken, b. v.:



Wij zien hieruit op welke wegen men zich de isokoolwaterstoffen verschaffen en over hunne structuur oordeelen kan. De benaming der koolwaterstoffen is zeer eenvoudig. De normale beginnen met: **methaan** C H_4 , **acethaan** $\text{C}_2 \text{H}_6$, **propaan** $\text{C}_3 \text{H}_8$, **butaan** $\text{C}_4 \text{H}_{10}$, **pentaan** $\text{C}_5 \text{H}_{12}$, **hexaan** $\text{C}_6 \text{H}_{14}$, **heptaan** $\text{C}_7 \text{H}_{16}$, **octaan**

C_8H_{18} , enz.; steeds van de grieksche telwoorden gebruik makende. De isomeren benoemt men naar de groepen die zij bevatten. CH_3 methyl, C_2H_5 aethyl, C_3H_7 propyl, C_4H_9 butyl enz.; b. v.:



Bij de physische eigenschappen der methaan-koolwaterstoffen, die wij reeds vroeger besproken hebben, zullen wij hier nog voegen: dat de normale altijd hoogere kookpunten hebben dan de isomeren en onder deze koken diegenen het laagst, die de meeste methylgroepen bevatten *). Hunne kookpunten verschillen bij de eerste termen ongeveer $30^\circ C$, bij de hoogere wordt dit onderscheid geringer en daalt zelf tot $20^\circ C$. Zij zijn allen, zoowel de vloeibare als de vaste, soortelijk lichter dan water en daarin onoplosbaar. Het mengsel der lagere vloeibare, de zoogenaamde petroleum-aether of ligroïne, is een uitstekend oplosmiddel voor vele stoffen. De lager kokende vloeibare hebben een niet onaangename reuk, de hoogst kokende vloeibare en de vaste hebben geen reuk. — Men moet vooral met de

*) NAUMANN heeft een verband gezocht tusschen de formules en de kookpunten; het lang gestrekte molecuul der normale verbindingen zou meer aantrekkingsoppervlakte bieden aan de rondom liggende moleculen dan het meer ronde der isoverbindingen, zich dus met meer kracht tegen de scheiding verzetten en derhalve hooger koken.

lager kokende zeer voorzichtig omgaan, daar zij reeds bij de gewone temperatuur sterk verdampen, de dampen gemakkelijk vlam vatten, en de brandende vloeistof niet door water kan gebluscht worden, daar zij op water drijft. Dit zelfde gevaar bestaat natuurlijk voor alle brandbare in water onoplosbare vloeistoffen, die een laag kookpunt hebben en op water drijven. Men kan zich hiervan een denkbeeld maken door een bord schuinsch te plaatsen en op eenigen afstand daarvan eene gasvlam; giet men nu op het bord een weinig van de vloeistof, dan verdampt zij door de groote oppervlakte waarover men haar uitbreidt vrij snel, de zware dampen vloeien over de tafel en bereiken de vlam, waardoor zij vlam vatten; deze vlam plant zich in een oogwenk tot aan het bord voort. —

Het methaan brandt met eene weinig lichtgevende vlam door zijn hoog waterstof- en laag koolstofgehalte; het laatste wordt hooger bij de hoogere termen der reeks en daarmede dus ook het lichtend vermogen der vlam, zoo branden bv. het petroleum en de paraffine met eene sterk lichtgevende vlam. — Wij verstaan hier onder eene vlam het verschijnsel dat plaats vindt aan de aanrakings-oppervlakte van twee gassen, die zich chemisch met elkaar verbinden; gewoonlijk wordt het lichten der vlam veroorzaakt door vaste deeltjes in witgloeienden toestand, hier de koolstof. Men kan dus het methaan en andere weinig lichtgevende gassen lichtend maken door ze te verzadigen bv. met de dampen der vloeibare koolwaterstoffen. Bij de verbranding verbrandt de waterstof het eerst en zoo als wij gezien hebben bij spaarzame toetreding der lucht zet zich de koolstof af; bij voldoende toetreding der lucht evenwel geraakt de koolstof in witgloeienden toestand.

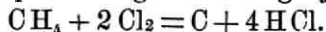
Omtrent de chemische eigenschappen dezer koolwaterstoffen willen wij nog opmerken: dat men ze herkent aan de inwerking der halogenen, waarbij halogeenvaterstof ontstaat, aan hun lang weerstand bieden aan oxydeerende middelen, zooals salpeterzuur, aan het niet veranderd worden door zwavelzuur en verder door de analyse aan hun waterstofgehalte.

II. Halogeenderivaten der koolwaterstoffen.

Zoals wij reeds vroeger opgemerkt hebben, zijn de methaan-koolwaterstoffen niet in staat direct iets op te nemen, er kan dus alleen substitutie plaats vinden van de H-atomen. Slechts elementen die eene groote bindingsneiging tot de waterstof hebben, kunnen er op inwerken; hieronder bekleeden de halogenen en onder hen weder het chloor de eerste plaats.

Het chloor kan direct op de methaan-koolwaterstoffen werken, zóódat een of meer H-atomen worden weggenomen, die Cl H vormen, en wier plaats door even zoovele chlooratomen wordt ingenomen. De voorwaarden echter onder welke het chloor zóó werkt, zijn niet voor alle termen der reeks dezelfde en soms zeer eigenaardig. Bespreken wij deze werking het eerst voor het methaan. Mengten wij methaan en chloor in gelijke volumina en steken het mengsel aan door eene vlam of electricen vonk, dan zien wij het mengsel branden (met eene zwakke ontploffing als het niet in een open cylinder gebeurt), onder vorming van Cl H en afzetten van een weinig koolstof als zwart aanslag. Veel beter zien wij dit afzetten van koolstof als wij methaan met het dubbel volumen chloorgas mengen en aansteken, er vormt zich dan eene wolk van koolstof. Brengen wij het methaan op zijne ontbrandingstemperatuur in chloorgas en laten het dan in eenen cylinder met chloorgas uitstroomen, dan blijft het voortbranden onder afscheiding van koolstof en vorming van chloorwaterstof, dat wij aan de witte nevels, die aan de vochtige lucht gevormd worden, met zure reactie in water zeer gemakkelijk oplosbaar zijn en in eene zilverzoutoplossing het bekende witte kaasachtige neerslag voortbrengen, gemakkelijk herkennen kunnen.

In dit geval, dus bij verhoogde temperatuur, heeft het chloor al de waterstof van het methaan weggenomen en daarmede Cl H gevormd, maar is niet in de plaats van de waterstof getreden, want de koolstof heeft zich afgezet. Bij gelijke volumina chloor en methaan, was voor deze werking geen chloor genoeg aanwezig, toch is zij op dezelfde wijze verlopen maar de helft van het methaan is onveranderd gebleven; bij het dubbel volumen chloor heeft zij plaats volgens de vergelijking:



Brengen wij een mengsel van gelijke volumina chloor en methaan of van 1 vol. CH_4 en 2 vol. Cl in het directe zonlicht, dan vindt geheel hetzelfde plaats nl. ontploffing met vlam, onder vorming van Cl H en afzetten van koolstof.

Brengen wij zulk een mengsel van gelijke volumina in het licht dat door een witten muur wordt teruggekaatst, dan heeft er geen ontploffing plaats, maar na eenigen tijd zien wij de groene kleur van het chloorgas verdwijnen. Wij kunnen nu gemakkelijk het gevormde Cl H aantonen en door water wegnemen; er blijft dan een gas over, in bijna hetzelfde volumen als dat van het gebruikte methaan; dit gas is brandbaar met eene groene vlam; het is bijna geheel oplosbaar in sterk azijnzuur en zoo kunnen wij het van nog onontleed methaan scheiden; bij verhitting der oplossing ontwijkt het weder. Het branden met groene vlam is karakteristiek voor vele chloorhoudende koolstofverbindingen. Het gas is CH_3Cl monochloormethaan (chloormethyl, methylchloride).

Ook in het diffuse daglicht werken de beide gassen op elkander, maar het duurt langer tot de groene kleur verdwenen is en er schijnen dan meer van de verdere substitutieproducten CH_2Cl_2 , CHCl_3 , CCl_4 , te ontstaan, zoo als wij aan de vorming van olieachtige druppeltjes

zien. Waren de gassen niet droog en bevindt zich dus tevens water in het mengsel dan wordt ook dit door het chloor ontleed en de vrijkomende zuurstof oxydeert het methaan tot CO_2 .

Het **monochloormethaan**, waarvan wij later eene geschiktere bereidingswijze leeren kennen, is bij de gewone temperatuur een kleurloos gas, met aangename reuk, een weinig oplosbaar in water, meer in wijngeest en sterk azijnzuur. Men kan het door afkoeling tot eene kleurlooze vloeistof verdichten, wier kookpunt bij -23°C . ligt. Door verdere inwerking van het chloor verkrijgen wij ook de drie overige substitutieproducten: CH_2Cl_2 als kleurlooze bij 40°C . kokende vloeistof, CHCl_3 als kleurlooze bij 62°C . kokende vloeistof, CCl_4 als kleurlooze bij 77°C . kokende vloeistof. Zij zijn alle drie zwaarder dan water en daarin zoo goed als onoplosbaar. Zij bezitten een aangename reuk maar werken bij het inademen bedwelmend. Opmerkenswaard is het toenemen der kookpunten. Het methaan is een zeer moeilijk condenseerbaar gas. CH_3Cl kookt bij -23°C ., CH_2Cl bij $+40^\circ \text{C}$., CHCl_3 bij 62°C ., CCl_4 bij 77°C . Eerst is het toenemen in kookpunt met een aanmerkelijk verschil gepaard: -23 tot $+40$ is 63° ; later wordt het geringer: $62^\circ-77^\circ$ is slechts 15° onderscheid.

De dampen der beide laatste lichamen zijn niet brandbaar in de lucht; door gloeiende buizen geleid worden zij ontleed; zoo lang zij noch waterstof bevatten, uit zich, bij hooge temperatuur, de neiging van het chloor tot de waterstof en vormt zich ClH , bij CHCl_3 nevens chloor en vrije koolstof en verbindingen van chloor met koolstof. Drijft men ze in vochtigen toestand door een gloeiende buis dan gaan zij in ClH en CO_2 over. Men kan van deze eigenschap soms gebruik maken om het voorhanden zijn van kleine hoeveelheden waar-

waarschijnlijk te maken, b. v. bij opsporing van CHCl_3 in bloed.

De invoering van het eerste Cl-atoom in het methaan gaat, zooals wij gezien hebben gemakkelijk, maar de inwerking van het chloor wordt steeds moeilijker, zoodat wij om het laatste H-atoom van het methaan door chloor te vervangen, reeds in het directe zonlicht, met behulp van warmte, moeten werken of van eene kunstgreep gebruik maken, waarvan wij ons ook in andere gevallen zeer dikwijls bedienen; wij brengen dan het chloor in den status nascens. Hiertoe voegt men bij de stof een weinig jood, PCl_3 , SbCl_3 enz., allen lichamen die met het chloor weinig bestendige verbindingen aangaan. Leidt men er nu een chloorstroom door, dan geeft het jood JCl_3 , het PCl_3 geeft PCl_5 , het SbCl_3 SbCl_5 enz., al deze lichamen laten bij de verhoogde temperatuur weer gemakkelijk het opgenomen chloor varen, dat dan in statu nascendi inwerkt. Door het continueeren van den chloorstroom worden zij, zoodra zij ontleed zijn, weer op nieuw gevormd en wij behoeven dus slechts zeer weinig van die lichamen toe te voegen. Het vrij worden van chloor uit die verbindingen wordt waarschijnlijk nog gemakkelijker gemaakt door de aanwezigheid der waterstofhoudende lichamen, wier waterstof eene zekere aantrekkingskracht op het los gebonden chloor uitoefent. Wij kunnen dit zeer duidelijk bij het jood waarnemen; dit lost met violette kleur in CHCl_3 op; leiden wij er een chloorstroom door, dan wordt de vloeistof ontkleurd, want het JCl_3 is kleurloos; laten wij nu den chloorstroom ophouden, dan gaat de ontwikkeling van ClH door en de vloeistof neemt ten slotte de violette kleur weder aan.

Wij kunnen ons deze lichamen natuurlijk ook nog op andere wijze verschaffen. Bv. het laatste CCl_4 , **tetrachloormethaan** of tetrachloorkoolstof genaamd,

kan men verkrijgen uit zwavelkoolstof door chloor, met behulp van jood of SbCl_5 , of ook wanneer wij dampen van CS_2 met chloor gemengd door verhitte buizen leiden. In beide gevallen vormt zich, zoowel eene verbinding van het chloor met zwavel, als met koolstof. De verbinding van zwavel en chloor wordt door water ontleed, de chloorkoolstof niet en wij kunnen ze dus op die wijze scheiden.

Zeer dikwijls biedt het **trichloormethaan** of chloroform het uitgangspunt, zoowel ter bereiding van het lager als van het hooger gesubstitueerde product, omdat het op later aan te geven wijzen fabriekmatig bereid en zeer goedkoop in den handel gebracht wordt. Zoo kan men bv. het **dichloormethaan** of methyleenchloride (aldus genaamd naar de groep CH_2 , die methyleen heet,) uit chloroform verkrijgen door substitutie van een chlooratom door waterstof. Het is duidelijk dat niet door alle bronnen van H-nascens, die wij vroeger besproken hebben, dit doel bereikt zal worden; zoo bv. door natrium-amalgama en water zouden wij geheele reductie tot methaan krijgen. Wij verschaffen ons in dit geval de H-nascens door middel van zink en ammoniak. Men kan zich de chloorverbindingen ook uit de joodverbindingen door chloor verschaffen bv. $\text{CH}_2\text{J}_2 + \text{Cl}_2 = \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{J}_2$. Ook het broom werkt op methaan, doch alleen bij verhitting; er vormt zich broomwaterstof en **monobroommethaan** (methylbromide) CH_3Br ; voor dit lichaam leeren wij, evenals voor het chloormethyl, later eene geschiktere bereidingswijze kennen. Het is eene kleurlooze, zware, bij 13°C . kokende vloeistof, met aangename reuk, weinig oplosbaar in water. Door verhitten met broom op 250°C . ontstaat hieruit **dibroommethaan** (methyleenbromide) CH_2Br_2 , nevens CHBr_3 . Het methyleenbromide is eene kleurlooze,

zware, bij 80°C . kokende vloeistof, met aangename reuk, die door verdere inwerking van broom in **tribroommethaan** of bromoform overgaat; ook het bromoform is eene zware vloeistof, die bij 150°C . kookt. Het wordt evenals het chloroform gewoonlijk op eene andere wijze bereid. Het **tetrabroommethaan** of tetrabroomkoolstof CBr_4 uit de voorgaande verbinding door broom met behulp van warmte en jood of SbBr_3 verkregen, of wel uit CS_2 en broom, met diezelfde hulpmiddelen, is vast en kleurloos. De kristallen smelten bij 92°C . en koken, doch onder ontleding, bij 188°C .

Men kan zich de broomverbindingen ook uit de joodverbindingen verschaffen door broom; bv. CHJ_3 geeft met broom CHBr_3 .

Ook bij de broomderivaten zien wij het kookpunt stijgen naarmate het broomgehalte hooger wordt: 13°C ., 80°C ., 150°C ., 188°C ., en buitendien zien wij dat de kookpunten der gebroomde verbindingen veel hooger liggen dan die der gechlorde.

Door inwerking van broom op chloroform bij 160°C . heeft men een monobroom-trichloorkoolstof of gebromeerd chloroform verkregen CCl_3Br , als kleurlooze bij 104°C . kokende vloeistof.

Ook de vier joodsubstitutieproducten van het methaan zijn bekend. Reeds gaven wij aan: dat het methylchloride, bij verhitting met kaliumjodide, in methyljodide wordt omgezet. Als bereidingswijze leeren wij later eene geschiktere methode kennen. Direct schijnt het jood niet substitueerend te werken, en wanneer het ook al bij hoogere temperatuur die eigenschap had, dan zou toch de gevormde joodwaterstof weer, als bron van H, terug kunnen substitueeren, zoodat het voor ons zoude zijn alsof er geene werking had plaats gevonden. Slechts dan wan-

neer wij een lichaam toevoegen, dat door het jood niet aangetast wordt, maar dat het gevormde HJ dadelijk wegneemt of ontleedt en zodoende belet te werken, kunnen wij directe substitutie van het jood waarnemen. Als zoodanig wordt in sommige gevallen het joodzuur gebruikt; dit geeft met HJ water en vrij jood.

Het **monojoodmethaan** of methyljodide, CH_3J , is eene zeer zware, kleurlooze vloeistof, die bij 44°C . kookt. De reuk is niet aangenaam, lookachtig. Het wordt door het licht ontleed, onder vrijwording van jood, dat in de vloeistof met donkerbruine kleur oplost en in aethaan, aldus: $2\text{CH}_3\text{J} = \text{C}_2\text{H}_6 + \text{J}_2$. Zoodra de vloeistof donkerbruin gekleurd is houdt de ontleding op. gaat evenwel verder wanneer wij het vrije jood wegnemen, bv. door kwik. Deze eigenschap door het licht ontleed te worden, bezitten de meeste jodiden.

Dijoodmethaan of methyleenjodide wordt gevormd door reductie van trijoodmethaan of jodoform, door middel van joodwaterstof (of jood, phosphor en water) bij verwarming. Het is eene zeer zware vloeistof (spec. gew. 3,34), die bij 180°C . onder ontleding kookt en bij verlaging van temperatuur vast wordt. De kristallen smelten bij 4°C .

Het **trijoodmethaan** of jodoform, welks bereidingswijze eerst later te bespreken is, is vast, gekristalliseerd, helder geel van kleur, met eigendommelijken reuk. Het smelt bij 119°C , is met waterdampen vluchtig, maar op zichzelf niet onontleed distilleerbaar; onoplosbaar in water.

Het **tetrajoodmethaan** of tetrajoodkoolstof is een vermiljoenrood, gekristalliseerd lichaam, maar *uiterst onbestendig*; want bij zachte verwarming en na eenigen tijd ook bij de gewone temperatuur, sneller nog door er een gasstroom over heen te voeren, vervalt het in

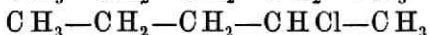
de elementen. Men verkrijgt het uit tetrachloormethaan als men het chloor door jood vervangt, met behulp van een metaaljodide, doch niet kaliumjodide, omdat de temperatuur, bij welke CCl_4 en KJ op elkander werken, voor het tetrajoodmethaan te hoog is. Men neemt dus aluminiumjodide; de inwerking van CCl_4 op het Al_2J_6 is reeds bij de gewone temperatuur zeer heftig, gaat met ontploffing gepaard; men moet derhalve afkoelen en bovendien beide stoffen met een oplosmiddel verdunnen, waardoor de werking gematigd wordt; als verdunningsmiddel wordt zwavelkoolstof gebezigd. Het joodaluminium lost in CS_2 op, het chlooraluminium niet, maar wel de joodkoolstof. Wanneer men dus bij de afgekoelde oplossing van Al_2J_6 en CS_2 , eene oplossing van CCl_4 in CS_2 druppelt, dan ontstaat een neerslag van chlooraluminium, en de vloeistof bevat het CJ_4 , dat door langzame vervluchtiging van de zwavelkoolstof in een stroom droog koolzuurgas kan verkregen worden.

Letten wij op de physische eigenschappen der joodderivaten, dan zien wij dat hun kookpunt veel hoger ligt dan dat van de chloor en broomderivaten, bovendien veel sneller stijgt, van 44°C . bij CH_3J tot 180°C . bij CH_2J_2 ; zoodat reeds de volgende verbinding CHJ_3 niet meer ontleed kan gedistilleerd worden en de laatste zelf geene geringe verwarming verdraagt. De onbestendigheid der joodverbindingen of liever de losheid waarmee het jood aan de koolstof gebonden is, die zich reeds bij het eerste substitutieproduct verraadt, daar het door het licht ontleed wordt, bereikt zijn toppunt bij de verbinding van koolstof met jood alleen.

Bij het aethaan vindt de substitutie der waterstofatomen op dezelfde wijze plaats als bij het methaan. Wij kunnen ons dus chloorderivaten van het aethaan door directe substitutie verschaffen. Daar wij echter reeds

besproken hebben, dat er van het dichlooraethaan twee isomeren bestaan, rijst hier de vraag: welke van die twee of worden ze beiden door directe substitutie gevormd? De ervaring heeft geleerd, dat het tweede Cl-atoom zich plaatst aan hetzelfde C-atoom, dat reeds met Cl verbonden is; er vormt zich dus $\text{CH}_3\text{—CHCl}_2$. Men noemt het **aethylideenchloride**, omdat de groep $\text{CH}_3\text{—CH}$ den naam aethylideen heeft gekregen; het isomeer $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$ heet **aethyleenchloride**, naar de groep $\text{CH}_2\text{—CH}_2$ aethyleen genaamd. Door verdere inwerking van het chloor ontstaan ook de overigen; allen zijn vloeibaar behalve het laatste C_2Cl_6 **hexachlooraethaan** of hexachloorkoolstof. Dit is gekristalliseerd en heeft een kamferachtigen reuk. Ook eenige der broom en joodderivaten van het aethaan zijn bekend, maar niet allen.

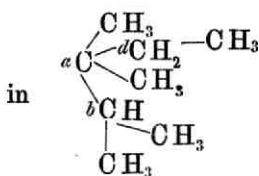
Bij het propaan vraagt men allicht welk waterstofatoom het eerst zal gesubstitueerd worden en zoo ook bij de andere hoogere termen? Het schijnt dat eerst een der aan de middelste koolstofatomen geplaatste H-atomen vervangen wordt, dat bv. uit $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, $\text{CH}_3\text{—CHCl—CH}_3$ ontstaat en uit $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$



evenwel nevens

$\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{—CH}_3$ en $\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$; de reden hiervan zal ons eerst later, duidelijk kunnen worden. Wij bepalen ons hier tot de vermelding van de nomenclatuur dier derivaten. Wij noemen in eene rij van aaneengeschakelde koolstofatomen (een koolstofketen of kern) die C-atomen, welke drie verbindingseenheden hebben, die niet aan koolstof gebonden zijn, **primaïr** geplaatste, die welke twee niet aan C gebondene verbindingseenheden hebben: **secundair** geplaatste en die welke slechts ééne niet aan

C gebondene verbindingseenheid bezitten: **tertiair** geplaatste koolstofatomen. Duidelijker wellicht, omdat het meer met de benaming in overeenstemming is, klinkt de volgende definitie: een primair koolstofatoom staat met één ander C-atoom in verbinding, een secundair koolstofatoom staat met twee andere C-atomen, een tertiair met drie en een quaternair met vier andere C-atomen in verbinding. Men kan evengoed andere definities geven, maar een voorbeeld zal het beter ophelderen:



is *a* een quaternair, *b* een tertiair, *d* een secundair, al de overigen primaire koolstofatomen. De verbindingen heeten dus primaire enz. als de groep, die de functie van het lichaam bepaalt, aan een primair enz.

koolstofatoom zich bevindt; dus is $\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_3$ secundair chloorpropan of secundair propylchloride; $\text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ primair propylchloride enz. Kommen er in de verbindingen meerdere secundaire koolstofatomen voor, dan onderscheidt men ze met de grieksche letters $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ enz., bv. $\text{CH}_3 - \underset{\alpha}{\text{CHCl}} - \underset{\beta}{\text{CHCl}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$.

Van vele der hoogere termen der methaankoolwaterstoffenreeks kent men slechts de mono- en dihalogeensubstitutieproducten. Hunne kookpunten stijgen met het koolstofgehalte, en die der jodiden liggen steeds hoger en verder uit elkaar dan van de chloriden en bromiden. Van daar dat men een mengsel dezer koolwaterstoffen ter scheiding eerst in de jodiden omzet, deze door gefractioneerde distillatie scheidt en dan weder het jood door waterstof vervangt. De methode is omslachtig en er gaat veel materiaal met al die bewerkingen verloren, maar men bereikt het doel vrij goed, althans beter dan

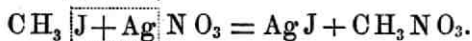
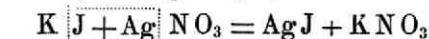
door directe toepassing der gefractioneerde distillatie op het oorspronkelijke mengsel.

De werking van het chloor op de vloeibare koolwaterstoffen is reeds moeilijker dan op de gasvormige en moet altijd met behulp van jood plaats hebben; nog moeilijker wordt zij bij de hoogste vaste termen het paraffine, maar leidt daarenboven tot weinig resultaten, want zooals wij reeds opgaven wordt bij voorkeur waterstof aan secundair geplaatste C-atomen vervangen en de secundaire halogeenvverbindingen zijn in den regel veel onbestendiger dan de primaire; de hoogere zijn gewoonlijk niet ontleed distilleerbaar.

De hier kortelijk besproken halogeenderivaten nu zijn door de groote neiging der halogenen tot de metalen, neiging die in deze verbindingen niet opgeheven maar bewaard blijft, de middelen waardoor wij andere groepen of elementen met de koolstof kunnen verbinden. Dat in de halogeenvverbindingen niet alleen de karakteristieke eigenschap der halogenen maar ook de eigenschappen der koolwaterstofresten voorhanden zijn, blijkt genoeg uit het feit: dat de nog overige waterstofatomen steeds, evenals in de oorspronkelijke koolwaterstoffen, door halogenen vervangbaar zijn.

Zooals wij zagen wordt het jood uit deze verbindingen het gemakkelijkst los gemaakt, want de geïodeerde koolwaterstoffen worden reeds door het licht ontleed, onder vrijworden van jood; dit is eene der redenen waarom men zich meer van deze, dan van de gechlloreerde en gebromeerde bedient, en in sommige gevallen bedienen moet. Zoo gaat het ook met de metaalverbindingen; het is lang niet onverschillig welke men aanwendt; laten wij voor sommigen goedkoopte en gemakkelijker bereiding gelden, voor andere moet men letten op de neiging van het halogeën tot het metaal, want deze is weder niet

voor alle metalen en halogenen dezelfde. Wij weten bv. dat het kalium zich met broom bij de gewone temperatuur onder vuurverschijning verbindt, terwijl het natrium in broom bewaard kan worden, zonder dat er verbinding intreedt. Wij zagen dat CH_3Cl met KJ , KCl en CH_3J (maar ook vrij jood en C_2H_6) leverde; omgekeerd worden de jodiden door verhitting met HgCl_2 (mercurichloride) in chloriden omgezet. Ook moet er op gelet worden 1^e of de groep, die men invoeren wil, sterk of los met het metaal verbonden is, bv. op CCl_4 , KJ te laten werken ging niet, maar wel Al_2J_6 , omdat het jood veel lossier met het aluminium dan met het kalium gebonden is, en 2^e of hare verbinding met de koolwaterstofresten eene bij de gebruikte temperatuur bestendige is; bovendien moet men zeer dikwijls de oplosbaarheid van de reageerende verbindingen en van de producten der reactie in bepaalde oplosmiddelen in 't oog houden. Bv. CH_3J werkt bijna niet op eene oplossing van zilvernitraat in water, omdat CH_3J in water bijna niet oplosbaar is, maar voegt men CH_3J bij eene oplossing van zilvernitraat in wijngeest, dan slaat onmiddellijk joodzilver neer, even snel als wanneer men KJ en AgNO_3 , in water opgelost, bij elkander voegt. De reactie verloopt ook op analoge wijze, zooals de vergelijkingen toonen:



Nemen wij nog een voorbeeld: CH_3Cl is oplosbaar in azijnzuur, ook natriumacetaat lost hier in op; in oplossing te zamen gebracht, werken zij bij 100° C. op elkaar en vormt zich dat chloornatrium in azijnzuur weinig oplosbaar is, naar de vergelijking: $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{NaO}_2\text{C}_2\text{H}_3 = \text{NaCl} + \text{CH}_3\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2$. In beide gevallen leeren wij uit de producten der reactie: dat de resten der koolwaterstoffen zich als metalen gedragen en wij zijn derhalve

geneigd hunne halogeenvbindingen met de halogeenvbindingen der metalen te vergelijken, waarbij wij groote overeenkomst zullen aantreffen. Wij zullen ze nu even laten rusten, omdat wij ze binnenkort nog eens ter sprake brengen, als wij eene andere bereidingswijze leeren kennen, die ons het bovenopgestelde vermoeden omtrent haar gedrag bevestigen zal. Genoeg blijkt uit deze voorbeelden dat de halogeenvbindingen geschikt zijn voor dubbele ontleding, zooals men dit kortweg noemt. Deze eigenschap is ook de oorzaak dat men ze niet in de natuur aantreft. Om op hen te laten werken gebruikt men meestal kalium-, natrium- en zilververbindingen, en men zal na het besprokene gemakkelijk inzien waarom.

Die geschiktheid voor dubbele ontleding vertoont zich het beste bij de primaire verbindingen en wordt minder sterk als er meer halogeenaatomen aan hetzelfde C-atoom zich bevinden, doch ook om andere redenen, waarover later. Wij zien bv. in alcoholische oplossing CH_3Cl dadelijk met eene alcoholische oplossing van AgNO_3 een neerslag geven van AgCl , terwijl CHCl_3 dit niet doet.

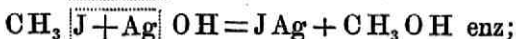
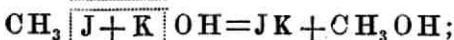
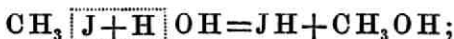
II. Tweewaardige elementen bevattende verbindingen.

A. Zuurstofverbindingen

(en corresponderende zwavelverbindingen.)

§ 1. ALCOHOLEN (*samengestelde aethers, aethers enz*).

Reeds in de inleiding bespraken wij, dat men onder de benaming: alcoholen, lichamen verstaat, die een zuurstofatoom bevatten, dat met ééne verbindingseenheid aan een koolstofatoom, met de andere aan waterstof verbonden is; daar echter ook de zuren zulk een zuurstofatoom hebben, voegen wij er bij: terwijl aan dit koolstofatoom de overige verbindingseenheden door andere elementen, mits niet door zuurstof, verzadigd zijn. Zij bevatten de atoomgroep OH aan een koolstofatoom, dat met geen andere zuurstofatomen verbonden is. Dit leeren wij uit hunne vorming uit de halogeenverbindingen der koolwaterstofresten met lichamen die de groep OH bevatten, bv.

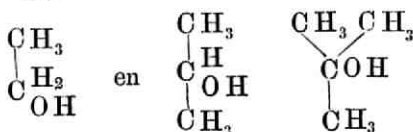


de hogere termen der homologe reeks ontstaan op analoge wijze.

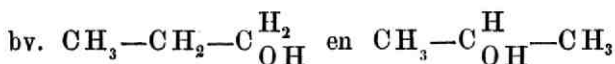
Wij kunnen ook zeggen: alcoholen zijn koolwaterstoffen waarin één of meer waterstofatomen, die niet aan hetzelfde C-atoom geplaatst zijn, door even zoovele groepen OH vervangen zijn. Dit bleek door de formule der alcoholen met die der koolwaterstoffen van hetzelfde koolstofgehalte te vergelijken en uit de aangehaalde vormingswijze, want direct kunnen wij de groep OH niet in de plaats van waterstof invoeren; het zal ons later blijken waarom. Ook gaven wij toen reeds aan, dat lichamen, die meer dan eenmaal de groep OH aan hetzelfde C-atoom bevatten, door ons niet met zekerheid zijn afgezonderd; maar dat bij koolstofketens of kernen, die uit meer dan een koolstofatoom bestaan, de groep OH aan ieder koolstofatoom kan voorkomen, bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$.

Zulk een lichaam, dat tweemaal de groep OH bevat, heeft de eigenschappen van twee moleculen van een dat slechts ééne OH groep heeft, het heeft dus de waarde van twee zulke moleculen; men noemt ze derhalve *tweewaardige* alcoholen, terwijl zij die slechts ééne OH groep bevatten *éénwaardige* heeten. Bij een kern van 3 C-atomen kunnen 3 OH groepen voorkomen en deze lichamen heeten dan *driewaardige* alcoholen, bv. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$. Met 4 C-atomen kunnen 4 OH groepen verbonden zijn, dit geeft *vierwaardige* alcoholen en zoo vervolgens *vijf-*, *zeswaardige* enz. als er vijf, zes of meer C-atomen in het molecuul zijn, die met eene OH groep verbonden zijn. (Men noemt ze ook *mono-di-trihydrische* alcoholen enz.). Reeds bij den 3^{den} term kunnen isomeren optreden, want wij hebben hier dezelfde gevallen te verwachten als bij de halogeenderivaten, omdat hier eene eenwaardige groep waterstof vervangt, uitgenomen de gevallen van substitutie van meer waterstofatomen aan een zelfde C-atoom. Wij zullen dus primaire, secundaire

en tertiaire alcoholen kunnen verwachten: *Primaire* als het C-atoom, dat de groep OH bindt, met één ander C-atoom, *secundaire* als dat C-atoom met twee andere, *tertiaire* als het met drie andere C-atomen in verbinding staat. Bv.



Vergelijken wij deze formules met die van den 1^{en} term $\text{CH}_3\text{—OH}$, dan schijnen ze ons den 1^{en} term, waarin een, twee of drie H-atomen van de groep CH_3 vervangen zijn. Hierop berust de benaming van sommige alcoholen, men geeft den 1^{en} term voor dat geval den naam van carbinol en noemt dus het lichaam door onze derde formule voorgesteld trimethylcarbinol, d. w. z. carbinol waarin 3 H-atomen door methylgroepen vervangen zijn. Van de normale koolwaterstoffen kunnen wij alleen primaire en secundaire alcoholen hebben,

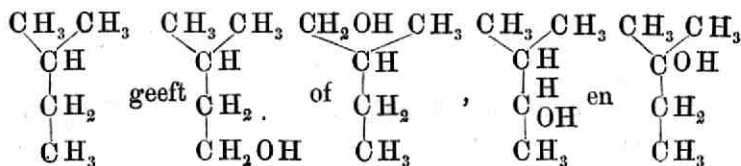


primaire propylalcohol.

secundaire propylalcohol.

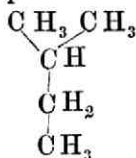
bij de hoogere termen, waar meer secundaire plaatsen zijn, onderscheidt men ze dan weer door de grieksche letters α , β , γ , δ enz.

Bij de isokoolwaterstoffen kunnen wij zoowel primaire en secundaire als tertiaire aantreffen: bv.

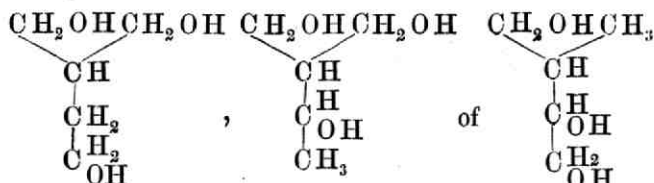


Wij zien hier zelfs twee verschillende primaire alcoholen.

Duidelijk is het dat de meerwaardige alcoholen of geheel primair of gedeeltelijk primair, secundair of tertiair kunnen zijn, bv. $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ is tweemaal primaire en eens secundaire alcohol; de koolwaterstof



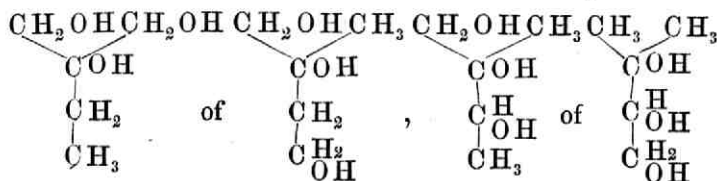
zal dus de volgende driewaardige alcoholen kunnen geven:



drie maal primair.

2 maal prim. 1 maal sec.

2 maal prim. 1 maal sec.



2 m. prim. 1 m. tert.

2 m. prim. 1 m. tert.

1 m. prim.

1 m. prim.

1 m. sec. 1 m. tert. 1 m. sec. 1 m. tert.

Bedenkt men nu dat de koolwaterstof C_5H_{12} zelf reeds eenige isomeren heeft, dan ziet men dat het aantal isomeren der meerwaardige alcoholen vrij groot wordt. Maar reeds bij de hoogere termen der eenwaardige alcoholen kan men een groot aantal isomeren verwachten, die evenwel niet allen bekend zijn.

De 1^e term heet methylalcohol en heeft geen isomeren.

De 2^{de} term heet aethylalcohol en heeft geen isomeren.

De 3^{de} term heet propylalcohol en heeft twee isomeren, beide bekend.

De 4^{de} term heet butylalcohol en heeft vier isomeren, allen bekend.

De 5^{de} term heet amylalcohol en kan acht isomeren hebben, waarvan zes bekend zijn.

De 6^{de} term heet hexylalcohol en kan 17 isomeren hebben, waarvan zeven bekend zijn.

De 7^{de} term heet heptylalcohol en kan 38 isomeren hebben, waarvan zes bekend zijn.

Van de octyl-nonyl- enz. alcoholen zijn er nog minder bekend, ofschoon het te verwachten aantal nog grooter is. Wanneer wij evenwel de eigenschappen der alcoholen hebben leeren kennen, zal het ons duidelijker worden niet alleen waarom die hoogere termen zoo weinig bekend zijn, maar ook dat niet alle isomeren, die de theorie aangeeft, bestaanbaar zullen zijn.

Behalve de reeds opgegeven vormingswijze zijn er nog vele, want men kan de alcoholen uit alle andere derivaten langs grooteren of kleineren omweg verkrijgen; wij leeren die methoden van zelf later kennen, en zullen nu allereerst de eigenschappen geheel in 't algemeen constateeren. Zooals reeds in de inleiding gezegd is, moeten zij, als bestaande uit resten van koolwaterstoffen en uit groepen OH, de eigenschappen van beide, hoewel eenigszins door het gelijktijdig voorhanden zijn gewijzigd, bezitten. Houden wij ons in de eerste plaats met de groep OH bezig. Deze komt in het water voor en wij kunnen dus nog eenige van de eigenschappen van het water terugvinden bij de alcoholen. 1^e Laten wij natrium of kalium op water werken, dan wordt een waterstofatoom verdreven, in vrijheid gezet en het metaal neemt de plaats daarvan in, er vormt zich NaOH. Laten wij nu op een alcohol, en wij kiezen den gewonen alcohol of aethylalcohol als voorbeeld, natrium werken, ook dan wordt er waterstof vrij en het metaal neemt hare plaats

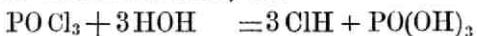
in. C_2H_5OH geeft C_2H_5ONa . Deze verbindingen (alcoholaten) zijn vast, in alcohol oplosbaar en kunnen met alcohol zeer bestendige moleculairverbindingen leveren, die fraai kristalliseeren. Om bv. het natriumaethylaat, dat 3 moleculen alcohol bevat, daarvan te bevrijden, moet men het in een stroom waterstofgas (waarin de alcohol dampen sneller diffundeeren en dus weggevoerd worden) langen tijd tot $190^\circ C$. verhitten, ofschoon de aethylalcohol reeds bij $78^\circ C$. kookt.

Door water worden de alcoholaten ontleefd; er vormt zich weder alcohol en de base, bv. $C_2H_5ONa + HOH = C_2H_5OH + NaOH$. Zij geven dergelijke reacties als de basen, bv. $C_2H_5J + NaOH$ geeft $C_2H_5OH + NaJ$ en $C_2H_5J + NaOC_2H_5 = C_2H_5OC_2H_5 + NaJ$. Evenals wij in de basen het middel hebben de groep OH in eene verbinding in te voeren, hebben wij in de alcoholaten het middel om de zuurstof verbonden met een koolwaterstofrest, bv. de groep oxaethyl— OC_2H_5 , in te voeren, zooals wij later zullen zien.

Nemen wij 2^e phosphorpentachloride PCl_5 dit werkt op water en op vele zuurstofbevattende lichamen zoodanig in, dat het één zuurstofatoom tot zich trekt en twee chlooratomen afgeeft, bv. $PCl_5 + HOH = POCl_3 + HCl$ $ClH = POCl_3 + 2ClH$; zoodra in het water het zuurstofatoom, dat de beide waterstofatomen vereenigt, weggenomen en door twee chlooratomen vervangen wordt, die, daar zij slechts éénwaardig zijn, maar met één waterstofatoom verbonden kunnen zijn, valt het molecuul tot 2 moleculen chloorwaterstof uiteen. Op dezelfde wijze zal het PCl_5 op alle lichamen, die de groep OH bevatten, kunnen inwerken; het gevolg zal dan zijn vorming van een molecuul ClH en een molecuul bestaande uit de groep die met OH verbonden was en het tweede chlooratoom, aldus: $PCl_5 + C_2H_5OH = POCl_3 + C_2H_5Cl, ClH$.

Er zal dus bij de werking van PCl_3 op de alcoholen behalve de corresponderende gechlorde koolwaterstof ClH moeten optreden. De werking van SbCl_3 , van PBr_3 of PJ_3 verlopen op dezelfde wijze.

Maar ook POCl_3 en evengoed PCl_3 werken op water en op lichamen die de groep OH bevatten en wel onder vorming van drie moleculen ClH , bv.



en bij een alcohol. $\text{POCl}_3 + 3\text{HOC}_2\text{H}_5 = 3\text{ClH} + \text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, althans in hoofdzaak. Deze eigenschap komt aan alle zuurchloriden ook aan de koolstofhoudende toe. Zuurchloriden zijn chloorverbindingen die tot de zuurstofhoudende zuren in zoodanige betrekking staan, dat zij chlooratomen hebben waar die zuren OH groepen bevatten. Zij worden uit de zuren gevormd door de groep OH door Cl te vervangen en gaan bij de omgekeerde reactie, door behandeling met water, weer in zuren over. Zoo is POCl_3 het chloride van het orthophosphorzuur $\text{PO}(\text{OH})_3$ en PCl_3 het chloride van het phosphorigzuur PO_3H_3 . De chloriden der koolstofhoudende zuren

bv. $\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$, chloride van het azijnzuur worden dáár-

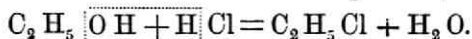
om zeer dikwijls gebruikt, in de plaats der phosphorchloriden, om bij een lichaam de functie van alcohol aan te toonen, omdat de phosphorchloriden nevenreacties te weeg brengen.

De beide behandelde eigenschappen, waarbij nog vele anderen te voegen zijn, mogen voldoende wezen om aan te toonen, dat de alcoholen zich nog in sommige gevallen als het water gedragen. De punten waarin zij verschil toonen zullen ons het beste in 't oog springen als wij de alcoholen nog eens vergelijken met de hydroxyden der metalen of basen. De resten der koolwaterstoffen toch waardoor deze verschillen teweeggebracht

worden, toonen in vele opzichten groote overeenkomst met de metalen en hun invloed op de eigenschappen der groep OH zal dus ook met die der metalen overeenkomen.

Een hoofdkenmerk der basen is dat zij met zuren zouten leveren, d. w. z. dat de groep OH, met een waterstofatoom van het zuur, water vormt en het metaal de plaats van de waterstof inneemt, b. v.: $\text{H} \boxed{\text{Cl}} + \text{K} \boxed{\text{OH}} = \text{HOH} + \text{KCl}$ of als de basen meer groepen OH bevatten, b. v.: $\text{Zn} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ evenzoo met andere zuren b. v.: $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2(\text{KOH}) = \text{SO}_4\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
 $\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{ZnSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ enz.

Zoo geven ook de alcoholen met zuren zouten, waarin de koolwaterstofresten als metalen optreden, b. v.:



Twee punten van verschil merken wij evenwel op tusschen de hydroxyden der metalen en die der koolwaterstofresten; terwijl nl. KOH en HCl hevig op elkaar werken reeds bij de gewone temperatuur moet men om HCl op een alcohol te laten werken, verhitten. Terwijl de omzetting bij KOH en HCl zelfs in zeer verdunde waterige oplossingen plaats heeft, gebeurt ze bij de alcoholen in waterige oplossing niet en zelfs zonder water niet geheel, omdat er water gevormd wordt en dit reeds voldoende is om de reactie tegen te gaan of liever het gevormde product op nieuw in de oorspronkelijke lichamen terug te brengen. Terwijl de zouten der metalen, althans de meeste, zeer bestendig zijn tegenover water, zijn de zouten der koolwaterstofresten veel minder bestendig, zij worden door water bij verhoogde temperatuur in het zuur en het hydroxyde omgezet. Eene volkomen omzetting van $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en HCl b. v. tot $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ en H_2O kan

alleen dan plaats hebben als wij eene stof toevoegen die, zonder te werken op een der beide reageerende lichamen, alleen het water, op het oogenblik zijner vorming, wegneemt en vasthoudt; als zoodanig kunnen wij in dit geval het chloorzink $ZnCl_2$ gebruiken.

De zouten waarin koolwaterstofresten als metalen fungeeren en die dus uit de alcoholen, als de hydroxyden dezer resten, door middel van zuren gevormd worden, noemt men **samengestelde aethers** (esters). Wij ontmoeten onder hen in de eerste plaats de chloriden, bromiden en jodiden, de zouten of samengestelde aethers van halogeenwaterstofzuren; maar dit zijn niet anders dan de reeds vroeger behandelde gechloorde, gebroomde en gejodeerde koolwaterstoffen, waarvan wij nu eene betere bereidingswijze leeren kennen, die ons hen tevens in een ander licht doet beschouwen en hunne eigenschap om voor dubbele ontleding geschikt te zijn verder verklaart. Om ons de chloriden te verschaffen kunnen wij de alcoholen in de koude met HCl verzadigen en daarna in gesloten toestellen op $100^\circ C$. verhitten. De reactie verloopt dan evenwel slechts ten deele of liever het water, dat er door ontstaat, zet het gevormde chloride weer in alcohol en ClH om. Er zal dus een oogenblik komen, een toestand van evenwicht, waarin evenveel moleculen C_2H_5Cl gevormd als ontleed worden. Beter is het op de alcoholen een mengsel van SO_4H_2 en $NaCl$ te laten werken. Voorloopig vatten wij het zoo op alsof het HCl in statu nascendi was dat hierbij werkt, later zullen wij zien dat men het nog op eene andere wijze kan verklaren, hoewel het hoogstwaarschijnlijk is dat beide processen nevens elkander verlopen. Het beste gaat het als men droog ClH door alcohol voert, waarin $ZnCl_2$ is opgelost en die niet zoo hoog verhit is dat het $ZnCl_2$ op den alcohol zelven wateronttrekkend gaat werken. Het

$ZnCl_2$ neemt het gevormde water op en houdt het hardnekkig vast.

Om ons de bromiden en jodiden te verschaffen laten wij broom en phosphor of jood en phosphor op de alcoholen inwerken. Men kan roode of gele phosphor nemen en de alcoholen behoeven niet geheel watervrij te zijn. Brengen wij alcohol en rooden phosphor in een kolfje met opstijgend koelvat voorzien en later voorzichtig uit een scheidtrechter broom toevoelen dan heeft er eene heftige werking plaats; eerst wordt phosphorbromide gevormd, dat onmiddellijk door den alcohol ontleed wordt, het vrij wordende broomwaterstof werkt dan in statu nascendi verder op den alcohol; is de behoorlijke hoeveelheid broom er bij dan kan men afdistilleeren, het product, ter bevrijding van vrij BrH , met verdunde natronloog schudden, dan met water waschen, met gesmolten chloorcalcium droogen en distilleeren. Nemen wij gewone phosphor en alcohol in een kolf waarin van boven een bol bevestigd is, die het jodium bevat en daaraan een opstijgend koelvat; verwarmen wij nu den alcohol dan gaat hij in damp over, condenseert in het koelvat, droppelt dan op het jodium, lost hiervan op en valt in den kolf terug, waar de phosphor zich met het jodium dadelijk verbindt en de gevormde verbinding door den alcohol ontleed wordt, zooals als bij het broom vermeld is. Dit zijn de gewone bereidingswijzen voor de chloriden, bromiden en jodiden, die slechts een atoom halogeen bevatten. Nevenbij worden steeds phosphorzure aethers gevormd, want niet alleen de halogeenwaterstofzuren vormen samengestelde aethers met de alcoholen maar alle zuren, ook de koolstofhoudende; nemen wij b. v. azijnzuur en verhitten het met alcohol, dan ontstaat de azijnzure aethylaether, hoewel in kleine hoeveelheid, meer als wij een azijnzuur zout met alcohol en zwavelzuur distilleeren.

Nemen wij ook voorbeelden onder de meerbasische zuren, dat zijn die zuren, die meer dan één, door metaal vervangbaar, H-atoom bezitten en dus meer dan ééne rij zouten vormen. Het zwavelzuur bv. kan twee rijen zouten geven, de *zure*, waarin slechts een, de *neutrale*, waarin twee waterstofatomen vervangen zijn; KHSO_4 en K_2SO_4 . Het eerste is, zoo als de naam reeds aanduidt, een lichaam met dubbele functie; het is een zout daar het metaal bevat, maar tevens nog een éénbasisch zuur, omdat het nog een door metalen vervangbaar H-atoom bezit; van daar den naam zuur zout. Het tweede is alleen zout, het normale of beter neutrale zout; beide kunnen ontstaan door SO_4H_2 op KOH te laten werken; eerst ontstaat dan het zure zout $\text{SO}_4\text{KH} + \text{KOH} = \text{SO}_4\text{KH} + \text{H}_2\text{O}$ en door toevoeging van meer KOH het neutrale $\text{SO}_4\text{KH} + \text{KOH} = \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$; bovendien verloopt de werking geheel volgens de vergelijking, en blijft er, als de juiste hoeveelheden genomen zijn, noch zuur noch base vrij. Ook met de alcoholen vormt het SO_4H_2 samengestelde aethers. Mengden wij aethylalcohol en zwavelzuur dan ontstaat de zure zwavelzure aethylaether $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H}$, ook aethylzwavelzuur genaamd, omdat hij nog een éénbasisch zuur is, nog één waterstofatoom bevat dat door metalen kan vervangen worden. Maar al de alcohol en al het zwavelzuur werken niet zóó op elkander, van beiden blijft een gedeelte vrij, door het gevormde water dat in staat is het aethylzwavelzuur weer in alcohol en zwavelzuur om te zetten. Wij kunnen wel de gevormde hoeveelheid aethylzwavelzuur vermeerderen door meer zwavelzuur toe te voegen, dit verbindt zich met het gevormde water, doch een zekere grens kunnen wij toch niet overschrijden. Voegen wij meer alcohol toe, dan ontstaat niet de neutrale zwavelzure aether, neen de alcohol blijft eenvoudig buiten werking, zelfs als wij vrij aethyl-

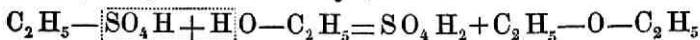
zwavelzuur nemen met alcohol, toch ontstaat de neutrale aether niet. Wij zien dus ook hier weder zoowel overeenkomst als verschil tusschen de hydroxyden der metalen en de alcoholen.

Wij kunnen het aethylzwavelzuur gemakkelijk scheiden van het onverbonden zwavelzuur, door beiden in bariumzouten om te zetten; het bariumsulfaat is onoplosbaar, het bariumaethylsulfaat is oplosbaar in water. De zouten van het aethylzwavelzuur zijn, zoowel als het vrije zuur, tamelijk onbestendig d. w. z. zij kunnen geene verwarming met water verdragen, zonder ontleed te worden. Zij nemen dan de elementen van het water op en geven zwavelzuur en alcohol; de zouten zijn wel bestendiger dan het vrije zuur vooral bij de hoogere termen, maar hunne oplossingen kunnen toch niet gekookt worden, zonder gedeeltelijke ontleding. Koken wij bv. een oogenblik de oplossing van het bariumzout, dan wordt zij troebel, door de vorming van onoplosbaar bariumsulfaat. Maar het vrije aethylzwavelzuur is niet alleen een zuur, het is ook een samengestelde aether, een zout, het moet dus voor dubbele ontleding geschikt zijn; wij zullen op dien weg andere samengestelde aethers kunnen krijgen, bv. $C_2H_5SO_4H + NaCl = C_2H_5Cl + SO_4HNa$; dit is de tweede uitlegging voor de vorming der samengestelde aethers met behulp van zwavelzuur uit een alcohol en een zout van het zuur waarvan men den aether wenscht, waarop wij daar straks doelden; het resultaat is zoo als wij nu zien hetzelfde; zoo ook $NaO_2H_3C_2 + C_2H_6O + SO_4H_2 = C_2H_5SO_4H + NaO_2H_3C_2 + H_2O = C_2H_5O_2H_3C_2 + SO_4HNa + H_2O$. Wij kunnen ook door droge distillatie van een mengsel van een zout van het aethylzwavelzuur bv. kaliumaethylsulfaat, $KC_2H_5SO_4$, met een ander zout bv. natriumacetaat $NaO_2H_3C_2$ de dubbele ontleding bewerken. $KC_2H_5SO_4 + NaO_2H_3C_2 =$

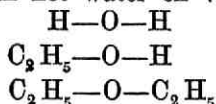
$\text{KNaSO}_4 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2$ en hebben dus nu reeds verschillende wijzen voor de vorming van samengestelde aethers uit de alcoholen leeren kennen als: directe inwerking van zuren, en van zuurchloriden op alcoholen, dubbele ontleding tusschen den zuren zwavelzuren aether of een zout er van met een ander zout, of dubbele ontleding tusschen een halogeenather en een ander zout. Wij zien uit de vorming der samengestelde aethers door zuren: dat de alcoholen nog wel gelijkenis met de metaalhydroxyden vertoonen, maar veel zwakkere hydroxyden zijn dan zij; zij zullen altijd, niet alleen door KOH , NaOH etc., maar ook zelfs door H_2O uit hunne verbindingen worden vrij gemaakt. Hierop berust dan ook de vorming der alcoholen uit de samengestelde aethers, die soms in de natuur voorkomen. Wij behandelen deze dan met kaliloog, een proces dat men den naam van *verzeepen* geeft, waarover later; de zuren treden dan in den vorm van zouten op b. v. $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ chloorwaterstofzure aethylather, aethylchloride $+ \text{KOH} = \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aethylalkohol $+ \text{KCl}$ kaliumchloride of chloorwaterstofzuur kalium. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4\text{H} + 2\text{KOH} = \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ enz.

Zooals wij zeiden ontstaat de neutrale zwavelzure aether niet, door toevoeging van alcohol aan het aethylzwavelzuur, noch in de koude, noch door verwarming; toch werken bij eene bepaalde temperatuur de beide lichamen op elkander en wel zoo als wij mogen verwachten; wij hebben nl. gezien hoe het water werkt op het aethylzwavelzuur, de elementen van het water, die bij de vorming van den aether waren uitgetreden, worden dan weder opgenomen, de zuurrest krijgt de waterstof, de alcoholrest de groep OH terug en er ontstaat weder zuur en alcohol; wij hebben verder geconstateerd dat de alcoholen zich, omdat zij de groep OH bevatten, als water kunnen gedragen en vermoeden dat dit ook hier

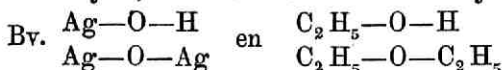
het geval kan zijn. Dit is ook inderdaad zoo, de zuurrest krijgt de waterstof terug en de alcoholrest krijgt niet hydroxyl maar oxaethyl, aldus:



Deze lichamen noemt men **aethers**; vergelijken wij hunne formule met die van het water en van den alcohol



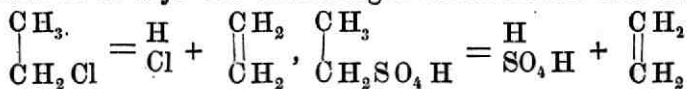
dan zien wij den alcohol als water, waarin 1 H-atoom door een koolwaterstofrest is vervangen en den aether, als water, waarin beide H-atomen door koolwaterstofresten zijn vervangen. Herinneren wij ons dat die koolwaterstofresten zich als metalen gedragen, dan zien wij in den aether het oxyde, waarvan de alcohol het hydroxyde is.



Dat deze vergelijking volkomen juist is blijkt uit de volgende vormingswijze der aethers. Evenals uit $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ en $\text{AgOH}:\text{AgJ}$ en $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ontstaat, wordt uit Ag_2O en $2\text{C}_2\text{H}_5\text{J} : 2\text{AgJ}$ en $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ gevormd. De inwerking is zelfs zoo heftig dat men moet afkoelen. De aethers moeten dus door opneming van de elementen van het water in den corresponderenden alcohol en wel in twee moleculen daarvan overgaan. Dit is ook het geval, hoewel niet zeer gemakkelijk. Het zijn vrij bestendige, neutrale lichamen, die bestaan uit twee koolwaterstofresten, welke door één tweewaardig zuurstofatoom vereenigd zijn. Niet altijd zijn deze koolwaterstofresten dezelfde, het kunnen zeer goed twee verschillende zijn, dan noemt men ze gemengde aethers b. v. $\text{CH}_3-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$, methylaethylaether, terwijl $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$ methylaether, $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$ aethylaether of kortweg aether genoemd wordt. Reeds vroeger hebben wij even

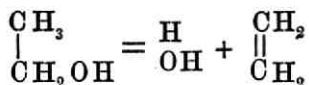
eene andere vormingswijze dezer lichamen aangestipt, nl. uit de halogeenvbindingen op alcoholaten bv. $C_2H_5J + NaOC_2H_5 = NaJ + C_2H_5OC_2H_5$; doch hierbij ontstaan, zooals wij later zullen zien, vele nevenproducten. Volgens beide methoden kan men de gemengde aethers krijgen, men laat dan den zuren zwavelzuren aether niet op denzelfden maar op een anderen alcohol werken bv. $C_2H_5-SO_4H + H-O-CH_3 = C_2H_5-O-CH_3 + SO_4H_2$ en volgens de tweede methode neemt men de halogeenvbinding en het alcoholaat van verschillende alcoholen bv. $CH_3J + NaOC_2H_5 = NaJ + CH_3OC_2H_5$ enz. De aethers zijn uitstekende oplosmiddelen voor vele stoffen, omdat zij door zeer weinig lichamen aangegrepen worden.

Wij zagen hoe zich de zure zwavelzure aether bij verhitte gedraagt tegenover water en tegenover alcoholen en vragen nu hoe hij zich op zich zelf gedraagt, als hij verhit wordt, of dán wellicht uit twee moleculen, onder vorming van zwavelzuur, de neutrale zwavelzure aether geboren wordt. Dit is niet het geval, hij gedraagt zich bij verhitte op zich zelf juist zooals de halogeenvwaterstofzure aethers doen. Wij hebben reeds aangegeven dat bij hen dán de neiging van het halogeen tot de waterstof zich uit en dus halogeenvwaterstof gevormd wordt, wat er van de koolstofhoudende rest wordt hebben wij niet aangegeven. Drukken wij ons eenigszins anders uit, dan zeggen wij: er splitst zich in beide gevallen het zuur af, waarvan wij den samengestellten aether hebben, dus in 't eene geval halogeenvwaterstof, in 't andere zwavelzuur en er blijft een onverzadigde koolwaterstof over bv.



Veel gemakkelijker heeft ditzelfde proces plaats bij de secundaire derivaten, waarvan wij reeds vroeger opgaven dat vele niet ontleed distilleerbaar zijn.

Wij hebben dus in de verhitting dezer samengestelde aethers een middel om van de verzadigde lichamen tot de onverzadigde te komen. Wij kunnen ook direct uit de alcoholen, door sterke wateronttrekkende middelen, onverzadigde koolwaterstoffen krijgen bv. met P_2O_5 , $ZnCl_2$ enz.

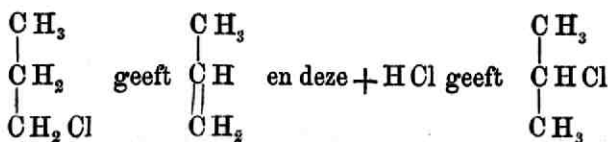


Er vormen zich dan nevenbij de aethers, die uit 2 moleculen der alcoholen minus de elementen van het water bestaan en andere producten afhankelijk van de stof, die als H_2O onttrekkend middel gebezigd wordt. Vele secundaire alcoholen verliezen reeds bij verhitting op zich zelf de elementen van het water en gaan in onverzadigde koolwaterstoffen over.

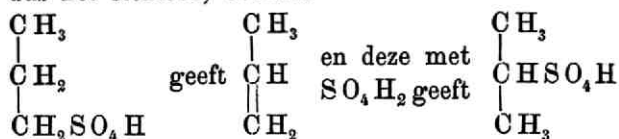
Nu wij zien hoe wij tot de onverzadigde lichamen komen kunnen, willen wij ook even bespreken hoe wij terug kunnen keeren en wel om ons iets duidelijk te maken dat vroeger aangestipt is.

In de inleiding werd reeds opgegeven dat de onverzadigde koolwaterstoffen zich daardoor van de verzadigde onderscheiden, dat zij in staat zijn zich direct met andere lichamen te verbinden of zooals men gewoonlijk zegt: dat zij geschikt zijn voor additie.

Zij verbinden zich bv. met de halogeenwaterstofzuren en met zwavelzuur en hierdoor krijgen wij weder samengestelde aethers, doch niet altijd dezelfde, waaruit zij ontstaan zijn, althans bij de hoogere termen waar isomeren bestaan, bv.

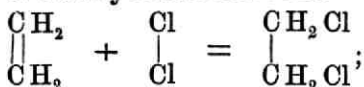


dus het isomeer; evenzoo



dus het isomeer en wij zien hierin een middel om de primaire in secundaire alcoholen bv. om te zetten, want ook hier hecht zich het halogeen of de groep SO_4H bij voorkeur aan een secundair of tertiair koolstofatoom.

Evenals zij de halogeenwaterstofzuren en het zwavelzuur kunnen opnemen, vereenigen zij zich ook direct met een molecuul der halogenen. De eerste term bv. het aethyleen geeft met chloor het *symmetrische* dichlooraethaan of aethyleenchloride



het isomeer van het aethylideenchloride, dat door direct chloreeren van aethaan ontstaat. Wij zien dit dadelijk gebeuren als wij gelijke volumina aethyleen (dit is een gas) en chloor bij elkander brengen, er ontstaan dan olieachtige druppels van het in water onoplosbare, zware aethyleenchloride. Dit is een vloeistof met chloroformachtigen reuk. Splitst men van het aethyleenchloride een molecuul chloorwaterstof af, dan ontstaat weer eene on-

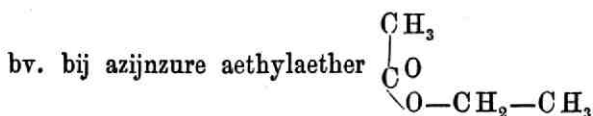
verzadigde verbinding $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ || \\ \text{C H Cl} \end{array}$, die de eigenschap heeft

zich met chloor te vereenigen en dan $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{C H Cl}_2 \end{array}$ levert enz.

Wij zijn op deze wijze in staat ons die gechlorde aethanen te verschaffen, die niet door direct chloreeren van het aethaan ontstaan.

Het proces waardoor de onverzadigde koolwaterstoffen

ontstaan, nl. het afsplitsen van het zuur uit de samengestelde aethers, heeft niet bij alle samengestelde aethers plaats, en kan ook niet, zooals ons later nog duidelijker zal worden. Dit is onder anderen bij de samengestelde aethers der koolstofhoudende zuren het geval,



Daarentegen is de neiging tot afsplitsing bij de halogeenvbindingen zeer dikwijls de oorzaak van nevenprocessen; bv. bij de omzetting der halogeenvbindingen in de alcoholen. Wij bespraken reeds dat deze omzetting teweeg gebracht wordt door water bij hooge temperaturen, en vervolgens door hydroxyden als KOH, nog beter door AgOH, omdat het zilver zulk eene groote neiging tot de halogenen heeft. Laten wij eene halogeenvbinding op eene waterige oplossing van KOH werken, dan heeft, door de onoplosbaarheid der halogeenvbinding in water, de reactie zelfs bij 100° C. langzaam plaats. Nemen wij vaste kali, tot poeder gewreven, dan heeft de inwerking alleen aan de oppervlakte van de kali plaats; nemen wij, om de beide stoffen beter met elkaar in aanraking te brengen, alcoholische oplossingen, dan kan bij een zekeren concentratiegraad de werking te energiek zijn en, in plaats van den verlangden alcohol, de onverzadigde koolwaterstof ontstaan. Hetzelfde is het geval bij de inwerking van een alcoholaat op eene halogeenvbinding; ook hier ontstaat nevens den aether de onverzadigde koolwaterstof. Bij de secundaire halogeenvbindingen, die minder bestendig zijn dan de primaire, is de vorming van koolwaterstoffen bijna altijd het geval en willen wij eene halogeenvbinding in eenen alcohol omzetten, dan maakt men liever eerst door dubbele ontleding eenen

samengestelden aether van een koolstofhoudend zuur; bv. door behandeling met azijnzuurzilver of azijnzuurkalium, het zij in alcoholische het zij in azijnzure oplossing, en verzeept dan den azijnzuren aether met kali in alcoholische oplossing, soms ook in waterige. Ofschoon de vormingswijze der alcoholen, uit welke wij hunne samenstelling hebben afgeleid, zeker tot de meest belangrijke behoort, maken wij er (behoudens die met AgOH) in werkelijkheid, uit hoofde van de nevenproducten, weinig gebruik van en trekken den hier beschreven omweg voor.

Voor de inwerking der zuren hebben wij tot nog toe alleen een- en tweebasische zuren als voorbeeld gekozen; wij hadden ook drie- en meerbasische kunnen kiezen, want wij kennen ook bv. van het orthophosphorzuur $\text{PO}(\text{OH})_3$ de drie corresponderende aethers: $\text{PO}(\text{OH})_2\text{OC}_2\text{H}_5$ aethylphosphorzuur, $\text{POOH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ diaethylphosphorzuur, $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ orthophosphorzure aethylaether.

Bij directe inwerking van phosphorzuur op een alcohol zal, evenmin als bij zwavelzuur, de neutrale aether gevormd worden.

Daar wij gezien hebben dat men door inwerking van de alcoholaten op halogeenvverbindingen de zuurstofhoudende alcoholresten bv. oxaethyl OC_2H_5 invoeren kan, zien wij ook wel aan de formule van $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ dat wij dit lichaam zullen krijgen door de inwerking van POCl_3 op 3 mol. natriumalcoholaat NaOC_2H_5 .

Deze methode om aethers en samengestelde aethers te vormen is zóó algemeen, dat wij langs dien weg ons de aethers kunnen verschaffen van zuren, die in vrijen staat onbekend zijn; want hetgeen wij vroeger over de koolstof gezegd hebben, dat nl. de lichamen, met meer dan eene OH groep aan hetzelfde C -atoom, eene zoodanige

onbestendigheid toonen, dat wij niet in staat zijn ze te isoleeren, geldt ook voor sommige andere elementen. Wel bestaan dan evenals bij de koolstof de chloorverbindingen en uit deze kunnen wij door natriumalcoholaat de aethers verkrijgen.

Evenals in die gevallen, waarin H-verbindingen ontbreken, zooals bij sommige metalen bv. Zn, dan toch de verbindingen met koolwaterstofresten, die zich als waterstof gedragen, bestaan, zoo ook hier; al zijn de verbindingen, die de zuurstof bevatten aan H gebonden, onbestendig, als die waterstof door een koolwaterstofrest vervangen is, zijn zij bestendiger en kunnen geïsoleerd worden. Zoo kunnen wij ons bv. uit

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{Cl}_2 \end{array}$$
 een

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{O} \quad \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
 verschaffen, terwijl een

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \text{O} \quad \text{H} \end{array}$$
 niet kan afgezonderd worden

Een ander voorbeeld: $\text{C Cl}_3 \text{H}$ geeft met $3 \text{Na O C}_2 \text{H}_5$, $\text{C}(\text{O C}_2 \text{H}_5)_3$ en 3Na Cl ; zoo kunnen wij ons uit As Cl_3 , arseentrichloride of bromide en natriumalcoholaat den aether $\text{As}(\text{O C}_2 \text{H}_5)_3$ of uit Si Cl_4 , siliciumchloride, den aether $\text{Si}(\text{O C}_2 \text{H}_5)_4$ van het orthokiezelsuur verschaffen.

Wij hebben, bij het constateeren van de eigenschappen der alcoholen, de voornaamste vormingswijzen van nog twee andere klassen van lichamen, *aethers* en *samengestelde aethers*, leeren kennen en zullen deze drie klassen nu iets nader nagaan, althans de voornaamste leden er van; en van de alcoholen vooreerst nog alleen de eenwaardige.

In de natuur worden de alcoholen meestal aangetroffen als samengestelde aethers van koolstofhoudende zuren in de vluchtige of zoogenaamde aetherische oliën (ter onderscheiding van de vette oliën waarover later), verder de hoogere in wassoorten enz.

De meeste termen zijn vloeibaar, alleen de hoogste vast, gekristalliseerd. Slechts de drie laagste termen kunnen in alle verhoudingen met water gemengd worden; de volgende is in eene bepaalde hoeveelheid water oplosbaar, de overige zoo goed als onoplosbaar. De lagere termen hebben eenen aangename reuk en brandenden smaak, de hoogste zijn reuk en smaakloos. De kookpunten der normale primaire liggen hooger dan die der secundaire en deze weder hooger dan die der tertiaire en steeds hebben de normale het hoogste kookpunt. Overigens klimmen de kookpunten der normale primaire tamelijk regelmatig op, met een verschil van 19° — 20° C.

De lagere termen verbinden zich met water tot moleculaire verbindingen, onder warmteontwikkeling en contractie; vele dezer moleculaire verbindingen hebben een vrij constant kookpunt, zoodat zij door gefractioneerde distillatie niet gescheiden kunnen worden. Zij verbinden zich ook met sommige oxyden en zouten, zooals het water dit doet, bv. met BaO en met CaCl_2 , tot gekristalliseerde verbindingen, die door water ontleed worden.

De eerste term is de **methylalcohol** ook houtgeest genaamd, omdat hij onder de droge distillatieproducten van het hout zich bevindt en gewoonlijk op deze wijze verkregen wordt. Bij de droge distillatie van hout komen, behalve de gassen, ook vloeistoffen over, die zich, als men ze eenigen tijd in rust laat, in drie lagen scheiden. De middelste laag is water, waarin houtgeest, azijnzuur en azijnzure methylaether zich bevinden, die tevens nog andere stoffen opgelost houden. Men verschaft zich hieruit den houtgeest door het azijnzuur met kalk te verzadigen en dan af te distilleeren met overmaat van kalkhydraat, dat den methylalcohol uit den azijnzuren methylaether vrij maakt. Door bij het distillaat, dat behalve den houtgeest nog andere lichamen

bevat, gesmolten calciumchloride te voegen ontstaat eene gekristalliseerde verbinding van CaCl_2 met 4 moleculen methylalcohol, die afgescheiden en uitgeperst wordt en daarna met water gedistilleerd. Om het distillaat van water te bevrijden behandelt men het met calciumoxyde, (bijtende kalk) CaO of bariumboxyde BaO , die beiden zeer begeerig het water tot zich nemen en op den alcohol bij die temperatuur niet werken. BaO geeft eene verbinding met twee moleculen methylalcohol, die door verwarming ontleed wordt. Geheel zuiver is de methylalcohol dan nog niet; als wij hem geheel zuiver hebben willen, zet men hem om in den zuringzuren aether; deze is gekristalliseerd en kan door rekristallisatie, uitpersing enz. gezuiverd worden. Uit dezen aether kan dan door basen de alcohol worden vrijgemaakt, die dan weer door kalk of baryt van water bevrijd wordt en gedistilleerd. 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 onaangename reuk. Het kookpunt ligt bij ongeveer 66°C ., maar is moeilijk te bepalen, daar de volkomen zuivere methylalcohol bij het koken zoodanig stoot, dat hij bijna niet te distilleeren is. De ruwe houtgeest heeft een onaangename reuk; zij wordt met gewonen alcohol vermengd in den handel gebracht onder den naam van gemethyleerd gedistilleerd en als oplosmiddel aangewend.

De tweede term is de **aethylalcohol**, kortweg alcohol genoemd. Zij wordt gewoonlijk verkregen door gisting van suikerhoudende vloeistoffen. Van daar het voorkomen in den wijn, uit de suiker van het druivensap bij gisting; alsmede in het bier. De ouden noemden alle vluchtige zelfstandigheden, die door overhaling (distillatie)

verkregen konden worden *geest, spiritus* en deze dus *wijngeest*. De omzetting van de suiker is een gevolg van het levensproces van kleine eencellige organismen, gistplantjes; zij vindt slechts in niet te geconcentreerde oplossingen plaats en tusschen bepaalde temperatuurgrenzen 3° — 35° C; het beste tusschen 20° — 30° C. Behalve aethylalcohol ontstaan in kleine hoeveelheid verschillende andere alcoholen dezer reeks (hun mengsel heeft in den handel den naam van fozelolie) en andere lichamen (barnsteenzuur, glycerine) alsmede eene groote hoeveelheid koolzuurgas.

Bij de opzettelijke alcoholbereiding (brandewijn, genever) gaat men gewoonlijk uit van zetmeel (uit granen, aardappelen), dat eerst in eene suikersoort omgezet wordt, waarover later. Door distillatie van de gegiste vloeistof krijgen wij een mengsel van de alcoholen met water. Door gefractioneerde distillatie wordt een groot deel der hooger kokende alcoholen afzonderlijk verkregen en de aethylalcohol, van hetgeen hij nog bevat, gezuiverd door houtskool. Om hem geheel watervrij te krijgen wordt hij weer over kalk of andere H_2O begeerige middelen gedistilleerd; want de aethylalcohol vormt, evenals de methylalcohol, moleculaire verbindingen met water, die zich door distillatie niet laten scheiden. Wij kunnen ons van het bestaan dezer verbindingen 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, ook ligt het kookpunt van een mengsel van 1 mol. alcohol en 1 mol. water iets lager dan van zuiveren alcohol. De geheel watervrije alcohol, *absolute alcohol* genaamd, is eene dunne, lichte vloeistof, die bij 78° C. kookt, met aangename reuk. 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 maar wordt door water dadelijk blauw, omdat het CuSO_4 met water gekristalliseerd eene blauwe verbinding vormt. De hygrosopiciteit 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 bv. het geval met natriumcarbonaat, natriumsulfaat en natriumphosphaat. Zoo is ook wel de werking op het dierlijk organisme; want brengen wij een stuk vleesch bv. in absoluten alcohol, dan zien wij het na eenige oogenblikken ineenschrompelen. De alcohol wordt zeer dikwijls als oplosmiddel gebruikt en het is daarom van belang te weten: dat sulfaten, phosphaten en carbonaten in alcohol onoplosbaar, nitraten en chloriden daarentegen gewoonlijk oplosbaar zijn en zelfs gekristalliseerde moleculaire verbindingen met den alcohol vormen, waarbij deze als kristalalcohol optreedt in plaats van water. De eerstgenoemde worden derhalve door toevoeging van alcohol uit hunne waterige oplossingen neergeslagen. Van de onoplosbaarheid der carbonaten kan men zich overtuigen door een onder afkoeling bereid mengsel van zwavelzuur en alcohol op watervrij natriumcarbonaat, dat met alcohol doortrokken is te gieten; er heeft geene opbruising plaats, voegt men een weinig water bij het mengsel, dan schuimt het zeer sterk, omdat dan het zwavelzuur het CO_2 uitdrijft; dit kon het te voren niet door de volslagen onoplosbaarheid van het natriumcarbonaat in alcohol. De alcohol slaat ook het eiwit uit zijne oplossingen neder.

De alcohol is brandbaar en brandt als hij absoluut is met een witte, als hij waterhoudend is met een blauwe vlam.

De zoogenaamde foezelolie bevat den primairen **propylalcohol** $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$, den **isobutylalcohol**

of isopropylcarbinol, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$, het **tri-**

methylcarbinol, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$ en als hoofdbestanddeel den

gistingss **amylalcohol** of isobutylcarbinol

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$; verder nog een weinig gis-

tings **hexylalcohol** of caproylalcohol, van nog niet met voldoende zekerheid vastgestelde structuur.

Het trimethylcarbinol kan ook uit den isobutylalcohol verkregen worden. Men onttrekt hem water, dan

ontstaat $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} = \text{CH}_2$ isobutyleen, een onverzadigde

koolwaterstof, die zich met HJ tot $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{CJ} = \text{CH}_3$ verbindt,

dat met AgOH het trimethylcarbinol levert; dit is gekristalliseerd.

De isobutylalcohol wordt ook als oplosmiddel aangewend.

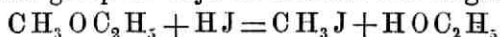
De gistingssamylalcohol, die men door gefractioneerde distillatie uit de foezelolie afzondert, is een mengsel van twee physische isomeren, de een draait het polarisatievlak links, de ander is inactief. Men kan ze scheiden door de alcoholen met SO_4H_2 in de beide amylzwavelzuren om te zetten, wier bariumzouten niet dezelfde oplosbaarheid hebben. Uit het oplosbaarste dier zouten ontstaat, door distillatie met een verdund zuur, de inactieve alcohol, uit het moeilijkst oplosbare de links

draaiende. Hunne kookpunten liggen ongeveer bij 130° C. Men schijnt den links draaienden alcohol door koken met sommige stoffen in inactieven om te kunnen zetten. De amyralcohol 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 gistingsamyralcohol is onaangenaam, hoofdpijn verwekkend en tot hoesten prikkelend; de smaak is brandend.

Van den normalen hexylalcohol vinden wij den boterzuren aether in de aetherische olie van *Heracleum giganteum*; van den normalen **octylalcohol**, den azijnzuren aether in de aetherische oliën van *Heracleum spondylium* en *giganteum*, den boterzuren in die van *Pastinaca sativa*. In deze aetherische oliën komen ook nog samengestelde aethers van andere alcoholen bv. van aethylalcohol voor. Van de hoogere noemen wij nog den **cetylalcohol** $C_{16}H_{33}OH$, die als palmitinezuren aether voorkomt in het walschot of sperma ceti, eene vetachtige, fraai kristalliseerende massa, die in de schedelholten van *physter macrocephalus* en andere dergelijke dieren gevonden wordt; verder den **cerylalcohol** $C_{27}H_{55}OH$, die als cerotinezuren aether in de chineesche was schijnt te zijn, den **mellissylalcohol** $C_{30}H_{61}OH$, die als palmitinezuren aether in de bijenwas voorkomt. Van de overige alcoholen en de isomeren zullen wij er nu en dan wel eens een aanhalen als hunne vormingswijze ter sprake komen kan.

Bespreken wij nu ook even de aethers. Dit zijn, zoo als wij reeds opmerkten, de oxyden der koolwaterstofresten, zij zijn bijna allen vloeibaar, de eerste term zelfs gasvormig bij de gewone temperatuur, alleen de hoogste

zijn vast; zij hebben veel lagere kookpunten dan de alcoholen; zij zijn meestal weinig oplosbaar in water en zeer indifferent, van daar het veelvuldig gebruik als oplosmiddel. Met zwavelzuur verhit vormen zij de zure zwavelzure aethers. Met water en een weinig SO_4H_2 hoog verhit leveren zij de corresponderende alcoholen. De inwerking van phosphorpentachloride, die op gewonen aether eerst bij sterke verhitting of bij lang staan plaats vindt, is zeer ingewikkeld; POCl_3 en $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$, worden slechts als nevenproducten gevormd. Bij verwarming op 100°C . en korte inwerking ontstaat er eene moleculaire verbinding van aether met PCl_5 . Bij behandeling met gasvormig joodwaterstof bij lage temperatuur worden de aethers ontleed en geven de corresponderende jodiden en alcoholen. Bij de gemengde aethers verbindt zich het jood steeds met de kleinste groep en blijft de zuurstof aan de grootste bv.



Als oxyden kunnen zich de aethers direct met de anhydriden van sommige zuren vereenigen bv. met zwavelzuuranhydride SO_3 ; zooals uit SO_3 en BaO , SO_4Ba of uit SO_3 en PbO , SO_4Pb ontstaat, wordt uit SO_3 en $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, $\text{SO}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ gevormd, de neutrale zwavelzure aethylaether; het gebeurt als men SO_3 dampen in sterk afgekoelden aether leidt.

De **methylaether** CH_3OCH_3 is een aangenaam riekend, kleurloos gas, dat door afkoeling vloeibaar wordt tot eene bij -21°C . kokende vloeistof. Men verkrijgt hem door een mengsel van methylalcohol en zwavelzuur te verwarmen. Hij lost zeer sterk in geconcentreerd SO_4H_2 op, waarmede hij eene moleculaire verbinding vormt, die door toevoegen van water ontleed wordt. Eene dergelijke moleculaire verbinding schijnt de methyl-

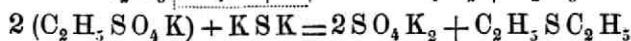
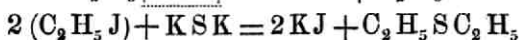
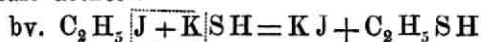
aether ook te vormen met chloorwaterstof, als uiterst onbestendige, bij -3° C. kokende vloeistof.

Men heeft den methylaether gebruikt om groote lokalen langdurig op eene lage temperatuur te houden bv. in de fabriek van Tellier, in Auteuil bij Parijs, werden in de heete dagen van 1871 kamers op -2° C. gehouden. De aether wordt snel verdampt door hem in eene luchtledige ruimte te brengen, die als 't ware de mantel van eene kuip vormt en daarna door eene perspomp weder verdicht; eene tusschen de wanden der kamers circuleerende vloeistof bv. CaCl_2 oplossing wordt in de kuip vooraf door den verdampenden aether tot eene zeer lage temperatuur afgekoeld.

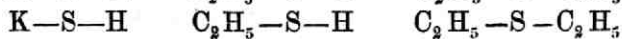
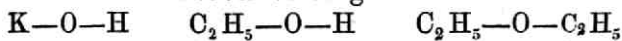
De **aethylaether** $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, gewoonlijk aether genaamd, draagt in de geneeskunde en in de wet op de invoerrechten nog den naam van *aether sulphuricus*, hoewel reeds in het jaar 1800 is aangetoond dat hij geen zwavel bevat en dus geen zwavelzuren aether zijn kan. Hij wordt bereid door bij een mengsel van alcohol en zwavelzuur (aethylzwavelzuur), dat op 140° C. verwarmd is, voortdurend alcohol te druppelen. Er distilleert dan onafgebroken water, aether en een weinig alcohol, die door de hooge temperatuur der vloeistof vervluchtigt, over. Dit is een continu proces. Om den aether te zuiveren schudt men hem met water, dat den alcohol oplost, neemt den bovendrijvenden aether weg, droogt hem over gesmolten CaCl_2 en distilleert. De laatste sporen water onttrekt men door hem met natrium te verwarmen en te distilleeren. De aether is eene zeer bewegelijke, kleurlooze, sterk lichtbrekende, dunne vloeistof, met eigendommelijken reuk. Hij wordt zelfs bij -100° C. niet vast. De dampen werken bedwelmend. Hij kookt bij $35,5^{\circ}$ C. en is uiterst gemakkelijk brandbaar; zijn damp met lucht gemengd, ontploft heftig bij het aansteken. Hij is in 10 deelen water oplosbaar en lost zelf $\frac{1}{36}$ van zijn volumen water op. Hij vormt moleculaire verbindingen met vele chloriden als PCl_5 , SnCl_4 enz. en ook

met broom, allen kristalliseerende. Bovendien lossen vele chloriden in aether op, wellicht ook door de vorming van moleculaire verbindingen, bv. ferrichloride $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$, goudchloride AuCl_3 , mercurichloride HgCl_2 en het jodide HgJ_2 , (dit laatste tot eene kleurlooze vloeistof, hoewel het HgJ_2 eene vermiljoenroode kleur heeft) en vele andere chloriden, bromiden en jodiden. Omtrent de overige aethers is weinig belangrijks mede te deelen.

Wij willen nu eenige samengestelde aethers van niet koolstofhoudende zuren bespreken. Die der halogeenwaterstofzuren zijn reeds voldoende behandeld en wij beginnen dus hier met die der zwavelhoudende zuren, in de eerste plaats die van de zwavelwaterstof SH_2 . Dit is een tweebasisch zuur en zal dus twee aethers, een zuur en een neutralen kunnen leveren: $\text{C}_2\text{H}_5\text{—SH}$ en $\text{C}_2\text{H}_5\text{—S—C}_2\text{H}_5$. De zwavelwaterstof is evenwel zulk een zwak zuur dat door directe inwerking de aethervorming niet bereikt wordt. Wij kunnen deze aethers dus alleen door dubbele ontleding krijgen bv. uit de halogeenwaterstofzure aethers of uit de zouten van de zure zwavelzure aethers met zouten van het zwavelwaterstof; uit de zure sulfiden ontstaan dan de zure, uit de neutrale de neutrale aethers.

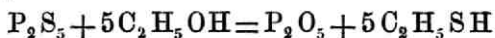


Vergelijken wij deze formules met die van de corresponderende alcoholen en hunne eenvoudige aethers dan ziet men onmiddellijk dat het dezelfde formules zijn, mits de zuurstof door zwavel vervangen.



Er rijst dan de vraag op of wij in de alcoholen de

zuurstof door één atoom zwavel vervangen kunnen bv. zooals wij door PCl_5 de zuurstof door twee atomen chloor vervangen hebben; en werkelijk hebben wij in het phosphorpentasulfide een middel; stellen wij de werking bv. zóó voor:



dan drukt zij dit gedeelte uit dat wij hier op 't oog hebben; de vele nevenprocessen komen later ter sprake.

Wij zien dus: dat de lichamen als $\text{C}_2\text{H}_5\text{—SH}$, de thioalcoholen of mercaptanen, alcoholen zijn waarin de O door S is vervangen; dat hierdoor hunne eigenschappen gewijzigd zullen worden is natuurlijk en wij kunnen die eigenschappen het beste leeren kennen door de mercaptanen te beschouwen, zooals wij eerst deden, nl. als de zure aethers van het tweebasische zwavelwaterstofzuur. Zij moeten als zure aethers nog waterstof hebben, die door metalen vervangbaar is en dus zouten leveren, niet alleen door directe inwerking van metalen, zooals de alcoholen met kalium en natrium, maar door behandeling met oxyden en hydroxyden zooals de zuren. Het is juist aan deze eigenschap dat zij den naam van mercaptanen verschuldigd zijn (van mercurio aptum of mercurium captans); men heeft nl. het eerst gevonden dat zij, met kwikoxyde geschud en verwarmd, prachtig gekristalliseerde kwikverbindingen leveren. Zij leveren niet alleen kwikverbindingen maar ook andere zouten die men mercaptiden noemt.

Wij zullen niet elk der mercaptanen afzonderlijk behandelen maar alleen in 't algemeen opmerken: dat hunne kookpunten veel lager liggen dan die der corresponderende alcoholen; dat zij onoplosbaar zijn in water; de eerste termen der reeks, die alleen beter bekend zijn, zijn vloeibaar en hebben eenen verfoeilijken reuk. Zij zijn te bereiden op de aangegeven wijzen en herkenbaar

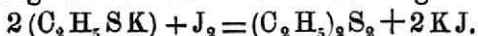
aan de eigenschap om met HgO , uit alcohol fraai kristalliseerende verbindingen te leveren bv. $\text{C}_2\text{H}_5\text{—S—Hg—S—C}_2\text{H}_5$ met kalium of natrium ontstaat, onder H ontwikkeling, $\text{C}_2\text{H}_5\text{SKa}$ of Na en hieruit kunnen, door dubbele ontleding, de overige mercaptiden bereid worden.

Met eene alcoholische oplossing van HgCl_2 geven zij verbindingen, waarin de helft van het chloor nog voorkomt bv. $\text{C}_2\text{H}_5\text{SHgCl}$.

De thioaethers of neutrale aethers der zwavelwaterstof, de sulfiden, zijn ook onaangenaam riekende, in water onoplosbare vloeistoffen, wier kookpunt veel hoger ligt dan van de corresponderende zuurstofhoudende aethers. Zij bezitten het vermogen zich met andere stoffen te vereenigen bv. met vele metaalchloriden bv. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S} + \text{HgCl}_2$, evenzoo met jodiden van koolwaterstoffen bv. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J} + (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}$, tot fraai gekristalliseerde verbindingen, die, met zilverhydroxyde behandeld, het jood tegen OH verwisselen, zoodat $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SOH}$ ontstaat, waaruit de andere zouten, zooals het nitraat bv. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SNO}_3$ verkregen kunnen worden. Deze hydroxyden, zooals het triaethylsulfuurhydroxyde, zijn zeer hygroscopische lichamen, sterke basen; zij slaan evenals het kaliumhydroxyde uit de meeste metaalzouten de hydroxyden der metalen neer, trekken het CO_2 uit de lucht aan enz. gelijken in vele opzichten op het KOH. Bij de oxydatie met verdund salpeterzuur nemen de sulfiden een atoom zuurstof op en geven een oxyde bv. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}$, aethylsulfuroxyde, door rookend NO_3H wordt nog een tweede atoom zuurstof opgenomen bv. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SO}_2$ diaethylsulfon, dat fraai kristalliseert; door H nascens verliezen beide oxyden de zuurstof en gaan weer in de sulfiden over.

Evenals van de metalen kennen wij ook polysulfiden van de koolwaterstofresten, die op analoge wijze als de sulfiden bereid worden, uit $\text{K—S—S—K} + 2(\text{C}_2\text{H}_5\text{J})$ ontstaat $2\text{KJ} + \text{C}_2\text{H}_5\text{S—SC}_2\text{H}_5$ aethyldisulfide; ook deze lichamen nemen zuurstof op, bij de behandeling met salpeterzuur, en geven bv. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{S}_2\text{O}_2$ aethyldisulfuroxyde. Dezelfde disulfiden verkrijgt men door inwerking van halogenen op de mercaptiden; de halogenen nemen het

metaal weg en de beide resten vereenigen zich; bv.



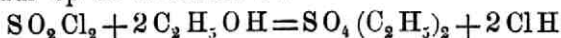
Door de oxydatie der mercaptanen met salpeterzuur ontstaan de sulfozuren of sulfonzuren bv. $C_2H_5-SO_3H$; dit zijn zure aethers van het zwaveligzuur SO_3H_2 , zooals blijkt daaruit dat men de zouten verkrijgt, door de inwerking der halogeenwaterstofzure aethers op de zwaveligzure zouten, bv. $C_2H_5J + K_2SO_3 = C_2H_5SO_3K + KJ$. Deze zure aethers, zoowel als hunne zouten, zijn bestendige lichamen, zij worden door koken met water niet ontleed. Zij gaan bij reductie met H nascens weer in mercaptanen over. Op dezelfde wijze, maar uit het zilverzout, ontstaan de neutrale aethers van het zwaveligzuur bv. $(C_2H_5)_2SO_3$; ook zeer bestendige lichamen.

Er bestaan evenwel isomeren, die zeer weinig bestendig zijn en dus in dit opzicht met de aethers van het zwavelzuur overeenkomen. Men verkrijgt ze door inwerking van thionylchloride, het chloride van het zwaveligzuur $SOCl_2$, op de alcoholen; $SOCl_2 + 2C_2H_5OH = SO \begin{matrix} \text{O} \\ \diagup \\ C_2H_5 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix} + 2ClH$; of uit chloorzwavel S_2Cl_2 met alcoholen. Deze aethers worden door water reeds bij de gewone temperatuur, sneller bij verwarming, ontleed, in alcoholen en zwaveligzuur. Door eene verdunde oplossing van KOH gaan zij in het kaliumzout van den zuren aether over, $SO_3K.C_2H_5$. In oplossing wordt dit zout reeds ontleed in kaliumsulfiet en alcohol. De vrije zure aether is dan ook niet bekend.

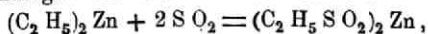
Het verschil tusschen deze twee isomere verbindingen is hierin gelegen: dat in de bestendige, die door oxydatie van de mercaptanen ontstaan en door reductie weer in mercaptanen overgaan, de zwavel direct aan de koolstof gebonden is; dus $CH_3-CH_2-S-O-O-O-H$, terwijl bij de isomeren, zij die gemakkelijk ontleed worden, de

zwavel door middel van zuurstof aan de koolstof gebonden is; $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—S—O—O—H}$; evenals in de zure zwavelzure aethers bv. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—S—O—O—O—H}$, die door directe inwerking van het zwavelzuur op de alcoholen geboren worden, onder uittreding van een H-atoom met de OH groep der alcoholen.

De zure en neutrale aethers van het zwavelzuur zijn reeds voor zoover noodig behandeld. Wij willen dan hier alleen nog aan toevoegen dat zij ook kunnen verkregen worden door de inwerking van de chloriden van het zwavelzuur op de alcoholen bv.



en dat de neutrale dadelijk door H_2O ontleed worden in den zuren aether en alcohol. De zoogenaamde sulfinezuren of zure aethers van het hydrozwaveligzuur HSO_3H , wier zinkzouten, waaruit de vrije zuren verkregen kunnen worden, men zich verschaft door de inwerking van zwaveligzuurgas SO_2 , op de zinkverbindingen der koolwaterstofresten bv.



geven bij oxydatie met salpeterzuur de sulfozuren.

Dergelijke verbindingen, als hier voor de zwavel besproken zijn, bestaan ook van de overige elementen der zelfde groep, seleen, telluur enz.

Ook het salpeterzuur en het salpeterigzuur leveren samengestelde aethers met de alcoholen, als bepaalde voorzorgen in acht genomen worden; anders werken zij oxydeerend. Koelen wij bv. rookend salpeterzuur zeer sterk af (met een mengsel van keukenzout en ijs) en voegen dan droppelsgewijze onder voortdurend omroeren alcohol toe, dan ontstaat de salpeterzure aether, die, bij het uitgieten van het mengsel in water, als zware vloeistof neerslaat. Eene andere methode bestaat daarin dat men bij een mengsel van minder sterk salpeterzuur en alcohol ureum voegt; men kan dan gerust distilleeren en wij zullen later begrijpen waarom. Toch moet men

steeds voorzichtig zijn bij het distilleeren om de dampen niet te sterk te verhitten, want dan ontploffen zij. De salpeterzure aethers zijn meestal in water onoplosbare vloeistoffen met aangename reuk.

De salpeterigzure aethers hebben een zeer laag kookpunt, de salpeterigzure methylaether is zelfs gasvormig bij de gewone temperatuur; zij bezitten een zeer aangename reuk en werken bij het inademen bedwelmend. Men verkrijgt ze door de inwerking van salpeterigzuuranhydride op alcohol of uit een nitriet met SO_4H_2 en alcohol. De salpeterigzure aethers worden van zelf bij het bewaren ontleed; ook de dampen ontploffen bij verhitting. Met waterstof in statu nascendi geven zij den alcohol en ammoniak; de salpeterzure aethers daarentegen alcohol en hydroxylamine.

Voor de vorming van samengestelde aethers zien wij hier nog eene methode, die vroeger door ons niet is vermeld, nl. de inwerking van anhydriden van zuren op alcoholen. Anhydriden van zuren zijn oxyden, die door opneming van water in zuren overgaan, of, zooals de naam uitdrukt, zuren minus water; daar wij nu gezien hebben dat de alcoholen zich zeer dikwijls als water gedragen, is het duidelijk dat zij op de zuuranhydriden inwerken en daarmede samengestelde aethers vormen kunnen; ofschoon niet alle want vele, vooral de niet koolstofhoudende, werken dan wateronttrekkend, zoodat er aethers of onverzadigde koolwaterstoffen ontstaan, nevens de samengestelde aethers, zoo bv. is de werking van phosphorzuuranhydride P_2O_5 op alcohol. Er ontstaat uit aethylalcohol, neutraal aethylphosphaat nevens een der zure aethers en de onverzadigde koolwaterstof aethyleen. Op dit proces werd gedoeld bij de werking van P_2S_5 op alcohol, waarbij P_2O_5 gevormd wordt; P_2S_5 is evenzoo een zuuranhydride, dat overeenkomstige zwavelverbindingen levert.

Van het orthophosphorzuur als driebasisch zuur kennen wij, zooals reeds opgemerkt is, drie aethers, twee zure en een neutrale. Van de zure aethers is de één een eenbasisch, de ander een tweebasisch zuur. Het tweeba-

sische zuur, het aethylphosphorzuur $\text{PO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$ geeft,

evenals het orthophosphorzuur zelf, onoplosbare barium en

loodzouten; van het diaethylphosphorzuur $\text{PO} \begin{cases} \text{OH} \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{cases}$

zijn daarentegen die zouten oplosbaar.

De zuren zelve zijn niet kristalliseerbare siropen, die op dezelfde wijze als het aethylzwavelzuur ontleed worden bij verhitting. Het neutrale aethylphosphaat kan ook verkregen worden uit zilverphosphaat met aethyljodide. Op dezelfde wijze ontstaat uit zilverpyrophosphaat, de aether van het pyrophosphorzuur.

Door PCl_3 op alcoholen of de alcoholaten krijgt men de aethers van het phosphorigzuur. Op dezelfde wijze zijn aethers van het arsenigzuur en van het arsenikzuur bereid, alsmede van het boorzuur en kiezelzuur. Ook aethers van verschillende polykiezelzuren zijn bekend.

Tot nu toe hebben wij ons bezig gehouden met het bewijs, dat in de alcoholen de groep OH en in de eenwaardige eenmaal die groep voorkomt, zooals wij aan de vorming der samengestelde aethers kunnen herkennen, en met de eigenschappen die aan de alcoholen tengevolge van het bevatten dier groep voorkomen. De alcoholen bevatten evenwel ook nog koolwaterstofresten, wier eigenschappen nu nog te constateeren zijn. De eigenschappen der koolwaterstoffen, waarvan die resten afkomstig zijn, zijn evenwel, juist tengevolge van de OH groep, moeielijk aan te toonen of ook wel verdwenen. De inwerking der halogenen, onder vorming van halogeen-

waterstof, zal zich anders voordoen omdat het lichaam, dat er bij ontstaat, dadelijk verder omgezet wordt en het gevormde halogeenwaterstof ook op den alcohol kan inwerken. Dit evenwel kan voorloopig aangenomen worden, wij zullen er later op terugkomen, dat bij de inwerking van chloor op alcohol, natuurlijk zonder aanwezigheid van water, een substitutieproduct gevormd wordt en wel: dat waterstof vervangen wordt aan dat C-atoom, waaraan ook de groep OH gebonden is, want ook hier geldt de regel dat het chloor H substitueert aan die koolwaterstofrest, waarvan reeds de meeste H-atomen gesubstitueerd zijn. Uit aethylalcohol zal dus $\text{CH}_3-\text{CH} \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ moeten ontstaan. Doch de lichamen die halogeen en OH aan hetzelfde C-atoom gebonden hebben, schijnen aan dezelfde onbestendigheid te lijden als die met twee OH groepen aan hetzelfde C-atoom en worden ontleed, óf door uittreden van het chlooratoom met de waterstof van de groep OH, zoodat de zuurstof zich dan met beide verbindingseenheden aan de koolstof bindt, óf wel het werkt dadelijk op een tweede molecuul alcohol, onder vorming van ClH en opneming van de groep oxaethyl OC_2H_5 , in de plaats van het chloor. Wij komen er later op terug. Genoeg zij het hier dat de groep OH de oorzaak is dat wij niet direct de koolwaterstofresten door halogenen in de alcoholen kunnen aantooien.

Ook de beide andere eigenschappen der koolwaterstoffen, het lang weerstand bieden aan oxydatiemiddelen zooals salpeterzuur en het niet aangegrepen worden door zwavelzuur, laten ons hier in den steek. Want juist door het invoeren van de groep OH is het lichaam gemakkelijk oxydeerbaar geworden en werken de zuren zooals zwavelzuur er op in. Doch vergeten wij niet, dat het bij de inwerking der halogenen het waterstof-

atoom van de groep OH is, dat ons hindert en dat wij reeds meermalen hebben aangetoond hoe lichamen, die resten van koolwaterstoffen in de plaats van waterstof bevatten, bestendiger zijn; wij wezen reeds op het bestaan van lichamen, die meer dan eens de groep oxaethyl aan een C-atoom gebonden bevatten bv. $C(O C_2 H_5)_4$, en op het bestaan van verbindingen van metalen met koolwaterstofresten, terwijl de verbindingen met waterstof niet bestaan; vervangen wij de waterstof der OH groep in de alcoholen en nemen wij dus de aethers of wel sommige koolstofhoudende samengestelde aethers, dan kunnen wij het bewijs wel leveren.

Zoo kunnen wij door directe inwerking van chloor in den methylaether en ook in den aethylaether achtereenvolgens alle waterstofatomen vervangen door chloor; al deze derivaten zijn vloeibaar behalve de perchlooraethylaether $C_4 Cl_{10} O$, die gekristalliseerd is.

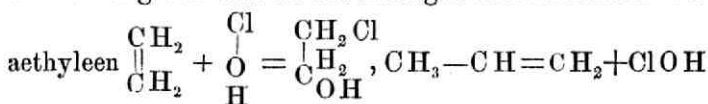
Ook hier is het eerste H-atoom dat vervangen wordt geplaatst aan die koolwaterstofrest, die het meeste substitutie ondergaan heeft, het eerste derivaat is dus $CH_3-CHCl-O-CH_2-CH_3$, het tweede lichaam schijnt $CH_2Cl-CHCl-O-CH_2-CH_3$ te zijn en wij zien hier dus eene afwijking van hetgeen wij volgens den regel verwacht hadden; vermoedelijk gebeurt dit nog door den invloed van de zuurstof.

Hetzelfde zien wij bij sommige samengestelde aethers bv. $CH_3-O-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow CH_3 \end{matrix}$ methylacetaat, azijnzure methyl-aether (uit methylalcohol CH_3OH en azijnzuur $CH_3-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix}$); bij de vorming van den aether wordt de groep OH van den alcohol vervangen door de groep $C_2 H_3 O_2$ en dus $CH_3-O_2 H_3 C_2$ gevormd. Laten wij op dit lichaam chloor inwerken, dan worden achtereenvolgens de drie waterstofatomen

van de groep methyl vervangen en $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2$, $\text{CHCl}_2-\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2$ en $\text{CCl}_3-\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2$ gevormd.

Het bewijs dat de resten der koolwaterstoffen, die in de alcoholen voorhanden zijn, de eigenschap der vervangbaarheid van de waterstofatomen door halogenen nog behouden hebben is dus te leveren, als men de H van de groep OH vooraf onschadelijk maakt.

Hoewel nu Cl en OH niet tegelijk aan een C-atoom verbonden voorkomen, kunnen zij toch wel aan verschillende C-atomen van hetzelfde molecuul gebonden zijn; bv. $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{OH}$; deze lichamen, die dus een dubbele functie vervullen, kunnen evenwel niet direct uit de alcoholen verkregen worden, maar door additie van ClOH onderchlorigzuur aan de onverzadigde koolwaterstoffen bv.



$= \text{C}_3\text{H}_5-\overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{OH}$ enz. óf uit die halogeensubstitutieproducten der verzadigde koolwaterstoffen, die twee halogeenaatomen aan verschillende C-atomen hebben, door slechts één halogeenaatoom door de groep OH te vervangen; óf wel uit de tweewaardige alcoholen, door eene groep OH door Cl te vervangen, hetgeen bij behandeling met ClH geschiedt. Wij krijgen dus deze lichamen als samengestelde aethers van de tweewaardige alcoholen, die wij nu gaan bespreken.

Men noemt de tweewaardige alcoholen **glycolen**, omdat zij een zoeten smaak hebben. De eerste term, $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}_2\text{OH}$, wordt kortweg glycol genaamd; de overige naar de koolwaterstof waarvan zij derivaten zijn: propylglycol, butylglycol, amyglycol, hexylglycol enz.

Van den eersten term zijn geen isomeeren, van de ove-

rige wel. De eerste term is tweemaal primaire alcohol, onder de overige zijn er die tot verschillende klassen van alcoholen tegelijk behooren, van daar dat hunne eigenschappen zeer verschillend kunnen zijn en zij geene eigenlijk gezegde homologe reeks uitmaken, althans de tot nog toe bekende. Werkelijk homoloog zouden zijn zij, die tweemaal primairen alcohol zijn; er zijn er slechts twee bekend: aethylglycol, kookpunt 193° C. en propylglycol, kookpunt 216° C. van het isomere propylglycol ligt het kookpunt lager 188° C. Met uitzondering van een tweemaal tertiairen alcohol, dien wij eerst later zullen leeren kennen, zijn alle bekende glycolen dikke siroopachtige vloeistoffen met hooge kookpunten, in elke verhouding met water mengbaar, ook met alcohol, maar niet met aether.

Zij worden uit de corresponderende halogeenderivaten verkregen, door omzetting in de azijnzure aethers en voorzichtige verzeeping daarvan, met zwakke basen of zeer verdunde oplossingen. Nemen wij bv. aethyleenbromide en verhitten het met kaliumacetaat, dan ontstaat de diazijnzure aether, aethyleendiacetaat of glycoldiacetine

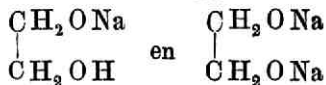
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2 \end{array}$$
 . Nemen wij nog alcohol er bij om

de reactie gemakkelijker te doen plaats hebben, wijl de beide lichamen daarin oplosbaar zijn, dan wordt door den alcohol, naar gelang van de hoeveelheid er van en den duur der verhitting, het diacetine gedeeltelijk of geheel verzeept, er ontstaat dan eerst monacetine

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{O}_2\text{H}_3\text{C}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} + \text{azijnzure aethylaether; daarna glycol}$$

Water verzeept bij het koken het aethyleenchloride of bromide, hoewel niet gemakkelijk, beter als

er bij het water kalium- of natriumcarbonaat gevoegd wordt. KOH kan alleen in zeer verdunde oplossingen aangewend worden en in 't geheel niet in alcoholische, het werkt dan slechts ClH onttrekkend en er ontstaat een onverzadigde koolwaterstof. Daar het glycol tweemaal alcohol is, dus 2 OH groepen bevat, kan het twee natriumverbindingen geven; laten wij er natrium op werken dan ontstaat, onder H ontwikkeling, mononatriumglycol, dit is vast en door verhitting met natrium krijgen wij daaruit het dinatriumglycol



Verder kan het glycol met eenbasische zuren steeds twee samengestelde aethers leveren, zooals hierboven de beide

acetinen. Met ClH geeft het glycol eerst $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{C H}_2 \text{O H} \end{array}$

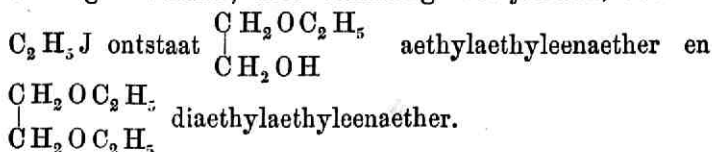
aethyleenchloorhydrine genaamd; daarna $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{C H}_2 \text{Cl} \end{array}$

aethyleenchloride, dit is dus den neutralen chloorwaterstofzuren aether van het glycol; hetzelfde lichaam ontstaat uit glycol met phosphorpentachloride; beide O-atomen worden dan door chloor vervangen. Door reductie met H-nascens kunnen wij uit het chloorhydrine den aethylalcohol, uit het aethyleenchloride het aethaan krijgen. Er kunnen ook twee resten van verschillende zuren in voorkomen. Verhitten wij bv. het monoacetine met ClH

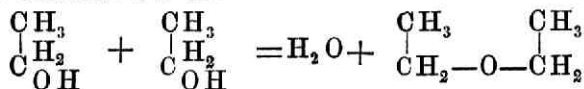
gas dan krijgen wij $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{C H}_2 \text{O}_2 \text{H}_3 \text{C}_2 \end{array}$, chlooracetine. Dit

is duidelijk want de lichamen, monochloorhydrine en monochlooracetine, zijn nog half alcohol en vertoonen dus nog de eigenschap met zuren samengestelde aethers te vormen.

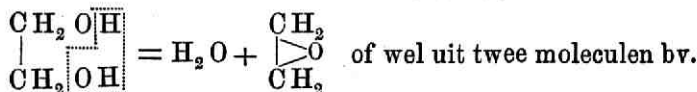
Het glycol zal ook aethers en gemengde aethers kunnen leveren en wel verschillende soorten. De gemengde aethers kunnen het beste uit het natrium en dinatriumglycol verkregen worden, door verhitting met jodiden; bv. met



De aethers zijn alcoholen minus water; bij de eenwaardige alcoholen kunnen zij alleen uit twee moleculen alcohol ontstaan bv. uit



bij de glycolen evenwel, als tweewaardige alcoholen, kan water uit één molecuul uittreden bv.



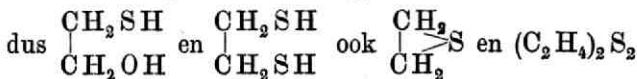
$$\begin{array}{c} \text{C} \text{ H}_2 \text{ O} \text{ H} \\ | \quad | \\ \text{C} \text{ H}_2 \text{ O} \text{ H} \\ | \quad | \\ \text{C} \text{ H}_2 \text{ O} \text{ H} \\ | \quad | \\ \text{C} \text{ H}_2 \text{ O} \text{ H} \end{array} = \begin{array}{c} \text{C} \text{ H}_2 \text{ O} \text{ H} \\ | \\ \text{C} \text{ H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{ H}_2 \\ | \\ \text{C} \text{ H}_2 \text{ O} \text{ H} \end{array} \text{ ; de laatste zijn nog alcoholen en}$$

wel glycolen (zelfs dubbel primaire) en tevens aethers. De eerste wijze van aethervorming is eene inwendige, zij heeft in één molecuul plaats; voor de tweede zijn twee moleculen noodig. Deze laatste wijze van aethervorming heeft geen grens; want twee zulke moleculen kunnen zich weer onder uittreding van water vereenigen en bv.

$\text{C} \text{ H}_2 \text{ O} \text{ H} - \text{C} \text{ H}_2 - \text{O} - \text{C} \text{ H}_2 - \text{C} \text{ H}_2 - \text{O} - \text{C} \text{ H}_2 - \text{C} \text{ H}_2 \text{ O} \text{ H}$
vormen en zoo vervolgens; men noemt deze lichamen polyglycolen. Het zijn zeer dikke vloeistoffen met hooge kookpunten.

De inwendige aether heet een oxyde van de koolwaterstofrest, dus in ons voorbeeld aethyleenoxyde. Hij wordt gevormd door de werking van KOH op het chloorhydrine, of op het chlooracetine; het aethyleenoxyde kookt bij 13,5° C. is dus gewoonlijk gasvormig en lost in water op. Het gedraagt zich geheel als een oxyde, het slaat uit metaalzoutoplossingen hydroxyden neder en verbindt zich met zuren: bv. met HCl ontstaat weder chloorhydrine. Het verbindt zich met water tot glycol en met glycol tot de polyglycolen. Het gaat door H-nascens in aethylalcohol over. Al deze reacties zijn duidelijk uit de gegeven formule te zien.

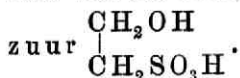
Men kent ook de thioglycolen of mercaptanen, die op dezelfde wijze bereid worden en dezelfde eigenschappen vertoonen als bij de eenwaardige alcoholen.



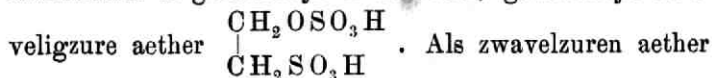
Uit glycol en SO_4H_2 ontstaat het glycolzwavelzuur, dat een zeer oplosbaar bariumzout levert: $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_4\text{H} \end{array}$; de tweede OH groep wordt niet meer door een rest van het zwavelzuur vervangen. Van het zwaveligzuur kent men de beide aethers en zelfs een lichaam dat tegelijk zwaveligzure en zwavelzure aether is.

Door oxydatie van het thioglycol met salpeterzuur ontstaat de dizwaveligzure aether $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$ aethaan-disulfonzuur; het natriumzout van dit zuur ontstaat uit aethyleenbromide met kaliumsulfiet K_2SO_3 . Het is een zeer bestendig, goed kristalliseerend, zooals de formule aanduidt, tweebasisch zuur. De beide S-atomen zijn direct aan de koolstof gebonden. Behandelt men aethyleenchloorhydrine met kaliumsulfiet dan ontstaat het natrium-

zout van het isaethionzuur of oxyaethylsulfon-



Ditzelfde lichaam ontstaat als zout uit het aethyleenoxyde met zuur kaliumsulfiet, door directie additie, en verder uit aethionzuur door verwarming met water. Het aethionzuur is gedeeltelijk zwavelzure, gedeeltelijk zwa-



is het onbestendig en vervalt bij koken met water in isaethionzuur en zwavelzuur. Het aethionzuur ontstaat uit zwavelzuuranhydride en absoluten alcohol. Deze werking is zeer opmerkenswaard; er werken op den alcohol twee moleculen SO_3 in; het eene schuift zich tusschen de zuurstof en de waterstof van de OH groep, het andere tusschen de C en de H van de CH_3 groep.

Van de overige samengestelde aethers van het glycol noemen wij alleen nog de salpeterzure aethers, wijl de vorming dezer lichamen, daar zij meestal onoplosbaar zijn in water, zeer dikwijls gebruikt wordt om bij de meerwaardige alcoholen de functie van alcohol op te sporen. Beide kunnen natuurlijk uit het aethyleenbromide en uit het aethyleenbroomhydrine met AgNO_3 door dubbele ontleding verkregen worden. De neutrale ook uit het glycol, door het voorzichtig te droppelen in een goed afgekoeld mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur en daarna uit te gieten in water. Hij explodeert als er met een hamer op geslagen wordt. Op dezelfde wijze kan men in het chloorhydrine en chlooracetine nog de overgebleven OH groep door een rest van het salpeterzuur vervangen.

De hier aangehaalde samengestelde aethers van het glycol zullen isomeren kunnen hebben; want al komt de OH groep niet tweemaal aan een C-atoom voor, dit is,

zoals wij reeds bespraken, nog niet op alle andere groepen van toepassing. Reeds vroeger hebben wij het 2^{de}

dichlooraethaan, het aethylideenchloride $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHCl}_2 \end{array}$ leeren

kennen, dit is de chloorwaterstofzure aether van het onbekende aethylideenglycol. Hieruit of uit het corresponderende jodide kunnen door dubbele ontleding andere samengestelde aethers verkregen worden en ook gemengde aethers, die beiden ook nog op andere wijzen te bereiden zijn; bv. aethylideendiaethylaether

$\text{C H}_3 - \text{C H} \begin{array}{l} \diagup \text{O C}_2 \text{H}_5 \\ \diagdown \text{O C}_2 \text{H}_5 \end{array}$, uit aethylideenchloride en natrium-

alcoholaat; aethylideenchlooracetaat en aethylideendiacetaat uit aethylideenchloride en kaliumacetaat enz. Ook kennen wij lichamen, die zich als samengestelde aethers gedragen van het onbekende methyleenglycol $\text{CH}_2(\text{OH})_2$, waarvan het methyleenchloride en jodide de halogeenwaterstofzure aethers zijn, en die daaruit door dubbele ontleding bereid worden, maar ook op andere wijzen te verkrijgen zijn. Zoo kent men het oxymethylsul-

fonzuur $\text{C H}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O H} \\ \diagdown \text{S O}_3 \text{H} \end{array}$, dat uit SO_3 en methylalcohol

verkregen wordt; eerst ontstaat, evenals bij den aethylalcohol, een lichaam dat gedeeltelijk zwavelzure en gedeeltelijk zwaveligzure aether is en bij koken met water ontleed

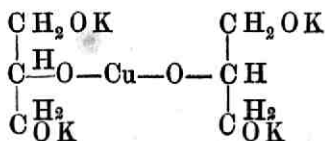
wordt: $\text{C H}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O S O}_3 \text{H} \\ \diagdown \text{S O}_3 \text{H} \end{array}$ en hieruit $\text{C H}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O H} \\ \diagdown \text{S O}_3 \text{H} \end{array}$. Verder

heeft men het methyleendisulfonzuur $\text{CH}_2(\text{SO}_3\text{H})_2$; het oxymethyleendisulfonzuur $\text{CH}.\text{OH}.\text{(SO}_3\text{H})_2$ en het methinetrisulfonzuur $\text{CH}(\text{SO}_3\text{H})_3$; de beide laatste verbindingen schijnen aethers van een driewaardigen alcohol $\text{CH}(\text{OH})_3$, die niet bekend is.

De eerste bekende driewaardige alcohol is die met 3 C-atomen in het molecuul; hij draagt den naam van

glycerine en heeft zijn naam aan deze klasse gegeven. Er zijn nog weinig representanten van bekend, zoodat wij, bij de bespreking der eigenschappen, hoofdzakelijk alleen $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ over het glycerine handelen. Zooals de formule aanduidt is het lichaam twee keeren primaire en eens secundaire alcohol. Het is eene kleurlooze, zeer dikke vloeistof, die kristalliseeren kan, in alle verhoudingen mengbaar met water en alcohol, niet met aether, zeer hygroscopisch, maar niet zoo sterk als aethylalcohol; wij zien bv. 98% gekristalliseerd natriumcarbonaat in het glycerine oplossen, verwarmen wij die oplossing dan eerst neemt het glycerine het kristalwater tot zich en slaat het natriumcarbonaat watervrij neer; bij bekoeling lost het weer op. Het glycerine heeft een hoog kookpunt 290°C ., brandt met eene blauwe vlam en heeft een zeer zoeten smaak. In de natuur komt het glycerine niet in vrijen toestand voor, maar steeds als samengestelde aethers bv. in de plantaardige en dierlijke vetten en in eenige zeer samengestelde dierlijke stoffen. Het wordt meestal als nevenproduct van de stearinekaarsenfabricatie, waartoe vetten verzeept worden, in den handel gebracht; dit verzeepen kan op meer dan eene wijze plaats vinden; want, zijn de samengestelde aethers zouten, gevormd uit alcoholen (basen) en zuren, onder uittreding van water, dan zal 1^e door hun dit water weder terug te geven bv. door de werking van waterdamp bij hooge temperaturen, splitting in zuur en alcohol moeten plaats hebben; 2^e zal de alcohol, als zwakkere base, door sterkere in vrijheid worden gezet, het zuur geeft dan met de sterkere basen zouten; 3^e zal, het zuur door een sterker kunnen worden vrij gemaakt, zoodat een samengestelde aether van het sterkere zuur geboren wordt; neemt men zwavelzuur dan ontstaat de zure zwavelzure aether die, zooals wij weten, door water gemakkelijk in zuur en alcohol om-

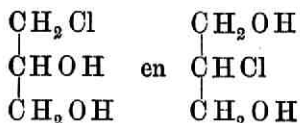
gezet wordt en krijgen wij dus weder zuur en alcohol in vrijen toestand. Het glycerine kan natuurlijk ook uit de corresponderende halogeenvbindingen verkregen worden, door deze in den azijnzuren aether om te zetten en dan te verzeepen. Maar het glycerine zelf dient gewoonlijk als uitgangspunt, ook voor de bereiding dier halogeenvbindingen, die er de halogeenvwaterstofzure aethers van zijn. Zooals de formule aanduidt is het een derivaat van propaan en gaat dus gemakkelijk in andere propaanderivaten over. Daar het een alcohol is en dus groepen OH bevat moet het natrium er op werken, maar de consistentie van het glycerine is een hinderpaal; verwarmt men, dan wordt het glycerine wel dunner maar de inwerking van het natrium is dan te heftig; men moet dus of met natriumamalgama verwarmen of nog beter het glycerine in alcohol oplossen en natrium toevoegen; er slaat dan eene natriumverbinding van het glycerine neer. Zeer opmerkenswaard is de eigenschap van het glycerine, eene eigenschap die aan alle meerwaardige alcoholen toekomt, om ook andere metaalverbindingen te geven, vooral dubbelverbindingen van kalium en andere metalen, die door water gedeeltelijk ontleed worden, althans bij het glycerine. Men drukt dit gewoonlijk uit door te zeggen: dat bij aanwezigheid van glycerine of meerwaardige alcoholen, de hydroxyden der metalen niet door KOH uit hunne zoutoplossingen worden nêergeslagen. Het berust evenwel op de vorming van dubbelverbindingen, zooals bv. een atoom koper en vier atomen kalium op 2 moleculen glycerine; hetgeen wij aldus zullen voorstellen:



omdat wij die vervangbaarheid der H-atomen uit de OH groepen door metalen 't sterkst zien bij lichamen, die gedeeltelijk secundaire alcoholen zijn.

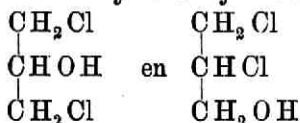
De inwerking van PCl_5 is evenals bij alle alcoholen, de zuurstof uit de OH groepen wordt vervangen door 2 Cl, er ontwikkelt zich ClH en wij krijgen een trichloor propaan, dat men glyceryltrichloride noemt $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

Bij de behandeling van glycerine met HCl kan men wel een en twee groepen OH door Cl vervangen, maar niet alle drie; van het monochloorhydrine zijn natuurlijk twee isomeren, al naar dat het chloor zich aan een der primaire of aan het secundaire C-atoom bevindt.

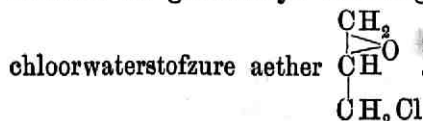


Het schijnt hoofdzakelijk het eerste chloorhydrine te zijn dat bij de inwerking van ClH op glycerine ontstaat.

Ook van het dichloorhydrine zijn twee isomeren.

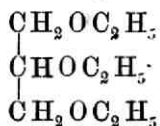


Het schijnt weder hoofdzakelijk het eerste te zijn dat bij de inwerking van ClH op glycerine ontstaat; het gaat door H-nascens in secundairen propylalcohol over. Uit beide dichloorhydrinen ontstaat door behandelen met KOH één lichaam epichloorhydrine genaamd; dit lichaam is gedeeltelijk inwendige aether, gedeeltelijk

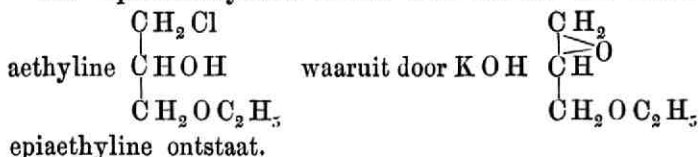


Het zal dus eigenschappen der oxyden, zooals het aethy-

leenoxyde, bezitten; met H Cl geeft het dan ook het dubbel primaire dichloorhydrine. De andere aethers, die uit meer moleculen glycerine onder uittreding van water gevormd worden, zijn minder bekend; men noemt ze polyglycerinen. Uit de chloorhydrinen met natriumalcoholaat verschaft men zich de gemengde aethers bv. monoaethyline, diaethyline en triaethyline.



Het epichloorhydrine levert met alcohol een chloor-



Door behandeling met KSH ontstaan uit de chloorhydrinen de overeenkomstige thioglycerinen of mercaptanen en door hunne oxydatie de sulfonzuren, waarvan de zouten ook uit de chloorhydrinen met kaliumsulfiet gevormd worden. Een onbestendig glycerinezwavelzuur, waarin slechts eene OH groep de aethervorming heeft ondergaan, ontstaat door mengen van glycerine met $\text{SO}_4 \text{H}_2$. Van meer belang is de neutrale salpeterzure aether, gewoonlijk hoewel verkeerdelijk *nitroglycerine* genaamd. Men verkrijgt het glycerinetrinitraat door voorzichtig glycerine te voegen bij een afgekoeld mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur en uitgieten in water; het is eene zware olieachtige vloeistof, die door een stoot zeer heftig explodeert; met kiezelaaarde gemengd heet het *dynamiet*. Door alkaliën wordt het verzeept, er ontstaat glycerine en salpeterzuur. Van niet minder belang is het glycerinephosphorzuur, dat zich vormt uit glycerine en

metaphosphorzuur $C_3H_5(OH)_2PO_4H_2$; het is een tweebasisch zuur en tegelijk nog tweewaardige alcohol en dus in staat zeer gecompliceerde lichamen te leveren; want beide OH groepen kunnen door verschillende zuren geaetherificeerd worden en bovendien kunnen er nog twee zouten met verschillende metalen van bestaan. Zijn ook de twee andere OH's door meerbasische zuren geaetherificeerd, dan wordt het geval nog samengestelder. Wij zullen later derivaten van het glycerinephosphorzuur leeren kennen als bestanddeelen van hersenen, eidojer, gal, zenuwweefsel enz.

Daar het glycerine gedeeltelijk secundaire alcohol is zullen vele der aethers, vooral de halogeenethers, eene grootere onbestendigheid vertoonen en zien wij dan ook dikwijls derivaten van onverzadigde koolwaterstoffen optreden. Bv. bij de behandeling van het glycerine met jood en phosphor zouden wij het glyceryltrijodide kunnen verwachten, doch er ontstaat $CH_2=CH-CH_2J$, *allyljodide*, een derivaat van een onverzadigde koolwaterstof. Zulk een derivaat ontstaat ook, als wij het glycerine verhitten, onder uittreding van water, nog beter derhalve als wij wateronttrekkende middelen toevoegen; bv. P_2O_5 of kaliumdisulfaat $S_2O_7K_2$. Men maakt hiervan gebruik om het glycerine op te sporen en aan te toonen, want het lichaam dat hierbij gevormd wordt en *acroleïne* heet heeft een doordringenden, zeer kennelijken, hoogst onaangename reuk. Het glycerine verliest dan 2 moleculen water en levert $CH_2=CH-C\begin{smallmatrix} O \\ | \\ H \end{smallmatrix}$ acroleïne, waarover later.

Als vierwaardigen alcohol kennen wij alleen het **erythriet**, dat tweemaal primaire en tweemaal secundaire alcohol is, $CH_2OH-CHOH-CHOH-CH_2OH$.

Het kristalliseert in doorzichtige kristallen, die zoet van smaak, in water en alcohol, niet in aether oplosbaar zijn. Het is niet zonder ontleding vluchtig.

Vrij komt het erythriet voor in *protococcus vulgaris*, als samengestelde aether van het *orsellinezuur* in eenige mossoorten en algen voornamelijk in *roccella montagnei*. Uit dezen aether, *erythrine* genaamd, wordt het door verzeepen verkregen.

Men kent er samengestelde aethers, chloor en broomhydrinen van, benevens den salpeterzuren aether, die door erythriet in een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur op te lossen en daarna in water uit te gieten verkregen wordt. Hij explodeert heftig door een slag.

Met HJ levert het erythriet secundair normaal butyljodide.

Vijfwaardige alcoholen zijn niet met zekerheid bekend, althans niet als verzadigde lichamen; zeswaardige wel. In de eerste plaats noemen wij het **manniet** dat een derivaat schijnt te zijn van het normale hexaan en dan de formule:

$\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$
zou hebben. Het levert met HJ een secundair normaal hexyljodide.

Het manniet is gekristalliseerd, niet ontleed vluchtig, in water en alcohol oplosbaar, niet in aether. Het heeft een zoeten smaak. In het plantenrijk komt het zeer verspreid voor; in de bladen van *syringa vulgaris* en *ligustrum vulgare*, de wortels van *cyclamen europaeum* en *scorzonera hispanica*, in de graswortel, de selderie, in sponsen (?), zeegras, het splint van *pinus larix*, de schors van *canella alba*, maar hoofdzakelijk in het manna, het ingedroogde sap van *fraxinus ornus*.

Het is niet mogelijk H-atomen van de OH groepen direct door Na te vervangen, daar het manniet eerst bij 166° C.

smelt en het natrium bij die temperatuur te heftig werkt. Doch de meerwaardige alcoholen, wij zagen dit reeds bij het glycerine, naderen langzamerhand in eigenschappen tot de zuren d. w. z. dat zij met sterke basen onder afscheiding van water zouten leveren; dit is ook het geval met het manniet en zoo kunnen wij ons de kalium- en natriumverbindingen verschaffen, die evenwel gemakkelijk ontleedbaar zijn. Hieruit kunnen wij dan de gemengde aethers bereiden.

Als lichaam dat viermaal secundaire alcohol is vertoont het manniet eene groote neiging eenmaal de elementen van het water te verliezen en in een lichaam over te gaan, dat men mannitaan noemt. Dit gebeurt bij verhitting en als wij door zuren bv. HCl de samengestelde aethers bereiden willen. Het gaat evenwel door koken met water (of alkaliën) weer in manniet over. Van daar dat wij met PCl_5 niet de gewone inwerking waarnemen; het PCl_5 onttrekt water en werkt verkolend. Toch kunnen wij samengestelde aethers krijgen van het manniet; door behandeling met SO_4H_2 ontstaat een mannietzwavelzuur, als driebasisch zuur en driewaardige alcohol, meer SO_4H groepen kunnen wij er niet inbrengen. Men kent ook enkele der chloor- en broomhydrinen, verder den azijnzuren aether, het hexacetylmanniet, uit manniet met het anhydride van azijnzuur verkregen, en den hexasalpeterzuren aether (*nitromanniet*), op dezelfde wijze als bij de andere meerwaardige alcoholen bereid; hij kristalliseert fraai, explodeert heftig door een slag en heeft een intensief bitteren smaak, niettegenstaande zijne zeer geringe oplosbaarheid in water.

De overige aethers van het manniet zijn meestal aethers van het mannitaan. In de natuur treft men verbindingen aan die in samenstelling en eigenschappen als

isomeren van het mannitaan zich vertoonen bv. piniet, uit de hars van *pinus lambertina* en *querciet*, uit eikels, ofschoon men dezen ook wel als vijfwaardigen alcohol van een onverzadigde of van een aromatische koolwaterstof beschouwt.

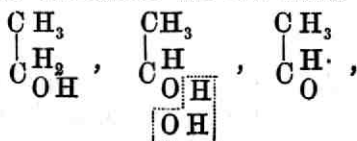
Isomeer met manniet is het **dulciet**, dat ook zeer verspreid in het plantenrijk voorkomt, in *melampyrum nemorosum*, *scrophularia nodosa*, *rhinanthus christa galli*, *evonymus europaeus* etc. Gewoonlijk verkrijgt men het uit eene manna-soort van Madagascar van onbekende herkomst. Met HJ ontstaat hetzelfde hexyljodide als uit manniet, toch hebben wij gronden om aan te nemen dat het dulciet geen normale verbinding is. Het dulciet kristalliseert in groote doorzichtige kristallen, die in water veel minder oplosbaar zijn dan manniet, in alcohol zelfs zeer moeilijk oplosbaar; zijn smeltpunt 188° C. ligt hooger dan van manniet. Men kent er aethers van als dichloor- en dibroomhydrine, penta-acetylaether enz. Een derde isomeer schijnt het **sorbiet** te zijn, dat zeer gemakkelijk in water oplosbaar is, kristalliseert en bij 110° C. smelt. Het komt voor in de lijsterbessen.

§ 2. ALDEHYDEN (*ketonen, aldolen enz.*)

Wij gaan nu over tot die lichamen, waarin een, door zijne beide verbindingseenheden aan hetzelfde C-atoom gebonden, O-atoom voorkomt, tot de aldehyden. Deze naam is gevormd uit de eerste lettergrepen van alcohol dehydrogenatus; aldehyd omdat de empirische formules der aldehyden en alcoholen H_2 verschillen. Wij kunnen onder hen slechts primaire en secundaire verwachten, want een tertiair gebonden C-atoom, dat met drie an-

dere C-atomen verbonden is, heeft slechts ééne verbindingseenheid meer en voor het hier te behandelen geval zijn er twee noodig.

Door directe oxydatie van de koolwaterstoffen kunnen wij de secundaire aldehyden krijgen, doch daar zij gemakkelijk verder geoxydeerd worden, ontstaan meestal verdere oxydatieproducten. Wij zien hier evenwel nit dat voor het vervangen van waterstof door zuurstof dezelfde regel geldt als voor de halogenen, dat nl. in die koolwaterstofrest, waarin de meeste H-atomen vervangen zijn, het eerst de substitutie plaats vindt; dit is bv. bij $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$, de groep CH_2 ; er zullen dus $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ en de oxydatieproducten daarvan ontstaan. Zoo moeilijk als dit oxydatieproces plaats heeft bij koolwaterstoffen, zoo gemakkelijk gaat het als eerst een zuurstofatoom is ingevoerd; dit is dus juist het omgekeerde als bij de halogenen, daar wordt het invoeren van meer halogeenatomen moeilijker. De alcoholen laten zich gemakkelijk oxydeeren. Wij zien hier dus weder den invloed van de groep OH op de eigenschappen der koolwaterstofresten, waarmede zij is verbonden. Bij een alcohol met meer C-atomen zal dus de invoering van zuurstof, in plaats van waterstof, moeten plaats hebben aan dat C-atoom dat reeds de groep OH gebonden heeft. Vermoedelijk bestaat de gang van het oxydatieproces hierin: dat het zuurstofatoom één waterstofatoom tot zich trekt, daarmede de groep OH vormt, die dan in de verbinding ingaat. Hierdoor ontstaan dan die glycolen, die 2OH groepen aan hetzelfde C-atoom bevatten, en onmiddellijk de elementen van het water verliezende



een inwendigen aether vormen, isomeer met den inwendigen aether uit de gewone glycolen bv. $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C H}_2 \end{array} \text{O}$.

De aldehyden zijn nu nog gemakkelijker verder oxydeerbaar dan de alcoholen en bij hen herhaalt zich hetzelfde

proces; er ontstaan zuren bv. $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \\ // \\ \text{O} \end{array}$ geeft $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$.

Dit geldt voor de primaire aldehyden; de secundaire aldehyden zullen bestendiger zijn dan de primaire; want

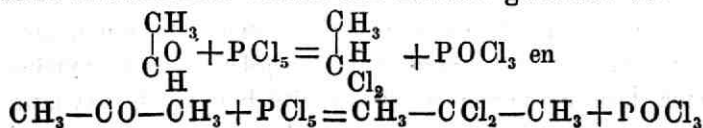
bezien wij de formule goed bv. $\text{C H}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{C H}_3$, dan schijnt dit secundaire aldehyde als het primaire $\text{C H}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \underset{\text{a}}{\text{H}}$,

waarin het met a gemerkte H-atoom door de groep C H_3 is vervangen en niet alleen dat het zoo schijnt, maar het is zoo, volgens eene der vormingswijzen, die wij later zullen bespreken. Nu weten wij reeds dat, als de H vervangen is door C-houdende resten, de lichamen bestendiger zijn. Ook hier is dit het geval. Tevens zien wij dat in het secundaire aldehyde aan het met O verbonden C-atoom geen waterstof meer is die door OH vervangen kan worden, er kan dus geen zuur ontstaan, tenzij eene der C H_3 -groepen wordt uitgedreven, waardoor een zuur met minder C-gehalte geboren wordt.

De aldehyden vormen dus eene klasse van lichamen, die zich gedragen kunnen als oxyden van tweewaardige koolwaterstofresten, als inwendige aethers van tweewaardige alcoholen. Door oxydatie uit eenwaardige alcoholen ontstaande, zullen zij door reductie met H-nascens daarin weder overgaan; en gemakkelijk door oxydatie overgaande in zuren zullen de primaire door reductie der zuren met H-nascens weder teruggevormd worden; de secundaire door teruggave van de groep, die hun bij de oxydatie

ontnomen is. Dit zijn hunne voornaamste vormingswijzen. Om hunne aanwezigheid aan te toonen maken wij bij de primaire aldehyden gebruik van hunne gemakkelijke oxydeerbaarheid. Zij worden bv. zelfs door zilverhydroxyde geoxydeerd. Het zilverhydroxyde wordt hierbij tot metallisch zilver gereduceerd en als dit zonder gasontwikkeling plaats heeft, het zilverhydroxyde en het aldehyde zich beide in oplossing bereiden, dan scheidt zich het zilver als eene spiegelende huid af tegen de wanden van den toestel, waarin men de proefneemt. Het is deze vorming van een zilver spiegel die gewoonlijk als herkenmiddel op de primaire aldehyden gebezigd wordt. Men gebruikt daartoe eene oplossing van zilverhydroxyde in ammoniakoplossing, die men verkrijgt door bij eene zilvernitraatoplossing voorzichtig ammoniakoplossing te droppelen tot dat het aanvankelijk ontstaande neerslag weer is opgelost. Te veel ammoniak moet men niet toevoegen, omdat dan bij de verwarming, die moet plaats hebben, de NH_3 uitgedreven wordt en dus toch gasontwikkeling zou optreden.

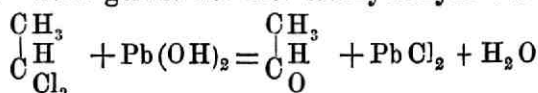
Dat werkelijk in de aldehyden het zuurstofatoom met beide verbindingseenheden aan één koolstofatoom gebonden is, blijkt uit de werking van PCl_5 ; dit vervangt, zooals wij weten, bij de zuurstofhoudende lichamen één zuurstofatoom door twee chlooratomen; bij de alcoholen, waar het zuurstofatoom slechts met eene verbindingseenheid aan de koolstof gebonden is, kan dus bij de vervanging slechts een chlooratoom met de koolstof verbonden worden; het andere chlooratoom vormt chloorwaterstof. Hier evenwel ontstaat geen chloorwaterstof, beide chlooratomen worden aan koolstof gebonden bv.



Deze reacties hebben alleen plaats bij zeer lage temperatuur.

De aldehyden te vormen uit dichloriden bv. uit $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C H Cl}_2 \end{array}$

is zeer moeilijk, want, zooals wij reeds vroeger zeiden, het chloor is veel vaster gebonden, veel minder geschikt voor dubbele ontleding, wanneer er meer dan één atoom zich aan een primair C-atoom bevindt. De secundaire dichloriden splitsen zeer gemakkelijk halogeenvaterstof af en vormen derivaten van onverzadigde koolwaterstoffen. Nemen wij tot energieke middelen onze toevlucht dan verloopt de reactie anders; daarenboven wordt het gevormde aldehyde door vele lichamen aangetast en omgezet. Toch gelukt het met loodhydroxyde bv.



of door eerst het chloride in den azijnzuren aether om te zetten en dien voorzichtig met zwakke alkaliën en vooral niet in overmaat te verzeepen. De meest gebruikelijke vormingswijze der primaire aldehyden is de oxydatie der alcoholen, op zóódanige wijze dat men het gevormde aldehyde onmiddellijk aan den oxydeerenden invloed onttrekt. Reeds bij de werking van salpeterzuur op alcohol zagen wij, dat wij sterk moesten afkoelen om geene roode dampen te laten optreden, want juist de vorming dier roode dampen is het bewijs, dat er reductie van het salpeterzuur dus oxydatie van den alcohol plaats heeft; daarbij wordt aldehyde gevormd. Laten wij de producten der reactie over kalkhydraat gaan om de dampen der stikstofoxyden terug te houden, dan is, door ze in water op te lossen en met de oplossing van AgOH in NH_3 in een waterbad te verwarmen, het gevormde aldehyde gemakkelijk aan te toonen.

Maar niet alleen door salpeterzuur, door bijna alle oxydeerende middelen worden de aldehyden uit de alcoholen gevormd. Sommige lichamen werken zelfs zoo heftig, dat de alcohol vlam vat; bv. chroomzuuranhydride CrO_3 . Brengen wij op de pit van een alcohol-lampje eenig droog chroomzuuranhydride en bevochtigen dit daarna met absoluten alcohol, dan ontvlamt hij. Het CrO_3 staat een gedeelte van zijn zuurstof af en wordt tot Cr_2O_3 , chroomoxyde, gereduceerd, dat op de pit blijft liggen; blazen wij nu de vlam uit, dan zien wij het Cr_2O_3 voortgloeien en wij nemen daarbij een onaangename reuk waar; zuigen wij die onaangenaam riekende dampen door middel van een' aspirator weg en in water, dan kunnen wij in dit water gemakkelijk het aldehyde aantoonen. Brengen wij op de pit van een alcohol-lampje een stukje platinaspons, steken hem aan en blazen hem daarna snel uit, dan blijft de platinaspons gloeien; en als wij de dampen, die er uit opstijgen, opvangen, is het aldehyde er gemakkelijk in aan te toonen. Beide, zoowel het chroomoxyde als de platinaspons, zijn poreuze lichamen, die de zuurstof uit de lucht in zich verdichten, of wellicht in ozone omzetten, en zoo op de dampen van den alcohol laten werken; de bij de oxydatie vrijwordende warmte houdt het poreuze lichaam gloeiend. Zooals wij reeds in de inleiding zeiden, komt deze eigenschap niet uitsluitend aan poreuze lichamen toe, maar alle vaste lichamen hebben haar in meerdere of mindere mate en het platina zelfs vrij sterk, wij kunnen dus evengoed een spiraal van platinadraad rondom of boven de pit ophangen, zij vertoont hetzelfde verschijnsel; op deze wijze kunnen wij ook de aethers oxydeeren tot aldehyden. Hier wordt dan de alcohol of de aether eigenlijk door de zuurstof der lucht geoxydeerd, die wellicht geozoniseerd is. Zelfs als men de alcoholen over eene groote

oppervlakte verdeelt en aan de lucht blootstelt of wel met andere lichamen, die eene groote hoeveelheid zuurstof uit de lucht opnemen en condenseeren, bv. houtskool, in aanraking laat, ontstaan de aldehyden, zelfs zóó, dat het als technische bereidingsmethode kan aangewend worden; ook de lucht, die men over gasvlammetjes laat strijken en daardoor ozonifieert, kan men in verwarmden alcohol ter bereiding van aldehyde leiden. Gewoonlijk evenwel behandelt men de primaire alcoholen met een mengsel van bruinsteen, MnO_2 en zwavelzuur of wel met een mengsel van kaliumdichromaat, $K_2Cr_2O_7$ en zwavelzuur. De noodwendig ontstaande bijproducten zullen wij aanstonds opgeven, met een voorbeeld, als wij de eigenschappen der aldehyden hebben leeren kennen.

Dezelfde vormingswijze, dus oxydatie van de corresponderende alcoholen, geldt ook voor de secundaire aldehyden.

De primaire aldehyden ontstaan uit de corresponderende zuren, door reductie met H-nascens, hebben wij gezegd, evenwel alleen onder zeer bijzondere omstandigheden wordt de OH-groep door H vervangen. Nemen

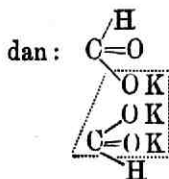
wij het eerste lichaam uit de reeks der zuren $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \text{H} \end{array}$ mierenzuur genaamd en verhitten een zout van dit zuur

b. v. $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \text{K} \end{array}$, dan zal in de hitte CO_2K_2 trachten gevormd

te worden, evenals wij dit bij de vorming der koolwater-

stoffen uit de zuren met basen zagen $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \text{K} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{K} \end{array}$.

Hiertoe zullen dus twee moleculen moeten bijdragen, hebben daar wij massa's nemen mogelijk is; wij hebben



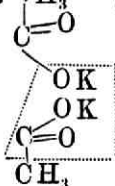
Er blijft dus van het ééne molecuul zuur, de atoomgroep $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, van het andere slechts een waterstofatoom over, dat

zich met de atoomgroep $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$ vereenigt tot $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, methylaldehyde. Nevens deze reactie gaat steeds eene

andere, die wij aldus kunnen voorstellen $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \text{ OOK} \\ \diagup \\ \text{C} \text{ OOK} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, zoo-

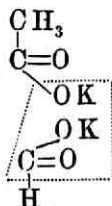
dat er waterstof ontwikkeld wordt; dit hangt van de temperatuur af. Nemen wij nu eens het tweede zuur,

$\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, het azijnzuur, en verhitten een zout bv. het kaliumzout, ook hier zal weer $\text{CO}_3 \text{K}_2$ gevormd worden; hieraan zullen twee moleculen deelnemen, wij hebben dan: $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OK} \end{array}$; van het eene molecuul blijft over



de groep $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$, van het andere de groep CH_3 , beide vereenigen zich tot $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$, een secundair aldehyde.

Nemen wij nu een innig mengsel van een mierenzuur en van een azijnzuurzout, dan zullen wij hebben:



van het eene molecuul blijft de groep $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$, van het andere een waterstofatoom over, die zich vereenigen tot: $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$, een primair aldehyde;

zoo ook bij de hoogere termen. Primaire aldehyden zullen dus ontstaan uit de zouten der zuren,

met een mierenzuurzout innig gemengd en aan droge distillatie onderworpen; het mierenzuurzout is de bron van de waterstof. De hoogere zuren kunnen natuurlijk geen waterstof leveren, maar resten van koolwaterstoffen, er ontstaan dus de secundaire aldehyden, en wel, zooals dadelijk duidelijk wordt, met een ander voorbeeld, hebben wij het in onze macht de verschillende secundaire aldehyden langs dezen weg ons te verschaffen. Herinneren wij ons dat de secundaire aldehyden, omdat zij geen waterstof meer bevatten aan het C-atoom dat de zuurstof bindt, niet voor dezelfde oxydatie als de primaire aldehyden vatbaar zijn, want dat bij de oxydatie de koolstofhoudende groep, die in de plaats van de waterstof staat, moet worden afgesplitst en dus alleen zuren met minder C-gehalte kunnen ontstaan. Nemen wij als voorbeeld: $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$, een secundair aldehyde, waarin de eene groep methyl in de plaats van de waterstof van het primaire aldehyde staat. Evenals bij de oxydatie van het primaire aldehyde $\text{H—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$, de zuurstof het waterstofatoom neemt om zich er mede te verbinden en dan als OH in de plaats te treden, zal nu de zuurstof die groep CH_3 , die de waterstof vervangt, moeten nemen om er oxymethyl CH_3O mede te vormen, dat dan in de plaats van CH_3 komt, dus $\text{CH}_3\text{—O—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array}$. Daar de oxydatie der secundaire aldehyden steeds in zure oplossingen plaats vindt en bij verhooging van temperatuur, zal deze samengestelde aether van het azijnzuur de elementen van het water opnemen en gesplitst worden in den alcohol CH_3OH en het zuur $\text{CH}_3\text{—C}\begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$, waarvan hij de samengestelde aether is. De alcohol zal natuurlijk dadelijk verder geoxydeerd worden, eerst tot het corresponderende aldehyde daarna tot het zuur; in ons geval mierenzuur.

Het eindresultaat zal dus zijn de vorming van twee zu-
ren met geringer C-gehalte; hier $\text{CH}_3\text{C}_{\text{OH}}^{\text{O}}$, azijnzuur

H
en C O , mierenzuur, uit: $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$.
 OH

Vergelijken wij het secundaire aldehyde met het azijn-
zuur, dat er uit ontstaat, dan zien wij dat het azijnzuur
eene groep OII bezit, waar het secundaire aldehyde de
groep CH_3 heeft. Wij moeten dus om het azijnzuur,
dat er bij oxydatie uit gevormd is, weer tot het secun-
daire aldehyde terug te brengen, de groep CH_3 in de
plaats van OH teruggeven; dit doet men bij de verhitting
van het azijnzure zout,

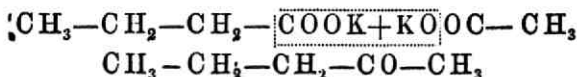
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C—O} \\ \\ \text{OKa} \\ \\ \text{OKa} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<p>het eene molecuul levert de groep CH_3, het andere de groep $\text{CH}_3\text{—CO}$. Men geeft aan de secundaire aldehyden den naam van acetonen of ketonen naar den eersten term, die reeds vroeger den naam van aceton had gekregen.</p>
--	--

Nemen wij nog als voorbeeld een der hoogere termen,
het boterzuur: $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$. Bij de ver-
hitting van een zout er van zal dus het eene molecuul
de groep $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C}^{\text{O}}$, het andere de groep
 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2$ leveren, die zich vereenigen. Wij krijgen dus:
 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$.

Ketonen, die uit de groep CO bestaan, verbonden
aan twee gelijke koolwaterstofresten, noemt men sym-
metrische ketonen of kortweg ketonen; zij die uit twee ver-
schillende koolwaterstofresten, welke door de groep CO aan
elkander gebonden zijn, bestaan, bv. $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CO—CH}_3$,
noemt men *gemengde* ketonen.

Deze kunnen wij verkrijgen door, in plaats van het
zout van één zuur, een mengsel van de zouten van twee

verschillende zuren te nemen; bv. een boterzuurzout met een azijnzuurzout geeft:



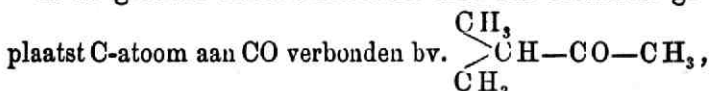
methylpropylketon.

Bij de oxydatie blijft steeds de groep CO (carbonyl) bij de kleinste koolstofketen, zoodat hieruit:

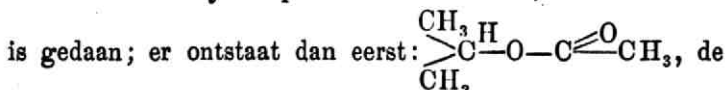


zullen geboren worden.

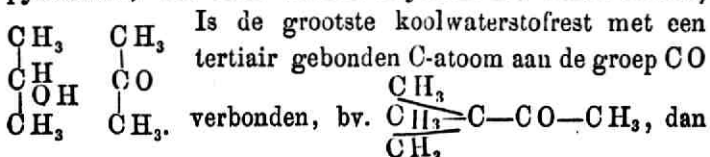
Is de grootste koolwaterstofrest met een secundair ge-



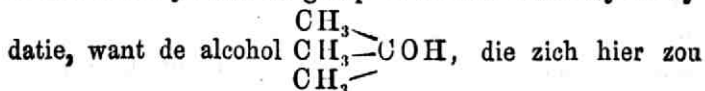
dan zien wij dadelijk in dat, als de kleinste keten met de CO groep het zuur CH_3COOH levert, de andere helft eerst een keton $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$ zal geven en vervolgens de splitsingsproducten daarvan. Dit is duidelijk als men het oxydatieproces weer ontleedt, zooals boven



azijnzure aether van den secundairen propylalcohol; deze geeft bij de splitsing azijnzuur en secundairen propylalcohol, die door verdere oxydatie het keton levert,



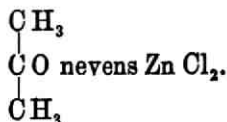
is het duidelijk dat de groep uiteen zal vallen bij de oxy-



moeten vormen, is een tertiaire en deze kunnen geen

correspondeerende aldehyden of ketonen leveren, zij val-
len steeds bij de oxydatie uiteen.

Nog eene vormingswijze van de secundaire aldehyden
is van zeer veel belang, omdat zij ons direct bewijst,
dat zij tot de primaire in betrekking staan, zooals wij
in het begin hebben gezegd: dat de secundaire nl. pri-
maire zijn, waarin het H-atoom van dat C-atoom, dat
met de O verbonden is, door eene koolwaterstofrest is
vervangen. Wij kunnen hiertoe den gewonen weg gaan;
wij vervangen, door de inwerking van chloor, dit water-
stofatoom eerst door chloor en laten nu eene metaalver-
binding der koolwaterstofresten er op werken bv. $\text{Zn} \begin{matrix} \text{C H}_3 \\ \text{C H}_3 \end{matrix}$;
dan wordt het chloor weggenomen en door eene kool-
waterstofrest vervangen, bv. $\begin{matrix} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ geeft $\begin{matrix} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} \text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{matrix}$ en twee mole-
culen hiervan met een molecuul $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ geven 2 moleculen

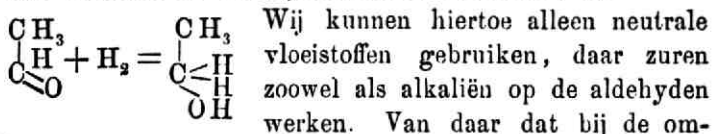


Nu wij de vormingswijzen der primaire en der secun-
daire aldehyden nagegaan hebben, zullen wij gaan op-
sporen welke eigenschappen zij, ten gevolge van het
dubbel gebonden O-atoom, bezitten, en hoe die van de
koolwaterstofresten daardoor gewijzigd worden.

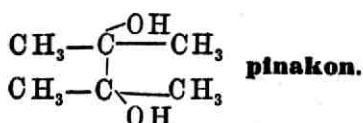
De hoofdeigenschap, die alle aldehyden vertoonen, is
de geschiktheid voor additie, d. w. z. dat zij zich met
elementen of groepen kunnen vereenigen, zonder dat
iets uittreedt, zonder dat er twee moleculen gevormd
worden. Dit geschiedt daardoor dat eene der verbind-
ingseenheden, waarmede de zuurstof aan C is gebon-
den, losgemaakt en aan een ander element gebonden

wordt, de C krijgt daardoor ook ééne verbindingseenheid vrij, die nu op hare beurt zich met een element of groep vereenigen kan.

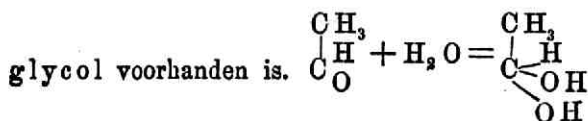
Laten wij bv. waterstof in statu nascendi inwerken, dan ontstaan de corresponderende alcoholen, bv.



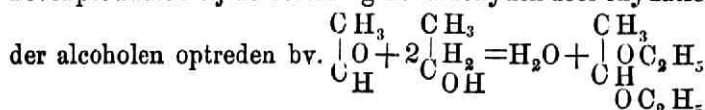
Wij kunnen hiertoe alleen neutrale vloeistoffen gebruiken, daar zuren zoowel als alkaliën op de aldehyden werken. Van daar dat bij de omzetting, die met natriumamalgama en water bewerkt is, onder voortdurende toevoeging van een zuur, om de vloeistof neutraal te houden, toch nevenproducten gevormd worden. Uit de secundaire aldehyden of ketonen ontstaan dan natuurlijk de secundaire alcoholen; zij hebben niet zooveel van alkaliën en zuren te lijden als de primaire aldehyden. Hunne reductie kan in alkalische vloeistoffen plaats hebben, hoewel niet zonder vorming van nevenproducten; bij de reductie met H-nascens uit natrium en water vinden wij als nevenproduct dubbel tertiaire alcoholen of pinakonen; bv. uit 2 moleculen $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$ ontstaat, als de reductie slechts zoover gaat dat de zuurstof een waterstofatoom heeft genomen, zonder dat de C-atomen nog H gekregen hebben, door aaneenhechting van de twee C-atomen, die nu ieder eene vrije verbindingseenheid hebben,



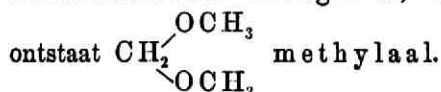
Eenige primaire aldehyden bv. het aethylaldehyde vereenigen zich met water, ten minste er wordt bij de menging met water warmte vrij en men neemt aan dat in die oplossing het niet isoleerbare aethylideen-



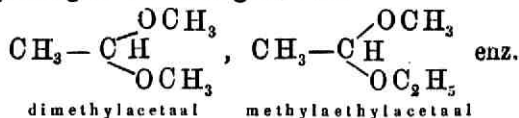
Zij verbinden zich ook met alcohol, althans er wordt warmte vrij bij de menging; bij verhitting op 100° C. treedt H₂O uit; de verbindingen, die dan ontstaan, zijn zij die als nevenproducten bij de bereiding der aldehyden door oxydatie



acetaal genoemd, dat ook uit aethylideenchloride met natriumalcoholaat verkregen is; uit den methylalcohol



Uit een mengsel van twee alcoholen ontstaan bij de oxydatie gemengde verbindingen, als:



De primaire aldehyden bezitten ook in hooge mate het vermogen zich met zich zelf te verbinden en polymeren te vormen. Dit heeft door sporen van andere lichamen, als SO₄H₂, HCl, sommige zouten zooals ZnCl₂, kaliumcarbonaat K₂CO₃ enz. plaats. De polymeren, die gewoonlijk uit 3 moleculen bestaan, splitsen zich door verhitting weer in de enkele moleculen. Maar behalve polymeren vormen zij onder den invloed derzelfde lichamen condensatieproducten, met of zonder uittreding van water; bv. uit aethylaldehyde $\text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\text{C}}_{\text{H}}$ ontstaat **aldol** $\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\text{C}}_{\text{H}}$, een lichaam dat tegelijkertijd secundaire alcohol en pri-

mair aldehyde is en bij reductie met H-nascens een butylglycol $\text{CH}_3-\text{C}\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$ levert. Door uittreding van water ontstaat *crotonaldehyde*, een onverzadigd lichaam $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}\begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$.

Uit de secundaire aldehyden ontstaan alleen condensatieproducten onder uittreding van water bv. uit aceton: mesityloxyde $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, phoron $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$, mesityleen C_9H_{12} ; dit laatste lichaam is een aromatische koolwaterstof. Ook de bruine amorphe lichamen, die uit de aldehyden onder den invloed van alkaliën ontstaan, en gewoonlijk *aldehydharsen* genoemd worden, schijnen zulke condensatieproducten te zijn.

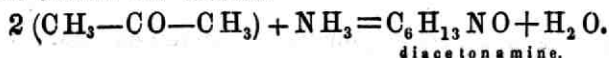
De aldehyden vereenigen zich verder met zuurchloriden bv. *acetylchloride* $\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{O} \\ \text{Cl} \end{array}$; dit is niet te verwonderen

daar dit eigenlijk een aldehyde is, waarin een H door Cl is vervangen; uit aethylaldehyde ontstaat dan $\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array}-\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array}$ aethylideenchlooracetaat.

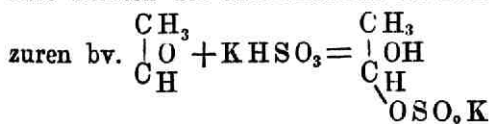
De primaire aldehyden verbinden zich met ammoniak tot lichamen, die gemakkelijk de elementen van het water verliezen, onder vereeniging van meer moleculen; de secundaire alleen onder uittreding van water. Uit aethylaldehyde bv. ontstaat $\text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{O} \end{array} + \text{NH}_3 = \text{C}\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ alde-

hydammoniak, dat onder verlies van water en ammoniak in hydracetamide $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$ en oxytrialdine $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ overgaat.

Uit aceton bv. ontstaat

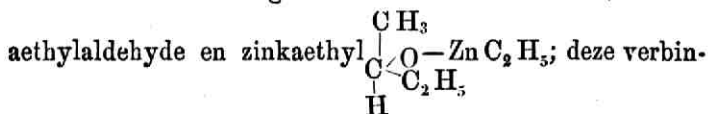


De primaire aldehyden verbinden zich ook met de zure sulfiten der alkalimetalen tot zouten van oxysulfinezuren bv.

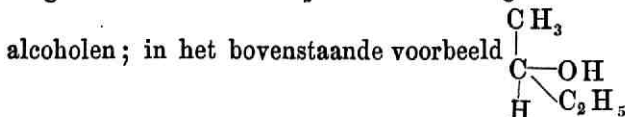


De secundaire aldehyden doen dit alleen als zij de groep C H_3 direct aan de groep C O gebonden bevatten.

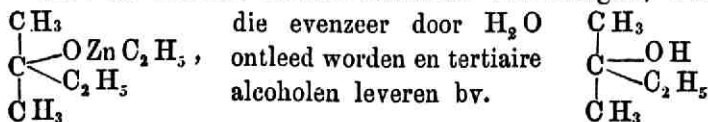
Van belang zijn verder de verbindingen, die zij geven met de zinkverbindingen der koolwaterstofresten, bv. uit



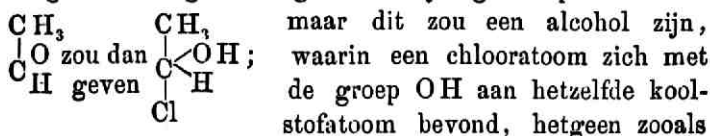
alcoholen; in het bovenstaande voorbeeld



Ook de ketonen leveren hiermede verbindingen, bv.



Wij zien dus dat het addeerend vermogen der aldehyden zeer groot is, ofschoon in de meeste gevallen dadelijk na de additie een uittreden van water plaats heeft. Wij zouden hier nog bij kunnen voegen de werking van het gasvormige Cl H bij lage temperatuur bv.



wij reeds opgegeven hebben niet bestendig is; wij zien dan ook dat zich 2 moleculen vereenigen onder verlies

van H_2O tot $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ Cl \end{array} - O - \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ CH \\ | \\ Cl \end{array}$ aethylideenoxychloride,

een isomeer van den door direct chloreeren van den aethylaether ontstaanden bichlooraether. Door water wordt dit lichaam snel in aldehyde en ClH omgezet. Dat het zuurstofatoom, zoowel der primaire als der secundaire aldehyden, door twee halogeenatomen te vervangen is, hebben wij ook reeds aangevoerd.

Dit zijn de eigenschappen die de aldehyden aan het dubbel gebonden zuurstofatoom zelf verschuldigd zijn. Bij de primaire aldehyden hebben wij reeds doen opmerken, dat de eigenschappen van die koolwaterstofrest aan wier C atoom zich de zuurstof bevindt gedeeltelijk gewijzigd worden; het overblijvende H-atoom is nog vervangbaar door chloor, maar in de lichamen die dan ontstaan en die wij later als zuurchloriden leeren kennen is het chloor zóó los gebonden of liever zóó geschikt voor dubbele ontleding, dat het niet gemakkelijk is die lichamen langs dezen weg te verkrijgen, omdat een molecuul zoodra het gevormd is, dadelijk op een ander werkt; bovendien wordt dan ClH gevormd en dit werkt polymeriseerend en condenseerend; verder bezit het chloorhoudende aldehyde nog het additievermogen van het aldehyde en zal zich dus met aldehyde kunnen vereenigen, zoodat er vele nevenproducten moeten gevormd worden. De groote weerstand aan oxydeerende middelen is geheel verdwenen, want de aldehyden worden zelfs aan de lucht geoxydeerd. Dat de overige in deze verbindingen voorkomende resten hunne eigenschappen

blijven behouden, zullen wij later zien; bv. in $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ O \\ | \\ H \end{array}$ zijn

in de groep CH_3 alle H-atomen door chloor vervang-

baar; evenzoo in de secundaire $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_3$. Wij kennen ook aldehyden waarin de zuurstof door zwavel is vervangen, maar alleen polymeren.

De primaire aldehyden zijn, behalve de eerste term (het methylaldehyde), die gasvormig is, en de hoogste termen, die vast zijn, maar een zeer laag smeltpunt hebben, vloeibaar en zeer vluchtig; hunne kookpunten liggen veel lager dan die van de corresponderende alcoholen en van de isomere oxyden (bv. aethyleenoxyde). De secundaire aldehyden of ketonen zijn vloeibaar, behalve de hoogste, die vast zijn maar toch een laag smeltpunt hebben. Ook hunne kookpunten liggen veel lager dan die van de corresponderende alcoholen, maar hooger dan die van de isomere primaire aldehyden. De eerste term der primaire aldehyden is het **methylaldehyde** $\text{C}\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \diagdown \\ \text{O} \end{matrix}$. Dit lichaam schijnt alleen bij hooge temperatuur (boven 152°C .) in gasvorm of in oplossing te kunnen bestaan.

Bij gewone temperatuur polymeriseert het zich tot eene witte massa, die men **trioxymethyleen** noemt, omdat men gelooft dat zij uit drie moleculen methylaldehyde (of methyleenoxyde) is gevormd. Dit polymeer kan ook op andere wijzen verkregen worden bv. uit methyleenjodide met zilveroxyde *). Beter is 't het jodide in acetaat om te zetten en dit met water te verhitten in toegesmolten buizen op 100°C . Hierdoor wordt het verzeept. KOH kan men niet aanwenden omdat het aldehyde daardoor veranderd wordt. Het smelt bij 152°C . maar sublimeert reeds onder 100°C .; bij verhitting met H_2O op 130°C . gaat het in eene oplossing van methyl-

*) Beter met zilveroxalaat omdat het zilveroxyde oxydeerend werkt op het aldehyde.

aldehyde over. Het methylaldehyde heeft een stekenden reuk. Men verschaft het zich door de dampen van methylalcohol met lucht over een gloeiende platinaspiraal te laten strijken en dan te verdichten of in water op te vangen. Door oxydatie van methylalcohol met MnO_2 of kaliumdichromaat en $SO_4 H_2$ kan men het niet verkrijgen, omdat men het lichaam, vermoedelijk door zijn polymeriseeren, niet snel genoeg aan de oxydeerende werking kan onttrekken; het wordt dan steeds verder geoxydeerd tot mierenzuur en koolzuurgas of wel het vormt dadelijk met den methylalcohol, methylaal $CH_2 \begin{matrix} \diagup OCH_3 \\ \diagdown OCH_3 \end{matrix}$, eene aangenaam riekende, bij $62^\circ C.$ kokende vloeistof, de reeds genoemde methylaether van het onbekende methyleenglycol.

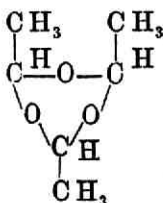
Leidt men in de waterige oplossing van het methylaldehyde of over het polymeer zwavelwaterstof, dan wordt de zuurstof door zwavel vervangen en er ontstaat een trithiomethyleen, dat ook uit methyleenjodide en kaliumsulfide te verkrijgen is: $CH_2 J_2 + K_2 S = 2 K J + CH_2 S$; het $CH_2 S$ polymeriseert zich dan tot het gekristalliseerde bij $218^\circ C.$ smeltende en gemakkelijk sublimeerbare trithiomethyleen $C_3 H_6 S_3$. Ook door reductie van zwavelkoolstof, met H-nascens uit zink en zoutzuur, ontstaat het trithiomethyleen $CS_2 + 2 H_2 = C \begin{matrix} H \\ S \end{matrix}^2 + H_2 S$. De dampdichtheid wijst de drievoudige formule aan en het is op grond daarvan dat men aanneemt, dat het polymere methylaldehyde ook $C_3 H_6 O_3$, trioxymethyleen zal zijn. Ammoniak levert met het polymere methylaldehyde, onder uittreding van water, een lichaam van de samenstelling $C_6 H_{12} N_4$, *heramethyleenamine* genaamd.

Van meer belang is de tweede term het **aethylaldehyde** $CH_3 - C \begin{matrix} H \\ O \end{matrix}$, gewoonlijk kortweg aldehyde genaamd.

Het is eene kleurlooze, bij 21° C. kokende vloeistof, met verstikkenden reuk. Het is met water en alcohol in alle verhoudingen mengbaar onder warmteontwikkeling, van daar dat men aanneemt dat er met H₂O, het niet isoleerbare aethylideenglycol, met alcohol een monoaethylaether er van geboren wordt. Men verkrijgt het aldehyde in het groot als nevenproduct bij de zuivering van den alcohol door kool. Het bevindt zich dan bij de distillatie in het eerst overkomende gedeelte, de *voorloop*. Gewoonlijk bereidt men het door oxydatie van alcohol met een mengsel van kaliumdichromaat en zwavelzuur en zorgt dat het aldehyde onmiddellijk uit de oxydeerende vloeistof wordt verwijderd. Daarnevens wordt altijd eenig acetaal gevormd, de diaethylaether van het aethylideenglycol $\text{CH}_3-\text{CH} \begin{matrix} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ \text{O C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$, die men ook in de voorloop aantreft. Dit is eene waterheldere vloeistof; de andere vormingswijzen zijn reeds opgegeven. Bij oxydatie levert het acetaal: aldehyde en azijnzuur. Om het aethylaldehyde te zuiveren lost men het in aether op, waarin men vervolgens ammoniakgas leidt; het aldehyde verbindt zich dan met de ammoniak, tot eene in aether onoplosbare, gekristalliseerde verbinding, die in alcohol en water oplosbaar is. Dit aldehydammoniak wordt dan met verdund zwavelzuur verwarmd; het vrij geworden aldehyde laat men door buizen, die met eene hygroscopische stof (CaCl₂ 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, maar de geringste sporen van zuren of sommige zouten bv. ClH, SO₄H₂, ZnCl₂. K₂CO₃ kaliumcarbonaat etc. bewerken dat het zich polymeriseert.

Voegen wij bij zuiver aldehyde een druppel 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, dezelfde procentische samenstelling bezit als het aethylaldehyde, maar welks dampdichtheid de drievoudige formule aanwijst, dus $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$, paraldehyde genaamd. Het is in water moeielijk oplosbaar en wel in warm nog minder dan in koud. Bij oververhitting der dampen gaat het weer in gewoon aldehyde over. Met PCl_5 levert het aethylideenchloride evenals het aldehyde. Men stelt zich daarom voor dat zijne samenstelling kan uitgedrukt worden door de formule:



Wanneer het polymeriseeren plaats heeft bij lage temperatuur beneden 0°C . dan vormt zich meestal een ander fraai kristalliseerend polymeer, met aldehyde genaamd, dat in de meeste gewone oplosmiddelen moeielijk of niet oplosbaar is. Het sublimeert bij 112°C . en gaat, even boven die temperatuur verhit, in gewoon aldehyde over. Men kan dus de moleculaire grootte niet door de dampdichtheid vaststellen.

Onder den invloed van alkaliën en wellicht onder medewerking van de lucht, ontstaat een bruingeel, amorph lichaam, aldehydbars genaamd, van nog niet met zekerheid bekende samenstelling.

Bij de reductie met H-nascens, uit natriumamalgama en water, onder herhaalde toevoeging van ClH om de vloei-

stof neutraal te houden, ontstaat behalve aethylalcohol, butylglycol $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}_2-\text{C}\begin{matrix} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ en andere lichamen.

Bij menging met eene oplossing van ClH in water, ontstaat eenvoudig een condensatieproduct, het aldol, waarover later. Door verhitting met een weinig ZnCl_2 ontstaat het onverzadigde *crotonaldehyde*. Met zure sulfiten ontstaan de zouten van het niet in vrijen toestand bekende aethylideenoxy sulfonzuur $\text{CH}_3-\text{CH}\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OSO}_2\text{H} \end{matrix}$. Dit zuur vervalt, als men het in vrijheid zetten wil, in aldehyde, zwaveligzuurgas en water.

Met ammoniak levert het aldehyde: aldehydam-

moniak $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{matrix} \begin{matrix} \text{OH} \\ / \\ \text{N} \\ | \\ \text{H}_2 \end{matrix}$, een lichaam dat door lucht en vocht

ontleed wordt, sneller bij verwarming; er vormen zich dan, onder verlies van water en NH_3 en samenvoeging van meerdere moleculen, verschillende lichamen als: hydraceta-mide $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_2$, oxytrialeine $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$, oxytetra-leine $\text{C}_8\text{H}_{13}\text{NO}$. Leidt men in eene waterige oplossing van aldehydammoniak zwaveligzuurgas, dan ontstaat een lichaam, isomeer met dat 't welk uit aldehyde en zuur ammoniumsulfiet gevormd wordt.

Voert men zwavelwaterstof door eene oplossing van aldehydammoniak in water, dan scheiden zich kristallen af van thialeine $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NS}_2$.

Voegt men bij eene alcoholische oplossing van aldehydammoniak zwavelkoolstof, ook dan zet zich een fraai lichaam in kristallen af, dat de samenstelling $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{S}_2$ en den naam van carbothialeine heeft.

Leidt men door eene waterige oplossing van aldehyde zwavelwaterstof, dan vormt zich een olieachtig lichaam

met hoogst onaangename reuk, eene verbinding van aldehyde met thioaldehyde; hieruit wordt door zoutzuur het thioparaldehyde verkregen $(C_2H_4S)_3$, dat goed kristalliseert.

Bij de overige aldehyden propylaldehyde, butylaldehyde, amylaldehyde of valeraldehyde enz. maakt men als middel tot zuivering gebruik van de verbindingen, die zij vormen met de zure sulfiten. Men schudt eene verzadigde oplossing van zuur natriumsulfit in water *) met het aldehyde; onder sterke verwarming scheidt zich eene kristal massa af, die de verbinding is; deze is in de zoutoplossing niet oplosbaar wel in water, men kan haar met alcohol en aether afwassen en daarna met natriumcarbonaat ontleden en afdistilleeren. De meeste eigenschappen der hoogere aldehyden komen met die van het aethylaldehyde overeen.

Van de secundaire aldehyden is de 1^e term $CH_3-CO-CH_3$ **dimethylketon** of gewoon aceton.

Dat het niet zoo gemakkelijk geoxydeerd wordt, omdat daarbij koolstof van koolstof los gemaakt moet worden, en derhalve niet dezelfde reactie levert als de aldehyden, niet zulk een groot reduceerend vermogen bezit, hebben wij reeds vroeger in 't licht gesteld. Behalve de vroeger opgenoemde vormingswijzen van dit keton, vermelden wij nog dat het bij de droge distillatie van hout gevormd wordt en dus in den ruwen houtgeest is; het distilleert over als men de verbinding van den houtgeest met $CaCl_2$ verwarmt en kan dan in de verbinding met natriumbisulfit omgezet en daaruit weder vrij

*) Men verschaft zich deze door SO_2 te leiden door gekristalliseerd, met water bevochtigd natriumcarbonaat; het gevormde hydronatriumsulfit, lost dan in het kristalwater van het natriumcarbonaat op en men verkrijgt eene zóódanig verzadigde oplossing, als zij niet door oplossen van hydronatriumsulfit in water te bereiden is.

gemaakt worden. Het wordt gewoonlijk gewonnen in de fabrieken, die groote hoeveelheden azijnzuurcalcium als nevenproduct krijgen (anilinefabrieken).

Het aceton is een kleurlooze vloeistof met aangenaamen reuk, kookpunt 58° C. Met PCl_5 levert het bij lage temperatuur $\text{CH}_3\text{—C Cl}_2\text{—CH}_3$, een dichloorpropan dat den naam heeft gekregen van methylchloracetol.

Met H-nascens levert het secundairen propylalcohol en als nevenproduct **pinakon**. Men laat hiertoe het aceton drijven op eene oplossing van kaliumcarbonaat in water en voegt van tijd tot tijd een stukje natrium toe, terwijl men afkoelt.

Het pinakon is een fraai lichaam dat met 6 mol. water kristalliseert en bij distillatie dit water verliest. Verhit men het met zuren, dan heeft er eene merkwaardige verandering bij plaats, die men met den naam van *intramoleculaire atoomverschuiving* bestempelt. Uit

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \text{ pinakon.} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{ OH}$$
 ontstaat $\text{CH}_3\text{—CO—C}\equiv\text{(CH}_3\text{)}_3$ pinakoline.

Er is dus bij het uittreden van de elementen van het water eene groep CH_3 van het ééne koolstofatoom naar een ander verplaatst; het nu ontstane lichaam is een keton, dat bij reductie met H-nascens een hexylalcohol, den pinakolylalcohol, levert.

Door behandeling van aceton met wateronttrekkende stoffen ontstaan de lichamen mesityloxyde $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$, eene vloeistof, phoron $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ groote gele kristallen en mesityleen een vloeibare aromatische koolwaterstof. Met NH_3 verliest het aceton water en ontstaan di- en triacetonamine $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{NO}$ en $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$.

Door P_2S_5 op aceton te laten werken kan men de O door S vervangen en een thioaceton verkrijgen.

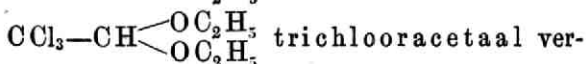
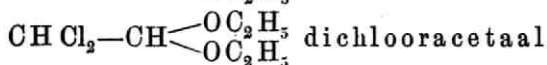
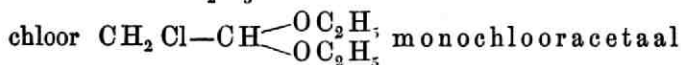
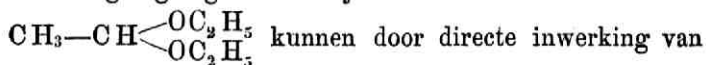
Van de overige ketonen vermelden wij nog het **methylnonylketon**, dat in de aetherische olie van *Ruta graveolens* voorhanden is.

Ten slotte herinneren wij dat die ketonen, welke *niet* een groep CH_3 aan de groep CO verbonden bezitten, de eigenschap missen om zich met de zure sulfiten te verbinden.

Wij moeten nu nog nagaan dat de aldehyden, voor zoover zij onveranderde koolwaterstofresten bevatten, de eigenschappen van deze vertoonen. Wij kunnen dit bewijzen door het bestaan van lichamen, waarin de waterstofatomen door halogenen vervangen zijn. Door voorzichtig broom te voegen bij goed afgekoeld en met azijnaether verdund aldehyde kan men direct di- en tribroomaldehyde krijgen, als kleurlooze zeer stekend riekende vloeistoffen $\text{CHBr}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ en $\text{CBr}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$. Reeds hebben wij opgegeven welke bezwaren het direct chloreeren der primaire aldehyden oplevert, door het H-atoom dat aan het O bevattende C-atoom staat, hetgeen het eerst gesubstitueerd wordt en wij moeten dus, evenals bij de alcoholen, dat H-atoom eerst vervangen door eene koolstofhoudende rest. Dan krijgen wij evenwel de secundaire aldehyden of ketonen en in hen kunnen wij H direct door halogeen vervangen. Door behandeling met chloor levert het dimethylketon bv. een monochlooraceton $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_3$, dan dichlooraceton en wel $\text{CHCl}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$ en niet het isomeer; ook hier wordt dus de regel omtrent de substitutie der H-atomen gevolgd. Beide zijn vloeistoffen; het isomeer $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CO}-\text{CH}_2\text{Cl}$ is gekristalliseerd en kan, zoo als men uit de formule ziet, uit het glycerine verkregen worden en wel uit het dubbel primaire dichloorhydrine $\text{CH}_2\text{Cl}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\text{CH}_2\text{Cl}$, door voorzichtige oxydatie.

Al de overige substitutieproducten van het aceton, vooral die met broom, zijn bekend tot zelfs het perbroomaceton $CBr_3-CO-CBr_3$, maar niet direct verkregen. De meeste zijn uiterst stekend riekende vloeistoffen.

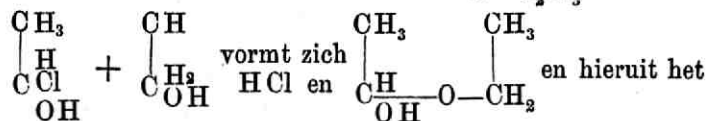
Daar de aldehyden inwendige aethers, anhydriden zijn van tweewaardige alcoholen, kunnen wij ook van andere aethers dier tweewaardige alcoholen gebruik maken om het vroeger gezegde te bewijzen; want bv. van het acetaal



kreken worden.

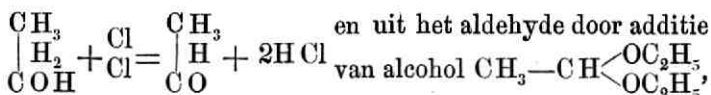
Dezelfde lichamen ontstaan ook bij de inwerking van chloor op alcohol en op aldehyde, hoewel in 't laatste geval slechts in zeer kleine hoeveelheid.

Bij de inwerking van chloor op waterhoudenden alcohol ontstaat hoofdzakelijk: $CCl_3-C \begin{matrix} \diagup H & \diagdown OH \\ & O-C_2H_5 \end{matrix}$, want uit



verder gechlorde derivaat $CCl_3-C \begin{matrix} \diagup H & \diagdown OH \\ & O-CH_2-CH_3 \end{matrix}$;

het HCl zal natuurlijk nevenproducten, als H_2O en C_2H_5Cl met den alcohol, en de daaruit, door verdere inwerking van chloor, ontstaande lichamen leveren. Het kan ook zijn dat het proces anders verloopt, maar het eindproduct, waarop wij hier het oog hebben, blijft hetzelfde, bv.



en uit het aldehyde door additie van alcohol $\text{CH}_3\text{---CH} \begin{array}{l} \text{<OC}_2\text{H}_5 \\ \text{<OC}_2\text{H}_5 \end{array}$,

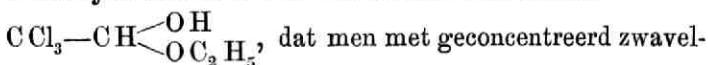
waaruit door chloor $\text{CCl}_3\text{---CH} \begin{array}{l} \text{<OC}_2\text{H}_5 \\ \text{<OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ en hieruit later

door het water $\text{CCl}_3\text{---CH} \begin{array}{l} \text{<OH} \\ \text{<OC}_2\text{H}_5 \end{array}$.

Bij de ontleding dezer lichamen met sterk zwavelzuur krijgen wij de gechlorde aldehyden, bv. uit dichlooracetaal het dichlooraldehyde $\text{CHCl}_2\text{---C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$, eene kleurlooze vloeistof.

Deze substitutieproducten bezitten nog al de eigenschappen der aldehyden, nl. de gemakkelijke oxydeerbaarheid of, zooals men ook wel zegt, het reduceerend vermogen, zij geven b. v. een zilverspiegel. Het additievermogen bv. voor water, alcohol, NH_3 enz., evenzoo het vermogen zich te polymeriseeren bezitten zij nog in hooge mate.

Het belangrijkste is wel het trichlooraldehyde of **chloraal**, dat fabriekmatig bereid wordt, uit alcohol door inleiden van chloor. Hierbij ontstaat ten slotte eene kristallyne massa van chloraalalcoholaat:



zuur distilleert. Het chloraal is eene kleurlooze vloeistof met stekenden reuk; het kookt bij 94°C .; wanneer het niet volkomen zuiver is gaat het in een vast polymeer over, ditzelfde bereikt men door toevoeging van een weinig zwavelzuur en laten staan. Dit polymeer is onoplosbaar in water en gaat bij verhitting op 180°C . weer in chloraal over. Het chloraal verbindt zich met NH_3 , met zuur kaliumsulfiet, met chlooracetyl enz. juist zoo als de aldehyden. Veel gemakkelijker dan deze verbindt het zich met water en alcohol, en levert daarmede, eenvoudig door mengen, onder vrijworden van

warmte, fraai kristalliseerende verbindingen, die onder de namen van chloraalhydraat en chloraalalcoholaat bekend zijn en in de geneeskunde gebruikt worden. Beide zijn gemakkelijk in water oplosbaar.

Met rookend zwavelzuur verwarmd levert het chloraal chloralide, waarover later. Met PCl_5 en met H_2S ontstaan lichamen analoog aan die, welke uit het aldehyde zelf ontstaan.

Van meer belang is de ontleding die het chloraal door alkaliën $\begin{array}{|c|c|} \hline \text{C Cl}_2 & \text{H} \\ \hline \text{C O} & \text{O} \\ \hline \text{H} & \text{K} \\ \hline \end{array}$ Voegen wij bij in water opgelost chloraal een weinig KOH oplossing, dan slaat onmiddellijk eene zware vloeistof neder, het chloroform en in het water blijft mierenzuurkalium (kaliumformiaat) opgelost. Dit is de technische bereiding van het chloroform, dat in de geneeskunde gebruikt wordt, waarop wij vroeger gesproken hebben. Zeer dikwijls laat men beide processen: vorming en ontleding van chloraal, tegelijk plaats hebben, maar men bekomt dan een minder zuiver product. Men bereikt dit door alcohol te behandelen met chloor-kalk, dit is de handelsnaam van een mengsel dat calciumhypochloriet $\text{Ca} \begin{array}{l} \text{O Cl} \\ \text{O Cl} \end{array}$ en calciumhydroxyde $\text{Ca} \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{O H} \end{array}$ bevat, nevens CaCl_2 , dat in dit geval buiten werking blijft. Het is dit hypochloriet dat uit den alcohol chloraal vormt, omdat het chloor afstaat en het chloraal wordt dadelijk door de base $\text{Ca} \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{O H} \end{array}$ ontleed tot chloroform, dat met de waterdampen overdistilleert. De zuurstof, die tevens vrij wordt, oxydeert het mierenzuur tot koolzuurgas, van daar het opbruisen, dat wij steeds zien plaats vinden. Dat nevens dit proces nog vele anderen tegelijk verlopen is duidelijk op te maken uit de hoeveelheid chloroform, die men verkrijgt en de

mindere zuiverheid van het op deze wijze verkregen product. Dat men ook van andere lichamen uitgaande op deze wijze chloroform zal kunnen krijgen is duidelijk; bv. uit aceton, want ontstaat uit aceton: $\text{C Cl}_3\text{—CO—CH}_3$, dan kan dit door alkaliën op analoge wijze ontleed worden. Door inwerking van broom op alcohol ontstaat bromaal $\text{C Br}_3\text{—C}\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{H}}}$; bij de aanwezigheid van KOH , bromoform $\text{C Br}_3\text{H}$. Bij de inwerking van jood op alcohol in tegenwoordigheid van alkaliën ontstaat het jodoform. Het jodaal, dat hier ongetwijfeld eerst ontstaan moet, is nog niet afzonderlijk verkregen.

Het is de vorming van jodoform uit alcohol en jood met alkaliën, die men zeer dikwijls als herkenmiddel op kleine hoeveelheden alcohol bezigt, omdat de gele kristalletjes van het jodoform zich zelfs onder den microscoop nog gemakkelijk laten herkennen. Er zijn evenwel, zooals duidelijk is, vele andere lichamen bv. aceton enz., die dezelfde reactie vertoonen en van wier afwezigheid men dus eerst zeker moet zijn, eer men deze reactie gebruikt.

Reeds in de inleiding bespraken wij dat de zuurstof op beide wijzen aan C gebonden tegelijkertijd in het molecuul kan voorkomen en wel of aan hetzelfde C-atoom of aan verschillende C-atomen. De eigenschappen van het lichaam zullen natuurlijk de grootste veranderingen ondergaan hebben als beide O-atomen zich aan één koolstofatoom bevinden; men noemt die lichamen zuren en beschouwt ze als eene andere functie. Komen evenwel eenmaal en tweemaal gebonden zuurstof aan twee verschillende C-atomen van hetzelfde molecuul voor, dan blijven van beide de eigenschappen bewaard; het lichaam heeft dan

eene gemengde functie, en heet een aldol, saamgetrokken uit de woorden aldehyde en alcohol.

De laagste term der aldolen zal dus zijn $\text{CH}_2\text{OH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$, een lichaam dat tot de tweewaardige alcoholen in betrekking staat. Het is glycol waarvan de helft in aldehyde is veranderd. Bij den volgenden term kunnen wij isomeren hebben, niet alleen wat den stand der OH groep aangaat,

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$,
 maar ook door den stand van het $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$
 dubbelgebonden zuurstofatoom. Die lichamen welke tegelijkertijd keton en alcohol zijn noemt men ketonalcoholen.

Er is van deze lichamen nog zeer weinig bekend. Een representant hebben wij reeds leeren kennen als condensatieproduct van het aethylaldehyde:

$\text{CH}_3-\overset{\text{H}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$ aldol; een ketonalcohol schijnt door Heintz uit het diacetonamine verkregen te zijn.

Het aldol vormt, evenals het aldehyde, gemakkelijk en van zelf een polymeer paraldol, dat kristalliseert; verder geeft het, als alcohol, sameugestelde aethers en aethers. Met het glycol kunnen twee aldehyden in ver-

band staan 1°. het onbekende aldol $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ 2°. het

glyoxaal $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{H} \end{array}$. Dit kan zoowel door voorzichtige

oxydatie van aethylalcohol als van glycol verkregen worden, doch steeds in geringe hoeveelheid als nevenproduct, door zijne gemakkelijke oxydeerbaarheid en niet-vluchtigheid. Het is vast en amorph. Het gedraagt zich ten opzichte van zilveroxyde, van ammoniak, van de zure sulfiten der alkalimetalen, van zwavelwaterstof enz. geheel als de aldehyden.

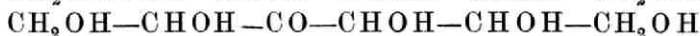
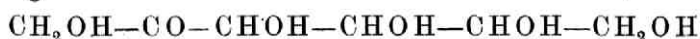
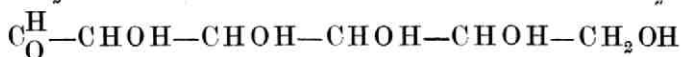
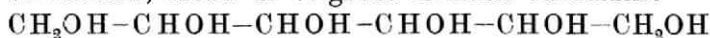
Ter bereiding van het glyoxaal brengt men eene laag salpeterzuur in cylinderglazen, dan eene laag water en eindelijk eene laag alcohol. Salpeterzuur en alcohol diffundeeren in het water en als zij met elkaar in aanraking komen wordt de alcohol geoxydeerd; er ontstaan behalve glyoxaal nog glycolzuur, glyoxylzuur en oxaalzuur; men verhit de vloeistof eenigen tijd en dampst daarna in, verzadigt met krijt (calciumcarbonaat) en trekt na indamping met alcohol uit. Hierin lost dan hoofdzakelijk het glyoxaal op, dat door verdamping van den alcohol verkregen en door omzetting in de verbinding met zuur natriumsulfiet gezuiverd wordt.

Aldehyden der drie- en vierwaardige alcoholen zijn nog niet voldoende bekend, wel daarentegen die der zeswaardige alcoholen en deze zijn van veel belang, althans diegene, welke slechts gedeeltelijk aldehyde, voor 't overige nog meerwaardige alcoholen zijn en dus de aldolen der zeswaardige alcoholen vormen.

Behandelt men eene mannietoplossing met platina-zwart, dit is zeer fijn verdeeld platina, 't welk in hooge mate de eigenschap heeft zuurstof in zich te verdichten, dan wordt het manniet gedeeltelijk geoxydeerd en er ontstaat een aldehydachtig lichaam, dat den naam heeft gekregen van *mannitose* $C_6H_{12}O_6$.

In de natuur treft men ook lichamen aan van de samenstelling $C_6H_{12}O_6$, die twee atomen waterstof minder bevatten dan het manniet en dus tot het manniet in dezelfde betrekking kunnen staan als een aldehyde tot een alcohol. Zij zijn niet identisch met de mannitose. Twee van deze lichamen gaan door waterstof in statu nascendi, uit natriumamalgama en water, in manniet over en geven zich daardoor als aldehyden van het manniet te kennen. Het zijn de glucose en de levulose.

Vroeger zagen wij dat het manniet, door behandeling met joodwaterstof, normaal hexaan levert, op grond waarvan wij het manniet als eene normale verbinding beschouwden. Wij kunnen er dus drie zulke aldolen van verwachten, zooals de volgende formules aanduiden:



Algemeen wordt de glucose voor het primaire aldehyde gehouden, omdat men uit haar een zuur met evenveel C-atomen in het molecuul verkrijgen kan, hetgeen bij de levulose niet is gelukt. Nemen wij dus de eerste formule voor de glucose aan, dan zien wij reeds dadelijk welke eigenschappen wij kunnen verwachten, daar het lichaam primair aldehyde, primaire en secundaire meerwaardige alcohol is. Men noemt de **glucose** ook wel dextrose of druivensuiker of wel geeft men haar, naar hare afkomst, nog andere namen als *urinesuiker*, omdat zij in sommige ziekten, bv. *diabetes mellitus*, in de urine wordt gevonden. Vrij komt de glucose voor in de meeste zoete vruchten als druiven, vijgen, kersen, pruimen enz. gewoonlijk gemengd met het isomeer of wel daarmee verbonden. Men vindt haar ook vrij in honig maar gemengd met de levulose. Over de verbindingen (samengestelde aethers enz.) waarin zij voorkomt spreken wij later. Zij is vast, gekristalliseerd, zeer gemakkelijk oplosbaar in water, minder gemakkelijk in alcohol, onoplosbaar in aether.

Dat zij een aldehyde is, is niet moeielijk te bewijzen. Zeer karakteristiek voor de aldehyden is het reduceerend vermogen, dat zij bezitten, bv. de afscheiding van een zilver Spiegel uit eene oplossing van zilverhydroxyde in

ammoniak. Ditzelfde reduceerend vermogen treffen wij bij de glucose aan; zij reduceert niet alleen het zilverhydroxyde maar ook vele goud-, zilver- en platina-zouten, tot metaal, mercuri- en cupriverbindingen meestal tot mercurio- en cuproverbindingen soms tot metaal, bismuthverbindingen tot bismuth enz. Doch niet alleen deze lichamen oxydeeren bij tegenwoordigheid van basen de glucose, zelfs de zuurstof der lucht doet het zeer gemakkelijk onder die omstandigheden, er worden dan bruine producten gevormd, die niet nader bekend zijn. Bij alle oxydaties van glucose in tegenwoordigheid van basen gaat de oxydatie verder dan het corresponderende zuur. Wij komen er later op terug. — Men maakt voornamenlijk van de reductie der cupri, tot cuproverbindingen gebruik om de glucose op te sporen en quantitatief te bepalen. Door herhaalde proefnemingen is gevonden: dat bij eene dergelijke oxydatie, door twee moleculen glucose 5 atomen zuurstof worden opgenomen en dat dus door twee mol. glucose, 10 mol. cuprioxyde CuO tot 5 mol. cuprooxyde Cu_2O worden gereduceerd; 1 mol. glucose reduceert dus 5 mol. CuO . Dit nu bekend zijnde kan men zich eene koperzoutoplossing maken van bepaalde sterkte bv. zoodanig dat 1 liter er van 5 gram glucose noodig heeft om gereduceerd te worden; men kan dan de hoeveelheid glucose, die zich in eene vloeistof bevindt, bepalen door te zien hoeveel men er van noodig heeft om bv. 10 cubieke centimeters van de koperzoutoplossing te reduceeren, in zulk eene hoeveelheid moet dan 0,05 gr. glucose bevat zijn. Men bereidt zich gewoonlijk de koperzoutoplossing, die den naam van Fehling'sche vloeistof of proefvocht van Barreswill draagt, door een dubbelzout van kalium, koper en wijnsteen-zuur, het kaliumkopertartraat in natriumhydroxydoplossing op te lossen of wel men voegt bij kopersulfaatoplossing een wijnsteen-zuurzout en daarna kaliloog, dan wordt toch ook dit dubbelzout gevormd. Gemakkelijk kan men berekenen als men bv. van kopersulfaat uitgaat, hoeveel men in een liter vocht moet brengen om te maken, dat er bv. 2 gram glucose noodig is om al het cuprioxyde dat zich in een liter vloeistof bevindt tot cuprooxyde te reduceeren. Men brengt voor de quantitatieve bepaling bv. 10 cubieke centimeters, die dus 0,05 gr.

glucose aanwijzen, van dit proefvocht, dat eene donkerblauwe kleur heeft, in een kolfje, verdunt het met water en verhit het, maar niet tot koken. Men laat nu uit eene verdeelde buis (burette) de vloeistof, waarin de glucose bevat is, liefst zeer verdund, droppelsgewijze toevloeien tot dat de blauwe kleur van het vocht verdwenen en een rood bezinsel van cuprooxyde gevormd is. Het gebruikte aantal cubieke centimeters van de glucoseoplossing bevatte dus 0,05 gr. glucose, want die waren noodig om de 10 CC proefvocht te reduceeren.

Behalve aldehyde is de glucose ook nog vijfwaardige en wel gedeeltelijk secundaire alcohol. Zij vertoont, evenals wij dit bij het manniet ook hebben opgemerkt, het verschijnsel door verwarming gemakkelijk water te verliezen en gaat dan over in een amorph lichaam, dat den naam heeft van glucosaan; dit gaat door lang koken met water, (waarbij een weinig van een zuur kan gevoegd worden) weer in glucose over. De glucose levert met zuren samengestelde aethers bv. met zwavelzuur een zure aether, die een oplosbaar kaliumzout geeft; men kent ook azijnzure aethers van de glucose (door middel van acetylchloride of van azijnzuuranhydride verkregen). De inwerking van PCl_5 op de glucose is te sterk, het werkt wateronttrekkend, verkolend zooals op vele andere secundaire alcoholen. Natrium vangt in de glucose evenals in andere alcoholen waterstof; men gebruikt dan eene alcoholische oplossing, omdat de glucose als vast lichaam niet door het natrium wordt aangegrepen dan bij verwarming, waardoor de reactie te heftig is en verkoling plaats vindt, zooals bij het glycerine reeds is besproken. Evenals andere meerwaardige alcoholen heeft de glucose de eigenschap om vele metaalverbindingen te vormen. Zij zijn evenwel zeer onbestendig en schijnen onmiddellijk door de zuurstof der lucht geoxydeerd, en door koolzuurgas ontleed te worden. Men kent de loodverbindingen enz. Zij geeft eene fraai gekristalliseerde verbinding met keukenzout NaCl . Zij is voor gisting

vatbaar en levert, zooals wij vroeger bespraken, als hoofdproducten van de gisting: aethylalcohol en koolzuurgas. — Nu heeft de ondervinding geleerd, dat uit ieder molecuul glucose twee moleculen koolzuurgas ontstaan; men kan hiervan gebruik maken ter quantitative bepaling van de glucose. Men brengt daartoe eene afgewogen hoeveelheid van de vloeistof, waarin de glucose bepaald moet worden, in een kolfje met een weinig gist. Het kolfje is gesloten door eene tweemaal doorboorde kurk, door welke ééne opening eene buis gaat, die van boven gesloten kan worden en tot in de vloeistof reikt; door de tweede opening zijn buisjes aangebracht, die eene hygroscopische stof bevatten. Men weegt het geheele apparaat en laat dan de gisting plaats hebben; nadat deze is afgelopen opent men de buis en zuigt aan de andere zijde droge zuivere lucht door het apparaat, om het koolzuurgas te verwijderen; de droogbuisjes beletten, dat met het koolzuurgas water uit de vloeistof verloren gaat; daarna weegt men het weder; het verlies is het ontstane CO_2 , waaruit men de hoeveelheid glucose, die voorhanden is geweest, berekent.

De glucose wordt ook wel dextrose genoemd, omdat zij in oplossing de eigenschap bezit het polarisatievlak rechts te draaien en wel sterker naarmate de oplossing meer glucose bevat; ook hiervan kan men gebruik maken om de hoeveelheid te bepalen.

Behalve in vrijen toestand treffen wij de glucose ook aan als samengestelde aethers, of in 't algemeen met andere lichamen, onder uittreding van de elementen van het water, verbonden. Deze verbindingen dragen den naam van **glucosiden**. Zij komen in planten en dieren voor en behooren tot hunne voornaamste bestanddeelen. Men herkent ze daaraan dat zij, of onder den invloed van fermenten, of bij koking met verdunde zuren, of ook wel bij koking met verdunde alkaliën, of bij verhitting met water tot hooge temperaturen, de elementen van het water opnemen en zich splitsen in verschillende stoffen, waarvan ééne glucose is, of althans een lichaam dat zich tegenover het Fehling'sche proefvocht

als glucose verhoudt *). In het dierenrijk treffen wij bv. aan het chitine, de huidbedekking der kevers, garnalen, kreeften enz. verder het chondrine, dat door verhitting met water uit het cartilageïne of uit de kraakbeenderen bereid wordt; de glucose uit het chondrine verkregen schijnt een mengsel van twee isomeren te zijn, waarvan het eene kan gisten en het andere niet; beide zijn linksdraaiend, moeilijk kristalliseerend, en vormen eene oplosbare kalkverbinding; ook het hyaline, het cerebrine uit de hersenen, het haemoglobine uit het bloed leveren bij koking met zuur gemaakt water glucose? In vele, wellicht in alle planten treft men glucosiden aan, maar ook van hen is het niet altijd zeker dat zij verbindingen zijn van glucose en niet van hare isomeren. De namen der glucosiden zijn meestal gevormd uit de namen der planten, waaruit zij zijn afgezonderd, bv. amygdaline, salicine, populine, coniferine, solanine, aesculine, syringine, arbutine, enz. Meestal komen zij in de plant nevens eiwitachtige lichamen voor, die hunne splitsing te weeg kunnen brengen, men noemt deze *fermenten*. Zeer dikwijls zijn de splitsingsproducten, behalve glucose, aromatische lichamen. Behandelt men de plantendeelen met oplosmiddelen, die alleen het glucoside en niet het ferment oplossen, dan kan men beide afzonderlijk bekomen. Behandelt men ze evenwel met water, waarin gewoonlijk beide oplossen, dan komen zij met elkander in aanraking en de splitsing heeft plaats. Zoo vindt men bv. in de bittere amandelen, behalve het

*) Dat wij hier deze stoffen behandelen geschiedt onder reserve, want zeer dikwijls heeft men een lichaam eenvoudig voor een glucoside verklaard, omdat het een splitsingsproduct gaf dat Fehling's proefvocht reduceerde; en tegenwoordig weten wij dat deze eigenschap niet alleen aan de glucose, maar aan de aldehyden in 't algemeen en ook nog aan verschillende andere klassen van verbindingen, die wij later leeren kennen, toekomt.

glucoside amygdaline, nog het ferment emulsine, in het mosterdzaad nevens het glucoside myronzuur, nog het ferment myrosine. Stampt men de bittere amandelen of het mosterdzaad, dan is er geen reuk van aetherische bittere amandelolie of van aetherische mosterdolie waar te nemen, brengt men er evenwel water bij, dan treedt de reuk na eenige oogenblikken op, als bewijs dat het ferment zijne splitsende werking uitoefent.

Behalve in glucosiden treft men de glucose ook aan als polyglucosen, d. w. z. lichamen bestaande uit twee of meer moleculen glucose, minus een of meer moleculen water. Gewoonlijk hebben deze lichamen niet meer de reduceerende eigenschappen der aldehyden, maar wel de eigenschap der alcoholen om samengestelde aethers te kunnen vormen. Verder nemen zij, bij koking met verdunde zuren (ook door alkaliën en fermenten) of verhitting met water op hooge temperaturen, de elementen van het water op en gaan dan in glucose over.

Als zulke verbindingen van de empirische formule $C_{12}H_{22}O_{11}$ beschouwen wij de **mélézitose**, welke voorkomt in de manna-soort, die door de *Larix europaea* wordt afgescheiden en den naam draagt van manna van Briançon, verder in de manna van *Alhagi Maurorum* (leguminosae), in Perzië Turanjbin genaamd. Zij is gekristalliseerd en levert bij koking met verdunde zuren een lichaam, dat glucose schijnt te zijn. Zij heeft geene reduceerende eigenschappen.

Vervolgens behoort hier wellicht de **mycose** (trehalose), die voorkomt in sommige zwammen bv. *Judas-ooren*, in het *moederkoorn* en in de *Trehalamanna*. Ook zij kristalliseert zeer fraai, bezit geene aldehydeigenschappen meer en schijnt bij koking met verdunde zuren glucose te leveren. Eindelijk zouden wij een lichaam hebben, dat dezelfde empirische formule heeft en de

reducerende eigenschappen nl. *maltose*, dat uit *amylum* door een ferment, *diastase*, schijnt verkregen te zijn, goed kristalliseert en door koken met verdunde zuren glucose levert.

De overige lichamen, die wij hiertoe kunnen brengen, hebben alle als eenvoudigste formule $C_6H_{10}O_5$ en schijnen dus polymeren van het glucosaan, die alle door opneming van water glucose leveren, maar wier moleculairgewicht meestal onbekend is.

Als bestaande uit 3 ($C_6H_{10}H_2$), zullen wij het **amylum** of zetmeel beschouwen, dat men zich uit verschillende zaden, granen, kastanjes, enz. ook uit stammen van palmen, uit wortels, knollen, aardappelen enz. kan verschaffen. De verschillende soorten dragen namen naar hunne afkomst, maar worden, hoewel in vorm en in eenige physische eigenschappen verschillende, door ons voorloopig als dezelfde chemische verbinding beschouwd.

Men verkrijgt het door de genoemde plantendeelen fijn te raspen en met water uit te wasschen, waarbij het zich uit het water afzet, van daar den naam van zetmeel. Het in water onoplosbare zetmeel gaat door behandeling met *diastase* — een ferment dat in gekiemde granen (mout) voorkomt — of bij koking met verdund zwavelzuur, eerst in oplosbaar zetmeel, daarna in een mengsel van dextrine en glucose of in *maltose* over. Aan het dextrine zullen wij de formule 2 ($C_6H_{10}O_5$) geven. Laat men de werking der splitsingsmiddelen aanhouden, dan ontstaat enkel glucose. *Amylum* en dextrine bezitten geene eigenschappen van aldehyden, maar wel van alcoholen, zij reduceren dus het Fehlingsche proefvocht niet. Hoewel het *amylum* in water onoplosbaar is, zwelt het in kokend water op tot eene gelei (stijfsel genaamd), die, evenals het *amylum* zelf, de eigenschap heeft jood vast te leggen en daardoor eene blauwe kleur aan te nemen. Bij verwarming verdwijnt de blauwe kleur en

komt als men niet te lang of te sterk verhit heeft, zoodat het jodium verdampt is, bij bekoeling weder terug. Het is slechts eene mechanische, geene chemische verbinding. Als meerwaardigen alcohol levert het amyllum metaalverbindingen; bv. als onoplosbare praecipitaten wanneer men met water verdunde stijfsel bij baryt- of kalkwater voegt of bij basisch loodacetaat; als oplosbare verbinding wanneer men amyllum met kaliloog behandelt.

Het amyllum lost in sterk salpeterzuur op en bij verdunning met water slaat de salpeterzure aether, xyloïdine genaamd, neer. Het xyloïdine ontploft reeds bij 180° C. Men kent ook een azijnzuren aether van het amyllum.

Door verhitting op 200° C. gaat het amyllum over in een mengsel van dextrine en glucosaan; dit gerooste amyllum draagt den naam van leïcome. Bij behandeling met water lossen beide lichamen op en kan het dextrine door sterken alcohol, waarin het onoplosbaar is, worden neergeslagen. Het dextrine, dat ook door verdunde zuren en door diastase uit amyllum verkregen kan worden, is eene amorphe massa, die geene reduceerende eigenschappen bezit, maar wel samengestelde aethers levert, zooals de salpeterzure en de azijnzure en zich dus als een alcohol gedraagt. De waterige oplossing draait het polarisatievlak rechts, van daar den naam. Het gaat door opneming van water in glucose over en wordt door jood violet gekleurd.

Een met het amyllum identisch of zeer na verwant lichaam schijnt in *Euglena viridis* (infusoria) voor te komen, men heeft het paramyllum genoemd. Een ander wellicht met amyllum of met dextrine zeer na verwant lichaam vindt men in de lever en in andere organen, ook bij mollusken; men noemt het glycoëen. Het slaat door alcohol neer als een wit amorph poeder, dat door jodium rood gekleurd wordt. Het gaat

zeer snel en gemakkelijk in glucose over, ook door speeksel. Als een ander na aan het amyllum verwant lichaam moet ook het lichenine beschouwd worden, dat in vele mossorten, vooral in de ijslandsche mos, voorkomt. Het geeft met water gekookt eene gelei, die tot eene gomachtige massa ingedroogd kan worden en door zuren in glucose? overgaat. Veel is omtrent dit lichaam niet bekend; het wordt door jood bruin.

Als n ($C_6H_{10}O_5$) kennen wij de **cellulose**; of alle plant-aardige celwanden uit dezelfde stof bestaan kunnen wij niet met zekerheid beslissen, maar houden het voorloopig (evenals bij de verschillende amyllumsoorten) voor waarschijnlijk, daar vele der zoogenaamde verschillen hunne oorzaak hebben in verschillende dichtheid, incrustaties enz. De cellulose is onoplosbaar in water, alcohol en aether. Zij lost onveranderd op in eene oplossing van koperoxyde in ammoniak, die men zich verschaft door ammoniak-oplossing eenige keeren over koperkrullen te gieten, (SCHWEITZER's reactief); uit deze oplossing kan zij door voorzigtige toevoeging van zuren, in vlokken van onveranderde samenstelling, worden neergeslagen. Zij gedraagt zich als een alcohol, want zij levert samengestelde aethers; bekend zijn de salpeterzure aethers en de azijnzure. Van de eerste zijn er meer bekend. Door kortere inwerking van salpeterzuur of door een minder sterk zuur ontstaat de zoogenaamde dinitrocellulose, waarin op ieder $C_6H_{10}O_5$ 2 resten van het salpeterzuur zijn. Zij lost op in een mengsel van alcohol en aether; deze oplossing, collodion genaamd, laat bij verdamping eene dunne doorzichtige huid van dinitrocellulose terug. Door langere inwerking of door gebruik van een sterker zuur, krijgt men de trinitrocellulose, schietkatoen of pyroxyline, die zeer ontplofbaar is, in een mengsel van alcohol en aether niet oplost, maar wel in azijn-

aether. Uit deze salpeterzure aethers kan men door reductiemiddelen de cellulose weer terugkrijgen. Door behandeling met geconcentreerd zwavelzuur, zwelt de cellulose op en gaat over in een lichaam, dat, evenals het amyllum, door jood blauw gekleurd wordt; men noemt het amyloïde. Bij behandeling van zuiver filtreerpapier (hetgeen bijna zuivere cellulose is) met niet te geconcentreerd zwavelzuur of met eene chloorzinkoplossing gaat het aan de oppervlakte in amyloïde over; het zwelt op en wordt dichter, op perkament gelijkend, men noemt het dan ook perkamentpapier; het biedt een veel grooteren weerstand aan het vaneentrekken dan te voren. Bij langere aanraking met geconcentreerd zwavelzuur lost de cellulose op en blijft bij verdunning met water opgelost; er is dan een zure zwavelzure aether ontstaan. Kookt men de met water verdunde vloeistof dan ontstaat glucose. Dit is eene der technische bereidingswijzen van de glucose; men neemt dan houtzaagsel. Ook in geconcentreerd zoutzuur lost de cellulose op, onder vorming van glucose. Zij schijnt ook metaalverbindingen te leveren, want zij lost op in geconcentreerde kaliloog en geeft ook eene koper- en eene loodverbinding, van daar dat men eene oplossing van basisch loodacetaat slecht door papier filtreren kan. Zij levert mechanische verbindingen met kleurstoffen, zij fixeert ze, zooals men zegt.

Met de cellulose isomeer of identisch is een lichaam uit het dierenrijk de **tunicine**, die den mantel der tunicaten vormt. Na gezuiverd te zijn verhoudt zij zich tegen zwavelzuur of chloorzink als cellulose; zij schijnt dan in amyloïde over te gaan, naar de blauwe kleur, welke zij na die behandeling met jood kan aannemen, te oordeelen. Zij lost op in geconcentreerd zwavelzuur en blijft bij verdunning opgelost. In die oplossing is een zure zwavelzure aether, die een oplosbaar bariumzout

geeft. Bij koking der verdunde oplossing ontstaat glucose. Het tunicine lost ook op in koperoxydammoniak.

Een isomeer der glucose is de **levulose**; ook zij levert bij reductie manniet en moet, daar men er tot nog toe geen zuur met gelijk C-gehalte uit heeft kunnen verkrijgen, voorloopig als een secundair aldehyde, dus als een ketonalcohol, beschouwd worden. Ook zij komt in de natuur voor bv. nevens de glucose in vele vruchten en den honig, zij is niet kristalliseerbaar. Door verhitting verliest zij water en gaat in levulosaan over, dat door koken met water weer levulose geeft. Zooals de naam aanduidt draait hare waterige oplossing het polarisatievlak links. Zij is onoplosbaar in absoluten alcohol. Bij gisting en tegenover de alkalische koperoxydeoplossing gedraagt zij zich als de glucose. Hare kalkverbinding is moeilijker oplosbaar dan die van de glucose en wordt zeer snel ontleed.

Een lichaam analoog aan het amyllum $\times C_6H_{10}O_5$, maar bij opneming van water alleen levulose leverende, is het **inuline**, dat in de wortels van vele compositae, inula helenium, leontodon taraxacum, helianthus tuberosus, en voornamelijk in de dahliaknollen voorkomt. Het lost schijnbaar in heet water op, althans het vormt geen stijfsel, maar valt er bij bekoeling weer uit neder. Het wordt met goed niet blauw maar geel gekleurd en gaat door fermenten, zoowel als door verdunde zuren en door verhitten met water, in levulose over. Dat alle inulinesoorten chemisch identisch zijn nemen wij voorloopig aan, maar is, evenmin als voor het amyllum en de cellulose, met zekerheid uitgemaakt.

Een ander hierbij behoorend lichaam van de samenstelling $C_{12}H_{22}O_{11}$, dat nevens inuline in de knollen der compositae gevonden wordt, is de synanthrose; eene amorphe hygroscopische stof, die met verdunde

zuren levulose en eene andere nog niet nader bekende glucosesoort levert.

Een lichaam bestaande uit 1 mol. levulose en 1 mol. glucose minus 1 mol. H_2O is de **rietsuiker** of saccharose. Zij wordt door fermenten en verdunde zuren gesplitst, onder opneming van water in glucose en levulose, die door middel van hunne kalkverbindingen, die zeer ongelijke oplosbaarheid hebben, gescheiden kunnen worden. De rietsuiker kristalliseert in groote doorzichtige kristallen; zij komt tamelijk verspreid in de natuur voor, voornamelijk in het sap van het suikerriet, de beetwortelen, de meekrapwortel, de suikerhoren en vele palmen, in kleine hoeveelheid in bijna alle zoete vruchten, ook in sommige mannsorten enz. Zij smelt zonder water te verliezen, tot eene amorphe massa (gerstensuiker), die langzaam weer in de gekristalliseerde saccharose overgaat. Door verdere verhitting geeft zij eene bruine niet kristalliseerbare stof met eigenaardigen reuk, die men caramel noemt, en niet nader bekend is. Door geconcentreerd zwavelzuur wordt de rietsuiker verkoold. Zij reduceert de alkalische koperzoutoplossing niet, maar levert metaalverbindingen en samengestelde aethers, verhoudt zich dus als meerwaardigen alcohol. De kalkverbinding, het *calciumsaccharaat*, krijgt men door oplossing van kalk in eene rietsuikeroplossing; deze verbinding is in kokend water minder oplosbaar dan in koud. Van deze eigenschap maakt men gebruik bij het zuiveren van de rietsuiker. Ook loodoxyde lost in eene rietsuikeroplossing, in vrij groote hoeveelheid, op tot een oplosbaar loodsaccharaat. Deze verbindingen worden door koolzuurgas ontleed. Eene rietsuikeroplossing draait het polarisatievlak rechts.

Van het met manniet isomeere dulciet kennen wij ook een aldehyde de **lactose**, die uit de melksuiker of

galactose, door splitsing, nevens glucose verkregen wordt. Zij is kristalliseerbaar, moeilijker oplosbaar dan de glucose, en geeft geene verbinding met keukenzout; hare oplossing is rechtsdraaiend. Zij heeft het reduceerend vermogen der aldehyden, maar geeft bij reductie met H-nascens dulciet.

De **melksuiker** of galactose bestaat uit 1 molecuul lactose en 1 molec. glucose minus de elementen van het water. Men verkrijgt haar door indampen van melk, waaruit het vet en de caseïne te voren zijn afgescheiden. Zij vormt moeilijk oplosbare harde kristallen; hare oplossing reduceert Fehling's proefvocht en eene ammoniakale zilveroxydeoplossing. Door fermenten en bij koking met verdunde zuren splitst zij zich in lactose en glucose. Zij geeft samengestelde aethers en gaat bij gisting in alcohol en CO_2 over. Zij onderscheidt zich dus van de rietsuiker, niet alleen door dat hare splitsingsproducten andere zijn, maar ook door de wijze waarop deze in de melksuiker vereenigd zijn. Bij de laatste zijn de aldehyd-eigenschappen bewaard gebleven, bij de rietsuiker verloren gegaan.

Als minder bekende isomeren van de glucose noemen wij het sorbine, eene goed gekristalliseerde voor gisting niet vatbare stof, die in het sap der lijsterbessen voorkomt. Verder het eucalyne, eene amorphe stof, die nevens glucose ontstaat bij de splitsing van melitose. Het eucalyne reduceert de alkalische koperoxydeoplossing; hare oplossingen hebben een rechtsdraaiend vermogen. Zij is niet voor gisting vatbaar.

Melitose, uit eucalyne en glucose gevormd, kristalliseert goed en komt in de australische eucalyptusmanna voor. Zij heeft geen reduceerend vermogen.

Arabinose $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ontstaat, nevens eene andere minder bekende amorphe suikerachtige stof, bij de koking

van arabische gom met verdund zwavelzuur. Zij kristalliseert goed, is zeer oplosbaar in water, heeft een rechtsdraaiend vermogen, reduceert alkalische koperzoutoplossing en is niet vatbaar voor gisting.

Het **arabine** komt als kalium- en calciumverbinding in vele gomsoorten van acacias, kersen- en pruimenboomen voor. Het is oplosbaar in alcohol, amorph, gemakkelijk oplosbaar in water, draait het polarisatievlak links; het gaat zeer gemakkelijk metaalverbindingen aan, die in alcohol onoplosbaar zijn (arabische gom). Bij koking met verdund zwavelzuur levert het arabinose nevens een andere suikersoort.

Eene verbinding van arabine met cellulose is de **plantenslijm** of bassorine, eene in het plantenrijk zeer verspreide stof; als voorbeelden noemen wij de *traganth* van astragalussoorten, de slijm der salep, knollen van orchissoorten, die van het carragheen of iersche mos, van het lijnzaad, van de kweepitten, de althaeawortel enz. Zij is amorph en onoplosbaar in water, waarin zij alleen opzwellt tot eene slijmerige massa. Bij koken met verdund zwavelzuur splitst zij zich in cellulose en gom (arabine). Voegen wij bij eene oplossing van cellulose in koperoxydammoniak eene gomoplossing, dan stolt de vloeistof tot een slijm. Of alle slijmsorten identisch zijn is nog niet uitgemaakt.

Wij voegen hier nog een lichaam bij dat dezelfde empirische samenstelling heeft als de glucose, maar vermoedelijk tot de aromatische lichamen behoort; zoolang dit evenwel niet zeker is behandelen wij het als aanhangsel op de glucose. Het gedraagt zich als een zeswaardigen alcohol en kan dus geen verzadigden zijn. Het is het **inosiet** of **phaseomanniet**. Het komt zeer verbreid in het dierlijk organisme voor, in het hart, de longen, nieren, lever, milt, hersenen enz. evenzoo in

het plantenrijk, voornamelijk in de onrijpe vruchten van vele papilionaceae (boonen, erwten, linzen, acacia's) in de kool, digitalis, taraxacum, aardappeluitspruitsels, het groene kruid en de bessen der aspergies, in de bladen van fraxinus exelsior, in de bladen van den wijnstok, enz. Het kristalliseert zeer goed, lost in water, niet in alcohol en aether op; gaat niet in gisting over. Het lost op in salpeterzuur en wordt er door zwavelzuur uit neergeslagen als salpeterzuren aether, hexanitroinosiet. Het inosiet reduceert de alkalische koperzoutoplossing niet en is inactief tegenover het gepolariseerde licht. Wanneer het inosiet met salpeterzuur tot bijna droog verdampt wordt en dan ammoniakale chloorcalciumoplossing wordt toegevoegd, neemt de vloeistof bij voorzichtige verdamping eene rozeroode kleur aan. Door mercurinitraat ontstaat in inosietoplossingen een geel, bij verwarming rood wordend neêrslag.

Wij kennen eindelijk nog drie lichamen, die wel de samenstelling $C_6H_{12}O_6$ hebben, maar vermoedelijk toch hier niet tehuis behooren, doch waarvan nog te weinig bekend is om ze ergens anders eene plaats te verleenen. Zij komen voor in caoutchousoorten. 1^e. de dambose een goed kristalliseerend, in water gemakkelijk, in alcohol niet oplosbaar lichaam, dat niet voor gisting vatbaar is. Haar dimethylaether, damboniet genaamd, komt in de caoutchouc van Gabon in Afrika voor. Bij verhitting met HJ of ClH splitst zij zich in dambose en CH_3J of CH_3Cl ; ook het damboniet kristalliseert fraai. 2^e. de borneodambose ook goed kristalliseerend. Haar monomethylaether, bornesiet, is in de caoutchouc van Borneo voorhanden en hieruit wordt met HJ of ClH de borneodambose verkregen. 3^e. de mateodambose, die als methylaether, mateziet, in de caoutchouc van Madagascar gevonden is.

Ten slotte willen wij nog even de aandacht vestigen op een feit, dat ons niet van belang ontbloomt schijnt. De glucose en hare isomeren, van de formule $C_6H_{12}O_6$, hebben dezelfde empirische samenstelling als het methylaldehyde CH_2O en zouden dus zeer goed polymeren van het methylaldehyde kunnen zijn. Ook is het Butlerow gelukt, door polymerisatie van het methylaldehyde, een glucoseachtig lichaam te krijgen. Het methylaldehyde bezit de elementen van het kooloxyde en van waterstof (CO en H_2) en wordt ook gevormd als men een mengsel van gelijke volumina CO_2 en waterstof aan de donkere elektrische ontlading blootstelt. Bedenkt men nu verder dat CO_2 en H_2O de voornaamste voedingsstoffen van de plant zijn, en dat zij het vermogen bezit daaruit zuurstof vrij te maken, dan is het gemakkelijk te begrijpen dat zij langs dien weg haar amyllum, cellulose etc. kan vormen.

§ 3. ZUREN.

a. eenbasische zuren (vetzuren) *met hunne zouten en samengestelde aethers.*

Wij gaan nu over tot de bespreking van die lichamen, welke ook de zuurstof enkel en dubbelgebonden tevens bevatten, maar aan hetzelfde C-atoom, tengevolge waarvan de eigenschappen meer gewijzigd zijn dan bij de aldolen, bij welke, zooals wij gezien hebben, de eigenschappen van aldehyde en van alcohol tevens blijven bestaan. Reeds hebben wij in de inleiding opgemerkt, dat het de carboxylgroep, d. i. het C-atoom met de beide op

verschillende wijze gebonden zuurstofatomen, is die als het kenmerk der koolstofhoudende zuren wordt aangenomen. Wij zullen in de eerste plaats die zuren bespreken, welke de carboxylgroep slechts eenmaal bevatten en bij welke alle overige verbindingseenheden door waterstof verzadigd zijn. Deze noemt men de eenbasische zuren, ook wel vetzuren.

De eerste term is het mierenzuur, een derivaat

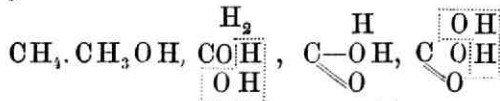
van het methaan $\begin{array}{l} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$ d. w. z methaan, waarin twee

waterstofatomen door één dubbel gebonden en één H-atoom door één enkel gebonden O-atoom vervangen zijn, terwijl de overblijvende verbindingseenheden door waterstof zijn verzadigd. De tweede term, het azijnzuur, is

op dezelfde wijze een derivaat van het aethaan $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O}-\text{H} \end{array}$

De derde term het propionzuur is een derivaat van het propaan en zoo vervolgens. De carboxylgroep als het karakteristieke van de zuren aanzijnde, schijnt ons de 1^e term: de carboxylgroep verbonden met een H-atoom; de 2^e term als carboxyl verbonden met de groep CH_3 , of als den eersten term, waarin het aan koolstof gebonden H-atoom door CH_3 is vervangen, of wel als CH_4 , waarin een H-atoom door de carboxylgroep vervangen is. Zoo kunnen wij al de homologen als den eersten term beschouwen, waarin het H-atoom dat aan de C gebonden is, door een rest van een koolwaterstof is vervangen of als de koolwaterstoffen, waarin een H-atoom door de groep carboxyl is vervangen. Beschouwd als verbindingen van de carboxylgroep, zien wij dadelijk dat de eerste term, welke die groep met waterstof verbonden bevat, zich eenigszins anders zal moeten gedragen dan de homologen, die behalve de car-

boxylgroep nog resten van koolwaterstoffen bevatten. Wij zagen bv. hoe de koolwaterstoffen weerstand bieden aan oxydatie, maar zoodra als er een zuurstofatoom, al is het ook enkel gebonden, zooals in de alcoholen, ingevoerd is, verliest dat gedeelte waaraan zich de zuurstof bevindt die eigenschap en laat zich gemakkelijk verder oxydeeren tot aldehyde en dit is nu wederom gemakkelijker oxydeerbaar dan de alcoholen en levert de zuren.



Bij den eersten term mag men dus met eenig recht verwachten, dat ook het zuur gemakkelijk verder oxydeerbaar zal zijn en CO_2 zal leveren; want heeft de oxydatie plaats, zooals wij dit vroeger aannamen: dat de zuurstof een waterstofatoom losmaakt, zich er mede verbindt en het gevormde hydroxyl dan in de plaats er van treedt, terwijl als er meer OH-groepen zich bevinden aan 1 C-atoom, de elementen van het water als water uittreden, dan mogen wij verwachten, dat uit het mierenzuur door oxydatie zich, zooals de opgegeven formules aanduiden, een lichaam zal vormen met 2 OH-groepen, dat tot CO_2 en H_2O uiteen zal vallen. Maar is dat H-atoom, dat in het mierenzuur aan de C gebonden is, door een koolwaterstofrest vervangen, dan hebben wij grond te vermoeden, naar analogie van hetgeen wij vroeger gezien hebben bij de alcoholen en aethers, bij de aldehyden en ketonen en ook voor andere lichamen ter loops hebben aangegeven, dat de verbinding bestendiger zal zijn tegenover oxydatiemiddelen. Terwijl dus de eerste term zich zal moeten kenmerken door gemakkelijke oxydeerbaarheid zullen de homologen juist, door het bevatten der koolwaterstofresten, door moeilijke oxydeerbaarheid moeten uitmunten.

Dit is echter niet het eenige verschil; in het mierenzuur moet het aan C gebonden H-atoom, het eenige dat nog van het methaan is overgebleven, door halogenen

vervangbaar zijn $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \end{array}$, doch dan zou

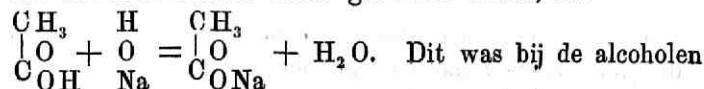
eene verbinding ontstaan, die Cl en OH aan hetzelfde C-atoom bevat, waarvan wij reeds vroeger de onbestendigheid aantoonde en opmerkten dat dan ClH uittreedt; hier zal dns ClH en CO₂ ontstaan. Niet alzoo bij de homologen, die eene onveranderde koolwaterstofrest bevatten waarvan de H-atomen door halogenen ver-

vangbaar zijn $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \text{H} \end{array} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \text{H} \end{array} \end{array}$ enz. Zoo zal ook het

mierenzuur door zwavelzuur ontleed worden in CO en H₂O

aldus $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \text{H} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \end{array}$; terwijl de homologen door zwavelzuur niet

worden aangegrepen (dan alleen bij sterke verhitting). Bij alle zuren zullen wij de eigenschappen der alcoholen eenigszins gewijzigd terug moeten vinden; bv. de vervangbaarheid van het H-atoom, uit de groep OH, door metalen. Dit heeft bij de zuren veel gemakkelijker en voor meer metalen plaats dan bij de alcoholen, hoewel de meerwaardige alcoholen in dit opzicht, zooals wij zagen, reeds meer de zuren naderen. Ook zijn de lichamen, welke aldus uit de zuren gevormd worden, die men zouten noemt, veel bestendiger tegenover water dan de alcoholaten, hoewel niet alle, zooals blijken zal. Van daar dat de zuren op de basen zoodanig werken kunnen dat een zout nevens water gevormd wordt, bv.



ook wel het geval maar, daar de alcoholaten door water ontleed worden, kan men het product van de reactie er niet uit afzonderen en wordt ook steeds maar een klein gedeelte gevormd. Vervolgens konden wij in de alcoholen de O uit de groep OH door 2 Cl vervangen, zoodat dan ClH afgesplitst werd; ditzelfde heeft plaats bij de zuren en op dezelfde wijze, bv.

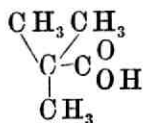
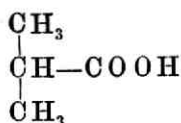
$$\begin{array}{c} \text{OH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} + \text{P Cl}_3 = \text{P O Cl}_3 + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} + \text{Cl H}, \text{ zoo ontstaan de} \\ \text{zuurchloriden, waarover later.}$$

Ook zullen wij lichamen leeren kennen, die veel overeenkomst hebben met de samengestelde aethers der alcoholen; zij kunnen evenwel niet door directe inwerking van zuren gevormd worden, omdat zij minder bestendig zijn ten opzichte van water; het zijn de zuuranhydriden. Wij zien dus de eigenschappen van de groep OH in sommige opzichten gewijzigd, door het tweede dubbelgebonden O-atoom, dat in hare onmiddellijke nabijheid geplaatst is.

Evenzeer vinden wij nog iets van de aldehydeïenschappen terug. Evenals de aldehyden (althans de lagere termen) zich met water schenen te verbinden doen dit ook de zuren. Op dezelfde wijze schijnen zij zich ook met alcoholen te verbinden. Zelfs gaan zij met elkander verbindingen aan en vormen zij polymeren, die ook de oorzaak kunnen zijn der abnormale dampdichtheid, waarover wij in de inleiding bl. 82 gesproken hebben.

Wat het bestaan van isomeren aangaat, het invoeren van twee zuurstofatomen, waarvoor drie verbindingseenheden noodig zijn, kan slechts plaats hebben aan primair geplaatste C-atomen. Het is dan ook daardoor dat men de primair geplaatste van de andere onderscheiden kan. Toch zullen er isomeren zijn onder de zuren, want de groep carboxyl kan zich zoowel aan primaire, als secun-

daire en tertiaire C-atomen bevinden; deze worden daar- door secundaire, tertiaire en quaternaire, omdat zij met één C-atoom meer verbonden worden. bv.



Isomeren zullen dus eerst kunnen bestaan bij het zuur met 4 C-atomen en wel slechts twee; voor den

volgenden term zijn er vier mogelijk, enz. Wij zouden de vormingswijzen der zuren in drie groepen kunnen verdeelen, 1^e die, waarbij het C-gehalte van het molecuul onveranderd blijft; 2^e die, waarbij het C-gehalte van het molecuul verhoogd wordt, hetzij door direct of indirect invoeren van de groep carboxyl of door invoeren van koolwaterstofresten in eenmaal gevormde zuren in de plaats van waterstof, op dezelfde wijze als bij de koolwaterstoffen zelve en 3^e die, waarbij het C-gehalte geringer wordt; in deze laatste groep zou dan behooren de oxydatie der secundaire aldehyden of ketonen, die der tertiaire alcoholen en eenige andere.

In de eerste groep behoort de oxydatie der primaire aldehyden; tot de tweede groep het direct invoeren van

de carboxylgroep door middel van het lichaam $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$;

want al is $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ / \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ niet bestendig, het zal bestendiger wor-

den als het H-atoom door een koolwaterstofrest is ver- vangen. Laat men dit lichaam op metaalverbindingen van koolwaterstofresten of op halogeenverbindingen met behulp van metalen inwerken, dan wordt de groep car- boxyl aan de koolwaterstofresten gebonden. Ook door middel van CO₂ op de metaalverbindingen der koolwa- terstofresten bv. op Zn $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \end{array}$ bij aanwezigheid van na-

trium te laten werken krijgt men zuren. Het schijnt dat er dan, in de zinkverbinding opgelost, zich een weinig natriumverbinding bevindt waarop het CO_2 werkt. Een van de O-atomen van het CO_2 verbindt zich met het natrium en blijft dus maar met eene verbindingseenheid aan de C gebonden, die daardoor eene verbindingseenheid vrij krijgt en zich dan met de koolwaterstofrest, die met het natrium verbonden was, verbindt.

bv. uit $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$, $\text{NaCH}_3 + \text{CO}_2$ en dit $\text{NaO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$.

Een dergelijk proces heeft plaats als men kooloxyde CO op alcoholaten laat werken, bv. $\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\overset{\text{H}_2}{\text{O}}\text{Na} + \text{CO} = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\overset{\text{H}_2}{\text{C}}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{ONa}$

op deze wijze ontstaan de zouten der zuren; nog andere methoden kunnen wij eerst later bespreken.

Zooals reeds gezegd is behandelen wij hier 't eerst de reeks van éénbasische zuren; éénbasisch omdat zij slechts één H-atoom, dat van de groep OH, bevatten hetgeen door metalen direct vervangbaar is. Men noemt ze vetzuren omdat de hoogere termen, in het planten- zoowel als in het dierenrijk voorkomen, als samengestelde aethers van het glycerine, die men gewoonlijk vetten noemt, hoewel in de vetten ook glycerineaethers voorkomen van zuren, die niet tot deze reeks behooren bv. van oliezuur, erucazuur enz. Sommige zuren dezer reeks komen vrij voor in de natuur, maar de meeste als samengestelde aethers van verschillende alcoholen, in aetherische (vluchtige) oliën. Reeds vroeger bespraken wij dat samengestelde aethers, onder opneming van de elementen van het water, ontleed worden in het zuur en den alcohol, waaruit zij zijn ontstaan. Wij gaven reeds aan dat dit gebeurt: door sterke zuren bv. SO_4H_2 ,

die de zwakkere vrij maken, of door sterke basen bv. KOH, die de alcoholen vrij maken, of door waterdamp bij hoogere temperatuur. In 't eerste geval ontstaan zure zwavelzure aethers, die gemakkelijk in zuur en alcohol overgaan door water; in 't tweede geval ontstaan zouten van de vetzuren. De zoo ontstaande zouten van de hoogere vetzuren, vooral de Na- en Ka-zouten, hebben den naam van zeepen en hierdoor heeft het proces den naam van verzeeping gekregen. In 't derde geval ontstaat dadelijk zuur en alcohol in vrijen toestand.

De meeste vetten zijn mengsels van glycerineaethers van verschillende zuren, bij hunne verzeeping zullen zij dus mengsels van zuren leveren, die van elkander gescheiden moeten worden. Gedeeltelijk kan men dit, evenals bij de koolwaterstoffen, alcoholen enz. bereiken door *gefractioneerde distillatie*, want alle zuren dezer reeks kunnen onveranderd in dampvorm overgaan, hoewel de hoogste termen alleen onder verminderde dampkringsdrukking. Men kan het echter ook op andere wijzen doen (dit hangt af van de zuren die men als mengsel heeft) bv. door *gedeeltelijke verzadiging*. Men verdeelt dan de vloeistof in twee gelijke deelen, verzadigt de eene helft met kaliumhydroxyde en voegt de andere toe; nu zullen in de vloeistof niet meer gelijke hoeveelheden der verschillende zuren vrij en verbonden zijn, maar de sterkere zuren, of althans zij wier zouten onder deze omstandigheden bestendiger zijn, zullen meer gebonden, de zwakkere meer vrij zijn. Door nu de vrije met H_2O damp af te distilleeren, (hetgeen alleen bij de hoogste termen bezwaar levert), van het distillaat weder de helft te verzadigen, de andere helft toe te voegen en op nieuw af te distilleeren en dit proces des noods nog eenige keeren te herhalen, kan men ten slotte een gedeelte in vrij zuiveren toestand verkrijgen. Uit de verkregen kalium-

zouten worden dan door verdund zwavelzuur de zuren op nieuw in vrijheid gezet en weder behandeld als voren. Na eenige herhalingen is hetgeen dan bij de eerste distillatie terug blijft ook nagenoeg zuiver. Volgens eene andere methode, *gefractioneerde praecipitatie*, maakt men eerst kalium- of natriumzout en hiervan praecipiteert men bv. $\frac{1}{10}$ door een loodzout of een zout van een ander metaal, waarvan de vetzure zouten moeilijk oplosbaar zijn, voegt het overige $\frac{9}{10}$ toe, kookt op en laat bezinken. Nu filtreert men af en handelt met de vloeistof weder op dezelfde wijze; men krijgt dan eene rij van praecipitaten, waaruit men de zuren in vrijheid zet en zoo noodig nog eens op dezelfde wijze scheidt. Deze methode is voornamelijk voor de hoogere termen geschikt.

Men zet ze ook wel om in goed kristalliseerende zouten bv. de bariumzouten en scheidt deze dan door *gefractioneerde kristallisatie*, d. w. z. men overgiet ze met water, zoodat niet alles oplost, filtreert en dampst nu een weinig in, laat uitkristalliseeren, filtreert weder af, dampst in en laat nogmaals kristalliseeren. Men verkrijgt op die wijze eene serie van kristallisaties, die nu ieder voor zich nog eens zoo behandeld kunnen worden. De zuiverheid der zuren wordt aan hun kook- en smeltpunt herkend; hierbij valt op te merken: dat de zuren zich niet alleen met water verbinden, maar ook met elkaar, zoodat het niet zelden gebeurt dat zulk eene verbinding een smeltpunt heeft, lager dan dat van de componenten of een constant kookpunt, dat soms boven de kookpunten der componenten ligt.

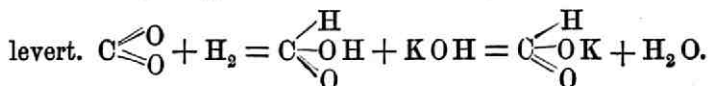
De lagere termen dezer reeks zijn vloeistoffen, de hoogere vaste lichamen; de laagste zijn in alle verhoudingen met water mengbaar, maar de oplosbaarheid neemt steeds af, zoodat wij ten slotte komen op zuren, die in water onoplosbaar zijn. Ook hunne kookpunten

klimmen met het koolstofgehalte, bij iederen term ongeveer 19° — 20° C. Het mierenzuur kookt bij 99° — 100° C., azijnzuur bij 118° C. enz.

De 1^e term, het **mierenzuur**, komt vrij in de natuur voor, nl. in de mieren, de processierups, de brandnetels, de dennennaalden enz. en kan door distillatie met water er uit verkregen worden. Men maakt dan van het waterige distillaat een zout bv. het loodzout (door loodoxyde of beter loodcarbonaat) en ontleedt dit door zwavelwaterstof. De zouten heeten formiaten. Men kan het mierenzuur verder verkrijgen door oxydatie van methylalcohol met bruinsteen of kaliumdichromaat en zwavelzuur, kortom met de meeste oxydatiemiddelen, hoewel zeer dikwijls de oxydatie dadelijk verder gaat en koolzuurgas gevormd wordt. Maar niet alleen door oxydatie van methylalcohol of methylaldehyde, maar ook bij de oxydatie van de polymeren van het methylaldehyde, glucose, amyllum en in 't algemeen van vele meerwaardige alcoholen wordt mierenzuur gevormd, 't geen als men de formules aanziet niet bevreesdend is. Vroeger verschaft men het zich door distillatie van amyllum of suiker, met zwavelzuur en bruinsteen of kaliumdichromaat. Ook hier wordt altijd een groot gedeelte van het mierenzuur tot CO_2 geoxydeerd.

Daar het mierenzuur door oxydatie steeds koolzuurgas levert, mogen wij verwachten dat het ook door reductie van het koolzuurgas te verkrijgen zal zijn. Dit is ook het geval mits er tevens een metaal voorhanden is, waardoor een zout van het mierenzuur gevormd kan worden, dat natuurlijk bestendiger is dan het zuur zelf, of door van een koolzuurzout gebruik te maken. Brengen wij bv. vochtig koolzuurgas met kalium in aanraking, dan vormt zich mierenzuurkalium (kaliumformiaat). De waterdamp vormt met het kalium KOH en

waterstof in statu nascendi, deze maakt uit het koolzuurgas mierenzuur, hetgeen dan met het KOH, water en formiaat



Laten wij zink en kaliloog, hetgeen ook waterstof geeft, op zinkcarbonaat ZnCO_3 werken, dan ontstaat evenzoo een formiaat; ook als natriumamalgama op eene geconcentreerde oplossing van koolzure ammoniak werkt vormt zich een formiaat.

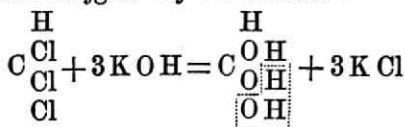
Maar niet alleen tegenover oxydeerende middelen is het mierenzuur niet bestand, het kan ook geen aanraking met geconcentreerd zwavelzuur of andere wateronttrekkende middelen verdragen; deze ontnemen, zooals wij reeds opgaven, de

elementen van het water en wij krijgen dan kooloxyde $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \text{O} \text{H} \\ \diagup \text{O} \end{array}$.

Wij kunnen dus ook wel verwachten dat het mogelijk zal zijn uit CO en H_2O het mierenzuur weer te vormen; dit gaat ook, als wij zorgen dat een metaal tegenwoordig is om een formiaat te doen ontstaan. Verhitten wij bv. CO met KOH en een weinig water op 100°C . dan wordt er kaliumformiaat gevormd, hoewel zeer langzaam. Hetzelfde heeft snel plaats als wij kooloxydegas over op 200° — 250°C . verhitte natronkalk leiden, dit is een mengsel van NaOH en $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

De aldehyden waren, zooals wij zagen, anhydriden, inwendige aethers van eene bepaalde soort van onbekende glycolen. De zuren zullen dit ook zijn en daar zij nog eene OH groep bevatten, zijn zij inwendige anhydriden, aethers van driewaardige alcoholen of glycerinen. Wij kunnen dus verwachten dat, evenals wij uit de monochloorkoolwaterstoffen de alcoholen kregen door inwerking van basen en de aldehyden uit dihalogeenverbin-

dingen, wij nu in de trihalogeenderivaten, die de drie halogeenaatomen aan hetzelfde C-atoom bevatten, door inwerking van basen de drie halogeenaatomen door 3 OH kunnen vervangen en zodoende een onbestendigen driewaardigen alcohol verkrijgen, die onmiddellijk de elementen van het water verliezende, in het zuur overgaat. Dit is ook inderdaad het geval. Nemen wij chloroform, bromoform of jodoform met eene alcoholische oplossing van KOH dan krijgen wij mierenzuur:



Dat werkelijk het mierenzuur een anhydride is van den driewaardigen alcohol $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ (\text{OH})_3 \end{array}$, is op dezelfde wijze aan te toonen, als bij de aldehyden. Dáár zagen wij dat al zijn de glycolen, waarvan de aldehyden de anhydriden zijn, niet af te zonderen, wij toch hunne aethers konden verkrijgen, dit is ook hier het geval; laten wij bv. natriumalcoholaat werken op chloroform, dan ontstaat een aether, die men orthomierenzure of driebasisch mierenzure aether genoemd heeft. $\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl}_3 \end{array} + 3 \text{NaOC}_2\text{H}_5 = 3 \text{NaCl} + \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ (\text{OC}_2\text{H}_5)_3 \end{array}$, eene kleurlooze, aangenaam riekende vloeistof.

De voornaamste vormingswijze van het mierenzuur is uit den monomierenzuren glycerineaether, het monofor- mine, door ontleding met water; wij komen later op de vormingswijze van dezen aether terug.

Bij de meeste vormingen krijgt men het mierenzuur, óf met water verdund, óf als zout, waaruit het door distillatie met zeer verdund zwavelzuur wordt verkregen. Van deze verdunde oplossingen maakt men het loodzout,

dat fraai kristalliseert en moeielijk oplosbaar is. Dit wordt tot poeder gewreven en door overleiden van zwavelwaterstof bij eene temperatuur, die hoog genoeg is om het gevormde mierenzuur te laten afdistilleeren, ontleed. Het mierenzuur bevat dan nog H_2S en wordt door distillatie over het loodzout hiervan bevrijd. Het is eene kleurlooze, stekend riekende vloeistof, die bij lage temperatuur kristalliseert, kookpunt $99^\circ C$. Het trekt blaren op de huid. Met water, alcohol en aether is het in alle verhoudingen mengbaar; er wordt bij de menging met water warmte vrij en heeft men een mol. water toegevoegd op een molecuul mierenzuur, dan is het kookpunt van dit mengsel $106^\circ C$., dus hooger dan voor de beide componenten; het wordt bij $-15^\circ C$. nog niet vast. Het is hierom dat men aanneemt, dat het mieren-

zuur zich met water verbindt tot $C \begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown O \\ \diagdown O \\ \diagdown O \\ \diagdown O \\ \diagdown H \end{matrix}$, het formogly-

cerine of orthomierenzuur, waarvan wij den triaethylaether krijgen uit chloroform en natriumalcoholaat

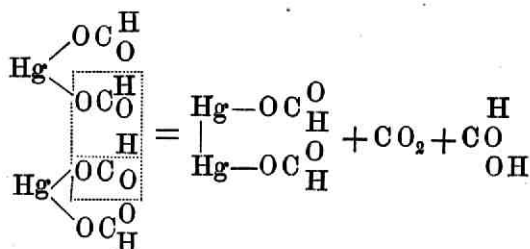
Het mierenzuur is een uiterst gemakkelijk oxydeerbaar lichaam en steeds wordt er CO_2 en H_2O uit gevormd. Niet alleen door kaliumpermanganaat, chroomzuur, salpeterzuur, joodzuur, loodperoxyde enz. maar ook door kwikoxyde en door zilveroxyde wordt het geoxydeerd.

Hierop berust de herkenning van het mierenzuur. Is dit in vrijen toestand, in water opgelost, dan schudden wij even met kwikoxyde en filtrereen snel af; in de

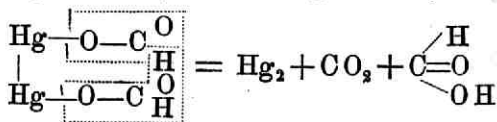
vloeistof is dan mercuriformiaat $Hg \begin{matrix} \diagup OC \\ \diagdown OC \\ \diagdown O \\ \diagdown O \\ \diagdown H \\ \diagdown H \end{matrix}$; na

eenige oogenblikken evenwel, vooral als de temperatuur boven $15^\circ C$. is, of anders door zachte verwarming,

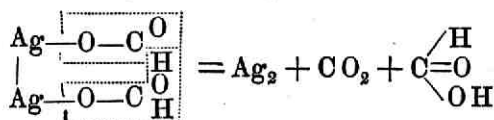
wordt de vloeistof troebel, door de afscheiding eener witte zelfstandigheid, deze is het mercuriformiaat; uit 2 moleculen mercuriformiaat ontstaat 1 molecuul mercuriformiaat, een molecuul mierenzuur en een CO_2 .



Verwarmen wij nog even dan heeft er afscheiding van metallisch kwik plaats, weder onder opbruising d. i. ontwikkeling van CO_2 en vorming van vrij mierenzuur.



Is het mierenzuur als zout bv. kaliumzout voorhanden, dan maken wij door dubbele ontleding met zilvernitraat het zilverformiaat, een wit neerslag, dat zeer onbestendig is en spoedig in CO_2 , Ag en mierenzuur uiteenvalt.



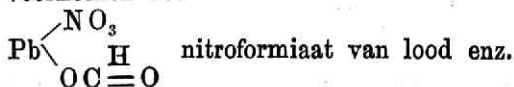
Door geconcentreerd zwavelzuur wordt het mierenzuur ontleed in CO en H_2O ; evenzoo zijne zouten. Onder deze zijn het barium- en calcium-, lood- en koperzout, het best kristalliseerbaar; die van de alkaliën zijn zeer hygrosopisch. Het loodzout is door zijne moeilijke oplosbaarheid gekenmerkt en omdat het zonder water kristalliseert, hetgeen de andere zouten niet doen, het best

voor de zuivering en afscheiding van het mierenzuur geschikt. Het zilver en kwikzout zijn merkwaardig om hunne onbestendigheid. De samengestelde aethers zijn aangenaam riekende vloeistoffen. Bij verhitting zullen zich de zouten, al naar het metaal dat zij bevatten, verschillend moeten gedragen. Als het metaal de zuurstof niet gemakkelijk loslaat, zooals de metalen der alkaliën en der aarden dan ontwikkelen zij waterstof, daarna kooloxyde of wel een weinig methylaldehyde. Laat het metaal de zuurstof gemakkelijk los dan vormt zich koolzuurgas, evenals bij het zilver- en kwikzout. Wij komen later op de ontleding der formiaten vooral der alkaliën nog eens terug, omdat zij als bron van waterstof in statu nascendi dient. Wij zagen hiervan reeds een voorbeeld in de bereiding der aldehyden.

Opmerkelijk is het bestaan van zouten, die uit een molecuul neutraal zout en een molecuul zuur bestaan. Ook dit kan weder als bewijs aangevoerd worden dat de aldehyde-eigenschappen niet geheel verloren zijn en de zuren nog polymeren kunnen vormen. Wij zullen

dit bij de homologen ook zien $\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NO} \\ \diagup \\ \text{OK} \end{array} + \begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{NO} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}.$

Daar het mierenzuur een eenbasisch zuur is kunnen er bij een tweewaardig metaal, niet alleen basische zouten gevormd worden, maar zouten waarin resten van twee zuren voorkomen bv.



Hetzelfde verschijnsel zien wij ook bij de volgende termen dezer reeks van zuren.

De tweede term is het **azijnzuur**; dit komt zeer verspreid in de natuur voor, niet vrij doch in den vorm van zouten en samengestelde aethers.

Het wordt in verdunnen toestand, als azijn, fabriekmatig bereid of door oxydatie van verdunnen alcohol of alcoholhoudende vloeistoffen (wijn, bier enz.) of door droge distillatie van hout. Van daar de namen snelazijn, wijnazijn, bierazijn, houtazijn.

Bij de bereiding van den snelazijn laat men met water verdunnen alcohol (brandewijn) droppelsgewijze vloeien door een vat, met beukenspaanders gevuld, zoodat hij over eene groote oppervlakte verspreid, met de lucht in aanraking komt; er vormt zich aldehyde en azijnzuur, als men zorg draagt dat er voldoende luchtaanvoer is en de temperatuur niet te hoog stijgt, zoodat het aldehyde niet te veel verdampt. Bovendien schijnt er nog een ferment aanwezig te moeten zijn, dat zich waarschijnlijk ook in de lucht bevindt, althans de alcoholhoudende vloeistoffen zooals wijn en bier worden van zelf aan de lucht zuur en bevatten dan azijnzuur. Men krijgt natuurlijk ook azijnzuur bij de oxydatie van aethylalcohol, door andere middelen, als: chroomzuur enz. dezelfde, die er het aldehyde uit vormen, indien men slechts het aldehyde met het oxydeerende mengsel in aanraking laat. Platinazwart geeft met sterken alcohol ook azijnzuur.

De door oxydatie van alcoholhoudende vloeistoffen gevormde azijn dient slechts voor tafelgebruik.

De groote hoeveelheden azijnzuur, die men in de industrie noodig heeft, worden er niet uit verkregen, maar meestal bereid door droge distillatie van hout. Bij de bereiding van den houtgeest, bespraken wij reeds dat in het waterige gedeelte van het distillaat, behalve houtgeest, aceton, azijnzure methylaether en vrij azijnzuur waren; men neutraliseert dit met kalk en distilleert de vluchtige bijmengselen af; bij het calciumzout van het azijnzuur voegt men dan natriumsulfaat (glaubierzout) zoodat er calciumsulfaat (gips) en natriumacetaat geboren

worden; de gips is zeer moeilijk oplosbaar, zij zet zich dus af. Men dampst de oplossing van het natriumacetaat in tot droog en verhit het zout, tot het gesmolten is, dan worden alle bijgemengde stoffen of vervluchtigd of verkoold, terwijl het natriumacetaat niet ontleed wordt; daar dit zonder ontleed te worden eene veel hoogere temperatuur verdragen kan dan het calciumzout, wordt, zooals boven vermeld, het natriumzout gemaakt. Uit het natriumacetaat kan door oplossing in water, filtreeren en toevoegen van zwavelzuur het zuur in vrijheid gezet en daarna afgedistilleerd worden. Uit het zuivere gesmolten natriumacetaat kan door eene toereikende hoeveelheid geconcentreerd zwavelzuur of wel door verhitting met zuur natriumsulfaat het azijnzuur dadelijk vrij gemaakt en afgedistilleerd worden. Ook uit het loodzout krijgt men het azijnzuur door zwavelzuur. Vroeger verkreeg men het door verhitting van koperacetaat. Men kan het zich ook verschaffen door verhitting van de biacetaten d. w. z. van de verbindingen van de neutrale acetaten met azijnzuur.

Geheel synthetisch kan het gevormd worden uit de metaalverbindingen der koolwaterstofresten met CO_2 bv.

uit $\text{Zn} \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$, waarbij natrium gevoegd wordt, zooals reeds besproken is en uit CO met natriumalcoholaat; ook dit is reeds opgegeven.

Het watervrije azijnzuur is beneden 17°C . vast, grootbladerig gekristalliseerd, kleurloos, heeft een sterk zuren reuk en werkt bijtend; de damp is brandbaar met eene blauwe vlam. Als het eenmaal gesmolten is kan het ver beneden zijn smeltpunt afgekoeld worden en blijft toch vloeibaar. Het is met water in alle verhoudingen mengbaar, er heeft aanvankelijk warmteontwikkeling plaats en er wordt dus wellicht eene verbinding met

water gevormd, hierop wijst ook de contractie en de daardoor veroorzaakte verandering van spec. gew. Het watervrije zuur heeft het spec. gew. 1,056, water 1,000, een mengsel van 4 d. azijnzuur met 1 deel water (d. i. gelijke moleculen) heeft het hoogste spec. gew. nl. 1,0754, terwijl een mengsel van gelijke gewichtsdeelen water en azijnzuur ongeveer hetzelfde spec. gew. heeft als het watervrije zuur. Wij zien hieruit dat men voor de beoordeeling van de zuiverheid der lichamen niet te groote waarde moet hechten, zelfs aan de eigenschappen, die in getallen uitgedrukt kunnen worden.

Wij hebben ook bij het azijnzuur, evenals bij het mierenzuur, verandering van kookpunt en van vastwordingspunt en wel zóó dat het er op wijst dat wij met eene verbinding te maken hebben, van 1 mol. azijnzuur en 1 mol. water. Deze wordt bij lage temperatuur niet vast en kookt bij 123° C., onder gedeeltelijke dissociatie in hare componenten, terwijl het watervrije azijnzuur bij 118° C. kookt. Ook met alcohol schijnt zich het azijnzuur bij menging te verbinden, althans de oplossing heeft geene zure reactie en ontleedt sommige koolzure zouten niet.

Het azijnzuur heeft dus nog wel het additievermogen van de aldehyden, maar is niet gemakkelijk oxydeerbaar. Het biedt zelfs aan zeer sterke oxydatiemiddelen bv. chroomzuur en salpeterzuur zulk een weerstand dat men het als oplossingsmiddel gebruikt om andere stoffen met chroomzuur of salpeterzuur te kunnen oxydeeren.

Als herkenmiddel op het azijnzuur dient ons 1^e het ferrizout, dat eene bloedroode kleur heeft; 2^e de azijnzure aethylaether, die zich gemakkelijk uit alcohol en azijnzuur of uit een azijnzuurzout met SO_4H_2 en alcohol vormt en een kennelijke, aangename geur bezit; 3^e de verhitting van het kalium- of natriumzout

met arsenigzuur; hierbij worden hoogst onaangenaam riekende, arsenikverbindingen — kakodylverbindingen — gevormd, waarvan wij later spreken.

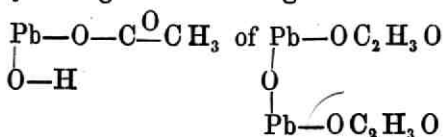
Omtrent de zouten van het azijnzuur, de acetaten, merken wij op dat de neutrals in water oplosbaar zijn en gewoonlijk in alcohol gemakkelijker dan de formiaten, met name het calcium, magnesium, koper en loodzout; ook door de bestendigheid van het zilver en kwikzout onderscheiden zij zich dadelijk van de formiaten, hoewel het ferrizout van beide eene bloedroode kleur heeft.

Het kaliumzout is zeer hygroskopisch, het smelt bij 300° C. Het natriumzout is niet hygroskopisch, het kristalliseert met water, bij verwarming smelt het eerst in het kristalwater, als dit verdampd is en de zoutmassa weer droog, treedt bij verdere verhitting smelting in. De ontleding dezer zouten heeft eerst bij nog hogere temperaturen plaats; de zouten der alkalimetalen vormen met het azijnzuur dubbelverbindingen (evenals wij dit bij het mierenzuur bespraken), ook hieruit blijkt eenigszins het additievermogen, dus de aldehydeigenschappen van dit zuur. Het zilveracetaat vormt glanzende naalden en wordt, evenals alle zilverzouten, door het licht ontleed. De acetaten van twee of meerwaardige metalen zijn veel minder bestendig. Hunne oplossingen kunnen bij kookhitte niet ingedampd worden, zonder dissociatie, zonder dat een gedeelte van het azijnzuur met de waterdampen medegaat en basische zouten gevormd worden, die meestal onoplosbaar zijn.

Enkele zouten kunnen zelfs niet anders dan in oplossing verkregen worden by het aluminiumacetaat, dat men zich door dubbele ontleding van het loodacetaat met aluminiumsulfaat in oplossing verschaft. Bij het indampen ontstaan basische zouten; zelfs bij lage temperatuur. Iets bestendiger is het ferrizout,

dit kan door verdamping bij lage temperatuur verkregen worden. Bij koking der verdunde oplossing wordt al het ijzer als een basisch ferriacetaat neêrgeslagen.

Het neutrale loodzout, door oplossen van loodoxyde in azijn verkregen, kristalliseert met water; men noemt het, om den zoeten smaak dien het heeft, *loodsuiker*; het is zeer vergiftig. Bij 75° C. smelt het in het kristalwater, bij 100° C. gaat dit weg. De vastgeworden massa smelt bij hoogere temperatuur op nieuw, verliest dan $\frac{1}{3}$ van het zuur als CO_2 en aceton en wordt dan plotseling vast tot een basisch zout, dat bij nog hooger temperatuur geheel ontleed wordt. Door de oplossing met loodoxyde te digereeren of te koken krijgt men verschillende basische zouten, waarvan sommige oplosbaar, andere onoplosbaar zijn. Ook door toevoeging van ammoniak bij eene oplossing van het neutrale zout ontstaan basische zouten. Bij de digestie of koking kan ontstaan:



die door alcohol uit de oplossing worden neergeslagen.

Zoo ook $\text{Pb} \begin{cases} \text{O}-\text{Pb}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \\ \text{O}-\text{Pb}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O} \end{cases}$

Door NH_3 : $\text{HO}-\text{Pb}-\text{O}-\text{Pb}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$ enz.

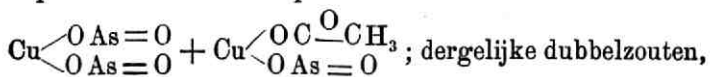
Ook van het koper bestaan, behalve het neutrale cuprizout, vele basische verbindingen en een vluchtig cuprozout. Dit laatste ontstaat bij de verhitting van het neutrale cuprizout; eerst distilleert watervrij azijnzuur, dan treden witte dampen van het cuprozout op gemengd met aceton, CO_2 en brandbare gassen; er blijft metallisch koper terug.

De basische cuprizouten komen in den handel onder den naam van *spaansch groen* voor. Dit wordt in het groot

bereid door de schillen, pitten enz., die bij de wijnbereiding uit druiven terug blijven, met koperafval, onder luchttoetreding, in aanraking te laten.

Het neutrale koperzout geeft een fraai dubbelzout met calciumacetaat.

Een ander dubbelzout van arsenigzuur en azijnzuur koper is het Schweinfürter groen, dat men verkrijgt door kokende oplossingen van cupriacetaat en arsenigzuur te vermengen; het is een mengsel van cupriarseniit en van cupriacetoarseniit



waarin een rest van het azijnzuur met een rest van een ander zuur door een tweewaardig metaal te zamen gehouden worden, zijn er vele bekend bv.

nitroacetaten, chlooracetaten $\text{Pb} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \text{—} \text{C} \text{O} \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$ enz.

Wat er bij de verhitting van de zouten gebeurt hangt af van de metalen. Bij de zouten van die metalen, welke gemakkelijk de zuurstof los laten zooals Ag, blijft steeds metaal terug, ook de zouten van die metalen wier oxyden gemakkelijk reduceerbaar zijn, bv. lood of koper laten zeer dikwijls metaal achter; de andere laten carbonaten terug bij verhitting en geven aceton.

De samengestelde aethers van het azijnzuur met de eenwaardige alcoholen zijn, voor zooverre bekend, vloeistoffen met aangename reuk; de azijnzure octylaether of octylacetaat is het hoofdbestanddeel van de vluchtige olie van de vruchten van *Heracleum spondylium*.

Omtrent de nu volgende termen kunnen wij kort zijn. De algemeene vormingswijzen zijn analoog aan die van het azijnzuur, de voornaamste kunnen wij eerst later mededeelen.

Het **propionzuur** is als zuur van weinig belang; dan volgt het boterzuur, waarvan twee isomeren met de benamingen **normaal boterzuur** en **isoboterzuur**.

Het normale boterzuur komt voor als glycerineaether in de boter, als hexylaether in de vluchtige olie van het zaad van *Heracleum giganteum* en als octylaether in de vluchtige olie van het zaad van *Pastinaca sativa*. in vrijen toestand of als zouten in vele dierlijke vloeistoffen, zweet enz. Men verkrijgt dit zuur, behalve langs de algemeene wegen, door eene bijzondere gisting van suiker of liever van een zuur dat uit de suiker geboren wordt nl. het melkzuur, waarover later. Het is de rottende kaasstof (caseïne), een eiwitachtig lichaam, die de melkzuurgisting teweegbrengt; eerst gaat de suiker, die in water is opgelost en waarbij men behalve het ferment nog krijgt voegt, omdat deze gisting alleen plaats heeft in eene neutrale vloeistof, over in melkzuur en dit later, door een ander in de lucht aanwezig ferment, onder ontwikkeling van waterstof en CO_2 in boterzuur, respectie het kalkzout. Behalve het boterzuur ontstaan bij deze gisting nog zeer veel azijnzuur, verder capronzuur en zuren met nog hooger C-gehalte; uit het calciumzout kan men dan, met natriumcarbonaat, het natriumzout maken en dit door zwavelzuur ontleden; het zuur is dan nog niet zuiver maar bevat de andere zuren, men zet ze nogmaals in kalkzouten om, omdat het kalkzout van het normale boterzuur de eigenschap heeft in kokend water minder oplosbaar te zijn dan in koud. Men bereidt dan eene koude oplossing en kookt die, dan scheidt zich het calciumzout van het normale boterzuur af, dat afgeschept en in natriumzout omgezet wordt. Hieruit kan dan het zuur vrij gemaakt worden als olieachtige vloeistof met onaangename reuk. Ook dit zuur biedt een grooten tegenstand aan oxydatiemiddelen en vormt

met water eene verbinding, die evenwel veel gemakkelijker ontleed wordt dan die van het azijnzuur en mierenzuur. Het zilverzout is zeer moeilijk oplosbaar. De aethers hebben een zeer aangenaam reuk. De boterzure zouten verbinden zich in gelijke moleculen met de azijnzure zouten, zulke verbindingen hebben de samenstelling der propionzure zouten en zijn, daar zij uiterst moeilijk te scheiden zijn, evenals het mengsel der twee zuren, langen tijd voor de propionaten gehouden.

Het **isoboterzuur** $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{—H—CO}_2\text{H}$ is in de vrucht

van *Ceratonia siliqua* (johannesbood) voorhanden; het is niet, zooals het normale zuur, in alle verhoudingen met water mengbaar. Het heeft een lager kookpunt. Het biedt veel minder weerstand aan oxydeerende middelen dan het normale. Het zilverzout is makkelijker oplosbaar dan het normale, het calciumzout is in kokend water makkelijker oplosbaar dan in koud. Het is daardoor voldoende van het normale zuur onderscheiden. — Wij willen hier even een merkwaardig feit aanstippen, dat nl. eene oplossing van boterzuurcalcium in water, langen tijd bewaard, in eene van isoboterzuurcalcium overgaat, zoodat hier eene intramoleculaire atoomverschuiving plaats heeft; want om het normale boterzuur $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ in

isoboterzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array} \text{—COOH}$ te doen overgaan moeten de atomen

anders gerangschikt worden. Wij leerden reeds zulk eene atoomverschuiving kennen bij den overgang van pinakon in pinakoline.

Van den volgenden term zijn er drie isomeren bekend: 1^e. **het normale valerianaanzuur**, waarvan het calciumzout in kokend water moeilijker oplosbaar is dan in koud, maar ook gedeeltelijk bij het koken ontleed wordt. 2^e. **gewoon valerianaanzuur** (isopropylazijnzuur)

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}.$$
 Het komt voor in de wortels van

Valeriana en Angelica officinalis, in de bessen en bast van Viburnum opulus en als vet in de traan van delphinus globiceps. Door distillatie van valeriaanwortel met water krijgt men een zuur vocht, dat met natriumcarbonaat verzadigd, dan van de vluchtige olie afgefiltreerd en ingedampt wordt; hieruit kan door zwavelzuur het valeriaanzuur afgescheiden worden. Gewoonlijk verschaft men het zich door oxydatie van den amyalaalcohol. Het zuur uit de valeriaanwortel is identisch met dat 't welk men uit den inactieven amyalaalcohol verkrijgt en ook inactief. Het uit den optisch actieven alcohol verkregen zuur is ook optisch actief; het schijnt in structuur te verschillen van het gewone valeriaanzuur. Men verbindt den kolf waarin de oxydatie moet plaats hebben aan een opstijgend koelvat, opdat het zich eerst vormende amyalaldehyde of valeraldehyde terug zou vloeien op het oxyderende mengsel van kaliumdichromaat en zwavelzuur; er vormt zich tevens valeriaanzure amyalaether, die later evenals het zuur met waterdamp wordt overgedreven. Neutraliseert men nu het distillaat met natriumcarbonaat, dan kan de aether afgefiltreerd worden. De vloeistof wordt dan ingedampt en het zuur door zwavelzuur vrij gemaakt. Het is eene onaangenaam riekende vloeistof, die zich met water verbindt. Omtrent de zouten merken wij slechts op dat het zilverzout zeer moeilijk oplosbaar is.

Het derde isomeer is het **pivalinezuur** of *trimethylazijnzuur*

$$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{COOH},$$
 dat door oxydatie van het pinakoline verkregen wordt. Het is gekristalliseerd, smeltpunt $3,5^\circ \text{C}$.

Van den 6^{den} term zijn 5 isomeren bekend, 1^e het **normale capronzuur**: $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$; het schijnt gedeeltelijk vrij, gedeeltelijk als glycerineaether in vele planten, in de bloemen van *Satyrum hircinum*, in het vruchtvliesch van *Gingko biloba*, in de cocosnootolie, in de boter en andere vetten voor te komen. Het is vloeibaar. De isomeren zijn tot nog toe niet in de natuur aangetroffen; de bereidingswijzen, voor zoover van belang, zullen wij later aangeven.

Dan volgt het **heptylzuur** en het **octylzuur**. Het normale octylzuur is als glycerineaether in de boter, cocosnootolie en andere vetten voorhanden. Het kristalliseert en smelt bij 17° C.

Het normale **nonylzuur** is onder anderen door oxydatie van het nonylmethylketon, het hoofdbestanddeel der vluchtige olie van *Ruta graveolens*, verkregen.

Caprinezuur $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$ is behalve in de wijnfoezelolie, als glycerineaether in vele vetten: boter, cocosnootolie; het is vast en, smelt bij 30° C.

Laurinezuur $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ is als glycerineaether in de vruchten van *Laurus nobilis*, in de Pichurimboonen en cocosnootolie.

Myristinezuur $\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$ is in de muscaatboter en in het walschot.

Palmitinezuur $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ is als glycerineaether in de meeste vetten; gedeeltelijk vrij en gedeeltelijk als glycerineaether in de palmolie.

Margarinezuur $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ is alleen kunstmatig bereid.

Stearinezuur $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ is als glycerineaether een hoofdbestanddeel der vetten, vooral der vaste.

Arachinezuur $\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$ is in de vette olie van de vruchten van *Arachis hypogaea* en de vruchtnoten van *Nephelium lappaceum*.

Behenzuur $\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$ is in de vette olie van het zwarte mostaardzaad en de noten van *Moringa nux behen*.

Hyaenazuur $C_{25}H_{50}O_2$ is in de anaalklieren van *Hyaena striata*.

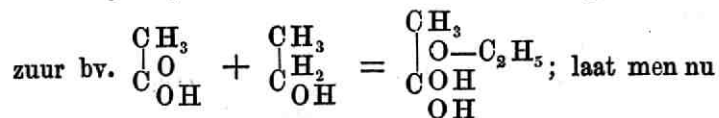
Cerotinezuur $C_{27}H_{54}O_2$ is vrij in de bijenwas, als ceryl-aether in de chineesche was.

Melissinezuur $C_{30}H_{60}O_2$ is nog niet in de natuur gevonden.

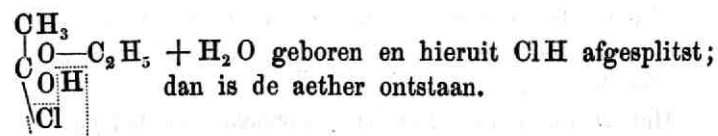
Een enkel woord voegen wij hier toe over de zouten der hoogere vetzuren, voornamelijk van palmitinezuur en stearinezuur, die men zeepen noemt als zij alkalizouten of pleisters als zij loodzouten zijn. De alkalizouten lossen in weinig water op, maar worden door meer water ontleed, zoodat zoowel alkali als zuur vrij worden. De overige zouten zijn onoplosbaar.

Het zoogenaamde stearine der stearinekaarsen is een mengsel dezer beide zuren, die uit vaste vetten (runderschapentalk) door ontleding met kalk, zwavelzuur of oververhitten waterdamp verkregen en gedistilleerd zijn.

Nog een enkel woord willen wij hierbij voegen omtrent de vorming der samengestelde aethers langs een anderen weg dan de tot nu toe beschrevene. Zooals wij gezien hebben zijn de zuren zoowel aldehyde als alcohol. Dat zij het additievermogen der aldehyden bezitten hebben wij aangetoond door het vermogen zich om met water te verbinden en, zoo als wij later opgaven, verbinden zij zich ook met alcoholen, althans de oplossing van watervrij azijnzuur in absoluten alcohol reageert niet



op dit lichaam ClH gas inwerken dan wordt

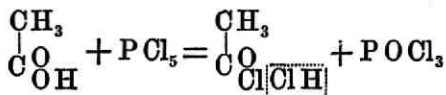


Hierop berust hoogst waarschijnlijk de aethervorming door HCl gas te leiden in oplossingen van zuren in absoluten alcohol, waarvan men zeer dikwijls gebruik maakt.

b. Anhydriden (haloïden enz.)

Nadat wij nu de zuren hebben leeren kennen en voornamelijk gezien hebben, dat zij zoowel van de alcoholen als van de aldehyden enkele eigenschappen hebben behouden, en dat het hoofdzakelijk de gemakkelijke vervangbaarheid van het H-atoom der groep OH is, die hen onderscheidt, zoodat zij met basen onder uittreding van water zouten kunnen vormen, die meestal bestendiger zijn tegen water dan de alcoholaten, zullen wij deze vergelijking nog iets verder voortzetten, eer wij bewijzen dat de onveranderde koolwaterstofresten, die zich in de zuren bevinden, hunne eigenschappen grootendeels hebben behouden. Wij leeren daardoor nog een paar klassen van lichamen kennen en wel in de eerste plaats ééne, welke wij reeds meer ontmoet hebben, die van de zuurhaloïden.

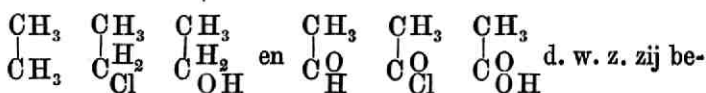
Evenals bij de alcoholen kan in de zuren door inwerking van de haloïden van de phosphor het zuurstofatoom van de groep OH door 2 halogeenatomen worden vervangen; het gevolg is dan ook weder dat zich halogeenwaterstof afsplitst bv.



De aldus gevormde lichamen ontstonden ook uit de aldehyden door directe inwerking van chloor, maar slechts in kleine hoeveelheid omdat zij dadelijk op andere moleculen inwerken.

Het is de groote losheid waarmede het halogeen in

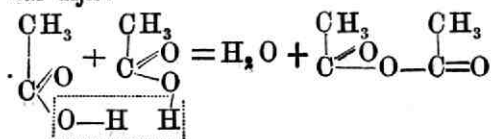
deze lichamen gebonden is, die hen kenmerkt. Zij worden onmiddellijk door water ontleed en geven het koolstofhoudende zuur benevens halogeenvanwaterstof. Zij staan tot de aldehyden en tot de zuren in dezelfde betrekking als de gehalogeneerde koolwaterstoffen tot de koolwaterstoffen en tot de alcoholen:



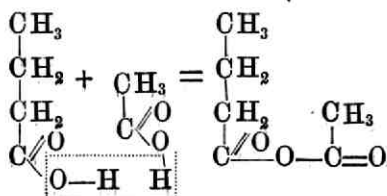
vatten een halogeenvanwaterstofatoom, waar gene een waterstofatoom, deze eene groep OH bezitten; zij gaan dan ook door reductie met H-nascens in aldehyden over (die dan verder tot alcohol worden gereduceerd), evenals de gehalogeneerde koolwaterstoffen de koolwaterstoffen leveren. Men kan dus de zuurhaloïden aanzien als de halogeenvanwaterstofzure aethers van die klasse van alcoholen, die men zuren noemt. Het is ook als zoodanig dat zij zich gedragen. De invloed van het dubbel gebonden zuurstofatoom in de onmiddellijke nabijheid geeft hun eene grootere geschiktheid voor dubbele ontleding dan wij bij de halogeenderivaten der koolwaterstoffen aantreffen en bovendien deze lichamen zullen nog aldehydeeigenschappen hebben, omdat zij het dubbel gebonden zuurstofatoom bevatten; zij zullen dus water kunnen addeeren tot een $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} + \text{O} = \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ lichaam hetgeen onmiddellijk halogeenvanwaterstof afsplitst, omdat het halogeenvanwaterstof en OH aan hetzelfde C-atoom bevat, hetgeen wij reeds vroeger gezien hebben dat niet bestendig is. Van daar dat hunne vorming uit de zuren door de halogeenvanwaterstofzuren alleen dan kan plaats hebben als eene stof aanwezig is, die onmiddellijk ieder molecuul water, dat zich daarbij vormt, wegneemt bv. P_2O_5 .

Zijn de zuurhaloïden samengestelde aethers van de

zuren (als alcoholen) en van halogeenwaterstofzuren dan hebben wij recht te vragen of er ook samengestelde aethers van andere zuren bestaan? Wij kunnen hierop bevestigend antwoorden en vooral zijn die van de koolstofhoudende bekend. Zij dragen evenwel een anderen naam nl. zuuranhydriden en gemengde zuuranhydriden bv. de azijnzure aether van het azijnzuur (als alcohol) zal zijn:



de azijnzure aether van boterzuur (als alcohol):



Wij zien dadelijk dat de eerste klasse tot de zuren staat zooals de eenvoudige aethers tot de eenwaardige alcoholen, nl. bestaande uit twee moleculen van den alcohol minus de elementen van het water, hier twee moleculen van het zuur minus de elementen van het water; de tweede klasse verhoudt zich als de gemengde aethers, zij bestaan uit 2 verschillende moleculen minus de elementen van het water. De aethers (ook de gemengde), de samengestelde aethers, (ook de halogeenwaterstofzuren) en de zuuranhydriden (ook de gemengde en de haloiden) behooren dus allen tot ééne soort van lichamen, tot de anhydriden, d. w. z. lichamen minus water. De aethers bestaan uit 2 molec. alcohol minus water; de samengestelde aethers uit 1 mol. alcohol en 1 mol. zuur minus water; de zuuranhydriden uit 2 mol.

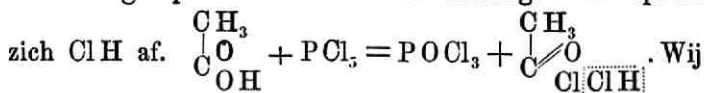
zuur minus water. Van daar de punten van overeenkomst die deze lichamen in eigenschappen hebben. Zij gaan door opneming van water weer over in de lichamen waaruit zij door uittreding van water gevormd zijn. Het gemakkelijkst doen dit de zuuranhydriden, (en onder deze natuurlijk de haloiden) het moeilijkst de aethers. Hier tusschen in liggen de samengestelde aethers. Door dit verband in 't oog te houden zullen wij een groot gedeelte van de eigenschappen en van de vormingswijzen dezer lichamen begrijpen. Wij zien hieruit dadelijk dat de zuurhaloiden gemengde zuuranhydriden zijn, gevormd uit twee verschillende zuren minus de elementen van het water.

Het haloïde en het anhydride van het mierenzuur zijn niet bekend. Wanneer wij ze trachten te bereiden treedt steeds CO op, bv. mierenzuur en PCl_5 geven CO. Wij zullen later nog wel meer voorbeelden leeren kennen dat het PCl_5 wateronttrekkend werkt. Wij zullen dus die van het azijnzuur tot voorbeeld nemen. Het daarvan bekende is met kleine wijziging ook op de homologen van toepassing, voor zoover bekend is. Men heeft aan de groep $\text{CH}_3-\text{C}=\text{O}$ den naam van acetyl gegeven en dus aan CH_3COCl den naam van **acetylchloride**. Men gebruikt in Frankrijk ook wel voor het aldehyde den naam van acetylhydraur, de waterstofverbinding van acetyl, evenals men aethylwaterstof voor aethaan zegt.

Het wordt gevormd uit droog ClH gas en watervrij azijnzuur bij tegenwoordigheid van P_2O_5 . Dit rechtvaardigt 1^e de opvatting als gemengd anhydride

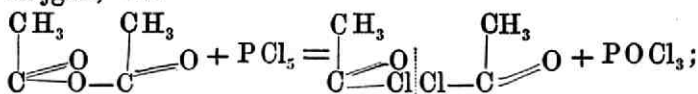
$\text{Cl} \boxed{\text{H} + \text{HO}} \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} \text{H}_3$, 2^e de opvatting als samengestelden aether, waarin het azijnzuur de rol van alcohol speelt. Het ontstaat verder door de inwerking van PCl_5 op azijnzuur; evenals bij de alcoholen wordt het O-atoom

uit de groep OH door 2 Cl vervangen en splitst

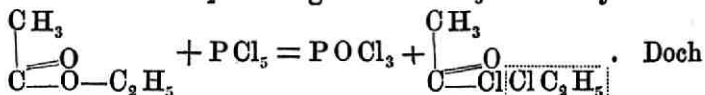


kunnen hetzelfde bereiken door PCl_3 , dit reageert reeds bij de gewone temperatuur, sneller bij verwarming, op azijnzuur. Hetzelfde gebeurt met POCl_3 en ook uit de zouten van het azijnzuur met PCl_5 of PCl_3 en POCl_3 verkrijgt men het acetylchloride. Deze reacties evenwel zijn ingewikkelder, omdat hierbij, evenals bij de alcoholen, phosphorzure en phosphorigzure verbindingen ontstaan, die gedeeltelijk weer door de phosphorchloriden ontleed worden; evenzoo veroorzaakt het gevormde phosphorzuur of phosphorigzuur nevenwerkingen, doch het eindresultaat is de vorming van acetylchloride.

Evenals wij in de aethers der alcoholen door PCl_5 de zuurstof door twee Cl-atomen konden vervangen, en zoo de halogeenwaterstofzure aethers bekomen, kunnen wij ook hier, uit de zuuranhydriden met PCl_5 , de chloriden krijgen, bv.



maar ook in de samengestelde aethers kunnen wij de zuurstof door Cl_2 vervangen met PCl_5 bv. aethylacetaat

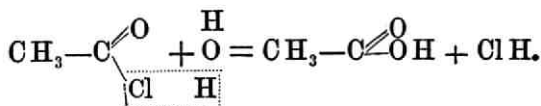


dit gaat veel moeilijker omdat de koolwaterstofrest bestendigheit geeft; wij herinneren ons tevens dat het ook bij den aethylaether zeer moeilijk gaat het O-atoom door Cl_2 te vervangen.

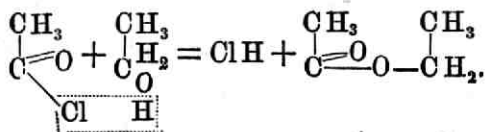
De gewone bereidingswijze van het acetylchloride is met PCl_3 . Op dezelfde wijze kunnen wij ook acetylbro-mide, door inwerking van broomphosphor op azijnzuur

of door menging van azijnzuur met rooden phosphor en toevoeging van broom verkrijgen en acetyljodide uit azijnzuur, jood en phosphor (evenals bij de alcoholen).

De meeste zuurchloriden zijn stekend riekende vloeistoffen, wier dampen zeer de slijmvliezen aantasten, hetgeen niet te verwonderen is, daar zij door water dadelijk ontleed worden, onder vorming van twee zuren. Zij hebben een lager kookpunt dan het koolstofhoudende zuur waaruit zij bereid zijn. Zij rooken gewoonlijk aan de lucht door de ontleding hunner dampen met den waterdamp der lucht. Zij zijn zwaarder dan water, zinken daarin onder en worden er dadelijk door ontleed en wel des te sneller, naarmate de zuren die er uit ontstaan kunnen, gemakkelijker in water oplosbaar zijn.



Op dezelfde wijze werken zij op alcoholen en van daar hunne bijzondere bruikbaarheid om aan te toonen dat een lichaam een alcohol is. Zij geven onmiddellijk een samengestelde aether, bv.

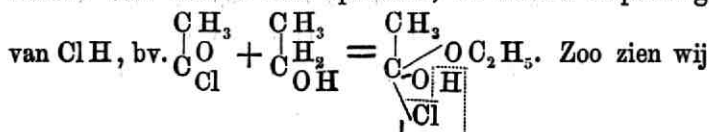


Evenzoo werken zij op de alcoholaten en ook op zouten.

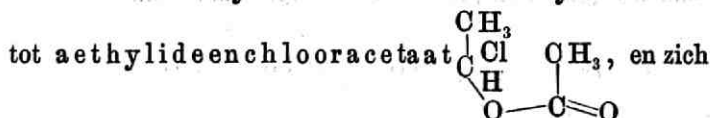
Op de zuren zelve werken de chloriden ook, doch niet altijd is de werking te bespeuren. Bv. phosphorigzuur met acetylchloride geeft acetopyrophosphorigzuur maar acetylchloride en azijnzuur bv. zou geven azijnzuuranhydride en ClH en deze beiden geven weer azijnzuur en acetylchloride. Door waterstof in den status

nascens geven zij aldehyden; dit is niet gemakkelijk omdat men er geen water of alcohol bij gebruiken kan *).

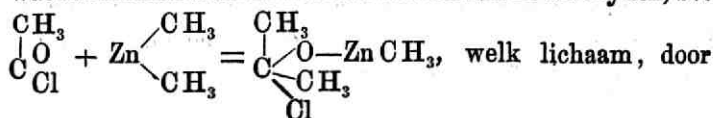
Zooals wij vroeger reeds opmerkten moeten de zuurchloriden nog eigenschappen der aldehyden bezitten; wij toonden dit reeds bij de inwerking van water, hetgeen men evengoed voor eene additie van water zou kunnen houden, het resultaat is hetzelfde; wij zien dat ook bij hunne werking op de alcoholen, die men ook als eene additie van alcohol kan opvatten, en daarna afsplitsing



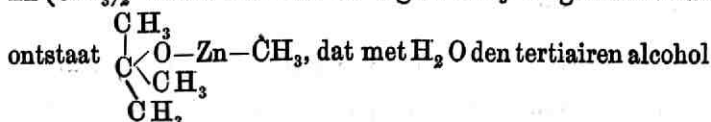
ook dat het acetylchloride zich met aldehyde verbindt



van zelf polymeriseert. Ook op de zinkverbindingen der koolwaterstofresten werken de zuurhaloïden als de aldehyden; bv.



water ontleed, aceton levert; door verdere inwerking van $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ wordt ook het Cl tegen CH_3 omgewisseld en

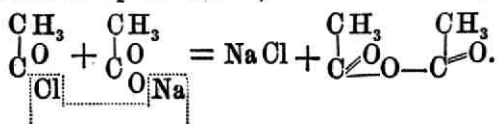


trimethylcarbinol geeft $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$, terwijl door in-

*) Men doet het in aetherische oplossing, waarbij azijnzuur gevoegd wordt en dan natriumamalgama.

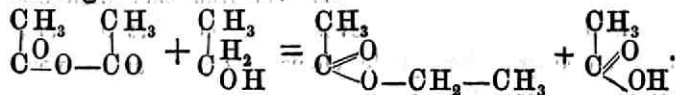
werking van $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$ op $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \text{Zn CH}_3$, aceton nevens Zn Cl_2 ontstaat.

De zuuranhydriden worden verkregen door de werking van zuurchloriden op zouten. Dit is dus eigenlijk een proces, analoog aan de dubbele ontleding bij de vorming van samengestelde aethers, want de zuuranhydriden zijn, zooals wij gezien hebben, evengoed als samengestelde aethers op te vatten, als de chloriden,



Men kan ze natuurlijk ook verkrijgen door de inwerking van POCl_3 op de zouten, waarbij eerst zuurchloride ontstaat. Men zorgt dan dat het zout in overmaat blijve en laat dus POCl_3 op het zout vloeien, terwijl men voor de bereiding van het zuurchloride het zout in het POCl_3 brengt.

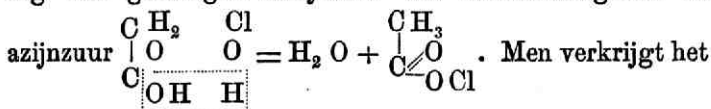
Het **azijnzuuranhydride** en eenige der bekende homologen zijn vloeistoffen met stekenden reuk en vrij hooge kookpunten, zwaarder dan water. Zij worden door water ontleed, doch niet zoo snel als de zuurchloriden en geven het zuur; met alcoholen geven zij samengestelde aethers, by.



Zij zijn dáárom veel beter geschikt dan de zuurhaloïden om de functie van alcohol bij een lichaam op te sporen omdat zij geen halogeenwaterstofzuren geven, die dikwijls nadeelige nevenreacties te weeg brengen. Bv. bij glucose, amyllum en dergelijke meerwaardige alcoholen is het gebruik van azijnzuuranhydride voor dit doel aan

te bevelen. Door ClH worden zij in het chloride en het zuur omgezet; azijnzuuranhydride geeft dus acetylchloride en azijnzuur. Met P Cl₅ ontstaat acetylchloride. Gemengde anhydriden ontstaan als men een chloride en een zout van verschillende zuren neemt.

Van deze gemengde anhydriden is nog zeer merkwaardig het gemengde anhydride van onderchlorigzuur en



door directe vereeniging van de beide anhydriden. Men leidt een stroom van onderchlorigzuuranhydride Cl₂O, uit chloor en kwikoxyde bij lage temperatuur bereid, door sterk afgekoeld azijnzuuranhydride; dan werken beide anhydriden op elkaar en geven het gemengde anhydride, dat men **chlooracetaat** heeft genoemd, omdat het in samenstelling gelijk is op het azijnzuur en evenals bij de zouten het H-atoom van de groep OH vervangen is. Het is dus een zout waarin het Cl de rol van een metaal vervult. Voegt men er broom of jood bij, dan wordt het chloor uitgedreven en er ontstaat een broom- of joodacetaat (van eenigszins andere samenstelling). Voegt men bij het chlooracetaat metalen, Ka, Na, Zn, Cu, Hg, dan wordt het chloor uitgedreven en door metaal vervangen; zeer fraai ziet men dit als men metallisch koper toevoegt, er ontwijkt dan een stroom chloorgas, terwijl de vloeistof zich door de vorming van koperacetaat groen kleurt.

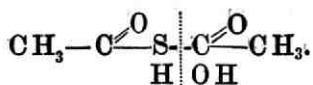
Het chlooracetaat is een gele vloeistof, met zeer prikkelenden reuk, die bij 100° C. met geweld explodeert, ook door het licht. Tot de gemengde anhydriden

brenge wij ook het **thiaccetzuur** $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{S-H} \end{array}$ d.i. het

gemengde anhydride van het tweebasische zuur SH_2 , zwavelwaterstof en het azijnzuur. Wij verkrijgen het door dubbele ontleding uit het chloride met het zure kaliumzout van de zwavelwaterstof, met KSH . Doch veel beter door directe vervanging van de zuurstof der groep OH door S , met behulp van P_2S_5 . Het is duidelijk dat dit lichaam nog een éénbasisch zuur zal zijn en dus zouten en aethers zal vormen. De aethers ontstaan bv. uit de chloriden met mercaptiden of uit de halogeenaethers der alcoholen met de zouten der thiozuren. Enkele zouten bv. het Pb en Ag zout zullen onbestendig zijn en gemakkelijk zwavelmetaal leveren. Het is natuurlijk dat het thiaceetzuur en in 't algemeen de thiozuren, daar zij anhydriden zijn, door water, vooral als er een weinig zuur bij gevoegd is, ontleed zullen worden in SH_2 en azijnzuur. Ook bij de inwerking van salpeterzuur zal, evenals bij de mercaptanen, de SH -rest geoxydeerd worden, maar het lichaam, dat hier gevormd zou moeten worden, schijnt zeer onbestendig te zijn, zoodat men alleen de ontledingsproducten, zwavelzuur en azijnzuur, vindt. Het ontvlamt met sterk salpeterzuur.

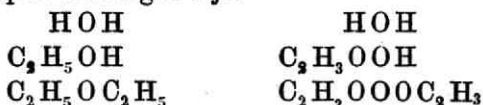
Wij kennen ook het tweede anhydride van de zwavelwaterstof en azijnzuur, het **thiaceetzuuranhydride**, dat dus azijnzuuranhydride is waarin het O atoom, dat de beide acetylgroepen vereenigt, door zwavel is vervangen. Het wordt ook op die wijze verkregen door P_2S_5 op azijnzuuranhydride te laten werken.

Dit anhydride $\text{CH}_3-\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{S} - \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{CH}_3$ levert een bewijs er voor dat de anhydriden zich niet direct met water vereenigen, maar dat het water gesplitst wordt in H en OH , bij de werking op anhydriden; hier ontstaat door water een molecuul thiaceetzuur en een molecuul azijnzuur:

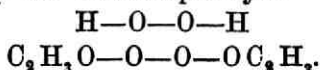


Laat men zuurchloriden op K_2S_2 werken of jood op het zout van een thiozuur dan ontstaan disulfiden. bv. $(\text{C}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{S}_2$. Deze reacties zijn geheel analoog aan die bij de alcoholen. De reuk dezer verbindingen, die meestal vloeibaar zijn, is hoogst onaangenaam.

Wij zullen hier nog een zuurstofhoudend lichaam bespreken, dat met het disulfide in samenstelling overeenkomt. Het anhydride van het azijnzuur kan, evenals het anhydride van den alcohol (de aethylaether), vergeleken worden met water. Het azijnzuur, krachtens zijne vorming uit acetylchloride en water, is water, waarin een H-atoom door de groep acetyl $\text{CH}_3-\text{C}-\text{O}$ is vervangen, het azijnzuuranhydride water waarin beide H-atomen door acetylgroepen vervangen zijn.



Het lichaam, dat wij hier bespreken willen, gelijkt in samenstelling op het waterstofperoxyde



Hiermede stemmen zijne vormingswijze en eigenschappen overeen, men noemt het dan ook **acetylperoxyde**.

Men verkrijgt het door de inwerking van zeer fijn verdeeld bariumperoxyde op met aether verdund en sterk afgekoeld azijnzuuranhydride. Door langzame verdamping van den aether, bij lage temperatuur, ontstaan groote kristallen, vermoedelijk eene verbinding van het acetylperoxyde met water. Het acetylperoxyde explodeert bij 150°C . en smelt reeds bij 27°C . Het is in water oplosbaar, hoewel moeilijk en geeft met baryt-

water (oplossing van $\text{Ba}(\text{OH})_2$) een neerslag van bariumperoxydehydraat, verhoudt zich dus zooals het waterstofperoxyde. Verder ontkleurt het indigo, maakt het jood uit joodkalium vrij enz., kortom het vertoont alle reacties die aan peroxyden eigen zijn.

Van het mierenzuur zijn dergelijke derivaten onbekend; men kent alleen het anhydride van het thiomierenzuur $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}_3$, dat uit chloroform en K_2S ontstaat, en een aether van het orthothiomierenzuur, die uit chloroform en natriummercaptide verkregen is.

Wij zullen hier bij wijze van aanhangsel het lichaam bespreken, dat uit het mierenzuur door onttrekking van water ontstaat nl. het **kooloxyde** CO , hoewel het als onverzadigd lichaam eigenlijk in eene andere klasse te huis behoort. De voornaamste bereidingswijzen komen eerst later ter sprake. Vele vormingswijzen hebben wij reeds in de inleiding besproken en zullen er hier dus niet op terugkomen. Het is een kleur- en reukloos zeer moeilijk samendrukbaar gas. Het werkt vergiftig bij de inademing, waarbij het zich met de kleurstof van het bloed verbindt. Het is weinig oplosbaar in water maar oplosbaar in eene zoutzure oplossing van koperchloruur. Wanneer het aangestoken wordt brandt het met eene donkerblauwe vlam tot koolzuurgas. Als onverzadigd lichaam kan het zich met andere lichamen verbinden en daardoor derivaten van het methaan leveren.

Zooals wij gezien hebben verbindt het zich met basen tot formiaten en evenzoo met de alcoholaten.

Het verbindt zich ook direct met chloor tot COCl_2 chloorkooloxyde of phosgeengas, waarover later. Het verbindt zich ook met kalium tot weinig bekende

ontplofbare verbindingen. Het verbindt zich onder bepaalde omstandigheden direct met de zuurstof tot CO_2 , het werkt derhalve als reductiemiddel d. w. z. het onttrekt zuurstof aan zuurstofhoudende lichamen; aan eenige die de zuurstof gemakkelijk afstaan, reeds bij de gewone temperatuur bv. CrO_3 chroomzuuranhydride. Leidt men kooloxyde langzaam door buizen, die gevuld zijn met puimsteenstukjes, gedrenkt met eene geconcentreerde chroomzuuroplossing, om de aanrakingsoppervlakte te vergrooten, dan gaat het in CO_2 over.

Aan vele lichamen bv. koperoxyde, ijzeroxyde, loodoxyde enz. onttrekt het bij hoogere temperatuur de zuurstof, aan andere bv. calciumoxyde, zinkoxyde enz. kan het dit niet.

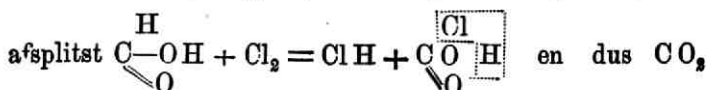
Het ontleedt ook sommige chloorverbindingen, die gemakkelijk chloor afstaan, bv. SbCl_5 ; hieraan onttrekt het Cl_2 en geeft COCl_2 .

c. Gehalogeneerde zuren en hunne derivaten.

Nu wij de eigenschappen der zuren, voor zooverre de groep carboxyl aangaat, hebben leeren kennen, moeten wij nog zien dat de koolwaterstofresten, die in de zuren voorhanden zijn, hunne hoofdeigenschappen behouden en ook welke wijzigingen zij ondergaan, door den invloed van het carboxyl. In de eerste plaats dus zullen wij de inwerking der halogenen nagaan, die in de koolwaterstofresten de waterstofatomen kunnen substitueeren.

Bij den eersten term der vetzurenreeks, het mierenzuur, is slechts een waterstofatoom met de groep carboxyl verbonden, in de andere termen staat in de plaats van dit H-atoom een koolwaterstofrest. Het is dus duidelijk dat de eerste term zich afwijkend zal moeten gedragen; want als dit H-atoom door Cl vervangen wordt, dan zou een

lichaam ontstaan dat Cl en OH tegelijkertijd aan een C-atoom bevat, hetgeen, zooals wij reeds bespraken, ClH

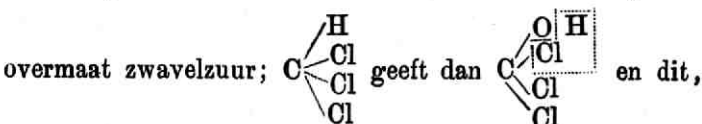


levert. Dit leert ons ook de proef. Maar al is het chloormierenzuur zelf niet bestendig, toch kennen wij het chloride en de aethers er van. Het **chloorformylchloride**

of chloride van het chloormierenzuur $\begin{array}{c} \text{Cl} \\ \diagup \\ \text{C}-\text{O} \\ \diagdown \\ \text{Cl} \end{array}$ is het lichaam

dat gevormd wordt, als men droog kooloxyde en droog chloorgas in gelijke volumina te zamen laat komen, onder den invloed van het zonlicht; er heeft dan contractie plaats tot op de helft en er ontstaat een gas, dat bij lage temperatuur zich verdicht tot eene kleurlooze vloeistof, die bij + 8° C. kookt. Men noemt het ook chloorkooloxyde of phosgeengas. Het heeft een verstikkenden reuk.

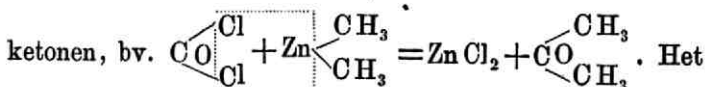
Men kan het zich ook verschaffen uit chloroform, door oxydatie met kaliumdichromaat en eene groote



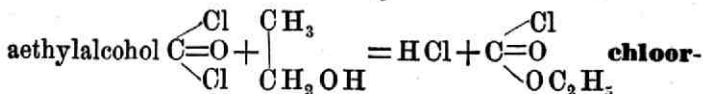
onder uittreding van HCl, COCl₂, dat is chloormierenzuurchloride. Het afgesplitste HCl wordt door het oxydeerende mengsel tot H₂O en Cl₂ geoxydeerd; men leidt dus het gevormde COCl₂ over koper, stibium of een ander lichaam dat, zonder op COCl₂ te werken, het vrije chloor terughoudt. Het water, dat ontledend op het koolstofoxychloride zou werken, wordt door de groote hoeveelheid zwavelzuur gebonden. COCl₂ lost vrij gemakkelijk op in azijnzuur, petroleumaether en

vele andere koolwaterstoffen (benzol) en kan daaruit door zachte verwarming weer vrij gemaakt worden.

Van belang is de werking van dit lichaam op de zinkverbindingen der koolwaterstofresten, waardoor de ketonen ontstaan. Hierdoor is bewezen dat de ketonen verbindingen zijn van de groep CO met koolwaterstofresten, want COCl_2 is eene verbinding van CO met Cl_2 , brengt men nu, door die metaalverbindingen, in de plaats van de Cl, resten van koolwaterstoffen dan krijgen wij de



vrije zuur kan men zich uit het chloride niet verschaffen, omdat het te onbestendig is, maar wel de aethers door het chloride te leiden in sterk afgekoelde alcoholen, bv. met



mierenzure aethylaether.

Dit is eene kleurlooze, verstikkend riekende vloeistof. Het is een zeer belangrijk lichaam, omdat het, zooals de formule uitdrukt, eene chloorverbinding is van de groep carboxyl en wij er dus het middel in hebben die groep in andere lichamen in te voeren.

Bij den 2^{den} term het azijnzuur, dat een onveranderde koolwaterstofrest bevat, zien wij de werking der halogenen plaats hebben zooals op de koolwaterstoffen zelve.

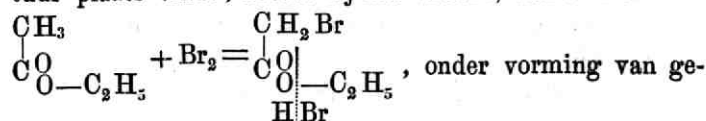
Leiden wij bv. chloor in verwarmd azijnzuur, waarbij wat jood is gevoegd, dan ontstaat 1^e **monochloorazijnzuur** $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{COOH}$, dan 2^e **dichloorazijnzuur** $\text{CHCl}_2-\text{COOH}$ en eindelijk met behulp van het zonlicht ook **trichloorazijnzuur** CCl_3-COOH ; wij zien ook hier dat de inwerking steeds moeilijker wordt, naarmate meer chloor is ingevoerd. Ook het broom werkt in

bij verhitting *) en geeft gebroomde azijnzuren; zelfs het jood kan substitueerend werken, als tevens een lichaam (zooals joodzuur) aanwezig is, dat het zich vormende joodwaterstof dadelijk ontleedt en ook het gevormde water weggenomen wordt; men bereikt dit door, in plaats van azijnzuur, het anhydride te nemen. (Zie verder chloor op azijnzuuranhydride).

Ook het acetylchloride levert met chloor, in het zonlicht of bij aanwezigheid van jood, substitutieproducten: het monochloor, dichloor en trichlooracetylchloride, waaruit door H_2O de drie gechlorde azijnzuren te verkrijgen zijn.

Zoo geeft ook broom met acetylbromide drie broomsubstitutieproducten van het bromide, die bij ontleding met water de gebroomde azijnzuren leveren.

Bij de inwerking van halogenen op de aethers van het azijnzuur wordt gewoonlijk niet de koolwaterstofrest van het zuur het eerst aangegrepen, maar wel die van den alcohol, althans bij de inwerking van Cl bij gewone temperatuur; maar als de werking bij hooger temperatuur plaats vindt, zooals bij het broom, dan ontstaan bv.

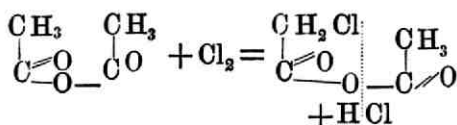


broomde zuren, tevens gebroomde koolwaterstoffen, tengevolge van de werking van het gevormde BrH .

Bij de inwerking van chloor op azijnzuuranhydride

*) Het azijnzuur kan zich ook met broom vereenigen door langdurige zachte verwarming, dadelijk als men een weinig zwavelkoolstof toevoegt. Het is een rood gekristalliseerd lichaam, dat uit een molecuul azijnzuur en een molecuul broom bestaat. Ook de aethylaether van het azijnzuur en het mierenzuur leveren dergelijke additieproducten, die zich dan nog verder met broom, broomwaterstof enz. kunnen vereenigen.

ontstaat monochloorazijnzuur, nevens acetylchloride; dit komt door het ClH



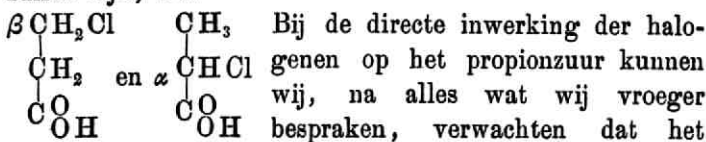
Analoog is de werking van het broom en van het jood.

Het mono- en trichloorazijnzuur zijn gekristalliseerd en zeer hygroscopisch, het dichloorazijnzuur is eene vloeistof*). Het trichloorazijnzuur is het gemakkelijkst te verkrijgen door oxydatie van het vaste chlooraal (trichlooraldehyde) met rookend salpeterzuur. Men kan het zich natuurlijk ook verschaffen uit het trichlooracetylchloride met water. Het zijn op de huid bijtend werkende stoffen.

De gebroomde azijnzuren zijn alle drie vast; het tribroomazijnzuur is natuurlijk ook uit tribroomacetylbroamide met water en uit het bromaal (tribroomaldehyde) met rookend salpeterzuur te bereiden.

De geïodeerde azijnzuren kan men zich ook uit de gehoorde of uit hunne aethers verschaffen door behandeling met KJ; dus dezelfde methode als bij de koolwaterstoffen.

Bij den 3den term, het propionzuur, zien wij dadelijk dat er twee isomere monohalogeenderivaten zullen zijn, bv.



*) Zeer opmerkelijk is de vorming van het dichloorazijnzuur uit chlooraalhydraat en cyaanwaterstof (CNH) bij aanwezigheid van stoffen die het gevormde ClH wegnemen.

α halogeenpropionzuur gevormd zal worden, waarin het halogeen aan een secundair geplaatst C-atoom zich bevindt. De β halogeenpropionzuren ontstaan uit het

onverzadigde zuur $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, door additie van halogeenvaterstof.

Bij de verdere inwerking van de halogenen ontstaan

di- α halogeenpropionzuren bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CBr}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$; een isomeer $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{CHBr} \\ | \\ \text{COH} \end{array}$

ontstaat uit het dibroomhydrine van het glycerine, door oxydatie met salpeterzuur; dit is duidelijk, want dit broomhydrine is de corresponderende gebroomde alcohol

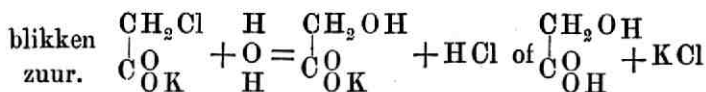
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{CHBr} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$. De andere bereidingswijzen der gehalogeneerde zuren komen later ter sprake.

Voor de hoogere termen geldt ongeveer hetzelfde, als wij voor deze twee besproken hebben, behoudens kleine wijzigingen.

Zien wij nu hoe het met de eigenschappen dezer lichamen gesteld is. Door H-nascens worden de halogeenaatomen weder door H vervangen. Opmerkelijk is de groote gemakkelijheid, waarmede het chlooratoom uit het monochloorazijnzuur voor uitwisseling vatbaar is. Reeds bij koking met water gaat het er uit en komt er OH voor in de plaats; nog gemakkelijker doen dit de

zouten, vooral het zilverzout. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{OH} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array} = \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{OH} \end{array} + \text{HCl}$.

Nemen wij bv. eene neutrale oplossing van het kaliumzout en verwarmen haar, dan wordt zij na eenige oogen-



Neutraliseert men op nieuw en verwarmt, dan treedt weder de zure reactie op en dit gaat zoo lang voort tot al het monochloorazijnzuur in hydroxylazijnzuur is omgezet. Deze gemakkelijke uitwisseling van het halogeen, die bij het joodazijnzuur nog veel sterker is, wordt gedeeltelijk daardoor veroorzaakt dat deze lichamen zoo gemakkelijk in water oplosbaar zijn. In de koude laten zich de zouten bereiden. De aethylaethers zijn meestal vloeistoffen, wier dampen de oogen heftig aangrijpen.

Hoe meer halogeen zich in het azijnzuur bevindt des te moeilijker gaat het er uit; dit was, zooals wij ons herinneren, ook bij de koolwaterstoffen het geval. Het trichloorazijnzuur geeft met kaliloog bij koking chloor-kalium, koolzuur, mierenzuurkalium enz.

Wij zullen later zien dat de halogeenatomen door dezelfde elementen of groepen vervangen kunnen worden als bij de koolwaterstoffen; slechts moet men hierop bedacht zijn, dat wij met een zuur te maken hebben en dus in vele gevallen alleen de aethers kunnen gebruiken, om deze eigenschap aan te toonen.

d. Alcoholzuren en hunne derivaten.

Beschouwen wij nu die lichamen die door invoering van de groep OH in de koolwaterstofresten der vetzuren ontstaan.

Men noemt ze hydroxylzuren of oxyzuren. Het zijn lichamen die zoowel de functie van alcohol als die van zuur vervullen: alcoholzuren. Hieruit laten zich eenige hunner eigenschappen te voren bepalen; want aan die

zijde waar het lichaam alcohol is, zal men voor een groot gedeelte die werkingen kunnen doen plaats hebben, welke voor de alcoholen karakteristiek zijn. Soms evenwel zal men eerst de zure functie onschadelijk moeten maken, bv. door haar in een samengestelden aether om te zetten, om de reacties zuiver te kunnen waarnemen. Het gemakkelijkste zal de functie alcohol bij deze lichamen aan te toonen zijn, door de vorming van samengestelde aethers. Dat wij hier met PCl_5 werkende, ook de groep OH van het zuur aantasten is duidelijk en zelfs als men de functie zuur doet ophouden, door er een samengestelden aether van te maken, werkt, zooals wij gezien hebben, het PCl_5 ook nog op den aether.

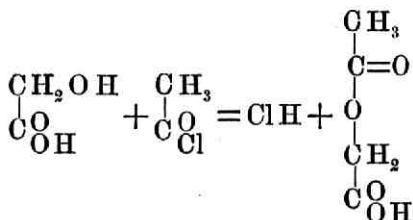
Nemen wij bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ dan zullen door PCl_5 beide OH -

groepen vervangen worden en dus $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Cl} \end{array}$, monochloor-

acetylchloride ontstaan, dat zoowel chloride van een zuur als chloorwaterstofzure aether van een alcohol is, dus met

water dadelijk het zuur $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ zal leveren.

Ditzelfde lichaam, dat als 't ware de chloorwaterstofzure aether is van de alcoholische zijde dezer zuren, ontstaat ook door inwerking van ClH op het zuur, behoudens de nevenwerkingen, die wij bij de alcoholen besproken hebben; wij zien hier dus nog een andere bereidingswijze voor de gehalogeneerde vetzuren, nl. uit de corresponderende alcoholzuren door halogeenwaterstofzuren; dus analoog aan hetgeen wij bij de gehalogeneerde koolwaterstoffen uit de alcoholen hebben aangetroffen. Beter zullen wij de functie van alcohol door chloriden van zuren bv. acetylchloride kunnen aantonen, dit zal er een samengestelden azijnzuren aether van maken.



Zeer dikwijls kunnen wij, op dezelfde wijze als bij de alcoholen, ook de salpeterzure aethers vormen, die door hunne onoplosbaarheid in water zich kenmerken, terwijl de alcoholzuren in water gemakkelijk oplosbaar zijn.

Wij zullen soms de H van de alcoholische OH-groep door metalen kunnen vervangen en daardoor alcoholaten krijgen, die tegen water onbestendig zijn. Hierover later meer.

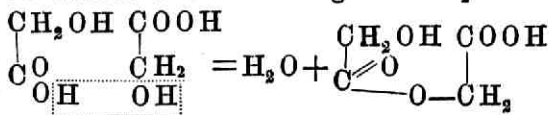
Ook zullen deze lichamen aan hunne alcoholzijde gewone aethers kunnen vormen bv. $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{COOH}$,

evenzoo gemengde aethers bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$. Verder

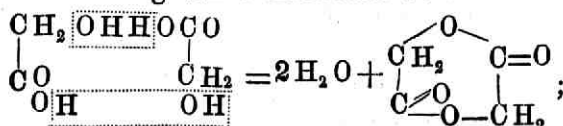
zullen deze lichamen inwendig samengestelde aethers kunnen vormen onder uittreding van water, daar zij alcohol

en zuur tegelijk zijn bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} = \text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{O} \end{array}$;

ook zullen twee moleculen op elkaar aetherificeerend kunnen werken onder uittreding van $1\text{H}_2\text{O}$



of onder uittreding van 2 moleculen water



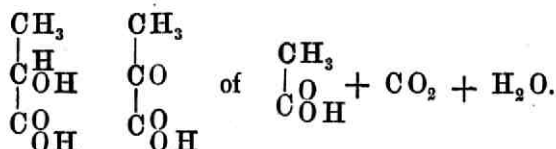
ook zullen nog meer moleculen zich onder uittreding van water te zamen kunnen vereenigen. Daargelaten nog dat het lichaam, dat een zuur is, een zuuranhydride zou kunnen leveren. Dat vooral de inwendige aetherificatie verschillen zal moeten geven bij de isomeren der hoogere termen, die gedeeltelijk primaire gedeeltelijk secundaire alcoholen

kunnen zijn, bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$ is dadelijk in te

zien; maar niet alleen bij de aethervorming, ook bij de oxydatie zullen zich *die* verschillen moeten openbaren, welke wij bij de alcoholen hebben aangetroffen; zij die primairen alcohol zijn, zullen een aldehydezuur en later

een tweebasisch zuur kunnen geven $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$;

zij die secundaire alcoholen zijn zullen ketonzuren of de splitsingsproducten daarvan leveren bv.



Maar niet alleen hunne eigenschappen, ook hunne vormingswijzen, althans vele, ziet men dadelijk uit de formules. Zij moeten nl. uit de meerwaardige alcoholen en uit de aldolen door gematigde oxydatie te verkrijgen

zijn, bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{H} \end{array}$;

verder zullen zij, evenals de alcoholen door reductie van

aldehyden en ketonen gevormd worden, uit aldehydezuren en ketonzuren ontstaan en in 't algemeen kunnen wij hier weder al de vormingswijzen der alcoholen toe- passen; wij zullen later enkele voorbeelden geven.

Gaan wij nu enkele van die zuren na. In de eerste plaats het **oxymierenzuur**, welks eigenschappen nood- wendig eenigszins anders zullen zijn als van de hoogere

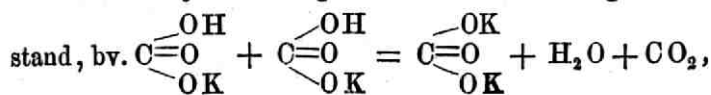
termen. Dit lichaam $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ zal niet bestendig zijn,

daar het de beide OH-groepen aan een C-atoom bevat en dus steeds H_2O zal verliezen en in CO_2 , het kool- zuurgas, overgaan. Dit koolzuurgas is dus eigenlijk een inwendigen aether van het oxymierenzuur, dat men ook wel koolzuur noemt en welks bestaan in waterige oplossing vermoed wordt. Voor dit vermoeden bestaat wel eenigen grond, als men bedenkt dat het droge gasvormige CO_2 lakmoes niet rood kleurt, wel doet dit de oplossing in water. Als men het CO_2 onder druk in water oplost en onmiddellijk daarop den druk wegneemt, ontwijkt het gas stormachtig in kleine belletjes, zoodat de vloeistof melkachtig schijnt. Laat men het echter onder druk 24 uren staan, dan ontwijkt het bij opheffing langzamer in groote bellen en gedeeltelijk aan den glas- wand; hetgeen er op wijst dat het gas eerst mechanisch in het water opgelost, na eenigen tijd zich hiermede verbonden heeft. Maar al kennen wij het zuur niet in vrijen toestand, toch zijn ons zijne zouten, aethers en verdere verbindingen bekend.

Evenals wij vermoeden dat het koolzuurgas met water

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$ vormt, weten wij dat het met KOH $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{OK} \end{array}$ geett, en als wij meer KOH toevoegen ontstaat $\begin{array}{c} \text{OK} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{OK} \end{array}$.

Het eerste is het eigenlijke neutrale zout, het tweede een overbasisch zout. De nomenclatuur dezer lichamen is evenwel afkomstig uit een tijd toen men deze zuren anders opvatte dan tegenwoordig, men hield het koolzuur toen voor een tweebasisch zuur en noemde het eerste een zuur zout, het tweede het neutrale. Ook wij kunnen dit zonder bezwaar doen als wij eerst hebben afgesproken, wat wij er onder zullen verstaan. Het is trouwens niet te ontkennen dat de koolzure zouten, de carbonaten, veel overeenkomst vertoonen met de zouten van tweebasische zuren en ook niet te verwonderen, als wij de formule aanzien, want de eigenschappen der groep OH vooral de vervangbaarheid van het H-atoom door metalen wordt geïnfliceerd door het dubbelgebonden O-atoom in de nabijheid; dit zagen wij bij de zuren. Hier nu, waar 2 OH-groepen zich onder den invloed van het dubbel gebonden zuurstofatoom bevinden, zullen zij beide, hoewel zwakker, dit vermogen hebben. Wij zien dan ook hier, hetgeen wij bij de homologen niet aantreffen, de neutrale (overbasische) zouten bestendiger dan de zure (neutrale), zóó zelfs dat zich de neutrale vormen, niet alleen bij verhitting van de zure in drogen toe-



maar zelfs in waterige oplossing gedragen zich de zure zouten als waren zij in neutrale en CO_2 ontleed. Wij zagen dit in de inleiding, niet alleen door verhitting, maar ook door plaatsing in het luchtledige, zoowel van het vaste zout als van de oplossing en zelfs door een stroom van een ander gas bv. lucht er door heen te voeren, geven zij koolzuurgas uit.

De zouten van het oxymierenzuur of koolzuur, de carbonaten, zijn van veel gewicht. Zij blijven dikwijls

terug bij de verhitting van zouten van andere zuren, en vooral die van het kalium en natrium, welke tegen gloei-hitte bestand zijn, zullen zich bij deze temperatuur steeds vormen. Wij hebben dit reeds besproken bij de verhitting der vetzuren; bv. bij

de verhitting van $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O Na} \end{array}$ is dit niet langer bestand tegen

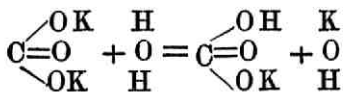
de temperatuur, maar wel $\begin{array}{c} \text{O Na} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{O} \\ \diagdown \\ \text{O Na} \end{array}$ of CO_3Na_2 , daarom

zal dit gevormd worden en het resultaat was, daar het slechts uit 2 molec. kan gevormd worden en dus steeds 2 moleculen die ontleding moeten ondergaan, het overblijven van de beide groepen COCH_3 en CH_3 , die zich tot aceton vereenigden. Dat men hiertoe niet alle metaalzouten gebruiken kan, hebben wij reeds besproken, nl. niet van die metalen, waarvan de carbonaten niet tegen hitte bestand zijn, bv. geen koperzouten, want het kopercarbonaat wordt, zooals reeds in de inleiding is getoond (malachiet), door verhitten ontleed. Wij zagen dan ook dat bv. bij de verhitting van het koperacetaat, metallisch koper, maar geen kopercarbonaat terug bleef. Dit laatste, het terugblijven van metallisch koper, kwam omdat het kopercarbonaat bij de gloei-hitte koperoxyde terug laat, hetgeen, zooals wij weten, gemakkelijk aan koolstofhoudende lichamen bij gloei-hitte zijne zuurstof afstaat. Een dergelijk iets zagen wij bij de verhitting van zilverzouten. De neutrale carbonaten zijn alle in water zoo goed als onoplosbaar, behalve die van kalium en natrium. De zure carbonaten zijn alle in water oplosbaar, die van kalium en natrium moeilijker dan de neutrale; in alcohol zijn alle carbonaten onoplosbaar. Van de neutrale zouten zijn er enkele tegen hitte bestand bv. die van kalium en natrium, de zure

daarentegen worden alle door verhitting ontleed in neutrale, H_2O en CO_2 .

Het kaliumcarbonaat blijft, met andere zouten gemengd, als asch terug bij de verbranding van plantendeelen, die gewoonlijk zouten van verschillende koolstofhoudende en andere zuren bevatten, welke bij de verhitting carbonaten leveren. Het is de gewone *potasch*, die door uitloogen dezer asch met weinig water en indampen van deze oplossing verkregen wordt.

Hieruit kan door vervloeien in vochtige lucht (want het neutrale kaliumcarbonaat is zeer hygroscopisch) een veel zuiverder praeparaat verkregen worden, dat met water kristalliseeren kan. Bij verwarming wordt het een wit poeder, dat bij verdere verhitting zonder ontleding smelt tot eene heldere vloeistof; bij zeer sterke gloei-hitte is het onder gedeeltelijke doch zeer geringe ontleding vluchtig. Het lost in water zeer gemakkelijk op, de vloeistof reageert sterk alkalisch en gedraagt zich zeer dikwijls als bevatte zij KOH in vrijen toestand; wellicht wordt het zout in waterige oplossing ontleed, zooals men van een alcoholaat verwachten zou.



Van de hygroscopiciteit van kaliumcarbonaat hebben wij reeds in de inleiding een bewijs gegeven; wij hebben nl. aan waterhoudenden alcohol het water door K_2CO_3 onttrokken. Het is dan ook in zeer vele gevallen, waar men andere waterbegeerige stoffen als SO_4H_2 , $CaCl_2$, P_2O_5 enz. niet gebruiken kan, zooals bij de alcoholen, zeer dikwijls een geschikt middel om eene bevrijding van water te bewerken.

Dat de alcoholen door kaliumcarbonaat niet geheel van water worden bevrijd, is omdat de alcoholen zich

met water verbinden en deze verbinding door kaliumcarbonaat niet ontleed wordt.

Het zure zout wordt verkregen door in eene geconcentreerde oplossing van het neutrale, CO_2 te leiden of wel door bevochtigd K_2CO_3 met CO_2 in aanraking te brengen. Voor de vorming van het zure zout is water noodig, zooals de formule aanwijst

$$\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O H} \\ \text{= O} \\ \diagdown \text{O K} \end{array} .$$
 Bij de eerst-

opgegeven vorming kristalliseert het uit de vloeistof. Het wordt evenals de oplossing door verwarming ontleed, onder vrijwording van CO_2 en H_2O ontstaat dan het neutrale zout.

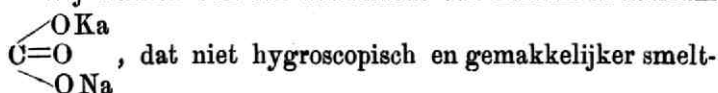
Het natriumcarbonaat, de gewone *soda*, wordt gewoonlijk kunstmatig uit het keukenzout bereid, hetzij volgens het LEBLANC'sche proces, waarbij het keukenzout eerst in natriumsulfaat en dit door gloeien met koolzure kalk en kool in natriumcarbonaat, dat bij de hooge temperatuur bestendiger is dan het calciumcarbonaat, wordt omgezet; hetzij volgens eene andere methode, door eene geconcentreerde oplossing van Na Cl met zuur ammoniumcarbonaat te zamen te brengen; er vormt zich dan zuur natriumcarbonaat, dat moeilijk oplosbaar is en zich dus afscheidt. Het kristalliseert met water in verschillende hoeveelheden, afhankelijk van de temperatuur, waarbij de kristallisatie plaats heeft, gewoonlijk met 10 molec. H_2O .

Bij verhitting smelt het eerst in zijn kristalwater en nadat dit uitgedreven is smelt het weder en vervluchtigt bij zeer hooge temperatuur, onder gedeeltelijke ontleding.

Het zure zout wordt op dezelfde wijze verkregen als het zure kaliumzout en heeft analoge eigenschappen. Wij zagen dit reeds in de inleiding, toen wij een stukje soda met kristalwater lieten opstijgen in eene buis met CO_2 ;

het CO_2 werd opgenomen en het onbestendige zure zout gevormd. In de natuur komt nog een lichaam voor, dat zich uit sommige meren in Afrika en Amerika afzet, en onder de namen Trona en Urao in den handel gebracht wordt; dit is een natriumcarbonaat maar noch het zure noch het neutrale, men noemt het sesquicarbonaat. Het is eene verbinding van 1 mol. neutraal en 2 mol. zuur natriumcarbonaat. Dit lichaam vormt zich ook bij het snel koken en afkoelen van eene oplossing van het zure natriumcarbonaat. Het kristalliseert in kleine naaldjes.

Wij kennen ook een dubbelzout van kalium en natrium



baar is dan het natrium- of kaliumcarbonaat.

Het zilvercarbonaat is een geelachtig groen poeder, dat alleen door dubbele ontleding verkregen wordt, reeds bij 100°C . laat het CO_2 varen, bij hoogere temperatuur, zooals wij in de inleiding zagen, ook de O.

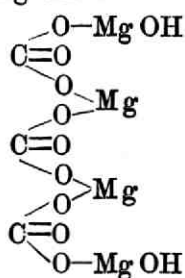
Bariumcarbonaat komt als *witheriet*, strontiumcarbonaat als *strontianiet*, in de natuur voor; beide zijn onoplosbaar in water en kunnen door dubbele ontleding van een oplosbaar carbonaat met een barium of strontiumzout verkregen worden, als witte neerslagen, die bij zeer sterke gloeihitte gedeeltelijk ontleed worden, iets meer dan het kalium of natriumcarbonaat. De zure zouten zijn in water oplosbaar, doch niet gemakkelijk; zij worden natuurlijk verkregen als men door water, waarin het neutrale gesuspendeerd is, CO_2 leidt.

Zeer verspreid komt het calciumcarbonaat voor als *kalkspaat*, *kalksteen*, *marmor*, *krijt* enz., in de beenderen, in de schalen der schelpdieren, van eieren

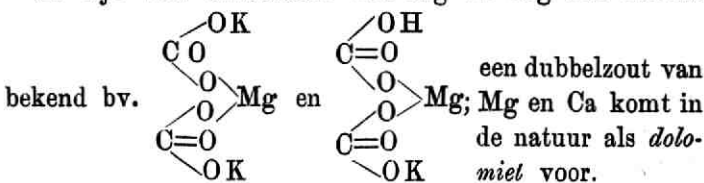
enz. en als zuur zout in bijna alle welwaters. Kunstmatig krijgt men het door dubbele ontleding en wel in verschillende vormen gekristalliseerd, afhankelijk van de temperatuur bij de bereiding. Het is onoplosbaar in water; bij gloei-hitte geeft het CO_2 en CaO blijft terug. Het zure zout, dat zeer weinig oplosbaar is, kan men zich als de overige verschaffen. Het wordt door verhitting ontleed; vandaar dat de welwaters bij verhitting CaCO_3 laten vallen, door de ontleding van het zure calciumcarbonaat, dat zij bevatten.

Ook het magnesiumcarbonaat komt in de natuur voor, als *talkspaat* of als *magnesiet* MgCO_3 . Hetgeen men door dubbele ontleding verkrijgt is een basisch zout (magnesia alba). Men kan de samenstelling aldus:

voorstellen; het ontstaat onder ontwikkeling van CO_2 . Het bevat in verhouding meer Mg en minder C dan het neutrale zout. Door het in water te verdeelen en CO_2 door te leiden ontstaat het zure zout. Het magnesiet, zoowel als het basische zout, verliezen door gloeiing CO_2 en leveren MgO (magnesia usta).



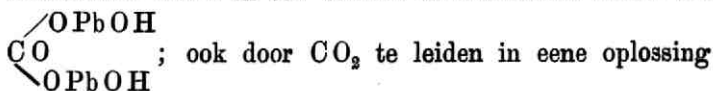
Er zijn vele carbonaten met Mg en nog een metaal



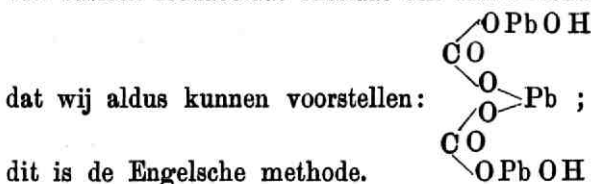
Ook het zinkcarbonaat komt in de natuur als *zinkspaat* voor. Het kunstmatig bereide is een basisch zout; het verliest bij gloei-hitte CO_2 en laat ZnO achter. Ook dubbelzouten zijn bekend met kalium, natrium enz.

Loodcarbonaat komt in de natuur als *witlooderts* voor; wij kunnen het ook kunstmatig bereiden. Gewoonlijk evenwel verkrijgt men basische zouten bv. het *lood*.

wit, dat op de Hollandsche manier bereid wordt door looden platen, in potten met azijn geplaatst, in mest te laten staan; hieruit ontwikkelt zich CO_2 , dat op het loodacetaat werkt en een basisch loodcarbonaat vormt bv.



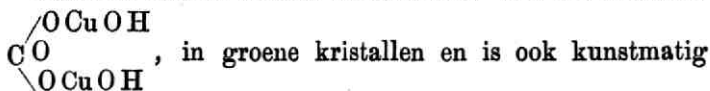
van basisch loodacetaat ontstaat een basisch loodcarbonaat,



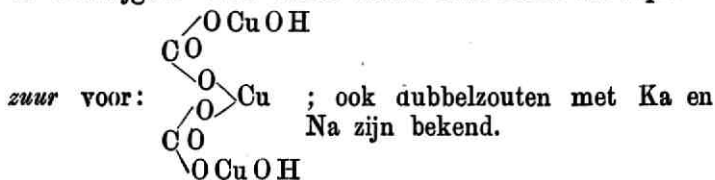
dit is de Engelsche methode.

Neutraal kopercarbonaat is niet bekend.

Basische zouten komen in de natuur voor als *malachiet*



te verkrijgen. Een ander blauw zout komt als *koperla-*



Mangaancarbonaat komt voor als *mangaanspaat* in rozeroode kristallen en kan ook door dubbele ontleding verkregen worden.

Ijzercarbonaat vindt men als *ijzerspaat* in de natuur; het is een ferrocaraonaat. Het zure ferrocaraonaat komt in de staalwateren opgelost voor. Kunstmatig kan men een ferrocaraonaat verkrijgen, althans men krijgt een wit neerslag in ferrozouten door koolzure alkaliën, maar het wordt zeer spoedig groen, zwart, rood en gaat ten slotte geheel in ferrihydroxyde over.

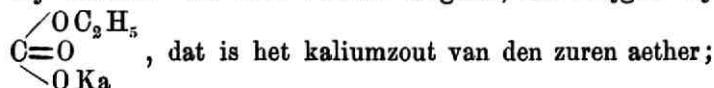
De bestendigheid in de hitte gaat dus afnemende van kalium en natrium, barium, calcium, magnesium enz. tot ijzercarbonaat toe, van aluminium is het carbonaat zelfs niet bekend; terwijl van weer andere metalen alleen basische carbonaten bekend zijn. Wij herkennen de carbonaten steeds daaraan: dat zij, met een zuur overgoten, onder opbruisen CO_2 leveren, dat in overmaat van kalkwater een neerslag geeft van neutraal calciumcarbonaat CaCO_3 ; leiden wij meer CO_2 door de vloeistof, dan lost dit neerslag op, onder vorming van het zure carbonaat; verhitten wij deze oplossing, dan wordt het zure zout weder ontleed, onder ontwikkeling van CO_2 , slaat het neutrale neêr. Als wij dus veel CO_2 hebben kan het gebeuren dat geen troebeling ontstaat door kalkwater bv. in spuitwater (koolzuurhoudend water); men behoeft dan slechts even te verwarmen, om het neerslag te zien verschijnen; of men moet eene groote overmaat van kalkwater toevoegen, omdat het kalkhydraat zoo weinig oplosbaar is. Men kan zeer dikwijls beter van barytwater gebruik maken, omdat het bariumhydroxyde veel oplosbaarder is in water dan calciumhydroxyde.

Om de zure carbonaten der alkaliën van de neutrale te onderscheiden, kan men hunne ontleding door hitte bezigen, of wel in eene oplossing van een zuur carbonaat zal een metaalzout, waarvan het zure carbonaat oplosbaar is, geen neerslag teweeg brengen, wel in het neutrale; bv. Mg SO_4 zal, met neutraal natriumcarbonaat, dadelijk een neerslag geven, met zuur natriumcarbonaat niet.

Men gebruikt het Mg SO_4 omdat het zure magnesiumcarbonaat veel oplosbaarder is dan de andere zure carbonaten, waarvan de neutrale onoplosbaar zijn. Uit gasmengsels nemen wij het CO_2 gewoonlijk weg door KOH , hetzij vast, hetzij in oplossing.

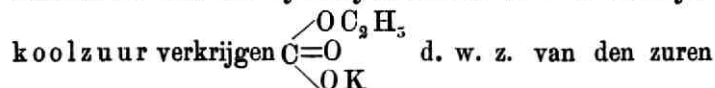
Beschouwen wij ook even de aethers; de zure aethers zijn niet bekend wel de neutrale en de zouten van den zuren aether.

Laten wij bv. CO_2 werken op eene alcoholische KOH oplossing, dit is zooals wij weten gedeeltelijk alcoholaat, wij kunnen dus ook hiervan uitgaan, dan krijgen wij

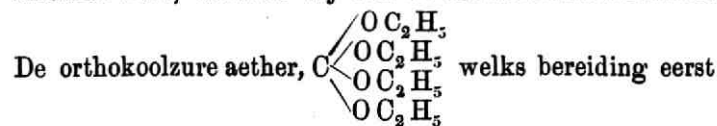


dit lichaam wordt door H_2O ontleed in zuur kaliumcarbonaat en alcohol. Den neutralen aether verschaffen wij ons uit den chloormierenzuren aether met alcohol door verwarming, als eene aangenaam riekende vloeistof. Men kan hem ook verkrijgen uit zilvecarbonaat met aethyljodide; ook hogere termen zijn er bekend, propylcarbonaat enz.

Men kan ook uit den neutralen aether door voorzichtige toevoeging van alcoholische kalioplossing het kaliumzout van het aethyloxymierenzuur of aethyl-



koolzuren aether. Evenzeer kent men ook een aether van het orthokoolzuur d. w. z. van een lichaam, dat uit het koolzuur door additie van water zou ontstaan, evenals uit mierenzuur door additie van water het orthomierenzuur ontstaan kan, waarvan wij ook de aethers leerden kennen.

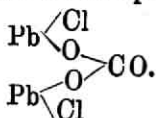


later besproken kan worden, is eene aromatisch riekende vloeistof.

Zooals wij reeds bespraken is het koolzuurgas de inwendige aether van het oxymierenzuur Wij kunnen

ons dit lichaam op velerlei wijze verschaffen bv. door verbranding van alle koolstofhoudende verbindingen in lucht of in zuurstof; door gloeiing van alle carbonaten, behalve van kalium en natrium. Verder door de inwerking van zuren op alle carbonaten, want het oxymieren-zuur is een der zwakste zuren, die men kent, d. w. z. het wordt door bijna alle andere zuren uit zijne verbindingen in vrijheid gezet, waarvan het gevolg is dat het zich splitst en CO_2 gasvormig ontwijkt; gewoonlijk neemt men marmer met ClH . Ofschoon het koolzuur tot de zwakste zuren behoort, toch kan het onder geschikte omstandigheden sterkere zuren uit hunne verbindingen vrij maken, vooral als er onoplosbare verbindingen ontstaan. Leiden wij bv. CO_2 door eene alcoholische oplossing van kaliumacetaat dan zet zich kaliumcarbonaat af, dat in alcohol onoplosbaar is. Leidt men CO_2 door eene oplossing van kaliumsilikaat (waterglas) dan scheidt zich het kiezelzuur als gelei af. Ook uit oplossingen van loodacetaat slaat het CO_2 loodcarbonaat neder; leidt men CO_2 door eene oplossing van PbCl_2 dan slaat een onop-

losbaar loodcarbonaatchloride neder



Het koolzurgas komt in de lucht voor. Wij kunnen ons hiervan gemakkelijk overtuigen door eene schaal met kalkwater aan de lucht te laten staan; na eenige oogenblikken is het met een huidje van calciumcarbonaat bedekt. De oorzaken van het voorkomen in de lucht zijn: 1^e de ademhaling der dieren; dit is gemakkelijk te bewijzen; vullen wij onze longen met lucht door diep adem te halen, laten de lucht eenigen tijd in onze longen verwijlen en ademen ze dan uit in kalkwater, dan zien wij dit dadelijk troebel worden; 2^e de verbranding van alle

koolstofverbindingen in de lucht; dit hebben wij reeds voldoende in de inleiding aangetoond; 3^e het vergaan van plantaardige en dierlijke overblijfselen; brengen wij bv. wat rottende bladeren in eene flesch en zuigen er langzaam van CO₂ bevrijde lucht over heen, die men dan door kalkwater laat strijken, dan zien wij dit troebel worden; 4^e de gisting, dit hebben wij reeds, zoowel bij de alcohol- als bij de boterzuurgisting, aangetoond; 5^e de vulcanen; het ontwijkt niet alleen uit de vulcanen zelf, maar dikwijls uit spleten in den bodem van vulcanische streken en uit de bronnen, dáár in de nabijheid. Dat de hoeveelheid, die door deze oorzaken in de lucht gebracht wordt, niet gering is, moge de volgende berekening toonen, die evenwel alleen benaderend is. Uit de steenkolen, die jaarlijks verbrand worden, ontstaan 180 milliard kubieke meters, schatten wij dat uit het hout, olie enz. nog 36 milliard kubieke meters ontstaan. Het aantal menschen op de aarde bedraagt ongeveer 200 millioen; ieder mensch ademt \pm 445 liters per dag uit; dit is dus jaarlijks voor 200 millioen menschen meer dan 32 milliard kubieke meters; schatten wij dat de dieren evenveel uitademen. Schatten wij verder hetgeen door rotting en gisting wordt voortgebracht op 60 milliard kubieke meters, en eindelijk hetgeen de vulcanen uitwerpen op 2160 milliard kubieke meters per jaar, hetgeen zeker niet te veel is, als men nagaat dat bij Brohl alleen in 24 uren 150,000 liters CO₂, dat is per jaar 55 millioen liters, uit den grond opstijgt, dan komen wij tot een bedrag van 2500 milliard kubieke meters per jaar. Bepalen wij nu het gemiddelde gehalte aan CO₂ der lucht*) dan vinden wij dat het is $\frac{4}{10000}$

*) Hiertoe zuigt men met een aspirator een bepaald volumen lucht door een stel apparaatjes, U-buisjes enz., die ten eerste waterdamp terughouden,

in volumen en bedraagt dan voor de gansche atmosfeer 86 maal meer, dan volgens onze berekening in een jaar in de atmosfeer wordt gebracht. Als er echter jaarlijks $\frac{1}{86}$ van hetgeen er in de lucht is, bij gebracht wordt, dan zouden wij kunnen verwachten dat het gehalte aan CO_2 in de lucht na 86 jaren verdubbeld zou zijn en men heeft wel eens angst gehad, dat na langen tijd het koolzuurgehalte der lucht zóó groot zou worden, dat het voor ons leven schadelijk werd. De ervaring heeft evenwel geleerd dat het CO_2 gehalte der lucht gemiddeld niet toeneemt en dit is duidelijk, want er zijn zeer vele oorzaken, die het weder weg nemen. 1^e De planten, die het als voedsel nodig hebben; 2^e dieren vooral lagere, koralen, schelpdieren enz.; 3^e wordt het door het regenwater uit de lucht opgelost en zoo in de aarde gebracht waar het op de mineralen inwerkt bv. de silikaten doet verweeren, omdat het uit hen het kiezelzuur vrij maakt en de alkaliën in oplossing brengt, verder kalksteen en vele andere lichamen oplost enz.

Het **koolzuurgas** of koolzuuranhydride is, zooals wij reeds weten, een kleurloos gas, oplosbaar in water, zwaarder dan de lucht, zoodat men het, evenals eene vloeistof, overgieten kan van uit een cylinder in een andere, of kan overhevelen, of uit een flesch met een

dus met SO_4H_2 , P_2O_5 , enz. gevuld zijn, vervolgens door andere, die KOH (bevochtigde stukjes, oplossing, of uitgegloeide puinsteen met oplossing bevochtigd) bevatten en het CO_2 terug houden en eindelijk weer door droogbuisjes om het water terug te houden, dat door de van koolzuurgas bevrijde droge lucht aan de kalioplossing wordt onttrokken; deze laatste, met de KOH bevattende te zamen vóór en na de proef gewogen, geven het gewicht CO_2 dat in het gemeten volumen lucht aanwezig was. Dit kan men in volumina berekenen, daar het spec. gew. van het CO_2 bekend is.

kraan aan den bodem kan laten uitvloeien enz. Het is verdichtbaar, door afkoeling en samenpersing. Hiertoe is bij -20° C. een druk van 23 atmosfeeren noodig, bij 0° C. een druk van 36 atm., bij 15° C. 52 atm. enz. Laat men uit een vat met vloeibaar CO_2 dit uitstroommen, dan wordt door de snelle verdamping zooveel warmte gebonden, dat een gedeelte vast wordt als witte, sneeuwachtige massa, die men los in de hand nemen kan, omdat zij voortdurend verdampft en dus de huid niet aanraakt; drukt men haar tusschen de vingers, dan ondervindt men pijn, en kan dit zelfs, evenals bij branden, een blaar te weeg brengen. Door het vaste CO_2 met aether te mengen en dan onder de luchtpomp snel te verdampen ontstaat eene koude van ongeveer -110° C.

Het koolzuurgas werkt verstikkend, niet omdat het zooals CO vergiftig is, maar omdat het CO_2 , dat zich in onze longen bevindt en dat door de ademhaling weggevoerd moet worden, niet weg gaat, als de lucht die wij inademen evenveel bevat, vandaar dat reeds in eene atmosfeer waarin het koolzuurgehalte bijna hetzelfde is als dat van de lucht, die wij uitademen, stikking plaats heeft en wij ons onwel gaan gevoelen als het CO_2 gehalte der lucht toeneemt, bv. in eene zaal waar vele personen bijeen zijn, vele gasvlammen branden enz. en waar de ventilatie niet voldoende is.

Men kent van het oxymierenzuur ook derivaten, waarin de zuurstof geheel of gedeeltelijk door zwavel is vervangen, zooals de beide anhydriden COS en CS_2 met hunne corresponderende zouten en aethers.

Bespreken wij eerst de **zwavelkoolstof**, wier vorming

wij reeds vroeger hebben aangetoond als geheel analoog aan die, waardoor wij ons het koolzuurgas verschaffen kunnen. Zij is eene in water onoplosbare zware vloeistof, wier dampen gemakkelijk vlam vatten en met lucht of zuurstof gemengd, bij het aansteken heftig explodeeren. Zij wordt door het licht ontleed, vooral als er vochtige lucht bij is; men zuivert haar door met metalen of HgCl_2 (kwikchloride) te schudden en over te halen. Zij is een uitstekend oplosmiddel voor vele stoffen zooals zwavel, jood, phosphor, vetten, harsen, caoutchouc enz. Haar damp heeft een antiseptisch vermogen. Zij gedraagt zich in vele opzichten analoog aan het CO_2 , in andere opzichten verschillend. Bv. door Cl kan men de zwavel gedeeltelijk vervangen en zoo CSCl_2 krijgen, of wel bij hoogere temperaturen geheel, waardoor CCl_4 nevens chloorzwavel ontstaat. De zwavelkoolstof is een anhydride of inwendige aether en wel van twee verschillende zuren, 1^e

van het zuur $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{SH} \end{array}$ en 2^e van het zuur $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{SH} \end{array}$. Het

1^e zuur, het oxydithiomierenzuur is in vrijen toestand onbekend, evenals zijne zouten, die zoo onbestendig zijn dat zij niet afgezonderd kunnen worden, maar bij hun ontstaan, dadelijk uiteenvallen in carbonaten en sulfiden; of in sulfocarbonaten; dit gebeurt al zeer snel als men de alkaliën gebruikt; vermengt men CS_2 met kalkmelk, dan zetten zich na 24 uren helderoranje gekleurde naalden af, wier samenstelling wijst op een sulfocarbonaat met $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Bestendiger worden zij als de H van de groep OH vervangen is door eene koolwaterstofrest. Deze lichamen, die analoog zijn aan

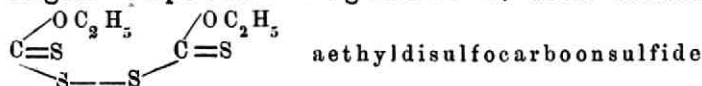
de zouten van het aethylkoolzuur $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{OK} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{SK} \end{array}$

ontstaan op dezelfde wijze; bv. uit CS_2 en alcoholische

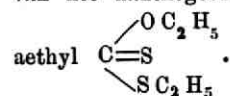
kalioplossing ontstaat $\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{SK} \end{array}$. — Men noemt het

xanthogeenzuurkaliüm. Hieruit kan het $\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array}$

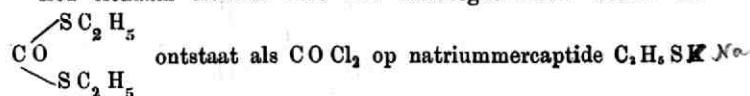
xanthogeenzuur afgescheiden worden, als olieachtige, zeer onbestendige vloeistof, die tot alcohol en CS_2 uiteenvalt. Met oplossingen van alkaliën in andere alcoholen ontstaan de corresponderende xanthogeenzuren bv. met amyalcohol, amyloxanthogeenzuur enz. De xanthogenaten bezitten een antiseptisch vermogen. Zeer karakteristiek is hunne verhouding tot de cuprizouten, waarvan zij hunne benaming hebben gekregen. Zij geven eerst een donkergekleurd neerslag van cuprizout, dat zich onmiddellijk in een geel omzet, hetgeen cuproxanthogenaat is; tevens ontstaat



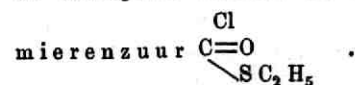
als gele olie; ditzelfde lichaam vormt zich ook nevens KJ als men jood op kaliumxanthogenaat laat werken. De aether van het xanthogeenzuur ontstaat uit het kaliumzout met jood-



Een lichaam isomeer met den xanthogeenzuren aether nl.



werkt; men noemt het carbonyldisulfaethyl. Uit COCl_2 en mercaptaan ontstaat een aether van het chloorthio-



Evenals de CS_2 zich met alkaliën en alcoholaten verbindt, doet zij dit ook met sulfiden bv. met KSH of K_2S en dan ontstaan de zouten van het **thio- of sulfokoolzuur**

$C \begin{matrix} \diagup SH \\ = S \\ \diagdown SH \end{matrix}$, waaruit door bijna alle zuren, zelfs

door koolzuur en door SH_2 , het zuur vrij gemaakt kan worden als olieachtige vloeistof, die evenwel snel tot H_2S en CS_2 uiteenvalt. CS_2 en H_2S geven bij lage temperatuur ($-25^\circ C$) eene gekristalliseerde verbinding, wellicht is dit het sulfokoolzuur. Mengten wij bv. eene warme geconcentreerde oplossing van bariumsulfide met CS_2 , dan ontstaat dadelijk het bariumsulfocarbonaat als geel neerslag. Dit lichaam heeft eene toepassing gevonden, tot verdelging van de phylloxera. Het kalium- en natriumsulfocarbonaat zijn zeer hygroscopisch, het laatste is bij de gewone temperatuur vloeibaar en kan door alcohol uit zijne oplossingen worden neergeslagen. Het loodzout is een rood neerslag. Als gevoelige reactieven op de sulfocarbonaten gelden: eene ammoniakale oplossing van nikkeloxydule, deze is blauw en krijgt door de sulfocarbonaten eene aalbessenroode kleur; verder eene ammoniakale oplossing van koperoxyde, die er bruin door wordt; eene oplossing van loodacetaat, die er oranje door wordt, of eene oplossing van loodoxyde in natronloog, die er roodbruin door wordt. Uit de zouten kunnen met aethyljodide de aethers verkregen worden.

Evenals het CS_2 beschouwd kan worden als een anhy-

dride van een der zuren $C \begin{matrix} \diagup SH \\ = S \\ \diagdown OH \end{matrix}$ en $C \begin{matrix} \diagup SH \\ = S \\ \diagdown SH \end{matrix}$, die òf uit de

elementen van CS_2 en H_2O , of uit die van CS_2 en H_2S bestaan, is ook het lichaam COS **kooloxysulfide** als een anhydride of inwendigen aether aan te zien en wel zouden, door opneming van H_2O , twee verschillende

zuren: $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array}$ en evenzoo, door opneming van

H_2S , twee verschillende zuren: $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{SH} \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ kun-

nen gevormd worden. Ofschoon nu deze zuren in vrijen toestand niet bekend zijn, kent men toch vele hunner zouten en aethers.

Het kooloxysulfide COS komt in sommige minerale bronnen voor. Het vormt zich op vele en zeer verschillende wijzen. Van belang is de directe vereeniging van CO en S , als beide in dampvorm door eene gloeiende buis worden geleid; de gewone bereiding is uit CNSK en eenigszins verdund zwavelzuur, de verklaring geven wij later. Het allerbeste bereidt men het uit het kaliumaethylmonosulfocarbonaat

$\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{SK} \end{array}$ door verdund ClH . Het is een

kleurloos, brandbaar, eigendommelijk riekend gas, dat met lucht gemengd en aangestoken ontploft.

Het is in een gelijk volumen water oplosbaar. Met alkaliën geeft het zeer onbestendige verbindingen, die dadelijk tot carbonaten en sulfiden uiteenvallen.

Bestendiger is de verbinding, die het met alcoholische

kali vormt $\begin{array}{c} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{SK} \end{array}$, kaliumaethylmonosulfocarbonaat.

Eene fraai kristalliseerende verbinding, waaruit door verdunde zuren het COS weer vrij wordt. Het corresponderende zuur valt dadelijk tot COS en H_2O uiteen, evenals bij het CO_2 . Ditzelfde kaliumzout ontstaat ook bij de behandeling van xanthogeenzuren aether of sulfokoolzuren aether met alcoholische kali en door inwerking van CO_2 op kaliummercaptide. Laat men op het kalium-

zout broomaethyl werken dan ontstaat de aether $\begin{matrix} \diagup O C_2 H_5 \\ C=O \\ \diagdown S C_2 H_5 \end{matrix}$,
die ook gevormd wordt uit chloormierenzuren aether en natrium-
mercaptide,

Een isomere aether $\begin{matrix} \diagup O C_2 H_5 \\ C=S \\ \diagdown O C_2 H_5 \end{matrix}$ ontstaat bij de verhit-
ting van het lichaam $\begin{matrix} & S \\ & || \\ S-C-O C_2 H_5 \\ | \\ S-C-O C_2 H_5 \\ & || \\ & S \end{matrix}$, dat uit de xantho-

genaten met jood ontstaat en den naam van aethyldisul-
focarboonsulfide draagt.

Een aether van het derde tot COS in betrekking staande
zuur is het reeds genoemde carbonyldisulfaethyl

$\begin{matrix} \diagup S C_2 H_5 \\ C=O \\ \diagdown S C_2 H_5 \end{matrix}$, dat uit COCl₂ en natriummercaptide ontstaat.

Als derivaten van het 4de zuur kan men de xanthogenaten
beschouwen.

De 2^e term het oxyazijnzuur $\begin{matrix} CH_2 OH \\ | \\ CO \\ | \\ OH \end{matrix}$ wordt ge-

vormd, zooals wij bespraken, uit het monochloor- of
monobroomazijnzuur, door deze zuren of hunne zouten
met water te verhitten. Ook uit het glycol door voor-
zichtige oxydatie bv. door verdund salpeterzuur. Hier-
naar draagt het den naam van **glycolzuur**. Men kan
het ook verkrijgen door langzame oxydatie van aethyl-
alcohol. Men brengt daartoe in hooge cylinders salpe-
terzuur, daar boven zonder menging voorzichtig water
en eindelijk alcohol. Alcohol en salpeterzuur diffun-

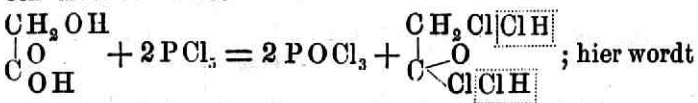
deeren beide in het water en op de aanrakingsplaats vormt zich een blauwe ring van salpeterigzuur, als bewijs dat de oxydatie plaats vindt, tevens heeft er gasontwikkeling plaats; na eenige dagen is de diffusie geëindigd en zijn de drie vloeistoffen gemengd, dan dampst men voorzichtig in en krijgt nu, behalve glycolzuur, nog het dialdehyde van glycol het glyoxaal, verder het aldehydezuur, glyoxylzuur en het tweebasische zuur oxaalzuur. Uit dit mengsel kan men het glycolzuur als kalkzout afscheiden, omdat dit in kokend water vrij oplosbaar is. Het kan vervolgens door dubbele ontleding in lood of koperzout omgezet en hieruit door zwavelwaterstof het zuur vrij gemaakt worden. Het glycolzuur treedt ook op bij de oxydatie der levulose. De andere bereidingswijzen bespreken wij later. In de natuur is het gevonden in onrijpe druiven en in de bladen van den wilden wijnstok (*Ampelopsis hederacea*).

De waterige oplossing kan niet geheel ingedampd worden op een waterbad, omdat het glycolzuur bij die temperatuur gedeeltelijk vervluchtigt en gedeeltelijk ontleed wordt; het verliest water en gaat in het glycolide,

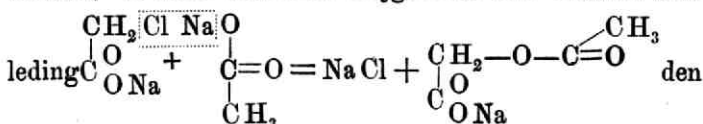
den inwendigen aether $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \end{array}$? over. Men doet derhalve

beter de glycolzuuroplossing onder eene klok boven zwavelzuur te laten verdampen; zij wordt dan vast, gekristalliseerd, maar is zeer hygroscopisch. Het calcium-, koper- en zilverzout zijn moeilijk oplosbaar; een fraai gekristalliseerd zout is het zinkzout.

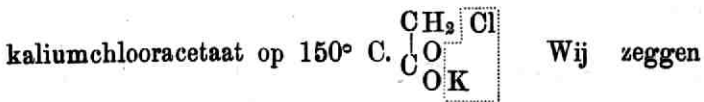
Het glycolzuur geeft met PCl_5 , zoowel een zuur- als een alcoholchloride



dus van beide OH-groepen de O vervangen door 2 chloor-
 atomen en 2 ClH gevormd. Het gaat door verhitting
 met ClH of BrH in den halogeenwaterstofzuren aether
 van de alcoholische zijde over, d. w. z. in monochloor- of
 monobroomazijnzuur; met JH ontstaat natuurlijk ook
 joodazijnzuur, maar dit wordt, zooals wij reeds weten,
 zeer gemakkelijk verder gereduceerd. Door op een zout
 of op een aether van het chloor- of broomazijnzuur natrium-
 acetaat, te laten inwerken krijgt men door dubbele ont-



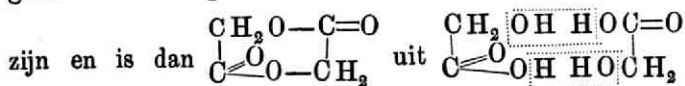
azijnzuren aether van het oxyazijnzuur als zout of als
 aether, waaruit het zuur acetoglycolzuur, in vrij-
 heid te zetten is, hoewel niet gemakkelijk zonder verdere
 ontleding, zooals men dadelijk inziet, want bij de ver-
 zeejing zal natuurlijk ook het azijnzuur vrij en glycol-
 zuur teruggevormd worden. Het acetoglycolzuur is een
 lichaam met dubbele functie, het is éénbasisch zuur
 en tevens saamgestelden aether. Op dezelfde wijze kan
 men resten van andere zuren invoeren. Maar niet alleen
 kunnen andere zuren met de OH-groep van het glycol-
 zuur samengestelde aethers leveren, het glycolzuur
 zelf kan dit. De carboxylgroep kan op de OH-groep
 werken en onder uittreding van water een inwendigen
 samengestelden aether vorm-
 men, dit is vermoedelijk
 het glycolide, dat uit
 het glycolzuur door verhitting ontstaat of nog beter uit



kaliumchlooracetaat op 150° C. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O K} \end{array}$ Cl Wij zeggen

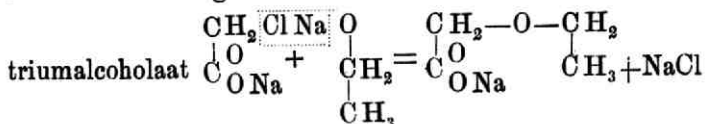
vermoedelijk, omdat het niet zeker is; het kan even

goed uit twee op elkander werkende moleculen ontstaan

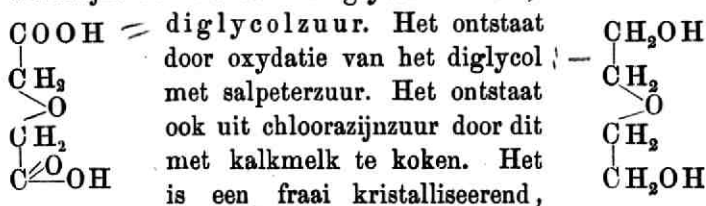


of uit $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{ Cl K O}-\text{C}=\text{O} \\ | \quad | \\ \text{C}=\text{O} \text{ O K Cl CH}_2 \end{array}$. Het is een amorph poeder, dat

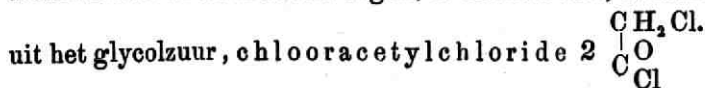
door koking met water weder in glycolzuur overgaat. Door behandeling van natriumchloracetaat met na-



verkrijgt men gemengde aethers; in ons voorbeeld het aethylglycolzuur, als zeer bestendig zuur, dat onveranderd distilleerbaar is en door behandeling met alkaliën niet ontleed wordt. Deze eigenschap is duidelijk omdat nu het alcoholisch karakter van het lichaam verdwenen is. Op dezelfde wijze kan men zich de homologen verschaffen. Behalve gemengde aethers van de alcoholische zijde van het glycolzuur kennen wij ook werkelijke aethers van het glycolzuur zelf; bv.



tweebasisch zuur en tevens aether, dus bestendig tegen alkaliën. Door PCl_5 wordt ook het samenbindende O-atoom door 2 Cl-atomen vervangen, er ontstaat dan, evenals



Een lichaam isomeer met het diglycolzuur ontstaat als men het glycolzuur blootstelt aan de dampen van zwavelzuuranhydride en later met water wascht, het is een wit poeder dat in koud water onoplosbaar is. Het kan

het lichaam zijn $\begin{array}{c} \text{C H}_2 - \text{O} - \text{C} = \text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{O H} \quad \text{H O} \end{array} \text{C H}_2$ omdat het bij verdere

verhitting in glycolide overgaat. Hoewel het zeer vreemd is dat een lichaam van de aangegeven samenstelling niet in water oplosbaar zou zijn.

Het werkelijke zuuranhydride van het glycolzuur is niet bekend.

Door verhitten met zwavelzuur wordt het glycolzuur

ontleed in CO , H_2O en methylaldehyde, $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{ O H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O H} \end{array}$

dat zich polymeriseert. Dit is eene der beste bereidingswijzen voor het trioxymethyleen.

Wij kennen den zuren zwavelzuren aether niet. Wel kennen wij den aether van het zwavelwaterstof of

het thioglycolzuur $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{ S H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O H} \end{array}$ een lichaam, dat zich

als mercaptaan zal gedragen. Het ontstaat uit kaliumchlooracetaat met KSH . Het is eene gele vervloeibare massa. De aethylaether

$\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{ S H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O C}_2 \text{ H}_5 \end{array}$ geeft evenals

het mercaptaan kwikverbindingen, die kristalliseeren bv.

$\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{ S H g Cl} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O C}_2 \text{ H}_5 \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{ S H g S C H}_2 \\ | \quad \quad | \\ \text{C} \quad \quad \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \text{O} \\ | \quad \quad | \\ \text{O H} \quad \text{O H} \end{array}$; ook de tweede aether van het zwavelwaterstof het thiodiglycolzuur

is bereid, uit kaliumchlooracetaat met K_2S

$\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O H} \end{array} - \text{S} - \begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O H} \end{array}$. Het is een gekristalliseerd zuur. Het

thioglycolzuur geeft bij oxydatie met salpeterzuur een sulfozuur, het sulfoazijnzuur $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{S O}_3 \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O H} \end{array}$. Het kalium-

zout verkrijgt men uit chloorazijnzuurkalium met neutraal kaliumsulfiet $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O K} \end{array} \cdot \text{Cl} + \text{K} \cdot \text{S O}_3 \text{K}$. Het zuur ontstaat

ook door de inwerking van SO_3 op azijnzuur.

Opmerkelijk is, dat als men het met veel SO_3 verhit de carboxylgroep verdreven wordt, er ontstaat dan

$\begin{array}{c} \text{C H}_2 - \text{S O}_3 \text{H} \\ \diagdown \\ \text{S O}_3 \text{H} \end{array}$ methyleendisulfozuur. Zuren, waarin de O van het carboxyl door S vervangen is, zijn niet bekend.

Van den 3den term, het oxypropionzuur, kunnen wij twee isomeren verwachten, waarvan het eene een primaire, het andere een secundaire alcohol is.

Het eerste zuur is β oxypropionzuur, ook **aethyleenmelkzuur** genoemd.

Het ontstaat uit het β joodpropionzuur met zilverhydroxyde. Het levert een fraai kristalliseerend zinkzout. Ook de overige zouten kristalliseeren goed. Het zuur zelf is eene stroopachtige vloeistof, die bij verhitting geen inwendigen aether geeft, maar eenvoudig water verliest en in eene onverzadigde verbinding *acrylzuur*

overgaat $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{O H} \\ | \\ \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O H} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O H} \end{array}$ Met halogeenwaterstofzuren levert het gehalogeneerde propionzuren.

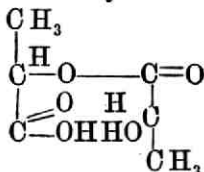
Van meer belang is het tweede zuur, het *oxypropion*-zuur, ook **aethyldecanmelkzuur**, gewoon of gistingsmelkzuur genaamd. Men kan het verkrijgen uit het *æbroompropion*zuur, dat door directe inwerking van broom op propionzuur ontstaat, op dezelfde wijze als het glycolzuur uit de halogeenaazijnzuren. Verder uit het

propylglycol $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$ door voorzichtige oxydatie bv. met platinazwart; vele andere vormingswijzen zullen wij later tegenkomen. Hier geven wij nog alleen de gewone

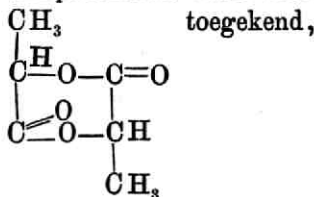
bereidingswijze aan, nl. uit suiker door gisting. Wij hebben hierop reeds vroeger bij de bereiding van het boterzuur gewezen. Men zet rietsuiker, door koken met eene oplossing van wijnsteenzuur, in glucose en levulose om, voegt rottende kaas als ferment toe en een carbonaat, zink of calciumcarbonaat, omdat de gisting niet in zure vloeistoffen plaats vindt en dus het gevormde melkzuur voortdurend moet worden weggenomen. Na eenige dagen bij 40—45° C. gegist te hebben is de suiker weg en veel calciumlactaat of zinklactaat gevormd, waaruit het zuur door SO_4H_2 , of zwavelwaterstof in vrijheid kan worden gezet; er vormt zich hierbij een weinig manniet. (Laat men de gisting doorgaan dan gaat de melkzure kalk in boterzure kalk over, onder ontwikkeling van CO_2 en waterstof. Hiertoe is evenwel een ander ferment noodig, dat uit de lucht schijnt te worden opgenomen). Men kan de suiker ook met barythydraat en water verhitten en zoodoende in melkzuur omzetten en deze methode is ongetwijfeld van veel belang, omdat de verkregen hoeveelheid zeer groot is en dus bewijst dat er niet vele nevenprocessen plaats vinden. Hetzelfde gebeurt ook bij verhitting met natronhydraatoplossing, maar de opbrengst is geringer. Men vindt het melkzuur in zuur geworden melk, door de

gisting van de melksuiker en in vele zuur geworden plantaardige stoffen, zuurkool enz. Het gistingmelkzuur is eene stroopachtige vloeistof, in water, alcohol en aether oplosbaar; veel gemakkelijker dan het glycolzuur verliest het de elementen van het water en gaat in inwendige aethers over; dit gebeurt reeds bij het staan in een droge atmosfeer bv. onder eene klok, boven zwavelzuur en zelfs eer al het water verdwenen is, is reeds een gedeelte geaetherificeerd, zoodat een zuiver melkzuur eigenlijk niet te bereiden is.

Zuigt men door op ruim 100° C. verhit melkzuur droge lucht dan ontstaat, hoewel niet geheel zuiver, een aether als gele amorphe massa, die men dilactylzuur noemt en waaraan men de formule



Deze kristalliseert uit kokenden alcohol zeer fraai. Op grond van de dampdichtheid heeft men aan dit lichaam de formule

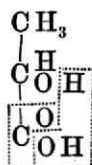


doch het valt niet te ontkennen dat aan deze dampdichtheid niet te veel waarde gehecht mag worden; zij is bepaald bij 185° C. in het vacuum, volgens de Hofmansche methode, terwijl het lactide kookt bij 255° C.

Beide aethers gaan door koken met water weer in melkzuur over.

Verhit men het melkzuur snel, dan distilleert een gedeelte over, maar het grootste gedeelte wordt ontleed in aldehyde, CO en H_2O , hetgeen gemakkelijk is aan

te toonen;



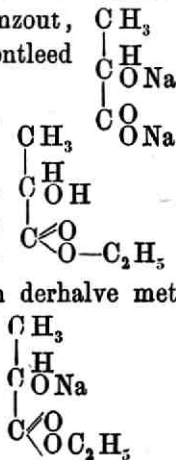
de beide laatste zijn de bestanddeelen van het mierenzuur; zij zullen later eene synthese van het melkzuur leeren kennen, die met deze ontleding overeenstemt.

Dezelfde splitsing heeft plaats bij verhitting met verdund zwavelzuur op 130° C.

Van de melkzuren zouten of lactaten stippen wij aan dat het zinkzout het fraaist kristalliseert.

Het ferro- en calciumlactaat zijn meestal korsten, de alkalilactaten amorphe hygroskopische massa's. Laat men op gesmolten natriumlactaat natrium werken dan wordt de H van de alcoholische groep OH door Na vervangen en er ontstaat een overbasisch natriumzout, dat evenals alle alcoholaten door water ontleed wordt.

Den aethylaether van het melkzuur verschaft men zich gemakkelijk, door verhitting van een mengsel van calciumlactaat en kaliumaethylsulfaat, dus door dubbele ontleding. Hij is eene in water oplosbare vloeistof, die nog alcohol is en derhalve met natrium waterstof ontwikkelt en in



overgaat, dat als alcoholaat door water ontleed wordt.

Brengt men den aether in een afgekoeld mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur dan ontstaat een salpeterzure aether,



die in water onoplosbaar is.

Uit het melkzuur zelf kan men op dezelfde wijze het melkzuurnitraat krijgen,

dat in water ook weinig op-

losbaar is. Uit het aethylactaat kan men door zuur-

chloriden de andere samengestelde aethers bereiden bv.
 $\begin{array}{l} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C H}_3 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ met acetylchloride den acetomelkzuren
 aether. Door P Cl_5 ontstaat het chloride
 van het α chlorpropionzuur, $\begin{array}{l} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{H} \text{---} \text{Cl} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\ | \quad \quad \quad // \\ \text{O} \text{---} \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$

dat als zuurchloride met water het α chlorpro-

pionzuur, met alcohol den aether er van levert.

Door halogeenwaterstofzuren ontstaan de α halogeen-

propionzuren, die met alcoholaten de gemengde ae-

thers van het melkzuur leveren bv. aethylmelkzure
 $\begin{array}{l} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{H} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C} \text{---} \text{O} \text{---} \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ aether, waaruit door alkaliën slechts eene
 aethylgroep wordt verdreven, zoodat het
 corresponderende zuur, het aethylmelk-

zuur ontstaat $\text{C H}_3 \text{---} \begin{array}{l} \text{H} \\ / \\ \text{C} \text{---} \text{C O O H} \\ \backslash \\ \text{O C}_2 \text{H}_5 \end{array}$.

Wij zien dus dat het gistingsmelkzuur een alcohol is
 en wel, zooals de formule aangeeft, een secundaire en
 tevens zuur.

Er bestaat nog eene modificatie der hier behan-

delde melkzuren, die ook in het dierlijk organisme
 voorkomt, voornamelijk in de spiervloeistof. Zij draagt
 den naam van para- of vleeschmelkzuur en
 schijnt dezelfde structuur te hebben als het gis-

tingsmelkzuur, waarvan het zich onderscheidt door
 dat het optisch actief is. Het gaat door verhitten in
 lactide over, dat door opneming van water gistings-

De homologe oxyzuren vertoonen dezelfde eigenschappen als de hier besprokene, de meeste zijn vaste gekristalliseerde lichamen, die op analoge wijze als de lagere termen verkregen worden. Van de oxyzuren die tertiären alcohol zijn leeren wij de vormingswijzen later kennen.

Zooals wij opgegeven hebben worden de oxyzuren ook uit de glycolen door voorzichtige oxydatie verkregen. Oxydeeren wij nu voorzichtig de glycerinen en verdere meerwaardige alcoholen dan krijgen wij in de eerste plaats één-basische zuren, die tevens meerwaardige alcoholen zijn, waarvan wij hier nog enkele willen bespreken.

Brengt men in een cylinderglas salpeterzuur en daarboven met water verdund glycerine en laat nu diffundeeren tot de vloeistof homogeen geworden is, dan ontstaat het een-basische **glycerinezuur**, $\alpha\beta$ dioxypropionzuur, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_4$ dat door indampen verkregen en door omzetting in het loodzout en vrijmaking met H_2S gezuiverd wordt. Het is eene dikke, niet kristalliseerbare siroop, die in alle verhoudingen met water en alcohol mengbaar is. Bij verhitting verliest het water en gaat eerst in eene bruine, gomachtige, hygroscopische massa over, die door wateropneming aan de lucht weder glycerinezuur levert. Bij verdere verhitting treedt nogmaals water uit en er distilleert pyrodruivenzuur over, waaraan men deze formule heeft gegeven, die ons doet zien dat uit de beide alcoholische groepen water is uitgetreden, en een inwendigen werkelijken aether is ontstaan. Ditzelfde zagen wij b. v. bij het aethyleenoxyde en in het epichloorhydrine.

Het glycerinezuur levert met HJ β joodpropionzuur, met PCl_5 het chloride van het $\alpha\beta$ dichloorpropionzuur.

De meeste zouten zijn slecht gekristalliseerd.

Het **pyrodruivenzuur**, waarvan wij later nog eene

vormingswijze (zooals de naam aanduidt) leeren kennen, is eene kleurlooze vloeistof, die zich bij de distillatie, onder ontwikkeling van CO_2 , ontleedt.

Het is gemakkelijk oplosbaar in water; de waterige oplossing schijnt door staan eene modificatie te ondergaan; ditzelfde gebeurt ook met de goed kristalliseerende zouten, als men hunne waterige oplossingen kookt. Het pyrodruivenzuur gaat door H-nascens in gistingsmelkzuur over; met PCl_5 geeft het 't chloride van een dichloorpropionzuur.

Uit de β haloogenpropionzuren en ook uit het aethyleenmelkzuur ontstaat, door koken met water en AgOH , het carbacetoxyzuur dat door H-nascens in glycerinezuur overgaat. Het carbacetoxyzuur waaraan men de formule

$$\begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{C} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C} \text{H} \quad \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$$
 geeft is ook eene siroop, die in water en aether gemakkelijk oplosbaar is. Het geeft met HJ pyrodruivenzuur. Het zinkzout kristalliseert fraai.

Ook de vierwaardige alcohol erythriet levert bij voorzichtige oxydatie, met NO_3H of met Pt zwart op de verdunde oplossing, een éénbasischzuur, dat nog driewaardige alcohol is, het erythrietzuur $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{COOH}$. Dit is eene hygroscopische kristallijne massa.

Ook het manniet levert, bij de behandeling zijner verdunde oplossing met platinazwart, een amorph, gomachtig zuur, het mannietzuur. Een isomeer hiervan ontstaat uit het aldehyde van manniet, de glucose, door de verdunde waterige oplossing met chloor te verzadigen, eenigen tijd te laten staan, het nog vrije chloor door een luchtstroom te verdrijven en dan met AgOH te behandelen. Het is eene kleurlooze siroop, die na langen tijd begint te kristalliseeren, in water gemakkelijk, maar in alcohol onoplosbaar is. Men noemt het glu-

conzuur. Het calcium- en bariumzout kristalliseeren goed. Ook uit amyllum en glycogeen zijn, door gelijke behandeling met broom, zuren verkregen, die of isomeer of identiek zijn met het gluconzuur. Uit melksuiker ontstaat op dezelfde wijze een isomeer, het lactonzuur, eene vervloeibare kristal massa.

e. Aldehydezuren (ketonzuren).

Uit de alcoholzuren zullen natuurlijk, door verdere oxydatie, aldehyde- en ketonzuren en eindelijk tweebasische zuren moeten ontstaan. Het eerste aldehydezuur is

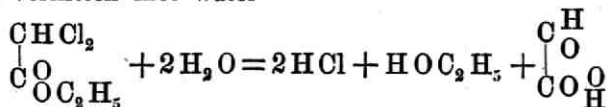
het **glyoxylzuur** $\begin{array}{c} \text{C}^{\text{H}} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O}^{\text{H}} \end{array}$, welks vorming wij reeds be-

spraken, nl. uit aethylalcohol met salpeterzuur nevens het glyoxaal, het glycolzuur en het tweebasische zuur oxaalzuur. Het ontstaat ook uit dibroomazijnzuur, door be-

handeling met water en AgOH $\begin{array}{c} \text{C}^{\text{H}} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O}^{\text{H}} \end{array} \begin{array}{c} \text{Br}_2 \\ \text{Ag}^{\text{O}^{\text{H}}} \\ \text{Ag}^{\text{O}^{\text{H}}} \end{array}$, waarbij

eerst een broomglycolzuur $\begin{array}{c} \text{C}^{\text{H}} \text{Br}^{\text{O}^{\text{H}}} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O}^{\text{H}} \end{array}$ schijnt te ontstaan.

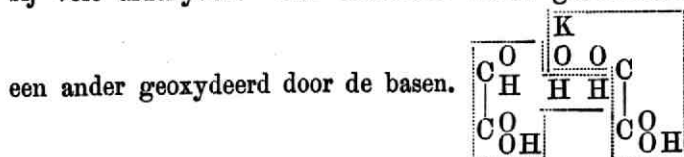
Het glyoxylzuur ontstaat ook uit aethyldichlooracetaat door verhitten met water



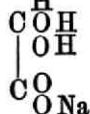
en uit aethyleenglycol of uit glyoxaal, bij oxydatie met salpeterzuur. Het is een gekristalliseerd zuur, zeer hygroscopisch, met waterdamp zonder ontleding vluchtig.

De zouten zijn kristalliseerbaar, het calciumzout zeer moeilijk oplosbaar in water. De alkalizouten verbinden zich met de zure sulfiten der alkaliën tot kristalli-

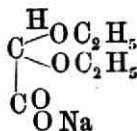
seerende verbindingen. Het zuur gaat door H-nascens in glycolzuur over en wordt door AgOH onmiddellijk geoxydeerd, onder vorming van een metaal-spiegel. Met sterke basen wordt het gedeeltelijk in glycolzuur, gedeeltelijk in oxaalzuur omgezet. Dit gebeurt bij vele aldehyden. Een molecuul wordt gereduceerd,



De meeste zouten bevatten water, zijn dus wellicht verbindingen met water $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{O H} \end{array} \end{array}$, zooals de aldehyden die leveren.



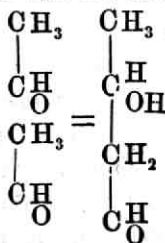
Men kan ook den corresponderenden aether uit dichloorazijnzuur met natriumalcoholaat verkrijgen.



Wij zien dus dat dit lichaam zich geheel als aldehyde en als zuur gedraagt.

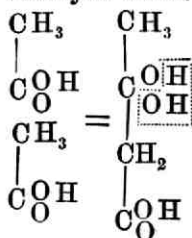
Van de homologen is nog weinig bekend.

Van de éénbasische ketonzuren bespreken wij vooreerst eenige samengestelde aethers, die van zeer veel belang zijn, omdat zij zeer dikwijls het uitgangspunt vormen voor de bereiding van vele andere lichamen. Herinneren wij ons hoe door condensatie van het aethylaldehyde (door ClH) aldol gevormd werd CH_3 , CH_3 ,



voorstellen hoe uit het azijnzuur dat, zooals wij geconstateerd hebben, nog eigenschappen van een

aldehyde bezit, op analoge wijze een ketonzuur ontstaat:

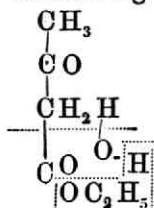


Dit is het acetylazijnzuur; zooals de formule doet zien, is het azijnzuur, waarin een H-atom door de groep acetyl vervangen is. Den aether van dit zuur kan men zich verschaffen uit aethylacetaat met natrium en behandeling van het inwerkingsproduct met

een zuur.

Deze aether **acetylazijnnaether** is eene kleurlooze, aangenaam riekende vloeistof, die slechts weinig in water oplosbaar is. De waterige oplossing wordt door toevoegen van eene ferrichlorideoplossing intensief violetrood gekleurd.

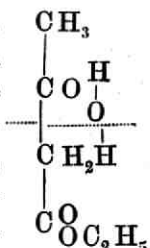
Het vrije zuur kan men er niet uit afzonderen; door behandeling met basen ontstaat aceton, CO_2 en alcohol.



Koken wij bv. met barytwater dan wordt er dadelijk een neerslag van bariumcarbonaat gevormd, er wordt dus H_2O opgenomen; daarnevens heeft nog eene andere reactie plaats, waarbij ook wel de elementen van water worden opgenomen, maar

op eene andere plaats in het molecuul bv.

Dat het lichaam werkelijk de aether van het acetylazijnzuur is blijkt uit de reductie met H-nascens, uit natriumamalgama en water, waarbij β -oxyboterzuurnatrium ontstaat, een zout van hetzelfde zuur dat door voorzichtige oxydatie van aldol geboren wordt.

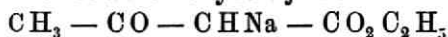


Uit propionzuren aether ontstaat, met natrium en opvolgende behandeling van het product met een zuur, propionylpropionzuren aethylaether



Opmerkelijk is de eigenschap dat de waterstof van de

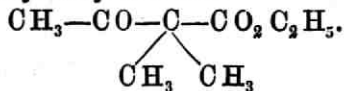
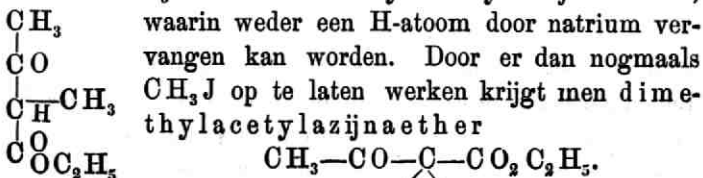
groep CH_3 , die beiderzijds aan met O verbonden C-atomen gebonden is, door natrium direct kan vervangen worden. Mengten wij bv. den acetylazijnaether met een indifferent lichaam, zooals benzol en voegen natrium toe dan lost, onder waterstofontwikkeling, een atoom natrium in een molecuul van den aether op en bij verdamping blijft eene zijdeachtige, gekristalliseerde massa achter van natriumacetylazijnaether.



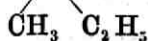
Hetzelfde lichaam ontstaat bij de inwerking van natrium op azijnaether nevens natriumalcoholaat; het vormt zich ook door de inwerking van natriumalcoholaat op azijnaether.

Door zuren wordt het natriumatoom weggenomen en door H vervangen. Ook door water wordt de verbinding ontleed; zij geeft in oplossing, bv. in aether of absoluten alcohol, met eene dergelijke oplossing van koper- en kwikzouten neerslagen, die deze metalen in plaats van het natrium bevatten; zuren zelfs koolzuur ontleeden hen en regenerereeren den aether.

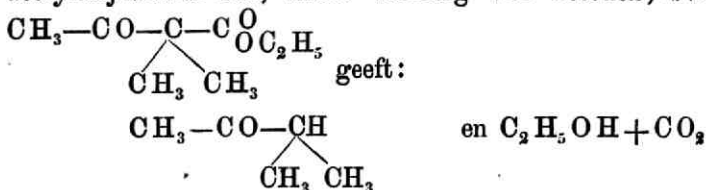
Door halogeenvverbindingen op deze natriumverbinding te laten inwerken kan men er andere groepen invoeren, bv. met CH_3J ontstaat methylacetylazijnaether,



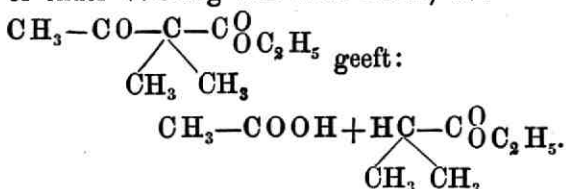
Met de homologe jodiden ontstaan de homologen. Men kan er ook twee verschillende resten invoeren bv. $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{C} - \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$ enz. Men ziet dadelijk dat uit



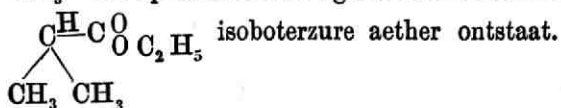
alle deze lichamen, door reductie met H-nascens, oxyzuren (secundaire alcoholzuren) ontstaan en bovendien zullen alle zich bij koking met alkaliën splitsen, even als de acetylazijnaether zelf, onder vorming van ketonen; bv.



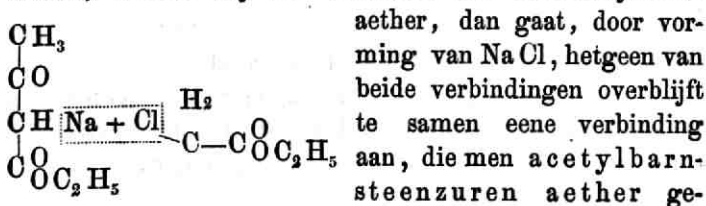
of onder vorming van twee zuren, bv.



Bij verhitting op zich zelf levert de acetylazijnaether: azijnaether, nevens *dehydraceetzuur*, waarover later. De derivaten bv. de dimethylacetylazijnaether leveren ook *dehydraceetzuur*, nevens een homoloog van het azijnzuur. CH_3-CO splitst zich af en geeft een H-atoom terug, zoodat

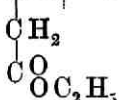
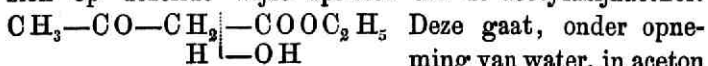


Maar niet alleen haloiden van koolwaterstoffen, ook gehalogeneerde zuren werken op den natriumacetylazijn-aether; nemen wij als voorbeeld den chloorazijnzuren



aether, dan gaat, door vorming van Na Cl, hetgeen van beide verbindingen overblijft te samen eene verbinding aan, die men acetyl barnsteenzuren aether genoemd heeft, wij zullen later zien waarom.

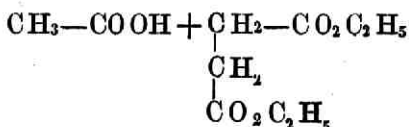
Bij de koking van dit lichaam met alkaliën zal het zich op dezelfde wijze splitsen als de acetylazijnaether.



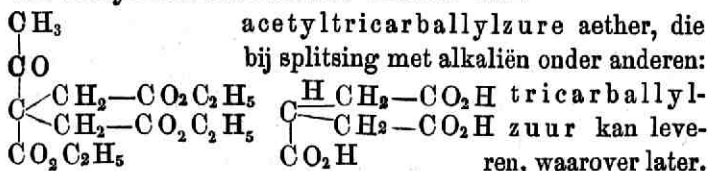
Deze gaat, onder opneming van water, in aceton en koolzuren aether over, die verder ontleed wordt. Hier zal dus een aether van acetylpropionzuur ontstaan, dat veel

bestendiger is dan het acetylazijnzuur. De aether wordt door alkaliën verzeept, maar het zuur niet verder gesplitst. Door reductie ontstaat weer een alcoholzuur, een oxyvaleriaanzuur. Het op bovengenoemde wijze ontstaande *β*acetylpropionzuur schijnt identisch te zijn met een zuur, dat zich uit levulose en eenige daarmede verwante stoffen vormt, door koking met verdund zwavelzuur en den naam van levulinezuur heeft gekregen.

Behalve het acetylpropionzuur kunnen zich, bij de ontleding van den acetylbarneestenzuren aether door alkaliën, nog azijnzuur en barnsteenzure aether vormen:



In den acetylbarneestenzuren aether kan weer een H-atoom door Na worden vervangen en door verdere inwerking van aethylmonochlooracetaat ontstaat dan:

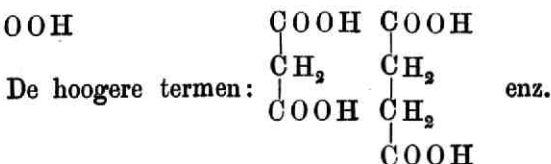


De ketonzuren zijn dus, zoo als men ziet, hoogst belangrijke verbindingen, die tot de vorming van een

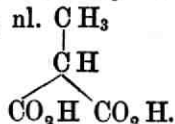
groot aantal andere aanleiding geven kunnen. Ook het pyrodruivenzuur gedraagt zich menigmaal als was het een ketonzuur $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CO}_2\text{H}$ en het is niet onmogelijk dat het onder sommige omstandigheden in dit isomeer overgaat; omzettingen toch van het aethyleen-oxyde in aldehyde, hetgeen een analogo geval is, zijn geconstateerd.

f. Tweebasische zuren (hunne zouten enz.)

Uit de aldehydezuren kunnen natuurlijk, door verdere oxydatie, tweebasische zuren verkregen worden, d. w. z. zuren, die tweemaal de groep carboxyl bevatten. Het eenvoudigste lichaam zal dat zijn, hetwelk uit het glycol-zuur en glyoxylzuur ontstaat, nl. het oxaalzuur COOH . Het bestaat uit 2 carboxylgroepen.



onderscheiden zich, doordat zij nog eene rest van een koolwaterstof bevatten, die nog altijd eenige eigenschappen zal behouden hebben; ook zien wij dat bij den 3^{en} term een isomeer mogelijk is, nl.



De hogere termen zijn koolwaterstoffen, waarin 2H-atomen door groepen carboxyl vervangen zijn. De 2^{de} term is dus een methaanderivaat, de 3^{de} term een aethaanderivaat en daar het een biderivaat is kunnen er 2 isomeren van gedacht worden, zooals wij dit bij de chloriden, alcoholen enz. gezien hebben, al zijn zij

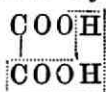
soms, zooals bij de alcoholen het geval was, niet in vrijen toestand bekend.

De tweebasische zuren zullen dus de eigenschappen der zuren hebben en wel tweemaal; zoo zullen zij twee rijen van zouten en aethers kunnen leveren: de zure waarin slechts één, de neutrale waarin 2 H-atomen door metalen zijn vervangen. De 2^{de} en volgende termen zullen, door het bevatten van koolwaterstofresten, weer gehalogeneerde zuren, alcoholzuren, aldehyde- en ketonzuren, en zelfs driebasische zuren kunnen geven, als hunne samenstelling dit toelaat. Ook zullen zij inwendige zuuranhydriden kunnen geven d. w. z. uit de twee carboxylgroepen van één molecuul zullen de elementen van het water kunnen uittreden, ofschoon de mogelijkheid niet uitgesloten is dat meerdere moleculen er aan deelnemen.

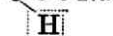
Beginnen wij met den eersten term het **oxaalzuur**. Wat zijne vormingswijzen betreft, zij zijn zoo groot in aantal, dat wij er slechts de voornaamste van zullen bespreken; want het oxaalzuur treedt zeer dikwijls op bij oxydaties van koolstofverbindingen, vooral met salpeterzuur, omdat het tegen dat zuur zeer bestand is. Van belang voor de kennis der structuur van dit lichaam is zijne vorming door oxydatie van glycol, van glyoxaal en van glyoxylzuur met salpeterzuur. Het is het eindproduct van deze oxydatie en daar het een veel bestendiger lichaam is dan de tusschenliggende, wordt het steeds in groote hoeveelheid gevormd. Men verkrijgt het ook door oxydatie van suiker, amyllum enz., met salpeterzuur, als eindproduct en zelfs is dit gedurende langen tijd de voornaamste technische bereiding geweest. Bij de oxydatie dezer zelfde lichamen met bruinsteen en zwavelzuur werd mierenzuur gevormd, dat door zijne vluchtigheid afgedistilleerd en dus aan het oxydeerende mengsel onttrokken kon worden; het oxaalzuur, dat

niet vluchtig is, wordt door een dergelijk mengsel geoxydeerd tot CO_2 , dat dan ook in groote hoeveelheid optreedt.

Mierenzuur, koolzuurgas en oxaalzuur staan tot elkander in nauw verband, kunnen gemakkelijk uit elkander ontstaan en in elkander omgezet worden. Oxaalzuur splitst zich bij verhitting gedeeltelijk in mierenzuur en CO_2 ,



terwijl mierenzuurnatrium, bv. bij verhitting,



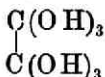
natriumoxalaat geeft onder ontwikkeling van waterstof, zooals wij reeds vroeger bespraken.

Hierop berust de tegenwoordige technische bereiding van het oxaalzuur. Men neemt houtzaagsel, cellulose, en verhit het met kalinatronhydraat aan de lucht, waardoor de cellulose tot mierenzuur wordt geoxydeerd; verhit men nu verder dan gaat, onder waterstofontwikkeling (hieraan beoordeelt men den gang der reactie), het formiaat over in oxalaat; dit geschiedt vooral door de aanwezigheid van vrij alkali; te lang mag men niet verhitten omdat ook het oxalaat door hitte ontleed wordt.

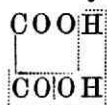
De betrekking waarin het oxaalzuur tot het koolzuurgas staat is door de formule duidelijk uitgedrukt. Het bestaat uit 2 moleculen $\text{CO}_2 + 2 \text{H}$ -atomen; kunnen wij die H-atomen toevoeren of wel 2 atomen van een metaal, dan zal oxaalzuur of een oxalaat ontstaan. Dit is ook het geval, laten wij door natriumamalgama, dat tot op 360°C . (kookpunt van het kwik) verhit is, langzaam droog CO_2 strijken, dan verbindt het zich met het natrium tot natriumoxalaat.

Het oxaalzuur komt zeer verspreid voor in de natuur; in de meeste planten als calciumoxalaat, zeer rijkelijk in rhabarberwortel en, in de oxalis en rumexoorten als zuur kaliumzout, van daar de namen van zuring-

zout en zuringzuur; als natriumzout is het voorhanden in Salsola en Salicornia. Ook komt oxaalzure kalk als blaassteenen voor. Het oxaalzuur kristalliseert met twee moleculen water, die bij 100° C. ontwijken. Wellicht vormt het met dit water eene verbinding, zooals wij dit voor de vetzuren zagen.



Bij voorzichtige verhitting op 150° C. sublimeert het watervrije zuur. Dit trekt evenwel zeer spoedig waterdamp uit de lucht tot zich en gaat weer in het zuur met 2 mol. H₂O over. Bij snellere verhitting vervalt het in mierenzuur en CO₂, het eerste wordt steeds gedeeltelijk in CO en H₂O omgezet.



Hierop berust de bereiding van het mierenzuur. Men verhit glycerine met oxaalzuur tot op ongeveer 100° C. dan geeft het CO₂, water en mierenzuur, dat met het glycerine monoformine, den monomierenzuren glycerineaeether, vormt.

Voegt men dan op nieuw oxaalzuur toe, dan ontleedt het kristalwater van het oxaalzuur het monoformine; dit geeft vrij mierenzuur en glycerine. Het watervrije oxaalzuur wordt nu weder in CO₂ en mierenzuur gesplitst, dat op zijne beurt monoformine levert, voegt men weder oxaalzuur toe dan herhaalt zich het proces, zoodat men, met eene betrekkelijk geringe hoeveelheid glycerine, eene groote hoeveelheid oxaalzuur in mierenzuur en CO₂ kan omzetten. Men moet evenwel niet te sterk verhitten, want dan ondergaat het monoformine eene andere ontleding, waarop wij later terugkomen. Deze ontleding van het oxaalzuur of bereiding van het mierenzuur heeft plaats met alle meerwaardige alcoholen, doch niet met glucose en de overige derivaten, die nog andere functiën tevens vervullen.

Dezelfde ontleding heeft plaats door SO_4H_2 , maar dan wordt het mierenzuur in CO en H_2O gesplitst. Dit is eene van de twee gebruikelijke bereidingsmethoden van het kooloxyde; zooals de formule aanduidt, krijgt men gelijke volumina CO_2 en CO ; het gas wordt dan door natronloog of door kalkmelk gewasschen, hetgeen het CO_2 terughoudt.

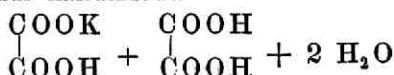
Door reductie, bv. met zink en verdund zwavelzuur, gaat het oxaalzuur weder in glycolzuur over en zelfs in azijnzuur. Door vele oxydatiemiddelen bv. chroomzuur, kaliumpermanganaat, loodperoxyde, goudchloride, enz. gaat het in koolzuurgas over en wel, zooals de formule aanduidt, geeft één atoom zuurstof met één molecuul oxaalzuur twee moleculen koolzuurgas en één molecuul water. Van daar het gebruik om de sterkte te bepalen van oxydeerende vloeistoffen, bv. kaliumpermanganaatoplossing, en als reductiemiddel, bv. bij het reduceeren van metallisch goud uit het chloride. Alleen tegen salpeterzuur is het oxaalzuur vrij bestendig, van daar het regelmatig optreden bij oxydaties met salpeterzuur; men kan het zelfs uit sterk salpeterzuur onveranderd omkristalliseeren.

Een anhydride van het oxaalzuur kent men niet; onder alle omstandigheden, waaronder men het verwachten zou, treedt een mengsel van CO en CO_2 op. Evenmin kent men een chloride. Met PCl_5 geeft het oxaalzuur CO , CO_2 en ClH benevens POCl_3 .

De zouten van het oxaalzuur zijn, behalve die der alkaliën, bijna onoplosbaar in water. Bij verhitting worden alle ontleed; die der alkaliën onder vorming van carbonaten en ontwikkeling van CO , doordat de carbonaten bestendig zijn; die der aardmetalen geven eerst CO en dan CO_2 en laten oxyde terug. De overige, wier oxyden reduceerbaar zijn door CO , geven meestal alleen CO_2 of een mengsel van CO en CO_2 , en

worden dan niet geheel gereduceerd, bv. het ferrooxalaat, dit laat een mengsel van ijzer en ferrooxyde terug, dat pyrophorisch is, d. w. z. bij uitspreiding aan de lucht onder vuurverschijning zich hooger oxydeert. Nog andere, welker oxyden gemakkelijk zuurstof afstaan, zooals het zilverzout, ontploffen reeds even boven 100° C.

Het neutrale kaliumzout is gemakkelijker oplosbaar dan het zure. Het zuringzout uit den handel is eene dubbelverbinding van een molecuul oxaalzuur en een molecuul zuur kaliumzout.



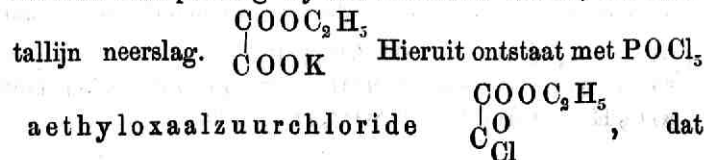
Het natriumzout is moeilijker oplosbaar dan het kaliumzout.

Het calciumzout wordt wel ontleed door minerale zuren, maar niet door koolstofhoudende bv. azijnzuur; dit dient in vele gevallen als onderscheidingsmiddel.

Van de aethers van het oxaalzuur hebben wij reeds vroeger den gekristalliseerden neutralen methylaether aangegeven, omdat men den methylalcohol ter zuivering in deze verbinding omzet.

De neutrale aethylaether is eene vloeistof. Men kan dezen aether vormen uit den alcohol met het zure kaliumoxalaat en zwavelzuur of wel door watervrij oxaalzuur met alcohol te digereeren en dan af te distilleeren, mits men niet te veel oxaalzuur toevoege, want dan gaat de oxaalzure aether in mierenzuren aether over.

De zure aethers zijn zeer onbestendig; het kaliumzout er van ontstaat, door voorzichtige toevoeging van alcoholische kalioplossing bij den neutralen aether, als kristallijn neerslag.

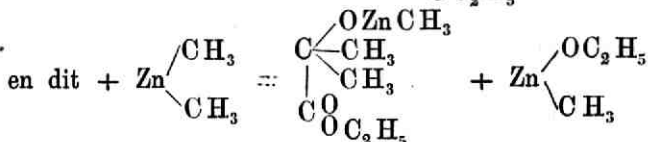
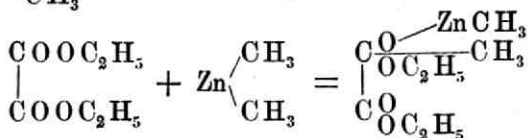


ook uit neutraal aethyloxalaat met PCl_5 geboren wordt; door verdere inwerking van PCl_5 vormt zich de aether van

het trichloorazijnzuur. $\begin{array}{c} \text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{CCl}_3 \end{array}$

Van den oxaalzuren aether uitgaande kan men andere verbindingen verkrijgen bv. oxyzuren, door gelijktijdige inwerking van zink en jodiden van koolwaterstoffen en ontleding van het product met water; waarschijnlijk ontstaat uit het zink en de jodiden eene zinkverbinding,

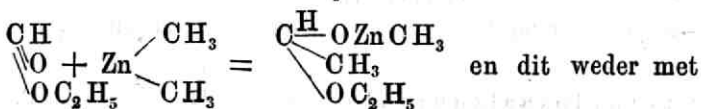
bv. $\text{Zn} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ die inwerkt volgens deze formules:

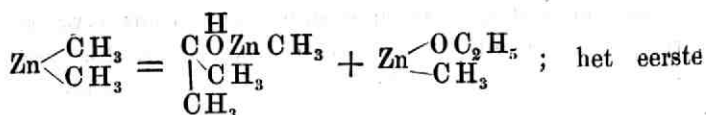


het eerste geeft dan met H_2O $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \text{CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{CO} \quad \text{CH}_3 \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$; dit is, zooals

men ziet, een aethylaether van een oxyisoboterzuur, genaamd dimethoxaalzuur; met een mengsel van aethylenmethyljodide ontstaat aethomethoxaalzuur.

Het zijn fraai kristalliseerende zuren, die behalve zuur tertiären alcohol zijn. Ook homologen zijn bereid. Het is opmerkenswaardig, dat de additie slechts aan een koolstofatoom plaats vindt. Op dezelfde wijze ontstaan uit den mierenzuren aethylaether secundaire alcoholen

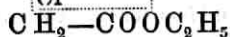
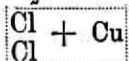
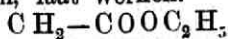




lichaam geeft bij ontleding met H_2O dimethylcarbinol; op analoge wijze ontstaan diaethylcarbinol, methylaethylcarbinol enz.

De 2^e term der tweebasische zurenreeks is het **malonzuur**, zoo genaamd omdat het door oxydatie van appelzuur 't eerst is verkregen; over deze, zoowel als de andere bereidingswijzen, spreken wij later. Het is eene niet zeer bestendige verbinding; zooals de formule aanduidt, is het methaan, waarin 2 H door 2 CO_2H is ver-
 $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ vangen, bij verhitting levert het CO_2 en azijnzuur*); bij behandeling met broom en water geeft het reeds bij de gewone temperatuur tribroomazijnzuur en CO_2 ; voegt men bij de oplossing van malonzuur in chloroform broom, dan worden de beide H-atomen van de groep CH_2 door Br vervangen.

De 3^e term is het **barnsteenzuur**, waarvan, zooals wij reeds aangaven, twee isomeren bekend zijn. Het normale barnsteenzuur, $\text{COOH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$, wordt behalve door andere syntheses, die wij later bespreken, gevormd, als men op monochloorazijnzuren aether metalen of andere lichamen, die eenvoudig chloor onttrekken, laat werken.



Deze synthese is analoog aan die van het aethaan uit $2\text{CH}_3\text{Cl}$ met Na_2 .

Verder ontstaat het uit den acetylbarnsteenazijnzuren aether (zie pag. 301), bij de oxydatie van vele vetzuren met salpeterzuur

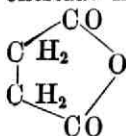
*) Eene dergelijke ontleding zien wij steeds als 2 carboxylgroepen zich aan een C-atoom bevinden.

en ook bij gisting van appelzuur. Het komt voor in barnsteen en wordt hieruit door droge distillatie verkregen; men lost hetdistillaat in verdund salpeterzuur op, filtreert van de olieachtige lichamen, die zich tevens vormen, af en laat het uit salpeterzuur kristalliseeren. Bij de distillatie vervalt het gedeeltelijk in anhydride en water.

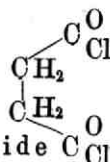
De alkalizouten zijn gemakkelijk in water oplosbaar, het kalkzout moeielijk, het ferrizout zoo goed als onoplosbaar. Bij de droge distillatie van het calciumzout ontstaan niet nader bekende producten.

De aethylaether is eene vloeistof, die verkregen wordt door chloorwaterstofgas in de heete alcoholische oplossing van het zuur te leiden.

Door vermengen van barnsteen zuur met 1 mol. PCl_5 ontstaat het anhydride,



met 2 mol. PCl_5 het chloride:



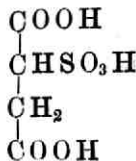
succinylchloride

Wij zien hier dus het PCl_5 weder H_2O onttrekkend werken. Door reductie van de aetherische oplossing van dit chloride, met H-nascens uit natriumamalgama en azijnzuur, ontstaat het corresponderende aldehyde succinaldehyde. Het chloride en aldehyde zijn vloeistoffen, het anhydride is vast.

In het barnsteen zuur kunnen de H-atomen der groepen CH_2 door halogenen b.v. Br, vervangen worden. Ook het zwavelzuuranhydride werkt er op en geeft een sulfobarnsteen zuur,

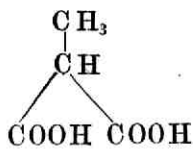
hetgeen zich als driebasisch zuur gedraagt.

Door het barnsteen zuur met verschillende hoeveelheden broom en water te verhitten krijgt men monobroombarnsteen zuur, twee isomere dibroombarnsteenzuren:



$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \text{H} \text{Br} \\ | \\ \text{C} \text{H} \text{Br} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ en eindelijk tribroombarnsteen-
 $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \text{Br}_2 \\ | \\ \text{C} \text{H}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ alle goed kristalliseerende verbindingen. Meer broom kan men niet
 invoeren, dan splitst zich het mole-
 cuul, onder afscheiding van CO_2 ,
 evenals bij het malonzuur.

Het isobarnsteen-
 zuur, op welks
 bereiding wij later terug komen, wordt
 ook wel aethylideenbarnsteen-
 zuur
 genoemd.



Het onderscheidt zich, door grootere oplosbaarheid in water, door lager smeltpunt, doordat het geen onoplosbare calcium-, barium- en ijzerzouten geeft en door zijn gedrag bij verhitting, van het aethyleenbarnsteen-
 zuur. Het geeft namelijk bij verhitting CO_2 en propionzuur.

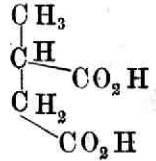
Men kent ook gebroomde isobarnsteen-
 zuren.

Van den volgende term kent men vier isomeren. Het normale zuur heet **glutaarzuur**,

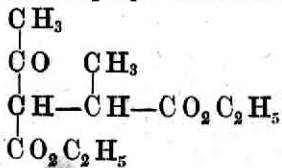


de bereiding bespreken wij later. Het is gekristalliseerd en zonder ontleding distilleerbaar.

Het **pyrowijnsteen-
 zuur** is, zooals de naam aanduidt, door verhitting van wijnsteen-
 zuur verkregen; ook dit is gekristalliseerd, door snelle verhit-
 ting verliest het water en geeft het an-
 hydride; bij langzame verhitting geeft het CO_2 en boterzuur. De zouten zijn, evenals die van het voorgaande zuur, gemakkelij-
 kelijk oplosbaar. Het is ook verkregen uit het inwer-
 kingsproduct van α broompropionzuren aether op natrium-



acetylazijnaether,



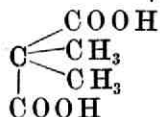
door behande-
 ling met KOH.

β methylacetobarnsteen-
 zure aether.

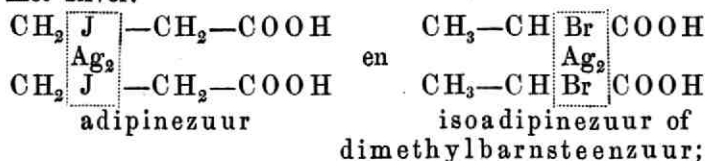
Men kent er verschillende isomere gechlorde en gebroomde producten van.

Het 3^e isomeer draagt den naam van aethylmalonzuur $\text{HC} \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{COOH} \end{array}$ het verliest ook CO_2 bij verhitting.

Het 4^e is dimethylmalonzuur; ook dit geeft bij verhitting CO_2 .



Van den volgenden term zijn twee isomeren verkregen, door behandeling van de beide halogeenpropionzuren met zilver.



op dezelfde wijze zijn ook hoogere homologen bereid. Niet zelden ontstaan zij bij de inwerking van salpeterzuur op vetten; zij zijn pimelinezuur en α pimelinezuur $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$, kurkzuur (uit kurk) $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_4$, diaethylen tetramethylbarnsteenzuur, azelainezuur $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$, sebacinezuur $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_4$, brassylzuur $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_4$ en roccellazuur $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{O}_4$ (uit *Roccella tinctoria*) alle gekristalliseerd.

g. Tweebasische alcoholzuren (ketonzuren, enz.)

Het is duidelijk dat uit de gehalogeneerde tweebasische zuren weder oxyzuren zullen verkregen worden, terwijl ook uit eenige meerwaardige alcoholen, door oxydatie, tweebasische oxyzuren te bereiden zullen zijn.

Wij laten de voornaamste hier volgen:

Het oxymalonzuur of tartronzuur, $\begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{C} \\ \text{CH} \\ \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array}$ dat onder anderen bij de oxydatie van glucose door alkalische cuprioxydeoplossing schijnt

te ontstaan en, zooals wij aanstonds zullen zien, ook uit het wijnsteen zuur gevormd wordt. Het ontstaat uit bibroompyrodruiven zuur, bij behandeling met barytwater. Het is gekristalliseerd; bij verhitting levert het CO_2 en glycolide. Het schijnt ook verkregen te kunnen worden door reductie van het *mesoxaalzuur*, dat waarschijnlijk uit bibroommalonzuur met zwakke basen ontstaat. Wel-

$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CBr}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	licht wordt er dan een dioxymalon-
		zuur gevormd, dat door H_2O ver-
		lies in het ketonzuur (<i>mesoxaalzuur</i>)
		zou kunnen overgaan.

Het volgende zuur is oxybarnsteen zuur $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ of **appelzuur**; het is onder anderen uit monobroombarnsteen zuur door koken met water en zilveroxyde verkregen.

Het komt zeer verspreid in de natuur voor, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{CH}_2 \end{array}$ zoowel vrij als in den vorm van zouten, dit laatste bv. in de zoete kersen, het eerste in onrijpe appelen, druiven, lijsterbessen, kweeperen, enz.

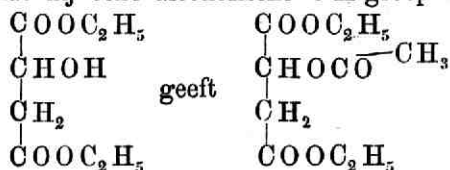
Het wordt hoofdzakelijk uit het sap van onrijpe lijsterbessen bereid. Dit wordt met kalkmelk, doch niet in overmaat, gekookt; het neutrale kalkzout, dat gemakkelijk oplosbaar is, gaat door koking in een moeilijk oplosbaar kalkzout, met geringer watergehalte, over. Dit wordt dan uit verdund salpeterzuur omgekristalliseerd, waardoor het zure zout ontstaat, dat moeilijk oplosbaar is. Door omzetting in het Pbzout en ontleding hiervan met H_2S kan het zuur verkregen worden.

Het is kristalliseerbaar, maar moeilijk en zeer hygroscopisch. Door verhitting met BrH geeft het natuurlijk monobroombarnsteen zuur, met HJ barnsteen zuur. Door gisting van het kalkzout gaat het in barnsteen zuur over. Door inwerking van broom ontstaat bromoform en CO_2 . Bij verhitting ontwijkt water en distilleeren onverzadigde

zuren over. Bij verhitting met SO_4H_2 ontwijkt CO , zonder dat de vloeistof gekleurd wordt. Bij oxydatie ontstaat malonzuur, zooals uit de formule duidelijk is.

Het loodzout is onoplosbaar, maar gemakkelijk smeltbaar door kokend water.

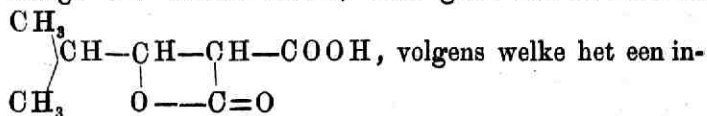
Door ClH gas in de alcoholische oplossing van het zuur te leiden krijgt men den aether, die met chlooracetyl een acetaatappelzure aethylaether geeft, als bewijs dat hij eene alcoholische OH -groep bevat.



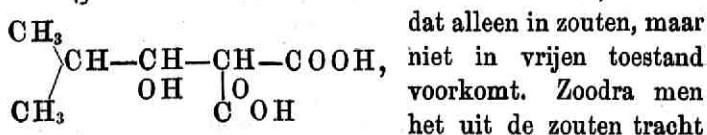
Uit broomisobarnsteen zuur is een isomeer isoappel-

zuur verkregen $\text{CH}_3-\begin{array}{c} \diagup \text{COOH} \\ \text{COH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array}$, dat bij verhitting

CO_2 en aethylideenmelkzuur geeft. De homologen, nl. de oxyzuren, die uit de halogeenpyrowijnsteenzuren en hunne isomeren ontstaan, zijn oxyglutaarzuur, oxy-pyrowijnsteenzuur, itamaalzuur, citramaalzuur; uit broomadipinezuur ontstaat adipimaalzuur. Van iets meer belang is een zuur, dat bij de oxydatie van terpentijnolie met salpeterzuur ontstaat en den naam draagt van **terebinezuur**; men geeft het de formule



wendige aether is van het diaterebinezuur,

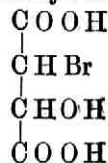


dat alleen in zouten, maar niet in vrijen toestand voorkomt. Zoodra men het uit de zouten tracht

af te scheiden, gaat het in terebinezuur over. Behandelt men het terebinezuur met koolzure zouten, dan ontstaan zouten er van, bij behandeling met vrije basen evenwel ontstaan zouten van het diaterebinezuur, daar dan de aether tevens verzeeft wordt.

Evenals wij eenbasische zuren hebben leeren kennen, die tegelijkertijd meerwaardigen alcohol waren, hebben wij ook tweebasische zuren, die meerwaardigen alcohol tevens zijn. Het eerste zuur zal dus 4 C-atomen moeten hebben, twee voor de carboxylgroepen en twee voor de groepen OH. Het zal dus een derivaat zijn van het barnsteenzuur.

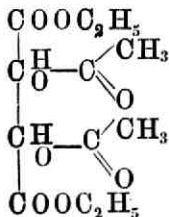
COOH Dit is het **wijnsteen**zuur, zooals de formule aangeeft, een dioxybarnsteenzuur, dat uit een der bibroombarnsteenzuren zal kunnen verkregen worden, bv. door de waterige oplossing met AgOH te koken, of door de oplossing van het zilverzout te koken. Opmerkelijk is het dat, door koken van de oplossing van het natriumzout, slechts één broomatoom door OH vervangen wordt, waardoor een gebroomd appelzuur ontstaat, dat natuurlijk met Ag OH weder wijnsteenzuur levert.



Dit wijnsteenzuur schijnt een mengsel van verschillende physisch isomere wijnsteenzuren te zijn. Voor het grootste gedeelte bestaat het uit inactief wijnsteenzuur, voor een ander gedeelte uit druivenzuur. Het inactieve wijnsteenzuur, zoowel als zijne zouten, zijn in water veel oplosbaarder dan de isomeren. Het schijnt door verhitting in actieve wijnsteenzuren over te gaan.

Het actieve gewone wijnsteenzuur is het rechtsdraaiende. Het komt zeer verspreid in de natuur voor, zooals de naam aanduidt, in de druiven maar niet vrij. Bij de gisting van het druivensap zet zich, naarmate de

vloeistof rijker wordt aan alcohol, meer *wijnsteen* af, dit is het zure kaliumzout. Bij de oxydatie van de meeste glucosesoorten ontstaat een weinig wijnsteenzuur. Wij zouden het ook verwachten kunnen door oxydatie van erythriet, maar hierbij is het tot nog toe niet geconstateerd. Het is een fraai kristalliseerend zuur. Bij verhitting geeft het, evenals zijne zouten, den reuk van gebrande suiker. Dan geeft het water af en gaat in een mengsel van verschillende lichamen, inwendige en uitwendige aethers, samengestelde aethers en anhydriden over, die nog slecht bekend zijn; de meeste geven, door koken met water, weer wijnsteenzuur terug. Bij droge distillatie ontstaat, onder verlies van CO_2 , pyrodruivenzuur en pyrowijnsteenzuur. Met joodwaterstof ontstaat appelzuur en door verdere reductie barnsteenzuur. De neutrale



aethylaether geeft met chlooracetyl: aceto- en diacetowijnsteenzure aethyl-aether. Wordt het wijnsteenzuur in geconcentreerd salpeterzuur opgelost en daarna geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd, dan ontstaat eene stijfselachtige massa van

het nitraat $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NO}_3 \end{array} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{NO}_3 \end{array} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ een zeer onbestendig lichaam, welks waterige oplossing zich bij lage temperatuur ontleedt in tartronzuur (oxymalonzuur), CO_2 en reductieproducten van het salpeterzuur; bij 50°C . evenwel ontstaat reeds geen tartronzuur maar oxaalzuur; daarom gaat het proces beter in alcohol, die het zich vormende NO_3H wegneemt en dus de oxydatie van het tartronzuur belet.

Van de zouten van het wijnsteenzuur is het neutrale kaliumzout gemakkelijk, het zure daarentegen zeer moeilijk in water oplosbaar (*wijnsteen*, *cremor tartari*); dit wordt als herkenmiddel aangewend. Ook het zure ammoniakzout

is zeer moeilijk oplosbaar, maar niet het natriumzout. Het wijnsteen-zuur geeft, als tweebasisch zuur, zeer fraaie dubbelzouten d. w. z. met twee metalen bv. kaliumnatriumtartraat (sal Seignette), zoo ook een natriumammoniumzout. Het calciumzout is moeilijk oplosbaar, althans het neutrale, het zure is makkelijker oplosbaar. Opmerkelijk zijn de dubbelzouten van calcium en kalium of natrium, die zich als stijfselachtige massa afscheiden, als men eene oplossing van calciumtartraat in kalihydraat of natronhydraat verwarmt.

Het wijnsteen-zuur kan, als meerwaardigen alcohol, metaalverbindingen leveren, bv. koperverbindingen, vooral dubbelverbindingen, zooals wij die ook van het glycerine leerden kennen. Zulk een dubbelzout schijnt dat te zijn hetgeen de Fehlingsche vloeistof vormt, want dit is eene oplossing van cupritartraat in alkaliën. Het koperhydroxyde wordt daaruit door alkaliën niet vrij gemaakt. Dergelijke zouten schijnt het wijnsteen-zuur ook met andere metalen, ijzer enz. te kunnen vormen.

Eene merkwaardige verbinding is ook het stibiokaliumtartraat (*tartarus emeticus*, braakwijnsteen), dat zich vormt als men stibiumoxyde met eene oplossing van zuur kaliumtartraat in water kookt. Het stibium is hierin met zuurstof verbonden. $\text{Sb} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{O} \begin{array}{|c|} \hline \text{H} \\ \hline \end{array} \\ \text{O} \begin{array}{|c|} \hline \text{H} \\ \hline \end{array} \end{array}$ is het stibiumhydro-

xyde, dat gemakkelijk in $\text{Sb} \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{O} \end{array}$ overgaat; dit, werkende op het zure kaliumtartraat, geeft: $\begin{array}{c} \text{COOK} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{|c|} \hline \text{H} \\ \hline \end{array} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{|c|} \hline \text{OH} \\ \hline \end{array} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{|c|} \hline \text{H} \\ \hline \end{array} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{|c|} \hline \text{OH} \\ \hline \end{array} \\ | \\ \text{COOSbO} \end{array}$. Het Pb zout en vele andere zijn onoplosbaar en geven basische zouten. Het wijnsteen-zuur reduceert zeer gemakkelijk zil-verhydroxyde. Het zilverzout is dan ook niet bestendig.

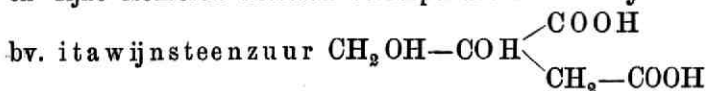
Wordt het wijnsteen-zuur met $\frac{1}{10}$ van zijn gewicht

water in toegesmolten apparaten op 175° C. lang verhit, dan gaat het in een mengsel van inactief wijnsteenzuur met druivenzuur over. Het inactieve wijnsteenzuur kan door zijne grootere oplosbaarheid in water van het druivenzuur gescheiden worden. Door het op dezelfde wijze met water verder te verhitten, gaat het ten slotte geheel in druivenzuur over. Dit **druivenzuur**, dat ook in vele druiven nevens het wijnsteenzuur voorkomt, is inactief, maar kan gescheiden worden in twee actieve wijnsteenzuren: 1^e het gewone rechtsdraaiende, 2^e een linksdraaiend, antiwijnsteenzuur. Dit bereikt men bv. door van het druivenzuur een dubbelzout te maken, bv. het natriumammoniumzout; wanneer men dit langzaam kristalliseeren laat, vormen zich tweeërlei kristallen uit het rhombische stelsel. Beide bezitten hemiëdrische vlakken, maar die van de eene soort liggen boven rechts onder links, die van de andere soort boven links onder rechts, zoodat zij het spiegelbeeld zijn van elkaar. Zoekt men de kristallen uit, die het hemiëdrische vlakje boven rechts hebben en maakt het zuur er uit vrij, dan bekomt men het gewone rechtsdraaiende wijnsteenzuur; terwijl het zuur uit die kristallen, die het hemiëdrische vlakje boven links hebben, linksdraaiend is.

Ook de kristallen der beide zuren onderscheiden zich door het bezit van hemiëdrische vlakken, die bij de eene rechts, bij de andere links liggen en de zouten bezitten hetzelfde draaiend vermogen als de zuren. Tegenover hitte, oxydatiemiddelen enz. gedragen zich beide hetzelfde. Vermengt men beide zuren in gelijke hoeveelheid met elkander, dan krijgt men weder druivenzuur, dat in het trikline systeem kristalliseert, terwijl de beide componenten kristalvormen hebben, die tot het monokline systeem behooren. Het rechtsdraaiende zuur kristalliseert zonder water, het druivenzuur bevat een molecuul kris-

talwater en verweert aan de lucht. Het is minder oplosbaar dan wijnsteen zuur in water. Het geeft in chloorcalcium, zelfs in calciumsulfaatoplossing, een neerslag, hetgeen het vrije wijnsteen zuur niet doet; het neerslag is in azijnzuur en salmiak onoplosbaar, dat van wijnsteen zuur gemakkelijk oplosbaar.

Uit de dihalogeenderivaten van het pyrowijnsteen zuur en zijne isomeren ontstaan corresponderende dioxyzen



uit itadibroompyrowijnsteen zuur en citrawijnsteen zuur uit chloorcitramaalzuur enz.

Hoewel het tartronzuur tot heden niet uit glycerine en het wijnsteen zuur niet uit erythriet verkregen is, staan zij toch met deze lichamen, wat hunne formules aangaat, in verband en kunnen wij uit de meerwaardige alcoholen of hunne aldehyden, door oxydatie, tweebasische oxyzen verkrijgen, bv. uit sorbine door oxydatie met salpeterzuur, a posorbinezuur $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_7$, nevens wijnsteen zuur en druivenzuur.

Door voorzichtige oxydatie van manniet, glucose, rietsuiker, amyllum en andere dergelijke lichamen met salpeterzuur ontstaat het **suikerzuur** $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$, een gomachtig lichaam, zeer hygroskopisch en ook in alcohol oplosbaar. Bij verdere oxydatie, geeft het wijnsteen zuur en oxaalzuur. Het zure kaliumzout en ammoniumzout zijn moeilijk oplosbaar, de neutrale zouten der alkaliën hygroskopisch, de overige moeilijk of niet oplosbaar. Het reduceert zilverhydroxyde.

De aethylaether kristalliseert en geeft met acetylchloride een tetracetaatsuikerzure aether, die goed kristalliseert en in water onoplosbaar is.

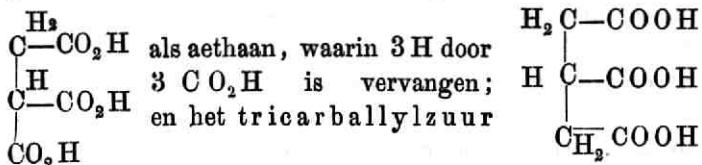
Isomeer met het suikerzuur is het **slijmzuur**, dat bij

voorzichtige oxydatie met salpeterzuur uit dulciet, melk-suiker enz. ontstaat; in 't laatste geval nevens suikerzuur. Het is een wit poeder, in koud water zeer weinig, in alcohol onoplosbaar. Het geeft CO_2 af bij verhitting. Dit wijst er op dat in het slijmzuur vermoedelijk de beide carboxylgroepen aan één C-atoom gebonden zullen zijn, of ten minste niet, zooals in het suikerzuur, zich aan de beide uiteinden van de koolstofketen bevinden. Dit is ook een der gronden waarop men het dulciet niet voor eene normale verbinding houdt (zie bl. 172). Ook de zouten van het slijmzuur zijn moeilijk oplosbaar, de zure kristalliseeren zeer fraai. De aethylaether kristalliseert en geeft met acetylchloride een tetracetaatslijmzure aether.

Met HJ geeft het slijmzuur adipinezuur. Door lang koken met water schijnt het slijmzuur eene modificatie te ondergaan.

h. Driebasische zuren en hunne derivaten.

Driebasische zuren zijn nog weinig bekend. Wij halen hier aan het methintricarboonzuur $\text{C H}(\text{CO}_2\text{H})_3$ als methaan, waarin 3 H door 3 CO_2H is vervangen; hoewel het bestaan er van in twijfel getrokken wordt. Het aethenyltricarboonzuur



als propaan, waarin 3 H door 3 CO_2H vervangen is, de syntheses zullen wij later aangeven; het laatste is ook uit het onverzadigde *aconietzuur* door additie van waterstof verkregen. Het kristalliseert en is in water

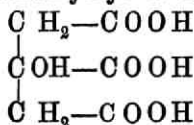
oplosbaar; het neutrale zilver- en calciumzout zijn onoplosbaar.

Als oxyderivaten der genoemde zuren noemen wij het desoxaalzuur, welks aethylaether door behandeling van oxaalzuren aether met natriumamalgama verkregen is

en welks samenstelling
$$\begin{array}{c} \text{HOH} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{CO}_2 \text{H} \\ | \\ \text{C} \text{---} \text{OH} \text{CO}_2 \text{H} \\ | \\ \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$$
 uitgedrukt kan wellicht door deze formule worden.

Verder hebben wij het **citroenzuur**, dit is een monoxyzuur van het tricarballylzuur. Het citroenzuur verliest bij verhitting water en gaat in het onverzadigde aconietzuur over, dat door opneming van waterstof tricarballylzuur levert.

Zooals wij uit de formule van het tricarballylzuur zien, kunnen er twee verschillende monoxyzuren van bestaan. Hoogst waarschijnlijk is het citroenzuur:

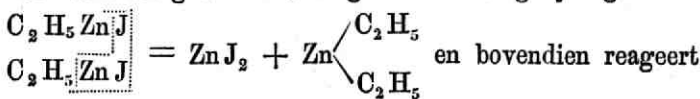


Men vindt het vrij in het sap der citroenen, aalbessen, kruisbessen, kersen enz. Het is een fraai kristalliseerend zuur, dat in aether weinig oplosbaar is. Bij verhitting levert het, behalve aconietzuur, anhydriden, later CO_2 en andere producten. Het geeft, als driebasisch zuur, drie rijen zouten. Het neutrale kalkzout is in kokend water minder oplosbaar dan in koud en wordt door natriumhydraat niet opgelost (onderscheid van wijnsteen zuur). De trimethylaether is gekristalliseerd, de triaethylaether eene vloeistof; door inwerking van acetylchloride op dezen aether ontstaat een acetaatcitroenzure aether.

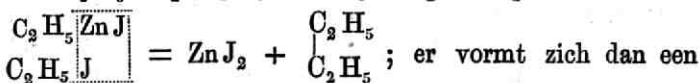
B. Metaalverbindingen.

Reeds menigmalen hebben wij van de verbindingen van de koolwaterstofresten met metalen gesproken en gezien van hoeveel belang zij zijn, vooral die van het zink, die het meest worden aangewend, voor de synthese van vele lichamen.

Zij ontstaan door de werking der metalen op de gehalogeneerde koolwaterstoffen, het best op de jodiden, omdat het jood, zooals wij weten, het gemakkelijkst kan worden weggenomen. Bespreken wij het eerst de vorming der zinkverbindingen en nemen wij het **zinkaethyl** als voorbeeld, de overige worden op dezelfde wijze bereid. Door inwerking van Zn op C_2H_5J , ontstaat C_2H_5-Zn-J , d. w. z. het zink tracht zich met het jood te verbinden en zoodra dit gelukt gaat het $Zn-J$ als eenwaardige groep, met de overgebleven eenwaardige groep C_2H_5 eene verbinding aan; het is dus alsof het Zn zich tusschen het halogeen en de koolstof inschuift; maar niet onder alle omstandigheden gebeurt dit, bv. niet bij hooge temperatuur, want het gevormde aethylzinkjodide wordt door verhitting ontleed, volgens deze vergelijking:



het C_2H_5J op C_2H_5ZnJ bij hooge temperatuur aldus:



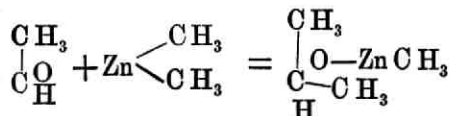
koolwaterstof. Wij hebben dit reeds aangewend om bij de koolwaterstoffen van de lagere termen tot de hoogere op te klimmen. Wij moeten dus zorg dragen dat er zinkaethyljodide gevormd wordt en dat het aethyljodide zooveel mogelijk daartoe verbruikt is, eer wij sterk verhit-

ten, want verhitten wij van den aanvang af sterk, dan wordt ieder molecuul zinkaethyljodide, dat zich vormt, dadelijk door het aethyljodide op bovengenoemde wijze omgezet en verkrijgen wij dus de koolwaterstof, maar niet de zinkverbinding; om dit te bereiken kan men het aethyljodide met aether verdunnen en dan tot 150° C. in gesloten apparaten verhitten. Voegt men een weinig zinkaethyl toe, dan heeft de reactie reeds bij lage temperatuur plaats. Hetzelfde bereikt men door in plaats van zink eene legering van zink met natrium of kwik, of wel zink met een weinig natriumamalgama aan te wenden en dan bij het joodaethyl een weinig azijnaether te voegen. (Hoe de azijnaether hier werkt is nog niet volkomen opgehelderd). Steeds moet de kolf, waarin de reactie plaats vindt, van de lucht zijn afgesloten, doelmatig zóó dat er eenigen druk in heerscht, en moet verder de lucht in het apparaat te voren door CO_2 zijn vervangen. Is al het aethyljodide omgezet, dan wordt dit door sterker verhitten ontleed en het zich vormende zinkaethyl afgedistilleerd, steeds in een CO_2 atmosfeer. De verbindingen van het zink met de koolwaterstofresten zijn meestal vloeistoffen, waarvan de laagste termen aan de lucht van zelf ontvlammen, van daar dat men steeds in een CO_2 atmosfeer er mede werkt. Deze ontvlambaarheid kan ons niet verwonderen, als wij ons herinneren dat alle verbindingen eenige eigenschappen behouden van de elementen of groepen, die er in voorkomen. Zooals wij weten is het zink een metaal, dat zich vrij gemakkelijk met de zuurstof vereenigt, geoxydeerd wordt, reeds bij de gewone temperatuur, nog sterker bij hogere, want verhitten wij zink tot het kookt, dan vatten de dampen van zelf vlam aan de lucht. Hier hebben wij nu het zink in eene vloeibare verbinding, met niet zeer hoog kookpunt en wij zien de eigenschap om zich

gretig met de zuurstof uit de lucht te verbinden bewaard, zelfs zóó dat de stof van zelf ontvlamt; de hoogere termen bv. zinkamyl, die een zeer hoog kookpunt hebben, vertoonen dit verschijnsel niet, ofschoon zij toch aan de lucht eene oxydatie ondergaan. Het is van deze groote neiging van het zink tot de zuurstof, dat wij gebruik gemaakt hebben bij de meeste syntheses door middel van zinkaethyl, methyl enz.; bv. bij inwerking op aldehyden, oxaalzuren aether, mierenzuren aether enz.

Het is ook daarvan dat wij gebruik maakten voor de bereiding van kleine hoeveelheden der methaankoolwaterstoffen in zuiveren toestand; wij lieten daartoe de zinkverbindingen op water werken.

In de eerstgenoemde gevallen verliep de reactie altijd ten halve, d. w. z. het zink nam de zuurstof niet weg uit de verbinding, maar gaf ééne koolwaterstofrest af om zich met de zuurstof te kunnen verbinden bv.



en deze verbinding werd dan verder door water ontleed;

waarbij $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ en $\text{H O} - \text{Zn} - \text{C H}_3$ ontstaan; dit laatste

wordt evenwel dadelijk door water verder ontleed in C H_4 en $\text{Zn}(\text{O H})_2$. Bij de inwerking van water op de zinkverbindingen kan het eerste product van de reactie

niet optreden nl. $\text{Zn} \begin{array}{l} \diagup \text{C H}_3 \\ \diagdown \text{C H}_3 \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array} = \text{Zn} \begin{array}{l} \diagup \text{C H}_3 \\ \diagdown \text{O H} \end{array} + \text{C H}_4$

omdat het door water dadelijk verder ontleed wordt volgens

$\text{Zn} \begin{array}{l} \diagup \text{C H}_3 \\ \diagdown \text{O H} \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O H} \end{array} = \text{Zn}(\text{O H})_2 + \text{C H}_4$. Door de oxy-

datie van de zinkverbindingen langzaam te laten plaats hebben bv. in aetherische oplossingen, krijgen wij de

zinkalcoholaten bv. uit $\text{Zn} \begin{matrix} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ eerst $\text{Zn} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{matrix}$,

dan $\text{Zn} \begin{matrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$. Eene dergelijke werking oefent zwa-

vel uit, er vormt zich zinkmercaptide. Maar niet alleen voor de zuurstof heeft het Zn groote neiging, ook voor de halogenen, hoewel geringer. Ook daarvan maakten wij gebruik bv. $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \boxed{\text{J} + \text{Zn} - \text{C}_2\text{H}_5} = \text{J Zn C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5$

en $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \boxed{\text{J} + \text{J Zn}} \text{C}_2\text{H}_5 = \text{Zn J}_2 + (\text{C}_2\text{H}_5)_2$; evenzoo bij de inwerking op zuurhaloiden enz. Wij zien dus de eigenschappen van het Zn bewaard gebleven, maar dientengevolge de onmogelijkheid om in deze verbindingen de eigenschappen der koolwaterstofresten direct aan te toonen, althans niet door de verhouding tegenover halogenen, SO_4H_2 of oxydatiemiddelen.

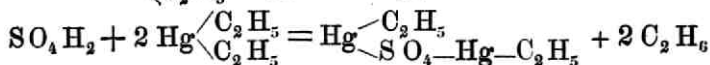
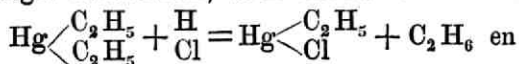
Wij herinneren hier nog aan de werking van kalium en natrium op zinkaethyl, zij maken een gedeelte van het zink vrij, vermoedelijk vormt zich dan kalium- of natriumaethyl, dat zich met zinkaethyl tot eene kristallijne verbinding vereenigt.

Zinkmethyl kookt reeds bij 46°C ., **zinkaethyl** bij 118°C ., **zinkpropyl** bij 146°C ., **zinkbutyl** bij 186°C ., **zinkamyl** bij 220°C . Alle zijn vloeistoffen.

Op bijna dezelfde wijze als de zinkverbindingen ontstaan ook de kwikverbindingen der koolwaterstofresten, het zijn alle mercuriverbindingen. Men verkrijgt bv. het **kwikaethyl** $\text{Hg} (\text{C}_2\text{H}_5)_2$ door aethylbromide of jodide met natriumamalgama en een weinig azijnaether te zamen te brengen, en ten slotte te distilleeren. Het

distillaat wordt dan op nieuw met natriumamalgama behandeld en gedistilleerd, vervolgens bij het distillaat water gevoegd en de zich afscheidende olieachtige vloeistof met kaliloog behandeld, om den azijnaether te verzeepen, dan weer met water gewasschen, met gesmolten CaCl_2 gedroogd en gedistilleerd. De overige worden op dezelfde wijze bereid, alle zijn vloeistoffen. Reeds uit de bereiding en verdere behandeling bemerken wij dat deze lichamen veel bestendiger zijn dan de zinkverbindingen, zij worden noch door de zuurstof der lucht, noch door het water, gemakkelijk aangegrepen, althans bij gewone temperatuur. Zij zijn uiterst vergiftig. Wij zien hieruit dat het kwik zijne eigenschappen heeft behouden, want wij weten dat het niet zoo gemakkelijk geoxydeerd wordt en vergiftig werkt. Zij zijn dus voor syntheses veel minder geschikt dan de zinkverbindingen. Wij kunnen ons de Hg-verbindingen ook verschaffen uit de zinkverbindingen, door verhitten met HgCl_2 en omgekeerd kunnen wij de Hg-verbindingen in zinkverbindingen omzetten door verwarmen met zink.

Door zuren worden de Hg-verbindingen ontleed, zooals wij vroeger aantoonde, doch slechts ten deele bv.



Zoo ook verloopt aanvankelijk de inwerking der halogenen bv. $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right. + \text{J}_2 = \text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{J} \end{array} \right. + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, doch ook $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{J} \end{array} \right. + \text{J}_2 = \text{HgJ}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$, heeft plaats, als men meer halogeen toevoegt. Uit het kwikaethyljodide kan door AgOH het jood weggenomen en door OH vervangen worden, zoodat $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{OH} \end{array} \right.$ kwik-

aethylhydroxyde gevormd wordt. Door AgNO_3 ontstaat $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{NO}_3 \end{array} \right.$ aethylkwiknitraat enz. Het hydroxyde is eene vloeistof, de overige verbindingen zijn gekristalliseerd. Wij zien dus het Hg met de koolwaterstofrest innig verbonden, een geheel uitmakende, dat voor dubbele ontleding vatbaar is. Het hydroxyde is eene vrij sterke base, die evenals KOH uit metaalzoutoplossingen metaalhydroxyden neerslaat en met zuren, onder afscheiding van water, zouten levert: chloride, jodide, nitraat enz.

Kwikmethyl kookt bij 95°C ., **kwikaethyl** bij 159°C ., **kwikpropyl** bij 190°C ., **kwikbutyl** bij 206°C ., alle zijn vloeistoffen met, zooals men ziet, hooge kookpunten, veel hooger dan die van de zinkverbindingen.

Ook andere metalen bv. magnesium enz. leveren verbindingen met koolwaterstofresten, die op dezelfde wijze als voor de zinkverbindingen aangegeven, bereid worden.

III. Driewaardige elementen bevattende verbindingen.

A. Stikstofverbindingen.

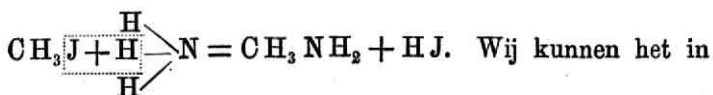
§ 1. AMIDOVERBINDINGEN.

a. *Amidokoolwaterstoffen of Aminen.*

Wij gaan nu over tot de bespreking van de stikstofhoudende lichamen, waarvan het aantal verschillende klassen noodwendig grooter is dan van de zuurstofhoudende, omdat wij hier met een driewaardig element te maken hebben, dat op drieërlei wijze aan de koolstof verbonden kan zijn, nl. door ééne, twee, of drie verbindingseenheden. In de beide eerste gevallen hebben wij weder verschillende klassen, naar gelang van de elementen waaraan de N nog meer verbonden is, bv. H, O, N, C enz.; of wel naar gelang van de overige elementen, die met hetzelfde C atoom tevens verbonden zijn, of met andere C atomen van hetzelfde molecuul en eindelijk de combinaties van alle deze gevallen onderling. Wij hebben hierop reeds in de inleiding gewezen.

Wij beginnen hier met het eenvoudigste geval, nl. C en N door ééne verbindingseenheid aan elkander gebonden

en verder met niets anders dan H vereenigd. Bij één C-atoom dus: $C \begin{matrix} \diagup H_3 \\ \diagdown N H_2 \end{matrix}$, bij twee: $CH_3 - C \begin{matrix} H_2 \\ N H_2 \end{matrix}$, enz. Men noemt deze lichamen aminen. Zij bestaan uit eene rest van een koolwaterstof en uit eene rest van het ammoniak NH_3 , en zullen dus nog eigenschappen van beide vertoonen. Wij moeten ze dus, evenals wij dit bij de behandelde lichamen ook deden, van twee kanten opvatten: 1^e als derivaten van koolwaterstoffen, als koolwaterstoffen, waarin één of meer H-atomen door de groep NH_2 (amidogroep) vervangen zijn, en 2^e als derivaten van het ammoniak, als NH_3 , waarin één of meer waterstofatomen door eene rest van een koolwaterstof zijn vervangen. Dat deze opvatting juist is volgt uit hunne vormingswijze, uit de koolwaterstoffen, waarin H door een halogeen is vervangen, met NH_3 , bv.



dit voorbeeld gevormde lichaam dus noemen amidomethaan, d. w. z. methaan, waarin 1 H door de amidogroep is vervangen, of methylamine, d. i. ammoniak, waarin 1 H door de groep methyl is vervangen.

Voor de hoogere termen geldt hetzelfde dat wij bij de vroeger behandelde lichamen ook opmerkten: de substitueerende groep, hier NH_2 , kan zich aan een primair, secundair of tertiair C-atoom bevinden. Wij zullen dus reeds bij den 3^{den} term, het amidopropaan, twee isomeren hebben. $CH_3 - CH_2 - CH_2 NH_2$ en $CH_3 - CHNH_2 - CH_3$. Het eerste lichaam is het primaire of normale, het tweede het secundaire amidopropaan of isopropylamine. Bij den 4^{den} term ontmoeten wij reeds een tertiaire amidokoolwaterstof het trimethylcarbinolamine



De hier gebruikte benaming, van primaire, secundaire en tertiaire, is goed als men van amidokoolwaterstoffen spreekt; noemt men ze aminen, dus NH_3 derivaten, dan is een primair amine zulk een, waarin de N slechts met 1 C-atoom verbonden is, bv. H_2NCH_3 ; een secundair amine zulk een, waarin de N met 2 C-atomen in verbinding staat, bv. $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$; een tertiair amine dat, waarin de N met 3 C-atomen verbonden is, bv. $\text{N}(\text{CH}_3)_3$.

Er kunnen in een koolwaterstof ook meerdere H-atomen door NH_2 vervangen worden, maar naar het schijnt niet meer dan één aan hetzelfde C-atoom; althans wij kennen met zekerheid geene koolwaterstoffen, waarin 2 H-atomen van hetzelfde C-atoom door NH_2 vervangen zijn; als wij ze trachten te bereiden schijnt het er mede te gaan als met de hydroxylverbindingen, zij splitsen ammoniak af en leveren imidoverbindingen of hunne derivaten. Evenmin kennen wij koolwaterstoffen, waarin 3 H-atomen van hetzelfde C-atoom door NH_2 vervangen zijn, in hunne plaats vormen zich (amidoimidoverbindingen, amimiden) gewoonlijk cyaanverbindingen.

Wij zullen ons in de eerste plaats bezighouden met de primaire aminen en ook de secundaire en tertiaire daarbij bespreken.

Gaan wij dus hunne eigenschappen na en wel diegene, welke zij aan de rest van het ammoniak verschuldigd zijn. Deze zullen natuurlijk eigenschappen moeten zijn, die ook aan het ammoniak toekomen. De hoofdeigenschap van het ammoniak, waaraan wij het gewoonlijk ook herkennen, is wel zich direct met zuren te kunnen verbinden tot lichamen, die zich als zouten gedragen; d. w. z. voor dubbele ontleding geschikt zijn en waarin eene onbekende atoomgroep NH_4 de rol speelt van metaal. Wij herkennen die eigenschap van het ammoniak bv. als wij twee gelijke cylinderglazen nemen, het ééne

gevuld met droog ClH , het andere met droog NH_3 , beide kleurlooze gassen; zij verbinden zich dan onmiddellijk tot het witte vaste lichaam NH_4Cl . Doen wij dezelfde proef met het methylamine, dat ook gasvormig is bij de gewone temperatuur, dan zien wij volkomen hetzelfde verschijnsel plaats vinden, er vormt zich eene vaste stof, de verbinding van methylamine met HCl , dus $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$ of $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$. Hetzelfde heeft plaats bij de hoogere termen. Uit NH_3HCl of NH_4Cl kan door basen het NH_3 weer vrij gemaakt worden; deze nemen het zuur weg om er een zout en H_2O mede te vormen. Ditzelfde gebeurt met de verbindingen der zuren met aminen; bv. uit $\text{CH}_3\text{NH}_2\text{HCl}$ ontstaat door KOH : KCl , H_2O en CH_3NH_2 . Dezelfde eigenschappen toonen ook de secundaire en tertiaire aminen. Ook met de andere zuren vormt het NH_3 zulke als zouten zich gedragende verbindingen, evenzoo de aminen. Onder de NH_3 zouten is karakteristiek het salpetrigzure zout, om zijne onbestendigheid; het verval reeds bij de gewone

temperatuur in N_2 en $2\text{H}_2\text{O}$ $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \text{N} & \text{H} & \text{H} & \text{H} \\ \hline \text{N} & \text{O} & \text{O} & \text{H} \\ \hline \end{array}$. Ditzelfde zal

ook bij de primaire aminen plaats hebben, maar daar er één H-atom door eene koolwaterstofrest is gesubstitueerd, kunnen er slechts één molecuul H_2O en een molecuul bestaande uit OH en de koolwaterstofrest, dat is

een alcohol, gevormd worden, aldus: $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \text{N} & \text{CH}_3 & \text{H} & \text{H} \\ \hline \text{N} & \text{O} & \text{O} & \text{H} \\ \hline \end{array}$. Bij de

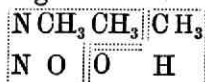
secundaire aminen, waarin twee koolwaterstofresten voorkomen, zal het proces niet zoover gaan, en zal alleen H_2O gevormd worden. Het overige blijft verbonden en

valt niet uiteen $\begin{array}{|c|c|c|c|} \hline \text{N} & \text{CH}_3 & \text{CH}_3 & \text{H} \\ \hline \text{N} & \text{O} & \text{O} & \text{H} \\ \hline \end{array}$ er ontstaat een lichaam dat,

als derivaat van NH_3 beschouwd, NH_3 is waarin 2 H-atomen

door koolwaterstofresten en één door de atoomgroep $N=O$ is vervangen; deze groep draagt den naam van nitrosogroep; de verbinding is dus eene nitrosoverbinding.

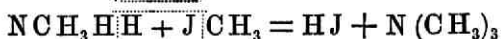
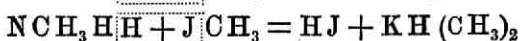
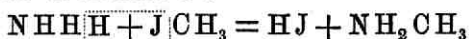
Bij de tertiaire aminen is geen H-atoom meer, dat met de groep OH van het NO_2H water zou kunnen vormen; zij zullen dus niet worden aangegrepen door NO_2H en mocht men de omstandigheden zóó inrichten dat er werking plaats had, dan zou er weer de vorige nitrosoverbinding ontstaan, nevens een alcohol.



De inwerking van het NO_2H op aminen is dus van veel belang, daar zij ons ten eerste eene vormingswijze der alcoholen leert kennen of anders uitgedrukt eene overgangswijze van aminen tot alcoholen, en wel dat dit alleen plaats heeft bij diegene welke de groep NH_2 bevatten, en dat het eindresultaat is: dat de groep NH_2 , in de koolstofverbinding, vervangen wordt door de groep OH . Daar deze werking alleen plaats heeft bij primaire aminen geeft zij ons ook een middel aan de hand deze van de secundaire en tertiaire te onderscheiden. De secundaire geven nitrosaminen bv. $(C_2H_5)_2N-N=O$ die onder anderen door hunne onoplosbaarheid in water gekenmerkt zijn; zij bevatten de éénwaardige groep $-N=O$ aan de N gebonden, dus de eigenaardigheid van twee aan elkander gebonden N-atomen. De tertiaire eindelijk worden slechts moeilijk aangegrepen.

Doch niet alleen tegenover zuren in 't algemeen en tegenover salpetrigzuur in 't bijzonder, gedragen zich de aminen als NH_3 , hunne overeenkomst gaat veel verder. De waterige oplossing van NH_3 reageert op rood lakmoes evenals de alkaliën, zij kleurt het blauw, reageert alkalisch, zooals men zegt; zij slaat verder uit metaalzoutoplossingen, (evenals de oplossingen der alkaliën), me-

taalhydroxyden neder, waarvan sommige met NH_3 eene oplosbare verbinding geven, in de overmaat van NH_3 worden opgelost, zooals men dit gewend is te zeggen; voornamelijk is dit karakteristiek ten opzichte van het koperhydroxyde, dat met eene donkerblauwe kleur in NH_3 oplost. Ook deze eigenschappen treffen wij aan bij de aminen. Het NH_4Cl geeft een dubbelzout met PtCl_4 ; ook dit doen de aminen. De halogenen werken op het NH_3 waterstof substitueerend bv. chloorwaterstof en joodstikstof vormend. Evenzoo gedragen zich de aminen bv. CH_3NH_2 geeft met J het CH_3NJ_2 ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ met Cl geeft $\text{C}_2\text{H}_5\text{NCl}_2$ enz. Het NH_3 werkt op de halogeenvbindingen der koolwaterstoffen zoodat er halogeenvwaterstof en een amine geboren wordt, ook dit doen de aminen bv.



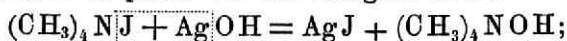
Men ziet uit het aangevoerde voldoende: dat er groote overeenkomst in eigenschappen bestaat tusschen NH_3 en de aminen; toch zijn er verschillen, en niet weinige ook. Wij zullen er hier eenige opnoemen. De ClH -verbindingen der aminen zijn meestal hygroscoopisch, die van NH_3 niet; zij zijn in absoluten alcohol oplosbaar, die van NH_3 niet; de dubbelverbindingen der chloorwaterstofzure aminen met PtCl_4 zijn veel oplosbaarder in water en in alcohol dan die van NH_3 . De dampen der aminen zijn brandbaar in de lucht, die van NH_3 alleen in zuurstofgas. De waterige oplossing van NH_3 gedraagt zich als die der alkaliën, die der aminen ook en wel zoo sterk dat zij, evenals de alkaliën, het NH_3 uit zijne verbindingen vrij maken. Deze overeenkomst met de alkaliën neemt toe, naarmate er meer

H-atomen van NH_3 door koolwaterstofresten vervangen zijn. De waterige oplossing van NH_3 lost de hydroxyden van zink, koper, cadmium, cobalt en nikkel op, de aminen alleen die van zink en koper, maar ook dat van aluminium, hetgeen het NH_3 niet doet. Eindelijk treffen wij bij de tertiaire aminen nog een opmerkelijk onderscheid aan, waaraan wij ze ook herkennen kunnen; deze lichamen leveren niet alleen verbindingen met de zuren maar ook met de halogeenwaterstofzuren en sommige andere aethers; bv. $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ verbindt zich met CH_3J tot $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$ tetramethylammoniumjodide; deze verbindingen hebben in samenstelling zeer veel overeenkomst met de halogeenwaterstofzuren verbindingen van NH_3 ; vergelijken wij bv. NH_4J ammoniumjodide met $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$, dan is het laatste het eerste, waarin de 4 H-atomen door methylgroepen vervangen zijn. Evenals het lichaam NH_4J zich bij verhitting splitst in NH_3 en HJ , zoo ook $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ in $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ en CH_3J ; dus in beide gevallen in de lichamen waaruit zij gevormd zijn. —

Evenals $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ zich met CH_3J verbindt, kan het zich met andere jodiden bv. $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ vereenigen en zoo $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{J}$ leveren.

Wij kunnen dus gemengde ammoniumverbindingen bereiden en het schijnt dat bv. $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2\text{NCl}$ bereid uit $(\text{CH}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_5)\text{N} + \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ of uit $(\text{C}_2\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)\text{N} + \text{CH}_3\text{Cl}$ hetzelfde lichaam is. Wij zeggen »het schijnt» omdat de methoden waarop men dit heeft willen bewijzen, onvoldoende zijn. Toch is het niet onwaarschijnlijk, dat zelfs bij de vorming van dergelijke verbindingen, de lichamen, waaruit zij gevormd worden, zich ten opzichte van elkander zóó plaatsen, als in de gebruikte omstandigheden het bestendigste is. Wij verwijzen hieromtrent naar het bl. 29 gezegde. — Uit NH_4J wordt door alkaliën het HJ weggenomen, om er H_2O en metaalhaloïde mede te vormen en NH_3 wordt vrij, niet alzo bij de gesubstitueerde ammoniumhaloïden, zij worden door alkaliën niet aangetast. Nemen wij evenwel eene andere base, die van een metaal

dat veel grooter neiging tot halogenen heeft, dus AgOH , dan vereenigt zich het halogeen met het Ag en de groep OH neemt de plaats van het halogeen in bv.



de zoo ontstaande lichamen zijn zeer sterke basen, gesubstitueerde ammoniumhydroxyden, in ons voorbeeld tetramethylammoniumhydroxyde, die met zuren, onder uittreding van water, zouten geven en zelfs zulke bestendige zouten, dat zij door KOH niet ontleed worden, de base dus door KOH niet in vrijheid wordt gesteld en bij gevolg sterker is dan KOH . Deze basen zijn kristalliseerbaar, zeer hygroscopisch, trekken het CO_2 uit de lucht tot zich, slaan metaalhydroxyden uit metaalzoutoplossingen neder, waarvan vele oplosbaar zijn in de overmaat, enz. Bij verhitting evenwel worden zij ontleed in tertiaire aminen en alcoholen of hunne ontledingsproducten: H_2O en een onverzadigde koolwaterstof. Opmerkelijk is ook dat de jodiden dezer basen zich met jood tot polyjodiden vereenigen, bv. $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J} + \text{J}_4$.

Wat de vormingswijzen der aminen aangaat, het is na het hier behandelde duidelijk, dat bij de vroeger opgegeven vormingswijze, uit halogeenwaterstoffen met NH_3 , steeds alle vier de aminen moeten ontstaan; want is bv. een molecuul CH_3NH_2 gevormd, dan verhoudt zich dit tegenover CH_3J als NH_3 , vormt dus dimethylamine en dit weer trimethylamine en eindelijk hieruit eene ammoniumverbinding, zoodat wij een mengsel krijgen van de halogeenwaterstofzure verbindingen dezer vier lichamen; gemakkelijk is de scheiding van de quaternaire verbinding daar deze door verdunde kaliloog niet aangetast wordt, terwijl uit de andere de aminen in vrijheid gezet worden, die, daar zij vluchtig zijn, afgedistilleerd kunnen worden. Hunne scheiding, die

zeer lastig is, zullen wij eerst later bespreken; evenals de verschillende andere vormingswijzen en bereidingswijzen der primaire en secundaire aminen, waardoor wij deze lichamen in zuiveren toestand kunnen krijgen. Voor de tertiaire aminen is de hier besproken vormingswijze ook tevens de bereidingswijze. Wij zijn evenwel niet aan de halogeenwaterstofzure aethers gebonden want ook andere samengestelde aethers, bv. het nitraat, leveren hetzelfde resultaat. Er ontstaan dan salpeterzure zouten der aminen. De aminen treden dikwijls op onder de droge distillatieproducten van vele stikstofhoudende lichamen van plantaardigen of dierlijken oorsprong.

Bespreken wij nu nog even een paar dezer lichamen iets nader: 1^e het **methylamine**. Dit is een gas, dat even beneden 0° C. vloeibaar wordt; het heeft een op NH₃ gelijkenden reuk. Het is van alle bekende gassen het oplosbaarste in water, dit lost bij de gewone temperatuur meer dan het duizendvoudig volumen op. De zouten zijn fraai gekristalliseerd en in water zeer gemakkelijk oplosbaar.

Het **dimethylamine** is ook een gas, dat bij + 8° C. vloeibaar wordt en een ammoniakalen reuk heeft.

Ook het **trimethylamine** is bij de gewone temperatuur gasvormig. Men vindt het in haringpekel, verder in *Chenopodium vulvaria*, in de bloesems van *Crataegus oxyacantha* en vele andere planten, die aan den onaangename reuk gemakkelijk te herkennen zijn. Men verkrijgt het in grooten overvloed uit de spoeling van de alcoholbereiding uit beetwortelen *) en brengt het in toepassing tot het voortbrengen van lage temperatuur. Het kookt nl. bij + 8° C.

*) Wij zullen later het lichaam leeren kennen dat het trimethylamine levert.

onder gewonen druk en vereischt bij de gewone temperatuur slechts eene drukking van 2 à 3 atmosfeeren om vloeibaar te worden.

Het **tetramethylammoniumhydroxyde** is gekristalliseerd, zeer hygroskopisch en trekt begeerig CO_2 uit de lucht aan. De zouten zijn fraai gekristalliseerd.

2^e Het **aethylamine** is eene sterk ammoniakaal riekende vloeistof, die bij 18°C . kookt en met water in alle verhoudingen mengbaar is.

Ditzelfde geldt ook van het **diaethylamine**, dat bij 57°C . kookt. Het nitrosodiaethylamine, dat er door NO_2H uit ontstaat, is eene in water niet oplosbare bij 177°C . kokende vloeistof.

Het **triaethylamine** is eene bij 89°C . kokende in water weinig oplosbare vloeistof.

Het **tetraethylammoniumhydroxyde** is gekristalliseerd en zeer hygroskopisch, het vervalt reeds bij 100°C . in triaethylamine, aethyleen en water.

De nu volgende termen zijn meestal vloeibaar, alleen de hoogste zijn vast. Wij merken verder nog op, dat er ook secundaire en tertiaire aminen bekend zijn waarin verschillende koolwaterstofresten voorkomen bv. methylaethylamine $(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}$, methyldiaethylamine $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, methylaethylamylamine $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_{11})$ enz.

Reeds gaven wij aan dat de groep NH_2 tweemaal in een koolwaterstof kan voorkomen, doch naar 't schijnt niet aan hetzelfde C-atoom; althans niet als er geen H door andere groepen of resten vervangen is. Wij kunnen bv. bij de werking van NH_3 op het symmetrische

dibroomaethaan of aethyleenbromide, het diamine

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NH}_2 \end{array}$$

aethyleendiamine genaamd, verkrijgen. Nevens dit lichaam zullen verdere substitutieproducten ontstaan, daar het de eigenschap van het NH_3 heeft om op **geha-**

logeneerde koolwaterstoffen te werken, bv.

$$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C H}_2 - \text{N} - \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C H}_2 - \text{N} - \text{C H}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$$
 diaethyleendiamine, dat op zijne beurt zich nog als NH_3 gedraagt en tot de vorming van triaethyleendiamine aanleiding geeft. Overigens kunnen wij ook, uit de diaminen, gemengde aminen bereiden, bv. door $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ op aethyleendiamine of diaethyleendiamine te laten werken;

in 't laatste geval ontstaat

$$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\ | \\ \text{C H}_2 - \text{N} - \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C H}_2 - \text{N} - \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$$
 diaethyleendiamine.

De tertiaire diaminen kunnen ook ammoniumverbindingen vormen. Opmerkelijk is het dat de primaire diaminen zich met een molec. H_2O verbinden, tot zeer bestendige verbindingen, bv. $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$.

De diaminen geven zouten met 2 moleculen van een éénbasisch zuur, daar zij twee ammoniakresten bevatten. Met NO_2H geven zij de corresponderende glycolen of hunne inwendige anhydriden bv. aethyleendiamine geeft aethyleenoxyde, nevens stikstof en water.

b. Amidoalcoholen of hydraminen.

Van de lichamen die behalve de amidogroep nog halogeenatomen, in plaats van H-atomen aan de C gebonden, bevatten is slechts weinig bekend. Zij, die het halogeen en de NH_2 -groep aan hetzelfde C-atoom bevatten, zullen vermoedelijk zeer onbestendig zijn en halogeenwaterstof afsplitsen, waardoor imido- of cyaanverbindingen ontstaan. Bestendiger zullen deze lichamen zijn als de H-atomen van de NH_2 -groep door koolwaterstofresten vervangen zijn. bv. uit methyleenjodide en trimethylamine krijgt men $\text{CH}_2\text{JN}(\text{CH}_3)_3\text{J}$, waaruit door AgOH eerst het $\text{CH}_2\text{JN}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ joodmethyleentrimethylammoniumhydroxyde geboren

wordt, dat door meer Ag OH in $\text{CH}_2.\text{OH}.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{OH}$ methyleenhydroxyltrimethylammoniumhydroxyde overgaat. Later leeren wij nog eene andere vormingswijze voor deze lichamen kennen. De lichamen der tweede klasse, die het halogeen en de NH_2 -groep aan verschillende C-atomen bevatten, zullen vermoedelijk bestendiger zijn en bestendiger worden naarmate het halogeen verder van de NH_2 -groep verwijderd is, doch ook zij zullen altijd neiging tot afsplitsing van halogeenwaterstof moeten vertoonen, vooral bij verhitting, omdat zij, tegelijk amine en halogeenverbinding zijnde, in zichzelf de beide tot inwerking geschikte elementen bevatten. Het is tot nog toe niet gelukt deze lichamen uit de dihalogeenkoolwaterstoffen te bereiden, deze geven steeds diaminen; door invoering van halogeen, nadat de amido-groep is ingevoerd, schijnt het ook niet te gelukken, omdat het halogeen eerst op de H van de NH_2 -groep werkt, zoo geeft bv. aethylamine, $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NCl}_2$ dichlooraethylamine. Beter gaat het als men tertiaire aminen op dihalogeenkoolwaterstoffen laat werken, bv. triaethylamine en aethyleenbromide vereenigen zich tot het bromide van triaethylbroomaethylammoniumhydroxyde,

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Br} \end{array}$$
 waaruit bv. met AgNO_3

het nitraat ontstaat.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Br} \\ | \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NO}_3 \end{array}$$
 Door AgOH

ontstaat niet het corresponderende ammoniumhydroxyde-derivaat, maar het tweede Br-atoom gaat tevens als BrH weg en er ontstaat eene onverzadigde verbinding

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH}_2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{OH} \end{array}$$
 triaethylvinylammoniumhydroxyde. Daar dus de halogeenverbindingen onbekend zijn kunnen wij de amidoalcoholen er niet uit bereiden, maar moeten daartoe andere wegen inslaan.

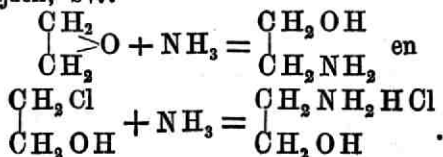
Bij hen moeten wij ook dadelijk twee klassen onderscheiden, zij die NH_2 en OH aan hetzelfde C-atoom en zij die de beide groepen aan verschillende C-atomen bevatten.

Tot de 1^e klasse behooren die lichamen, die door additie van NH_3 aan de aldehyden ontstaan, dus de aldehydeammoniakverbindingen.

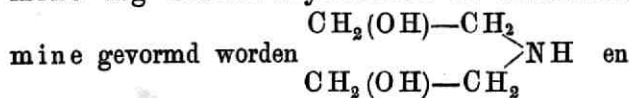
Tot de 2^e behooren zij, die door de additie van NH_3 aan de isomeren der aldehyden, de oxyden der koolwaterstofresten bv. aethyleenoxyde, ontstaan. De laatste kunnen ook gevormd worden uit de halogeenalcoholen, bv. de chloorhydrinen der glycolen enz.

Van de eerste klasse der amidoalcoholen spraken wij reeds (blz. 186 en 193), als vrij onbestendige lichamen, die gemakkelijk H_2O en NH_3 verliezen en andere producten leveren en door zuren in aldehyde en NH_3 worden ontleed. Ook hunne vormingswijze, door NH_3 te leiden in eene aetherische oplossing der aldehyden, waarin het gevormde aldehydeammoniak weinig oplosbaar is, werd aldaar besproken. Zij zijn meestal fraai gekristalliseerde lichamen. Ook het chloraal zeiden wij reeds (blz. 198) verbindt zich met NH_3 tot chloraalmoniak $\begin{matrix} \text{C Cl}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{N} \end{matrix} \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H}_2 \end{matrix} \\ | \\ \text{H} \end{matrix}$ dus een lichaam dat tegelijk alcohol, amine en chloorverbinding is. De amine-natuur dezer lichamen is moeilijk aan te toonen, daar zij met zuren geen verbindingen leveren, maar ontleed worden.

De lichamen uit de tweede klasse der amidoalcoholen (hydraminen) zijn niet gekristalliseerd, althans voor zoover zij bekend zijn. Men verkrijgt ze op de beide bovengenoemde wijzen, bv.:

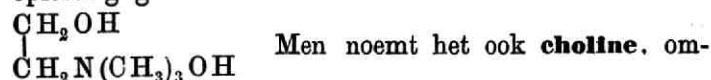


Deze aminen gedragen zich weder als NH_3 , zoodat behalve het oxaethylamine of aethyleenhydramine nog dioxaethylamine en trioxaethylamine gevormd worden



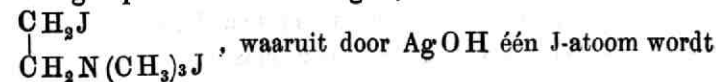
Het zijn, dikke sterk alkalisch reageerende vloeistoffen, die bij verhitting ontleed worden, met zuren verbindingen aangaan, die goed kristalliseeren, platinaverbindingen geven enz.

Evenals het NH_3 zich met aethyleenoxyde verbindt en op aethyleenchloorhydrine werkt doen dit ook de aminen, en ontstaan substitutieproducten van de hydraminen. Onder deze is vooral van belang het oxaethyltrimethylammoniumhydroxyde, dat uit de beide genoemde verbindingen met trimethylamine in waterige oplossing geboren wordt.



het 't eerst in de gal gevonden is. Het kristalliseert, maar is zeer hygroskopisch. Het absorbeert het CO_2 uit de lucht, geeft eene kristalliseerbare verbinding met HCl , eene platinaverbinding, die goed kristalliseert, enz. Men kan het, behalve door synthese, ook verkrijgen uit eene gecompliceerd amine, dat in het witte mostaardzaad voorkomt en sinapine heet. Men kent het sinapine alleen in verbinding met zuren, tracht men het uit deze verbindingen vrij te maken, dan vervalt het in sinapinezuur en choline.

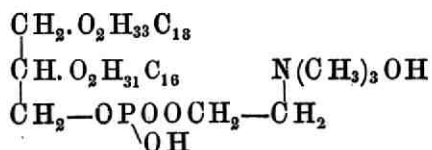
Door verhitting van choline met HJ worden beide OH -groepen door J vervangen, en ontstaat dus



weggenomen en door OH vervangen, het andere treedt tevens als HJ uit, zoodat een onverzadigd lichaam optreedt

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{CHN}(\text{CH}_3)_3\text{OH} \end{array}$$
 dat den naam van **neurine** draagt.

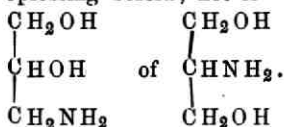
Het neurine is gekristalliseerd maar zeer hygroskopisch en gelijkt in eigenschappen op het choline. Men verkrijgt het uit het **lecithine**, dat zeer verspreid in het dierlijk organisme, vooral in zenuwen, hersenen en eidojer voorkomt, door koken met barytwater. Het is niet zeker of het lecithine eene verbinding van het choline dan wel van het neurine is, maar het levert bij splitsing neurine. Het lecithine is eene gekristalliseerde stof, die wij reeds vroeger als derivaat van het glycerine aanhaalden, (bl. 169). Het vormt zoowel met zuren als met basen verbindingen, is dus zelf zuur en base of amine te gelijk. Bij koking met zuren of alkaliën splitst het zich in glycerinephosphorzuur, palmitinezuur en oleïnezuur benevens neurine, het kan dus zijn:



dwz. glycerine waarin ééne OH-groep door palmitinezuur, ééne door oleïnezuur en eene door phosphorzuur geaetherificeerd zijn, terwijl in de rest van het driebasische phosphorzuur nog één H-atoom door eene rest van het choline is vervangen, of wel door eene rest van het neurine, omdat dit laatste bij de splitsing optreedt; het bevat dan een H-atoom minder, hetgeen onmogelijk door de analyse is uit te maken. Door oxydatie met salpeterzuur gaat het choline in muscarine, het giftige bestanddeel van de *Agaricus muscarius* over, wel-

licht is dit het corresponderende aldehyde. Het schijnt door andere oxydatiemiddelen in betaine over te gaan, waarover later.

Ook zijn er aminen bekend, die tevens meerwaardigen alcohol zijn, bv. glyceramine, uit het dibroomhydrine van glycerine met waterige NH_3 oplossing bereid, het is



Nog moeten wij hier even een lichaam aanhalen dat door koken van chitine (het reeds op blz. 207 als glucoside genoemde lichaam) met geconcentreerd ClH verkregen is en een zoutzure verbinding van glucoseamine te zijn schijnt, dwz. van glucose, waarin ééne OH -groep door NH_2 is vervangen. In vrijen toestand is het amine zeer gemakkelijk ontleedbaar. Het schijnt zoowel aldehyde als alcohol en amine te zijn.

c. Amidozuren.

Wij zouden nu moeten overgaan tot die lichamen, die een dubbel gebonden O-atoom benevens de NH_2 -groep bevatten; ook hiervan kunnen wij twee klassen verwachten, naar gelang de O en de NH_2 -groep aan één of aan twee C-atomen gebonden zijn; zij zijn dan tegelijk aldehyden en aminen. De eerste klasse behandelen wij later als derivaten van de zuren, evenals wij dit vroeger voor de corresponderende halogeenvverbindingen ook gedaan hebben. Van de tweede klasse is nog niets bekend, behalve het zoo even genoemde glucoseamine.

Wij wenden ons dus nu tot de zuren, waarin één of meer H-atomen door NH_2 vervangen zijn: de amidozuren. Zooals de naam uitdrukt zijn deze lichamen, zoowel zuur, als amine, bezitten dus in zich zelf eigenschappen, die elkaar als 't ware neutraliseeren, opheffen.

Nemen wij het amidoazijnzuur als voorbeeld $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$,

dan zien wij dat dit lichaam bestaat uit eene rest van methylamine en de groep carboxyl. Reeds bij de alcoholzuren zagen wij: dat lichamen met twee tegenovergestelde functies eigenaardige eigenschappen bezitten; bij hen had men de eigenschappen van basen en zuren en derhalve onder allerlei omstandigheden vorming van een zout, hetzij uit één, hetzij uit meer moleculen, te verwachten, onder afscheiding van water. Hier hebben wij lichamen, die tegelijkertijd amine en zuur zijn en wij weten dat de aminen zich met zuren verbinden, wij zullen dus bij deze lichamen de neiging moeten bespeuren zich als neutrale verbindingen te gedragen, bestaande uit één of uit twee moleculen bv.



op de wijze der ammoniakverbindingen met zuren. Duidelijk is het dat, door zuren bv. ClH, dit verschijnsel opgeheven en eene ammoniakverbinding van ClH gevormd wordt bv.

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2\text{HCl} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, waardoor het lichaam

de zure eigenschappen terug krijgt, daar de H van de carboxylgroep weer disponibel wordt; terwijl ook door alkaliën de neutraliteit zal opgeheven worden en zouten zullen ontstaan, die zich dan nog als amine kunnen gedragen bv.

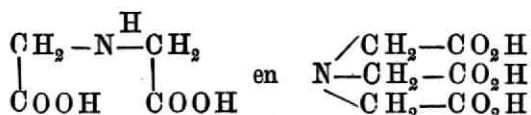
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOK} \end{array}$. Deze lichamen zullen dus, zooals

men gewoonlijk zegt, zoowel met zuren als met basen, zouten kunnen vormen.

Bovendien zal de groep NH_2 nog al de overige eigenschappen van de NH_2 -groep der primaire aminen bezitten, dus door NO_2H zal zij uitgedreven en door OH vervangen worden, onder N_2 ontwikkeling; bv.

$\begin{array}{c} \text{H O N O} \\ | \quad | \\ \text{C H}_2 \text{ N H H} \end{array}$; wij zien hier weder eene vormingswijze der alcoholzuren.

De groep NH_2 zal verbindingen geven met de hydroxyden van sommige metalen bv. koper, zink enz.; hare H-atomen zullen nog vervangbaar zijn door andere groepen, bv. CH_3 , C_2H_5 enz., bij de inwerking van de halogeenverbindingen der koolwaterstofresten. Daar verder het lichaam bestaat uit NH_3 , waarin 1 H-atoom door eene rest van het azijnzuur $\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ is vervangen, mogen wij verwachten dat ook twee en drie H-atomen van het NH_3 door dergelijke groepen te vervangen zijn, zoodat wij ook lichamen als:



kunnen aantreffen.

Kortom alles wat wij bij de aminen gezien hebben is hier van toepassing. De bereidingswijze dezer lichamen is ook analoog aan die der aminen, nl. uit de gehalogeneerde zuren of beter hunne aethers met NH_3 .

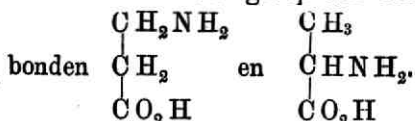
Gaan wij nu eenige dezer lichamen na.

De eerste term is het amidomierenzuur $\begin{array}{c} \text{N H}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{C} = \text{O} \\ \backslash \quad / \\ \text{O H} \end{array}$,

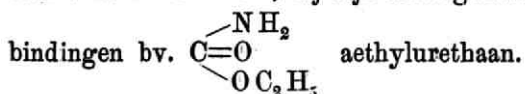
de tweede amidoazijnzuur $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{ N H}_2 \\ | \\ \text{C O}_2 \text{H} \end{array}$, de derde ami-

dopropionzuur, waarvan wij twee isomeren verwachten, nl. één met de NH_2 -groep aan een primair C-atoom

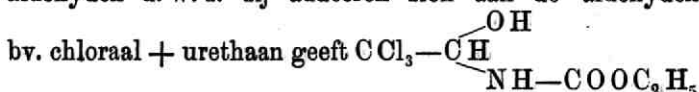
en één met deze groep aan een secundair C-atoom ge-



Het is wel zonder meer duidelijk: dat de 1^e term zich eenigszins afwijkend zal moeten gedragen, omdat daarin de NH₂-groep aan hetzelfde C-atoom zich bevindt waarmee ook de dubbel gebonden O en de groep OH vereenigd zijn. Dit lichaam is dan ook nog veel onbestendiger dan de NH₃-verbinding der aldehyden, die steeds NH₃ of H₂O trachten te verliezen. Het **amidomierenzuur** of carbaminezuur is in vrijen toestand niet bekend, het ontleedt zich in NH₃ en CO₂. Toch kennen wij er zouten en aethers van. De aethers ontstaan onder andere als men bij lage temperatuur NH₃ laat inwerken op de gehloorde mierenzure aethers. Men noemt ze **urethanen**; zij zijn fraai gekristalliseerde ver-

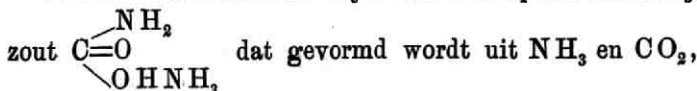


De urethanen gedragen zich als NH₃ tegenover de aldehyden d. w. z. zij addeeren zich aan de aldehyden



of wel er treedt H₂O uit bv. aethylaldehyde + urethaan geeft $\text{C H}_3 - \text{C H} \begin{array}{l} \text{N H} - \text{C O O C}_2 \text{ H}_5 \\ \diagdown \\ \text{N H} - \text{C O O C}_2 \text{ H}_5 \end{array}$.

Van de zouten noemen wij in de eerste plaats het NH₃-



door beide in drogen toestand samen te laten komen. Het is een wit poeder of, als men de beide gasen in absoluten alcohol te samen brengt, dunne blaadjes. Reeds

bij de gewone temperatuur, sneller bij verwarming, splitst het zich weder in de beide lichamen, waaruit het ontstaan is. Door opneming van water gaat het in

koolzure ammoniak over $\begin{array}{l} \text{OHNH}_3 \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{OHNH}_3 \end{array}$; op deze ontleding

komen wij later nog terug. Toch ontstaat door inleiden van CO_2 in eene waterige oplossing van NH_3 aanvankelijk amidomierenzure ammoniak.

Men kent ook andere zouten, die alle oplosbaar zijn in water, maar door H_2O opneming in koolzure zouten overgaan. Leidt men bv. in de oplossing van een calcium- (of barium-)zout, waarbij men ammoniak gevoegd heeft, koolzuurgas, dan ontstaat geen neerslag; maar door toevoeging van op 0°C . afgekoelden alcohol slaat amidomierenzuur calcium neer. Laat men de oplossing evenwel eenigen tijd bij de gewone temperatuur staan, of verwarmt men haar, dan ontstaat een neerslag van calciumcarbonaat. Veel minder bestendig dan het calciumzout is het bariumzout.

Door bij de bereiding der amidomierenzure zouten of aethers, in plaats van NH_3 , aminen te nemen, die zich op dezelfde wijze gedragen, verkrijgt men natuurlijk substitutieproducten; bv. uit CO_2 en aethylamine ontstaat

$\begin{array}{l} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{C}=\text{O} \\ \text{OHNH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ aethylaminezout van aethylcarbaminezuur enz.

De overeenkomstige zwavelverbindingen worden op dezelfde wijze gevormd; zoo geeft eene alcoholische oplossing van NH_3

met CS_2 $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CS} \\ \text{SHNH}_3 \end{array}$ het ammoniakzout van thiosulfocarbaminezuur, en als men aethylamine neemt het aethylaminezout

van het aethylthiosulfocarbaminezuur $\begin{array}{l} \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \text{CS} \\ \text{SHNH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$.

Uit kooloxysulfide en NH_3 ontstaat een zout van het thiocarbaminezuur $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} \\ // \quad \backslash \\ \text{O} \quad \text{S} \\ \quad \quad | \\ \quad \quad \text{H} \quad \text{NH}_3 \end{array}$. Een aether van dit zuur ontstaat als men op den aether van het chloorthiomierenzuur (blz. 281) NH_3 laat werken. Isomeer met dezen aether is het xanthoogenamide, waarover later.

De tweede term, het **amidoazijnzuur**, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ ook glycocoll genaamd, omdat het 't eerst bij de koking van lijn met zwavelzuur is ontdekt en een zoeten smaak heeft, ontstaat, behalve door de werking van NH_3 op halogeenaazijnzuur, op vele andere later aan te geven wijzen. Het komt in het dierlijk organisme voor, soms vrij, doch meestal in verbinding met andere stoffen tot zeer samengestelde lichamen, bv. hippuurzuur, glycolcholzuur, en eiwitachtige lichamen, die dan door koking met zuren: glycocoll, nevens andere stoffen, geven. Men krijgt hierbij het glycocoll verbonden met zuren, waaruit het door basen, als loodhydroxyde of zilverhydroxyde, in vrijheid gezet wordt. Het is eene fraai kristalliseerende zelfstandigheid, die bij verhitting, boven het smeltpunt 170°C , ontleed wordt, waarbij onder verkoling NH_3 , en methylamine optreden. Ook bij verhitting met basen wordt het ontleed, sommige, bv. barythdraat, geven methylamine, de alkaliën daarentegen NH_3 . De waterige oplossing reageert op lakmoes neutraal. Het amidoazijnzuur geeft met basen zouten, die alkalisch reageeren, omdat zij vrij amine zijn bv. met KOH $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOK} \end{array}$; de aethers van het glycocoll worden gemakkelijk ontleed, wij zullen later bespreken waarom. Als amine geeft het amidoazijnzuur met zuren fraai kristalliseerende zouten. Opmerkelijk is 't dat ClH twee verbindingen geeft, ééne met één molecuul en ééne met twee mole-

culen glycocoll. Dit wordt verklaarbaar als wij ons herinneren: dat het lichaam tegelijkertijd twee tegenovergestelde functies vervult, die elkander opheffen kunnen,

bv. op de volgende wijze $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH}_2 \text{H} \text{O} \text{C} \text{O} \\ | \quad \quad \quad \quad \quad \quad | \\ \text{C} \text{O} \text{O} \quad \text{H} \text{H}_2 \text{N} \quad \text{C} \text{H}_2 \end{array}$; zoodat van

twee moleculen de carboxylgroep van het ééne met de amidogroep van het andere verbonden is. Door één mo-

lecuaal ClH zal dan $\begin{array}{c} \text{H} \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{NH}_2 \quad \text{C} \text{O} \\ | \quad \quad \quad \quad | \\ \text{C} \text{O} \text{O} \quad \text{H} \text{H}_2 \text{N} \quad \text{C} \text{H}_2 \\ \quad \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \quad \text{O} \text{H} \end{array}$ ontstaan, d. w. z.

het ClH zal de vereeniging tusschen NH_2 en COOH opheffen, eerst éénmaal en dan door toevoeging van meer

ClH ook de tweede, zoodat $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH}_2 \text{H} \text{Cl} \\ | \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad | \\ \text{C} \text{O} \text{O} \text{H} \end{array}$ ontstaat. Beide

lichamen zijn gedeeltelijk zuur, gedeeltelijk ammoniakzout. De laatste geeft met Pt Cl_4 een zeer oplosbaar dubbeltzout. Het glycocoll gaat ook met vele zouten fraai kristalliseerende verbindingen aan, wellicht omdat het zelf eenigszins een ammoniakzout is en deze dit verschijnsel meer vertoonen. Als amine geeft het glycocoll verbindingen met de hydroxyden van sommige metalen, bv. Cu , Hg , Ag , die dit ook met NH_3 doen. Men gebruikt dit zelfs als herkenningmiddel, het koperoxyde lost nl. in eene heete glycocoll oplossing evengoed op als in eene NH_3 oplossing en geeft eene donkerblauwe verbinding, die bij afkoeling kristalliseert. Uit deze verbinding wordt door alkaliën geen koperhydroxyde neergeslagen, zij lost in kaliloog op en geeft wellicht de

verbinding $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH} \text{Cu} \text{NH} \text{CH}_2 \\ | \quad \quad \quad \quad | \\ \text{C} \text{O} \text{O} \text{K} \quad \quad \quad \quad \text{C} \text{O} \text{O} \text{K} \end{array}$. Met NO_2H geeft

het glycocoll, stikstof nevens glycolzuur, de NH_2 groep wordt dus door OH vervangen.

Maar ook de overige eigenschappen der aminen treffen wij aan, de H-atomen van de groep NH_2 kunnen vervangen zijn door resten van koolwaterstoffen. Wij verkrijgen deze lichamen door in plaats van NH_3 op halogeenzijnzuur te laten werken, aminen te nemen. Wij noemen van deze verbindingen bv. het methylglycocol

of **sarkosine** $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NHCH}_3 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, dat uit methylamine en

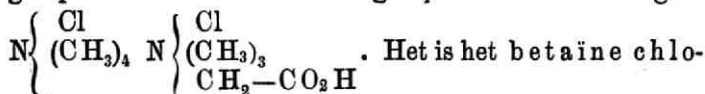
chloorazijnzuur gevormd wordt, maar ook als ontledingsproduct van later te bespreken lichamen optreedt. Het kristalliseert goed, is ontleed sublimeerbaar en vertoont, evenals het glycocol de eigenschappen, die aan de functiën amine en zuur toekomen. Door aethylamine op chloorazijnzuur te laten werken ontstaat aethylglycocol. Neemt men de secundaire aminen bv. diaethylamine dan ontstaat een diaethylglycocol en met de tertiaire aminen ontstaan verbindingen analoog aan die welke zij met andere halogeenvbindingen aangaan. Toch treffen wij een onderscheid aan; terwijl bv. methyljodide zich met trimethylamine verbindt en het ontstaande jodide door alkaliën niet aangegrepen wordt is dit hier wel het geval. Dáár hadden wij, bv. $\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{CH}_3\text{J} = \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{J}$ en daaruit met AgOH , $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$, hier hebben wij:

$\text{N}(\text{CH}_3)_3 + \text{ClH}_2\text{C}-\text{COOH} = \begin{array}{c} \text{Cl} \\ | \\ \text{N}-(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$, welk

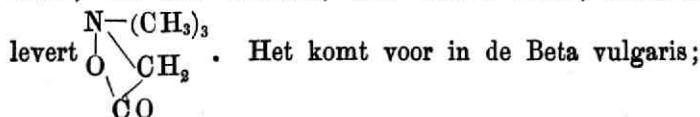
lichaam door alkaliën in $\begin{array}{c} \text{N}-(\text{CH}_3)_3 \\ \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CO} \end{array}$ omgezet wordt, d.w.z.

er wordt een zout gevormd door uittreding van de groep OH, die in de plaats van Cl is gekomen, en H van het carboxyl. Dat dit gebeurt kan ons niet verwonderen, daar wij weten dat de ammoniumhydroxyden (zie blz.

335) zulke sterke basen zijn. Het kan dus wel niet anders dan dat, als het lichaam, hetwelk aan de ééne zijde ammoniumhydroxyde en aan de andere zijde zuur is, gevormd wordt, onmiddellijk de elementen van het water uittreden. Dat het hier gevormde chloride door alkaliën ontleed kan worden, doet ons dus den invloed kennen van de groep carboxyl. Wij hebben hier nl. met een lichaam te maken dat een derivaat is van het tetramethylammoniumchloride en wel zóó dat in ééne der methylgroepen één H-atom door de groep COOH is vervangen.



ride, dat door alkaliën, mits niet te sterk, **betaïne**



het chloride ontstaat behalve door de bovengenoemde synthese ook door voorzichtige oxydatie van het chloorwaterstofzure choline (zie blz. 343), het jodide bij de inwerking van methyljodide op glycocoll, dus op dezelfde wijze als bij de aminen. Het betaïne kristalliseert goed, maar is zeer hygroskopisch. Door sterke kaliloog geeft het bij verhitting trimethylamine (zie blz. 336). Doch niet enkel door onveranderde resten van koolwaterstoffen zijn de H-atomen van de NH₂ groep van het glycocoll substitueerbaar maar ook door gesubstitueerde. Is het glycocoll NH₃, waarin 1 H door de rest van het azijnzuur, CH₃-COOH, is vervangen, dan kan men dit ook van de beide overige H-atomen verwachten en vermoeden dat deze lichamen nevens glycocoll zullen ontstaan bij de werking van NH₃ op halogeenzijnzuur, evenals de secundaire en tertiaire aminen ontstonden bij de werking van NH₃ op halogeenkoolwaterstoffen. Werkelijk is 't ook het

geval; nevens glycocoll vormen zich de lichamen:

$\text{HN} \begin{cases} \text{CH}_2-\text{COOH} \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{cases}$ en $\text{N}(\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H})_3$ di- en tri-glycolamidezuur genaamd.

Van den 3den term het amidopropionzuur hebben wij natuurlijk twee isomeren, het α amidopropionzuur of

alanine $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ en het β amidopropionzuur.

Het eerste gaat door NO_2H in gistingmelkzuur over. Beide zijn gekristalliseerd en hebben eigenschappen analoog aan die van het glycocoll. Van de hoogere termen: het α amidoboterzuur of propalanine, het α amidoisovaleriaanzuur of butalanine, het α amidoisocapronzuur of **leucine**, is alleen het laatste nog zeer belangrijk. Alle zijn gekristalliseerd. Het leucine laat zich bij voorzichtige verhitting ontleed sublimeren. Men vindt het in eenige dierlijke vloeistoffen, en het treedt dikwijls op als ontledingsproduct van eiwitstoffen. Verwarmt men leucine zacht met eene verzadigde koperacetaatoplossing dan slaat de koperverbinding neer.

Men kent ook amidoderivaten van de oxyzuren bv.

een amidomelkzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NH}_2 \\ | \\ \text{CHOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ of $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ **serine**

genaamd. Het gaat door NO_2H in glycerinezuur over, en wordt verkregen, nevens leucine en tyrosine, door koken van sericine met verdunde zuren. Het sericine of zijdelijm is het in water oplosbare gedeelte van de ruwe zijde. Het onoplosbare gedeelte is het fibroïne. Over beide spreken wij later nog.

Als serine waarin een O-atoom door S is vervangen

beschouwt men het **cystine**, dat soms als blaassteen voorkomt.

Ook amidoderivaten van tweebasische zuren zijn bereid bv. amidomalonzuur $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \text{H} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, dat bij verwarming in glycocoll en CO_2 uiteenvalt.

De volgende term is het amidobarnsteenzuur, $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{C} \text{H} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ of **asparaginezuur**, dat door NO_2H in appelzuur overgaat, in beetwortelmelasse voorkomt en als ontledingsproduct van eiwitstoffen optreedt.

Dan volgt het **amidoglutaarzuur** of glutaminezuur, dat men steeds nevens het asparaginezuur vindt.

Wij bespreken hier ten slotte nog het amidoethylsulfonzuur of **taurine** $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{SO}_3 \text{H} \end{array}$.

Zooals de formule doet zien is het te verkrijgen uit het chlooraethylsulfonzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{SO}_3 \text{H} \end{array}$ met NH_3 .

(Het chlooraethylsulfonzuur ontstaat uit het isaethionzuur, of oxyaethylsulfonzuur, (zie blz. 163) $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2 - \text{SO}_3 \text{H} \end{array}$ met

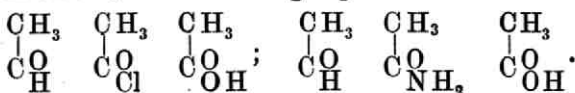
PCl_5 . Er vormt zich dan een chloride $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{SO}_2 \text{Cl} \end{array}$ dat

gedeeltelijk chloorwaterstofzure aether gedeeltelijk zuurchloride is, in de laatste hoedanigheid dus door water ontleed wordt en het chlooraethylsulfonzuur levert). Eene andere synthetische vormingswijze is door verhitting van de NH_3 -verbinding van het isaethionzuur, onder uittreding van H_2O . Het lichaam is tegelijk amine en sulfonzuur, eigenschappen, die elkaar neutraliseeren, het reageert

dus neutraal. Als zuur geeft het met sterke basen zouten, maar verbindingen met zuren geeft het niet, daar de rest van het sulfonzuur sterker is en dus door andere zuren niet van de NH_2 groep wordt losgemaakt. Door NO_2H gaat het onder N_2 ontwikkeling in isaethionzuur over. Het is eene fraai kristalliseerende, kleur-, reuk- en smakelooze zelfstandigheid, wier derivaten veelvuldig in het dierlijk organisme worden aangetroffen, vooral in de gal als taurocholzuur, waarover later.

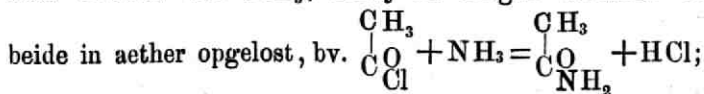
d. Zuuramiden.

Wij gaan nu over tot die klasse van lichamen, die een dubbelgebonden O-atoom nevens de NH_2 groep aan hetzelfde C-atoom bevatten. Reeds deden wij opmerken, dat zij evenals de zuurchloriden, eigenlijk substitutieproducten der aldehyden zijn, maar, door hunne bereidingswijze uit de zuren en hunnen gemakkelijken overgang in de zuren, beter met deze in verband beschouwd worden. De amiden hebben de groep NH_2 , waar de aldehyden een H-atoom, de zuren de groep OH hebben.

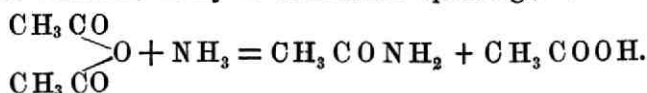


Ook zij moeten weder van twee kanten bekeken worden, als amidoderivaten der aldehyden en als NH_2 derivaten; wij zullen dus weder secundaire en tertiaire amiden ontmoeten.

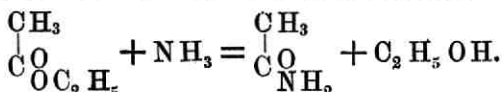
Bespreken wij vooreerst hunne algemeene vormingswijzen, dan hebben wij 1^e die uit de zuurhaloïden door middel van NH_3 , hetzij in drogen toestand of



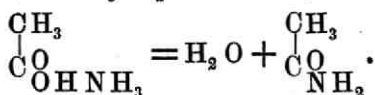
maar de zuurhaloïden waren gemengde anhydriden (zie blz. 247) en daar bij de inwerking van NH_3 , benevens een amide van het ééne zuur, het andere zuur in vrijen toestand of als NH_3 verbinding optreedt, mogen wij eene dergelijke reactie ook van andere anhydriden verwachten. Wij hebben dus 2^e anhydriden op NH_3 , hetzij in drogen toestand, hetzij in aetherische oplossing, bv.



Wij hebben evenwel nog andere klassen van anhydriden leeren kennen, die uit een zuur en een alcohol, minus de elementen van het water, bestaan, nl. de samengestelde aethers en ook voor hen, althans voor die der C-houdende zuren, geldt 3^e de werking van NH_3 , waardoor, nevens het amide, de alcohol ontstaat, bv.



Eindelijk noemen wij nog eene 4^{de} methode, nl. de verhitting van de NH_3 verbindingen of ammoniakzouten der zuren, waarbij H_2O uittreedt, bv.



Andere vormingswijzen bespreken wij later. Neemt men bij de hier besprokene, in plaats van NH_3 , de aminen, die zich als NH_3 gedragen, dan zullen substitutiepro-

ducten van de amidon ontstaan, bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ enz.

Gaan wij nu hunne eigenschappen na. Als substitutieproducten van aldehyden zullen zij in de aldehyden moeten overgaan als men de groep NH_2 weer door H ver-

vangt; dit nu gebeurt direct door H-nascens uit Na-amalgama en water. Hier geldt dus hetzelfde als voor de zuurhaloïden, maar de analogie gaat nog verder; de zuurhaloïden konden, door opneming van water, weer in het zuur en halogeenwaterstofzuur overgaan; de amidene nemen ook H_2O op en gaan in het zuur en NH_3 over. Het gaat evenwel niet zoo gemakkelijk als bij de zuurhaloïden; men moet verwarmen met verdunde zuren of alkaliën of wel met veel water op hooge temperaturen verhitten. Deze beide eigenschappen toonen ons dat de NH_2 groep betrekkelijk los gebonden is en dus den invloed van het dubbel gebonden O-atoom, want bij de aminen, amidozuren enz. treffen wij dit niet aan. Doch deze invloed strekt zich nog veel verder uit. Bij de zuren zagen wij dat de groep OH , door het dubbel gebonden O-atoom geïnfluenceerd, eenige andere eigenschappen kreeg dan zij in de alcoholen had, eigenschappen die men zure noemt. Hier worden de NH_2 eigenschappen gedeeltelijk opgeheven door den invloed van het O-atoom, zoodat de amidene zich bv. óf niet met zuren verbinden óf slechts zeer onbestendige verbindingen leveren; terwijl omgekeerd een der H-atomen van de NH_2 groep, onder zijn invloed, een zuur karakter aanneemt, d. w. z. door metalen gemakkelijk vervangbaar is. Kenmerkend zijn bv. de Hg en Ag-verbindingen der amidene. Hieraan is ook toe te schrijven dat de amidene met zuurchloriden geen secundaire amidene leveren en dus ook in dit opzicht de eigenschap der NH_2 -groep verloren hebben. Alleen tegen NO_2H gedragen zij zich als alle lichamen die de NH_2 groep bevatten, d. w. z. onder N_2 -ontwikkeling wordt de NH_2 groep door OH vervangen, het zuur dus geregenereerd.

Daar de amidene gewoonlijk geene verbindingen met zuren geven is het ook wel duidelijk dat zij geene dubbelzouten geven met $PtCl_4$ enz. Bij de inwerking van

PCl_5 wordt, even als bij de aldehyden, het dubbelgebonden O-atoom door 2 Cl-atomen vervangen. De dan ontstaande lichamen evenwel moeten, zooals wij vroeger bespraken, onbestendig zijn en dus gemakkelijk ClH verliezen. Bestendiger daarentegen worden zij als de H-atomen van de NH_2 groep door koolwaterstofresten zijn vervangen.

Wij zullen nu eenige der amidén afzonderlijk bespreken. De aangevoerde eigenschappen zullen ons behulpzaam zijn om van eenige der reeds behandelde lichamen nog meer eigenschappen te begrijpen, vooral voor den laagsten term.

De eerste term der klasse van amidén, het **formamide**

$\begin{array}{l} \text{H} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$, is de eenige vloeibare; alle andere zijn vast.

Het formamide is in H_2O oplosbaar. Bij verhitting gedraagt het zich zooals het mierenzuur, d. w. z. het splitst zich in CO en NH_3 . Wat de bereiding aangaat, het is duidelijk, dat wij alleen van de beide laatste der vier opgenoemde methoden gebruik kunnen maken, daar het chloride en anhydride van het mierenzuur onbekend zijn.

De volgende term, het **acetamide** $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{CNH}_2 \end{array}$, kan volgens

alle vier methoden verkregen worden. De laatste methode, de verhitting van de NH_3 verbinding van het zuur, kan in zooverre gewijzigd worden, dat men een ander zout van het zuur neemt, bv. het natriumzout en dit met chloorwaterstofzuur-ammoniak verhit, waarbij door dubbele ontleding dezer twee zouten toch azijnzuur-ammoniak ontstaat. Het is een fraai kristalliseerend in water en wijngeest oplosbaar, in aether moeilijk oplosbaar lichaam. Voert men door de laatste oplossing ClH gas, dan ontstaat eene losse verbinding dezer twee licha-

men, die door H_2O ontleed wordt. Bij koking der oplossing met verdunde zuren, bv. ClH , ontstaat azijnzuur nevens NH_4Cl ; men kan dit daaraan herkennen, dat de oplossing, vóór de koking, met $PtCl_4$ geen neerslag geeft, ná de koking wel, omdat er dan een ammoniakzout in de vloeistof is. Ook bij langdurige verhitting met water of alcohol ontwijkt NH_3 . Bij verhitting met verdunde alkaliën ontwijkt, zooals gemakkelijk op de bekende wijzen is aan te toonen, ook ammoniak en wordt een alkalizout van het azijnzuur gevormd. Kookt men de waterige oplossing met HgO , dan lost dit op en bij bekoeling kristalliseert de mercuriverbinding

$$\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ NH \end{array} Hg \begin{array}{c} O \\ | \\ C \\ | \\ NH \end{array} CH_3$$

uit, in kleurlooze kristallen.

Duidelijk is het, zooals reeds gezegd is, dat men substitutie-producten van de amidon, althans die, waarin de H's der NH_2 groep door koolwaterstofresten zijn vervangen, verkrijgt door in plaats van NH_3 , bij de bereiding,

aminen te nemen, bijv. $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ NH \end{array} C_2H_5$ aethylaceta-

mide enz. De andere methoden geven wij later aan; maar niet alleen aminen, ook amidozuren gedragen zich als NH_3 ; wij kunnen hen dus ook op de chloriden der zuren bv. laten werken en voeren zodoende eene andere

groep in, bv. $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ Cl \end{array} + \begin{array}{c} CH_2NH_2 \\ | \\ COOH \end{array}$ geeft $\begin{array}{c} CH_2NH-CO-CH_3 \\ | \\ COOH \end{array} + HCl$

acetylamidoazijnzuur; dit lichaam is dus zowel amide als amidozuur; in zijne eerste qualiteit zal het bv. door verdunde zuren de elementen van het water moeten opnemen en in azijnzuur en glycocoll overgaan,

aldus $\begin{array}{c} H \\ | \\ CH_2NH \\ | \\ COOH \end{array} \begin{array}{c} OH \\ | \\ CO \end{array} - CH_3$. Deze soort van verbindin-

gen is van veel belang, omdat er vele representanten van in het dierlijk organisme voorkomen. Meestal echter is dan het zuur, ten opzichte waarvan zij amide zijn, geen vetzuur, maar óf een aromatisch óf een minder bekend zuur. Als voorbeelden van de lichamen, die wij hier op het oog hebben, noemen wij het hippuurzuur, dat in de urine van grasvretende dieren voorkomt. Het is een derivaat van het aromatische zuur benzoëzuur: C_6H_5COOH ; hiervan is het een amide en wel zulk één, waarin nog een H-atoom van de NH_2 groep door een rest van het azijnzuur is vervangen; zoodat het tevens een derivaat is van glycocoll; de formule $C_6H_5-NH-CO-C_6H_5$ zal dit het beste doen zien.

$\begin{array}{l} | \\ COOH \end{array}$

Als amide van het benzoëzuur zal het lichaam, bij koking met zuren, de elementen van H_2O moeten opnemen en benzoëzuur geven, nevens het substitutieproduct van NH_3 , hier het glycocoll. Ook in de gal komen dergelijke glycocoll-derivaten voor, nevens analoge derivaten van het taurine; bv. in de ossegal vindt men de natriumzouten van glycocholzuur en van taurocholzuur. Het eerste splitst zich in glycocoll en cholzuur, het tweede in taurine en cholzuur, althans als de splitsing door middel van water of van basen plaats heeft, bij gebruik van zuren treedt een anhydride van cholzuur op, dat dislysine heet en door koking met alcoholische kali weer in cholzuur overgaat. Het cholzuur heeft de formule $C_{24}H_{40}O_5$ en behoort tot de weinig bekende lichamen, wier plaats nog niet met zekerheid is bepaald. In de gal van andere dieren komen analoge lichamen voor, bv. in zwijnegal hyoglycocholzuur en hyotaurocholzuur, in ganzegal chenotaurocholzuur enz. Het zijn dus amiden van het cholzuur of van isomeren van het cholzuur en wel gesubstitueerde

amiden; de ééne klasse heeft de rest van het azijnzuur in plaats van 1 H-aloorn van de NH_2 groep en levert dus

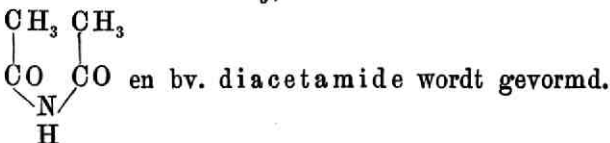
amidoazijnzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH} \text{C}_{24} \text{H}_{39} \text{O}_4 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ en cholzuur bij split-

sing; de andere klasse heeft de rest van het aethylsulfonylzuur, in de plaats van H van NH_2 , en levert dus

bij splitsing taurine en cholzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH} \text{C}_{24} \text{H}_{39} \text{O}_4 \\ | \\ \text{CH}_2 \text{SO}_3 \text{H} \end{array}$

Zoowel het cholzuur als de glyco- en taurocholzuren hebben de eigenschap met suiker en $\text{SO}_4 \text{H}_2$ eene bloedroode kleur te geven; men maakt hiervan nu en dan gebruik om deze lichamen op te sporen; doch deze reactie is nog aan een groot aantal andere lichamen eigen, die vermoedelijk met de galzuren niets gemeen hebben.

Nog een enkel woord over de secundaire en tertiaire amiden. Zooals reeds gezegd is, kunnen wij ze niet verkrijgen door verdere inwerking van zuurchloriden op amiden, de gewone bereidingswijze bespreken wij eerst later. Hier geven wij alleen aan, dat de secundaire amiden zich vormen door verhitten der primaire met droog ClH gas. Dit onttrekt dan aan 2 molec. amide 1 mol. NH_3 , waarmede het zich verbindt,

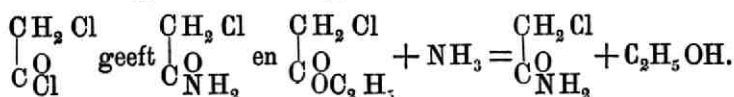


De reactie is evenwel niet zoo eenvoudig als men uit de formules zou denken, er ontstaan nog vele nevenproducten. — Dat er ook gemengde secundaire amiden zullen zijn, d.w.z. waarin resten van twee verschillende zuren de H substitueeren van NH_3 , is wel zonder opzettelijke behandeling dier lichamen in te zien. Verder merken wij op dat ook bij de verhitting van de amiden op zich zelf NH_3 ontwikkeld wordt. —

Wat de eigenschappen der secundaire amiden aangaat, willen wij hier opmerken, dat het overgebleven H-atoom van de NH_3 nu onder den invloed van twee dubbelgebonden zuurstofatomen komt; was één reeds voldoende het lichaam gemakkelijk metaalverbindingen te doen vormen, nog sterker vinden wij dit bij de secundaire amiden; het diacetamide bv. reageert duidelijk zuur. De tertiaire amiden die geen H meer over hebben van NH_3 kunnen zich niet als zuren gedragen, maar vertoonen eenigszins het karakter der zuuranhydriden.

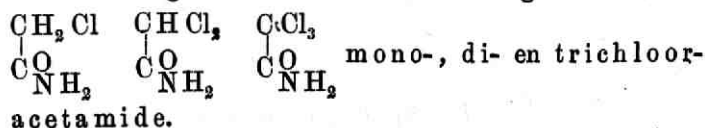
Wat de amiden van de hoogere termen der vetzuurreeks aangaat, voor hen geldt, voor zoover zij bekend zijn, in 't algemeen het over het acetamide gezegde.

Uit de chloriden der gechloorde zuren kan men, door voorzichtige behandeling met NH_3 , amiden der gechloorde zuren verkrijgen. Evenzoo uit de samengestelde aethers der gechloorde zuren. In dit laatste geval kan men, door eerst van gasvormig NH_3 of van eene waterige oplossing gebruik te maken, de reactie doen ophouden bij de vorming van het gechloorde amide, want het halogeen van de zuurhaloïden is gemakkelijker vervangbaar door NH_2 , dan het halogeen der koolwaterstofresten, bv.



Bij verdere inwerking van NH_3 of door in 't laatste geval eene alcoholische oplossing van NH_3 te nemen, zou ook het tweede halogeenatoom door NH_2 vervangen worden en amiden van amidozuren ontstaan.

Hetzelfde geldt voor de di- en trihalogeenzuren, bv.



De inwerking van NH_3 op samengestelde aethers stelt ons ook in staat amiden van alcoholzuren te bereiden,

bv. glycolamide $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, uit glycolzuren aether en

NH_3 . Dit lichaam heeft dezelfde empirische samenstelling als het glycocoll, maar onderscheidt zich dadelijk in zijn gedrag tegenover zuren. De amidozuren verbinden zich, daar zij amine zijn, met de zuren, de amiden niet, maar nemen de elementen van het water op en geven NH_3 af.

Eene andere bereidingswijze is uit de inwendige aethers der oxyzuren met NH_3 ; bv. glycolide met NH_3 geeft ook glycolamide. Op dezelfde wijze ontstaat uit melk-

zuren aether, of uit lactide het lactamide $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$ enz.

Tot de alcoholzuren behoort ook, zooals wij vroeger zagen, het oxymierenzuur of koolzuur dat zich evenwel door het bevatten der 2 OH groepen aan één C-atoom eenigszins afwijkend, meer als een tweebasisch zuur gedraagt. Beschouwen wij bv. den koolzuren aether

$\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ als den aethylaether van het aethylkoolzuur

$\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{OH} \end{array}$, dan is het duidelijk dat, door voorzich-

tige inwerking van NH_3 , het amide van het aethylkoolzuur

$\begin{array}{l} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ zal ontstaan; dit is evenwel niets anders dan

het reeds behandelde aethylurethaan of aethylaether van

amidomierenzuur, waarvan wij dus hier nog eene andere vormingswijze leeren kennen en bovendien op eene andere wijze opvatten, zoodat ons de niet-verbindbaarheid van de urethanen met zuren duidelijk wordt, alsmede hunne ontleding, onder opneming van H_2O en vorming van NH_3 .

— Analoog hiermede is de vorming van het reeds vroeger ge-

genoemde xanthogeenamide $\begin{matrix} \diagup O C_2 H_5 \\ C = S \\ \diagdown N H_2 \end{matrix}$, uit aethylxanthogenaat

$\begin{matrix} \diagup O C_2 H_5 \\ C = S \\ \diagdown S C_2 H_5 \end{matrix}$ met NH_3 , nevens mercaptaan.

Ook van de tweebasische zuren hebben wij amiden en wel kunnen wij al dadelijk twee klassen verwachten: de ééne, wanneer de OH -groep van één carboxyl door NH_2 is vervangen, de andere, wanneer de OH -groepen der

beide carboxylen zijn vervangen bv. $\begin{matrix} C O N H_2 \\ | \\ C O O H \end{matrix}$ en $\begin{matrix} C O N H_2 \\ | \\ C O N H_2 \end{matrix}$.

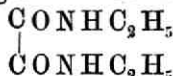
De lichamen der eerste klasse, die gedeeltelijk amide, gedeeltelijk zuur zijn, heet men amidezuren of aminezuren, in ons voorbeeld **oxaminezuur**; die der tweede, die geheel amide zijn, noemt men de amiden, dus hier **oxamide**:

De eerste termen, de derivaten van het oxaalzuur zullen zich natuurlijk eenigszins anders moeten gedragen dan de hoogere. Zooals de formules aanduiden zal het oxaminezuur, door opneming van H_2O , in het zure ammoniakzout, het oxamide door $2 H_2O$ in het neutrale NH_3 zout overgaan. Wat de bereiding aangaat, behalve uit de corresponderende NH_3 zouten, ontstaan zij nog uit de aethers van het oxaalzuur. Door behandeling met droog

NH_3 gas of in alcoholische oplossing vormen zich de aethers van het oxaminezuur bv. $\begin{matrix} C O N H_2 \\ | \\ C O O C_2 H_5 \end{matrix}$ enz.; door waterige

oplossing van NH_3 daarentegen onmiddellijk het oxamide $\begin{matrix} C O N H_2 \\ | \\ C O N H_2 \end{matrix}$. Door dit oxamide met waterige NH_3

oplossing te koken ontstaat het ammoniakzout van het oxaminezuur. De aethers van het oxaminezuur gaan door waterige NH_3 oplossing in oxamide over. Het oxamide is een wit poeder. Neemt men, in plaats van NH_3 , primaire aminen dan ontstaan de gesubstitueerde verbindingen bv. diaethylamide



enz. vaste, evenals het oxamide, in water zoo goed als onoplosbare lichamen. Bij de inwerking van secundaire aminen bv. diaethylamine gaat de werking niet verder dan op ééne carboxylgroep, zoodat zich een aether van

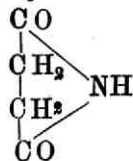
een gesubstitueerd oxaminezuur vormt bv.

$$\begin{array}{c} \text{CON} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \\ | \\ \text{COOC}_2\text{H}_5 \end{array}$$

diaethyloxaminezure aether.

De tertiaire aminen werken niet op de oxaalzuren aethers. — Hierop berust de methode om de aminen van elkander te scheiden, als men bij de bereiding uit NH_3 en jodiden een mengsel van primaire, secundaire, en tertiaire heeft (blz. 335). Men voegt dan oxaalzuren aether toe; het tertiaire amine blijft vrij en kan afgedistilleerd worden, tegelijk met den oxaminezuren aether, die dan afgescheiden en voor zich door kali ontleed wordt. Ten slotte heeft men dan nog het gesubstitueerde oxamide, waaruit door kali het primaire amine wordt vrijgemaakt. —

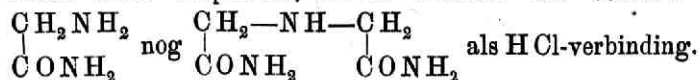
Van de hoogere termen bespreken wij nog even het **succinamide**, dat zoowel uit het chloride, uit het anhydride, als uit den aether van het barnsteenzuur bereid kan worden. Uit het NH_3 -zout gaat het niet, omdat het succinamide bij verhitting NH_3 verliest en in **succinimide** overgaat; deze eigenschap vertoonen alle amidn der tweebasische zuren, behalve die van het oxaalzuur waarvan geen imide bekend is. Dit succinimide is evenals de secundaire aminen en amidn, eene imidoverbinding, maar verschilt in zooverre, dat hier de 2 H-atomen niet door



twee resten van andere lichamen vervangen zijn, maar de C-atomen aan elkander zijn gebonden. Bij de imiden vinden wij de eigenschap terug dat het H-atoom gemakkelijk vervangbaar is door metalen. Het succinimide geeft bv. eene prachtig gekristalliseerde Ag-verbinding. Het succinamide is moeilijk oplosbaar in water en smelt bij zeer hooge temperatuur. Het succinimide is gemakkelijker oplosbaar en smelt bij lage temperatuur. Ook van de oxyzuren der tweebasische zuren bv. appelzuur kent men een amide, het malamide; dat uit den aether met NH_3 verkregen is.

Nu rest ons nog eene hoogst belangrijke klasse van amiden nl. die der amidozuren. Deze lichamen zullen dus, ofschoon zij twee NH_2 -groepen bevatten, zich soms gedragen als hadden zij er slechts ééne, want de NH_2 groep, door wier bezit zij amiden zijn, gedraagt zich, zoo als wij gezien hebben, in vele opzichten anders dan die, waardoor zij amidozuur zijn. Zoo zullen zij zich bv. met één molecuul van een éénbasisch zuur, zooals ClH , kunnen verbinden, terwijl hunne oplossingen, met of zelfs zonder zuren verwarmd, het corresponderende amidozuur nevens NH_3 zullen leveren. Bij den laagsten term, het amide van het amidomierenzuur, zullen wij bovendien nog andere afwijkingen en eigenschappen kunnen constateeren.

Hunne vormingswijzen zijn dezelfde als wij voor de amidozuren en amiden besproken hebben. Zoo krijgen wij bv. het amidoacetamide of glycocollamide, uit aethylchloracetaat, door verhitting met alcoholische NH_3 , als HCl -verbinding. Doch de werking gaat ook aan de ééne zijde verder, zooals wij dit voor de amidozuren reeds bespraken, en er ontstaat dus behalve



Van de tweebasische zuren hebben wij aminezuren en

amiden leeren kennen en evenzoo amidozuren. Ook hier kunnen zich deze gevallen combineeren. Wij halen hier zulk een lichaam aan nl. het **asparagine** als amido-

$$\begin{array}{l} \text{CONH}_2 \\ | \\ \text{CHNH}_2 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$
 dat door inwerking van NH_3 op amidobarnsteen-
 zuren aether ontstaat. Men vindt het zeer ver-
 spreid in de natuur, in

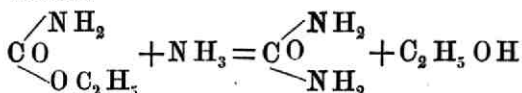
de aspergies, zoethoutwortel, althaeawortel, rapen, kien-
 men van granen, van erwten en boonen enz. Het is
 eene fraai kristalliseerende zelfstandigheid, die zoowel
 met zuren als basen, zouten levert, door koken met ver-
 dunde zuren amidobarnsteen-zuur (asparagine-zuur) en NH_3
 geeft en met NO_2H appelzuur. In het sap der beet-
 wortelen, in de gekiemde komkommerzaden en in de
 gekiemde wikken schijnt het homologe glutamine,
 het amide van amidoglutaarzuur, voor te komen.

Van het meeste belang is de eerste term nl. het
 amide van het amidomierenzuur, amidoformamide,
 ook amide van carbaminezuur, carbamide, genaamd,
 gewoonlijk evenwel **ureum** geheeten.

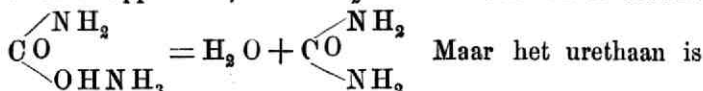
Het is een lichaam dat zeer verspreid in het dierlijk
 organisme, vooral in de urine voorkomt, waarin het in
 1773 ontdekt werd. Juist 50 jaren geleden in 1828
 werd het kunstmatig door WÖHLER op eene later te be-
 spreken wijze bereid en daardoor aangetoond dat het
 mogelijk was, hetgeen men toen niet geloofde, dat
 lichamen, die in het levende organisme ontstaan, kunst-
 matig te verkrijgen zijn. De vormingswijzen, die wij nu
 zullen bespreken, zijn alle van later dagteekening.

Het amidoformamide $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CO} \\ \diagup \\ \text{NH}_2 \end{array}$ is eene fraai kristalli-
 seerende zelfstandigheid, die gemakkelijk in water en

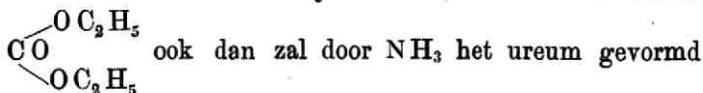
alcohol, niet in aether oplosbaar is. Daar wij van het amidomierenzuur noch het chloride noch het anhydride kennen maar alleen de aethers, of urethanen en het NH_3 zout, moeten wij van deze beide laatste verbindingen uitgaan om ons het ureum te verschaffen. Verhitten wij bv. de urethanen met NH_3 dan geven zij ureum nevens alcohol



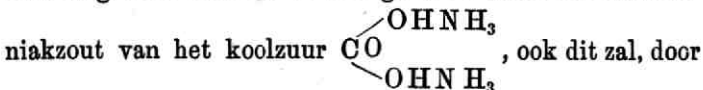
zoo ook bij verhitting van de amidomierenzure ammoniak of carbaminezure ammoniak op 130°C . in toegesmolten apparaten, treedt H_2O uit en vormt zich ureum.



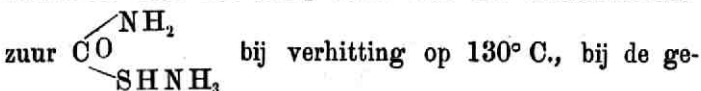
ook amide van het aethylkoolzuur; nemen wij nu eens den aether van het aethylkoolzuur, of koolzuren aether



worden, want beide oxaethylgroepen staan gelijkelijk onder den invloed van het O-atoom; toch is er verschil, want bij de gewone temperatuur wordt slechts ééne, bij 100°C . worden beide vervangen door NH_2 . Wij kunnen zelfs nog eene schrede verder gaan en nemen het ammoniakzout van het koolzuur



verhitting, onder uittreding van $2\text{H}_2\text{O}$, ureum leveren. Hetzelfde doet het NH_3 zout van het thiocarbamine-



wone temperatuur reeds onder den invloed van HgO , die het uittredende SH_2 wegneemt.

Het ureum ontstaat ook uit het chloride van het gehloorde mierenzuur (carbonylchloride) COCl_2 met NH_3 en wel is het nog niet gelukt de reactie zoo te matigen dat het gehloorde formamide gevormd wordt; steeds ontstaat dadelijk ureum nevens HCl of NH_4Cl , als men beide lichamen COCl_2 en NH_3 te samen laat komen. Er zijn nog vele andere vormingswijzen, die wij eerst later bespreken kunnen. Gaan wij nu zijne eigenschappen na. Daar het ureum amidozuur is, zal het zich met zuren kunnen verbinden en wel verbindt het zich met één molecuul der éénbasische zuren bv. ClH , NO_3H enz. Het

ureumnitraat $\begin{array}{l} \text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH}_2\text{NO}_2\text{H} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$ is wel in water, maar bijna

niet in geconcentreerd NO_3H oplosbaar. Het kristalliseert zeer fraai; dit doet ook het fosphaat, dat in water zeer gemakkelijk oplosbaar is. Tot de moeilijk oplosbare ureumzouten behoort het oxalaat. Behalve met zuren levert het ureum ook zouten met metaaloxiden, zooals HgO , Ag_2O enz.; het verbindt zich verder met vele zouten als NaCl , AgNO_3 enz. Bij behandeling met NO_2H gaan beide NH_2 groepen weg en worden door OH vervangen, zoodat CO_2 en N optreden nevens H_2O . Dit gebeurt omdat de NH_2 groep, welke functie zij ook vervult, steeds door NO_2H geelimineerd wordt. De H -atomen kunnen vervangen zijn door resten van koolwaterstoffen, bv. aethylureum, diaethylureum, waarvan twee isomeren bestaan:

$\begin{array}{l} \text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$ en $\begin{array}{l} \text{CO} \begin{array}{l} \nearrow \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ \searrow \text{NH.C}_2\text{H}_5 \end{array} \end{array}$ triaethylureum en

tetraethylureum. De bereidingswijzen bespreken wij later, alleen van het laatste lichaam merken wij op dat het uit COCl_2 en diaethylamine ontstaat, het is eene

vloeistof, de overige zijn gekristalliseerd. Het symmetrische diaethylureum $\begin{matrix} & \text{NHC}_2\text{H}_5 \\ & / \quad \backslash \\ \text{CO} & & \\ & \backslash \quad / \\ & \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{matrix}$ geeft, evenals de secundaire aminen, met NO_2H eene nitrosoverbinding

$\begin{matrix} & \text{N} & \text{C}_2\text{H}_5 \\ & / \quad \backslash \\ \text{CO} & \text{NO} & \\ & \backslash \quad / \\ & \text{N} & \text{C}_2\text{H}_5 \\ & & \text{H} \end{matrix}$, waarvan de vorming zich weder tot eene der NH_2 groepen bepaalt. Door chloriden en anhydriden van zuren, bv. acetylchloride of azijnzuuranhydride, ontstaat acetylureum $\begin{matrix} & \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \\ & / \quad \backslash \\ \text{CO} & & \\ & \backslash \quad / \\ & \text{NH}_2 \end{matrix}$ d. w. z.

in de NH_2 groep van het amidozuur wordt H gesubstitueerd, in die der amiden gaat dit niet zoo als wij weten, de reactie bepaalt zich dus altijd maar tot ééne der NH_2 groepen. Het acetylureum kan zich niet met zuren verbinden. Men kent ook een diacetylureum

$\begin{matrix} & \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \\ & / \quad \backslash \\ \text{CO} & & \\ & \backslash \quad / \\ & \text{NHC}_2\text{H}_3\text{O} \end{matrix}$ maar dit is niet uit ureum bereid, het

ontstaat uit carbonylchloride en acetamide. Op dezelfde wijze werkt het COCl_2 op andere amiden en ook op het ureum zelf, hiermede geeft het dan carbonylureum

$\begin{matrix} & \text{NHCONH} \\ & / \quad \backslash \\ \text{CO} & & \text{CO} \\ & \backslash \quad / \\ & \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \end{matrix}$, waarover later. Als eigenschap

der amiden vinden wij verder de gemakkelijheid waarmede het ureum H_2O opneemt en NH_3 geeft, zowel bij verhitting met H_2O boven 100°C . als bij koking met zuren of alkaliën; in deze gevallen ontstaat altijd CO_2 en NH_3 , omdat het amidomieren-

zuur, dat zich zou moeten vormen, $\begin{matrix} & \text{NH}_2 \\ & / \quad \backslash \\ \text{CO} & & \\ & \backslash \quad / \\ & \text{NH}_2 \\ \text{HO} & | & \text{H} \end{matrix}$ onbestendig is en in CO_2 en NH_3 uiteenvalt. Hetzelfde

gebeurt als men urine aan de lucht laat staan, van daar de sterke NH_3 -reuk, dien men aan ontleede urine waarneemt. Bij langdurige koking met alcoholen daarentegen ontstaan de urethanen, dan worden niet de elementen van

H_2O , maar van alcohol, opgenomen $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{H}$. Wij zien

dus dat het ureum, zoowel de functie van amidozuur, als van amide vervult, zich dus in zijne eerste qualiteit geheel als NH_3 zal moeten gedragen; zoodat wij een tal van derivaten kunnen verwachten. Voor wij evenwel tot de behandeling daarvan overgaan, bespreken wij eerst de methoden ter afscheiding, opsporing en quantitative bepaling van het ureum. Ter afscheiding kan men het ureum in het nitraat omzetten, dat in sterk salpeterzuur onoplosbaar is. Bv. uit urine, men dampt deze tot stroopdikte in en voegt na bekoeling eene overmaat van sterk salpeterzuur toe. Na eenigen tijd scheidt zich het ureumnitraat af, dat uit salpeterzuur omgekristalliseerd wordt. Men behandelt het nitraat dan met water en BaCO_3 , waardoor het ureum vrij wordt. Na indamping tot droog, trekt men met kouden alcohol het ureum uit. Ter quantitative bepaling is deze methode ongeschikt, omdat er steeds verlies bij plaats heeft. Men kan het ureum ook in den vorm van oxalaat afzonderen, of wel, wat nog beter is, in den vorm van verbindingen met kwiknitraat. Deze laatste methode is eene dergenen, die tot quantitative bepaling van ureum aangewend worden. Het is de LIEBIG'sche methode. Zooals wij reeds aangaven vormt het ureum met kwiknitraat en kwikoxyde verschillende moeilijk oplosbare verbindingen, afhankelijk van den concentratiegraad der gebruikte oplossingen. Men bereidt zich eene oplossing van mercurinitraat van zoodanige sterkte, dat iedere kubieke centimeter in staat is 0,01 gr. ureum uit eene 2% ureum houdende oplossing volkomen als kwikverbinding neer te slaan en gebruikt deze mercurinitraatoplossing om het ureumgehalte in dierlijke vloeistoffen te bepalen. Daar deze nu niet altijd 2% bevatten en voor nauwkeurige resultaten dit gehalte hebben moeten, bepaalt men eerst bij benadering het gehalte en verdunt of concentreert tot dat het verschil niet te groot meer is. Men brengt de mercurinitraatoplossing, die te

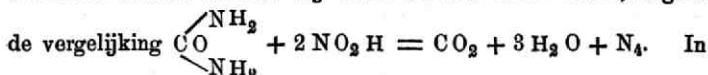
voren, door titreeren op zuiver ureum, tot de behoorlijke sterkte is gebracht in eene burette en laat haar bij de afgemeten hoeveelheid vocht, waarvan men het ureumgehalte bepalen wil, vloeien. Aanvankelijk ontstaat een wit neerslag der verbinding van het ureum met kwiknitraat en kwikoxyde; later vormt zich het neerslag niet meer, omdat het in het salpeterzuur, dat vrij geworden is, oplost. Om zekerheid te hebben of men genoeg van de mercurinitraat-oplossing heeft toegevoegd, brengt men een druppel op een horlogeglas en voegt er eene overmaat van Na_2CO_3 oplossing bij; ontstaat een geel neerslag van HgO , dan is er vrij mercurinitraat in de vloeistof en dus genoeg of liever te veel toegevoegd. Een wit neerslag door het Na_2CO_3 veroorzaakt is alleen de ureumkwikverbinding, die door het wegnemen van het vrije NO_3H neerslaat. Men moet dus, zoodra zich het neerslag niet meer vormt bij de toevoeging van mercurinitraat aan de ureumoplossing, herhaaldelijk een druppel met Na_2CO_3 onderzoeken, om de overmaat van mercurinitraat, die men gebruikt, niet te groot te doen zijn. Zooals reeds gezegd geeft deze methode, als men eene 2% zuiver ureum bevattende waterige oplossing gebruikt, nauwkeurige resultaten; is de hoeveelheid evenwel onbekend en wil men haar bepalen, dan moet men na de eerste bepaling, die slechts benaderend is, naarmate men meer of minder gevonden heeft, de vloeistof door verdunnen of concentreeren tot eene ongeveer 2% bevattende maken. Wil men evenwel in dierlijke vloeistoffen, bv. urine, het gehalte aan ureum bepalen, dan moeten te voren eenige zelfstandigheden, die er steeds in voorkomen en hinderlijk zijn, óf weggenomen óf hunne hoeveelheid bepaald worden, zoodat men later voor de begane fout eene correctie kan aanbrengen. In de urine vindt men steeds een zuur phosphaat en een neutraal sulfaat. Het laatste verwijdt men door bariumnitraat, het eerste door $\text{Ba}(\text{OH})_2$; beide worden dan als onoplosbare neutrale bariumzouten neergeslagen en kunnen door filtratie verwijderd worden. Het volumen dezer oplossingen, dat men toevoegt en waardoor men de urine verdunt, moet nauwkeurig gemeten en in rekening gebracht worden. Als hinderlijk lichaam, welks hoeveelheid te voren bepaald moet worden, is het chloornatrium te noemen, dat met het mercurinitraat dubbele ontleding aangaat tot NaNO_2 en HgCl_2 , waarvan het laatste geen neerslag geeft met ureum in neutrale of zure oplossingen. Men neutraliseert derhalve de urine eerst (na de verwijdering der sulfaten en phosphaten) met

NO_2H en bepaalt nu hoeveel kubieke centimeters mercurinitraat-oplossing bij een bepaald volumen gevoegd kunnen worden, voor dat zich een neerslag vormt, deze zijn noodig om de dubbele ontleding met het NaCl te bewerken en moeten dus van het geheele aantal, ter praecipitatie verbruikt, afgetrokken worden. De resultaten, die men op deze wijze verkrijgt, worden voor voldoende gehouden; geheel nauwkeurig kunnen zij nog niet zijn, daar in de urine nog andere stoffen kunnen voorkomen, die evenzeer een neerslag geven met mercurinitraat.

Eene andere methode, die van BUNSEN, berust op de ontleding, die het ureum ondergaat bij verhitting met oplossingen van alkaliën. Het neemt de elementen van het water op en gaat in CO_2 en NH_3 over. Men kan dan of het gevormde NH_3 op de gewone wijze bepalen of het CO_2 , of als men wil beide. Men verhit, als het urine geldt, nadat de sulfaten en phosphaten, evenals bij de voorgaande methode, verwijderd zijn, in toegesmolten glazen buizen met $\text{Ba}(\text{OH})_2$ oplossing of wel met eene ammoniakale BaCl_2 oplossing en weegt later het gevormde BaCO_3 , waaruit men dan het gevormde CO_2 en dus de hoeveelheid voorhanden ureum berekent. Ook hierbij worden fouten begaan, in de eerste plaats door dat het glas aangetast wordt door het alkali en men een onoplosbaar silikaat bekomt, dat als BaCO_3 in rekening gebracht wordt, en in de tweede plaats omdat zich in urine nog andere stoffen kunnen bevinden, die evenzeer bij verhitting met alkaliën CO_2 leveren. De eerste fout zou men door eene afzonderlijke bepaling van het gehalte van het neerslag aan silikaat kunnen corrigeren.

Voor de bepaling als NH_3 kan men de urine indampen en met zuren bv. SO_4H_2 verhitten. Het gevormde NH_3 zout bepaalt men op de gewone methode als Pt dubbelzout.

Men kan ook het ureum door NO_2H ontleden en de ontwikkelde stikstof meten, waaruit men dan de hoeveelheid ureum berekenen kan, als men bedenkt dat ieder molecuul ureum 2 mol. NO_2H noodig heeft om ontleed te worden en dat dan juist tweemaal zooveel stikstof vrij wordt als het ureum bevat, volgens



plaats van NO_2H neemt men het zoogenaamde MILLON'sche reactief, eene oplossing van Hg in overvloedig NO_3H . In plaats van de vrij geworden stikstof te meten kan men ook het verlies in gewicht bepalen.

Eene andere zeer practische methode berust op de ontleding van ureum bij inwerking van halogenen in tegenwoordigheid van water. Beter nog neemt men een hypochloriet of een hypobromiet. Ook daardoor wordt het ureum in CO_2 en N_2 omgezet, die men meten kan. Men neemt bv. eene buis die in het midden eene kraan heeft, aan beide zijden open is en van de kraan uitgaande verdeeld. Men vult het onderste gedeelte met kwik, waarin ook de buis geplaatst wordt, brengt in het bovenste gedeelte een gemeten volumen urine en laat het door opening van de kraan in de onderste buis komen. Men spoelt met natronloog na en brengt vervolgens op dezelfde wijze eene oplossing van natriumhypobromiet snel in de onderste buis, de reactie heeft dadelijk plaats en men kan de hoeveelheid N aflezen; het CO_2 wordt door de toegevoegde natronloog terug gehouden.

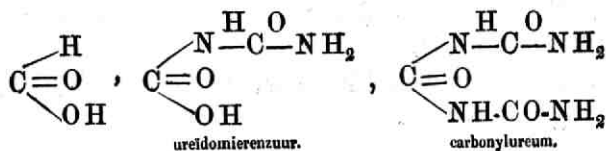
Daar het ureum de rol van ammoniak vervult, zullen wij voor zijne derivaten eene analoge nomenclatuur gebruiken, als voor de derivaten der groep NH_2 . Vervult dus de rest van het ureum de rol van NH_2 in de amidozuren, dan noemen wij het lichaam een ureïdozuur, vervult zij die van NH_2 in de amidën, dan noemen wij de lichamen ureïden. Zoo zouden wij ook reeds de deriva-

ten van ureum, als aethylureum $\begin{matrix} & \text{NH C}_2 \text{H}_5 \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} & \text{O} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{NH}_2 \end{matrix}$, ureïdoae-

thaan kunnen noemen, omdat het aethaan is, waarin een H-atom door de rest van het ureum is vervangen, en

het acetylureum $\begin{matrix} & \text{NH C}_2 \text{H}_3 \text{O} \\ & \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} & \text{O} \\ & \diagdown \quad \diagup \\ & \text{NH}_2 \end{matrix}$ acetureïde, omdat het

azijnzuur is, waarin de groep OH door eene rest van het ureum vervangen is. Zoo is dan ook het reeds aangehaalde carbonylureum het ureïde van het ureïdomierenzuur, zooals de formule duidelijk uitdrukt.



Het **ureïdomierenzuur**, ook allophaanzuur genaamd, is evenmin als het amidomierenzuur in vrijen toestand bekend; het valt dadelijk tot ureum en CO_2 uiteen, evenals het amidomierenzuur in NH_3 en CO_2 . De aethers van het ureïdomierenzuur ontstaan door verhitting der chloormierenzure aethers met ureum. Het zijn fraai kristalliseerende lichamen; door ze met water en barythydraat samen te wrijven, geven zij het bariumzout.

Het amide van het ureïdomierenzuur $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{N} - \text{C} - \text{NH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{CO} \quad \text{NH}_2 \end{array}$

ontstaat bij behandeling van de aethers met NH_3 en wordt ook gevormd bij de verhitting van ureum tot op $150^\circ - 160^\circ \text{C}$. De verhitting van het ureum is een zeer ingewikkeld proces, door de samengestelde natuur van het ureum. Wij kunnen het nu nog niet in zijn geheel bespreken. Evenals bij de verhitting van acetamide NH_3 vrij wordt, doet het dit ook uit ureum, en als dit NH_3 ontstaat uit 2 moleculen ureum, dan ontstaat het ureïdomierenzuuramide, allophaanamide, gewoonlijk **biureet** genaamd.

Onder de metaalverbindingen die het biureet levert is vooral de koperverbinding karakteristiek, daar zij violet gekleurd is. Men gebruikt dit als herkenmiddel. Men voegt CuSO_4 en KOH toe en krijgt dan eene roodviolette oplossing. Het ontstaan van zulke metaalverbindingen kan niet bevreemden als men de formule van het lichaam beziet; het is nl. ook nog aan te zien als ureïde van het amidomierenzuur

$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C} = \text{O} \\ / \quad \backslash \\ \text{NH} - \text{CO} - \text{NH}_2 \end{array}$; van daar ook de vorming uit de

aethers van het amidomierenzuur, uit de urethanen, door verhitting met ureum.

De tweede term der ureïdozuren is het **ureïdoazijn-
zuur** of hydantoïnezuur $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NHCO NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$, dat on-

der anderen door verhitting van ureum met glycocoll, onder uittreding van NH_3 , verkregen wordt of ook door koking van glycocoll en ureum met barytwater

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH} \text{H H H N} \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \text{—CO—NH}_2$. Het is eene goed kris-

talliseerende zelfstandigheid, die ook uit hydantoïne, door koking met barytwater, ontstaat onder opneming van H_2O . Het **hydantoïne** is het inwendige amide van het ureïdo-

azijnzuur. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{NH} \\ | \\ \text{CO} \text{ CO} \\ | \quad | \\ \text{NH} \end{array}$ Het vormt zich uit broomacetyl-
ureum of ureïde van broomazijn-
zuur door verhitting met eene
overmaat van alcoholische ammo-

niakoplossing, $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{Br} \\ | \\ \text{CO} \text{ NH—CO—NH H} \end{array}$ door uittreding van

BrH . Het hydantoïne is eene zoetsmakende, tegenover lakmoes neutrale stof, die ook glycolylureum is genoemd.

— De corresponderende zwavelverbinding, het sulfhydantoïne, ontstaat uit thioureum, d. i. ureum waarin de O door S is vervangen (waarover later), en chloorazijnzuur bij zachte verwarming. Het geeft met HCl eene verbinding, waaruit het door alkaliën wordt vrijgemaakt. — Men kent ook een oxyglycolylureum

$\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH—NH} \\ | \quad | \\ \text{CO} \text{ NH} \end{array} \text{CO}$ dat men den naam van allantuurzuur

geeft. Door ureum met methylglycocoll (sarkosine) samen te smelten ontstaat methylhydantoïne

$\begin{array}{c} \text{H}_2 \text{—CH}_3 \\ | \quad | \\ \text{C—N} \\ | \quad | \\ \text{CO} \text{ NH} \end{array}$ waaruit door barytwater methylhydantoïne-

zuur $\begin{array}{c} \text{C} \begin{array}{l} \text{H}_2\text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CO} \end{array} \\ \text{COOH} \end{array} \end{array}$ ontstaat. Door verhitting dezer

zuren met H_2O , nemen zij nogmaals H_2O op en gaan in

glycocoll, NH_3 en CO_2 over. $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH} \\ | \quad \diagup \\ \text{CO} \text{---} \text{NH} \\ | \\ \text{HOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \text{NH} \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CO} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{O} \\ | \quad | \quad | \\ \text{OH} \text{NH}_2 \text{H} \end{array}$

Isomeer met het methylhydantoïnezuur is het zureido-propionzuur of lacturaminezuur $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO} \text{---} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$,

dat uit het corresponderende inwendige ureide lactyl-

ureum, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH} \text{---} \text{NH} \\ | \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{CO} \\ | \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$ door koken met barytwater, ontstaat.

Homoloog hiermede is het zureidoisoboterzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \text{---} \text{CO} \\ | \quad \quad | \\ \text{COOH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ acetonyluraminezuur, dat door koken met barytwater uit het corresponderende, inwendige ureide acetonylureum

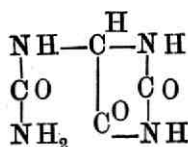
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{CO} \\ | \quad \diagdown \\ \text{O} \text{---} \text{NH} \end{array}$ gevormd wordt.

In het azijnzuur kunnen twee H-atomen door ureum-resten vervangen zijn, zoodat een diureidoazijn-

zuur gevormd wordt $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{N} \text{---} \text{C} \text{---} \text{NH} \\ | \quad | \quad | \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ | \quad | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$ dit draagt den naam van allantoïnezuur, daar het uit allantoïne, door

opneming van de elementen van het water, ontstaat.

Het **allantoïne** is gedeeltelijk inwendig ureïde



Men verkrijgt het door verhitting van

glyoxylzuur met ureum. Het glyoxylzuur $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ geeft,

als aldehyde, met twee moleculen ureum, dat zich als NH_3 gedraagt, onder uittreding van H_2O , eene verbinding.

Het allantoïne is eene fraai gekristalliseerde zelfstandigheid. Het komt voor in de allantoïsvloeistof der koeien, van daar de naam, in de urine van zuigende kalven, soms ook in de menschelijke urine. Het geeft eene fraaie zilververbinding, bij vermenging met AgNO_3 en NH_3 , met alcoholische kaliloog eene kaliumverbinding, die evenwel gemakkelijk in het allantoïnezure zout overgaat. Door HJ wordt het allantoïne in ureum en hydantoïne omgezet, met Na-amalgama en H_2O geeft het

glycoluril $\begin{array}{c} \text{HN}-\text{C}-\text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CO} \quad \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH} \end{array}$ dat een zuurstofatoom min-

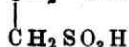
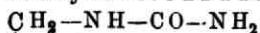
der bevat en met zuren hydantoïne en ureum geeft. Met SO_4H_2 verwarmd geeft het NH_3 , CO en CO_2 . Door HCl ontstaat uit allantoïne onder opneming van H_2O oxyglycolylureum. Homoloog met het allantoïne is het

pyvurile $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ | \quad \backslash \\ \text{NH} \quad \text{CO} \\ | \quad \backslash \\ \text{CO}-\text{NH} \end{array}$, dat op analoge wijze

uit het pyrodruivenzuur ontstaat.

Men kent ook ureïdoderivaten van sulfonzenen bv. ureïdo-

aethylsulfonzuur of taurocarbaminezuur



dat door opneming van H_2O taurine
 CO_2 en NH_3 levert.

Evenals wij ureïden leerden kennen der éénbasische zuren, bv. het acetylureum, als ureïde van het azijnzuur, hebben wij ook ureïden der tweebasische zuren en deze zijn van nog meer belang. Ingewikkelder is de verhouding dezer lichamen in zooverre, als wij hier mono- en diureïden aantreffen, waarvan de eerste nog éénbasisch

zuur zijn, bv. $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ lichamen analoog

aan de aminezuren, zooals oxaminezuur en waarbij tevens de elementen van het water nogmaals uittreden kunnen, tusschen de OH-groep van het carboxyl en de NH_2 -

groep van het ureum bv. $\begin{array}{c} \text{CO}-\text{NH} \\ | \quad | \\ \text{CO} \\ | \quad | \\ \text{CO}-\text{NH} \end{array}$ zoodat inwendige ureïden ontstaan.

Het monoureïdōxaalzuur $\begin{array}{c} \text{CONH}-\text{CO}-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$

heet **oxaluurzuur**. Zijn aether ontstaat uit het chloride

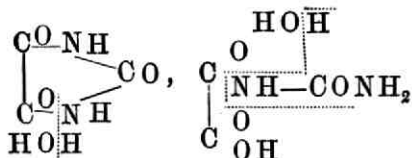
van aethyloxaalzuur (Zie blz. 307) $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{Cl} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \\ | \quad | \\ \text{C} \quad \text{OC}_2\text{H}_5 \end{array}$ met ureum,

reeds bij de gewone temperatuur. Het is eene fraai kristalliseerende, in water weinig oplosbare zelfstandigheid. Het amide van het oxaluurzuur ontstaat uit dezen aether bij verhitting met alcoholische NH_3 -oplossing en bij de samensmelting van oxaminezure aethers met ureum.

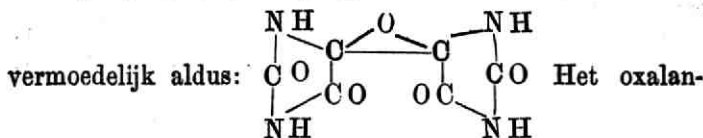


Het is een wit in water weinig oplosbaar kristalpoeder. De zouten van het oxa-

$\begin{array}{c} \text{CO}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ | \quad \diagdown \\ \text{CO}-\text{N}-\text{CO} \\ | \quad \diagup \\ \text{CO}-\text{N}-\text{CH}_3 \end{array}$ dat ook den naam van **cholestrophaan** draagt; eene fraai kristalliseerende zelfstandigheid. Een kaliumzout van het parabaanzuur schijnt te ontstaan als kristallijn neerslag, wanneer men bij eene alcoholische oplossing van kaliumalcoholaat parabaanzuur voegt. Door water wordt het dadelijk in oxaluurzuurkalium omgezet. Ook onder den invloed van andere basen, zelfs van eene NH_3 -oplossing, neemt het parabaanzuur H_2O op en gaat in oxaluurzuur over. Door koking met verdunde zuren geven alle deze lichamen, onder opneming van water, oxaalzuur en ureum.



Opmerkelijk is de inwerking van H-nascens uit Zn en ClH op het parabaanzuur. Men zou verwachten dat er allantuurzuur geboren werd, maar het schijnt dat dit dadelijk, onder uittreding van H_2O , op het parabaanzuur werkt om oxalantine te leveren, althans er ontstaat een zinkbevattend moeilijk oplosbaar kristalpoeder, dat door SH_2 ontleed, een lichaam van de empirische samenstelling $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$ geeft, dat oxalantine heet,



tine reduceert Ag - en Hg -zouten na toevoeging van NH_3 .

Homoloog met het oxalylureum is het malonylureum of **barbituurzuur**. Het is een ureide van het

malonzuur $\begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{ CO} \\ | \\ \text{CO-NH} \end{array}$ Het splitst zich dan ook bij behandeling met alkaliën in malonzuur en ureum.

Door inwerking van broom ontstaat bibroombarbituurzuur $\begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ | \\ \text{CBr}_2 \text{ CO} \\ | \\ \text{CO-NH} \end{array}$ dat door zink in monobroombarbituurzuur, door broom en H_2O in CO_2 en tri-

broomacetylureum $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CBr}_3 \\ | \\ \text{CO-NH} \end{array}$ overgaat.

Men kent verder het ureide van het oxymalonzuur of tartronzuur het tartronylureum of **dialuurzuur**.

$\begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \text{CO} \\ | \\ \text{CO-NH} \end{array}$; alsmede het ureide van het mesoxaalzuur

$\begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ | \\ \text{CO} \text{ CO} \\ | \\ \text{CO-NH} \end{array}$ of **alloxaan**, benevens het hydurilzuur $\text{C}_8\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_6$, dat door verhitting van dialuurzuur met glycerine op $\pm 140^\circ\text{C}$. ontstaat, waarbij CO_2 , mierenzuur en eene NH_3 -verbinding van het hydurilzuur gevormd worden. Door vermenging der oplossingen van alloxaan en dialuurzuur ontstaat alloxantine.

Door behandeling van barbituurzuur met rookend salpeterzuur ontstaat een nitrobarbituurzuur (dili-

tuurzuur) $\begin{array}{c} \text{CO-NH} \\ | \\ \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array} \text{CO} \\ | \\ \text{CO-NH} \end{array}$, dat ook door verwarmen van

hydurilzuur met salpeterzuur verkregen wordt.

Uit hydurilzuur met NO_2H ontstaat een nitrosobarbituur-

zuur of violuurzuur $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{NO} \end{array} \text{C} \text{O} \\ | \quad | \\ \text{CO} - \text{NH} \end{array}$, dat zelf geel is

maar violetblauwe of roode zouten geeft. Het geeft bij verhitting met alkaliën nitrosomalonzuur en ureum. Door oxydatie geeft het dilituurzuur, door reductie amidobar-

bituurzuur of uramil. $\begin{array}{c} \text{CO} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{C} \text{O} \\ | \quad | \\ \text{CO} - \text{NH} \end{array}$. Eindelijk is ook nog

een amidosulfobarbituurzuur of thionuurzuur bekend.

$\begin{array}{c} \text{CO} - \text{NH} \\ | \quad | \\ \text{C} \begin{array}{c} \text{SO}_3\text{H} \\ \text{NH}_2 \end{array} \text{C} \text{O} \\ | \quad | \\ \text{CO} - \text{NH} \end{array}$ Wij zullen de hier opgenoemde derivaten bespreken in verband tot eene stof, wier structuur nog niet volkomen is opgehelderd, nl. het **urinezuur**; om dit verband uit te drukken zullen wij voor het urinezuur deze for-

mule gebruiken, $\begin{array}{c} \text{H} \quad \quad \quad \text{H} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{N} - \text{C} - \text{N} \\ | \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\ \text{CO} \quad \quad \quad \text{C} - \text{N} \quad \quad \quad \text{CO} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{NH} - \text{CO} \end{array}$, die voorloopig vol-

doende is voor ons doel. Ook voor vele derivaten nemen wij voorloopig formules aan, die uitdrukken hetgeen wij bespreken, zonder te beweren dat de gebruikte formules de ware uitdrukkingen zijn van de structuur dezer lichamen.

Het urinezuur komt voor in het bloed en de spiervloeistof, verder in de urine van vleeschetende dieren; soms zet het zich in de blaas af en vormt blaassteenen; als natriumzout zet het zich bij jichtlijden in de gewrichten af. Als NH_3 zout vormt het de excrementen van vogels, amphibiën en insecten. Ter bereiding gaat men uit van slangenexcrementen, die uit urinezuur-

ammoniak bestaan. Men kookt met kali of natronloog, waardoor het kalium of natriumzout ontstaat, dat dan door een zuur ontleed wordt. Men kan ook uitgaan van guano (voegelexcrementen); men behandelt deze met geconcentreerd SO_4H_2 , waarin het urinezuur zonder ontleding oplost en voegt daarna water toe, waardoor het neerslaat. Door omzetting in zouten en weder vrijmaken kan het gezuiverd worden, het beste door in de alkalische oplossing een stroom CO_2 te leiden; hierdoor praecipiteert een moeilijk oplosbaar kaliumzout, dat dan door ClH ontleed wordt.

Het urinezuur is een wit, in water uiterst moeilijk oplosbaar poeder; 1 d. urinezuur verlangt 15000 d. koud en 1600 d. kokend water, ook in alcohol en aether is het onoplosbaar. Het levert derivaten, zouten, waarin 1 H-atom door metaal vervangen is; deze zijn alle zeer moeilijk oplosbaar, 't moeilijkst het NH_3 zout. Deze zouten lossen in alkaliën op onder vorming van verbindingen, waarin 2 H's door metaal vervangen zijn. Zij worden echter door CO_2 ontleed en geven weer de derivaten met 1 at. metaal.

Het urinezuur levert eene kristalliseerende verbinding, met 2 mol. SO_4H_2 , die evenwel door H_2O ontleed wordt. Het urinezuur reduceert bij koking eene alkalische cuprizoutoplossing en slaat cuprooxyde neer.

Door oxydatie levert het urinezuur verschillende ureumderivaten, afhankelijk van de zwakkere of sterkere oxydatie, alsmede daarvan of de oxydatie in zure dan wel in alkalische vloeistoffen plaats vindt.

Brengen wij bv. het urinezuur bij kleine hoeveelheden tegelijk en langzamerhand in afgekoeld sterk salpeterzuur, zoolang nog roode dampen ontwikkeld worden, dan scheidt zich nevens ureumnitrat, **alloxaan**, meso-xaalureïde, als een wit kristalpoeder af, dat uit warm

water omgekristalliseerd kan worden. Bij bekoeling kristalliseert het met 4 molec. H_2O ; 3 mol. water verliest het reeds aan de lucht en ook als het uit de heete oplossing door verdamping in de warmte kristalliseert, bevat het slechts één molecuul water. Dit hebben wij reeds bij het oxaalzuur en ook bij het mesoxaalzuur gezien, alsmede bij het parabaanzuur. Het alloxaan deelt aan de huid eene roode kleur en onaangename reuk mede. Met ferroacetaat kleurt het zich indigoblauw. Het lost zeer gemakkelijk in water op; deze oplossing wordt bij de gewone temperatuur langzaam, sneller bij koking ontleed en geeft CO_2 , parabaanzuur en alloxantine. Bij verwarming met verdunde zuren ontstaan CO_2 , ureum, oxaalzuur en alloxantine. Met NO_3H geeft het CO_2 en parabaanzuur. Met zwakke alkaliën bv. barytwater geeft het bij $40^\circ C$. alloxaanzuurbarium. Men droppelt hiertoe barytwater in de warme alloxaanoplossing, zoolang het ontstaande neerslag oplost, bij bekoeling kristalliseert dan alloxaanzuurbarium uit, waaruit door ver-

dund zwavelzuur het alloxaanzuur

$$\begin{array}{c} CO \text{---} NH \\ | \quad | \\ CO \quad CO \\ | \quad | \\ CO_2H \quad NH_2 \end{array}$$

verkregen kan worden, als in water zeer gemakkelijk oplosbare, kristalliseerende zelfstandigheid. Bij koking van de oplossing der zouten van het alloxaanzuur worden nog eens de elementen van H_2O opgenomen en ontstaan

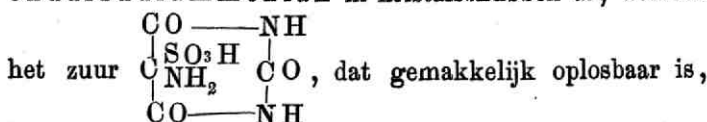
ureum en mesoxaalzoorzout

$$\begin{array}{c} COOH \quad NH \\ | \quad | \\ CO \quad + \quad CO \\ | \quad | \\ COOH \quad NH_2 \end{array}$$

. Heeft men

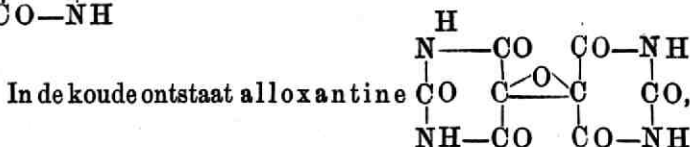
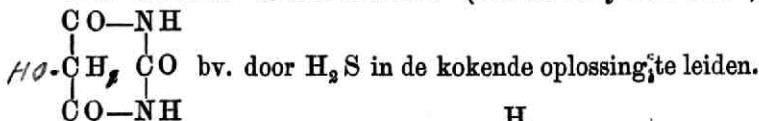
het bariumzout gebruikt, dan slaat het mesoxaalzuurbarium als moeilijk oplosbaar zout neer. Het alloxaan als derivaat van een ketonzuur vertoont nog de eigenschap der ketonen met de zure sulfieten der alkaliën

fraai kristalliseerende verbindingen te leveren. Behandelt men eene oplossing van alloxaan in de koude met SO_2 en dan met NH_3 en verhit vervolgens tot koken, dan zet zich bij bekoeling eene moeilijk oplosbare stof thionuurzuur ammoniak in kristalschubben af, waaruit



in vrijheid gezet kan worden. Het ammoniakzout reduceert de zilverzouten. Bij koking met water ontleedt het zich in SO_4H_2 en uramil of amidomalonylureum $\begin{array}{c} \text{CO} \text{ --- NH} \\ | \quad | \\ \text{C} \text{ H} \quad \text{C} \text{ O} \\ | \quad | \\ \text{NH}_2 \quad \text{NH} \\ \text{CO} \text{ --- NH} \end{array}$, kleurlooze naalden, die aan de lucht rood worden en in water onoplosbaar zijn. Door NO_3H wordt het in alloxaan omgezet.

Evenals het vrije mesoxaalzuur door reductie in tartronzuur overgaat, geeft ook het alloxaan (mesoxalylureum) door reductie dialuurzuur (tartronylureum)



dat ook door vermenging van oplossingen van dialuurzuur en alloxaan gevormd wordt. Het alloxantine $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}$ ontstaat ook door vrijwillige ontleding van alloxaan bij het bewaren, verder bij de inwerking van verdund NO_3H op urinezuur en toevoeging van een reductiemiddel, zoals tinchloruur. Het alloxantine is zeer moeilijk oplosbaar in koud water. De oplossing geeft natuurlijk met Fe_2Cl_6 en NH_3 eene blauwe kleur, omdat het alloxantine in

alloxaan en het Fe_2Cl_6 in FeCl_2 wordt omgezet; met barytwater ontstaat een violet neerslag, dat zich bij verhitting in alloxaanzuur en dialuurzuurbarium splitst. Door salpeterzuur gaat het reeds bij de gewone temperatuur in alloxaan over. Het alloxantine in droog NH_3 gas op 100°C . verhit, verbindt zich met 2NH_3 , onder uittreiding van H_2O , tot **murexide**, een NH_3 zout van het in vrijen toestand onbekende purpurzuur, eene prachtig roode gekristalliseerde stof, die ook als verfstof gebruikt wordt. Het murexide ontstaat nog op vele andere wijzen, bv. uit eene heete oplossing van alloxantine en alloxaan met koolzure ammoniak of uit amidomalonylureum (uramil) door koking met H_2O en HgO . Het NH_3 zout van het purpurzuur geeft, met andere zoutoplossingen bij koking, de overige zouten Ka , Ba zout enz., maar men kan het purpurzuur niet vrij maken, het valt dan dadelijk tot uramil en alloxaan uiteen.

Men verkrijgt het murexide ook direct uit urinezuur, door dit met verdund NO_3H te verwarmen en dan NH_3 toe te voegen. Men gebruikt dit tot herkenning van het urinezuur.

Door reductie gaat het alloxantine in dialuurzuur over, dat een moeilijk oplosbaar NH_3 zout geeft. Dit kleurt zich aan de lucht rood en geeft weer alloxantine. Door verhitting met glycerine gaat het dialuurzuur in hydurilzuur over, dat een fraai koperzout levert, donkergroen bijna zwart als het watervrij, rood als het waterhoudend is. De oplossing van het zuur wordt door Fe_2Cl_6 donkergroen gekleurd. Wij zullen het voorstellen door

$$\begin{array}{cccc}
 \text{NH}-\text{CO} & & \text{CO}-\text{NH} & \\
 | & & | & \\
 \text{CO} & \text{C} & \text{H} & \text{C} & \text{CO} \\
 & | & | & & \\
 \text{NH}-\text{CO} & & \text{CO}-\text{NH} & &
 \end{array}$$

Het geeft met kaliumchloraat en HCl een dichloorhydurilzuur, bij oxydatie met salpeterzuur alloxaan.

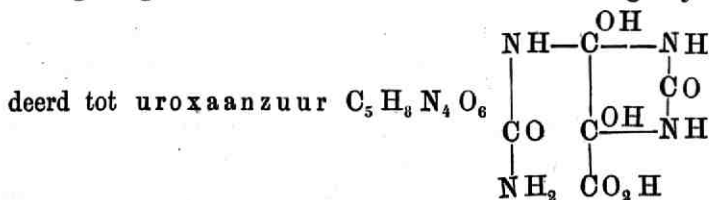
Bij verhitting met geconcentreerd SO_4H_2 op een wa-

terbad geeft alloxantine: SO_2 en barbituurzuur (malonylureum) dat door verdunning met H_2O neerslaat.

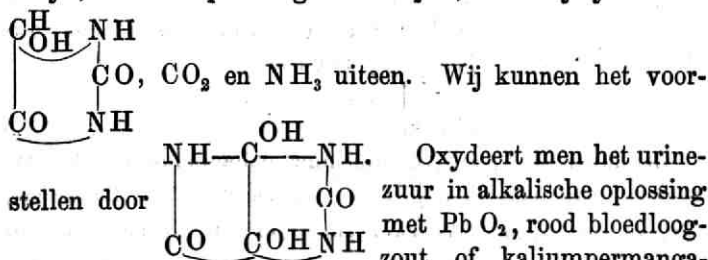
Door eene alloxantine oplossing met eene van NH_4Cl te vermengen ontstaat uramil.

Het urinezuur, zoowel als het alloxaan, gaan door warm geconcentreerd salpeterzuur in parabaanzuur en CO_2 over. Hetzelfde gebeurt bij de oxydatie van urinezuur met MnO_2 en SO_4H_2 of met Br en H_2O .

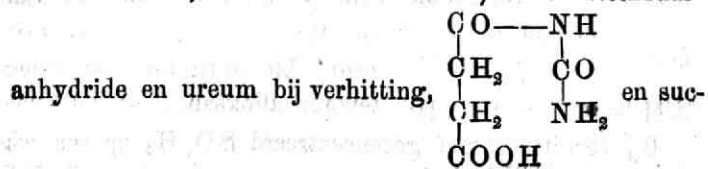
Lost men het urinezuur in alkaliën op en laat die oplossing lang aan de lucht staan, dan wordt het geoxy-

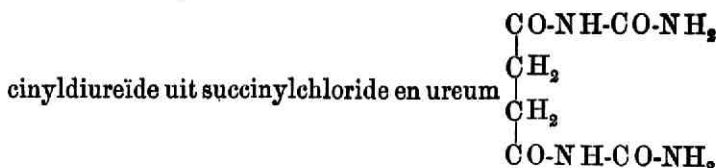


en oxoonzuur $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_4$. Het oxoonzuur valt gemakkelijk, onder opneming van H_2O , tot oxyhydantoïne

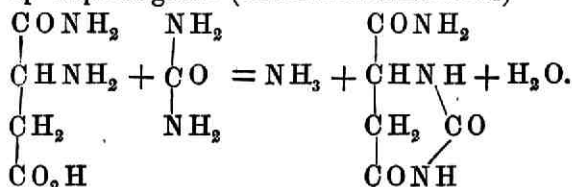


Oxydeert men het urinezuur in alkalische oplossing met PbO_2 , rood bloedloogzout of kaliumpermanganaat, dan ontstaat allantoïne, nevens CO_2 en andere stoffen. Dergelijke derivaten als wij hier van het oxaalzuur en malonzuur besproken hebben, zijn ook van de hoogere termen bekend, bv. succinuurzuur, uit barnsteenzuur-

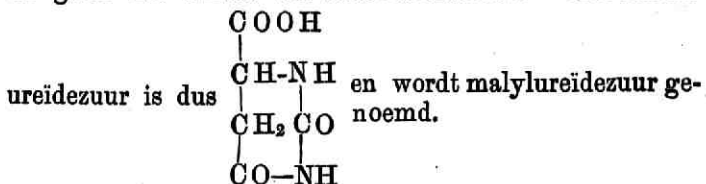




Evenals het ureum, als amidomierenzuurderivaat, op zich zelf en op amidoazijnzuur inwerkt bij verhitting nl. uittreding van NH_3 en verbinding der resten, met gelijktijdige uittreding van H_2O in het laatste geval, werkt het ook op asparagine (amidosuccinaminezuur)



en geeft het amide van succinureidezuur. Het succin-



In nauw verband tot de hier behandelde ureumderivaten staan eenige nog minder goed bekende lichamen, die in de natuur voorkomen. Om dit verband uit te drukken zullen wij hen, evenals het urinezuur, formules geven, zonder die als de ware uitdrukking, welke nog onbekend is, te beschouwen.

Het **guanine** komt voor in de guano, in de excrementen der kruisspinnen, in de lever en pankreas van zoogdieren, in de schubben van de blei, soms in varkensvleesch bij de zogenaamde guaninejicht. Ter verkrijging kookt men de guano met natronloog uit en slaat door een zuur, urinezuur en guanine neer; het laatste wordt dan door ClH in oplossing gebracht en weer door

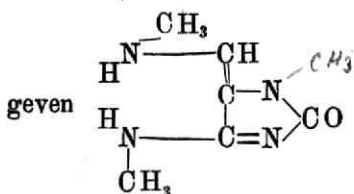
NH_3 neergeslagen. Het is een wit, in water en alcohol onoplosbaar poeder, dat met alkaliën, zuren en sommige zouten kristalliseerbare verbindingen geeft. Wij zullen er

deze formule aan geven. $\text{HN} = \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad || \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{N}-\text{H} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ Bij oxydatie met kalium-chloraat en ClH geeft het CO_2 , parabaanzuur en guanidine, waarover later. Bij

behandeling met NO_2H ontstaat **xanthine**. $\text{O} \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{N}-\text{C}-\text{H} \\ | \quad || \\ \text{C} \quad \text{C}-\text{N}-\text{H} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{N}-\text{C}=\text{N}-\text{C}-\text{O} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ d.w.z. de NH -groep wordt door O vervangen.

Het xanthine komt steeds voor in de urine en andere dierlijke vloeistoffen, hoewel in geringe hoeveelheid en vormt, doch zeer zelden, blaasstenen. Het bevat een O -aatom minder dan het urinezuur en men beweert het hieruit, door reductie met natriumamalgama, verkregen te hebben. Het is een wit poeder, dat zelfs in kokend water zeer moeilijk oplosbaar is. Het geeft verbindingen met zuren en met basen, ook met NH_3 ; men kent ook eene verbinding met Ag_2O . De kokende oplossing geeft met koperacetaat geelgroene vlokken en met HgCl_2 een wit neerslag, zelfs bij 30.000-voudige verdunning. Bij indamping met NO_2H blijft een geel residu, dat door KOH rood wordt. Door voortgezette reductie met natriumamalgama levert het **hypoxanthine** of sarcine, dat een atoom O minder bevat. Men vindt het steeds nevens xanthine in vele dierlijke vloeistoffen en organen. Het is gekristalliseerd en levert ook met zuren, alkaliën en sommige zouten gekristalliseerde verbindingen. De verbinding met AgNO_3 is in water geheel onoplosbaar en kan derhalve tot quantitative bepaling gebruikt wor-

de guarana, een extract van de vruchten van *Paullinia sorbilis*. Het cafeïne levert uiterst moeilijk verbindingen met zuren, die zeer onbestendig zijn. Met alcoholische kali of barytwater gekookt gaat het, onder CO_2 ontwikkeling en onder opneming van de elementen van het water, in cafeïne over, waaraan wij deze formule



Het cafeïne levert fraaie verbindingen met zuren, die goed kristalliseeren. Kookt men het lang met barythydraat dan valt het geheel uiteen, tot NH_3 , CO_2 , methyamine, mierenzuur en sarkosine. Met chloor of salpeterzuur geoxydeerd levert het cafeïne, nevens methyamine en chloorceyaan, amalinezuur, dit is tetramethylalloxantine, kleurlooze kristallen, die door alkaliën en baryt violetblauw worden en met NH_3 aan de lucht violet; door verdere inwerking van chloor ontstaat cholestrophaan of dimethylparabaanzuur.

Men gebruikt de vorming der violethroede kleur door NH_3 , na indamping met chloorwater, als reactie op cafeïne. Ook het theobromine gedraagt zich op dezelfde wijze tegenover chloor.

Wij zullen nu eene natuurhistorische klasse van lichamen bespreken, wier plaats in het chemische systeem, nog wel niet met volkomen zekerheid, maar toch met groote waarschijnlijkheid, is bepaald. Hoewel zij gedeeltelijk derivaten zijn van zoogenaamde onverzadigde lichamen en dus eigenlijk eerst later moesten behandeld worden, plaatsen wij ze toch hier, daar zij met de het laatst behandelde lichamen in nauw verband staan. Zij zijn nl. ureiden en wel zeer samengestelde, zooals het groot

aantal lichamen, dat bij hunne splitsing verkregen wordt, leert. Herinneren wij ons hoe de ureiden onder opneming van de elementen van het water gesplitst worden, bv. het oxalylureum in oxaalzuur en ureum, maar dat ook het ureum, als amide, de elementen van het water kan opnemen en in CO_2 en NH_3 uiteenvallen. Herinneren wij ons verder aan die amiden, waarin amidozuren de rol van NH_3 spelen, bv. hippuurzuur, glycocholzuur, taurocholzuur, enz. die zich natuurlijk bij de opneming van de elementen van het water ook moeten splitsen en de amidozuren leveren, als glycocoll en taurine. Merken wij ten slotte op hoe tamelijk regelmatig deze splitsingen plaats vinden, zoodat in den regel voor ieder aanwezig N-atoom de elementen van één molec. H_2O worden opgenomen, dan zien wij wel in dat deze splitsingen in staat zijn ons omtrent den bouw van meer samengestelde lichamen eenige inlichting te geven. Zoo is het ook met de **eiwitachtige lichamen**, die wij hier in 't oog hebben; zij leveren bij de splitsing CO_2 en NH_3 in de verhouding, waarin zij als splitsingsproducten van ureum optreden, verder azijnzuur, oxaalzuur, SO_2 en 4 reeksen van amidozuren: 1°. amidozuren der vetreeks, van die met 2 tot die met 7 C-atomen in het molecuul, als glycocoll, alanine, vooral leucine, 2°. tweebasische amidozuren als glutaminezuur, asparaginezuur, 3°. amidozuren die minder H bevatten, herkenbaar daaraan dat zij Br door additie kunnen opnemen, 4°. phenylamidozuren d. w. z. amidozuren, die gedeeltelijk tot de aromatische lichamen behooren, bv. tyrosine, oxy-

phenylamidopropionzuur.

($\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) Voor ieder N-atoom,
 $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH} \\ | \\ \text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$ dat men in de eiwit-
 stoffen aantreft, wor-
 den bij de splitsing,
 de elementen van

één molec. H_2O opgenomen. Het CO_2 en NH_3 , het oxaalzuur en het SO_2 wijzen er op dat wij hier met derivaten van ureum en oxaalzuur, wellicht van oxalyl-ureum en van taurine te maken hebben. De splitsingsproducten zullen natuurlijk verschillend zijn, naarmate zij door zuren of door alkaliën, door H_2O bij hooge temperatuur of door fermenten verkregen zijn. De splitsing door fermenten is, zooals wij weten, niet geschikt om ons iets te leeren, althans als zij door georganiseerde fermenten veroorzaakt wordt, omdat daarbij steeds allerlei chemische processen, zoowel afbrekende als opbouwende plaats vinden; wij herinneren hier aan de alcoholgisting, melkzuur- en boterzuurgisting, appelzuurgisting, enz. De producten zullen ook verschillen kunnen naar gelang van de zuren of alkaliën, die aangewend zijn en naar gelang van hunnen concentratiegraad. Geconcentreerde zuren en alkaliën kunnen soms de uittreding van de elementen van het water veroorzaken of wel de uittreding van NH_3 en aminen, van CO_2 enz.; zwakke alkaliën, bv. barytwater, verdienen steeds de voorkeur en toch hebben wij gezien dat het ureum bij koking met barytwater ontleed werd. Alle eiwitstoffen leveren nagenoeg dezelfde splitsingsproducten, maar niet in dezelfde relatieve hoeveelheden; dit kan veroorzaakt worden door verschil in samenstelling, maar ook door verschil in physischen toestand, waarin de natuur ons die lichamen levert. Bij verhitting worden alle ontleed en leveren eene stinkende vloeistof, bekend onder den naam van Dippel's dierlijke olie; zij bestaat uit water, zwavelammonium, koolzure en cyaanwaterstofzure ammoniak verder uit aminen als methylamine, aethylamine, trimethylamine, propylamine, butylamine enz., pyrrol en pyridinebasen, d.z. lichamen analoog aan die welke bij de verhitting van aldehyde- of acetonammoniakverbindingen ontstaan; dan uit aniline

en homologen, phenol, benzol en koolwaterstoffen der methaanreeks.

Wij zullen de eiwitachtige lichamen verdeelen in twee groote afdeelingen, waarvan elke afzonderlijk hare onderafdeelingen bezit: I^e de **albuminoïden** en II^e de **collageenen**.

De albuminoïden zijn A van dierlijken of B van plant-aardigen oorsprong en worden nog ieder in drie klassen onderscheiden:

- a. diegene welke spontaan onoplosbaar worden;
- b. diegene welke door hitte onoplosbaar worden;
- c. diegene welke door verdunde zuren onoplosbaar worden.

Deze verdeling is alleen gegrond op de eigenschappen der natuurproducten, niet op de chemische samenstelling.

Bespreken wij nu in 't algemeen de eigenschappen der albuminoïden. Als substitutieproducten van amididen en amidozuren, dus als imiden, zullen zij, zoowel met basen als met zuren, verbindingen kunnen aangaan. De eerste treffen wij in het dierlijk organisme, de laatste in de planten aan. Zij leveren ook andere metaalverbindingen, by. koperhoudende en opmerkelijk is het dat deze dezelfde violette kleur hebben, die wij als karakteristiek voor de derivaten van het allophaanzuur by. biureet aangaven; dit wordt als reactie gebruikt. Zij verbinden zich verder met vele zouten. Deze verbindingen komen in de natuur voor.

De albuminoïden zijn zelden kristalliseerbaar; als gekristalliseerde albuminoïden worden genoemd: het haemoglobine uit het bloed, en verder eene in de schorslaag der aardappelen in kubische kristallen voorkomende stof; ook in sperma en in vischeieren, en in de Paranoten, vindt men zulke stoffen, doch zij zijn niet voldoende onderzocht. Door het niet-kristalliseeren der albumoïden hebben wij geene voldoende criteria van zuiverheid, toch schijnt het dat de meeste, on-

verschillig van welken oorsprong zij zijn, nagenoeg dezelfde empirische samenstelling bezitten, althans bij de elementairanalyse leveren zij getallen, die, op de eenvoudigste wijze uitgedrukt, ongeveer met de formule $C_{72}H_{112}N_{18}O_{22}S$ overeenkomen. Vermoedelijk evenwel is de formule grooter, daar de S er op twee verschillende wijzen verbonden, in schijnt voor te komen, althans naar de verhouding tegenover alkaliën te oordeelen. Sommige eiwitachtige lichamen bevatten phosphor, hetzij doordat zij met een phosphaat verbonden zijn, of wel gemengd met lecithinen of andere derivaten van glycerinephosphorzuur.

De albuminoïden, zooals de natuur ons die levert, zijn steeds verbindingen met zuren, alkaliën of zouten, die er moeilijk of niet aan ontnomen kunnen worden en waarvan hunne eigenschappen gedeeltelijk afhangen, althans hunne oplosbaarheid. Van sommige zijn de verbindingen met zuren, van andere die met alkaliën, van nog andere die met verschillende zouten $NaCl$, Na_2SO_4 , KNO_3 oplosbaar. Soms worden die verbindingen door veel H_2O ontleed. De albuminoïden zijn verder altijd vergezeld van eene groote hoeveelheid water, die gedeeltelijk zeer onbestendige verbindingen met hen vormt. Dat het water gedeeltelijk verbonden is kan wel hieruit opgemaakt worden: dat bij het bevrozen eerst het bijgemengde water kristalliseert, terwijl eene pap overblijft, die nog eene groote hoeveelheid water bevat, welke er door bevrozing niet uit kan afgescheiden worden. Sommige zouten kunnen er door diffusie uit verwijderd worden, daar de albuminoïden, als colloïdale stoffen, bijna niet diffundeeren. Zij ondergaan gemakkelijk talrijke isomere en polymere modificaties en hebben een linksdraaiend vermogen. Uit hunne oplossingen worden zij neergeslagen door alcohol, tannine, en $HgCl_2$ (van daar het gebruik van eiwit als tegengif bij sublimaat vergiftiging)

alsmede door geel bloedloogzout, verder ook door AgNO_3 aluin, kaliumdichromaat en loodacetaat.

Behalve de reactie met CuSO_4 en KOH , die wij reeds aangegeven hebben, gebruikt men nog de violette verkleuring door koking met zoutzuur, onder toetreding van lucht en de roode verkleuring met het reagens van MILLON, ter herkenning. Dit reagens is eene NO_2H bevattende oplossing van mercurinitraat. Deze reactie zijn de eiwitstoffen vermoedelijk aan het bevatten van eene rest van tyrosine verschuldigd, daar dit dezelfde reactie geeft. Verder geven zij met eene suikeroplossing en geconcentreerd zwavelzuur eene violette kleur, evenals de galzuren. De meeste lossen in geconcentreerde alkalioplossingen op en staan een deel van de S af, waardoor een alkalisulfide gevormd wordt, een ander gedeelte vormt een sulfiet. Zij zijn ook oplosbaar in geconcentreerd azijnzuur en PO_4H_3 ; door PO_3H (metaphosphorzuur) worden zij gecoaguleerd d. w. z. in een onoplosbaren vorm gebracht, wellicht door wateronttrekking. Voegt men bij de oplossing in geconcentreerd azijnzuur, sterk zwavelzuur dan ontstaat eene violette verkleuring, ook dit wordt als een zeer gevoelig herkenmiddel aanbevolen. Behandelt men de albuminoiden met pepsine*) dan gaan zij in een oplosbaren vorm over, die men peptonen noemt; zij worden dan niet meer door zouten, maar nog wel door alcohol neergeslagen. De verbindingen, die door behandeling met geconcentreerd HCl ontstaan, geeft men ook wel den naam van syntoninen.

Bespreken wij nog eenige lichamen afzonderlijk en wel van de eerste klasse der dierlijke albuminoiden, het **fibrine**.

Het fibrine is in oplosbaren vorm in het bloed voorhanden, maar gaat van zelf, onder den invloed der lucht, in

*) Een in het maagsap aanwezig ferment.

eene onoplosbare modificatie over, eene witte elastische massa, die in drogen toestand bros is. Vangt men het bloed in geconcentreerde Na_2SO_4 -oplossing op dan blijft het fibrine opgelost, maar wordt door andere zouten bv. NaCl neergeslagen. In de spieren treft men eene dergelijke stof aan, die den naam van myosine draagt; ook in andere dierlijke vloeistoffen schijnen zulke stoffen voor te komen.

Van de tweede klasse der dierlijke albuminoïden noemen wij het eigenlijke **eiwit** uit vogeleieren en het serumalbumine. Zij worden door verwarming ge-coaguleerd, d. w. z. in een bijzonderen onoplosbaren vorm gebracht. De temperatuur, waarbij dit plaats heeft, hangt af van de hoeveelheid bijgemengde zouten enz. en ligt tusschen 43° en 78° C. Droogt men het bij lage temperatuur uit, dan heeft het de oplosbaarheid behouden en kan dan zelfs tot op 100° C. verhit worden, zonder onoplosbaar te worden. Het eialbumine wordt ook door aether ge-coaguleerd, het serumalbumine niet. Het serumalbumine wordt door geconcentreerd ClH neergeslagen; het neerslag lost in de overmaat van ClH gemakkelijk op. Het neerslag dat geconcentreerd ClH in eialbumine teweegbrengt lost in de overmaat van ClH zeer moeilijk op. Beide geven met geconcentreerde kaliloog eene vaste doorschijnende gelei van kaliumalbuminaat.

Men verkrijgt het serumalbumine uit het bloedserum.

Van de derde klasse der dierlijke albuminoïden, zij die door zuren onoplosbaar worden, noemen wij het **caseïne**, de kaasstof. Men vindt het caseïne in opgelosten toestand in de melk, waaruit het door toevoeging van zuren neerslaat. In alkaliën is het caseïne oplosbaar en ook in verdunde zuren of juister gezegd de verbindingen van caseïne met alkaliën, zoowel als die met zuren, zijn in water oplosbaar. Het caseïne wordt ook ge-coaguleerd

door lebbe, dit is de binnenste slijmhuid van eene kalfsmaag. Het caseïne coaguleert niet door warmte.

Bij de plantaardige albuminoïden hebben wij in de 1^e klasse het **plantenfibrine** of glutenfibrine. Men verkrijgt het door bv. meel met water uit te kneden, zoodat het amyllum en het oplosbare albumine verwijderd worden. De terugblijvende taaie massa, kleefstof of gluten genaamd, wordt op verschillende wijzen van vet, plantenlijm enz. gezuiverd. Het plantenfibrine is onoplosbaar in water, oplosbaar in kokenden, onoplosbaar in kouden alcohol. In ammoniak zwelt het tot eene gelei op. In verdunde alkaliën lost het op en wordt door zuren en metaalzouten neergeslagen.

In de tweede klasse behoort het **plantenalbumine**, dat in opgelosten toestand in plantensappen voorkomt en bij verhitting coaguleert.

In de derde klasse behoort het **legumine**, dat zooals de naam reeds aanduidt, uit de vruchten der leguminosae verkregen wordt. Men trekt het met koud water uit en slaat het door verdund azijnzuur neer. Het is in alkalische vloeistoffen oplosbaar, ook in sterke zuren maar niet in verdunde. In vele andere planten vindt men lichamen, die in eigenschappen op het legumine gelijken, maar andere namen dragen.

De tweede groote afdeeling der eiwitachtige lichamen is die der **collageenen**; zij komen uitsluitend in het dierlijk lichaam voor en onderscheiden zich van de albuminoïden bv. doordat zij geen syntoninen geven. Het schijnen producten van regressieve metamorphose der albuminoïden te zijn; behalve enkele, die glucosiden zijn, zijn zij armer aan koolstof en rijker aan stikstof en soms ook aan zwavel dan de albuminoïden. Zij geven, in azijnzuur of phosphorzuur opgelost, geen neerslag met geel bloedloogzout. Men vindt er onder, die in twee modificaties voor-

komen, eene oplosbare en eene onoplosbare; de laatste gaat in de eerste door lang koken met water over. Zoo gaat bv. het osseïne uit de beenderen, door lang koken met water, in gelatine over.

Wij noemen in de eerste plaats het **keratine** of hoornstof; dit vormt het hoofdbestanddeel van epidermis, nagels, klauwen, hoeven, hoornen, wol, haar, vederen, schildpad en dergelijke stoffen. Deze bevatten veel zwavel, zijn in bijtende alkaliën oplosbaar en worden daaruit door zuren in den vorm eener gelei neergeslagen. In de tweede plaats het **osseïne**, het koolstofhoudende bestanddeel der beenderen. Het wordt door koken met water tot lijm opgelost. Hiertoe behooren ook de vischgraten, vischschubben, het gewij van het hert, het corium en vele andere stoffen, die alle hetzelfde kenmerk vertoonen, door koken met water in lijm over te gaan. Zij bevatten minder zwavel. De lijm of gelatine is eene kleurlooze stof, die in koud water opzwellt, in kokend opgelost wordt en bij bekoeling tot eene gelei stolt. Zij wordt door alcohol gepraecipiteerd, vooral door looizuur; de eigenschap van looizuur op te nemen hebben deze lichamen ook in den onoplosbaren vorm, hierop berust de lederbereiding uit de huid. Door lang koken schijnt eene splitsing plaats te vinden, de lijm gelatineert niet meer en vormt eene gomachtige reeds in koud water gemakkelijk oplosbare stof. Door azijnzuur wordt ook het gelatineeren verhinderd. De gelatineoplossing praecipiteert niet door NO_3H , noch door aluin of loodacetaat.

Hiertoe behoort ook het **cartilageïne**, het hoofdbestanddeel der kraakbeenderen. Het levert bij koking met water chondrine, dat wij reeds als glucoside hebben leeren kennen. Het chondrine bevat minder N dan het gelatine en zijne oplossing wordt ook door verdunde zuren, aluin, loodacetaat enz neergeslagen.

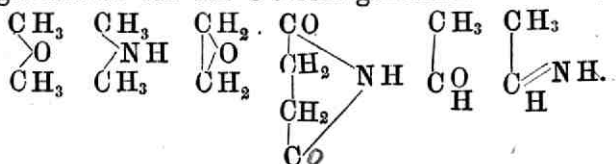
Verder brengen wij hiertoe de beide bestanddeelen van de zijde, het **fibroïne** en het **sericine**. Het fibroïne is het onoplosbare, het sericine het oplosbare gedeelte of de lijm. Wij zagen reeds (blz. 352) dat er serine uit verkregen kan worden.

Tot de eiwitachtige lichamen wordt ook het geheel op zich zelf staande ijzerhoudende **haemoglobine** gerekend, dat in de bloedlichaampjes, zoowel van menschen als van andere dieren, voorkomt. Het is, zooals wij reeds zeiden, een rood, gekristalliseerd lichaam. Met zuurstof, kooloxyde en andere gassen gaat het losse verbindingen aan, die anders gekleurd zijn. Met azijnzuur en NaCl geeft het bij verwarming een, zich onder den microscoop in karakteristieke kristallen vertoonend lichaam, haemine genaamd. De vorming dezer kristallen wordt ter herkenning van bloed gebezigd.

§ 2. IMIDOVERBINDINGEN.

Onder amidoverbindingen hebben wij alle lichamen verstaan waarin de groep NH_2 voorkomt, en daaronder behandeld al diegene, welke de groep NH_2 en andere reeds behandelde groepen bevatten; er resten ons dus nog altijd die, welke de groep NH_2 , nevens nog niet behandelde groepen bezitten. Wilden wij nu onder imidoverbindingen alle lichamen verstaan die de groep NH bevatten, dan hebben wij er reeds verscheidene van behandeld, bv de secundaire aminen, amidozuren en amiden, verder de imiden der tweebasische zuren enz. Wij zien evenwel gemakkelijk in dat dit de eigenlijke imidoderivaten niet zijn. Wij hebben hier hetzelfde geval als bij de O-houdende verbindingen. De gevallen die wij behandeld heb-

ben zijn analoog aan de aethers, waarin het O-atoom als verbindend element optreedt van twee C-atomen, die niet met elkander verbonden zijn, of aan de oxyden zooals het aethyleenoxyde, waarin de O gebonden is aan 2 met elkander verbonden C-atomen. Het geval dat ons nog rest is dus dat 't welk analoog is aan de aldehyden, nl. de tweewaardige groep NH met de twee verbindingseenheden aan één C-atoom gebonden.

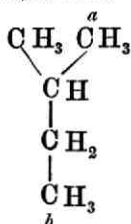


Deze lichamen, althans de imidokoolwaterstoffen, zijn tot nog toe niet in vrijen toestand bekend. Wel kent men lichamen waarin, nevens de groep NH, een halogeenatoom, eene zuurstofatoom of een amidogroep voorkomt. Wij hebben enkele dezer lichamen reeds ter loops aangegeven, ook de overige zullen wij niet afzonderlijk behandelen, omdat het weinige, dat van deze lichamen bekend is, daartoe niet voldoende is en wij hunne verhouding beter leeren kennen door ze nu en dan in verband te beschouwen tot andere lichamen, waaruit zij ontstaan of waarin zij overgaan.

§ 3. CYAANVERBINDINGEN.

Wij zullen hieronder die lichamen verstaan, waarin de N met zijne drie verbindingseenheden aan hetzelfde C-atoom gebonden is. De gevallen toch, waarin de N als samenbindend element voor meerdere C-atomen dient, bv. tertiaire aminen, amiden enz., hebben wij reeds leeren kennen. Overzien wij even deze lichamen;

bij één C-atoom hebben wij $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$, bij twee $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$, bij drie $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$ enz., isomerie door plaatsing van de N aan verschillende C-atomen kan niet plaats vinden, daar 3 verbindingseenheden noodig zijn en alleen eindstandige C-atomen die beschikbaar hebben. Bij isokoolwaterstoffen, bv.



, zou er verschil kunnen zijn als de H-atomen van het met *a* gemerkte C-atoom, of die van het met *b* gemerkte C-atoom door N vervangen zijn.

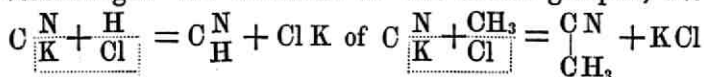
Beschouwen wij deze lichamen als verbindingen van de groep CN, evenals wij dit vroeger voor de groep CO_2H ook deden, dan is het eerste lichaam H verbonden met CN, de overige zijn resten van koolwaterstoffen met de groep CN verbonden en wij verwachten dus reeds dadelijk groot verschil in eigenschappen.

Beschouwen wij ze als N-derivaten, dus als NH_3 , waarin de H-atomen gesubstitueerd zijn, dan is de eerste term $\text{NCH} : \text{NH}_3$, waarin de drie H-atomen door de driewaardige groep CH vervangen zijn en de hogere termen evenzoo NH_3 , waarin de 3 H-atomen door driewaardige resten van koolwaterstoffen zijn gesubstitueerd, mits altijd die resten de drie verbindingseenheden aan 1 C-atoom beschikbaar hebben, bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \equiv \end{array}$. Beide opvattingen zullen ons gemakkelijk de vormingswijzen en eigenschappen doen inzien.

De eerste term, CHN cyaanwaterstof, is een methaanderivaat, methaan waarin 3 H-atomen door één N-atoom vervangen zijn. Evenals vroeger voor de invoering van andere elementen of groepen, gaan wij ook hier we-

der van de corresponderende halogeenvbinding uit, dus van CHCl_3 en verhitten die met NH_3 ; gemakkelijk gaat het niet, wij moeten zeer hoog en onder zeer sterken druk verhitten of een lichaam toevoegen, dat mede helpt om het chloor uit de verbinding weg te nemen, daardoor het ontstaan van HCl bevordert en dit tevens wegneemt bv. KOH , dan gebeurt het reeds bij kookhitte. $\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \boxed{\text{Cl}_3 + \text{H}_3} \end{array} \text{N} = \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{N} \end{array} + 3 \text{Cl H}$. Wij hebben

hier dus, zoowel het bewijs dat het CNH gesubstitueerd methaan is, als het bewijs dat het gesubstitueerd NH_3 is. Dit is dus ongetwijfeld eene van de interessantste vormingswijzen, op grond waarvan wij bij de cyaniden eigenschappen kunnen verwachten, die wij ook bij NH_3 aantreffen. Maar wij kunnen ook de groep CN met de waterstof of met andere groepen verbinden. Hiertoe kunnen wij weder van de algemeenste vormingswijzen gebruik maken, bv. de metaalverbindingen van CN op halogeenvbindingen van waterstof of van andere groepen, bv.



enz. of wel het omgekeerde proces, halogeenvbindingen van CN bv. $\text{C} \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{Cl} \end{array}$ op metaalverbindingen. Doch wij hebben reeds leeren inzien, dat dit proces in sommige gevallen gewijzigd kan worden en ook zuurstofverbindingen of verbindingen met andere elementen of groepen dienen kunnen. Dit zullen wij dus hier ook weder ontmoeten.

Wij mogen bij de cyaanverbindingen verwachten hetgeen wij bij de aldehyden, ketonen enz. reeds leerden kennen, nl. dat zij voor additie geschikt zullen zijn, omdat er elementen in voorkomen, die door meer dan ééne verbindingseenheid aan elkander gebonden zijn. Zoo zullen

zij bv. waterstof kunnen opnemen. $C \begin{array}{l} \text{H} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} + 2 H_2 = C \begin{array}{l} \text{H}_3 \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$,

de tusschenliggende verbinding $C \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$ is nog niet af-

gezonderd. Wij zien hier eene nieuwe vormingswijze van de primaire aminen, nl. door H-nascens op de cyaniden, want hetzelfde geldt voor de hoogere termen,

bv. $C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CN} \end{array} + 2 H_2 = C \begin{array}{l} \text{CN}_3 \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$. Hieraan knoopt zich dade-

lijk de vraag vast op hoe danige wijze wij van de aminen weder tot de cyaniden kunnen terugkeeren. Dit zal dus door onttrekking van H moeten zijn, hetzij direct, hetzij indirect. Het gebeurt bv. bij onvolledige verbranding, bij oxydatie en verder, als de H-atomen eerst door halogeenatomen zijn vervangen, door onttrekking van halogeenwaterstof. Maar niet alleen waterstof nemen de cyaniden direct op, ook halogenen, halogeenwaterstof, water enz.; ook zullen zij zich met zich zelf kunnen verbinden en polymeren vormen. Het is vooral het zich verbinden met de elementen van het water, waarbij wij hier even de aandacht bepalen, ten einde nog eene zeer belangrijke vormingswijze te leeren kennen. Dit opnemen van de elementen van het water heeft vooral plaats in tegenwoordigheid van zuren of van alkaliën, dezelfde omstandigheden dus, waaronder ook de amidon deden.

$C \begin{array}{l} \text{H} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array}$ zal dan $C \begin{array}{l} \text{H} \\ \parallel \\ \text{O} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$ geven, $C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CN} \end{array}$ geeft $C \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$ enz.,

doch het is duidelijk, dat het proces hier niet bij zal kunnen blijven staan, want deze lichamen zijn niet anders dan de amidon, waarvan wij reeds weten, dat zij onder dezelfde omstandigheden ook gemakkelijk de elementen van het water opnemen en in de NH_3 zouten der corresponderende zuren overgaan. Hier zullen dus

in den regel 2 H₂O opgenomen worden en uit de cyaniden: de ammoniakverbindingen van zuren met gelijk C-gehalte ontstaan. C^H_N geeft dan CO^H OH NH₃;

$\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C N} \end{array}$
 $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C O} \\ | \\ \text{O H N H}_3 \end{array}$
 enz. Wij leeren hier eene zeer belangrijke en dikwijls gebruikte vormingswijze der zuren kennen, nl. uit de cyaniden met gelijk C gehalte door opneming van 2 H₂O.

Maar als door opneming van 1 of 2 H₂O uit de cyaniden, amiden en NH₃ verbindingen van zuren ontstaan, dan mag men verwachten dat uit deze NH₃ verbindingen en uit de amiden door wegnemen van 2 of 1 mol. H₂O de cyaniden teruggekregen kunnen worden. Dit is ook zoo, vele amiden verliezen, evenals de NH₃ verbindingen der zuren, door verhitten reeds H₂O en anders door verhitting met H₂O onttrekkende middelen: P₂O₅ enz. Dit is eene zeer belangrijke vormingswijze der cyaniden, die men ook nitrilen noemt, bv. het CNH formonitril, d.w.z. nitril van het mierenzuur, CH₃—CN acetonitril of nitril van azijnzuur enz. Beschouwt men deze lichamen in verband tot de zuren waaruit zij ontstaan en waarin zij omgezet kunnen worden, dan noemt men ze nitrilen; anders heeten zij cyaanverbindingen, d.w.z. verbindingen van de koolstofhoudende groep cyaan, bv. CH₃.CN methylecyanide enz. De nitrilen vereenigen zich, behalve met de genoemde stoffen, nog met aldehyden, zuren, zuuranhydriden, enz.

De eerste term der cyaniden of nitrilen is het **cyaanwaterstof** of formonitril.

Het is eene waterheldere vloeistof, die bij 26° C. kookt, bij -15° C. kristalliseert, eenen bittere amandelen reuk bezit, in alle verhoudingen met water mengbaar *) en uiterst ver-

*) Het CNH schijnt, naar de contractie, de vastwordingstemperatuur enz. te oordeelen, verbindingen te leveren met 1, 2 of 3 H₂O.

giftig is. Het wordt onmiddellijk door het bloed opgenomen, dat zich blauwzwart kleurt, zoowel bij inademing als door het in de maag, de oogen, eene wond als anderszins te brengen. In verdunden toestand ingeademd veroorzaakt het hoofdpijn en duizelingen, in geconcentreerden toestand volgt onmiddellijk de dood. Een eigenlijk tegengif is niet bekend, het beste is nog: dadelijk in de frissche lucht brengen en kunstmatig de ademhaling en 't kloppen van het hart in gang houden. Men vindt het, hoewel niet vrij, in de natuur. In de bladen van *Prunus laurocerasus*, in de bittere amandelen en in vele pitten van steenvruchten, kersen, perziken enz. komt eene zelfstandigheid voor, die amygdaline heet. Het is een glucoside, dat zich splitsen kan in glucose, aetherische bittere amandelolie (benzaldehyde) en in cyaanwaterstof. Behalve door verdunde zuren heeft dit plaats door een ferment, dat tegelijkertijd in de amandelen voorkomt en *emulsine* heet. Van daar de mogelijkheid van vergiftiging door het overmatig gebruik van bittere amandelen. Wij kunnen het cyaanwaterstof gemakkelijk aantoonen, door het met kaliloog in aanraking te brengen, waardoor KCN cyaankalium gevormd wordt, dat met eene ferro- en ferrizoutoplossing, benevens een weinig ClH, berlijnsch blauw doet ontstaan, zooals wij reeds in de inleiding bespraken. Naar deze eigenschap heeft het cyaanwaterstof ook den naam van blauwzuur gekregen.

Voor de vormingswijzen van CNH herinneren wij aan de werking van chloroform op NH₃, vooral in tegenwoordigheid van KOH, verder aan de werking van wateronttrekkende middelen, als P₂O₅, op mierenzure ammoniak en formamide. Verder aan de inwerking van niet te sterke zuren op metaalcyaniden (bv. ClH of SO₄H₂ op KCN), waarvoor men gewoonlijk gebruikt verdund zwavelzuur en geel bloedloogzout. Wij komen

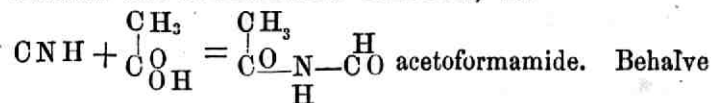
op deze ontleding later terug; de laatste vormingswijze wordt gewoonlijk als bereidingswijze gebruikt. Men distilleert daartoe het gele bloedloozout met niet te geconcentreerd zwavelzuur. Het distillaat wordt dan door CaCl_2 van water bevrijd en op nieuw gedistilleerd. Het brandt met eene zwak violetgekleurde vlam. Bij het bewaren ontleedt zich het CNH , vooral onder den invloed van het licht, in eene vaste bruine massa, die men azulminezuur noemt. Men beweert dat dit door sporen van water plaats heeft, hoewel het ook gebeurt in toegesmolten apparaten; het gebeurt hoofdzakelijk bij aanwezigheid van NH_3 of alkaliën, de laatste zouden van het glas afkomstig kunnen zijn; ook de waterige oplossing ontleedt zich op dezelfde wijze, zij is bestendiger bij aanwezigheid van een zuur. Bij de zelfontleding der waterige oplossing wordt steeds mierenzure ammoniak gevormd. Hetzelfde lichaam ontstaat bij koking met alkaliën of zuren. In het eerste geval is de NH_3 ontwikkeling gemakkelijk aan te toonen en in de vloeistof het mierenzuur. Mengt men het CNH met een gelijk volumen rookend zoutzuur, dan zien wij, na verloop van eenige oogenblikken, eene heftige reactie intreden, er vormt zich mierenzuur en chloorwaterstofzure NH_3 . Het heeft dus $2 \text{H}_2\text{O}$ opgenomen, zooals alle nitrilen en het zuur, waarvan het 't nitril is, nevens NH_3 geleverd. Door behandeling met H-nascens uit zink en ClH ontstaat, onder opneming van 4H , methylamine.

Het CNH gedraagt zich als een zuur, want het geeft met basen, bv. KOH en oxyden, bv. HgO , zouten, onder vorming van H_2O ; maar het is een zeer zwak zuur, zoodat het zelfs door koolzuur wordt vrijgemaakt. Leiden wij bv. CO_2 door eene oplossing van KCN in absoluten alcohol, dan scheidt zich kaliumcarbonaat af. Hieraan is het ook toe te schrijven dat het KCN

steeds naar cyaanwaterstof riekt. De oplosbare zouten zijn daarom ook even vergiftig als het zuur zelf.

Zooals wij reeds uit eene der vormingswijzen van het CNH opmaakten moet het nog enkele eigenschappen bezitten van NH_3 . Werkelijk vinden wij dan ook de hoofdeigenschap van het NH_3 , om met zuren direct verbindingen aan te gaan, nog gedeeltelijk bij het CNH terug, ten minste ten opzichte van halogeenwaterstofzuren; maar deze verbindingen zijn zeer onbestendig, zij worden door water dadelijk ontleed in mierenzuur en NH_3 . Leidt men bv. droog ClH gas in op -10°C . afgekoeld water-vrij CNH, tot dat het er mede verzadigd is, dan is er bij die lage temperatuur geen werking; maar smelt men de kolf dicht en verhit dan voorzichtig tot 25°C . dan heeft er plotseling eene hevige werking plaats en er ontstaat een wit kristallijn lichaam, eene verbinding van CNH en HCl, die door een spoor H_2O ontleed wordt in mierenzuur en NH_3 . Analoge verbindingen ontstaan met BrH en JH; de laatste is iets bestendiger dan de andere.

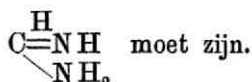
Met zuren, bv. SO_4H_2 , vermengt zich het CNH schijnbaar zonder dat er iets gebeurt; bij verwarming ontwijkt CO , er heeft dan eerst vorming van mierenzuur en NH_3 en daarna ontleding van het gevormde mierenzuur door SO_4H_2 plaats. Andere zuren bv. azijnzuur addeeren zich, evenals water, bij verhitting; er ontstaan dan secundaire amidén, bv.



met de halogeenwaterstofzuren verbindt zich het CNH met vele andere chloriden tot kristallijne verbindingen bv. met SnCl_4 , SbCl_5 , Fe_2Cl_6 , enz.

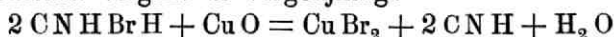
Door verhitting van de HCl-verbinding met alcohol

ontstaat het chloorwaterstofzure zout van een amine, dat in vrijen toestand niet bekend is en amidoimidomethaan



Hierdoor zou het onzeker kunnen schijnen of de verbinding van CNH met HCl: $\begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{C}=\text{NH} \end{array} \text{Cl}$ dan wel $\begin{array}{c} \text{H} \\ \parallel \\ \text{C}-\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{NH} \end{array}$

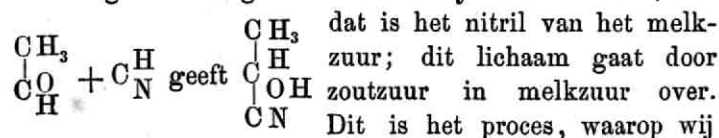
is, te meer daar de ClH-verbindingen der nitrilen geene dubbelverbindingen geven met PtCl_4 of AuCl_3 zooals de NH_3 -verbindingen. Maar nemen wij bv. de verbinding van CNH en BrH en behandelen haar met koperoxyde, dan wordt zij als eene NH_3 -verbinding ontleed; er ontstaat volgens de vergelijking:



broomkoper en vrij CNH. Bij de homologen kan men door NH_3 de nitrilen uit deze verbindingen vrij maken.

De inwerking van halogenen is bij het CNH anders dan bij de homologen, omdat hier een H-atoom is dat vervangen kan worden; bij de homologen is er eene koolwaterstofrest.

Het CNH en in 't algemeen de nitrilen geven geene verbindingen met bromiden of jodiden van koolwaterstofresten, zooals de tertiaire aminen. Wel addeeren zij bv. aldehyden, en deze reactie is van veel belang, omdat langs dien weg nitrilen van oxyzuren ontstaan, bv.



doelden toen wij de verhitting van het melkzuur bespraken. Wij zagen toen aldehyde, CO en H_2O , d. w. z. de ontledingsproducten van het mierenzuur, optreden. Hier hebben wij de synthese uit het aldehyde en het

formonitril. Deze reactie geldt voor alle aldehyden en keto-

nen; uit dimethyl-
keton bv. ontstaat $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \text{H} \\ \diagdown \text{CN} \end{array} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ en hieruit $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \diagdown \text{COOH} \end{array} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ α oxy-

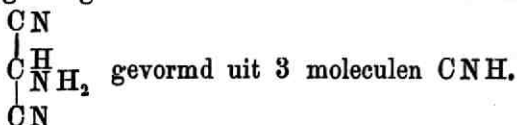
isoboterzuur. Wij hebben dus hierin een synthese van oxyzuren. Door de werking van CNH op de aldehydeammoniakverbindingen ontstaan nitrilen van amido-

zuren, bv. uit $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \text{H} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array} \end{array} + \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{N} \end{array} = \text{H}_2\text{O} + \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{N} \text{H}_2 \end{array} \end{array}$ dat met

ClH en H_2O α amidopropionzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ | \\ \text{NH}_2 \\ | \\ \text{COOH} \end{array} \end{array}$ geeft. Ook deze reactie is vrij algemeen en is dus eene

synthese van amidozuren.

Het CNH is dus een uiterst belangrijk lichaam, door middel waarvan wij koolstof in verschillende verbindingen kunnen brengen. Het addeert niet alleen stoffen, onder opheffing van de drievoudige binding tusschen de C en de N, maar addeert zich ook aan andere, d. w. z. het vereenigt zich met andere, onder splitsing in CN en H. Van daar dus dat het ook de eigenschap bezit zich te polymeriseeren. Dit gebeurt onder den invloed van alkaliën. Nevens azulminezuur enz. ontstaat eene in aether oplosbare zelfstandigheid, die goed kristalliseert en zich gedraagt als het nitril van amidomalonzuur, dus als:



Het CNH onderscheidt zich in zooverre van de homologe cyaniden dat het zich als een zuur gedraagt en de homologen dus als 't ware de samengestelde aethers er van

zijn. De H van het CNH is direct door metalen vervangbaar, hoewel niet gemakkelijk, maar bv. bij verhitting met kalium wordt H vrij en ontstaat KCN. Reeds toonden wij aan dat het een zeer zwak zuur is, omdat het zelfs door koolzuur uit zijne verbindingen wordt vrijgemaakt; desniettemin vormt het vele bestendige zouten, waartoe vooral de onoplosbare behooren. De oplosbare (die van het Ka en Na en ook die van Ba, Sr en Ca) vooral de hygroscopische, zijn minder bestendig, uitgezonderd het mercuricyanide $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Sommige bv. die van het Ka en Na kunnen zonder ontleding gegloeid, zelfs gesmolten worden, andere worden geheel of gedeeltelijk ontleed in metaal en vrij cyaan, C_2N_2 bv. die van Hg en Ag, ook Zn enz.; nog andere wier metalen op het cyaan inwerken en zich met C verbinden, bv. Fe laten bij gloeiing eene koolstofverbinding van het metaal terug, terwijl stikstof ontwijkt. De onoplosbare cyaniden hebben de eigenschap met de oplosbare verbindingen te geven, die oplosbaar zijn en goed kristalliseeren; in sommige dezer dubbelzouten is het meerwaardige metaal zoodanig met de groep CN verbonden dat het op de gewone wijze niet kan worden aangetoond; dit is vooral bij de metalen, die met het ijzer eene natuurlijke groep vormen, het geval. Terwijl de andere cyaniden door zuren geheel ontleed worden, zoodat CNH vrij wordt, worden zij óf niet óf slechts gedeeltelijk ontleed. Hoewel de cyaniden bereid kunnen worden uit CNH of zijne waterige oplossing met de oxyden of hydroxyden, worden toch de meeste uit het cyaankalium bereid door dubbele ontleding; wij zullen dus eerst de bereiding van dit lichaam bespreken.

Zooals het **cyaankalium** door directe vereeniging van kalium, koolstof en stikstof ontstaat, wordt het niet in den handel gebracht, maar gewoonlijk in geel bloed-

loogzout omgezet, de methoden bespreken wij later. Het is uit het gele bloedloogzout $K_4FeC_6N_6$ dat het cyaankalium door gloeiing en smelting bereid wordt. Het gele bloedloogzout wordt in de hitte volgens deze vergelijking ontleed: $K_4FeC_6N_6 = 4 KCN + FeC_2 + N_2$. Eene grootere hoeveelheid cyaankalium krijgt men als men het gele bloedloogzout met kaliumcarbonaat smelt volgens de vergelijking:

$K_4FeC_6N_6 + K_2CO_3 = 5 KCN + KCNO + CO_2 + Fe$
 maar het is dan door $KCNO$ cyaanzuurkalium verontreinigd. Hieraan laat zich evenwel door kool de zuurstof onttrekken; men voegt dus bij de smelting kool toe en krijgt dan al de stikstof uit het gele bloedloogzout als cyaankalium dus $6 KCN$. Het zuiverste cyaankalium wordt verkregen door CNH te leiden in eene oplossing van KOH in absoluten alcohol, dan scheidt zich het KCN in kleine kubieke kristalletjes af, daar het moeilijk in alcohol oplosbaar is. Het is zeer vergiftig, hygroscopisch, kan niet in waterige oplossing bewaard worden, want het ondergaat dezelfde ontleding als wij voor het CNH besproken hebben, er wordt mierenzuur en NH_3 , benevens bruine onoplosbare zelfstandigheden, azulminezuur, gevormd. Bij smelting aan de lucht en ook met metaaloxiden neemt het cyaankalium zuurstof op en gaat in $KCNO$ over, waarover later. Het wordt derhalve als reductiemiddel gebruikt.

Met de oplossing van een zilverzout geeft die van het KCN een wit neerslag van $AgCN$ cyaanzilver, dat oplosbaar is in geconcentreerd salpeterzuur en in NH_3 en met eene overmaat van KCN eene gemakkelijk oplosbare, fraai kristalliseerende dubbelverbinding levert, $AgCN KCN$, die voor de galvanische verzilvering gebruikt wordt. Men heeft hierop eene quantitative bepaling van het CNH gegrond. Men laat daartoe eene zilvernitraatoplos-

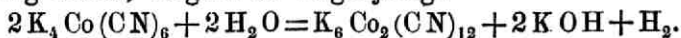
sing van bekende sterkte voorzichtig vloeien bij de CNH bevattende vloeistof, die vooraf met KOH verzadigd is, zoodat zij KCN bevat. In het begin is KCN in overmaat, er zal dus door de toevoeging van AgNO_3 geen neerslag ontstaan of het ontstaande onmiddellijk worden opgelost. Het neerslag zal eerst blijvend worden als juist de helft van het voorhanden KCN in AgCN is omgezet, dat met de andere helft van het KCN de dubbelverbinding AgCNKCN geeft. Voegt men meer AgNO_3 toe dan wordt de vloeistof troebel, dan slaat AgCN neer, houdt men nu op en leest af hoeveel AgNO_3 is noodig geweest om dit punt te bereiken, dan geeft dit dus juist de helft aan van het voorhanden CNH. Beter is het 't AgCN geheel neer te slaan, af te wasschen, te drogen en te wegen, vooral als het de bepaling geldt van CNH in laurierkerswater of andere CNH bevattende geneesmiddelen; want deze bevatten niet zelden, hetzij door de gedeeltelijke ontleding van CNH zelf, hetzij uit andere oorzaken NH_3 , dat het AgCN oplost en dan het punt, waarop de troebelwording plaats heeft, te laat doet intreden, het gehalte aan CNH dus hooger doet schijnen dan het werkelijk is.

Het zinkcyanide Zn(CN)_2 is een wit poeder, dat met zuren gemakkelijk CNH ontwikkelt en verkregen wordt door eene zinkzoutoplossing met eene KCN-oplossing neer te slaan. Het geeft met 2KCN eene fraai kristalliseerende oplosbare verbinding, waaruit het zink op de gewone wijze, bv. door SH_2 , kan worden verwijderd.

Evenals het zinkcyanide krijgt men het nikkelcyanide, als appelgroen neerslag, dat met 2KCN eene dubbelverbinding geeft, die in honiggele kristallen kristalliseert; door voorzichtige toevoeging van een zuur kan hieruit het nikkelcyanide Ni(CN)_2 worden neergeslagen, dat evenwel door zuren gemakkelijk verder ontleed wordt.

Eenigszins anders is 't bij het cobalt gesteld. KCN-oplossing geeft in cobaltzoutoplossingen een roodbruin neerslag van Co(CN)_2 cobaltcyanide dat met 4KCN eene dubbelverbinding geeft, die door alcohol kan worden neergeslagen. Aan de lucht neemt deze verbinding snel

zuurstof op, die er kalium aan onttrekt, zoodat uit $2(\text{K}_4\text{Co}(\text{CN})_6)$ geboren wordt $\text{K}_6\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$. Dit zelfde gebeurt onder waterstofontwikkeling als men de oplossing kookt, volgens de vergelijking:



Men noemt de aldus gevormde zelfstandigheid cobalticyaankalium. Het kristalliseert in gele kristallen, waarin het cobalt niet op de gewone wijzen is aan te toonen. Met zuren slaat er dan ook geen cyaancobalt neer, maar er wordt een zuur vrij, van de samenstelling $\text{H}_6\text{Co}_2(\text{CN})_{12}$ het cobalticyaanwaterstofzuur. Dit verschil in de verhouding van het nikkel en het cobalt wordt voor hunne scheiding bij quantitative analyse aangewend.

Dergelijke verbindingen als het cobalt vormt ook het mangaan. Voegt men bij de oplossing van een manganozout eene KCN-oplossing, dan ontstaat een groenachtig neerslag, dat door overmaat van KCN opgelost wordt tot eene kleurlooze vloeistof, waaruit door alcohol een blauwviolet zout wordt neergeslagen, dit is het manganocyaankalium $\text{K}_4\text{Mn}(\text{CN})_6$. Aan de lucht gaat het in rood manganicyaankalium $\text{K}_6\text{Mn}_2(\text{CN})_{12}$ over.

Hetzelfde verschijnsel, doch eene grootere bestendigheid van de met de oxydulezouten overeenkomende verbinding, nemen wij waar bij het ijzer. Het ferrocyanide $\text{Fe}(\text{CN})_2$ is een bruin neerslag, dat gevormd wordt als men eene KCN-oplossing bij de oplossing van een ferrozout voegt. Een ferricyanide is nog niet goed bekend. Het ferrocyanide lost in eene overmaat van cyaankalium op en geeft een zout van de samenstelling $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, waarin het ijzer zoodanig verbonden is dat het niet de gewone reacties der ferrozouten vertoont. Dit is het ferrocyaankalium of geel bloedloogzout, waarvan reeds meermalen sprake is geweest.

Het wordt in 't groot bereid door afval van dierlijke stoffen, hoef, hoorn, bloed enz. hetzij als zoodanig, hetzij vooraf verkoold, met kaliumcarbonaat te smelten. De kool reduceert het kaliumcarbonaat tot kalium, dat bij hooge temperatuur, koolstof en stikstof uit de dierlijke stoffen vindende, zich daarmede tot KCN vereenigt. Dit KCN is evenwel zeer onzuiver, het bevat alle onzuiverheden van het gebruikte kaliumcarbonaat en al de zouten van de dierlijke stoffen afkomstig, men zet het dus om in ferrocyaankalium. Dit kan op verschillende wijzen geschieden, lost men de gesmolten massa in water op en voegt een ferrozout toe, dan heeft de verlangde omzetting plaats. Men kan ook eenvoudig ijzer toevoegen en daarmede koken, dit lost onder waterstofontwikkeling op. Hier verdringt het ijzer het kalium uit de verbinding met cyaan en dit kalium werkt op het water, zoodat waterstof en KOH geboren worden. Men voegt ook wel bij de smeltende massa ijzer, dit zet zich dan met de sulfaten tot zwavelijzer om, dat later bij de uitloosing met kokend water door het cyaan kalium wordt aangetast en onder vorming van K_2S . ook $Fe(CN)_2$ geeft, dat met het KCN geel bloedloogzout vormt. Het gele bloedloogzout of ferrocyaankalium kristalliseert met drie molec. H_2O in groote gele, zeer weeke, quadratische kristallen, die in water oplosbaar zijn; zij verliezen het kristalwater bij verwarming en vallen tot een wit poeder uiteen. Uit dit lichaam wordt door zuren geen $Fe(CN)_2$ vrij gemaakt, maar ferrocyaanwaterstof $H_4.Fe(CN)_6$ een wit, fraai kristalliseerend zuur, dat in aether onoplosbaar is en aan de lucht spoedig blauw gekleurd wordt, onder vorming van berlijnsch blauw. Dit zuur is in staat vele karakteristieke zouten te leveren, die meestal door dubbele ontleding uit ferrocyaankalium bereid worden. Hiertoe giet men de op-

lossing van het gele bloedloogzout in de oplossingen der metaalzouten en niet omgekeerd, want anders ontstaan gewoonlijk dubbelzouten waarin nog kalium voorkomt. Van de zouten van het ferrocyaanwaterstof zijn, behalve het $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ -zout, nog die van het ijzer en van het koper van belang om de toepassing, die zij vinden in de kwalitatieve analyse.

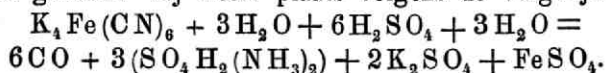
Giet men eene oplossing van ferrocyaanalkalium in die van een ferrozout, bij volkomen afsluiting der lucht, dan ontstaat een wit neerslag van ferroferrocyanide $\text{Fe}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$; handelt men omgekeerd dan is het neerslag kaliumferroferrocyanide $\text{K}_2\text{FeFe}(\text{CN})_6$; deze laatste verbinding ontstaat ook door verdund zwavelzuur uit geel bloedloogzout, bij de bereiding van het cyaanwaterstof; beide lichamen gaan door KOH weer in geel bloedloogzout en FeO over; aan de lucht worden zij snel blauw onder vorming van ferriferrocyanide.

Giet men eene oplossing van ferrocyaanalkalium in die van een ferrizout, dan ontstaat dadelijk een blauw neerslag van ferriferrocyanide *berlijnsch blauw* $\text{Fe}_4\text{Fe}_3(\text{CN})_{18}$ dat in water onoplosbaar is, maar wel in oxaalzuur oplost, (blauwe inkt); handelt men omgekeerd dan ontstaat een neerslag, dat nog kalium bevat en niet in eene zoutoplossing, maar wel in zuiver water oplosbaar is. Beide verbindingen gaan door koken met KOH weer in geel bloedloogzout en Fe_2O_3 over.

In cuprizoutoplossingen geeft ferrocyaanalkalium een roodbruin neerslag van ferrocyaan koper $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$; handelt men omgekeerd dan ontstaat $\text{K}_2\text{CuFe}(\text{CN})_6$ dat ook roodbruin en onoplosbaar is. In zink, lood en zilverzouten geeft het ferrocyaanalkalium witte neerslagen van de ferrocyaniden dezer metalen.

Gaven wij boven de werking van verdund zwavelzuur

op geel bloedloogzout aan, waarbij de helft van het cyaan als CNH vrij wordt, terwijl de andere helft het lichaam $K_2FeFe(CN)_6$ vormt, geheel anders is het als men geconcentreerder zwavelzuur neemt. Dan wordt het ferrocyaanwaterstofzuur ontleed tot cyaanwaterstof, dat zich onder den invloed van het zwavelzuur met water verbindt tot mierenzuur en ammoniak, terwijl het mierenzuur door het zwavelzuur in CO en H_2O ontleed wordt. Deze is eene van de twee gewone bereidingswijzen van het kooloxyde, waarop blz. 255 werd bedoeld. Zij heeft plaats volgens de vergelijking:



Leidt men door eene oplossing van geel bloedloogzout chloorgas, of voegt men broom toe, tot dat het vocht met Fe_2Cl_6 geen Berlijnsch blauw meer vormt en laat het daarna kristalliseeren, dan krijgt men roode kristallen van een lichaam, dat een atoom kalium minder bevat dan het gebruikte ferrocyaanalkalium; dit atoom kalium is door het halogeen uit de verbinding weggenomen. Men noemt dit lichaam ferricyaanalkalium of rood bloedloogzout en geeft het de formule $K_6Fe_2(CN)_{12}$. Bij langere inwerking van Cl heeft verdere ontleding plaats, er wordt nog meer kalium weggenomen en er ontstaan onoplosbare groen gekleurde verbindingen. Terwijl het ferrocyaanalkalium eigenlijk niet vergiftig is; is het ferricyaanalkalium daarentegen zeer vergiftig. De oplossing wordt door het licht ontleed, er ontstaat een blauw neerslag en in de vloeistof bevindt zich ferrocyaanalkalium. Door alkaliën wordt het in geel bloedloogzout omgezet, als nl. een oxydeerbaar lichaam aanwezig is. Dit laatste is duidelijk, want worden er 2 K-atomen opgenomen uit 2 KOH, dan worden 2 OH-groepen (d. i. waterstofperoxyde of water + O) vrij; worden deze

niet weggenomen dan zullen zij het gele bloedloogzout dadelijk weder in het roode omzetten en wij derhalve geen werking waarnemen. Het werkt dus in alkalische oplossing als een sterk oxydatiemiddel, zoodat het bv. chroomoxyde Cr_2O_3 in chroomzuur CrO_3 , loodoxyde PbO in loodperoxyde PbO_2 omzet, indigo (evenals Cl of NO_3H) onmiddellijk ontkleurt enz. Het is het kaliumzout van het ferricyaanwaterstofzuur; de overige zouten worden er door dubbele ontleding uit bereid; deze zijn zeer karakteristiek en meestal anders gekleurd dan die van het ferrocyaanwaterstof, zoo is bv. het ferricyaan-zilver rood. In eene ferrozoutoplossing ontstaat door eene oplossing van rood bloedloogzout een blauw neerslag van ferroferricyanide $\text{F}_3\text{Fe}_2(\text{CN})_{12}$ Turnbull's blauw genaamd. In ferrizouten ontstaat geen neerslag, omdat de verbinding oplosbaar is. Van deze verhouding maakt men gebruik ter onderscheiding van ferro- en ferrizouten. In eene oplossing van loodnitraat ontstaat niet dadelijk een neerslag, maar na verloop van eenige oogenblikken zet zich rood ferricyaanlood in kristallen af, waaruit door SO_4H_2 het ferricyaanwaterstof kan worden vrij gemaakt.

Eer wij van het gele bloedloogzout afstappen willen wij nog even bespreken hoe het salpeterzuur er op werkt. Wij zien bij verwarming CO_2 , N en CNH ontwijken en weldra geeft de vloeistof met ferrizouten geen neerslag meer van Berlijnsch blauw. Bij bekoeling kristalliseert salpeter KNO_3 uit en in de vloeistof bevindt zich nitroprussidekalium $\text{K}_2\text{FeNO}(\text{CN})_5$? een rood, fraai kristalliseerend zout, welks oplossing van zelf ontleed wordt, onder afscheiding van een blauw neerslag. De samenstelling is niet geheel zeker. Het geeft met verschillende metaalzouten neerslagen, waarin het kalium

door andere metalen is vervangen, bv. een vleeschkleurig nitroprussidezilver, waaruit door HCl het nitroprussidewaterstof wordt afgescheiden. De oplosbare nitroprussiden geven met reductiemiddelen voorbijgaande violette of blauwe verkleuringen; het beste met de oplosbare sulfiden, waarop zij dan ook als herkenmiddel gebezigd worden.

In oplossingen van cuprizouten geeft cyaankalium een bruin neerslag, dat zich snel, onder ontwikkeling van cyaangas, in groene kristallen van cuprocupricyanide omzet. Door kokend water wordt dit, onder ontwikkeling van cyaan, in wit cuprocyanide veranderd. Het cuprocyanide lost in overmaat van KCN op en in het gevormde dubbelzout is het Cu door H_2S niet aan te toonen. Met Pb-acetaat geeft het een neerslag, waaruit door H_2S een zeer onbestendig cuprocyaanwaterstof is vrij te maken.

Het mercurizout van het cyaanwaterstof is in water oplosbaar en wordt derhalve niet door dubbele ontleding uit KCN bereid, maar uit CNH in waterige oplossing, door deze met geel kwikoxyde bijna te verzadigen, dan ontstaat het $Hg(CN)_2$; is het HgO in overmaat dan ontstaat een oxycyanide $Hg(CN)_2 + HgO$. Eene andere veel gevolgde bereidingwijze is uit Berlijnsch blauw, door dit met water en HgO te koken tot al het ijzer als ijzerhydroxyde is neergeslagen.

Het mercuricyanide vormt groote kristallen en gaat met vele andere zouten verbindingen aan, bv. met 2 KCN ontstaat een fraai kristalliseerend zout, verder met $HgCl_2$, met NaCl, met KJ, met $AgNO_3$ enz.

Het mercurocyanide is niet bekend. De mercurozou-

ten geven met KCN mercuricyanide, nevens metallisch kwik.

Het goudcyanide is een geel poeder, dat een kleurloos dubbelzout geeft met KCN, nl. $\text{Au}(\text{CN})_3 + \text{KCN}$; het wordt voor de galvanische vergulding gebruikt.

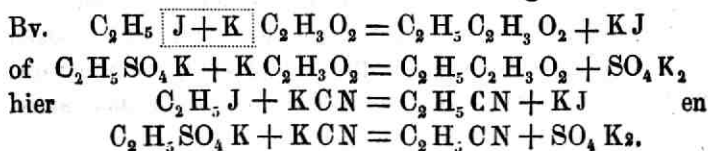
Platinochloruur PtCl_2 lost in KCN-oplossing op en geeft kaliumplatinocyanide $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$. Hetzelfde lichaam ontstaat door lang koken van PtCl_4 oplossing met KCN.

Het kaliumplatinocyanide is een fraai zout; de kristallen schijnen bij doorvallend licht geel, bij opvallend blauw. Hieruit kunnen andere zouten bv. het bariumzout verkregen worden, dat geel is met violetten en groenen weerschijn. Het fraaiste van alle is het magnesiumzout, dat rood is, met metaalgroenen weerschijn op de zijvlakken en blauwen op de eindvlakken. Uit het zilver of kwikzout is het platinocyaanwaterstof af te scheiden $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$; in watervrijen toestand vormt het goudglanzende naalden, in waterhoudenden roode kristallen met zwartblauwen weerschijn.

Na de behandeling der metaalzouten liggen natuurlijk de koolstofhoudende zouten of samengestelde aethers aan de beurt. Wij vinden bij deze lichamen evenwel niet terug de algemeene eigenschap der samengestelde aethers, om, bij het opnemen van de elementen van het water, in alcohol en zuur over te gaan. De oorzaak hiervan ligt voor de hand; in de overige samengestelde aethers van koolstofhoudende zuren hangen de beide koolstofhoudende groepen door middel van zuurstof aan elkander, maar is niet de koolstof van beide aan elkander gebonden. Maar ook bij de samengestelde aethers der halogeenwaterstofzuren, die het meest met de aethers van het cyaanwater-

stof te vergelijken zijn, vonden wij de ontleedbaarheid in alcohol en zuur en de vatbaarheid voor dubbele ontleding. Bij de aethers van het cyaanwaterstof zijn deze beide eigenschappen verdwenen en het verwondert ons niet, want in hen is koolstof aan koolstof gebonden, en wij weten reeds, dat deze band (als zij eene enkele is) niet gemakkelijk wordt opgeheven. Bovendien zijn deze lichamen als nitrilen, d.w.z. bevattende elementen, die met meer dan ééne verbindingseenheid aan elkander gebonden zijn, geschikt voor additie en zullen zij dus, als men hen dwingt bv. de elementen van het water op te nemen, die op kunnen nemen onder opheffing dier dubbele bindingen.

Dat er groote analogie in eigenschappen bestaat tusschen CNH en de halogeenwaterstofzuren is niet te ontkennen; de H van het CNH wordt door K vervangen, evenals in ClH; het CNH reageert op basen en oxyden als ClH; de zouten zijn isomorph met de metaalchloriden, zij vormen evenals deze dubbelzouten met chloriden enz. Wij kunnen dan ook wel de samengestelde aethers van het CNH met die der halogeenwaterstofzuren vergelijken, al moeten hunne eigenschappen, zooals wij boven zagen, noodzakelijk verschillen. Het is voornamelijk dit vergelijken, dat ons de vormingswijzen der cyaniden doet kennen. Kregen wij de samengestelde aethers van koolstofhoudende zuren door dubbele ontleding, uit de samengestelde aethers van anorganische zuren, bv. van halogeenwaterstofzuren of van zwavelzuur met zouten van koolstofhoudende zuren, ook hier verschaffen wij ons de samengestelde aethers van het cyaanwaterstof door zulk eene dubbele ontleding.



De bereiding uit de amidon door verhitting met H_2O onttrekkende middelen is reeds opgegeven. Men kan daartoe zoowel P_2O_5 als P_2S_5 of PCl_5 aanwenden. Ook eenige hunner eigenschappen zijn reeds behandeld, de overige komen hier nog ter sprake. Opmerkenswaardig is het dat bij de bereiding, uit de zouten der zure zwavelzure aethers met KCN , tevens isomeren ontstaan, welke zich bv. als $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ N=C \end{array}$ gedragen, d.w.z. alsof de C-atomen niet direct aan elkander, maar door middel van de N, vereenigd zijn. Indien men voor de bereiding uit chloriden of jodiden met cyaniden der metalen, in plaats van het kaliumzout, het zilverzout gebruikt, ontstaan alleen deze isomeren; zoomede wanneer men de homologen van het cyaanwaterstof tracht te krijgen, uit chloroform en aminen met behulp van KOH , evenals wij uit chloroform en NH_3 op dezelfde wijze het CNH zagen ontstaan. Wij zullen deze klasse van lichamen, die men carbylaminen noemt, gelijktijdig en vergelijkenderwijze behandelen met de isomere homologen van het CNH .

Een enkel woord vooraf omtrent de vormingswijzen. De werking der Ka-zouten van de zure zwavelzure aethers op KCN , bij verhitting, is zeer ingewikkeld; er ontstaat behalve het carbylamine, dat slechts in zeer geringe hoeveelheid voorhanden is, en het nitril, nog alcohol, die gedeeltelijk met het nitril eene verbinding vormt, aether, water, CNH , mierenzuur, CO_2 , NH_3 , aminen, cyaanzure aether, enz. Gewoonlijk wordt uit dit distillaat alleen het nitril afgezonderd en zet men het carbylamine door ClH in andere producten om.

Door behandeling van jodiden met $AgCN$ ontstaan uitsluitend carbylaminen, die met $AgCN$ fraai kristalliseerende verbindingen aangaan; men moet dus steeds voor de bereiding de dubbele hoeveelheid $AgCN$ ge-

bruiken, of anders hooger en langer verhitten, waardoor een gedeelte van het carbylamine ontleed wordt. Uit deze verbindingen van carbylaminen met AgCN worden de carbylaminen door toevoeging van KCN in vrijheid gezet; dit neemt eenvoudig het AgCN weg, om er zelf eene verbinding mede aan te gaan.

De carbylaminen hebben eenen walgelijken, zeer onaangename reuk en zijn uiterst vergiftig.

Op hunne vorming, uit chloroform, aminen en KOH , berust eene herkenning der primaire aminen, daar zelfs een spoor aan den reuk te herkennen is. De carbylaminen hebben lagere kookpunten dan de nitrilen en zijn evenals deze vloeibaar. Oplosbaar in water in alle verhoudingen zijn formo- en acetonitril, de hoogere worden steeds minder oplosbaar. De carbylaminen zijn minder oplosbaar, zelfs de laagste term lost alleen in 10 d. H_2O op. Alle hunne omzettingen leiden er toe aan te nemen dat in hen de koolstof niet met de koolstof, maar met de stikstof, verbonden is. Het ééne C-atoom behoudt dus twee vrije verbindingseenheden, bv. $\text{CH}_3\text{—N=C}$ methylcarbylamine.

Reeds toonden wij voor het CNH aan, dat het zich met halogeenwaterstofzuren verbindt, tot eene zeer gemakkelijk door H_2O ontleedbare verbinding, waarbij het zuur, waarvan het 't nitril is, en NH_3 geboren wordt. Dezelfde eigenschap vertoonen 1^e ook de homologen van het formonitril, en deze reactie is hier soms veel heftiger dan bij het CNH , zoodat wij sterker afkoelen moeten en verdunnen en toch explodeert het somwijlen nog. Soms gaat het zeer langzaam en moeilijk, bv. bij propionitril en ClH ; daarentegen dadelijk bij 0°C . met BrH . Uit deze verbindingen, die alle gekristalliseerd zijn, kan men, door een stroom NH_3 , het nitril weer vrij maken. Zij vereenigen zich ook met Br_2 tot

gekristalliseerde verbindingen, bv. acetonitril met Br_2 op 100°C . verhit. Het is evenwel niet zeker of hier niet eerst substitutie van 1 H door Br en daarna additie van het BrH plaats vindt. Zij verbinden zich verder met vele andere halogeenvbindingen als PCl_3 , SbCl_5 , SnCl_4 enz. Ook de carbylaminen vereenigen zich met halogeenvwaterstofzuren als men met aether verdunt en afkoelt. Deze verbindingen zijn nog onbestendiger dan die der nitrilen.

2^e. De nitrilen addeeren C en O-houdende zuren en vormen er amiden mede, bv.

$$\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C N} \end{array} + \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C O} \\ | \\ \text{H} \end{array} = \begin{array}{c} \text{C H}_3 \quad \text{C H}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{C C} \quad \quad \text{C O} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{N} \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad \text{H} \end{array}$$

De carbylaminen daarentegen verbinden zich met hen of onttrekken er H_2O aan, zoodat anhydriden gevormd worden. De nitrilen geven, evenals CNH , met eenigszins verdund zwavelzuur dadelijk het corresponderende zuur en NH_3 ; laat men dit in alcohol plaats hebben, dan ontstaan de samengestelde aethers der zuren. Ook de carbylaminen worden dadelijk ontleed.

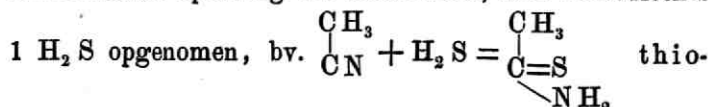
3^e. De nitrilen worden, doch niet zoo snel als CNH , door rookend ClH ontleed; zij moeten verhit worden. De carbylaminen worden zelfs door zeer verdund ClH dadelijk ontleed. Zij nemen daarbij, evenals de nitrilen, de elementen van het water op maar geven mierenzuur,

nevens een amine:
$$\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O} = \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C O} \\ | \\ \text{O H N H}_3 \end{array} \quad \text{en}$$

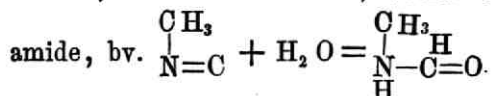
$$\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{N} = \text{C} \end{array} + 2 \text{H}_2\text{O} = \begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{N H}_2 \end{array} + \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C O} \\ | \\ \text{O H} \end{array}$$

4^e. De nitrilen nemen door verhitting met water 2 mol. hiervan op en geven NH_3 , nevens het correspondee-

rende zuur. Zij verbinden zich met H_2S in alcoholische ammoniakale oplossing tot thioamiden; hier wordt slechts



acetamide. De carbylaminen worden ook ontleed door verhitting met water, maar minder gemakkelijk en geven aminen, nevens mierenzuur; vooraf een gesubstitueerd

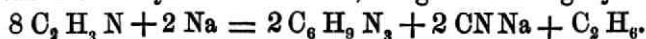


5e. De nitrilen geven geene verbindingen met jodiden of bromiden van koolwaterstoffen; de carbylaminen geven er zeer onbestendige verbindingen mede.

6e. De nitrilen bieden weerstand aan oxydatie. De carbylaminen daarentegen zijn zeer gemakkelijk oxydeerbaar; zij explodeeren zelfs met Ag_2O of HgO , zoodat men verdunnen moet met een watervrij oplosmiddel, bv. aether. Zij nemen één O-atoom op en gaan in cyaanzure aethers of carbonylaminen over. $C_2H_5-N=C$ geeft bv. $C_2H_5-N=C=O$.

7e. De nitrilen geven zeer gemakkelijk, door behandelen met kaliloog in de warmte, NH_3 en het corresponderende zuur; de carbylaminen bieden zeer lang weerstand aan KOH en geven ten slotte mierenzuur en een amine.

Opmerkenswaardig is nog de heftige werking van kalium en natrium op de nitrilen. Zij ontnemen gedeeltelijk het CN , evenals zij halogenen wegnemen, maar een ander gedeelte van het nitril polymeriseert zich; bv. acetonitril levert kyaanmethine, volgens de vergelijking:



Er vereenigen zich dus drie moleculen tot één. Deze polymeren zijn fraai kristalliseerende verbindingen.

Het schijnt dat de carbylaminen door verhitting in nitrilen overgaan.

Hetgeen wij nu van de nitrilen gezegd hebben geldt grootendeels ook voor die lichamen, die twee of meermalen de groep CN bevatten in de plaats van H-atomen van een koolwaterstof. Er rijst evenwel dezelfde vraag, die wij bij vroegere groepen ook reeds behandeld hebben, nl. of het mogelijk is, dat twee en meer cyaan-groepen zich, aan éézelfde C-atoom verbonden, bevinden, dan wel of in zulke verbindingen, waarin meer dan ééne CN-groep voorkomt, steeds elke aan één afzonderlijk C-atoom gebonden moet zijn. Als bewijs van de mogelijkheid, dat meer CN-groepen zich aan één C-atoom kunnen bevinden, moge hier gelden: het lichaam $\text{CH}(\text{CN})_3$, cyanofom genaamd, dat uit chloroform door verhitting met KCN en alcohol ontstaat, als kleurlooze kristallen. Toch schijnt het dat deze lichamen minder bestendig zijn dan zij, die de CN-groepen aan verschillende C-atomen bevatten. Uit aethyleenchloride en bromide

met KCN krijgt men bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CN} \\ | \\ \text{CH}_2-\text{CN} \end{array}$, het nitril van het

barnsteenzuur, terwijl het isomere aethylideenchloride eene andere ontleding schijnt te ondergaan.

Evenals de cyaniden met ééne CN-groep de nitrilen zijn der éénbasische zuren, hebben wij ook de nitrilen der gehalogeneerde zuren, der oxyzuren, der tweebasische zuren, der amidozuren enz. Men verkrijgt de nitrilen der gehalogeneerde zuren, bv. uit de amidon, door H_2O onttrekking; bv. mono-, di- en trichlooracetonitril, $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CHCl}_2 \\ | \\ \text{CN} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{CCl}_3 \\ | \\ \text{CN} \end{array}$, als kleurlooze vloeistoffen met stekenden reuk.

Als nitrilen van oxyzuren hebben wij leeren kennen: de additieproducten van het CNH met de aldehyden of ketonen; als nitrilen van ketonzuren kennen wij de in-

werkingsproducten van zuurchloriden op metaalcyaniden,

bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$ acetylcyanide uit acetylchloride en AgCN ;
als nitrilen van tweebasische zuren het aethyleendicyanide of nitril van het barnsteen- z uur;
als nitrilen van amidozuren de lichamen, die

ontstaan uit de verbindingen van aldehyden en ammoniak met CNH en eindelijk het polymeer van het cyaanwaterstof, het nitril van het amidomalonzuur.

Beschouwen wij ze nu omgekeerd als cyaanverbindingen, dan hebben wij leeren kennen: koolwaterstoffen, waarin 1 of meer H-atomen door CN zijn vervangen, de nitrilen en evenzoo gechlorde koolwaterstoffen. Alcoholen, waarin 1 H door CN is vervangen, zijn de nitrilen der oxyzuren, die door additie van CNH aan de aldehyden ontstaan, of wel door KCN op chloorhydrinen, bv. aethyleenchloorhydrine te laten werken. Als aldehyden waarin 1 H door CN is vervangen, kunnen wij bv. het

reeds bovengenoemde acetylcyanide aanzien $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CO} \\ | \\ \text{CN} \end{array}$. Het

wordt door H_2O , evenals het chloride, ontleed. Het gaat van zelf of door natrium in eene polymere kristallijne verbinding over. Het geeft bij verhitting met H_2O of alkaliën azijnzuur en CNH , of in de plaats van 't laatste mierenzuur en NH_3 . Met geconcentreerd ClH geeft het pyrodruivenzuur.

Zoo kent men ook zuren, waarin de groep CN in de plaats van 1 H-atoom staat, bv. cyaanazijnzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CN} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$;

ook deze ontstaan uit de corresponderende halogeenvbindingen met KCN en uit de corresponderende amididen door H_2O onttrekking; want, zooals de formule aangeeft, zijn deze lichamen de halve nitrilen van de tweebasische

zuren. De eerste term van deze reeks, het cyaanmierenzuur $\begin{array}{c} \diagup \text{CN} \\ \text{C} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$, is dus het halve nitril van het oxaalzuur. In vrijen toestand is het niet bekend, maar wel de aethers, die bv. uit de oxaminezure aethers ontstaan, door onttrekking van H_2O , bv. oxaminezure

aethylaether $\begin{array}{c} \text{C} \text{O} \\ | \quad | \\ \text{N} \text{H}_2 \\ | \quad | \\ \text{C} \text{O} \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ met P_2O_5 of met $\begin{array}{c} \text{Cl}_2 \\ | \\ \text{C} \text{N} \text{H}_2 \\ | \quad | \\ \text{C} \text{O} \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ ont-
 $\text{P} \text{Cl}_5$ waardoor eerst

staat, dat achtereenvolgens 2 H Cl kan verliezen, bij verhitting en zoo den aether van het cyaanmierenzuur leveren. De **cyaanmierenzure aether** heeft de eigenschappen der nitrilen, bv. om met H-nascens het corres-

pondeerende amidozuur, glycocoll te leveren $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} \text{N} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} \text{O} \text{O} \text{H} \end{array}$;
 met geconcentreerd ClH ontstaat oxaalzuur; met H_2S

thiooxaminezure aether, door additie $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C} = \text{N} \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} \text{O} \text{C}_2 \text{H}_5 \end{array}$ De cyaan-

mierenzure aether is eene vloeistof, die door Br, door ClH enz. in een vast gekristalliseerd polymeer overgaat, waaruit het polymere cyaanmierenzuur in vrijen toestand kan verkregen worden als witte massa.

De tweede term, het **cyaanazijnzuur**, ontstaat zooals reeds opgegeven is. Duidelijk is het dat men op KCN niet het vrije zuur maar een aether laat werken. Men krijgt dan den aether van het cyaanazijnzuur, waaruit door voorzichtige verzeeping het zuur vrij te maken is. Het gaat door zuren en alkaliën in malonzuur over. Het is op deze wijze dat men zich gewoonlijk het malonzuur verschafft. Bij verhitting geeft het CO_2 en $\text{CH}_3\text{—CN}$.

Zijn de gecyaneerde zuren de halve nitrilen der twee-basische zuren, de dicyaankoolwaterstoffen zijn de cor-

respondeerende nitrilen, zooals wij reeds opgaven. Bespreken wij hier nog den eersten term van de nitrilen

der tweebasische zuren, het **oxalonitril** $\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{N} \\ | \\ \text{C} \equiv \text{N} \end{array}$; dit is,

zooals de formule aanduidt, niet anders dan het vrije **cyaan**. Wij kunnen dit dus uit het corresponderende amide, het oxamide, verkrijgen. Verhitten wij oxamide op zich zelf, dan is de reactie zeer gecompliceerd; er ontstaat behalve NH_3 , CO en CO_2 ook een weinig cyaan, maar verhitten wij het met een H_2O -onttrekkend middel bv. P_2O_5 of P_2S_5 , dan verkrijgen wij een gasmengsel, dat zelfs 83 % cyaan kan bevatten. Wij zien dus hier het vrije cyaan werkelijk optreden als het nitril van het oxaalzuur, oxalonitril. Het moet dus evenals het oxamide, door opneming van H_2O , in oxaalzuur en NH_3 overgaan, 't geen ook werkelijk het geval is. Wij kunnen hier evenwel de opneming van H_2O door het cyaan tot de 1^e phase, de vorming van oxamide, beperken, hetgeen bij andere nitrilen niet wel mogelijk was. Leiden wij bv. C_2N_2 in geconcentreerd zoutzuur dan zien wij na eenige oogenblikken een wit poeder zich afzetten, dit is het oxamide.

Wij zien hier het chemische bewijs dat het cyaangas de formule C_2N_2 heeft.

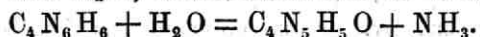
Het cyaan kan het gemakkelijkste bereid worden uit die metaalcyaniden, die bij verhitting in metaal en cyaan uiteenvallen, bv. het zilbercyanide en het Hg-cyanide. Het is dit laatste hoofdzakelijk dat gewoonlijk aangewend wordt. Het moet, zooals later duidelijk zal worden, zeer goed droog zijn, eer men de verhitting aanvangt. Het cyaangas is een kleurloos gas, met een stekenden reuk; het laat zich zoowel door drukking, als door afkoeling, tot eene vloeistof verdichten, die bij -25°C . kookt en bij -34°C . vast wordt. Het

brandt met eene vlam, welks binnenrand purper gekleurd is. Het is oplosbaar in water en zeer sterk in alcohol. Deze oplossingen kunnen evenwel niet bewaard worden; zij worden, vooral door het licht, ontleed en zetten zwarte vlokken af, die den naam van azulminezuur hebben gekregen; in de vloeistof blijft, behalve CO_2 , CNH , NH_3 enz. ook oxaalzure en mierenzure ammoniak. Evenals alle andere nitrilen neemt het cyaangas waterstof in statu nascendi op en geeft een amine, hier dus CH_2NH_2 aethyleendiamine, dit heeft evenwel alleen in CH_2NH_2 zure vloeistoffen plaats, bv. met Zn en ClH .

Het cyaan verbindt zich, evenals andere nitrilen, met H_2S ; er ontstaan thiooxamiden. Leiden wij bv. in een ballon, welks wanden bevochtigd zijn, H_2S en C_2N_2 , zoodat het laatste in overmaat is, dan vormt zich uit C_2N_2 en H_2S eene verbinding, die zich in gele kristallen tegen de wanden afzet: dit is het flaveaanwaterstof. Laat men in alcohol, die met H_2S verzadigd is, C_2N_2 treden dan zetten zich roode kristallen af, die uit C_2N_2 en $2\text{H}_2\text{S}$ bestaan en dus het thiooxamide

vormen $\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$; waterstof. Het cyaan vereenigt zich met droog NH_3 -gas tot zwart hydrazulmine,

volgens de vergelijking $2\text{C}_2\text{N}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{C}_4\text{N}_6\text{H}_6$ en dit geeft met H_2O , azulminezuur en NH_3



Dit azulminezuur ontstaat dus altijd als nevenproduct wanneer het cyaan met H_2O of lichamen, die het de elementen van H_2O doen opnemen, behandeld wordt. Leidt men derhalve cyaan in kaliloog, dan ontstaat, krachtens zijne natuur als oxalonitril, oxaalzure en NH_3 en verder azulminezuur, maar er ontstaat meer. Het cyaan gedraagt zich analoog aan het chloor. Leidt men Cl in

KOH dan ontstaat, behalve KCl, nog eene zuurstofverbinding, KOCl. Zoo geeft ook het cyaan met KOH, nevens KCN kaliumcyanide, nog KO CN kaliumcyaanaat, waarover later. Evenals wij dit reeds bij de cyaniden opmerkten vinden wij ook hier de analogie in gedrag van cyaan en chloor. Het cyaangas C_2N_2 gedraagt zich als het molecuul chloor Cl_2 ; de groep CN als één atoom Cl. Evenals zich 2 at. Cl met 2 at. K tot 2 ClK verbinden, zoo ook 2 CN met 2 K tot 2 KCN. Wij zien dan ook het kalium bij verhitting in het cyaangas branden, evenals in chloor en er vormt zich KCN. Het cyaan verbindt zich ook, onder den invloed der donkere elektrische ontlading, met 2 H tot 2 CNH, evenals het chloor onder den invloed van het zonlicht.

Wij kennen het cyaan ook nog in een polymeren toestand, als paracyaan; het blijft als zoodanig terug bij de verhitting van zeer droog cyaankwik; is het cyaankwik niet droog geweest, dan vormt zich azulminezuur, NH_3 en ten slotte C. Het paracyaan is eene zwartbruine, vlokkige, zeer lichte massa, die in gewicht niet meer dan 2% bedraagt van het gebruikte cyaankwik. Het heeft dezelfde samenstelling als het cyaan en gaat hierin door sterke gloeiing over. Het moleculairgewicht is niet bekend.

Bij de bespreking van de nitrilen der gehalogeneerde zuren, der oxyzuren en der amidozuren hebben wij geen gewag gemaakt van de eerste termen, nl. het nitril van het gechlorde mierenzuur, $C \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, het nitril van het oxymierenzuur $C \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, het nitril van het amidomierenzuur $C \begin{smallmatrix} \text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$, daar wij deze lichamen nog van eene andere zijde beschouwen willen, waardoor hunne verhouding tot elkander duidelijker wordt. Beschouwen

wij ze nu als cyaanverbindingen; wij hebben leeren kennen de verbindingen van de groep CN met H, met metalen, met resten van koolwaterstoffen, gechlorde koolwaterstoffen, alcoholen, aldehyden, zuren enz. Hier hebben wij verbindingen met de halogenen, met de groep OH, met de groep NH_2 ; die met de groep CN zelf is reeds besproken. Wij moeten dus bij hunne bespreking in 't oog houden dat zij verbindingen zijn van de groep CN met die verschillende andere groepen, maar tevens dat zij nitrilen zijn van gesubstitueerd mierenzuur. Nemen wij eerst de verbindingen van de groep CN met de halogenen, daar deze ons door uitwisseling van het halogeenatoom tegen andere groepen, de overige verbindingen kunnen leveren.

Zoowel het CNCl chloorcyaan, als CNBr broomcyaan en CNJ joodcyaan zijn bekend. Men kan ze verkrijgen door op cyaniden bv. KCN , $\text{Hg}(\text{CN})_2$ enz. Cl, Br of J te laten werken. Het CNCl is vloeibaar en kan ook uit CNH door chloor verkregen worden, de beide andere zijn vast. Ter verkrijging van het chloorcyaan leidt men chloorgas over vochtig cyaankwik in donker en condenseert de dampen, nadat zij door eene buis met koper gestreken zijn, om het vrije chloor terug te houden; of wel men voert door eene waterige oplossing van CNH van bepaalde sterkte een snelle chloorstroom, bij 0°C . dan scheidt zich het **chloorcyaan** als vloeistof af, die bij $15^\circ,5 \text{C}$. kookt, zeer vergiftig is en wier damp de slijmhuiden sterk aangrijpt. Het schijnt met water verbindingen te kunnen vormen. In zuiveren toestand kan het eenigen tijd bewaard worden, maar gaat daarna in eene vaste polymere verbinding over, welks dampdichtheid het drievoudige bedraagt, dus de formule $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ aanwijst; dezelfde omzetting heeft spoedig plaats, als het chloorcyaan verontreinigd is,

Door inwerking van broom op KCN of $\text{Hg}(\text{CN})_2$ verkrijgt men het vaste **broomcyaan** CNBr , dat bij verhitting met aether in het polymere $\text{C}_3\text{N}_3\text{Br}_3$, een wit poeder, overgaat.

Het **CNJ joodcyaan** sublimeert van zelf als men jood en cyaankwik in eene kolf te samen brengt. Het ontstaat ook als men jood voegt bij eene geconcentreerde cyaankaliumoplossing; er vormt zich dan eene brij van cyaanjodidekristallen, die er met aether aan onttrokken kunnen worden. Zij zijn lange witte naalden.

Kalium geeft met CNCl , KCN en KCl ; stibium geeft chloorstibium en vrij cyaan. De alcoholische oplossing van CNCl ontleedt zich na eenigen tijd en geeft urethaan (amidomierenzure aether), koolzuren aether en aethylchloride. Het lichaam gedraagt zich dus als nitril van chloormierenzuur. Het cyaanchloride gaat met vele andere chloriden verbindingen aan, als met SbCl_3 , Fe_2Cl_6 enz. ook met CNH .

Leidt men chloorcyaan bij zeer lage temperatuur in kaliloog, dan ontstaat nevens KCl , normaal kaliumcyaanaat $\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{K}$, dat door verhitting in het isomere cyanaat $\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{K}$ overgaat. Beproeft men het zuur vrij te maken dan ontstaat slechts CO_2 en NH_3 . Hetgeen niet te verwonderen is daar het **cyaanzuur** $\text{C}\begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{H}$ het nitril is van het koolzuur en in vrijen toestand niet schijnt te kunnen bestaan.

Leidt men CNCl in een alcohol, waarin een natriumalcoholaat is opgelost, dan ontstaat een aether van het **normale cyaanzuur** bv. $\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{C}_2\text{H}_5$; deze aethers zijn onbestendige lichamen, die gemakkelijk in isomeren bv. $\text{C}\begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{—C}_2\text{H}_5$ en polymeren overgaan.

Leidt men CNCl in aether, die met NH_3 verzadigd wordt, dan ontstaat, nevens NH_4Cl dat neerslaat, **cyaanamide** $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{N} \end{array}$, dat in den aether opgelost blijft.

Ook het polymere chloorcyaan $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ levert analoge polymere verbindingen. Kookt men het bv. met water of alkaliën dan gaat het in $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$ **cyanuurzuur** over. Dit lichaam ontstaat ook bij de verhitting

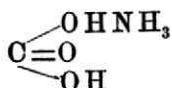
van ureum $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{O} \\ \text{NH}_2 \end{array}$; treedt nl. uit één molecuul ureum

één molecuul NH_3 uit $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \text{H} \\ \text{O} \\ \text{NH} \text{H} \end{array}$ dan moet cyaanzuur

$\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{O} \end{array}$ optreden, dat zich evenwel dadelijk polymeriseert tot cyaanzuur. Dit cyaanzuur is dus niet het normale cyaanzuur. Aethers van het normale cyaanzuur ontstaan door polymerisatie van de normale cyaanzure aethers. Wij zien dus dat het chloorcyaan CNCl tot het normale cyaanzuur in dezelfde betrekking staat als een chloride tot een zuur, en evenzoo het polymere $\text{C}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ als het chloride van het cyaanzuur te beschouwen is. Het cyaanzuur is eene gekristalliseerde, in H_2O moeilijk oplosbare zelfstandigheid; zij gaat door PCl_5 weer in het vaste chloorcyaan over, dat dus ook door deze reactie zich het chloride van het cyaanzuur toont.

Door sterke verhitting van het cyaanzuur en condenseeren van de ontwijkende dampen in een met ijs sterk afgekoelden ontvanger, krijgt men het vrije **cyaanzuur** $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{O} \end{array}$ ook carbimide genaamd, als kleurloose vloeistof, met een reuk naar azijnzuur, die op de huid dadelijk hevige pijn en eene blaas veroorzaakt. Laat

men het bij de gewone temperatuur aan zich zelf over, dan gaat het zeer snel, onder verwarming (als het te snel plaats heeft kan het zelfs explodeeren), in een wit porseleinachtig polymeer, cyamelide genaamd over, dat door verhitting weer tot cyaanzuur teruggebracht kan worden. Lost men het cyaanzuur in water op, dan neemt het spoedig de elementen van 2 molec. water op en gaat in zure koolzure ammoniak over, de reactie wordt dus, in plaats van zuur, alkalisch. $C \begin{matrix} \text{N H} \\ \text{O} \end{matrix}$ geeft



Uit de zure koolzure ammoniak met het

cyaanzuur vormt zich ook de ammoniakverbinding van het cyaanzuur. Brengt men cyaanzuurdamp met droog NH_3 -gas te samen, of leidt men NH_3 door eene oplossing van cyaanzuur in aether, dan vormt zich de NH_3

verbinding $C \begin{matrix} \text{N H N H}_3 \\ \text{O} \end{matrix}$ als wit poeder, dat in water

oplosbaar is en waaruit door zuren het cyaanzuur vrij wordt; dampt men de oplossing in dan ontstaat ureum, door intramoleculaire atoomverschuiving. Dit is de WÖHLERsche ureumsynthese van 1828. Dezelfde omzetting ondergaat het lichaam in drogen toestand van zelf en bij verwarming. Wanneer men daarentegen eene ureumoplossing met zilvernitraat indamp, dan ontstaat cyaanzuurzilver. Leidt men cyaanzuur in absolute alcoholen, dan

ontstaan allophaanzure aethers, bv. $C \begin{matrix} \text{N H}_3 \\ \text{O} \\ \text{N H} \\ \text{O} \\ \text{O C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$; er heeft

dus bij de opneming van alcohol tegelijk polymerisatie plaats.

Voor de bereiding van de verschillende cyanaten (cyaanzure zouten), alsmede voor die der aethers, gaat men

gewoonlijk uit van het kaliumcyanaat. $K-N=C=O$ dat ook door directe inwerking van cyaangas op kaliloog ontstaat, alsmede bij de smelting van KCN onder den invloed der lucht of nog beter met zuurstofafstaande stoffen, loodoxyde, menie, bruinsteen enz. Natuurlijk kan men, in plaats van KCN, ook geel bloedloogzout nemen. Uit de gesmolten massa wordt met kokende wijngeest het kaliumcyanaat uitgetrokken*). De cyanaten zijn oplosbaar behalve het lood, koper, kwik en zilverzout. De oplossing van het kaliumcyanaat geeft derhalve in oplossingen van lood, zilver en mercurizouten witte neerslagen, in cuprizouten een groen neerslag. De waterige oplossing van het kaliumcyanaat wordt vrij snel in kaliumcarbonaat en NH_3 ontleed; bij toevoeging van een sterk zuur, bv. SO_4H_2 , ontwijkt CO_2 . Voegt men evenwel een zwakker zuur, bv. azijnzuur, toe dan wordt het cyaanzuur vrij, maar polymeriseert zich tot cyanuurzuur, dat als moeilijk oplosbaar zuur kaliumzout neerslaat.

De aethers van het cyaanzuur ontstaan als vloeibare lichamen door droge distillatie van kaliumaethylsulfaat en kaliumcyanaat, nevens de aethers van het cyanuurzuur, die er door polymerisatie uit gevormd worden en vast zijn. Het zijn dezelfde lichamen, die bij de oxydatie der carbylaminen ontstaan, zij hebben een verstikkenden reuk en gaan, evenals de carbylaminen, door zuren en ook door alkaliën in aminen en CO_2 over. Men maakt hiervan gebruik als bereidingswijze der aminen. Met NH_3 of aminen leveren de cyaanzure aethers substitutieproducten van ureum, met alcohol

*) Voor de ureumbereiding trekt men met water uit en voegt ammoniak-sulfaat toe; door dubbele ontleding ontstaat dan de NH_3 -verbinding van het cyaanzuur, die bij de indamping in ureum overgaat, dat, als het tot droog verdampst is, door alcohol wordt uitgetrokken.

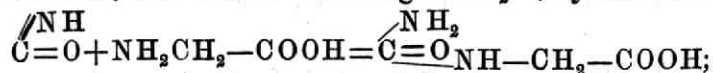
substitutieproducten der urethanen; zij geven met halogeenvaterstof verbindingen, die door water dadelijk ontleed worden.

Het cyanuurzuur is eene fraai kristalliseerende zelfstandigheid, die zich als een driebasisch zuur gedraagt. Het wordt gewoonlijk door verhitting van ureum verkregen, nevens andere lichamen, waarop wij later nog eens terugkomen. Men verhit het ureum, dat smelt, tot het weer vast is en trekt dan het cyanuurzuur met water uit. De zouten, behalve de neutrale alkalizouten, zijn moeilijk oplosbaar; de zure alkalizouten zijn ook moeilijk oplosbaar, en de neutrale in natronloog onoplosbaar. Het cyanuurzuur koperoxydeammoniak is een violet kristalpoeder, dat door vermenging van warme oplossingen van cyanuurzure ammoniak en kopersulfaat gevormd wordt. De aethers ontstaan, behalve door polymerisatie van de cyaanzure aethers, uit de cyanuraten door droge distillatie met kaliumaethylsulfaat. Het zijn fraai kristalliseerende lichamen, die met alkaliën CO_2 en aminen leveren.

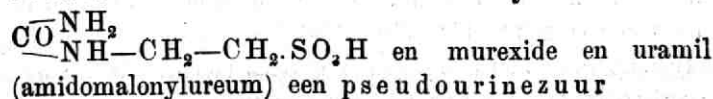
Wij zien dat het cyaanzuur zich gedraagt als imide van het koolzuur en dat het evenals de imiden door NH_3 in het bijbehorende amide, hier ureum, overgaat.

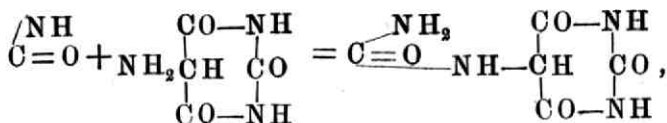
Evenals het NH_3 werken aminen en in 't algemeen alle lichamen, die de groep NH_2 bevatten, bv. amidozuren.

Zoo geven bv. kaliumcyanaat en glycocoll ureïdoazijnzuur of, door verdere uittreding van H_2O , hydantoïne



sarkosine geeft methylhydantoïne; taurine geeft taurocarbaminezuur of ureïdoaethylsulfonylzuur





dat wel alloxaan kan leveren maar geen allantoïne, zooals uit de formule duidelijk is. Analoog aan de cyaanzuren kennen wij ook thiocyaanzuren d. w. z. cyaanzuren waarin de O door S vervangen is. Het kaliumzout ontstaat als wij KCN, of geel bloedloogzout en K_2CO_3 , met S smelten, en daarna met alcohol uittrekken. Het is het kaliumzout van het **normale thiocyaanzuur**

dus $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{SK} \end{array}$. Men noemt dit zuur ook **rhodaanwater-**

stof, het zout, rhodaankalium. Uit dit zout kan het zuur, door distillatie met zeer verdund zwavelzuur, verkregen worden, ook uit het kwikzout door HCl of H_2S . Het is vloeibaar, vergiftig en wordt gemakkelijk ontleed, vooral door zuren, in CNH en perthiodicyaanzuur $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_3\text{H}_2$. Voegt men bv. bij eene verzadigde oplossing van kaliumthiocyanaat 6 vol. sterk ClH dan wordt CNH vrij en het perthiodicyaanzuur zet zich in gele naalden af. Het lost in kokend water op en geeft een geel loodzout. Door niet al te sterk zwavelzuur wordt het kaliumthiocyanaat of wel het vrij wordende thiocyaanwaterstof, onder opneming van de elementen van H_2O en uittreding van NH_3 , in COS omgezet. Dit is de gewone

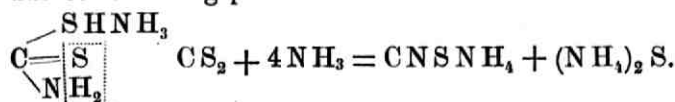
bereidingswijze van COS; $\begin{array}{c} \text{N} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{SH} \end{array} + \text{H}_2\text{O} = \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{H} \end{array}$.

De zouten van het thiocyaanzuur zijn grootendeels in water oplosbaar; karakteristiek is het ferrizout, dat in water en ook in aether met bloedroode kleur oplost; men gebruikt dit als reactie, zoowel op de ferrizouten als op de rhodanaten. Het mercurizout is een wit neerslag, dat in den handel ge-

bracht is onder den naam van *pharaoslengen*, omdat het bij verhitting zeer sterk in volumen toeneemt en slangvormig kronkelend opzwelt.

Het ammoniakzout ontstaat als men eene cyaanammiumoplossing met zwavel kookt, of, hetgeen op hetzelfde neerkomt, als men CNH met geel zwavelammium verwarmt, dit is eene oplossing van zwavel in zwavelammium; met CNH ontstaat dus onder vrijwording van H_2S cyaanammium, dat dan met S verwarmd wordt, men gebruikt dit als reactie op CNH.

Het rhodaanammium ontstaat ook als men CS_2 en alcoholische NH_3 -oplossing eenigen tijd laat staan en dan afdistilleert; bij bekoeling kristalliseert het uit. Het is hier dus een ontledingsproduct van de sulfocarbaminezure NH_3 ;



Het smelt bij 147°C . en gaat even boven die temperatuur in thioureum over; hooger verhit geeft het thioureum weer rhodaanammium, sulfokoolzure ammoniak enz. terug.

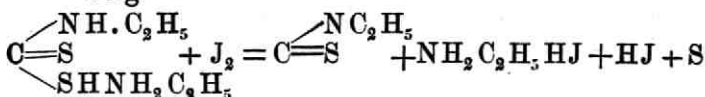
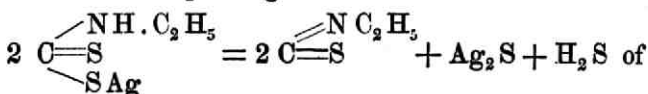
Het anhydride van het thiocyaanzuur of cyaansulfide $\text{S} \begin{array}{l} \diagup \text{CN} \\ \diagdown \text{CN} \end{array}$ ontstaat op velerlei wijzen, het best bij inwerking van joodcyaan op zilverthiocyanaat in aetherische oplossing. Het is een kleurloos gekristalliseerd lichaam, dat met alcoholische KOH-loog kaliumcyanaat en rhodanaat levert.

De aethers van het thiocyaanzuur verkrijgt men door distillatie van rhodaankalium met bv. aethylzwavelzuurkalium in geconcentreerde waterige oplossing, of door inwerking van de jodiden der koolwaterstoffen, of ook door inwerking van de haloïden van het cyaan op de loodmercaptiden. Met H-nascens geven deze aethers CNH

en mercaptanen $\begin{array}{c} \text{HC}\equiv\text{N} \\ | \\ \text{HS}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$, of wel uit het CNH ontstaat methyamine door verdere reductie.

Van deze aethers zijn isomeren bekend, die men met den naam van **mostaardoliën** bestempelt, omdat de eigenlijke aetherische mostaardolie, die het eerste bekend was, een isothiocyanaanzure aether is, die evenwel tot de onverzadigde allylverbindingen behoort. Men verkrijgt de mostaardoliën aldus: CS_2 en primaire aminen in alcoholische oplossing verdampert geven de aminezouten van gesubstitueerd thiocarbaminezuur; bv. CS_2 en $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$

geven $\begin{array}{c} \text{NH}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{C}=\text{S} \\ \diagdown \\ \text{SHNH}_2\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$. Voegt men bij de waterige oplossing dezer zouten AgNO_3 of HgCl en kookt, dan worden de eerst ontstaande metaalzouten van het gesubstitueerde thiocarbaminezuur ontleed in metaalsulfiden H_2S en mostaardoliën. Hetzelfde gebeurt ook door jood bij de alcoholische oplossing van het aminezout te voegen.



Het zijn vloeistoffen met heftig prikkelenden reuk, alleen het methylisothiocyanaat is vast. Het butylisothiocyanaat is het hoofdbestanddeel van de aetherische olie van Cochlearia officinalis.

Door verhitting met ClH of H_2O leveren zij aminen, SH_2 en CO_2 ; met zwavelzuur COS ; met H-nascens , uit

Zn en ClH , aminen en thioformaldehyde, $\begin{array}{c} \text{H}_2 | \text{H}_2 \\ \text{C}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{S} \end{array}$, dat zich polymeriseert.

Met kwikoxyde in alcoholische oplossing gekookt

geven zij de corresponderende cyanaten, met NH_3 leveren zij derivaten van thiouream; dit alles zal wel uit de formules zonder meer duidelijk zijn.

Wij gaan dan nu over tot de verbinding van de groep CN met de groep NH_2 , het **cyaanamide**. Reeds zagen wij hoe het zich vormt uit chloorcyaan en NH_3 ; het chloorcyaan was het nitril van het gechloorde mierenzuur, het cyaanamide is dus het nitril van het amidomierenzuur; het chloorcyaan was het chloride van het cyaanzuur, het cyaanamide is dus het amide van het cyaanzuur. Het cyaanamide levert met AgOH in NH_3 opgelost een karakteristiek geel neerslag CNNAg_2 . Er zijn ook vele andere metaalverbindingen bekend.

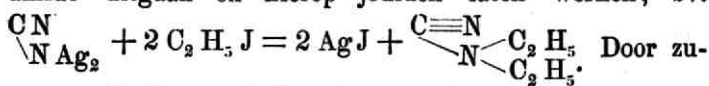
Wij kunnen het cyaanamide of zijne metaalverbindingen uit amidomierenzure zouten en uit cyaanzure zouten

verkrijgen. De amidomierenzure zouten bv. $\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ = \text{O} \\ \diagdown \text{ONa} \end{array}$

geven bij verhitting H_2O af en gaan in cyanaten over en deze geven, met uitzondering van die der alkalimetalen, bij verdere verhitting metaalderivaten van cyaanamide, onder ontwikkeling van CO_2 , bv. cyaanzuurcalcium $\text{Ca}(\text{CNO})_2$ geeft $\text{CaCN}_2 + \text{CO}_2$. Uit de cyanaten der alkalimetalen ontstaan metaalverbindingen en cyaanamide, bij verhitting met metaalamiden, bv. $\text{CNOK} + \text{NaNH}_2 = \text{KNaCN}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Het cyaanamide gaat, als nitril van het amidomierenzuur, door zuren in waterige oplossing in het corresponderende amide, het ureum, over. Met H_2S geeft het thiouream en kan ook uit thiouream verkregen worden, door onttrekking van H_2S , met behulp van HgO of PbO enz. Het cyaanamide is een kleurloos, gekristalliseerd lichaam; het geeft met cuprizouten en NH_3 , dus met cuprihydroxyde, eene zeer karakteristieke, zwarte cupriverbinding. Het verbindt zich ook met 2 ClH.

Gesubstitueerde cyaanamiden zullen natuurlijk ontstaan uit chloorceyaan en aminen of uit gesubstitueerd thioureum met Hg O of Pb O. In 't algemeen werkt chloorcyaan ook op alle amidoverbindingen op dezelfde wijze als op NH₃, nl. de groep CN in plaats van H invoerend; bv. CN Cl op ureum geeft cyaanureum. Maar wij kunnen ook van de zilververbinding van het cyaanamide uitgaan en hierop jodiden laten werken, bv.



Door zuren en alkaliën wordt het diaethylcyaanamide ontleed in CO₂, NH₃, en diaethylamine. Op dezelfde wijze kunnen wij andere groepen in het cyaanamide of wel de rest van het cyaanamide in andere verbindingen invoeren; bv. de

Na-verbinding $\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{Na} \end{array}$, welke ontstaat uit cyaanamide en

natriumalcoholaat, laat men op chloormierenzuren aether inwerken, dan ontstaat cyamidomierenzuren aether

$\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{H} \end{array} \text{COOC}_2 \text{H}_5$; hierin kan nog het tweede H-atoom

door Na vervangen worden en door verdere inwerking van chloormierenzuren aether cyamidodimierenzuren

aether gevormd worden $\begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \quad \text{COOC}_2 \text{H}_5 \\ \quad \quad \quad \diagdown \\ \quad \quad \quad \text{COOC}_2 \text{H}_5 \end{array}$.

Cyaanamide is dus NH₃, waarin 1 H door cyaan vervangen is, en de vraag doet zich dan voor of ook twee of drie der H-atomen kunnen vervangen worden door dezelfde groep; dit schijnt het geval te kunnen zijn, want wij kennen het dicyaanamide NH (CN)₂, dat uit kaliumcyaan door lang staan met kaliloog gevormd wordt.

Het cyaanamide polymeriseert zich gemakkelijk, bij het indampen of bij lang staan der waterige oplossing, tot dicyaandiamide, dat ook altijd ontstaat als ne-

venproduct, bij de bereiding van cyaanamide uit thio-ureum met HgO . Wij komen er straks op terug.

Het cyaanamide is het amide van het cyaanzuur, het is cyaanzuur waarin de groep OH door NH_2 is vervangen en wij vragen dus ook naar de amiden van de polymeren van het cyaanzuur, bv. van het cyanuurzuur. Dit gedraagt zich, zooals wij reeds opmerkten, als een driebasisch zuur en zal dus twee aminezuren en een amide moeten geven. Alle drie zijn bekend; men noemt ze ammeline, ammeline en melamine.

Het melamine ontstaat door polymerisatie van het cyaanamide bij verhitting op 150°C . en uit melam. Het melam ontstaat uit drie molec. dicyaandiamide bij verhitting, onder NH_3 verlies en ook bij verhitting van rhodaan ammonium; bij verhitting met KOH levert het melam: melamine en ammeline. Het melamine is dus het amide van het cyanuurzuur $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$; het gaat, door koking met waterige alkali- of zuuroplossingen, achtereenvolgens in ammeline $\text{C}_3\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{NH}_2)_2 \\ \text{OH} \end{array} \right.$, ammeline $\text{C}_3\text{N}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$ en cyanuurzuur $\text{C}_3\text{N}_3(\text{OH})_3$ over; het laatste ontstaat dadelijk bij smelting met KOH .

De tusschenliggende aminezuren ontstaan ook door vereeniging van cyaanamide met cyaanzuur.

Het dicyaandiamide zou dan amide van een dicyaanzuur $\left\{ \begin{array}{l} \text{CNOH} \\ \text{CNOH} \end{array} \right\}$ kunnen $\left\{ \begin{array}{l} \text{CNNH}_2 \\ \text{CNNH}_2 \end{array} \right\}$ zijn; hiertusschen zou een amidodicyaanzuur moeten liggen, welks kaliumzout uit cyaanamide en kaliumcyanaat verkregen is, evenals door barytwater uit dicyaandiamide. Het dicyaandiamide levert met HCl ingedampt, onder opneming van H_2O , dicyaandiamidine, waarover later.

Wij komen nu even terug op de verhitting van ureum, zooals wij reeds deden opmerken, een zeer ingewikkeld

proces, doch dat ons nu begrijpelijk zal zijn. Bij de verhitting bv. in een retort, smelt het ureum en daarna ontwijkt NH_3 . Dit ontstaat zoowel uit 2 molec. ureum onder biureetvorming, als uit 1 molec. onder vorming van cyaanuur. Maar er treedt ook H_2O uit, onder vorming

van cyaanamide $\begin{array}{c} \text{NH} \text{ H} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{ H} \end{array}$, $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \text{ H}_2 \end{array}$, doch niet al het

gevormde H_2O en NH_3 worden vrij. Een gedeelte van het H_2O geeft met cyaanamide amidomierenzure ammoniak, dat met water en biureet overdistilleert. Het cyaanamide treedt niet in vrijen toestand op; een gedeelte geeft met het cyaanuur, dat gedeeltelijk NH_3 verbinding, voor 't grootste gedeelte evenwel polymeer cyaanuurzuur wordt, ammelide; de cyaanure NH_3 splitst zich en het NH_3 geeft met het cyanuurzuur het NH_3 zout. In de retort blijven dus terug, als de gesmolten massa vast geworden is, cyanuurzuur, gedeeltelijk vrij, gedeeltelijk als NH_3 zout, en ammelide, zooals gemakkelijk is aan te toonen.

Ook de verhitting van het thioureum is een ingewikkeld proces, waarop wij straks zullen terugkomen.

Bij de verhitting van vele rhodaanverbindingen blijft een lichaam terug C_9N_{12} melloon genaamd, of wel melloonverbindingen, zooals melloonkalium $\text{C}_9\text{N}_{13}\text{K}_3$ enz., die alle met zuren of alkaliën cyanuurzuur en NH_3 leveren.

Wij keeren nu even terug tot de amido- en imidoverbindingen, om nog een zeer merkwaardig lichaam te behandelen, nl. het **guanidine**. Reeds bespraken wij, dat de lichamen met 2 NH_2 aan 1 C-atoom onbestendig schijnen te zijn, indien niet tevens aan de C een element of groep verbonden is, die er bestendigheid aan geeft;

als zoodanig leerden wij het O-atoom kennen in het ureum en het S-atoom in het thioureum; ook de groep NH aan één C-atoom scheen geene groote bestendigheid te bezitten, ofschoon wij reeds een lichaam leerden kennen, althans in den vorm van zouten, met NH en NH₂ tegelijkertijd aan hetzelfde C-atoom, het amidoimidomethaan; *) dezelfde onbestendigheid in vrijen toestand zagen wij bij het homologe amidoimidoaethaan. Maar als er twee NH₂-groepen en ééne NH-groep aan één C-atoom zijn, dan hebben wij een bestendig lichaam, dit is het guanidine

$$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{N} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$$
 ; het is oorspronkelijk door oxydatie van guanine (zie blz. 389) verkregen en heeft van daar zijn naam ontvangen. Wij zien

uit de formule dadelijk, dat het zoowel tot cyaanamide als tot ureum in betrekking staat. Het is cyaanamide + NH₃.

$$\begin{array}{l} \text{N H}_2 \\ \diagup \\ \text{C} = \text{N} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N H}_2 \end{array}$$
 Men verkrijgt het ook op deze wijze, maar beter als men NH₃ zouten neemt; er ontstaat dan een zout van het guanidine, dat bestendiger is. Door koken met verdunde zuren of alkaliën gaat het in ureum en NH₃ over.

Men verschaft zich het JH zout uit joodcyaan met alcoholische NH₃ oplossing, bij verhitting, of uit alcoholische cyaanamideoplossing met NH₄ Cl, bij verhitting, of ook uit orthokoolzuren aether C(O C₂ H₅)₄, bij verhitting met NH₃ in water opgelost, tot 150° C. Het vrije guanidine is eene zeer hygroscopische, gekristalliseerde zelfstandigheid, die begeerig CO₂ uit de lucht tot zich

*) Als derivaat van het amidoimidomethaan beschouwt men een lichaam, dat dezelfde empirische samenstelling bezit als ureum, en isureet heet. Het ontstaat door vereeniging van hydroxylamine en CNH. Het is eene fraai gekristalliseerde stof; de waterige oplossing wordt bij verwarming

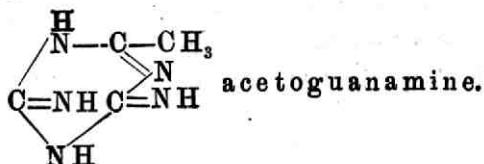
ontleed. Men geeft het de formule $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \diagup \\ \text{CH} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{NOH} \end{array}$.

trekt en er een fraai kristalliseerend, in alcohol moeilijk oplosbaar zout mede geeft.

Het salpeterzure guanidine, dat in water moeilijk oplosbaar is, is ook goed gekristalliseerd. Het lichaam gedraagt zich nog in zooverre als ureum, dat er nl. verschil is tusschen de beide NH_2 -groepen; het verbindt zich slechts met één molec. van de éénbasische zuren en niet met twee; ook de overige reacties geven steeds dit verschil aan.

Het thiocynaat van guanidine ontstaat uit cyaanamide en rhodaanammonium, en derhalve bij de verhitting van rhodaanammonium. Bij dit zeer ingewikkelde proces hangt alles af van den duur en den graad der verhitting. Er ontstaat sulfokoolzure NH_3 , thioureum en rhodaanguanine, uit rhodaanammonium en cyaanamide, dat ook gevormd wordt maar niet in vrijen toestand optreedt.

De zouten van het guanidine met de vetzuren, als mierenzuur, azijnzuur enz., verliezen bij verhitting op 220° — 230° C. H_2O en NH_3 en geven eigenaardige lichamen, die men guanaminen genoemd heeft. Zij vereenigen zich met één molecuul zuur. De guanaminen schijnen uit 2 molec. guanidine en één molecuul zuur gevormd te zijn en deze samenstelling te bezitten



Gesubstitueerde guanidinen worden uit cyaanamide met aminezouten verkregen; maar het cyaanamide vereenigt zich niet alleen met NH_3 en aminen, maar met alle lichamen, die de amidogroep bevatten.

Zoo geeft het cyaanamide met ClH methylamine, in alco-

holische oplossing, het methylguanidine $\begin{array}{l} \text{NH-CH}_3 \\ \text{C}=\text{NH} \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Uit glycocoll en cyaanamide ontstaat guanidino-

azijnzuur $\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{C}=\text{NH} \\ \text{NH} \end{array}$ of glycocyamine,
 $\text{CH}_2\text{-COOH}$

waaruit, door verhitting van het HCl zout, glyco-

cyamidine $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C}=\text{NH} \\ \text{NH-CH}_2 \end{array}$ gevormd wordt.
 CO

Uit methylglycocoll (sarkosine) en cyaanamide ont-
 staat methylguanidinoazijnzuur of **kreatine**

$\begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{C}=\text{NH} \\ \text{N-CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{-COOH} \end{array}$, dat gemakkelijk, onder H_2O -uit-

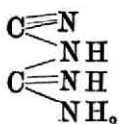
treiding, in **kreatinine** $\begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{C}=\text{NH} \\ \text{N-CH}_3 \\ \text{CH}_2 \end{array}$ overgaat.

Op dezelfde wijze verbindt zich het cyaanamide ook met de hogere homologen bv. α en β amidopropionzuur of alanine tot alakreatine enz.

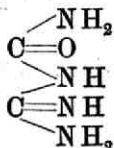
Het kreatine komt in de spiervloeistof van alle dieren voor, ook in zeer kleine hoeveelheid in hersenen en bloed, maar niet in urine. Men kan het ook uit gehakt vleesch of uit het vleeschextract bereiden. Het is een fraai kristalliseerend, in water moeilijk oplosbaar, lichaam. Het geeft met zuren gekristalliseerde verbindingen, die evenwel gemakkelijk in kreatinine overgaan. Het kreatine geeft met barytwater gekookt ureum en sarkosine.

Het kreatinine komt niet in spiervleesch, maar wel in urine voor. Het ontstaat uit kreatine, als men de waterige oplossing door warmte verdampt, vooral na toevoeging van azijnzuur. Karakteristiek is de verbinding, die het kreatinine geeft met $ZnCl_2$; deze verbinding is in H_2O moeilijk oplosbaar. Het kreatinine kristalliseert goed en is in water gemakkelijker oplosbaar dan het kreatine. Het gaat door basen, in de koude, in kreatine over, door verhitting met barytwater ontstaat NH_3 en methylhydantoïne. Met HgO geven zoowel kreatine als kreatinine: oxaalzuur en methylguanidine.

Nu wij gezien hebben hoe het cyaanamide zich met NH_3 en andere antidoverbindingen vereenigt kunnen wij nagaan hoe het zich polymeriseert. Het cyaanamide is zelf eene amidoverbinding en kan zich dus met zich zelf op dezelfde wijze vereenigen tot dicyaandiamide



dat door opneming van de
elementen van het water in
dicyaandiamidine

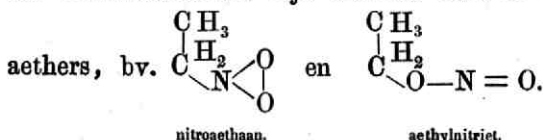


overgaat. Het dicyaandiamidine ontstaat ook door verhitting van ureum met guanidinezouten, onder uittreding van NH_3 en is dus guanidineureum, zooals uit de formule duidelijk blijkt.

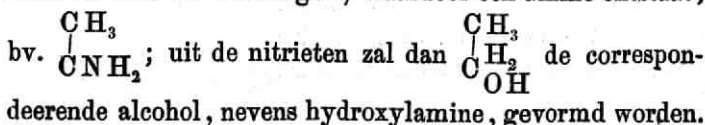
Ook het cyaanzuur is een derivaat van NH_3 ; het is NH_3 waarin 2 H-atomen door de groep CO zijn vervangen. Het zal zich dus ook tegenover cyaanamide als NH_3 kunnen gedragen; doch het cyaanamide is zelf een NH_3 derivaat en deze vereenigen zich ook met cyaanzuur. Hoe het zij, door vereeniging der beide lichamen, ontstaat het amidodicyaanzuur (bl. 443) welks structuur nog niet voldoende is opgehelderd.

§ 4. NITRO-, NITROSO- EN HYDRAZINEVERBINDINGEN.

Wij moeten nu overgaan tot die verbindingen, waarin de stikstof, behalve aan C, niet met H maar met O verbonden is, of wel met een ander N-atoom. In het geval dat de N met ééne verbindingseenheid aan de C is gebonden, kan zij tevens met twee of met één O-atoom verbonden zijn. In 't eerste geval vormt zij de éénwaardige groep $-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$ nitrogroep, in 't andere, de éénwaardige groep $-\text{N}=\text{O}$ nitrosogroep. Zij kan ook aan de zuurstof met slechts ééne verbindingseenheid verbonden zijn, bv. als $=\text{N}-\text{OH}$ enz. De nitroverbindingen der koolwaterstoffen zijn isomeer met de salpeterizure



In de nitroverbindingen is de N direct aan de koolstof gebonden, in de nitrieten alleen door middel van de O. Eene nitroverbinding is geen samengestelde aether en dus niet voor verzeeping vatbaar. Ook in de werking van H-nascens zien wij dadelijk een groot onderscheid; wij hebben reeds meermalen gezien dat de H-nascens wel dubbele bindingen, tusschen C-atomen onderling en tusschen C-atomen en andere elementen, gedeeltelijk opheft maar zij is gewoonlijk niet in staat koolstof van koolstof en slechts in bijzondere gevallen koolstof van andere elementen los te maken. Zoo is het ook hier, de zuurstof zal uit de nitroverbinding worden weggenomen en door H vervangen, waardoor een amine ontstaat,



De nitrokoolwaterstoffen zijn vloeibaar en hebben een hooger kookpunt dan de isomere nitrieten. Men is ter harer bereiding aan eene bepaalde methode gebonden, nl. jodiden van koolwaterstoffen op salpétrigzuur zilver; neemt men andere halogeenverbindingen of een ander nitriet dan ontstaan zij niet. Toch ontstaat, zelfs volgens deze methode, niet de theoretisch berekende hoeveelheid; ongeveer de helft vormt het isomere nitriet. De nitrogroep kan zich in de koolwaterstoffen aan een primair, een secundair of een tertiair geplaatst C-atoom bevinden. Hiermede hangen de eigenschappen van het lichaam samen. Alle mononitrokoolwaterstoffen gaan door reductie in aminen over en dit is de beste bereidingswijze voor de primaire aminen. Opmerkenwaardig is de invloed van de nitrogroep op de, aan hetzelfde C-atoom als zij, geplaatste H-atomen; zij maakt die gemakkelijk en direct door metalen vervangbaar, bv. bij de inwerking van K of Na op de, in een indifferent lichaam, zooals benzol, opgeloste nitroverbinding; bv.

$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H}_2 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array}$ geeft $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{CNa} \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array}$

natriumnitroaethaan. Het **nitroaethaan** gedraagt zich zelfs als een zuur, tegenover de basen, want met KOH of NaOH ontstaan dezelfde metaalverbindingen nevens water.

De natrium- en kaliumverbindingen lossen in water op en geven met vele metaalzouten door dubbele ontleding andere metaalverbindingen, die bijna alle zeer ontplofbaar zijn. De koperverbindingen zijn groen (soms oplosbaar, soms onoplosbaar) de ferriverbindingen bloedrood, de loodverbindingen wit, de zilververbindingen geel enz. Door verdunde zuren wordt uit hen de nitrokoolwaterstof weer vrij gemaakt.

Op de natriumverbindingen werken de halogenen zoodanig in, dat zij het natrium wegnemen en de plaats er

van innemen; er ontstaat dan eene halogeennitroverbin-

ding, bv. $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{Br} \\ | \\ \text{N O}_2 \end{array}$ broomnitroaethaan. Ook deze lichamen gedragen zich als zuren en wel sterker dan de nitroverbindingen; het overige H-atoom wordt nog gemakkelijker door metalen vervangen. Duidelijk is het dat dit alleen 't geval kan zijn bij de primaire nitroverbindingen, daar bij de andere geen H-atomen aan hetzelfde C-atoom meer

voorhanden* zijn, bv. $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{N O}_2 \\ | \\ \text{C H}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} - \text{Br} \\ | \\ \text{C} - \text{N O}_2 \\ | \\ \text{C H}_3 \end{array}$ Door verdere inwerking van halogenen, bv. Br, kan ook het tweede

H-atoom der primaire nitrokoolwaterstoffen vervangen

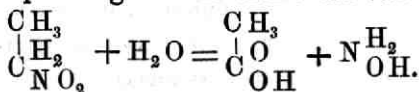
worden $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} - \text{Br}_2 \\ | \\ \text{C} - \text{N O}_2 \end{array}$ dibroomnitroaethaan ontstaan, dat zich niet meer als een zuur kan gedragen.

Men kan uit de broomnitroverbindingen, door middel van kaliumnitriet, dinitroverbindingen verkrijgen, bv.

$\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{C} - (\text{N O}_2)_2 \end{array}$, dinitroaethaan dat zich weder als een

sterk zuur gedraagt, uit welks natriumzout door Br een broomdinitroaethaan ontstaat.

Deze dinitrokoolwaterstoffen, die de beide nitrogroepen aan één C-atoom hebben, worden door reductie ontleed, maar geven geen diamidokoolwaterstoffen. De mononitrokoolwaterstoffen geven, met sterk zwavelzuur of zoutzuur, hydroxylamine en het zuur met gelijk C-gehalte; dus bv. nitroaethaan geeft hydroxylamine en azijnzuur, door opneming van de elementen van 1 mol. H_2O .



Van veel belang is de inwerking van NO_2H op de natriumverbindingen der nitrokoolwaterstoffen. Het geeft

bij de primaire nitroverbindingen nitrolzuren bv.
 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{NO}_2 \\ // \\ \text{NOH} \end{array}$ aethylnitrolzuur. Men verkrijgt het
 door bij natriumnitroaethaan kaliumnitriet en
 verdund zwavelzuur te voegen. Men schudt

dan met aether uit, waarin het nitrolzuur oplosbaar is,
 dat bij verdamping van den aether in groote, kleurlooze
 kristallen achterblijft. De alkalizouten van de nitrolzuren
 zijn rood gekleurd. De nitrolzuren zijn onbestendige licha-
 men, die bij het bewaren van zelf ontleden. Door geconcen-
 treerd SO_4H_2 worden zij ontleed, onder vorming van
 N_2O en het corresponderende zuur. Dat werkelijk in
 de nitrolzuren de tweewaardige groep $=\text{N}-\text{OH}$ nevens
 de nitrogroep voorhanden is, volgt uit eene andere syn-
 these dezer lichamen, nl. uit hydroxylamine; $\text{N} \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$;

laat men dit bv. op dibroomnitroaethaan werken $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Br}_2 \\ | \\ \text{NO}_2 \end{array}$
 dan ontstaat het aethylnitrolzuur $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{N}-\text{OH} \\ // \\ \text{NO}_2 \end{array}$. Laat men

op de natriumverbinding van een secundaire nitrocool-
 salpetrigzuur op de bovengenoemde
 waterstof bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{Na} \\ | \\ \text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ wijze inwerken, dan ontstaat geen
 nitrolzuur, want er zijn geen twee
 H-atomen, die door de tweewaar-

dige groep $=\text{N}-\text{OH}$ kunnen vervangen worden; maar
 er ontstaat eene nitrosoverbinding, die zich niet als zuur
 nitrosonitropropaan.

kan gedragen bv. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}-\text{N}=\text{O} \\ | \\ \text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ Deze nitrosonitroverbindingen
 zijn kleurlooze lichamen, wier
 oplossingen evenwel eene don-

kerblauwe kleur bezitten. Bij oxydatie geven zij dini-
 trokoolwaterstoffen. Met de tertiaire nitrocoolwater-
 stoffen kan men dergelijke verbindingen niet vormen
 omdat er geen H-atoom meer aanwezig is.

Daar deze kleurverschijnselen, nl. de roode zouten der kleurlooze nitrozuren en de blauwe kleur der oplossingen, bv. in chloroform, van de nitrosonitrokwolwaterstoffen, nog bij zeer geringe hoeveelheden zijn waar te nemen, gebruikt men dit vooral bij de lagere termen, als reactie om te zien, of men met eene primaire, secundaire of tertiaire verbinding te maken heeft, die evenwel een jodide moet zijn of daarin vooraf omgezet moet worden.

Wij laten hier nog eenige nitroverbindingen volgen, die langs andere wegen verkregen zijn, maar dikwijls als uitgangspunt dienen voor de bereiding van verschillende lichamen, welke wij vroeger behandeld hebben.

Trichloornitromethaan of chloorpikrine, $\text{CCl}_3(\text{NO}_2)$ dat uit alcohol en houtgeest, bij distillatie met salpeter, NaCl en SO_4H_2 ontstaat en uit vele nitroverbindingen, bij behandeling met chloorkalk, of ClH en $\text{K}_2\text{O}_3\text{Cl}$; of ook uit CCl_3H bij lang verhitten met rood rookend NO_3H zich vormt. Het is eene kleurlooze, zeer verstikkend riekende vloeistof, waaruit door natriumalcoholaat de orthokoolzure aether verkregen wordt. Men kent ook het dinitrodichloormethaan, $\text{CCl}_2(\text{NO}_2)_2$ onder den naam van olie van MARIGNAC, verder een tribroomnitromethaan of broompikrine.

De zouten van het $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$ of nitroaceto-

nitril zijn de **knalzure** zouten of fulminaten. Het lichaam zelf is in vrijen toestand niet bekend. Het kwik-

zout, het knalkwik, $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{CHg} \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$ dat in de percussiedop-

jes wordt aangewend, vormt zich uit alcohol, salpeterzuur en kwik; voegt men deze lichamen bij elkander, dan treedt na eenigen tijd eene heftige werking in en zet zich

het knalkwik als een wit poeder af, dat bij verhitting of door een slag zeer heftig explodeert. Op dezelfde

wijze kan ook de zilververbinding $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Ag}_2 \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$ verkregen

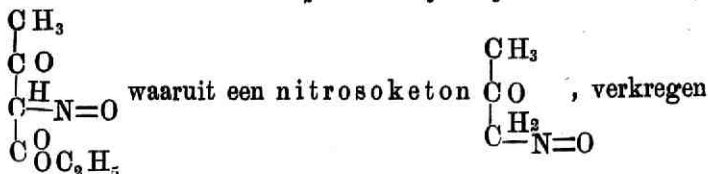
worden. Het kan uit kokend water omgekristalliseerd worden. Koper en zink drijven het kwik uit en geven knalkoper en knalzink. Tracht men bv. door SH_2 het nitrocyaanmethyl in vrijheid te zetten dan wordt het dadelijk ontleed. Wel kan men door halogenen, bv. Br en J, het metaal wegnemen en door halogeene vervangen.

Men verkrijgt dan $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{J}_2 \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{NO}_2 \\ \diagup \\ \text{C} \\ \diagdown \\ \text{Br}_2 \\ \diagdown \\ \text{CN} \end{array}$ als fraai kristalliseerende lichamen.

Kookt men het knalkwik met eene chloorammonium-oplossing, dan ontstaat, nevens kwikchloride, de ammoniakverbinding van het fulminuurzuur $\text{C}_3\text{N}_3\text{H}_3\text{O}_3$. Door deze in 't loodzout om te zetten en dit met H_2S te ontleden krijgt men het fulminuurzuur, dat isomeer is met het cyanuurzuur, in vrijen toestand. Het fulminuurzuur is een éénbasisch zuur, dat door een mengsel van NO_3H en SO_4H_2 in trinitroacetonitril overgaat $\text{C}(\text{NO}_2)_3$, eene kristallijne massa, die door water ontleed wordt, onder vorming van de NH_3 -verbinding van trinitromethaan of nitroform $\text{CH}(\text{NO}_2)_3$. Hieruit kan door SO_4H_2 het nitroform vrij gemaakt worden, dat gemakkelijk in H_2O oplosbaar is, fraai kristalliseert en bij 15°C . smelt. Door dit met een mengsel van NO_3H en SO_4H_2 te verhitten ontstaat nitro-koolstof of tetranitromethaan $\text{C}(\text{NO}_2)_4$, eene witte massa, die bij 13°C . smelt en onoplosbaar is in water. Wij zien dus dat het laatste H-atoom van het methaan direct door NO_2 vervangbaar wordt bij behandeling met NO_3H , als de drie andere reeds óf door

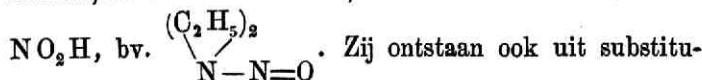
drie NO_2 groepen, óf door 3 Cl-atomen vervangen zijn.

Als nitro- en nitrosoderivaten van zuren hebben wij reeds leeren kennen: het nitrobarbituurzuur en het nitrosobarbituurzuur (zie blz. 382). Wij vermelden hier nog het lichaam dat uit NO_2H en acetyloazijnaether ontstaat,

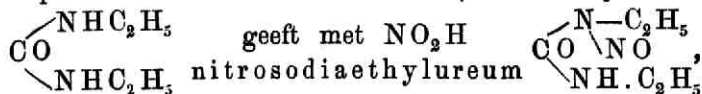


wordt dat zich als zuur gedraagt. Ook homologen zijn uit den methyl- en aethylacetyloazijnaether bereid.

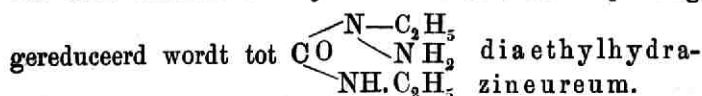
Van de verbindingen, die de N, behalve aan C, nog aan een ander N-atoom gebonden bevatten, leerden wij reeds kennen, de nitrosaminen, uit de secundaire aminen met



tieproducten van secundaire aminen, bv. diaethylureum



dat door zinkstof en azijnzuur in alcoholische oplossing



Verhit men dit lichaam met rookend ClH dan gaat het, onder opneming van water, in CO_2 , aethylamine, en de HCl -verbinding van **aethylhydrazine** $\text{C}_2\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$ over. De hydrazinen zijn dus ook derivaten van twee aan elkander gebonden stikstofatomen. Zij gedragen zich als aminen, geven bv. verbindingen met zuren, daar zij eene NH_2 -groep bevatten.

B. Verbindingen van andere driewaardige elementen.

a. Phosphorverbindingen.

De phosphor vormt met de koolstof verbindingen, analoog aan die, welke de N er mede vormt, althans wat de samenstelling aangaat. De eigenschappen zullen een groot verschil toonen, evenals die der elementen zelve. Wij weten bv. dat de N weinig neiging toont zich direct met de zuurstof te verbinden, de phosphor daarentegen eene zeer groote. Wij weten dat de verbinding van N met H, het NH_3 , groote neiging toont zich direct met zuren te verbinden en dat het PH_3 die neiging slechts in geringe mate bezit. Dergelijke eigenschappen vinden wij bij de C-houdende verbindingen terug.

Bespreken wij eerst de phosphidokoolwaterstoffen of **phosphinen**. Zij zijn PH_3 , waarin één of meer H-atomen door koolwaterstofresten vervangen zijn; de neiging om zich met zuren te verbinden, die bij de aminen toenam als er meer H-atomen door koolwaterstofresten vervangen zijn, doet dit ook bij de phosphinen; van daar dat bij de bereiding der phosphinen uit PH_3 en jodiden slechts tertiaire phosphinen en phosphoniumverbindingen gevormd worden. De laatste zijn analoga van de ammoniumverbindingen, welke door vereeniging van tertiaire aminen met haloïden van koolwaterstofresten ontstaan. Deze ammoniumverbindingen zijn zouten van zeer sterke basen, zooals men zich herinneren zal; dit is ook het geval bij de phosphoniumverbindingen.

Wij hebben dus ook hier weder 4 klassen van lichamen: primaire phosphinen bv. CH_3PH_2 ; secundaire phosphinen bv. $(\text{CH}_3)_2\text{PH}$; tertiaire phosphinen bv. $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ en phosphoniumverbindingen bv. $(\text{CH}_3)_4\text{POH}$.

Het zijn de jodiden der beide laatste klassen, die gevormd worden bij de inwerking van PH_3 op jodiden van koolwaterstoffen. Wij kunnen hiertoe het PH_3 in de verwarmde jodiden leiden, of wel deze met phosphoniumjodide verhitten. Het phosphoniumjodide, PH_3HJ , splitst zich gemakkelijk in de beide componenten en werkt dus op dezelfde wijze. Wij krijgen derhalve bv. $(\text{CH}_3)_3\text{PJH}$ en $(\text{CH}_3)_4\text{PJ}$. Uit de eerste verbindingen is door alkaliën het tertiaire phosphine vrij te maken, de laatste worden niet aangegrepen; men moet ze evenals bij de ammoniumverbindingen, met AgOH behandelen, dan ontstaat het gesubstitueerde phosphoniumhydroxyde. Om de primaire en secundaire phosphinen te krijgen voegt men bij het mengsel van phosphoniumjodide en jodiden een metaaloxijde, bv. zinkoxyde; dit geeft dan met het $\text{HJ}:\text{H}_2\text{O}$ en ZnJ_2 . Na de verhitting heeft men een mengsel van de jodiden der primaire en secundaire phosphinen, verbonden met ZnJ_2 . De HJ -verbindingen der primaire phosphinen zijn zoo onbestendig dat zij, evenals het phosphoniumjodide, door H_2O ontleed worden. De jodiden der secundaire phosphinen worden door KOH ontleed. Alle deze bewerkingen moeten geschieden buiten toetreding van lucht, bv. in een stroom waterstofgas, omdat de phosphinen de eigenschap van de phosphor en van de phosphorwaterstof, om zich gemakkelijk met de zuurstof der lucht te verbinden, van zelf te ontvlammen, nog behouden hebben. De tertiaire phosphinen ontstaan ook uit PCl_3 en de metaalverbindingen der koolwaterstofresten, bv. $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$. De reactie is zeer heftig, zoodat men met aether verdunnen moet.

De phosphinen hebben vrij lage kookpunten en onaangename reuk. **Methylphosphine** CH_3PH_2 is gasvormig, maar laat zich tot eene bij -14°C . kokende vloeistof verdichten. In aether en alcohol is het gemakkelijk

oplosbaar. De overige fosphinen zijn vloeistoffen. Alle vormen fraai kristalliserende zouten met de halogeenwaterstofzuren en deze weer dubbelzouten met PtCl_4 . Vooral karakteristiek zijn de verbindingen der tertiaire fosphinen met CS_2 , die zich onder heftige inwerking vormen, zoodat men met aether verdunnen moet. Het zijn roode kristallen.

De phosphoniumhydroxyden, op de beschreven wijze verkregen, zijn zeer sterke basen, die CO_2 uit de lucht tot zich trekken en met zuren fraaie zouten leveren. De hydroxyden zelve worden bij verhitting ontleed, maar anders dan de ammoniumhydroxyden; hier openbaart zich de neiging van de phosphor tot de zuurstof, die met elkaar verbonden blijven; zoodat, nevens een verzadigde koolwaterstof, phosphineoxyde optreedt, bv. $\text{P} \begin{matrix} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{OH} \end{matrix} = \text{C}_2\text{H}_5 + \text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{O}$ trimethylphosphineoxyde. Deze phosphineoxyden ontstaan ook bij langzame oxydatie van de tertiaire fosphinen, hetzij door de O der lucht, hetzij door HgO . Zij geven, met halogeenwaterstofzuren, zouten, onder uittreding van H_2O , bv. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{PCl}_2$.

Door zwavel ontstaat uit de tertiaire fosphinen een analoog sulfide, waarin door HgO of PbO de S door O vervangen kan worden. Bij de oxydatie van de secundaire fosphinen door rookend NO_3H ontstaan phosphinezuren, bv. $(\text{CH}_3)_2\text{POOH}$ dimethylphosphinezuur, als éénbasisch zuur. Het is, zooals men duidelijk aan de formule ziet, onderphosphorigzuur, waarin de beide H-atomen door koolwaterstofresten vervangen zijn.

Door oxydatie van de primaire fosphinen met rookend salpeterzuur ontstaan de phosphozuren, bv. $\text{CH}_3\text{PO}(\text{OH})_2$ methylphosphozuur, een derivaat van het phosphorigzuur.

In de phosphine-, zoowel als in de phosphozuren, kunnen met PCl_5 de OH-groepen door Cl worden vervangen, zoodat men de corresponderende oxychloriden krijgt.

Van de overige phosphorhoudende verbindingen halen wij hier alleen aan het phosphorcyanide $\text{P}(\text{CN})_3$, dat uit PCl_3 en Ag CN gevormd wordt. Het is wit, gekristalliseerd.

b. *Arsenicumverbindingen.*

Van de verbindingen van het arsenicum kennen wij de arsinen, analoog aan de phosphinen, maar alleen de tertiaire en de arsoniumverbindingen, analoog aan de phosphoniumverbindingen.

Van de primaire en secundaire arsinen kent men slechts halogeenhoudende derivaten, als CH_3AsCl_2 en $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$. De tertiaire arsinen missen geheel het vermogen zich met zuren te verbinden; daarentegen vereenigen zij zich gemakkelijk met O, S en de halogenen, ook met de jodiden der koolwaterstoffen, tot arsoniumjodiden, die met Ag OH de arsoniumhydroxyden leveren, welke sterke basen zijn. De tertiaire arsinen vormen zich uit AsCl_3 met de zinkverbindingen der koolwaterstofresten of uit de jodiden dezer resten met arseniknatrium, AsNa_3 of arsenikzink. Het zijn kleurlooze onaangenaam riekende vloeistoffen, die aan de lucht reeds zuurstof opnemen en in een oxyde overgaan, bv. $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{AsO}$ triaethylarsineoxyde.

Van meer belang zijn de zoogenaamde **kakodylverbindingen**, waarvan wij vroeger reeds ééne leerden kennen. Zij zijn verbindingen van de groep $-\text{As}(\text{CH}_3)_2$ dimethylarsenicum of kakodyl; als éénwaardige groep verbindt zij zich bv. met 1 Cl-atoom tot kakodylchloride $\text{ClAs}(\text{CH}_3)_2$, of wel met zich zelf tot kako-

$\text{dyl } \begin{array}{c} \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{As}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$, of wel twee groepen kakodyl worden door een O-atoom tot kakodyloxyde te samen gehouden $\begin{array}{c} \text{As}(\text{CH}_3)_2 \\ >\text{O} \\ \text{As}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$. Reeds vroeger leerden wij het kakodyloxyde kennen, althans wij gaven de vormingswijze aan uit arsenigzuuranhydride en kaliumacetaat, bij droge distillatie. De verschrikkelijke reuk diende ons als reagens op azijnzuur. Het kakodyloxyde is een oxyde en de zuren geven er dus zouten nevens H_2O mede; bv. HCl geeft kakodylchloride. Bij oxydatie met HgO ontstaat kakodylzuur, eene fraai kristalliseerende verbinding, die reukloos is en niet vergiftig schijnt te zijn. Het kakodylzuur $(\text{CH}_3)_2\text{AsO.OH}$ is een éénbasisch zuur, overeenkomende met dimethylphosphinezuur. Het kakodylchloride kan zich met 2 Cl-atomen vereenigen tot $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}_2$, dat zich reeds bij 50°C . splitst in CH_3Cl en CH_3AsCl_2 ; ook dit kan weer 2 Cl-atomen opnemen en in CH_3AsCl_4 overgaan, dat reeds bij 0°C . in AsCl_3 en CH_3Cl uiteenvalt.

Behandelt men het kakodylchloride met Zn, dan ontstaat het vrije kakodyl. Men moet de apparaten met CO_2 vullen, daar het kakodyl van zelf aan de lucht ontvlamt. Het vereenigt zich met S tot kakodylsulfide. Laat men op CH_3AsCl_2 , methyldichloorarsenicum, natriumcarbonaatoplossing werken, dan worden de 2 Cl-atomen door één O-atoom vervangen, en er ontstaat monomethylarsenicumoxyde CH_3AsO ,

dat door AgOH in een zuur $\text{CH}_3\text{As} \begin{array}{l} \diagup \text{OH} \\ \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$ methylarson-

zuur overgaat. Door inwerking van tetramethylarsoniumjodide op zinkmethyl is een pentamethylarsenicum verkregen $\text{As}(\text{CH}_3)_5$.

c. *Stibiumverbindingen.*

Zij zijn analoog aan die van het arsenicum. Bv. $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, trimethylstibine, ontstaat uit CH_3J en stibiumkalium. Het is eene van zelf aan de lucht ontvlambare vloeistof. Het vereenigt zich met O, halogenen en jodiden; in het laatste geval tot stiboniumjodiden, die met AgOH het stiboniumhydroxyde leveren.

Laat men op trimethylstibinejodide $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SbJ}_2$ zinkmethyl werken, dan ontstaat een pentamethylstibium.

d. *Bismuth- en boriumverbindingen.*

Van de bismuthverbindingen noemen wij het triaethylbismuth. Het is zelf ontbrandbaar en niet zeer bestendig. Men kent ook verbindingen die ééne aethylgroep en 2 halogeenaatomen bevatten, evenals bij het arsenicum. Maar verbindingen als de phosphonium-, stiboniumenz. zijn van het bismuth niet bekend.

Het boor geeft ook verbindingen met drie koolwaterstofresten, die van zelf ontvlambaar zijn bv. $\text{B}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ boortriaethyl. Zij vormen zich door inwerking van de zinkverbindingen der koolwaterstofresten op boorzuren aether.

IV. Vierwaardige elementen bevattende verbindingen.

a. *Siliciumverbindingen.*

Onder de verbindingen, die de koolstof met andere vierwaardige elementen aangaat, zijn die, waarin het silicium voorkomt, van veel belang. Het silicium kan als vierwaardig element, dat in dezelfde natuurlijke groep als de koolstof behoort, in de plaats van de koolstof treden. Door verhitting van Si Cl_4 met zinkmethyl of aethyl ontstaan de verbindingen $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ of $\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$. Deze lichamen gedragen zich als koolwaterstoffen, als bv. tetramethylmethaan of tetraaethylmethaan. Door inwerking bv. van Cl wordt een H-atoom door Cl vervangen $\text{Si} \begin{cases} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} \end{cases}$; uit dit chloride kan door kaliumacetaat een acetaat verkregen worden, dat door verzeeping den alcohol $\text{Si} \begin{cases} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}) \end{cases}$ geeft, men heeft dit lichaam silicononyl alcohol genaamd. Uit den orthokiezelen aether met zinkaethyl en natrium ontstaan aethers van aethylkiezelen, bv. $\text{Si} \begin{cases} \text{O C}_2\text{H}_5 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \end{cases}$ triaethylsiliciumaether; door azijnzuuranhydride ontstaat hieruit eene acetaat, dat bij verzeeping den alcohol $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{SiOH}$ levert triaethylsilicol, analoog aan het triaethylcarbinol. Het

gedraagt zich als een alcohol, het H-atoom van de groep OH is direct door Na vervangbaar.

Wil men door inwerking van zinkaethyl en Na op den triaethylsiliciumaether de oxaethyl-groep vervangen door aethyl, dan ontstaat nevens aethyleen triaethylsiliciumwaterstof

Si $\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{H} \end{array} \right.$ of silicoheptaan; eene in H_2O onoplosbare, naar petroleum riekende vloeistof, die

met Br het bromide Si $\left\{ \begin{array}{l} (\text{C}_2\text{H}_5)_3 \\ \text{Br} \end{array} \right.$ geeft, dat door H_2O

ontleed wordt in triaethylsilicol. Diaethylsiliciumaether

Si $\left\{ \begin{array}{l} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right.$ geeft met acetylchloride

Si $\left\{ \begin{array}{l} \text{Cl}_2 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right.$, waaruit door H_2O het diaethylsiliciumoxyde

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{SiO}$ ontstaat, een lichaam analoog aan het diaethylketon. Aethylsiliciumaether

$\text{C}_2\text{H}_5\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ geeft met acetylchloride $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$, dat door H_2O ontleed wordt in $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiOOH}$ aethylkieselzuur

of silicopropionzuur. Het is een wit amorph poeder, dat bij verhitting in de lucht verglimt. Op dezelfde wijze, maar met behulp van zinkmethyl, kan men zich

een silicoazijnzuur verschaffen $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{Si} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$.

b. Tinverbindingen.

De verbindingen, die het tin met koolwaterstofresten vormt, zijn analoog aan de chloorverbindingen van het tin, bv. $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ en $\text{Sn}_2(\text{C}_2\text{H}_5)_6$. Deze verbindingen ontstaan, óf bij de inwerking van SnCl_4 op $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, óf van aethyljodide op tinnatrium. Bij de inwerking van halogenen op $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ worden achtereenvolgens de C_2H_5 -groepen door halogeen vervangen.

Laat men op $(C_2 H_5)_3 Sn J$ kaliloog of $AgOH$ inwerken, dan ontstaat $(C_2 H_5)_3 Sn OH$, dat zich als eene sterke base gedraagt en zelfs CO_2 absorbeert.

c. *Loodverbindingen.*

Men kent bv. $Pb(C_2 H_5)_4$ en $Pb_2(C_2 H_5)_6$. Zij ontstaan uit aethyljodide met loodnatrium. Het loodtetraethyl geeft met ClH : aethaan en $(C_2 H_5)_3 Pb Cl$, dat met $AgOH$ of KOH het hydroxyde geeft $(C_2 H_5)_3 Pb OH$, hetgeen zich als eene base gedraagt.

d. *Aluminiumverbindingen.*

Zij ontstaan uit aluminium en de Hg -verbindingen der koolwaterstofresten. Bij lage temperatuur schijnen zij bv. $Al_2(C_2 H_5)_6$ te zijn, bij hoogere daarentegen $Al(C_2 H_5)_3$.

OVERGANGSLICHAMEN.

I. Lichamen met ééne dubbele koolstofbinding.

Nadat wij nu de groote afdeeling der koolstofverbindingen, die men gewoonlijk met den naam van vetlichamen bestempelt, hebben afgehandeld wenden wij ons allereerst tot die lichamen, die als 't ware den overgang vormen tot de tweede groote afdeeling der koolstofverbindingen, die men aromatische lichamen noemt. Wij ontmoeten dan in de eerste plaats eene klasse van koolwaterstoffen en hunne derivaten, die twee atomen waterstof minder bevatten dan de overeenkomstige (d. w. z. evenveel C-atomen in het molecuul bevattende) verbindingen uit de vetreeks. Zij worden naar den eersten term, het aethyleen, de **aethyleenreeks** genaamd.

Wij hebben deze lichamen reeds leeren kennen als ontledingsproducten van eenige vetlichamen en ook eene hoofdeigenschap vastgesteld, die veroorlooft ons een beeld van de structuur dezer verbindingen te vormen. Wij zagen nl. dat uit het gewone aldehyde, dat de

structuur $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C O} \\ | \\ \text{C H} \end{array}$ bezit, door P Cl_5 een dichlooraethaan $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C Cl}_2 \\ | \\ \text{C H} \end{array}$

ontstaat, dat de beide chlooratomen in plaats van het ééne zuurstofatoom, dus aan één C-atoom gebonden, be-

vat, terwijl uit het aethyleen, door opneming van chloor, een isomeer dichlooraethaan gevormd wordt, en leerden de betrekking kennen, waarin de laatste verbinding tot glycol en tot oxaalzuur staat, ten gevolge van welke men gedwongen is het als het symmetrische dichlooraethaan $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{Cl} \\ | \\ \text{CH}_2\text{Cl} \end{array}$ aan te zien; hieruit volgt dan voor het

aethyleen de formule $\begin{array}{c} \text{C} \text{H}_2 \\ || \\ \text{C} \text{H}_2 \end{array}$. De twee streepjes, tusschen de C-atomen, geven dadelijk te kennen dat er aan de verbinding iets ontbreekt, om haar tot eene verzadigde te maken, dat het lichaam dus geschikt is voor additie, en tevens waar en hoeveel atomen van een éénwaardig element door hetzelfde kunnen opgenomen worden; in dit geval twee atomen, aan ieder C-atoom één, bv. Cl_2 enz. Op dezelfde wijze kunnen wij ook de formules van de hoogere termen dezer reeks vinden. De volgende

is het **propyleen**, dat de formule $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{C} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ heeft.

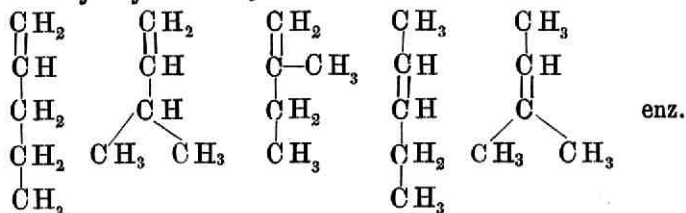
Wij zien uit deze formule dat het behalve de rest van het aethyleen eene rest van het methaan bevat en mogen dus bij dit lichaam eenige der eigenschappen van deze beide verbindingen tegelijkertijd verwachten. Bij den derden

term het **butyleen** $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{C} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ zien wij de resten van aethyleen en aethaan, maar er bestaat nog een isomeer dat de formule $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \text{H} \\ || \\ \text{C} \text{H} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$ heeft en dus twee resten van het methaan bevat, nevens die van het aethyleen en wel aan ieder C-atoom van het aethyleen ééne methaanrest gebonden, zoodat het een sym-

metrisch dimethylaethyleen is, dat de dubbele koolstofbinding in het midden van de koolstofketen bevat en niet aan het einde; terwijl nog een

isomeer bestaat van de formule
$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \parallel \\ \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$$
; ook een

dimethylaethyleen, maar dat de beide methaanresten niet symmetrisch verdeeld bevat. Nog meer isomeren kunnen wij bij de volgende termen verwachten bv. vijf bij het **amyleen**.



Eene ware homologe reeks vormen alleen zij, wier C-atomen zoodanig aan elkander zijn gebonden dat wij ze als in eene rechte lijn voortlopende moeten voorstellen en waarin de dubbele koolstofbinding zich aan het einde van de keten bevindt.

Bezien wij nu even de empirische formules C_2H_4 , C_3H_6 , C_4H_8 , C_5H_{10} , C_6H_{12} in 't algemeen C_nH_{2n} , dan zien wij dat zij alle de C en de H in dezelfde verhouding bevatten, de elementairanalyse ons dus nooit leeren kan welken term wij onder handen hebben. Wij moeten derhalve, om dit te weten te komen, de dampdichtheid te baat nemen, maar ook zij geeft niet altijd vertrouwbare resultaten, daar deze lichamen de eigenschap hebben zich door warmte te polymeriseeren. Men is dan beperkt tot de studie der vormingswijzen en der derivaten, maar ook deze biedt vooral bij de hoogere termen groote moeilijkheden.

De eigenschap polymeren te vormen is eigenlijk slechts een bijzonder geval van de geschiktheid voor additie, die deze lichamen vertoonen, evenals alle welke meerwaardige atomen bevatten, die door meer dan ééne verbindingseenheid aan elkander gebonden zijn, bv. aldehyden, nitrilen enz.

Gaan wij nu tot de vormingswijzen over; reeds vroeger hebben wij gezien dat deze koolwaterstoffen zich vormen bij de verhitting van eenige samengestelde aethers van alcoholen der vetreeks; zoo bv. ontstond aethyleen bij verhitting van het zure aethylsulfaat, maar ook bij het voeren van chlooraethyl in dampvorm door gloeiende buizen; om in het laatste geval de opbrengst te vergrooten worden deze buizen met eene stof gevuld, die het vrij geworden ClH opneemt, bv. natronkalk; want, nemen wij het ClH niet weg, dan vereenigt het zich gedeeltelijk weder met het aethyleen in de koudere deelen van het apparaat. De eerste vormingswijze is tevens de gewone bereidingswijze en wij kunnen dit proces continu maken, wanneer wij in eene kolf, wier bodem met zand bedekt is en die verhit wordt, tot op de ontledingstemperatuur van het aethylzwavelzuur, voortdurend een mengsel van alcohol en zwavelzuur laten droppelen; daar zich altijd een weinig zwaveligzuur en CO_2 vormt, laat men het gas door natronloog strijken, eer men het opvangt en om aetherdampen terug te houden, die zich ook zouden kunnen vormen, nog door zwavelzuur. Men kan ook, ter bereiding van het aethyleen, alcohol dampen door verhit zwavelzuur leiden en het gas op de aangegeven wijze zuiveren.

Maar niet alleen het vrije aethylzwavelzuur, ook zijne zouten worden op dezelfde wijze ontleed bij verhitting, doch de temperatuur, waarbij zij ontleed worden, ligt aanmerkelijk hooger en dit is vermoedelijk eene der oorzaken,

tengevolge waarvan een gedeelte van het aethyleen zich polymeriseert en wij eene vloeistof kunnen opvangen, die bij bekoeling kristalliseert en twee polymeren van het aethyleen, weinig bekende lichamen, die men de namen aetherine en aetherol gegeven heeft, bevat. De ontleding van de samengestelde aethers, zoowel van de halogeenwaterstofzure als van de zure zwavelzure enz. is eene algemeene en dus ook aan te wenden voor de hogere alcoholen; vooral gemakkelijk vindt zij plaats bij secundaire verbindingen, waarvan vele reeds bij de distillatie op deze wijze ontleed worden. Maar er is nog eene andere ontledingswijze der gehalogeneerde koolwaterstoffen, die niet minder opmerkenswaardig is; wij hebben nl. vroeger gezien dat zij met basen, zooals KOH, in waterige oplossing, het halogeen tegen de groep OH inwisselen en alcoholen leveren, hoewel moeilijk, omdat zij in water onoplosbaar zijn, en merken toen reeds op dat men het doel niet beter bereikt door de KOH-oplossing sterker te maken of eene alcoholische oplossing te gebruiken, want dat er dan eene andere werking plaats heeft; nemen wij nu evenwel eene alcoholische KOH-oplossing of eene oplossing van natriumalcoholaat in alcohol, die op dezelfde wijze werkt, dan wordt halogeenwaterstof weggenomen en koolwaterstoffen der onverzadigde reeks gevormd. Ook deze reactie gaat bij de secundaire verbindingen veel gemakkelijker, bv. secundair propyljodide wordt door alcoholische KOH-oplossing reeds bij 40° C. ontleed en geeft een regelmatigen stroom propyleen. Te bemerken is nog voor de hogere termen bv. secundair butyljodide $\text{CH}_3\text{—CHJ—CH}_2\text{—CH}_3$ dat het, tegelijk met 't halogeen uittredende, H-atoom van het C-atoom genomen wordt, dat reeds minder H bevat, dus hier $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ gevormd wordt.

Wij behoeven echter niet eens de samengestelde aethers, om ons deze koolwaterstoffen te verschaffen, wij kunnen ze uit de alcoholen zelve krijgen. Keeren wij terug tot de gewone bereidingswijze van het aethyleen, zoo gewijzigd dat de alcohol dampen door verhit zwavelzuur strijken; wij hadden ons dit proces ook wel zóó kunnen verklaren: het zwavelzuur werkt hier, evenals in vele andere gevallen, wateronttrekkend, d.w.z. het onttrekt aan den alcohol waterstof en zuurstof, in de verhouding waarin zij water vormen; het eindresultaat is hetzelfde. Is deze opvatting van het proces juist, dan mogen wij verwachten dat het ook gelukken zal met andere wateronttrekkende middelen, als $ZnCl_2$, P_2O_5 enz.; werkelijk is dit ook het geval; secundaire en zelfs enkele primaire alcoholen, met hoog moleculairgewicht en dus hoog kookpunt gaan, reeds bij eenvoudig verhitten, in water en onverzadigde koolwaterstoffen over.

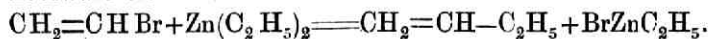
Laten wij bv. aethylalcohol op P_2O_5 dropfelen dan zien wij dadelijk eene heftige werking en stormachtige aethyleenontwikkeling. Verhitten wij bv. amylalcohol met $ZnCl_2$ dan distilleert amyleen over.

De koolwaterstoffen der aethyleenreeks vormen zich ook bij de electrolyse van in water opgeloste alkalizouten der tweebasische zuren; bv. die van het barnsteenzuur leveren aethyleen en CO_2 aan de ééne, waterstof aan de andere pool.

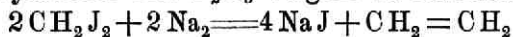
Ook uit de halogeensubstitutieproducten, wanneer deze ons toegankelijker zijn, kunnen wij ze verkrijgen, door H-nascens; bv. den tweeden term het propyleen, uit het monojoodpropyleen of allyljodide $CH_2=CH-CH_2J$ door ijzer en alcoholische ClH -oplossing. Wij vinden deze koolwaterstoffen ook zeer dikwijls als nevenproduct van reacties die bij hooge temperatuur plaats hebben, ten gevolge van de ontleding van waterstofrijkere kool-

waterstoffen. Leiden wij bv. methaan door eene gloeiende buis dan kunnen wij vrije waterstof en aethyleen krijgen; daarom treedt het aethyleen ook altijd, hoewel in zeer geringe hoeveelheid, op bij de gewone methaanbereiding. Zij ontstaan ook bij de droge distillatie van hout, steenkolen enz. en vormen een hoofdbestanddeel van het lichtgas. Er schijnen ook koolwaterstoffen dezer reeks gevormd te worden bij de behandeling van spiegelijzer, dat eene verbinding van ijzer en koolstof bevat, met zoutzuur.

De hoogere termen kunnen wij uit de lagere krijgen, op dezelfde wijze als in de methaanreeks, nl. door metalen, zooals natrium, op een mengsel der halogeensubstitutieproducten met methyljodide te laten inwerken, of uit de halogeenderivaten met de zinkverbindingen der koolwaterstofresten bv.



Van bijzonder belang zijn nog de twee volgende vormingswijzen van het aethyleen: 1^e uit methyleenjodide (dijoodmethaan) met metalen, zooals natrium of koper, en 2^e uit methylalcohol met P_2O_5 volgens de formules:



en $2 \text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{P}_2\text{O}_5 = 4 \text{PO}_3\text{H} + \text{CH}_2 = \text{CH}_2$; wij zien hieruit dat dáár, waar wij de vrije groep CH_2 zouden verwachten, zij niet optreedt, maar zich polymeriseert en aethyleen vormt. Het aethyleen is dus een polymeer van de op zich zelf niet bestaande groep CH_2 methyleen.

Wij geven hier nog twee vormingswijzen van het propyleen, beide uit glycerine. 1^e Door behandelen van glycerine met jood en phosphor of met joodwaterstof ontstaat het, nevens gejodeerd propyleen of allyljodide, waaruit het door HJ onder reductie gevormd wordt en 2^e ontstaat het, nevens waterstof en andere lichamen,

bij verhitting van watervrij glycerine met veel zinkstof.

De eerste termen dezer reeks: aethyleen en propyleen, zijn gasvormig en slechts door zeer sterken druk te verdichten. Ook de butyleenen zijn nog bij de gewone temperatuur gasvormig maar worden door afkoeling vloeibaar, terwijl de amylenen, hexyleenen enz. vloeibaar zijn en alleen degene, die meer dan 16 C-atomen bevatten, schijnen vast te zijn en bevinden zich wellicht in het handelsparaffine.

Van de amylenen is het normale door synthese bereid, de andere, die uit amylalcohol met chloorzink zijn verkregen, schijnen, evenals de amylalcohol zelf, mengsels te zijn.

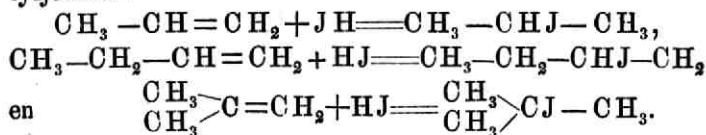
Wij zullen nu de hoofdeigenschap dezer koolwaterstoffen, zich direct, met moleculen van andere lichamen en van zich zelf, tot atoomverbindingen te kunnen vereenigen, iets nader behandelen, dus de geschiktheid voor additie en polymerisatie. Laten wij bv. chloorgas en aethyleen in gelijke volumina in een puntballon te samen komen, dan vereenigen zij zich tot eene olieachtige vloeistof, die zwaarder dan water en daarin weinig oplosbaar is, met een zoeten chloroformachtigen reuk.

Dit is het aethyleenchloride (eigenlijk symmetrisch dichlooraethaan) of olie der hollandsche chemici, die aan 't einde der vorige eeuw door DEIMANN, PAETS VAN TROOSTWIJK, BONDT en LAUWERENBURGH ontdekt werd.

Laten wij verder door broom, dat zich onder water bevindt, aethyleen strijken, dan wordt het geabsorbeerd; het aethyleen verbindt zich met het broom tot $C_2H_4Br_2$, eene op aethyleenchloride gelijkende vloeistof. Verhitten wij jood in eene langhalzige kolf, terwijl wij aethyleen aanvankelijk op de oppervlakte, later nadat het jood gesmolten is door de vloeistof heen leiden, dan sublimeert een gemakkelijk ontleedbaar, wit lichaam $C_2H_4J_2$, dat

zich ook vormt als wij, onder den invloed van het zonlicht, aethyleen door een brij van jood en absoluten alcohol leiden. Ook met chloorjood verbindt zich het aethyleen tot aethyleenchlorojodide.

Met halogeenwaterstofzuren verbinden zich deze koolwaterstoffen ook tot monohalogeensubstitutieproducten der methaanreeks. Het aethyleen verbindt zich moeilijk met HCl, men moet de beide gasen 50 uren lang op 100° C. verhitten. Amyleen doet het sneller, want voegen wij langzaam amyleen bij eene, in de koude verzadigde, oplossing van HCl in alcohol dan wordt veel warmte vrij, verdunnen wij daarna met water dan scheidt zich het amyelchloride af. Het gemakkelijkst verbinden zich deze koolwaterstoffen met JH; bij verhitting met JH wordt jood vrij en ontstaan door reductie methaan-koolwaterstoffen. Op te merken valt nog voor de hoogere termen dat, bij de additie der halogeenwaterstofzuren, het halogeenatoom zich plaatst aan het C-atoom, dat met het kleinste aantal H-atomen verbonden is; bv. propyleen en HJ geven secundairpropyljodide, butyleen geeft secundair butyljodide en isobutyleen tertiair butyljodide.



Het gelukt ook deze koolwaterstoffen direct met waterstof te verbinden, ofschoon zij niet gemakkelijk H-nas-cens opnemen. Het gebeurt echter als wij beide gasen gemengd door eene zwak gloeiende buis laten strijken, of met behulp van platinazwart. Laten wij bv. het platinazwart in eene buis boven kwik zooveel waterstof op zich verdichten, als mogelijk is, en brengen vervolgens aethyleen in de buis, dan vereenigt zich deze geconden-

seerde waterstof met het aethyleen tot aethaan. Ook met water gaan de koolwaterstoffen dezer reeks verbindingen aan, wanneer beide stoffen lang met elkaar in aanraking blijven, of onder den invloed van sommige lichamen, zooals SO_4H_2 . Zij verbinden zich ook met waterstofperoxyde en met ozone. Het aethyleen geeft met het eerste glycol, met ozone ontploft het. Met onderchlorigzuur geven zij monochloorhydrinen bv.

$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{ClOH} = \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} - \text{C}_2\text{H}_4\text{OH}$; met chlooracetat ontstaan de chlooracetinen. Bij de hoogere termen, bv. propyleen, schijnt zich het chloor bij voorkeur op de secundaire plaats te begeven; er ontstaat dan

$\text{CH}_3 - \text{CHCl} - \text{CH}_2\text{OH}$ een isomeer van het lichaam

$\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_2\text{Cl}$, dat uit allylchloride

$\text{C}_2\text{H}_4 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{Cl}$, door opneming van water, onder den invloed van zwavelzuur, of uit propyleenoxyde met HCl ontstaat. Bevindt zich nog een halogeen-atoom in de methaanrest, dan schijnt dit, bij de additie van ClOH geen invloed uit te oefenen, althans uit allylchloride

$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} - \text{CH} = \text{C}_2\text{H}_4$ ontstaat $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl} - \text{CHCl} - \text{C}_2\text{H}_4$.

Het aethyleen verbindt zich ook met de chloorverbindingen van de zwavel, verder met SO_3 ; worden aethyleen en SO_3 beide in dampvorm door eene afgekoelde buis geleid dan vereenigen zij zich tot aethionzuuranhydride; van één molecuul SO_3 vereenigt zich dan de S

met de C, van het andere de O. $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{S O O O} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{O S O O} \end{array}$ Met di-

zwavelzuur ontstaat aethionzuur $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4 - \text{SO}_3\text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4 - \text{O} - \text{SO}_3\text{H} \end{array}$, dat

door water in isaethionzuur $\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \end{array}$ overgaat. Met

gewoon zwavelzuur verbindt zich het aethyleen door hef-

tig schudden of bij verhitting; er ontstaat aethylzwavel-

zuur. $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_2\text{SO}_4\text{H} \end{array}$ Ook de hoogere termen verbinden zich

met SO_4H_2 maar een groot gedeelte wordt gepolymeriseerd. Het ontstaande zuur heeft de zwavelzuurrest aan het C-atoom dat de minste waterstof bevat; de additie heeft dus op dezelfde wijze plaats als bij de halogeenvaterstofzuren. Nog moeten vermeld worden de verbindingen, die ontstaan wanneer wij N_2O_4 onder afkoeling met deze koolwaterstoffen te zamen brengen en die welke gevormd worden bij de inwerking van afgekoeld rookend salpeterzuur of nog beter van een mengsel van NO_3H met SO_4H_2 . In 't eerste geval ontstaat een nitriet bv.

$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NO}_2 \end{array}$ in 't andere een lichaam, dat gedeeltelijk ni-

triet gedeeltelijk niraat is. $\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{NO}_2 \\ | \\ \text{CH}_2\text{NO}_3 \end{array}$. Ook met chloor-

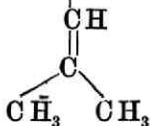
kooloxyde, joodcyan, acetylchloride, stibiumperchloride, platinadichloride enz. geven zij verbindingen.

De geschiktheid tot additie van andere lichamen is dus zeer groot, maar zij vereenigen zich ook met zich zelf en vormen polymeren. Met uitzondering van het aethyleen geschiedt dit, door of onder den invloed van zwavelzuur, chloorzink, fluorboor enz. Meestal ontstaan dan zeer hoog kokende polymeren. Een eenvoudig polymeer van het isobutyleen verkrijgt men uit zwavelzuur en trimethylcarbinol. Dit proces moet vermoedelijk zóó opgevat worden, als ontstond er uit een

gedeelte van het trimethylcarbinol $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_3\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ isobu-

tyleen $\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_3 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array}$ en dan uit één molecuul isobutyleen + 1 molec. trimethylcarbinol, onder uittreding van wa-

ter, diisobutyleen, dat zich gedraagt als was het $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$. Ook van het trimethylaethyleen is door SO_4H_2 een eenvoudig polymer verkregen.

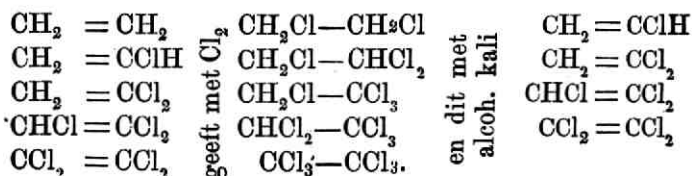


Eigenaardig is de polymerisatie van het aethyleen onder den invloed der donkere elektrische ontlading. Brengen wij in de enge ruimte, tusschen twee in elkander gestoken en van boven aan elkander gesmolten glasbuizen, waarvan de binnenste van onderen gesloten is, aethyleen, omgeven dan de buitenste en vullen de binnenste met eene geleidende vloeistof, bv. verdund zwavelzuur of eene oplossing van stibiumchloride in ClH en brengen daarin de polen van een krachtig inductieapparaat, dan zien wij na eenige uren het volumen sterk afnemen en zich olieachtige droppels met een vischreuk vormen, dit zijn de polymeren. De meeste polymeren dezer reeks zijn weinig onderzocht en hunne structuur niet opgehelderd. De additieproducten zijn natuurlijk derivaten der methaankoolwaterstoffen, dus hier niet verder te behandelen.

Wij willen dan nu zien hoe men zich de werkelijke substitutieproducten en wel de halogeenderivaten verschafft.

Dóór directe inwerking der halogenen kunnen wij het doel natuurlijk niet bereiken, daar eerst additieproducten ontstaan, waarin de waterstof, daar zij derivaten zijn der verzadigde koolwaterstoffen, verder door halogenen vervangbaar is, zóó zelfs dat men, van het aethyleen uitgaande, tot het hexachlooraethaan komt. Daar wij gezien hebben, dat de monohalogenkoolwaterstoffen, door behandeling met alcoholische kali, halogeenvaterstof verliezen, kunnen wij dit ook verwachten van de twee en meer halogeenaatomen bevattende. Kan het ons daarbij gelukken het proces halverwegen tegen te houden, d.w.z.

slechts zóóver door te zetten, dat maar één molecuul halogeenwaterstof wordt afgesplitst, dan verkrijgen wij de gewenschte lichamen. Wij onttrekken derhalve het lichaam vrij snel aan de inwerking der alcoholische kalioplossing en bekomen dan uit het aethyleenchloride $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$ **monochlooraethyleen** $\text{CHCl}=\text{CH}_2$. Maar ook uit het isomere aethylideenchloride $\text{CH}_3-\text{CHCl}_2$ ontstaat bij dezelfde behandeling monochlooraethyleen. Dat dit lichaam werkelijk het gezochte substitutieproduct van het aethyleen is, kunnen wij gemakkelijk bewijzen; het moet dan het zoozeer karakteristieke additievermogen bezitten. Dit is ook 't geval; het vereenigt zich dadelijk met één molecuul chloor en wij hebben hier de methode, niet alleen ter bereiding van het monohalogeensubstitutieproduct, maar ook van vele andere, want



Zelfs als alle H-atomen door Cl zijn vervangen behoudt het lichaam nog de geschiktheid voor additie. Wij zien het vloeibare C_2Cl_4 met Cl_2 in het zonlicht zich direct verbinden tot het gekristalliseerde hexachlooraethaan.

Dat het hier verkregen **dichlooraethyleen** werkelijk $\text{CH}_2 = \text{CCl}_2$ is en niet $\text{CHCl} = \text{CHCl}$ blijkt hieruit, dat het niet identisch, maar isomeer, is met het lichaam, dat door additie van Cl_2 aan $\text{CH}\equiv\text{CH}$ ontstaat en dus $\text{CHCl} = \text{CClH}$ is. Op dezelfde wijze verschaft men zich de gebroomde derivaten. Opmerkenswaardig is het, dat deze zich direct met zuurstof kunnen verbinden; zoo geeft bv. dibroomaethyleen, door opneming van 1 atoom O en intramoleculaire atoomverschuiving monobroomacetylbro-

mide $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \text{ Br} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{Br} \end{array}$ en tribroomaethyleen, dibroomacetylbro-
mide.

Bij de hoogere termen dezer reeks doen zich meer geval-
len voor. Het propyleen bv. kan drie isomere monohalo-
geenssubstitutieproducten leveren, twee die het halogeen
in de aethyleenrest en één die het in de methaanrest bevat.

$\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ || \\ \text{C H} \\ | \\ \text{C H}_3 \end{array}$ geeft $\begin{array}{c} \text{C H Cl} \\ || \\ \text{C H} \\ | \\ \text{C H}_3 \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ || \\ \text{C Cl} \\ | \\ \text{C H}_3 \end{array}$ en $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ || \\ \text{C H} \\ | \\ \text{C H}_2 \text{ Cl} \end{array}$. Alle propy-
leenderivaten die het inge-
voerde ele-
ment of groep in de methaanrest bevatten, heeten **allyl-**
derivaten, ter onderscheiding van de echte propyleen-
derivaten.

Behalve van de additieproducten kunnen wij, ter ver-
krijging van de substitutieproducten, ook van hunne iso-
meren uitgaan, die door de inwerking van P Cl_5 op ace-
tonen en aldehyden ontstaan; bv. door P Cl_5 op aceton
te laten werken, bij lage temperatuur, ontstaat een di-
chlorpropaan, dat men methylchloroacetyl heeft

genoemd $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C Cl}_2 \\ | \\ \text{C H}_3 \end{array}$; dit lichaam splitst zeer gemakkelijk bij

verwarming H Cl af en geeft $\begin{array}{c} \text{C H}_2 \\ || \\ \text{C Cl} \\ | \\ \text{C H}_3 \end{array}$. Uit het met aceton

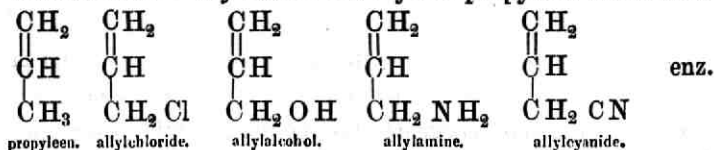
isomere propylaldehyde ontstaat door P Cl_5 $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C H}_2 \\ | \\ \text{C Cl}_2 \\ | \\ \text{H} \end{array}$ propy-

lideenchloride en dit geeft door H Cl verlies
 $\begin{array}{c} \text{C H}_3 \\ | \\ \text{C H} \\ || \\ \text{C Cl H} \end{array}$. Men kan dus op deze wijze verschillende iso-
mere substitutieproducten afzonderlijk bekomen;
terwijl men van de additieproducten uitgaande
hen onderengemengd krijgt, welk mengsel ge-

woonlijk niet te scheiden is. Bv. propyleenchloride $\text{CH}_3-\text{CH Cl}-\text{CH}_2 \text{ Cl}$ geeft door H Cl uittreding de beide genoemde chloorderivaten. Men kan ook substitutieproducten van deze koolwaterstoffen verkrijgen door additie van H Cl aan nog H armere koolwaterstoffen.

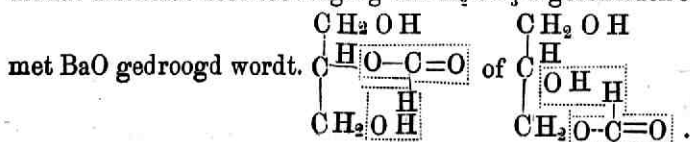
Wij hebben dus in 't algemeen voor de bereiding van de halogeensubstitutieproducten der aethyleenkoolwaterstoffen twee methoden: 1^e onttrekken van 1 molec. halogeenvaardige koolwaterstof aan de twee halogeenaatomen bevattende verzadigde koolwaterstoffen, 2^e additie van Cl H aan H armere koolwaterstoffen, die wij later leeren kennen.

Nadat wij nu weten hoe wij aan de halogeensubstitutieproducten komen kunnen, zouden wij wellicht vermoeden, dat wij, van hen uitgaande, door dubbele ontleding andere groepen als OH , NH_2 enz. konden invoeren. De ervaring heeft evenwel geleerd, dat dit in 't algemeen niet 't geval is, ten minste bij het aethyleen en bij die halogeenvaardige koolwaterstoffen, welke het halogeenvaardige koolwaterstofrest bevatten. Slechts één *onvoldoende* bekend lichaam, de vinylalcohol, is voor $\text{CH}_2=\text{CH OH}$ gehouden. Wij kennen dus tot nog toe niet met zekerheid andere derivaten dezer koolwaterstoffen; maar bij de hoogere termen, die alle, behalve de aethyleenrest, nog eene rest van een methaankoolwaterstof bevatten, kennen wij ze wel, als het halogeenvaardige atoom zich in deze laatste rest bevindt; want wij hebben vroeger gezien, dat dit dan voor dubbele ontleding geschikt is en deze eigenschap behoudt het. Wij zullen dus bij het propyleen bv. hebben



Het zijn deze derivaten, die wij als voorbeeld iets uit-

voeiger zullen bespreken, te meer, daar zij het best bekend zijn. Zij worden gewoonlijk verkregen uit den driewaardigen alcohol van het propaan, het glycerine. Behandelen wij glycerine in de warmte met jood en phosphor, dan ontstaat, behalve propyleen en secundair propyljodide, ook **allyljodide**, dat door gefractioneerde distillatie ten naastenbij kan worden afgescheiden. Om het volkomen zuiver te krijgen wordt het in alcoholische oplossing met kwik geschud, waardoor kristallijn allylkwikjodide ontstaat. Dit wordt tot verdere zuivering uit alcohol omgekristalliseerd en ten slotte door jood ontleed $C_3H_5HgJ + J_2 = C_3H_5J + HgJ_2$. In zuiveren toestand is het allyljodide eene kleurlooze vloeistof, met eigendommelijken reuk. Door verhitten met kwikchloride, in alcoholische oplossing, gaat het jodide in het chloride over. Met zilverzouten behandeld leveren de haloïden de samengestelde aethers; bv. met zilveroxalaat ontstaat allyloxalaat, dat door NH_3 in oxamide en **allylalcohol** omgezet wordt. Men kan het ook, evenals het jodide, door KOH verzeepen, maar veel minder goed. De allylalcohol kan door jood en phosphor weer tot jodide teruggebracht worden en daar hij nog op eenvoudige wijze uit glycerine te verkrijgen is, vormt hij meestal het uitgangspunt voor de bereiding van allylverbindingen. Verhitten wij bv. glycerine met oxaalzuur tot $100^\circ C$. dan weten wij reeds, dat er een glycerinemonoformine gevormd wordt; verhitten wij hooger, dan wordt het formine bij $190^\circ C$., onder afsplitsing van CO_2 en H_2O , ontleed en er ontstaat allylalcohol, die met het water overdistilleert, uit dat distillaat door toevoeging van K_2CO_3 afgescheiden en



De allylalcohol $\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ || \\ \text{CH} \\ | \\ \text{CH}_2 \text{OH} \end{array}$ is eene kleurlooze vloeistof, met sterken, stekenden reuk, die in alle verhoudingen met water mengbaar en brandbaar is.

Hij is een primaire alcohol en derhalve kunnen uit hem, op analoge wijze als bv. uit aethylalcohol, derivaten gemaakt worden, bv. het jodide, door jood en phosphor, het chloride en bromide door phosphortrichloride of tribromide. Maar als derivaat van het aethyleen kan hij ook additieproducten vormen, die tot de propaanderivaten behooren en soms ook uit glycerine direct kunnen bereid worden; bv. met chloor ontstaat een dichloorhydrine van glycerine $\text{CH}_2 \text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2 \text{OH}$, dat ook uit glycerine, door behandeling met ClH , nevens het isomeer $\text{CH}_2 \text{Cl} - \text{CHOH} - \text{CH}_2 \text{Cl}$, verkregen kan worden en ook uit glycerine met chloorzwavel ontstaat $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3 + 2\text{S}_2\text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{SO}_2 + 3\text{S} + \text{C}_3\text{H}_5\text{OHCl}_2$. Zoo ontstaat ook uit het allylchloride, door additie van chloor, het glyceryltrichloride of trichloorpropaan $\text{CH}_2 \text{Cl} - \text{CHCl} - \text{CH}_2 \text{Cl}$ enz. Analoge producten ontstaan door Br. De allylalcohol verbindt zich ook met de zure sulfieten der alkaliën, onder opheffing der dubbele binding. Evenals in alle alcoholen kan de H van de OH-groep door metalen, zooals Na, vervangen worden en door inwerking van allyljodide op het aldus verkregen natriumallylaat ontstaat de allylaether; gemengde aethers vormen zich bij de inwerking van andere jodiden. Onder sterke afkoeling met zwavelzuur vermengd geeft de allylalcohol, allylzwavelzuur, dat een oplosbaar bariumzout levert. Door behandeling van het jodide met eene alcoholische oplossing van kaliumsulfhydraat ontstaat allylmercaptan, dat, evenals alle mercaptanen, met HgO eene kwikverbinding geeft en bij oxydatie een sulfonzuur levert. Met alcoholische kaliumsulfideoplossing ontstaat **allylsulfide**

$C_3H_5 \cdot S \cdot C_3H_5$, dat door H_2O als zware olie wordt geprecipiteerd. Allylsulfide komt in de natuur voor, bv. in knoflook (*Allium sativum*) en kan hieruit door distillatie met waterdamp verkregen worden. De opbrengst evenwel is zeer gering. Het schijnt ook in het kruid en in het zaad van eenige cruciferen voor te komen, bv. in de bladen van *Alliaria officinalis*. Met NH_3 levert het allyljodide een mengsel van aminen, hoofdzakelijk tetrallylammoniumjodide. Met KCN levert het allylcyanide; met $AgCN$ een carbylamine. Met kaliumisocyaanaat ontstaat allylcarbonylamine, dat bij verhitting met water in CO_2 en diallylureum of sinapoline uiteenvalt $2C_3H_5 \cdot N = C = O + H_2O = CO_2 + C_3H_5 \cdot HNCONHC_3H_5$. Met kaliumthiocyaanaat, in alcoholische oplossing, ontstaat in de koude allylthiocyaanaat, dat echter reeds door geringe warmte in de isomere mostaardolie overgaat.

De **allylmostaardolie**, die den naam van mostaardoliën aan de geheele klasse van isothiocyanaanzure aethers gegeven heeft, komt ook in de natuur voor, maar niet vrij. In het zwarte mostaardzaad bevindt zich het kaliumzout van een zuur, dat tot de glucosiden behoort. Nevens dit glucoside, het **myronzuur**, komt in dit zaad nog een lichaam voor, dat als ferment werken kan, nl. het *myrosine*; het is onder den invloed van deze stof, wanneer nl. beide in waterige oplossing te zamen zijn, dat het myronzuurkalium, onder H_2O opneming, gesplitst wordt in glucose zuurkaliumsulfaat en allylisothiocyanaat of aetherische mostaardolie. $CH_2 = CH - CH_2 - N = C = S$. Men kan zich dit lichaam dus, behalve door de genoemde synthese, ook uit het mosterdzaad verschaffen, wanneer men het stamp, met water aangeroerd eenigen tijd laat staan en dan met H_2O -damp afdistilleert. Overigens kan het ook verkregen worden uit allylamine en CS_2 , evenals de vroeger besprokene mostaardoliën.

Het allylthiocyanaat is eene zware vloeistof met sterken, tot tranen prikkelenden reuk, die op de huid blaren trekt. Het geeft met NH_3 thiosinnamine

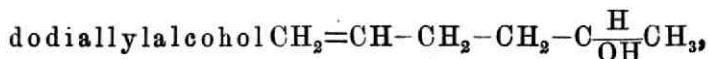
of allylthioureum $\text{C} \begin{array}{l} \text{NH}-\text{C}_3\text{H}_5 \\ =\text{S} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ dat door PbO of

HgO , H_2S verliest en in allylcyaanamide overgaat, dat zich langzamerhand in triallylmelamine of sennamine omzet. Met ClH levert de mostaardolie, allylamine, nevens CO_2 , H_2S enz.; met H -nascens allylamine en methylthioaldehyde. Met geconcentreerd zwavelzuur ontstaat allylamine nevens koolstoffsulfide of CO_2 , S en SO_2 . Deze vormingswijzen van allylamine zijn beter tot bereiding geschikt, dan de inwerking van NH_3 op allyljodide. Ook het natrium werkt op allyljodide, juist als op methyljodide, het neemt het jood weg en de resten van twee moleculen vereenigen zich; daardoor ontstaat echter hier geene homologe verbinding maar eene koolwaterstof, die de dubbele binding tweemaal bevat, dus in eene andere reeks te huis behoort.

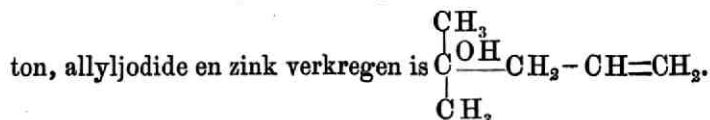
Eer wij tot de oxydatieproducten van den allylalcohol overgaan, willen wij even bespreken hoe men zich den gechloorden en gebroomden allylalcohol bereidt d. w. z. de substitutieproducten, bij welke zich het halogeen in de aethyleenrest bevindt. Men neemt dan dát trichloorpropaan, dat men glyceryltrichloride noemt en uit glycerine door PCl_5 bereidt, dus $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CHCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$; dit levert met vast KOH of NaOH een dichloorpropyleen, dat één Cl -atoom in de aethyleenrest en één in de methaanrest bevat en den naam van dichloorglycide draagt $\text{CH}_2=\text{CCl}-\text{CH}_2\text{Cl}$; het wordt met kaliumacetaat in den azijnaether omgezet, die dan verzeep wordt en gechloorden allylalcohol

$\text{CH}_2 = \text{CCl}-\text{CH}_2\text{OH}$ levert; dezelfde methode volgt men voor de bereiding van den gebroomden allyl-alcohol.

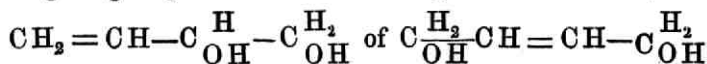
Werkelijke homologen van allyl-alcohol zijn nog niet bekend. Een secundaire alcohol dezer reeks is de pseudodiallyl-alcohol



welks jodide uit het diallyl (waarover later) door additie van HJ ontstaat, dat dan op de bekende wijze in den alcohol omgezet wordt. Hij is dus een secundaire hexyleen-alcohol. Een hierbij behoorende tertiaire alcohol is het allyldimethylcarbinol, dat uit ace-



Ook een glycol dezer reeks het erythroglycol is bekend; men kan het uit erythriet bereiden, op dezelfde wijze als wij allyl-alcohol uit glycerine krijgen; men vormt uit oxaalzuur en erythriet het monofomine en ontleedt dit door verhitten. De structuur is niet geheel opgehelderd, want men weet niet welke der OH-groepen, de primaire of de secundaire, aan de vorming van het monofomine deelneemt. De dubbele binding kan zich dientengevolge op twee verschillende plaatsen bevinden, bv.

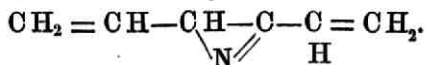


De allyl-alcohol levert bij voorzichtige oxydatie het overeenkomstige aldehyde $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$ **acroleïne** genaamd, maar meestal slechts in geringe hoeveelheid als nevenproduct, bv. bij de behandeling met platina-zwart, met zilveroxyde, met NO_3H of met chroomzuur; want óf tegelijkertijd zal het overeenkomstige zuur

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO}_2\text{H}$ acrylzuur ontstaan of het molecuul zal verder tot mierenzuur, CO_2 enz. geoxydeerd worden.

Voordeeliger kan men zich het acroleïne verschaffen uit het glycerine, door H_2O onttrekkende middelen, bv. P_2O_5 , of kaliumdisulfaat. Het best distilleert men het glycerine met de laatstgenoemde stof. Het acroleïne is eene vluchtige vloeistof, met uiterst stekenden reuk; het kan niet onveranderd bewaard worden, want het heeft veel grooter neiging dan de aldehyden der vetzuren om zich te polymeriseeren, hetgeen uit zijne samenstelling duidelijk is, daar het niet alleen dubbele binding tusschen C en O maar ook nog tusschen 2 C-atomen bevat, die beide tot polymeriseering aanleiding geven. Men noemt het witte amorphe polymeer, dat er van zelf uit ontstaat, disacryl; het moleculairgewicht is onbekend; men kan er het acroleïne niet uit terug krijgen. Het acroleïne geeft, als aldehyde, met H-nascens den corresponderenden alcohol, allylalcohol, met zilverhydroxyde, onder vorming van een metaalspiegel, het acrylzuur. Door alkaliën wordt het verharst. Met de zure sulfieten der alkaliën levert het eene verbinding, waarin niet alleen de dubbele binding tusschen zuurstof en koolstof, maar ook die tusschen de beide C-atomen in de aethyleenrest, door additie van het sulfiet is opgeheven; er worden dus twee moleculen van het sulfiet geaddeerd; deze verbinding is niet gekristalliseerd. Daar het acroleïne ook de aethyleenrest bevat kan het chloor, broom, chloorwaterstof enz. addeeren, de laatste verbinding is gekristalliseerd en vervalt bij verwarming weder in acroleïne en ClH , bij behandeling met KOH levert zij een gekristalliseerd polymeer het metacroleïne, dat bij verhitting in acroleïne overgaat. Met één molecuul NH_3 leveren twee moleculen acroleïne

eene amorphe verbinding, onder uittreding van water. Deze, verkeerdelijk acroleïneammoniak genaamde, verbinding levert met zuren amorphe zouten en is wellicht een analogon van het oxytetraldine, dat uit aethylaldehydeammoniak ontstaat. Bij verhitting van acroleïneammoniak treedt nogmaals water uit en er ontstaat een tertiair amine, picoline genaamd; op dezelfde wijze ontstaat uit het oxytetraldine, bij verhitting onder H_2O uittreding, collidine, een homoloog van het picoline, Deze aminen behooren tot eene rij van weinig bekende lichamen, die men **pyridinebasen** noemt en die zeer dikwijls bij de droge distillatie, vooral van dierlijke stoffen, optreden. Men vindt ze derhalve in de beenderenteerolie, ook stinkende dierlijke olie (oleum animale Dippelii) genaamd, waaruit zij door zuren uit te trekken zijn. De reeks begint met pyridine C_5H_5N , dan volgen picoline C_6H_7N ; lutidine C_7H_9N , collidine, $C_8H_{11}N$ enz. Zij zijn vloeibare, sterk en onaangenaam riekende stoffen, die zich, door aanraking met natrium in de warmte, in kristallijne polymeren omzetten. Zij verbinden zich direct met jodiden, bv. aethyljodide en geven zich daardoor als tertiaire aminen te kennen; waarschijnlijk zijn zij derivaten van koolwaterstoffen, waarin de dubbele binding tweemaal voorhanden is; het picoline, dat uit acroleïneammoniak ontstaat, zou bv. kunnen zijn:



Een tweede aldehyde ook met dubbele koolstofbinding, maar tusschen de twee middelste C-atomen der keten, is het **crotonaldehyde** $CH_3 - CH = CH - C \begin{smallmatrix} O \\ | \\ H \end{smallmatrix}$, dat zich uit het aethylaldehyde, door vereeniging van twee moleculen onder uittreding van water, vormt

$\text{C H}_3\text{—C} \begin{array}{|c|c|} \hline \text{H} & \text{H} \\ \hline \text{O} & \text{H} \\ \hline \end{array} \text{C—C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{H} \end{array}$, zooals bij de inwerking van

weinig zoutzuur en ook uit aldol $\text{C H}_3\text{—C} \begin{array}{|c|c|} \hline \text{H} & \text{H} \\ \hline \text{OH} & \text{H} \\ \hline \end{array} \text{C—C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{O} \end{array}$

bij verhitting ontstaat. Het is eene stekend riekende vloeistof, die bij oxydatie crotonzuur geeft, bij reductie evenwel niet den corresponderenden alcohol, deze is onbekend. Tot het crotonaldehyde schijnt het oxytetraldine in dezelfde betrekking te staan als het acroleïneammoniak tot acroleïne. Wij kunnen niet met stilzwijgen voorbij gaan een tertiair amine, dat men paraconiïne genoemd heeft; het vormt zich uit butyraldehyde en NH_3 onder uittreding van water en heeft

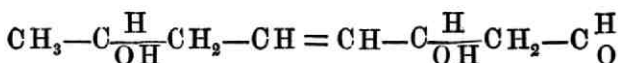
vermoedelijk de samenstelling

$$\begin{array}{c} \text{C H}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{N} \end{array} \\ \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C} = \text{C} \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \end{array}$$

Men heeft het den naam van paraconiïne gegeven omdat het dezelfde empirische samenstelling bezit als een secundair amine, dat in de *Conium maculatum* voorkomt en coniïne heet. Het paraconiïne onderscheidt zich, behalve doordat het tertiair amine is, nog doordat het optisch inactief is, terwijl het coniïne rechtsdraaiend is. Overigens heeft het denzelfden verdoovenden reuk als het coniïne en is ook zeer vergiftig. Beide lichamen zijn vloeibaar en in heet water minder oplosbaar dan in koud.

Een trichloorcrotonaldehyde, het crotonchloraal, ontstaat bij het leiden van chloor in aethylaldehyde.

Ook het angelicaaldehyde, dat in de aetherische olie van de roomsche kamillen voorkomt, schijnt tot deze reeks te behooren; evenals het dialdaan, dat tegelijkertijd secundaire alcohol en aldehyde is. Het dialdaan heeft de formule



en ontstaat uit aldol op dezelfde wijze als dit uit aethylaldehyde ontstaat en door H_2O verlies crotonaldehyde geeft.

Als voorbeeld van een keton dezer reeks voeren wij aan het zoogenaamde allylketon, dat uit allylacetylazijnaether met alcoholische kali is verkregen en de formule $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ heeft.

Éénbasische zuren die dubbele koolstofbinding bevatten zijn er verscheidene bekend en bij de hoogere termen ook isomeren. De eerste term heet **acrylzuur** en is het oxydatieproduct van acroleïne door middel van AgOH . Wij kunnen het acrylzuur $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$ ook krijgen uit gehalogeneerd propionzuur, bv. uit β -joodpropionzuur met alcoholische kali, door HJ onttrekking, evenals uit oxypropionzuur door H_2O onttrekking. Het is een vloeibaar zuur, dat een zeer karakteristiek, in lange glanzende naalden kristalliseerend loodzout levert. Het addeert natuurlijk halogenen en halogeenwaterstof, waardoor gesubstitueerd propionzuur ontstaat; uit dihalogeenpropionzuur kan men halogeenacrylzuur verkrijgen, door alcoholische kali. De zouten van acrylzuur, met natronloog op 100°C . verhit, nemen de elementen van het water op en gaan in oxypropionzuur over. Bij smelting met bijtende kali ontstaan azijnzuur en mierenzuur; het molecuul splitst zich dus op de plaats der dubbele binding. Ook bij oxydatie met verdund salpeterzuur heeft splitsing plaats.

Homoloog met het acrylzuur is het **isocrotonzuur** of **quartenylzuur** $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, dat uit den acetyloazijnaether verkregen is. Deze geeft met PCl_5 het chloride $\text{CH}_3-\text{CCl}_2-\text{CH}_2-\text{COCl}$, dat on-

der verlies van Cl H in $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \text{CH}_2 - \text{COCl}$ overgaat, 'twelk met water het corresponderende gechlorde zuur levert, dat door H-nascens, uit natriumamalgama en water, in quartenylzuur overgaat. Door verhitten, in toegesmolten buizen op 180°C ., wordt het quartenylzuur in het isomere crotonzuur omgezet.

Een tweede homoloog is het **allylazijnzuur**

$\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2 \text{H}$. Den aether van dit zuur verkrijgt men uit den natriumacetyloazijnaether; deze levert met allyljodide, allylacetyloazijnaether

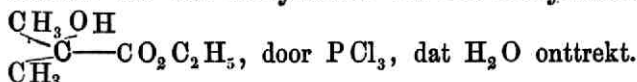
$\text{CH}_3 - \text{CO} - \underset{\text{C}_3 \text{H}_5}{\text{CH}} - \text{CO}_2 \text{C}_2 \text{H}_5$, die, door behandeling met

natriumalcoholaat, in den aether van het allylazijnzuur overgaat. Uit dezen aether kan het zuur door verzeepen verkregen worden.

Een isomeer van het quartenylzuur is het **crotonzuur** $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2 \text{H}$, dat bij voorzichtige oxydatie van het crotonaldehyde, bv. aan de lucht of door AgOH ontstaat, maar ook uit β -oxyboterzuur, door verhitting onder $\text{H}_2 \text{O}$ afsplitsing, of uit α -broomboterzuur, met alcoholische kali, gevormd wordt. Het ontstaat ook uit allylcyanide bij behandeling met zuren of basen, waarbij dus eene schijnbare atoomverschuiving in het molecuul plaats vinden moet, bv. $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CN}$ geeft $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2 \text{H}$; vermoedelijk worden door het lichaam eerst de elementen van het water opgenomen en later op andere wijze weer afgesplitst. Het is vast, levert door additie van halogenen en halogeenwaterstoffen halogeenboterzuur. Door opneming van de elementen van het water ontstaat een oxyboterzuur.

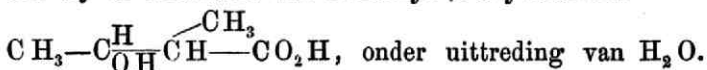
Een tweede isomeer van het quartenylzuur is het **methylacrylzuur** $\text{CH}_2 = \overset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CO}_2 \text{H}$. dat vloeibaar is. Zijn aethylaether

ontstaat uit den aethylaether van het α -oxyisoboterzuur



Isomeer met het allylazijnzuur is het α -**methylcrotonzuur** $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$, dat onder den naam

tiglinezuur, als glycerineaether, in de vette olie van de zaden van Croton Tiglium, voorhanden is. Het is eene gekristalliseerde stof, die ook ontstaat door de werking van PCl_3 op den aether van het aethomethozaalzuur (zie blz. 308). Het methylcrotonzuur vormt zich ook bij de distillatie van α -methyl β -oxyboterzuur



Dit α -methyl β -oxyboterzuur ontstaat door reductie met H-nascens van methylacetyloazijnaether.

Isomeer met het methylcrotonzuur is het **angelicazuur**, dat in de Angelicawortel, in de Sumbulawortel, in de olie van Anthemis nobilis enz. voorkomt. In deze olie bevindt zich ook het isomere tiglinezuur. Het angelicazuur is vast en geeft door additie van broom een dibroomvaleriaanzuur, waaruit echter door H-nascens, uit natriumamalgama en water, geen valeriaanzuur maar weer angelicazuur ontstaat; het broom wordt dus door de waterstof eenvoudig weggenomen maar niet vervangen.

Homoloog met het α -methylcrotonzuur is het α -**aethylcrotonzuur** $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_2 \text{H}_5 \\ \diagdown \text{CO}_2 \text{H} \end{array}$, dat op analoge wijze als dit gevormd wordt, nl. uit diaethozaaluren aether met PCl_3 en ook door distillatie van α -aethyl β -oxyboterzuur, dat uit aethylacetyloazijnaether door reductie ontstaat.

Isomeer met het α -aethylcrotonzuur is het **pyrotere-**

binezuur $\begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}, \text{ dat door ver-} \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$

hitten van terebinezuur $\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}, \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$
 $\begin{array}{c} \boxed{\text{O}-\text{CO}} \end{array}$

een oxydatieproduct van terpentijnolie, onder CO_2 verlies, geboren wordt.

Een ander isomeer is het **hydrosorbinezuur**, dat door additie van waterstof aan een waterstofarmer, in het sap der bessen van *Sorbus aucuparia* voorkomend zuur, het sorbinezuur ontstaat. Verder behoort hier het teracrylzuur $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{O}_2$, dat zich uit het terpenylzuur (een oxydatieproduct van terpentijnolie), bij verhitting onder CO_2 verlies, vormt. Het is een homoloog van pyroterebinezuur. Hoogere termen dezer reeks zijn: het cimicinezuur $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{O}_2$, bereid uit eene bladluis *Raphigaster punctipennis*, hypogaeazuur $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{O}_2$, welks glycerineaether in de vette olie der vruchten van *Arachis hypogaea* voorkomt, **oliezuur** $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$, dat als glycerineaether in vele vetten, in de grootste hoeveelheid in de vloeibare, zooals olijfolie, amandelolie enz. en ook in vischtraan voorkomt, **erucazuur**, welks glycerineaether het hoofdbestanddeel van de vette oliën van het raapzaad, het mostaardzaad en de druivenpitten vormt.

Deze vier zuren zijn vaste lichamen ofschoon het oliezuur, daar het bij 16°C . smelt, gewoonlijk vloeibaar is. Kenmerkend voor de drie laatste is de gemakkelijheid waarmede zij in isomeren met hooger smeltpunt omgezet worden. Zoo levert het hypogaeazuur, bij voorzichtig verwarmen met salpeterzuur, het gaidinezuur, oliezuur door behandeling met salpeterigzuur **elaidinezuur**, erucazuur (ook brassinezuur genaamd) met

verdund salpeterzuur op 60°—70° C. verwarmd het **brasidinezuur**. Hypogaeazuur geeft, door additie van broom, dibroompalmitinezuur, oliezuur geeft dibroomstearinezuur en ook het erucazuur geeft een additieproduct. Hieruit kan men, door alcoholische kali, in de eerste plaats de gebroomde zuren en verder zuren met geringer waterstofgehalte krijgen. Karakteristiek voor het oliezuur is zijn pleisterachtig loodzout, omdat het in aether oplosbaar is. Van deze eigenschap maakt men gebruik bij de bereiding, tot scheiding van de andere zuren, waarmede het steeds gemengd voorkomt. Ook de isomeren leveren met broom additieproducten.

Het ricinusoliezuur, dat als glycerineaether in de ricinusolie voorkomt, is wellicht een oxyoliezuur $C_{18}H_{34}O_3$. De verhouding tegenover salpeterigzuur en broom, alsmede het loodzout, gelijken op die van het oliezuur.

Het zijn, zooals men wel opgemerkt zal hebben, de zuren met dubbele C-binding, die het meest onderzocht zijn en wij zullen hier derhalve kortelijk aangeven, hoe men beproefd heeft de eigenschappen dezer lichamen, tot bepaling van de atoomgroepeering, te benuttigen, en op welke zwarigheden men daarbij stuit. Het is hoofdzakelijk van de geschiktheid voor additie, dat men gebruik gemaakt heeft. Wij bespraken hoe het, voor de lagere termen ten minste, bekend is, dat zij, onder den invloed van natronhydraat, de elementen van het water opnemen en in oxyvetzuren overgaan. Bij de smelting met KOH geschiedt waarschijnlijk iets dergelijks, maar het proces gaat verder en eene splitsing is het gevolg, onder vorming van twee zuren. Zoo lang echter voor de hoogere termen, waar het onderscheid maakt, niet vaststaat, waar, bij de opneming van de de elementen van het water, zich de OH-groep plaatst,

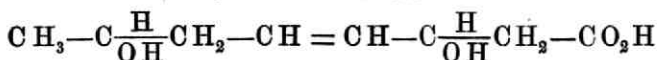
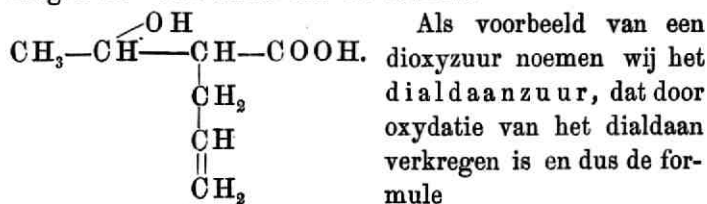
kan uit deze splitsingsproducten geen besluit getrokken worden. Bovendien hebben wij reeds bij het quartenylzuur besproken, hoe het door verhitten in het isomere crotonzuur omgezet wordt. Dit streven naar eene (onder de omstandigheden waaronder zich het lichaam bevindt) standvastigere atoomgroepeering veroorzaakt veelvuldige, schijnbare atoomverschuivingen in het molecuul en maakt onze besluiten onjuist. Daardoor dat onder nagenoeg gelijke omstandigheden zich water addeert en op eene andere wijze weder uittreedt, een geval, dat met zekerheid geconstateerd is, verschuift zich als 't ware de dubbele binding in het molecuul. In de gevallen, waarin koken met verdund salpeterzuur geene vorming van isomeren veroorzaakt, is deze oxydatiemethode wellicht boven de smelting met KOH te verkiezen; want als beide C-atomen, die dubbel aan elkaar gebonden zijn, tot carboxyl geoxydeerd worden, moet natuurlijk uit de ééne helft van het zuur, die reeds eene carboxylgroep bevat een tweebasisch zuur, uit de andere helft een éénbasisch zuur ontstaan, en kan men zoodoende, door bepaling der beide oxydatieproducten, zich een beeld van de atoomgroepeering in het oorspronkelijke molecuul vormen. Maar ook hier heeft men dikwijls eene zoogenaamde atoomverschuiving te vreezen, daar bv. het erucazuur dit reeds toont bij 60°—70° C, met verdund salpeterzuur.

Bij smelting met kali-
hydraat levert

- acrylzuur: azijnzuur en mierenzuur.
- crotonzuur: alleen azijnzuur.
- methylacrylzuur: mierenzuur en propionzuur.
- methylcrotonzuur: azijnzuur en propionzuur.
- angelicazuur: azijnzuur en propionzuur.
- aethylcrotonzuur: azijnzuur en boterzuur.
- hydrosorbinezuur: azijnzuur en boterzuur.
- pyrotrebinezuur: azijnzuur en isoboterzuur.
- oliezuur: azijnzuur en palmitinezuur.

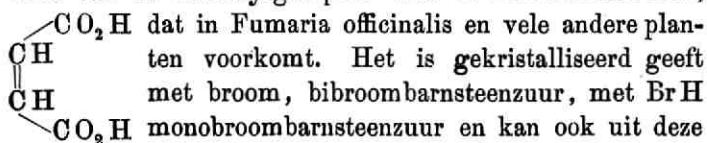
Men ziet uit dit overzicht dat zeer dikwijls isomere lichamen dezelfde producten leveren.

Ook oxyzuren of alcoholzuren dezer reeks zijn bekend bv. α allyl β oxyboterzuur, welks aethylaether door reductie van allylacetyloazijnaether met H-nascens verkregen is. Het heeft dus de formule



heeft.

Men kent ook tweebasische zuren, die de dubbele koolstofbinding bevatten en dus voor additie geschikt zijn. De laagste term dezer reeks moet minstens vier koolstofatomen bevatten, twee van de aethyleenrest en twee van de carboxylgroepen. Het is het **fumaarzuur**,



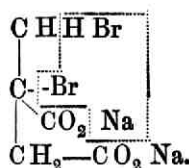
lichamen door wegneming van BrH verkregen worden. Met eene waterige oplossing van natronhydraat levert het, onder opneming van de elementen van het water, appelzuur en kan ook uit appelzuur, door verhitting onder H_2O uittreding, verkregen worden. Bij verhitting gaat het fumaarzuur in het anhydride van een isomeer zuur, het **maleïnezuur**, over, dat uit dit anhydride door H_2O ontstaat en zich, onder andere door zijne gemakkelijke oplosbaarheid in water, van het zeer moeilijk oplosbare fumaarzuur onderscheidt. Het maleïnezuur le-

broom, dibroomadipinezuur geeft en met waterstof adipinezuur. Het ontstaat door H-nascens uit het chloormuconzuur $C_6H_4Cl_2O_4$; dit wordt uit het chloride gevormd, dat bij de werking van PCl_5 op slijmzuur geboren wordt en de formule $C_6H_2Cl_4O_2$ heeft.

Het xeronzuur, waarvan alleen het anhydride $C_8H_{10}O_3$ bekend is, ontstaat als nevenproduct bij de distillatie van citroenzuur.

Als oxyzuren kent men een oxymaleïnezuur en een dioxymaleïnezuur, benevens een oxycitraconzuur; zij ontstaan op de gewone wijze door de werking van $AgOH$ op de gebroomde verbindingen. Van oxyitaconzuur is alleen een inwendige aether bekend, onder den naam van aconzuur; het heeft waarschijnlijk de formule
$$\begin{array}{c} CH=C-CH_2-CO_2H \\ | \quad | \\ O \quad CO \end{array}$$
 en ontstaat

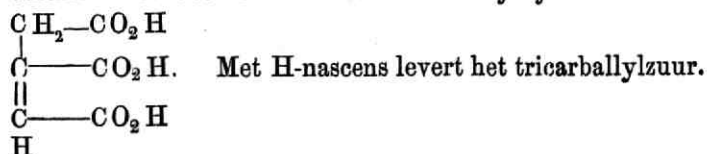
uit itabibroompyrowijnsteenzuurnatrium



Hetzelfde geldt ook voor het oxyhydromuconzuur, welks inwendige aether den naam muconzuur draagt. De laatstgenoemde verbindingen verliezen, bij koking met barytwater, CO_2 en ondergaan tegelijkertijd eene splitsing.

Ten slotte behoort hier nog het driebasische **aconietzuur**. Dit ontstaat, nevens een anhydride van het citroenzuur, als men citroenzuur slechts zoo ver verhit tot dat olieachtige droppels van het citraconzuuranhydride beginnen te distilleeren. Bij behandeling van het residu met water ontstaat dan citroenzuur, nevens aconietzuur, die door aether, waarin het laatste gemakkelijker oplosbaar is, gescheiden kunnen worden. Men vindt

het aconietzuur in de natuur, bv. in *Aconitum napellus*, *Delphinia consolida*, *Equisetum fluviatile* enz. Bij verhitting verliest het CO_2 en gaat in itaconzuur over, dat dan verder H_2O verliest en citraconzuuranhydride vormt. Het aconietzuur heeft waarschijnlijk de formule



II. Lichamen met twee dubbele koolstofbindingen.

Wij zullen nu overgaan tot die koolwaterstoffen en hunne derivaten, die de zoogenaamde dubbele koolstofbinding tweemaal bevatten, d. w. z. zich onderscheiden van de vetlichamen door het minder bevatten van 4 H-atomen en wel aan drie of vier koolstofatomen in het molecuul. Zij zullen dus ook de geschiktheid tot additie hebben en niet alleen twee eenwaardige atomen kunnen opnemen, maar zelfs vier, waardoor zij, in 't eerste geval, in aethyleenderivaten, in 't laatste in methaanderivaten overgaan. De eerste term dezer reeks moet natuurlijk drie C-atomen bevatten, dus de formule $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ hebben. Dit is het **isallyleen**, dat door electrolyse van itaconzure zouten verkregen en zoo genoemd is, omdat het isomeer is met eene reeds vroeger bekende koolwaterstof eener andere reeks, die eene drievoudige binding tusschen twee C-atomen bevat en allyleen heet $\text{CH}\equiv\text{C—CH}_3$. Het isallyleen is gasvormig.

Van de hoogere homologen dezer reeks kent men naar alle waarschijnlijkheid het **crotonyleen** $\text{CH}_3\text{—CH}=\text{C}=\text{CH}_2$; een vloeibaar lichaam, verkregen door samendrukking van het lichtgas en uit broombutyleen $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CBr}=\text{CH}_2$ met alcoholische kaliloog.

Wij laten hier nog eenige minder goed bekende lichamen volgen, die waarschijnlijk derivaten dezer koolwaterstoffen zijn.

1°. De **pyroslijmzuren**, verkregen door droge distillatie van het slijmzuur, dat bij de oxydatie van sommige suikersoorten ontstaat, onder afsplitsing van een molec. CO_2 en 3 molec. H_2O . Zij hebben de empirische formule $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$ en onderscheiden zich van elkander door verschil in oplosbaarheid en smeltpunt.

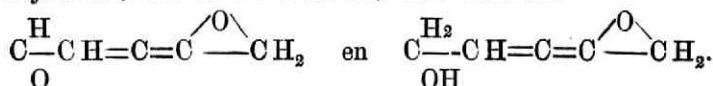
Wij zullen voor het eene pyroslijmzuur de formule

$\text{CO}_2\text{H}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{O}}{\text{C}}=\text{CH}_2$ gebruiken, die zich zeer gemakkelijk uit de verhitting van het slijmzuur vinden laat en voldoende de eigenschappen en het verband tot andere nog te bespreken lichamen opheldert.

Men kan zich dit pyroslijmzuur verschaffen uit het corresponderende aldehyde, dat **furfurol** heet en bij verhitting van suiker, amyllum, cellulose enz. met H_2O onttrekkende middelen als SO_4H_2 , ZnCl_2 enz. ontstaat. Gewoonlijk verschaft men het zich door distillatie van zemelen of zaagsel met verdund zwavelzuur. Het furfurol is eene vloeistof, met onaangename reuk; het kleurt zich bruin aan de lucht. Het reduceert, evenals alle aldehyden, het zilverhydroxyde tot metallisch zilver en gaat daarbij in pyroslijmzuur over; ook verbindt het zich met de zure sulfieten. Bij behandeling met zwavelwaterstof wordt een O-atoom door S vervangen en er vormt zich een wit kristallijn thiofurfurol. Tegenover NH_3 , zelfs in verdunde waterige oplossing, gedraagt het zich zóó, dat uit drie molec. furfurol en twee molec. NH_3 , onder uittreding van drie moleculen water, eene moeilijk oplosbare verbinding ontstaat, die men furfuuramide genoemd heeft. Het vormt kleurlooze kristallen, die bij verhitting een gekristalliseerd amine leveren van

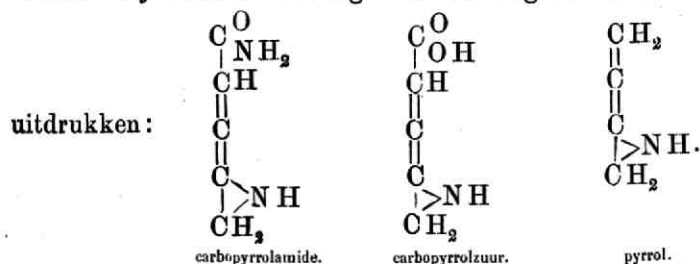
dezelfde samenstelling, furfurine genaamd. Het furfurol gedraagt zich als een aldehyde. Bij vermenigving met alcoholische kalioplossing gaat het in den corresponderenden alcohol en het corresponderende zuur over; de vloeistof wordt van zelf warm en na eenigen tijd vast tot een brij van kristallen, het kaliumzout van het pyroslijmzuur. In de vloeistof blijft de furfuuralcohol, dien men met aether uittrekken kan. Men kan den alcohol ook uit het furfurol door reductie met waterstof, uit natriumamalgama en azijnzuur, bereiden. Hij wordt door H Cl groen gekleurd.

Wij geven aan het furfurol en aan den furfuuralcohol in verband met de aangenomen formule van het pyroslijmzuur, dat er uit ontstaat, deze formules



In het pyroslijmzuur is geene alcoholische OH-groep, want het acetylchloride werkt er niet op; met PCl₅ ontstaat een chloride C₅H₃O₂Cl. De aether van het pyroslijmzuur verbindt zich met 4 at. Cl. Door Br en H₂O wordt het pyroslijmzuur tot fumaarzuur geoxydeerd; met meer broom ontstaat het mucobroomzuur C₄H₂Br₂O₃. Door verhitting van de ammoniakverbinding van het slijmzuur ontstaat **pyrrol**, een vloeibaar amine, dat door zuren in het, in alle oplosmiddelen onoplosbare, pyrrolrood overgaat. Neemt men aminozouten van het slijmzuur, bv. slijmzuuraethylamine, dan ontstaan gesubstitueerde pyrrolen, aethylpyrrol enz. Nevens het pyrrol ontstaat steeds een lichaam, dat men carbopyrrolamide noemt, 't welk bij koking met alkaliën ammoniak en carbopyrrolzuur levert. Het laatste geeft bij verhitting CO₂ en pyrrol. Wellicht

kunnen wij deze verhouding door de volgende formules



Wij maken hier ook nog melding van een lichaam, dat door distillatie van pyroslijmzure zouten met natronkalk verkregen is en verkeerdelijk den naam van **tetraphenol** bekomen heeft. Het is eene kleurlooze bij 32° C. kokende vloeistof, waaraan wij deze formule zullen geven:

$\text{CH}_2=\text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{---} \end{array} \text{CH}_2$. Bij verhitting van suikerzure ammoniak schijnt alleen pyrrol te ontstaan.

Tot de driebasische zuren dezer reeks behooren waarschijnlijk het **chelidoonzuur** $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_6$ en het **mecoonzuur** $\text{C}_7\text{H}_4\text{O}_7$. Het eerste komt voor in 't sap van *Chelidonium majus*, 't laatste in het *opium*, het ingedroogde melksap van de vruchtdoozen van *Papaver somniferum*. Men kan het daaruit verkrijgen door uittrekken met wijngeest, praecipiteeren met bariumchloride en ontleden van het neerslag met verdund zwavelzuur. Het geeft met ferrizouten eene bloedroode verkleuring, gelijkende op die van het ferrithiocynaat. Met natriumamalgama en water behandeld, schijnt het zes H-atomen op te nemen, althans dit wordt beweerd. Het verliest uiterst gemakkelijk CO_2 , zelfs bij lang koken van de waterige oplossing, sneller als men een weinig ClH toevoegt; er ontstaat dan comeenzuur $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_5$, dat bij verder verhitten nogmaals CO_2 afgeeft en in pyrocomeenzuur overgaat, dat ook pyromecoonzuur genoemd wordt, omdat het zich ook bij de distillatie van mecoonzuur vormt. De samenstelling is $\text{C}_5\text{H}_4\text{O}_3$.

III. Lichamen met drievoudige koolstofbinding.

Zooals wij reeds opmerkten zijn met die lichamen, welke tweemaal de dubbele binding tusschen twee C-atomen bevatten, diegene isomeer, welke éénmaal eene drievoudige bezitten. Zij hebben ook vier H-atomen minder dan de verzadigde lichamen en deze ontbreken aan twee C-atomen, aan ieder twee. De reeks dezer koolwaterstoffen vangt aan met het **acetyleen** en wordt derhalve acetyleenreeks genaamd. Het acetyleen heeft de formule $\text{CH}\equiv\text{CH}$ en voor zijne ware homologen zullen wij de formules $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ enz. hebben, terwijl voor den derden term een isomeer bestaan moet $\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$, dat evenwel geen waar homoloog is van het acetyleen en, zooals wij zien zullen, de karakteristieke eigenschap der ware homologen mist. Hetzelfde geldt voor de hoogere termen. Evenals de lichamen der beide voorafgaande reeksen moeten ook deze koolwaterstoffen de additiegeschiktheid toonen en zich kunnen polymeriseeren. Zij kunnen, evenals de verbindingen der voorafgaande reeks, vier atomen van een éénwaardig element opnemen en daardoor in derivaten der methaanreeks overgaan; nemen zij slechts twee atomen op, dan blijft er nog dubbele binding en gaan zij dus in derivaten der aethyleenreeks over. Hunne algemeene vormingswijze is dezelfde als voor de beide voorafgaande reeksen, nl. uit sommige dihalogeensubstitutieproducten der methaanreeks en uit sommige monosubstitutieproducten der aethyleenreeks door onttrekken van halogeenwaterstof, hetzij met alcoholische kalioplossing of op andere wijzen. De dihalogeenderivaten ontstaan, óf uit de aldehyden, óf uit de ketonen, door phosphorhaloiden. Bij die welke uit de aldehyden ontstaan moeten zich koolwaterstoffen der acetyleenreeks vormen; bij hen daarentegen, die uit

de ketonen gevormd worden, kunnen soms ook koolwaterstoffen ontstaan, die tweemaal ééne dubbele binding bevatten; dit hangt af van de plaats der H-atomen, die tegelijk met het halogeen uittreden. Zij kunnen soms ook ontstaan uit die dihalogeenderivaten, welke de halogeenaatomen aan twee nevens elkander geplaatste C-atomen bevatten. Nemen wij den eersten term dezer reeks het acetyleen, dat evenals de volgende gasvormig is, terwijl de overige, voor zoover zij bekend zijn, vloeibaar zijn. Het acetyleen kan direct uit zijne elementen, koolstof en waterstof, gevormd worden, wanneer men, door middel eener sterke galvanische batterij, den electrischen lichtboog vormt tusschen twee koolspitsen, die zich in eene waterstofatmosfeer bevinden. Men moet evenwel zorg dragen het gevormde acetyleen snel te verwijderen, daar het anders weer ontleed zoude worden.

De aanwezigheid van het acetyleen, zoowel als van zijne echte homologen, kan men gemakkelijk aantoonen, daar zij in eene ammoniakale koperchloruur- of cuprozoutoplossing een (bij het acetyleen vermiljoenrood) neerslag teweegbrengen, evenals in eene ammoniakale zilverhydroxydeoplossing, dat evenwel anders gekleurd is (wit bij het acetyleen).

Het acetyleen ontstaat verder uit aethyleenchloride of bromide en ook uit het isomere aethylideenchloride, door behandeling met alcoholische kali; eerst ontstaat monochloor- of monobroomaethyleen, dat dan verder, òf daardoor dat men de ontleding aan een opstijgend koelvat doet plaats hebben, waardoor het weder in de alcoholische kalioplossing terugvloeit, òf wel doordat men het zich ontwikkelende gas in een tweede kolfje met alcoholische kali laat treden, nog een molecuul halogeenwaterstof verliest. Beter gelukt het als men eene oplossing van natrium- of kaliumalcoholaat aanwendt. Men

kan ook de dampen der genoemde chloriden of bromiden door eene gloeiende, met natronkalk gevulde, buis leiden. Het acetyleen ontstaat ook bij de electrolyse van fumaarzuren zouten. Zéér fraai is ook de vorming uit chloroform, wanneer men zijne dampen over gloeiend koper laat strijken. Het koper onttrekt het chloor en de groep CH, die overblijft, verdubbelt zich tot acetyleen. Deze vormingswijze is voor de structuur van het acetyleen van gewicht. Het acetyleen vormt zich evenwel in nog vele andere gevallen; bv. bij het voeren van waterstofrijkere koolwaterstoffen, zooals CH₄ en aethyleen, door gloeiende buizen, onder afsplitsing van waterstof, ook bij het doorslaan van galvanische vonken; men kan daarvoor ook het gewone lichtgas nemen. Het komt natuurlijk ook, doch slechts in zeer geringe hoeveelheid, in het lichtgas voor. Ook bij onvolledige verbranding van vele lichamen, bv. lichtgas (bij de ingeslagen vlam van den Bunsenschen brander) alcohol, aether, aldehyde, petroleumaether, enz. ontstaat acetyleen. Eindelijk ontstaat het ook bij de ontleding van eenige verbindingen van metalen, bv. Na, K, Ca, met koolstof, door water of zuren. Karakteristiek voor het acetyleen en zijne echte homologen is de vervangbaarheid van één H-atom door metalen. Wanneer men acetyleen over sterk verhit natrium leidt, dan wordt H vrij en er vormt zich eene witte, volumineuze verbinding, die in water geworpen, onder ontploffing, acetyleen ontwikkelt en als C₂HNa beschouwd wordt. Ook de neerslagen, welke door acetyleen in ammoniakale oplossingen der cuprozouten en der zilverzouten ontstaan, schijnen zulke metaalverbindingen te zijn, die evenwel gemakkelijk, in vochtigen toestand aan de lucht, eene oxydatie ondergaan en derhalve bij de analyse gewoonlijk geene overeenstemmende resultaten leveren. Deze verbindin-

gen ontploffen bij verhitting en door een slag; zij worden door zoutzuur ontleed, onder vrijwording van acetyleen, derhalve altijd gebruikt om het acetyleen te zuiveren. Het acetyleen is een gas, met hoogst onaangename, hoofdpijn verwekkende reuk, dat met roetende vlam brandt. Het verbindt zich met waterstof onder dezelfde omstandigheden als het aethyleen, dus wanneer beide gassen gemengd door eene gloeiende buis strijken, of wanneer wij door platinazwart de waterstof verdichten laten; in beide gevallen ontstaat natuurlijk als eindproduct aethaan. Laten wij echter acetyleen en waterstof, beide in den status nascens, te zamen komen dan wordt natuurlijk aethyleen gevormd. Men brengt daartoe de koperverbinding van het acetyleen met zink en ammoniak in aanraking. Onder den invloed der donkere elektrische ontlading polymeriseert zich het acetyleen, juist zooals het aethyleen. Het vormt een vloeibaar, maar ook een vast hoornachtig polymeer, dat in alle oplosmiddelen onoplosbaar is en bij verhitting zwak ontploft. Onder den invloed der warmte polymeriseert zich het acetyleen tot benzol en zijne derivaten. Met chloor in aanraking gebracht ontploft het acetyleen. Het verbindt zich (evenals de aethyleenkoolwaterstoffen) met SbCl_5 tot eene gekristalliseerde verbinding, die zich bij verhitting splitst in SbCl_3 en acetyleendichloride, dat natuurlijk de formule $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ heeft en dus isomeer is met het dichlooraethyleen $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$. Het acetyleendichloride kan zich, als substitutieproduct van aethyleen, weder met SbCl_5 verbinden en deze verbinding splitst zich bij verhitting in SbCl_3 en acetyleetetrachloride van de formule $\text{CHCl}_2=\text{CHCl}_2$, dus een symmetrisch tetrachlooraethaan. Met broom onder H_2O levert het acetyleen een dibromide, met vloeibaar broom een tetrabromide. Het acetyleen verbindt zich met jood

en ook met de halogeenwaterstofzuren; door zwavelzuur wordt het opgelost en vormt aldehyde, er schijnt dus onder dien invloed water te worden opgenomen. De verbindingen met één molec. halogeenwaterstof zijn natuurlijk de monosubstitutiederivaten van het aethyleen, die met twee moleculen disubstitutieproducten van aethaan en wel niet de symmetrische maar die, waarin de beide halogeenatomen zich aan hetzelfde C-atoom bevinden, dus bv. $\text{CH}_3\text{—CHBr}_2$.

Dat men van de halogeenadditieproducten tot de substitutieproducten kan komen, door middel van alcoholische kali, is zeer waarschijnlijk. Doch deze lichamen hebben de eigenschap van zelf te ontvlammen, zonder dat zij met de lucht in aanraking komen; men kan ze alleen verkrijgen, verdund met een ander gas, bv. H. Het broomacetyleen $\text{CH}\equiv\text{CBr}$ schijnt uit $\text{CHBr}_2\text{—CH}_2\text{Br}$ met alcoholische kali, het chlooracetyleen door de ontleding van β bichlooracrylzuur met alkaliën $\text{CCl}_2=\text{CH—CO}_2\text{H}$ onder afsplitsing van CO_2 en HCl te ontstaan. Andere eenwaardige groepen zooals OH en NH_2 heeft men tot nog toe in het acetyleen, evenmin kunnen invoeren als in het aethyleen. Alleen bij de hoogere homologen, die resten van methaankoolwaterstoffen bevatten, is het invoeren dezer groepen in die resten tot nog toe mogelijk geweest.

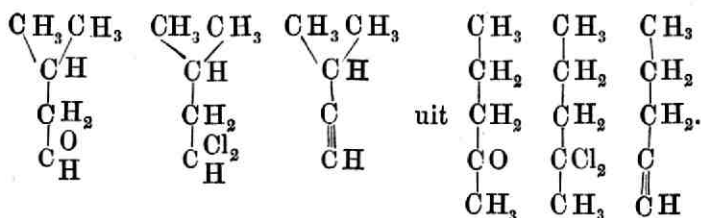
Het eerste homoloog van het acetyleen heet **allyleen** en heeft de formule $\text{CH}\equiv\text{C—CH}_3$; het is dus eigenlijk een gemethyleerd acetyleen en wij moeten er dus zoowel de eigenschappen van het acetyleen, als die van het methaan, bij aantreffen. Dit is ook het geval. Het is gasvormig en kan op de bekende wijze uit propaan- of propyleenhalogeensubstitutieproducten bereid worden, bv. uit $\text{CH}_3\text{—CCl}_2\text{—CH}_3$ of $\text{CH}_3\text{—CCl}=\text{CH}_2$. Het verbindt zich met halogenen en halogeenwaterstofzuren

en ook hier zet zich het halogeenatoom op de secundaire plaats, bv. $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ geeft met BrH , $\text{CH}_2=\text{CBr}-\text{CH}_3$ en $\text{CH}_3-\text{CBr}_2-\text{CH}_3$, met zwavelzuur geeft het dadelijk eene verbinding. De eigenschap van het acetyleen om metaalverbindingen te leveren komt ook aan het allyleen toe, de koperverbinding is sijsjesgroen, de zilverterbinding wit.

Evenals de groep CH_3 een H van acetyleen vervangt, kunnen dit ook de resten van homologe methaankoolwaterstoffen en hierbij kunnen zich isomeren vormen, bv. propyl en isopropylacetyleen $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

en $\text{CH}\equiv\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{H}$; beide zijn vloeibaar, vertoonen

de additiegeschiktheid van het acetyleen en leveren gele koper- en witte zilverterbindingen. Ook bij de hoogere homologen, in zooverre zij nog één H-atoom van het acetyleen bezitten, vinden wij deze eigenschappen. De isomeren welke de drievoudige binding in het midden van de koolstofketen hebben, en bij welke dus beide H-atomen van het acetyleen vervangen zijn, missen de laatste eigenschap; veel is nog niet van hen bekend. Tot de ware homologen kunnen ook gerekend worden oenanthylideen en rutylydeen. Voor allen is de bereidingswijze dezelfde; men gaat van de aldehyden of de ketonen uit, vervangt daarin, met behulp van PCl_5 , de zuurstof door chloor en laat op het ontstane chloride alcoholische kali werken. Uit de aldehydederivaten kan men alleen acetyleenkoolwaterstoffen krijgen, bij de ketonderivaten evenwel is de mogelijkheid niet uitgesloten van de vorming van isomeren, óf met drievoudige binding in het midden, óf met tweemaal dubbele binding. Het schijnt echter dat uit die ketonen, welke de groep methyl bevatten, ook acetyleenkoolwaterstoffen gevormd worden, bv. uit



Van de derivaten dezer koolwaterstoffen noemen wij hier een alcohol, als derivaat van allyleen, $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{OH} \end{array}$ **propargylalcohol** genaamd. Hij ontstaat uit den gebroomden allylalcohol $\text{CH}_2 = \text{C} \text{Br} - \text{C} \begin{array}{l} \text{H}_2 \\ \text{O} \end{array} \text{H}$, door onttrekking van BrH met KOH . De propargylalcohol is eene aangenaam riekende vloeistof, die de hoofdeigenschappen van het acetyleen vertoont, d. w. z. geschikt is voor additie en neerslagen geeft met ammoniakale koper- en zilverzoutoplossingen. Hij gedraagt zich vervolgens als een primaire alcohol der methaanreeks, bv. door de haloïden van de phosphor ontstaan de corresponderende haloïden, zooals $\text{CH} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 \text{J}$ propargyljodide; door inwerking van zuurchloriden, bv. acetylchloride, ontstaan de overeenkomstige samengestelde aethers. Ook een gemengde aether, de aethylpropargylaeather, is bekend. Alle deze derivaten behouden de eigenschap van het acetyleen metaalverbindingen te leveren en geschikt te zijn voor additie. Wij zullen hier nog eenige zuren aangeven, die wellicht derivaten der acetyleenkoolwaterstoffen zijn, ofschoon het ook mogelijk is, dat zij de dubbele binding tweemaal bevatten. Zij ontstaan door onttrekking van halogeenwaterstof aan de gehalogeneerde zuren der aethyleenreeks; bv. het β chlorocrotonzuur $\text{CH}_3 - \text{CCl} = \text{CH} - \text{COOH}$ geeft tetrolzuur; dit is dus of $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{COOH}$ of $\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH} - \text{COOH}$. Het tetrolzuur is vast. Hier

behoort ook het acetyleendicarboonzuur, dat uit de beide bibroombarnteenzuren met alcoholische kali ontstaat; misschien ook het **sorbinezuur** $C_6H_8O_2$, dat door distillatie van het sap der onrijpe lijsterbessen bereid is. Het geeft met H-nascens hydrosorbinezuur, met broom een gebroomd capronzuur.

Uit het gebroomde hypogaeazuur ontstaat het palmitolzuur, uit het gebroomde oliezuur het stearolzuur en uit het gebroomde erucazuur het behenolzuur. Deze zuren nemen, onder den invloed van rookend salpeterzuur, twee zuurstofatomen op, blijven echter éénbasische zuren; men noemt de producten palmitoxylzuur, stearoxylzuur en behenoxylzuur.

IV. Lichamen met dubbele en drievoudige koolstofbinding.

Deze hebben zes H-atomen minder dan de verzadigde lichamen; door in de formule de dubbele en drievoudige binding te schrijven worden de plaatsen, waar deze H-atomen ontbreken, aangegeven.

Hiertoe behoort waarschijnlijk het valyleen C_5H_8 . Men bereidt het uit isovaleryleendibromide met alcoholische kaliloog. Het geeft koper- en zilververbindingen en kan zich met 6 at. broom vereenigen. Waarschijnlijk heeft

het de formule
$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2 \end{array} \rangle C - C \equiv CH.$$

V. Lichamen met tweemaal drievoudige koolstofbinding.

Hiertoe behoort het **dipropargyl** C_6H_8 . Het ontstaat uit diallyltetrabromide met alcoholische kaliloog. Het is vloeibaar, vormt koper- en zilververbindingen en heeft

de formule $\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH}$. Het verbindt zich met 8 at. broom. Derivaten met andere groepen zijn er niet van bekend.

Wij zouden nu tot eene klasse van lichamen moeten overgaan waarin de dubbele koolstofbinding drie malen voorkomt. Het lichaam, dat dit waarschijnlijk heeft, is een polymeer van het acetyleen, een isomeer van het dipropargyl en draagt den naam van benzol; de empirische formule is C_6H_6 . Een lagere term dezer reeks bv. met vier of vijf C-atomen is niet bekend. Het benzol heeft, zooals wij dadelijk bespreken zullen, veel eigenaardigs, vergeleken met de behandelde koolwaterstoffen, op grond waarvan men het ook eene bijzondere structuurformule heeft moeten toekennen; nl. niet zooals tot nog toe, eene voortloopende of vertakte rij van C-atomen, maar eene in zich zelf terug-

keerende of ringvormig gesloten keten

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C}-\text{C}=\text{C} \\ || \quad | \\ \text{C}-\text{C}=\text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

Wij zullen later zien dat eene andere formule voor het benzol niet zoo goed bruikbaar is, maar vragen nu, of er geene lichamen bekend zijn met drie, vier, of vijf C-atomen, die op dezelfde wijze, d.w.z. ringvormig, met elkander vereenigd zijn. Denken kan men zich bv.

een koolwaterstof $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{H}_2 \\ \text{H}_2 \end{array}$ die isomeer zoude zijn met het allyleen enz. Het is echter tot nog toe niet gelukt dergelijke koolwaterstoffen te bereiden, evenmin als die met vier of vijf ringvormig verbonden C-atomen.

Nemen wij bv. trimethyleenbromide $\text{CH}_2\text{Br}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Br}$

en onttrekken er door natrium het broom aan, dan vormt zich, door intramoleculaire atoomverschuiving, gewoon propyleen, dat zich door zijne geschiktheid voor additie dadelijk van het boven gedachte, dat men verwachten zou, onderscheidt. Nemen wij monobroomiso-

butyleen $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_3 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ || \\ \text{C H Br} \end{array}$ of $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \text{ CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ | \\ \text{C H}_2 \text{ Br} \end{array}$ dan kunnen wij hieraan, door alcoholische kali, geen Br H onttrekken, daar aan het

C-atoom, dat met het aan Br verbondene in directe verbinding staat, zich geen H bevindt; het uittreden van Br H, dus van H van een verder verwijderd C-atoom, zou noodwendig eene ringvormige binding ten gevolge hebben. Maar de alcoholische kali werkt in dit geval als kaliumalcoholaat; d. w. z. er wordt joodkalium geboren en in plaats van het jood treedt de groep oxaethyl $\text{O C}_2 \text{H}_5$; er vormt zich aethylcrotonylæther. Nemen wij

joodallyleen $\begin{array}{c} \text{C J} \\ || \\ \text{C} \\ | \\ \text{C H}_3 \end{array}$ en behandelen het met kaliloog of met natriumalcoholaat, dan wordt het in 't geheel niet aangegrepen. Het schijnt dus dat de koolstof zich verzet tegen

eene ringvormige binding van drie atomen, terwijl daarentegen de ringvormige binding van zes C-atomen zeer gemakkelijk plaats vindt en zich zeer bestendig toont. Of het hier aangetoonde van drie C-atomen ook geldt voor vier en vijf is nog niet met zekerheid uitgemaakt.

AROMATISCHE LICHAMEN.

I. Benzol (en substitutieproducten).

I. BENZOL.

Het benzol en alle lichamen, die er door substitutie van één of meer H-atomen door andere elementen of groepen uit ontstaan, noemt men **aromatisc**he lichamen.

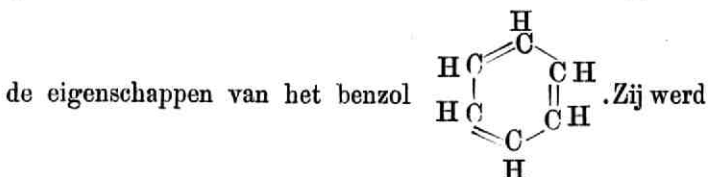
Het benzol heeft, volgens de elementairanalyse en de dampdichtheid, de moleculairformule C_6H_6 . Een ontelbaar aantal lichamen geven zich daardoor als derivaten van het benzol te kennen, dat uit hen gemakkelijk benzol of een eenvoudig benzolderivaat, d. w. z. zulk een dat zes ringvormig aan elkander gebonden koolstofatomen bevat, kan verkregen worden. De zes C-atomen bevattende groep heeft, eenmaal gevormd zijnde, eene groote bestendigheid en kan slechts door diep ingrijpende reacties ontleed worden, waardoor lichamen als CO_2 en oxaalzuur optreden, of in vetlichamen overgevoerd worden, waardoor tegelijkertijd alle karakteristieke eigenschappen van het benzol verdwijnen. Wij weten nu echter reeds, uit vele vroeger besproken reacties, dat het eene zekere moeite kost koolstofatomen van andere C-atomen waaraan zij gebonden zijn, los te maken; dit gebeurt gewoonlijk alleen bij reacties die bij hooge tem-

peratuur plaats vinden, of door sterke oxydatiemiddelen; het zijn ook juist alleen deze reacties, die eene ontleding van het benzolmolecuul teweegbrengen, en wij hebben dus eenigen grond dit aan dezelfde oorzaak toe te schrijven. Daarom heeft men aangenomen: de C-atomen zijn in het benzol ringvormig aan elkander gebonden, zij vormen eene in zich zelf wederkerende gesloten keten, zonder begin en zonder einde. De gesloten keten moet alzoo de bestendigheid dezer groep en de onmogelijkheid haar zonder diep ingrijpende reacties, die koolstof van koolstof kunnen losmaken, in vetlichamen over te voeren, uitdrukken. Nemen wij deze uitdrukkingswijze aan dan is de eerste vraag hoe de zes H-atomen in dit molecuul verdeeld zijn. Daar het tot nog toe, welke moeite men zich ook gegeven heeft, niet is gelukt in het benzol twee H-atomen door één tweewaardig atoom, bv. O, te vervangen, nemen wij aan dat zich aan geen der zes koolstofatomen twee H-atomen bevinden; drie kunnen er niet aan zijn, wanneer de koolstof vierwaardig is, er blijft dus niet anders over dan aan te nemen dat ieder C-atoom met

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{C} - \text{C} - \text{C} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$
 Daar evenwel de koolstof vierwaardig is en ieder C-atoom nu met

twee andere C-atomen en met één H-atoom verbonden is behoudt het nog eene verbindingseenheid over. De ervaring leert ook dat het benzol geschikt is voor additie en wel dat het 2, 4 of 6 atomen van een éénwaardig element, zooals chloor of broom, opnemen kan. Bij de vroeger behandelde koolwaterstoffen zagen wij dat van deze elementen steeds 2 at. tegelijk opgenomen worden en dat de C-atomen die dit doen nevens elkander staan in het molecuul, hetgeen wij door twee streepjes tusschen die C-atomen aanduiden, zoogenaamde

dubbele binding. Omdat ook bij het benzol steeds 2 at. Cl of Br tegelijk opgenomen worden, drukken wij dit op dezelfde wijze uit en daar het benzol 6 éénwaardige atomen kan opnemen moeten er dus drie dubbele bindingen in voorkomen en deze kunnen niet anders dan afwisselend geplaatst worden, Wij zijn dus eenigzins genoodzaakt tot het aannemen van deze uitdrukking voor

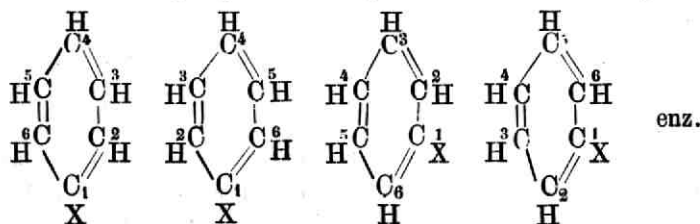


het eerst door KEKULE in 1865 opgesteld en is de meest gebruikelijke voorstelling.

Wij zien dus alle C-atomen op dezelfde wijze in het molecuul geplaatst, alle secundair gebonden, met één C-atoom door één met een ander door twee verbindings-eenheden en bovendien elk met één H-atoom vereenigd.

Alvorens de eigenschappen van het benzol te bespreken en met die van andere koolwaterstoffen te vergelijken, zullen wij uit de aangenomen formule eenige gevolgtrekkingen afleiden, om ons een overzicht van eenige der eenvoudigste derivaten te verschaffen en hunne nomenclatuur vast te stellen. Bij eene aandachtige beschouwing der gegeven benzolformule zien wij, dat zij geene isomere monosubstitutieproducten toelaat, want terwijl wij in eene opene keten, bv. bij normaal hexaan, twee primaire C-atomen, twee secundaire die aan de primaire verbonden zijn dus α , twee secundaire, die alleen aan secundaire gebonden zijn dus β , aantreffen, en derhalve dadelijk in de formule $\text{CH}_3-\underset{\alpha}{\text{CH}_2}-\underset{\beta}{\text{CH}_2}-\underset{\beta}{\text{CH}_2}-\underset{\alpha}{\text{CH}_2}-\text{CH}_3$ de mogelijkheid tot het bestaan van drie isomere monosubstitutieproducten lezen, zijn in het benzol alle C-atomen

op volkomen dezelfde wijze gebonden in het molecuul voorhanden, er zijn geene eindstandige en dus geene middenstandige, er kan derhalve geen onderscheid zijn, welk der H-atomen ook gesubstitueerd is; er kan dus volgens deze formule slechts één monosubstitutieproduct zijn. Zoodra evenwel één H-atoom gesubstitueerd is, is de homogeniteit van het molecuul verbroken, d. w. z., terwijl vroeger geen verschil bestond tusschen de 6 C-atomen, wat hun onderlingen stand aangaat, treedt er nu een verschil op, naar den afstand waarop zij in het molecuul geplaatst zijn, van het met een ander element of groep dan H verbonden C-atoom en wel treden nu drie verschillend geplaatste C-atomen op. Wij zien dit dadelijk in als wij de C-atomen nummeren, waarbij het volkomen onverschillig is, welk der C-atomen wij het cijfer 1 geven en evenzoo of wij naar rechts of naar links voorttellen, daar alle C-atomen op dezelfde wijze ten opzichte van elkaar zijn geplaatst of zooals men zegt gelijkwaardige plaatsing hebben. Geven wij nu aan dát C-atoom, waarvan de H gesubstitueerd is door eene groep X, het cijfer 1, dan hebben wij:



naar gelang wij van rechts naar links, of van links naar rechts, tellen en aan de verschillende C-atomen het cijfer 1 geven. Al deze formules drukken dezelfde gedachte uit. Dat de twee streepjes tusschen twee C-atomen, de zogenaamde dubbele binding, geen verschil kan geven zien wij ook dadelijk in, want als wij aan een ander C-atoom

het cijfer 1 geven, dan bevinden zij zich schijnbaar op eene andere plaats; maar in werkelijkheid kan dit niets uitmaken, want het is slechts eene uitdrukking daarvan dat de C-atomen één atoom van een eenwaardig element missen om verzadigd te zijn en daar alle C-atomen in hetzelfde geval verkeerden is het onverschillig tusschen welke C-atomen wij die twee streepjes zetten, zij komen altijd afwisselend terecht en dus paarsgewijze. Wordt nu een tweede H-atoom gesubstitueerd dan zien wij dadelijk dat er drie isomeren kunnen optreden, wat den afstand aangaat van het met 1 benoemde C-atoom. 1^e als X₁ op 1 staat kan X₂ komen op 2 of op 6, d. w. z. aan het naastbijzijnde C-atoom; 1.2 en 1.6 kunnen dus niet anders dan hetzelfde lichaam zijn, men noemt ze orthoderivaten. 2^e als X₁ op 1 staat kan X₂ komen op 3 of op 5 d. w. z. aan een C-atoom, dat door één ander C-atoom van 1 is verwijderd; 1.3 en 1.5 zijn dus weer hetzelfde lichaam; men noemt ze metaderivaten. 3^e schiet ons nog één cijfer nl. 4 over, deze plaats staat op zich zelf, tegenovergesteld aan 1, zij is aan beide zijden door twee C-atomen van 1 gescheiden; deze derivaten 1.4 noemt men paraderivaten. Wij hadden ook evengoed andere cijfers kunnen nemen, want dezelfde gedachte als door 1.2 en 1.6 wordt uitgedrukt, vinden wij ook in 2.3, 3.4, 4.5, 5.6, enz. d. w. z. twee nevens elkander geplaatste C-atomen; zoo ook bij 1.3 en 1.5, hier drukt 2.4, 3.5, 4.6 hetzelfde uit, nl. twee C-atomen door één ander van elkander gescheiden en evenzoo drukt 1.4 hetzelfde uit als 2.5 en 3.6, nl. twee aan beide zijden even ver van elkander verwijderde C-atomen. Bij eene oppervlakkige beschouwing zou men kunnen meenen dat de lichamen 1.2 en 1.6 niet identisch zijn, omdat tusschen het ééne paar C-atomen, bv. 1.2, dubbele binding geschreven is, tusschen het andere paar niet. Bij een weinig nadenken evenwel ziet men dat dit hier geen onderscheid kan uitmaken. De twee

streepjes drukken, zoo als reeds meermalen gezegd is, slechts uit dat aan 2 C-atomen, die nevens elkander zijn geplaatst, aan elk één H-atoom ontbreekt om verzadigd te wezen; in het benzol staan alle C-atomen nevens elkander en aan elk der C-atomen ontbreekt 1 H-atoom; het is volkomen onverschillig waar men de twee streepjes zet, zij komen altijd afwisselend terecht en drukken niets anders uit dan dit. De isomerie bij de biderivaten berust dus hier gedeeltelijk op dezelfde oorzaak als bij de vetlichamen, nl. op den onderlingen afstand van de C-atomen, waaraan de substitutie van H heeft plaats gehad. Bij de opene ketens der vetlichamen komt dan nog de absolute plaats in 't spel.

Het hier behandelde, nl. dat er niet meer dan drie biderivaten van het benzol zullen zijn, is met de ervaring in volkomen overeenstemming, want deze heeft er ons niet alleen slechts drie leeren kennen, maar het is bovendien bewezen, dat de lichamen 1.2 en 1.6 bv. identisch zijn.

Zijn er drie H-atomen van het benzol door hetzelfde element of dezelfde groep vervangen, dan kunnen weder verschillende isomeriegevallen plaats vinden: 1^e. alle drie bevinden zich nevens elkander, bv. op 1.2.3; 2^e. twee zijn nevens elkander geplaatst, de derde is er door één van gescheiden, bv. 1.2.4; 3^e. alle drie zijn van elkander gescheiden door één C-atoom, dit is de synmetrische plaatsing, bv. 1.3.5. Zijn echter de drie H-atomen niet door hetzelfde, maar door verschillende elementen of groepen vervangen, dan kunnen meer gevallen optreden, naar gelang twee der substituenten gelijksoortig en de derde verschillend, of alle drie onderling ongelijk zijn. In 't eerste geval heeft men X, X op 1.2 en X' op 3 of 4; X, X op 1.3 en X' op 2. 4 of 5; X, X op 1.4 en X' op eene der andere onderling gelijke

plaatsen, dus in 't geheel 6 isomeren. In 't tweede geval heeft men X, X' op 1.2 en X'' op 3.4.5 of 6; X, X' op 1.3 en X'' op 3.4.5 of 6; X, X' op 1.4 en X'' op 2 of 3; door XX'' op 1.2 of 1.3 of 1.4 aan te nemen krijgt men nog eenige gevallen.

Zijn er vier H-atomen in het benzol door hetzelfde element vervangen, dan hebben wij weder drie gevallen zooals bij de biderivaten; zijn zij echter door verschillende vervangen, dan wordt het getal isomeren nog grooter dan bij de triderivaten.

Zijn 5 of 6 H-atomen door gelijke substituenten vervangen, dan heeft men geene isomeren; zijn zij verschillend, dan weder een groot aantal.

De methode waardoor men de relatieve plaats der substituenten bij de biderivaten bepaald heeft, is zeer eenvoudig en zeker. Zijn er namelijk twee gelijksoortige substituenten op nevens elkander liggende plaatsen, bv. 1.2, dan kan een derde op *twee* verschillende plaatsen 3(6), 4(5) intreden; staan de twee gelijksoortige op plaatsen, die door één C-atoom gescheiden zijn, bv. 1.3, dan kan de derde op *drie* verschillende plaatsen intreden, nl. tusschen beide in, dus op 2, of nevens een der beide andere dus 4(6), of in symmetrische plaatsing 5. Zijn de beide gelijksoortige tegenover elkander geplaatst op 1.4, dan zijn alle overige plaatsen voor de derde gelijk, want zij komt altijd nevens een der beide andere te staan, er is dus slechts *één* geval mogelijk. Het is dus het aantal isomere triderivaten, die het lichaam in het besproken geval in staat is te leveren, dat ons opheldering geeft omtrent de plaatsing der substitueerende groepen bij de biderivaten. Is deze plaatsing bv. voor twee chlooratomen aangetoond, dan kennen wij haar ook voor de broom-, hydroxyl- enz. derivaten, die in hetzelfde bichloorderivaat omgezet kunnen worden. Daaromtrent geldt na-

tuurlijk hetzelfde dat wij in vroegere gevallen ook gehad hebben, ofschoon ook hier niet zelden intramoleculaire atoomverschuivingen plaats hebben.

Wij willen nu de eigenaardigheden van het benzol nader leeren kennen en zullen derhalve zijne eigenschappen vergelijken met die van andere koolwaterstoffen en zoowel de punten, waarin zij overeenstemmen, als die waarin zij verschil toonen, opzoeken. Vooreerst vergelijken wij het benzol met het aethyleen, omdat in beide zoogenaamde dubbele bindingen worden aangenomen.

1^e. Aethyleen toont tegenover halogenen eene zeer groote geschiktheid voor additie, zonder dat er substitutie plaats vindt. De geschiktheid om deze elementen te addeeren is bij het benzol veel zwakker, en bij de inwerking van chloor en broom, die met behulp van zonlicht of warmte plaats vindt, ontstaan altijd tegelijkertijd substitutieproducten, wellicht door de geringere bestendigheid der additieproducten; onder de additieproducten vormen zich hoofdzakelijk die met 6 halogeenatomen.

2^e. Aethyleen levert zeer bestendige, onveranderd distilleerbare halogeenadditieproducten. Die van het benzol daarentegen zijn veel minder bestendig, zij ontleden zich bij de distillatie, onder afsplitsing van halogeenwaterstof en vormen substitutieproducten.

3^e. Halogeensubstitutieproducten van het aethyleen ontstaan bij zeer sterk verhitten van de additieproducten of door behandeling van deze met alcoholische kali. Benzol evenwel levert bij de inwerking der halogenen direct substitutieproducten, die echter ook bereid kunnen worden door eenvoudige distillatie van de additieproducten of door ze met alcoholische kali te behandelen.

4^e. De halogeensubstitutieproducten van het aethyleen verliezen halogeenwaterstof bij de behandeling met alcoholische kali enz evenals de additieproducten; die van

het benzol daarentegen verliezen onder deze omstandigheden geen halogeenwaterstof.

5^e. De halogeenatomen in de substitutieproducten van het aethyleen schijnen niet vatbaar voor uitwisseling tegen OH of NH_2 , wel echter die in de additieproducten; bij het benzol schijnen zij noch in de additie- noch in de substitutieproducten direct door deze groepen vervangen te kunnen worden.

6^e. Het aethyleen addeert zwavelzuur of, wanneer het proces ook anders verloopt dan wij vroeger opgaven, het resultaat is toch aethylzwavelzuur. Benzol addeert geen zwavelzuur; er vormt zich bij de inwerking water en benzol-sulfozuur, d.w.z. er treedt één H-atoom van het benzol met ééne OH-groep van het zwavelzuur tot water te zamen en de resten van beide vereenigen zich tot een derivaat van het zwaveligzuur $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$.

7^e. Aethyleen werkt niet op salpeterzuur maar vormt een additieproduct met N_2O_5 . Benzol daarentegen werkt op salpeterzuur juist zooals op zwavelzuur, d.w.z. er vormt zich water uit één H-atoom van het benzol en de OH-groep van het salpeterzuur en er ontstaat door samentreding van de beide resten een nitrolichaam $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$.

Deze beide laatste eigenschappen zijn zeer karakteristiek.

Vergelijken wij nu het benzol, dat zich, ofschoon er dubbele bindingen in aangenomen worden, toch aanmerkelijk van het aethyleen in zijne chemische verhouding onderscheidt, met het methaan.

1^e. In het methaan is één H-atoom gemakkelijk door Cl te vervangen, het tweede en derde gaat reeds iets moeilijker en om het laatste te vervangen moet men zonlicht, warmte of andere hulpmiddelen, zooals jood, aanwenden. Het benzol gedraagt zich ook zóó: drie H-atomen zijn tamelijk gemakkelijk te vervangen, voor de overige heeft men zonlicht, warmte, SbCl_5 of J noodig.

2^e. De monohalogeensubstitutieproducten van het methaan zijn voor dubbele ontleding vatbaar; die van het benzol niet, zelfs bij smelting met KOH wordt in het chloorbenzol het Cl niet door OH vervangen.

3^e. Uit het monohalogeensubstitutieproduct van methaan ontstaat, bv. met natrium, onder onttrekking van het halogeen, eene koolwaterstof met het dubbele C-gehalte, bv. uit $2 \text{CH}_3 \text{J}$ ontstaat $\text{C}_2 \text{H}_6$, of uit een mengsel van $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{J}$ en $\text{C}_3 \text{H}_7 \text{J}$ ontstaat $\text{C}_3 \text{H}_8$ enz. De monohalogeensubstitutieproducten van het benzol gedragen zich op dezelfde wijze. Met natrium verhit geven zij diphenyl $\text{C}_6 \text{H}_5\text{—C}_6 \text{H}_5$, ($\text{C}_{12} \text{H}_{10}$). Uit een mengsel van $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{Br}$ en $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{J}$ met natrium ontstaat $\text{C}_6 \text{H}_5\text{—C}_2 \text{H}_5$ aethylbenzol enz.

4^e. Uit monohalogeensubstitutieproducten van methaan of in 't algemeen der methaankoolwaterstoffen ontstaan door Na-amalgama de kwikverbindingen, waarin het kwik met de koolstof verbonden is en tevens andere groepen of elementen in de verbinding kan houden, bv. Cl, O H enz., zooals in $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{Hg Cl}$ of (OH). Volkomen dezelfde verhouding toonen de monohalogeensubstitutieproducten van het benzol; uit broombenzol en natriumamalgama kan men het kwikphenyl $\text{Hg} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{array} \right.$ bereiden, waaruit $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{Hg Cl}$ of (OH) te verkrijgen zijn.

5^e. De nitrokoolwaterstoffen der methaanreeks hebben, als de nitrogroep zich aan een tertiair gebonden C-atoom bevindt, geene zure eigenschappen. Het nitrobenzol heeft evenmin een zuur karakter.

6^e. Het broom kan bij de nitrokoolwaterstoffen der methaanreeks de nitrogroep verdrijven; het kan dit ook bij de derivaten van het benzol.

7^e. De koolwaterstoffen der methaanreeks zijn te bereiden uit de zuren, die één C-atoom meer in het mole-

cuul bevatten, door verhitting hunner zouten met basen. Ook het benzol en zijne derivaten laten zich op deze wijze verkrijgen.

Wij zien dus: dat het benzol, zoowel met het aethyleen als met het methaan, overeenkomst toont in eenige eigenschappen, dat echter ook twee nieuwe karakteristieke eigenschappen aan het benzol eigen zijn en het van de voorafgaande groepen onderscheiden, nl. de werking op zwavelzuur en op salpeterzuur. Deze beide eigenschappen blijven in het benzol bewaard, voor de overige H-atomen, wanneer enkele door andere elementen of groepen vervangen zijn en zijn derhalve het middel om van zeer samengestelde verbindingen het bewijs te leveren dat zij benzolderivaten zijn. Het benzol is de grondkoolwaterstof van alle aromatische verbindingen, zijne H-atomen kunnen door resten van andere koolwaterstoffen uit alle mogelijke groepen vervangen worden en omgekeerd kan ook de groep C_6H_5 , phenyl, de waterstof in andere koolwaterstoffen vervangen, en deze hebben dan, behalve de hun toekomende, nog alle eigenschappen van het benzol; zij kunnen dus niet alleen derivaten dezer koolwaterstoffen maar ook alle derivaten van het benzol, die voor hetzelfde kenmerkend zijn, vormen.

Wij wenden ons nu vooreerst tot het benzol zelf en zijne derivaten in zooverre er zich geene andere koolwaterstofresten in bevinden. Al deze derivaten vinden wij bij het benzol, waarin H-atomen door koolwaterstofresten vervangen zijn, telkens terug.

Het **benzol** is bij de gewone temperatuur eene zeer bewegelijke, kleurlooze, sterk lichtbrekende, eigenaardig, maar niet onaangenaam, riekende vloeistof, lichter

dan water en daarin niet oplosbaar. Bij 0° C. wordt het vast en smelt bij 6° C, het kookt bij 80° C. Het is natuurlijk zeer gemakkelijk brandbaar en wel met roetende vlam. In zuiveren toestand kan men het verkrijgen door verhitting van een benzoëzuurzout met natronkalk. Het benzoëzuur is $C_6H_5.COOH$; men kan het ook uit die zuren, welke meer dan ééne carboxylgroep in plaats van H-atomen van het benzol bevatten, op dezelfde wijze bekomen. Dus in 't algemeen uit de carboonzuren van het benzol door distillatie der zouten met basen, dus uit $C_6H_4(CO_2H)_2$ enz. Uit al zijne derivaten kan men het benzol terugkrijgen, hoewel soms langs omwegen; gemakkelijk uit de halogeenderivaten, de hydroxylderivaten en de amidoderivaten. De methoden leeren wij later kennen. Het benzol vormt zich ook bij het verhitten van acetyleen, door de polymeriseering er van, bv. bij het leiden door eene gloeiende buis, en bevindt zich derhalve onder de distillatieproducten van vele organische stoffen. Het in den handel voorkomende wordt meestal afgescheiden uit de teer, die (als nevenproduct der lichtgasfabrikatie enz.) bij de droge distillatie van steenkolen gevormd wordt. Uit de laag kokende gedeelten dezer teer, de lichte teerolie, wordt het, nadat deze door NaOH enz. gezuiverd is, door kristalliseeren en uitpersen bij lage temperatuur verkregen.

II. HALOGEENDERIVATEN VAN BENZOL.

Het benzol addeert chloor en broom in het zonlicht en bij kookhitte, tegelijkertijd echter vindt substitutie plaats, en uit het zoo ontstaande mengsel van additie-

producten, substitutieproducten en lichamen, die het halogeen zoowel geaddeerd als gesubstitueerd bevatten, kan men alleen dát additieproduct, 't welk 6 chloor- of broomatomen bevat, afzonderen, nl. het **benzolhexachloride** en **hexabromide** $C_6H_6 \cdot Cl_6$ en $C_6H_6 \cdot Br_6$. Deze lichamen ontleden zich gedeeltelijk bij de distillatie, onder afsplitsing van halogeenwaterstof. Door alkaliën verliezen zij drie moleculen halogeenwaterstof en gaan in trisubstitutieproducten over. De beide genoemde additieproducten van het benzol zijn vaste, fraai kristalliseerende lichamen. Het benzol addeert ook drie moleculen onderchlorigzuur, tot $C_6H_6(ClOH)_3$ en uit dit kristalliseerbare lichaam beweert men, door verdunde sodaoplossing, een benzolhexahydraat $C_6H_6(OH)_6$, als amorphe, hygroscopische massa verkregen te hebben. Waterstof addeert het benzol alleen onder de omstandigheden, waaronder alle lichamen tot methaankoolwaterstoffen gereduceerd worden, hetgeen hier dan ook het geval is, nl. bij verhitting op hooge temperatuur met eene groote hoeveelheid sterk rookend joodwaterstofzuur; op deze wijze ontstaat hexaan.

Van veel grooter belang zijn de halogeensubstitutieproducten; zij ontstaan niet alleen door directe inwerking der halogenen, chloor en broom (voor het jood moet men van eene kunstgreep gebruik maken) maar zijn ook uit alle overige derivaten te verkrijgen, door vervanging van de ingevoerde groepen OH , NH_2 enz. door de halogenen, volgens methoden, die meestal analoog zijn aan die, welke wij bij de methaanderivaten besproken hebben. De weinige afwijkende methoden zullen wij later leeren kennen. Uit de hydroxylderivaten gelukt het met PCl_5 ; bv. uit C_6H_5OH ontstaat met PCl_5 het C_6H_5Cl enz. Bij directe inwerking van chloor en broom worden zelfs drie atomen H gesubstitueerd,

er ontstaat dus een mengsel, waaruit het **monochloor-** of **monobroombenzol** door gefractioneerde distillatie afgescheiden en gezuiverd moet worden. Beide zijn vloeibaar. Behalve volgens deze methoden (uit het benzol zelf en uit het hydroxylderivaat) kan men ze ook verkrijgen uit de corresponderende halogeenbevattende zuren, op dezelfde wijze als het benzol zelf uit de niet gesubstitueerde zuren; dus bv. uit $C_6H_4 \begin{cases} Cl \\ CO_2H \end{cases}$ monochloorbenzoëzuur, door verhitten met kalk.

Jood kan alleen bij hooge temperatuur direct in het benzol ingevoerd worden, maar ook dan nog slechts, als men het gevormde joodwaterstofzuur, in die mate als het zich vormt, ontleedt, omdat het anders reduceerend zoude werken. Tot dit doel voegt men joodzuur toe, dit geeft met het joodwaterstofzuur weder vrij jood en water. Ook het **joodbenzol** C_6H_5J is vloeibaar.

Te vermelden is nog het fluoorbenzol, een gekristalliseerd lichaam, dat men door verhitting van fluoorbenzoëzuur met kalkhydraat kan bereiden.

Het kookpunt van het benzol wordt door invoering der halogenen verhoogd. Overigens bezitten deze derivaten nog de karakteristieke eigenschappen van het benzol, tegenover zwavelzuur en salpeterzuur.

Reeds gaven wij aan dat, bij de directe inwerking van chloor of broom op benzol, niet alleen de monomaar ook di- en trisubstitutieproducten ontstaan. Daar er nu echter drie isomere disubstitutieproducten bestaan kunnen, is de vraag, welke onder deze omstandigheden gevormd worden. Hoofdzakelijk vormen zich de para- of 1.4-verbindingen en daarnevens in kleine hoeveelheid de ortho of 1.2-derivaten. De meta of 1.3-verbindingen ontstaan alleen langs een omweg, nl. uit amidobenzol. De beide paraverbindingen **paradichloor-** en

dibroombenzol zijn gekristalliseerd, de overige vloeibaar. Het onderscheid in de kookpunten dezer isomeren is betrekkelijk gering. **Orthodichloorbenzol** kookt bij 179° C., meta- bij 172° C., para- bij 173° C. **Orthodibroombenzol** kookt bij 224° C., meta- bij 219° C., para- bij 218° C.

Ook twee dijoodbenzolen, beide gekristalliseerde lichamen, zijn bereid.

Men kan de beide dichloorbenzolen 1.4 en 1.2 daardoor scheiden dat 1.2 met SO_4H_2 gemakkelijker een sulfozuur vormt dan 1.4. Het 1.2 orthodichloorbenzol schijnt ook uit benzol tetrachloride met alcoholische kali te ontstaan. Dat deze derivaten ook op andere wijzen verkregen kunnen worden, bv uit de tegelijkertijd Cl en OH bevattende, door PCl_5 of uit die, welke Cl en NH_2 bevatten, enz. is wel zonder meer duidelijk; later zullen wij de methoden opgeven. Deze biderivaten leveren nog additieproducten, nitroderivaten en sulfozuren, juist zooals benzol zelf.

Ook bij de inwerking van broom op monochloorbenzol treedt broom in en er ontstaat een chloorbroombenzol 1.4 nevens een weinig 1.2. Laat men omgekeerd chloor op monobroombenzol werken dan wordt het broom geelimineerd. Het jood wordt zoowel door chloor als door broom vervangen. Wanneer bij directe inwerking van chloor en broom op benzol trisubstitutieproducten ontstaan, dan is het duidelijk dat van hunne isomeren hoofdzakelijk slechts één zal gevormd worden; want van de biderivaten ontstaat hoofdzakelijk 1.4 en dit kan, zooals besproken is, slechts één triderivaat leveren als 1 en 4 door dezelfde elementen bezet zijn. Het lichaam is dus 1.2.4. Hetzelfde **trichloor-** of **tribroombenzol** ontstaat ook uit het benzolhexachloride of bromide met alcoholische kali en niet, zooals men verwachten zou, het

symmetrische 1.3.5, dat men uit gechlorde amidobenzolen verkregen heeft. De 1.2.4-verbindingen kunnen uit ieder der drie isomere biderivaten ontstaan, want 1.3.4 zijn natuurlijk dezelfde lichamen, als de drie substituenten gelijk zijn. Zij hebben het laagste smeltpunt; alle zijn gekristalliseerd. Door verdere inwerking van chloor en broom met behulp van jood krijgen wij **tetrachloor-** en **tetrabroombenzol** 1.2.4.5. De isomeren worden weer langs andere wegen gevormd; alle zijn gekristalliseerd; de 1.2.4.5-verbindingen hebben het hoogste smeltpunt. Verder ontstaat een **pentachloor-** en een **pentabroombenzol**, die beide gekristalliseerd zijn en eindelijk het eveneens gekristalliseerde **hexachloorbenzol** of perchloorbenzol en **perbroombenzol**. Het hexachloorbenzol, of JULIN's chloorkoolstof, ontstaat niet alleen bij de inwerking van Cl en $SbCl_5$ op benzol, maar ook uit chloroform of tetrachlooraethaan of tetrachlooraethyleen, als hunne dampen door gloeiende buizen geleid worden. Dit ontstaan is wel duidelijk als men bedenkt dat uit methaan, aethaan en aethyleen, bij het leiden door gloeiende buizen, acetyleen en het polymere benzol optreden, dus uit de gechlorde koolwaterstoffen het gechlorde benzol. Ook uit hexaan heeft men perbroombenzol verkregen; eerst ontstaat C_6Br_8 , dat zich splitst in perbroombenzol en broom. Men kan zeer gemakkelijk alle H-atomen van benzol door Br vervangen, als een weinig broomaluminium aanwezig is.

Het hexachloorbenzol is een zeer bestendig lichaam, dat eerst bij $332^\circ C.$ kookt en bij 222° — $226^\circ C.$ smelt.

Alle volgens de theorie mogelijke chloorsubstitutieproducten van benzol zijn dus bekend.

Reeds gaven wij aan dat het chloor en het broom in

het monochloor- en monobroombenzol niet geschikt zijn voor dubbele ontleding, maar dat zij toch door metalen of door H-nascens konden weggenomen worden. Wij kunnen ook door hitte geen afsplitsing van halogeenvanwaterstof en daardoor vorming van waterstofarmere koolwaterstoffen teweegbrengen; want drijven wij bv. de dampen van chloorbenzol door eene gloeiende met natronkalk gevulde buis, dan wordt benzol teruggevormd. Door H-nascens, uit natriumamalgama en water, wordt ook het chloor door H vervangen. Door natrium op broombenzol, in aether opgelost, te laten werken wordt het broom weggenomen en diphenyl $C_6H_5-C_6H_5$ gevormd. Door natriumamalgama op broombenzol te laten werken ontstaat een prachtig kristalliseerend **kwikphenyl** $C_6H_5-Hg-C_6H_5$, dat bij inwerking van, bv. ClH benzol, nevens $C_6H_5-Hg-Cl$ levert; uit dit kwikphenylchloride kan door KOH het hydroxyde $C_6H_5-Hg-OH$ en hieruit de overige zouten, nitraat, acetaat enz. en ook het amide bereid worden. Kortom het verhoudt zich juist zooals de kwikverbindingen der methaankoolwaterstoffen. Eene zinkverbinding is niet afgezonderd. Eene kaliumverbinding schijnt zich door directe inwerking bij hooge temperatuur te vormen, maar zelfontbrandbaar te zijn.

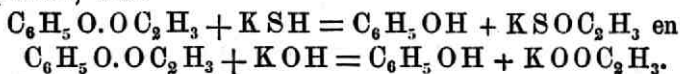
Wij zullen niet langer bij deze lichamen, hoe belangrijk ook, blijven stilstaan, maar overgaan tot

III. ZUURSTOFHOUDENDE DERIVATEN VAN BENZOL.

In de eerste plaats bespreken wij de hydroxylderivaten; men noemt ze **phenolen**. Zij vormen eene afzonderlijke klasse van lichamen, die zoowel met sommige alcoholen als met zuren eenige gelijkenis vertoonen,

maar toch van beiden weer zóó onderscheiden zijn, dat men ze als eene zelfstandige functie beschouwen moet. Wanneer de groep OH een waterstofatoom in het benzol vervangt, dan staat zij aan een C-atoom, dat met geen waterstof meer verbonden is en behalve aan de groep OH aan niets anders dan aan koolstof gebonden is, dus eenigszins zooals in de tertiaire alcoholen. De phenolen kunnen daarom geene corresponderende aldehyden en zuren geven. De groep OH kan ook niet door dubbele ontleding tegen eene andere rest of element omgewisseld worden. Met zuren, bv. ClH, leveren de phenolen geene samengestelde aethers, zooals de alcoholen dit doen. De zuurstof staat zoo vast aan de koolstof gebonden, dat zij alleen door zeer energieke reacties kan verwijderd worden. Daarentegen is het H-atoom van de OH-groep tamelijk gemakkelijk vervangbaar. Samengestelde aethers kunnen derhalve alleen gemaakt worden volgens die methoden, bij welke de groep OH niet uittreedt. Dus bv. door PCl_5 ; hier wordt het O-atoom door twee Cl-atomen vervangen, en ClH nevens chloorbenzol gevormd. Het gevormde chloorbenzol echter gedraagt zich, zooals wij gezien hebben, niet als een chloorwaterstofzure aether.

Met phosphorpentasulfide behandeld, wordt de zuurstof door zwavel vervangen en een thiophenol gevormd. Door zuurchloriden ontstaan samengestelde aethers, bv. door acetylchloride een acetaat, nevens ClH. Dat de zuurstof in het phenylacetaat niet, zooals in andere acetaten, zich gedraagt als behoorende tot de azijnzurrest, toont de behandeling van dit acetaat met kaliumsulfhydraat, dan vormt zich phenol en thiaceetzuur, maar geen thiophenol, dus:



De samengestelde aethers ontstaan ook uit de anhy-

driden en phenolen, maar men moet hier altijd meer anhydride aanwenden dan bij de alcoholen, omdat slechts de eene helft van het molecuul in werking treedt, de andere helft als zuur vrij wordt, dat niet op de phenolen werkt. Gemengde aethers kunnen ook gevormd worden en wel weder alleen op die wijze, dat het zuurstofatoom van het phenol afkomstig is, dus bv. uit natriumphenylaat C_6H_5ONa en aethyljodide C_2H_5J ontstaat $C_6H_5.O.C_2H_5$. Deze zijn zeer bestendig tegen alkaliën. Door halogeenwaterstofzuren worden zij ontleed, zoodat weer phenol gevormd wordt.

De waterstof van de OH-groep wordt direct door natrium of kalium vervangen, zooals bij de alcoholen; dezelfde lichamen, de phenylaten, ontstaan ook bij de inwerking van alkaliën; ook eene alcoholische kaliooplossing gedraagt zich in vele gevallen als kaliumalcoholaat, levert evenwel bij indamping bijtende kali; dampt men daarentegen de waterige oplossing van het phenylaat in en verhit, dan bekomt men het phenylaat. Hier gedraagt zich het phenol dus eenigszins als een zuur; maar leiden wij CO_2 door de oplossingen der phenylaten, dan wordt het phenol in vrijheid gezet.

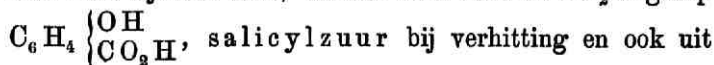
Dit is in 't algemeen de verhouding der phenolen; zij wordt natuurlijk gewijzigd als meer groepen OH in verschillende plaatsing ten opzichte van elkander en ook wanneer er nog andere elementen of groepen zich in het benzol bevinden.

Eene tamelijk algemeene reactie op phenolen is de LIEBERMANN'sche, nl. eene blauwe kleur, welke ontstaat bij de behandeling met zwavelzuur en kaliumnitriet of nitrosolichamen.

Algemeene vormingswijzen der phenolen zijn: de verhitting van zouten der zuren, die tevens de carboxylgroep bevatten, met basen; de verhitting van de zouten der sul-

fozuren met smeltende kali, de sulfogroep, SO_3H , wordt dan tegen OH omgewisseld, er ontstaat dus, behalve phenol, een sulfiet; de behandeling van de gemengde aethers der phenolen met halogeenwaterstof, 't beste JH , soms evenwel ClH . Vele ontstaan, hetzij vrij, hetzij als gemengde aethers, als nevenproducten bij de droge distillatie van verschillende organische stoffen, bv. hout enz.

De eerste representant van deze groep van lichamen, kortweg **phenol** geheeten, in den handel ook phenylzuur of carbolzuur genaamd, is een nevenproduct van de droge distillatie van steenkolen; uit een bepaald gedeelte der teeroliën kan het met natronloog uitgetrokken en uit deze oplossing door zuren weer in vrijheid gezet worden. Van de vormingswijzen noemen wij hier: die uit benzolsulfozuur, door smelten van het natriumzout met bijtende kali; uit het zuur met de CO_2H -groep



de zouten er van, bij verhitting met basen, zooals ook uit de beide isomere zuren; uit den methylaether, anisol $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}\cdot\text{CH}_3$, met joodwaterstof en uit amidobenzol, door vervanging van NH_2 door OH , met behulp van NO_2H . Het ontstaat ook door directe oxydatie van benzol met vochtige lucht in tegenwoordigheid van chlooraluminium. Het schijnt soms in het dierlijk organisme gevormd te worden, men heeft het ten minste in de urine van grasvretende dieren, in castoreum enz. gevonden.

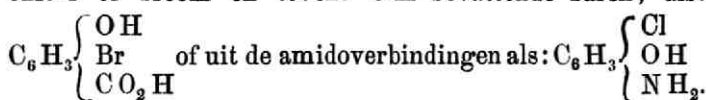
Zuiver phenol is kleurloos en gekristalliseerd, wordt echter na eenigen tijd door de lucht rood gekleurd. Het heeft een eigenaardigen reuk en brandenden smaak. Op de huid brengt het witte vlekken teweeg. Het is in twintig deelen water oplosbaar. Deze oplossing wordt door niet te veel en niet te sterke Fe_2Cl_6 oplossing violet gekleurd en geeft, zelfs bij zeer sterke verdunning,

met broom in overmaat een neerslag van tribroomphenol. Beide eigenschappen heeft het met vele andere phenolen gemeen. Het phenol heeft antiseptische eigenschappen en coaguleert eiwit.

De H-atomen in de benzolrest laten zich gemakkelijk vervangen, door NO_2 , door SO_3H en door de halogenen; wij zullen hier de halogeenderivaten bespreken.

Bij de directe inwerking van halogenen op phenol ontstaan vooreerst en hoofdzakelijk de paraverbindingen 1.4, nevens kleine hoeveelheden der orthoverbindingen 1.2. Door chloor kan men ten slotte, met medewerking van stibiumchloride, alle 5 H-atomen door chloor vervangen. Wat de volgorde aangaat waarin zij vervangen worden hebben wij hier dezelfde als bij het benzol. Alleen ortho- en metamonochloorphenol zijn vloeibaar, alle overige vast. Door het intreden van een halogeen wordt het zure karakter van het phenol versterkt; het trichloorphenol bv. ontleedt zelfs de carbonaten. Omgekeerd heeft ook de OH-groep invloed op de ingevoerde halogeenatomen, eenigszins verschillend naar den onderlingen afstand, waarop zij zich in het molecuul bevinden; zij maakt hen soms geschikt voor dubbele ontleding, bv. om, bij smelting met KOH, tegen OH te worden ingewisseld. Voert men lucht door broom en dan door afgekoeld phenol, of voegt men broom bij eene verdunde oplossing van phenol in azijnzuur, dan vormen zich de monobroomphenolen en ook het dibroomphenol. Het tribroomphenol ontstaat uit de waterige phenoloplossing met broomwater, het is zeer moeilijk oplosbaar; hieruit ontstaat, door verder verhitten met broom, het tetra- en het pentabroomphenol. Alleen orthomonobroomphenol is vloeibaar, alle overige zijn vast. Men kan ze natuurlijk, evenals de gechlorde phenolen, nog op andere wijzen verkrijgen, bv. uit de

chloor of broom en tevens OH bevattende zuren, als:



Jood kan men bij het phenol betrekkelijk gemakkelijk in de plaats van H brengen, althans vergeleken met benzol, en wel op drie verschillende wijzen: 1° op dezelfde wijze als bij het benzol, nl. door jood en joodzuur; men behoeft echter niet te verhitten, maar lost het jood en het joodzuur in verdunde kaliloog op, voegt het phenol toe en nu en dan een weinig zoutzuur. 2° Men lost phenol in alcohol op en voegt onder afkoeling, jood en HgO toe. 3° Door inwerking van chloorjood. Volgens de eerste methode ontstaan hoofdzakelijk parajoodphenol 1.4 en in kleine hoeveelheid ook de orthoverbinding 1.2; waarschijnlijk ook het meta-joodphenol 1.3. Bij de distillatie met waterdamp gaat het orthojoodphenol het eerst over, het is vloeibaar, dan komt vermoedelijk de vaste metaverbinding en in het water blijft parajoodphenol opgelost, dat er bij bekoeling uit kristalliseert. Volgens de tweede methode ontstaat veel di- en trijoodphenol.

De halogeenphenolen bezitten natuurlijk nog alle overige eigenschappen der phenolen, bv. om met basen zouten te geven, onder afscheiding van water enz.

Van de drie halogenen wordt het jood het gemakkelijkst, bij smelting met bijtende kali, door OH vervangen; maar niet even gemakkelijk bij de drie isomeren.

Gaan wij nu tot die derivaten over, waarin het H-atoom van het hydroxyl vervangen is. Zooals reeds gezegd is levert het phenol, zoowel door behandeling met kalium en natrium, als bij het indampen van zijne oplossing in kali of natronloog phenylaten; ook calcium en bariumphenylaten zijn bekend, uit alle wordt door zuren,

zelfs door CO_2 , het phenol vrij gemaakt. Door behandeling der phenylaten in waterige oplossing met gehalogeneerde koolwaterstoffen, bv. CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ enz. ontstaan de gemengde aethers. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OCH}_3$ heet **anisol** $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OC}_2\text{H}_5$ **phenetol**, met aethyleenbromide ontstaat een phenolaethyleenaether $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OC}_6\text{H}_5)_2$. Deze reactie laat zich ook aanwenden al is in de gehalogeneerde koolwaterstof nog waterstof door eene andere rest, bv. CO_2H , vervangen; zoo geeft bv. monobroomazijnzuur met kaliumphenylaat, een phenylaeether van glycolzuur.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{OC}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$$

Men kan de gemengde aethers ook verkrij-

gen door distillatie der phenylaten met de zouten der zure zwavelzure aethers, bv. anisol uit kaliummethylsulfaat en kaliumphenylaat. Ook schijnen zij te ontstaan door de inwerking van een H_2O ontrekkend middel, bv. ZnCl_2 of P_2O_5 , op een mengsel van phenol en alcohol. Natuurlijk krijgt men ze ook uit de zuren, die eene carboxylgroep meer bevatten, bv. anisol uit anijszuur $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OCH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$.

Deze aethers worden door koken met alkalioplossingen niet ontleed, en ook niet gereduceerd bij verhitting met zinkstof. Door JH echter, 't best door het gasvormige, worden zij onder vorming van phenol en methyljodide of homologen ontleed. Deze laatste reactie vertoont niet de eenvoudige phenolaether $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$, die onder anderen door droge distillatie van het koperzout van het benzoëzuur $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}_2\text{H}$ verkregen is.

Maar niet alleen resten van koolwaterstoffen, ook resten van zuren kunnen het H-atoom der OH-groep van het phenol vervangen en zoo samengestelde aethers geven. Deze samengestelde aethers ontstaan echter, zooals reeds vermeld is, alleen op die wijzen, bij welke het O-atoom van het phenol niet verwijderd wordt; dus door de

zuuranhydriden en zuurchloriden, die eigenlijk gemengde zuuranhydriden zijn. Zoo verkrijgen wij, door P_2O_5 , de verschillende phosphorzure aethers, die ook als nevenproduct, bij de inwerking van PCl_5 , op phenol verkregen worden; zij worden natuurlijk door meer PCl_5 in chloorbenzol omgezet. Acetylchloride levert **phenylacetaat**, eene kleurlooze vloeistof, die bijna den brekingsindex van het natronglas heeft, zoodat eene daarin geplaatste glasstaaf nagenoeg niet zichtbaar is. Chloorkooloxyde levert een koolzuren aether $CO \begin{matrix} O C_6 H_5 \\ O C_6 H_5 \end{matrix}$ enz. Ook is een zout van den zuren zwavelzuren aether van het phenol bereid $C_6 H_5 O \cdot SO_3 K$ door koken van kaliumdisulfaat met eene geconcentreerde oplossing van kaliumphenylaat. Het vrije zuur splitst zich gemakkelijk, door opneming van de elementen van het H_2O , in phenol en zwavelzuur en is derhalve niet bekend. Noch de gemengde, noch de samengestelde aethers, toonen de reactie met $Fe_2 Cl_6$, de blauwe verkleuring, die bij het vrije phenol optreedt; overigens hebben zij nog de karakteristieke eigenschappen van het benzol behouden, tegenover halogenen, zwavelzuur en salpeterzuur.

Dihydroxybenzolen zijn er weder drie: **pyrocatechine** 1.2, **resorcine** 1.3 en **hydrochinon** 1.4. Zij kunnen gevormd worden uit halogeenphenolen, phenolsulfozuren, halogeenbenzolsulfozuren, en benzoldisulfozuren, door smelten met bijtende kali; uit de zuren, die bovendien carboxyl bevatten, uit de gemengde aethers met HJ enz. Bij de smelting met bijtende kali ontstaat dikwijls niet het overeenkomstige dioxybenzol maar, door intramoleculaire verschuiving der atoomgroepen, het resorcine, dat onder die omstandigheden het bestendigste schijnt te zijn.

Het pyrocatechine werd 't eerst verkregen door

droge distillatie van catechine, waarschijnlijk een aether van het protocatechuzuur $C_6H_3 \begin{cases} (OH)_2 \\ CO_2H \end{cases}$, die in de cachou, het ingedampde melksap van *Areca catechu*, voorkomt. Het ontstaat ook uit verschillende harsen en looizuren, door smelten met bijtende kali. Men heeft het ook gevonden in de groene bladen en in de bessen van den wilden wijnstok (*Ampelopsis hederacea*), doch slechts in kleine hoeveelheid. Het kristalliseert, smelt en sublimeert en is gemakkelijk in water, alcohol en aether oplosbaar. Als phenol geeft het zouten met de alkaliën; deze worden door de zuurstof der lucht weldra gekleurd, eerst groen, dan bruin, ten slotte zwart; zelfs kalkwater, bij de geconcentreerde oplossing gevoegd, geeft eene groene verkleuring; in eene oplossing van loodacetaat geeft het een wit neerslag van de loodverbinding. Het reduceert zilver-, goud- en platinazouten, alsmede bij verwarming de alkalische koperoxydeoplossing. Zeer karakteristiek is de donkergroene kleur, die zijne oplossing met eene zeer verdunde Fe_2Cl_6 -oplossing geeft; voegt men te veel Fe_2Cl_6 toe, dan ontstaat een zwart neerslag. De groene kleur gaat door toevoeging van een weinig NH_3 , zuur natriumcarbonaat of wijnsteenzuur in eene violette over. Het is een tamelijk gemakkelijk oxydeerbaar lichaam; wij zien hier, door het bevatten van eene tweede OH-groep, de stof reeds meer de eigenschappen der tertiaire alcoholen aannemen. Men heeft ook tot nog toe geene nitroderivaten direct, door middel van NO_3H , uit het pyrocatechine kunnen bereiden, want bij de behandeling met dit zuur wordt het geoxydeerd en valt daarbij bijna geheel tot oxaalzuur uiteen. Zwaavelzuur lost het op, maar zonder een sulfozuur te vormen. Men kent slechts één broomderivaat, dat door samenwrijven van droog pyrocatechine en broom verkree-

gen is; 't is het tetrabroompyrocatechine. Bestendiger zijn de gemengde aethers. De beide methyl-aethers zijn vloeistoffen. De monomethylaether $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \end{array} \right.$ heet **guajacol**, omdat hij bij droge distillatie van guajachars gevormd wordt; hij is ook in beukenhoutteer aanwezig en wel in groote hoeveelheid, zoodat dit een goed materiaal ter bereiding van pyrocatechine is, want door droog joodwaterstof gaat het in methyljodide en pyrocatechine over. Het guajacol is weinig oplosbaar in water, toont nog de eigenschap der phenolen zouten te vormen en geeft zelfs met NH_3 eene gekristalliseerde verbinding. Door smeltend KOH wordt ook de methylgroep verwijderd en ontstaat pyrocatechine. Wij kunnen de groep methyl in het pyrocatechine invoeren, op dezelfde wijze als in het phenol, door verhitting van het kaliumzout van pyrocatechine met kaliummethylsulfaat of door methyljodide op het kaliumzout te laten werken. Het guajacol ontstaat natuurlijk ook uit het zuur, dat een carboxyl meer bevat; het me-

thylprotocatechuzuur $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \\ CO_2H \end{array} \right.$.

De dimethylaether van het pyrocatechine heet **veratrol** en kan uit het veratrumzuur $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ CO_2H \end{array} \right.$, dat in het zaad van *Veratrum sabadilla* voorkomt, bereid worden. Men kan het ook uit guajacolkalium met methyljodide verkrijgen. Het is vloeibaar, wordt echter bij $15^\circ C.$ vast. Het gedraagt zich niet meer als een phenol en geeft ook niet de karakteristieke verkleuring met Fe_2Cl_6 , want hiervoor is eene OH -groep noodig. Door inwerking van acetylchloride op pyrocatechine ontstaat een samengestelde aether, het diacetylpyrocatechine.

Het tweede 1.3 of metadihydroxybenzol is het resorcine. Het ontstaat bij 't smelten met bijtende kali van vele umbelliferenharsen, waarschijnlijk uit het daarin bevatte umbelliferon; door droge distillatie van brasiline, of 't droge extract van braziliehout; ten slotte synthetisch uit het overeenkomstige benzoldisulfozuur, broombenzolsulfozuur, chloor- en broomphenol, phenolsulfozuur enz. door smelten met bijtende kali. Het resorcine is eene kleurlooze, gekristalliseerde stof, gemakkelijk oplosbaar in water, alcohol en aether, moeilijk oplosbaar in benzol, chloroform en zwavelkoolstof. Zijne oplossing geeft met loodacetaat geen neerslag. Zij reduceert de zilverzouten, maar niet zoo gemakkelijk als pyrocatechine en wordt door verdunde Fe_2Cl_6 oplossing donkerviolet gekleurd, met broomwater ontstaat dadelijk een neerslag van tribroomresorcine. Methyl- en aethylaethers evenals acetylaethers van het resorcine zijn op dezelfde wijze als uit het pyrocatechine bereid, de eerste zijn vloeibaar. Het resorcine kan direct nitroproducten en sulfozuren leveren. Bij de inwerking van zoutzuur ontstaan harsachtige aethers, door uittreding van één molecuul water uit twee moleculen resorcine, of van drie molec. water uit vier molec. resorcine. De eerste dezer aethers toont in alkaliën opgelost eene groene fluorescentie, en hare vorming, kan als reactie op resorcine aangewend worden.

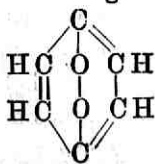
Het derde, 1.4 of paradihydroxybenzol is het hydrochinon. Het werd 't eerst door droge distillatie van chinazuur, of door verwarmen eener waterige oplossing van dit zuur met loodperoxyde, verkregen. Het chinazuur uit de chinabast zullen wij later als een aromatisch additieproduct leeren kennen. Hydrochinon ontstaat ook bij de splitsing van een glucoside, dat in de bladen van *Arbutus uva ursi* en van *Pyrola umbel-*

lata voorkomt en **arbutine** heet, door middel van verdund zwavelzuur of van emulsine*). Synthetisch ontstaat het uit parajoodphenol en verder uit het zuur, dat nog eene carboxylgroep bevat; bovendien, en dit is de beste bereidingsmethode, door reductie van zijn oxydatieproduct het chinon, dat op velerlei wijzen te verkrijgen is. Ook het hydrochinon is kleurloos en gekristalliseerd; het heeft een veel hoger smeltpunt dan de beide isomeren, lost gemakkelijk in water, alcohol en aether op en wordt door eene oplossing van basisch loodacetaat neergeslagen als loodverbinding. Met zwavelwaterstof en met zwaveligzuur vormt het gekristalliseerde, gemakkelijk ontleedbare verbindingen. Door ijzerchloride wordt het zonder karakteristieke kleuring geoxydeerd tot chinon. Substitutie van waterstof door halogenen schijnt slechts langs omwegen bereikt te kunnen worden.

Een methylaether van het hydrochinon ontstaat, nevens hydrochinon, bij de splitsing van het arbutine, maar is ook synthetisch bereid.

Het hydrochinon is een gemakkelijk oxydeerbaar lichaam en levert met de meest verschillende oxydatiemiddelen hetzelfde product, nl. het **chinon**. Men beschouwt het chinon als hydrochinon, waaraan de beide H-atomen van de OH-groepen ontnomen zijn, ten gevolge waarvan zich de beide O-atomen aan elkander hebben gebonden.

Het benzochinon gewoonlijk kortweg **chinon** genaamd is de eerste representant van eene klasse van zeer eigenaardige lichamen de **chinonen**. Men kent tot nog toe met zekerheid alleen die, welke tot de paraver-



*) Het arbutine is eene fraai kristalliseerende stof, wier oplossing door Fe_2Cl_6 intensief blauw gekleurd wordt.

bindingen behooren. Zij zijn meestal gekleurd en de lagere termen vluchtig, met een stekenden reuk. Zij hebben de eigenschap door reduceerende stoffen, voornamelijk door zwaveligzuur, in dihydrische phenolen omgezet te worden, maar eerst ontstaat, zoowel bij deze reductie van de chinonen, als bij hunne vorming door oxydatie van de dihydrische phenolen, een gekleurd tusschenproduct, een **chinhydron**, bestaande uit één molec. van het chinon en één molec. van het corresponderende hydrochinon, dat men zich ook door vermengen van de oplossingen dezer beide lichamen bereiden kan. Dergelijke verbindingen geven zij ook met phenolen.

Het benzochinon of chinon is een in gele naalden kristalliseerend lichaam, dat zeer gemakkelijk, vooral met H_2O -dampen, vervluchtigt, sublimeerbaar is en reeds bij de gewone temperatuur sterk verdampt; het heeft eenen stekenden, eenigszins aan jood of ozone herinnerenden, reuk. Het is, ofschoon niet gemakkelijk, in water oplosbaar. Menigvuldig zijn de vormingswijzen van dit lichaam, want het ontstaat niet alleen uit hydrochinon, door de meest verschillende oxydatiemiddelen, of uit die stoffen welke hydrochinon kunnen leveren, op dezelfde wijze, maar ook uit vele paraderivaten van het benzol, uit sommige monosubstitutieproducten van het benzol, en ook uit het benzol zelf. Vermoedelijk ontstaat bij deze vormingen eerst hydrochinon.

Het chinon werd 't eerst door oxydatie van china-zuur met MnO_2 en SO_4H_2 verkregen; op dezelfde wijze verkrijgt men het ook uit ook plantenstoffen, die in staat zijn hydrochinon te leveren, bv. uit het extract van het kruid der blauw- of boschbessen, uit sommige looizuren enz. Het vormt zich bij de oxydatie met chroomzuur, of bruinsteen en zwavelzuur, loodperoxyde enz. uit paradiamidobenzol, paraamidophenol, paraamido-

benzolsulfozuur, parafenolsulfozuur enz., maar ook uit monoamidobenzol (aniline) ontstaat het door dezelfde oxydatiemiddelen; uit phenol ontstaat door broom, gebroomd chinon, door chloor, gechloorde chinonen; de laatste ontstaan ook uit benzol door chroomoxychloride, nevens chinon, of door chlorigzuuranhydride. Gechloord en gebroomd chinon leveren bij reductie gechloord en gebroomd hydrochinon. Door PCl_5 worden de beide zuurstofatomen door twee Cl-atomen vervangen; uit het chinon ontstaat dus 1.4 paradichloorbenzol; uit gechloorde chinonen de corresponderende substitutieproducten. Bij de reductie van het chinon door SO_2 ontstaat een groengekleurd gekristalliseerd lichaam chinhydron genaamd, uit chinon en hydrochinon bestaande, waarin het zich ook door koken met water splitst. Dergelijke verbindingen levert het chinon ook met phenolen; bv. met gewoon phenol ontstaat een phenochinon, dat ook bij de oxydatie van phenol met chroomzuur gevormd wordt en rood gekleurd is. Chinhydron ontstaat ook bij de onvolkomen oxydatie van hydrochinon en bij vermengen der oplossingen van chinon en hydrochinon; het is moeilijk oplosbaar in water. Men kent alle chloorverbindingen van het chinon; zij ontstaan door direct chloreeren van het chinon, maar veel gemakkelijker langs andere wegen. Het monochloorchinon ontstaat direct; het dichloorchinon ontstaat uit benzol met chlorigzuuranhydride en bij de oxydatie van trichloorphenol met NO_3H . Trichloorchinon is uit benzol en chroomoxychloride verkregen en vormt zich nevens tetrachloorchinon, bij de behandeling van phenol met chloor in statu nascendi, uit zoutzuur en kaliumchloraat. Ook uit benzol met K_2O_2 en verdund zwavelzuur ontstaat trichloorchinon, nevens trichloorhydrochinon. Het tetrachloorchinon heet ook chlooranil,

omdat het 't eerst uit de indigo (van *Indigofera anil*) verkregen is. Het is een geel gekristalliseerd in water onoplosbaar lichaam. Ook een tetrabroomchinon is bekend en wordt verkregen door inwerking van broom en jood op phenol, in tegenwoordigheid van water. Het chloor in het tetrachloorchinon is gedeeltelijk gemakkelijk tegen OH uit te wisselen; reeds bij het oplossen in verdunde alkalioplossingen vindt de omzetting plaats en er vormt zich zoogenaamd chlooranilzuur, d.w.z.

een dichloordihydroxylchinon $C_6 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (OH)_2 \\ Cl_2 \end{array} \right.$, dat een

moeilijk oplosbaar purpurrood kaliumzout levert, omdat het een phenol is. Het vrije dichloordihydroxylchinon is eene roodachtige witte, gekristalliseerde stof.

Dergelijke lichamen ontstaan ook uit het tetrabroomchinon.

Het tetrachloorchinon geeft met PCl_5 hexachloorbenzol.

Van trihydroxylbenzolen zijn er tot nu toe slechts twee bekend: **pyrogallol** en **phloroglucine**. Behalve uit chloorphenolsulfozuren en eenige andere verbindingen, bij smelting met KOH, wordt het pyrogallol (vermoedelijk 1.2.4) verkregen bij de verhitting van het zuur, dat eene carboxylgroep meer bevat, het galluszuur en wel is dit de gewone weg om het te bereiden. Daar het pyrogallol eene zeer gemakkelijk oxydeerbare stof is, verhit men het galluszuur in een CO_2 -stroom, of met H_2O in gesloten toestellen. Het pyrogallol of pyrogalluszuur is eene witte, gekristalliseerde, sublimeerbare stof, die aan de lucht en vooral onder den invloed van het licht bruin gekleurd wordt. Zijne kaliumverbinding absorbeert zeer snel de zuurstof der lucht, onder vorming van CO_2 , azijnzuur en amorphe stoffen, die de huid zeer sterk kleuren.

Men beweert dat er ook CO bij gevormd wordt. De oplossing van pyrogallol in kaliloog wordt derhalve tot wegneming van zuurstof uit gasmengsels bij gasanalysen aangewend. Het pyrogallol reduceert zeer snel zilvergoud- en kwikzouten in de koude en vindt daardoor toepassing in de photographie. Met ferrozouten geeft het eene blauwe, met ferrizouten eene roode verkleuring. Met loodacetaat ontstaat de loodverbinding, als wit neerslag.

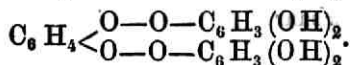
Methyl- en aethylaethers zijn bereid uit pyrogallol met KOH en de corresponderende jodiden, of de zouten der corresponderende zure zwavelzure aethers. Ook een acetylaether is bereid met acetylchloride; deze geeft geene verkleuring met ijzerzouten.

Bij samenwrijven met broom ontstaat een tribroom-derivaat.

Men kent nog niet het chinon, dat bij het pyrogallol behoort, maar wel een lichaam, dat analoog schijnt te zijn aan het chinhydron, ofschoon men aanneemt dat het uit één molecuul van het chinon met twee molecu-

len pyrogallol bestaat $C_6H_3(OH) \begin{matrix} \diagup O-O-C_6H_3(OH)_2 \\ \diagdown O-O-C_6H_3(OH)_2 \end{matrix}$. Men

noemt het om de kleur purpurogalline; het ontstaat bij de voorzichtige oxydatie van pyrogallol met verschillende oxydatiemiddelen; het kristalliseert in granaatroode naalden. Er vormt zich ook eene verbinding uit gewoon chinon (benzochinon) en pyrogallol, die men pyrogallochinon noemt; het is waarschijnlijk:



Het tweede trihydroxybenzol is het phloroglucine, ook eene kleurlooze gekristalliseerde stof, die in water, alcohol en aether gemakkelijk oplosbaar is.

Kenmerkend is de eigenschap met 2 mol. H_2O gemakkelijk verweerende kristallen te vormen. Zijne oplossing wordt door Fe_2Cl_6 violet gekleurd, reduceert ammoniakale zilveroxydeoplossing en de FEHLING'sche vloeistof. Behalve door synthese ontstaat het bij de smelting met kalihydraat van vele harsen, die waarschijnlijk phloroglucineaethers bevatten bv. Cachou, Kino, Guttegom, Drakebloed enz. Het ontstaat ook door verzeeping met kaliloog van phloretine, den phloroglucineaether van phloretinezuur; deze aether vormt zich bij de splitsing van het glucoside phloridzine, dat bv. in de wortelbast van appelboomen voorhanden is. Ook het **filijsuur**, dat in de wortel van *Aspidium filix* mas voorkomt is een phloroglucineaether, nl. dibutyrylphloroglucine. Vele andere plantaardige stoffen als: quercetine, scoparine enz. leveren, bij smelting met kali, phloroglucine.

Het phloroglucine geeft niet met neutraal, maar wel met basisch loodacetaat, eene onoplosbare loodverbinding. Met broom vormt het een tribroomderivaat, dat in H_2O moeilijk oplosbaar is. Met acetylchloride ontstaat een acetylderivaat, met JH een anhyride.

Van tetrahydroxylbenzolen is slechts een dichloorderivaat bekend, 't welk door reductie van het chlooranilzuur, dat het chinon er van is, ontstaat, dus $C_6Cl_2(OH)_4$. Men kent ook het hierbij behoorende gehloorde chinhydron.

Penta- en hexahydroxylbenzolen zijn nog niet bereid, waarschijnlijk zijn deze lichamen zeer gemakkelijk oxydeerbaar.

IV. ZWAVELHOUDENDE BENZOLDERIVATEN.

De zuurstof in het phenol laat zich, zooals wij vroeger aangaven, door zwavelzuur vervangen wanneer wij het phenol met P_2S_5 behandelen. Wij krijgen zoo een lichaam dat zich gedeeltelijk als een mercaptaan gedraagt, dus als een aether van zwavelwaterstof C_6H_5SH .

Het **thiophenol** is eene onaangenaam riekende vloeistof, die een fraai kristalliseerend kwikzout levert. — Het kan nog op andere wijzen verkregen worden bv. door distillatie van benzolsulfozuurnatrium $C_6H_5SO_3Na$, nevens benzol en phenylsulfide $C_6H_5S.C_6H_5$ en uit benzolsulfochloride $C_6H_5SO_2Cl$, door H-nascens, uit Zn en SO_4H_2 , of uit Sn en ClH. Neemt men het chloride van een gebroomd sulfozuur dan ontstaat een gebroomd thiophenol. Ook bij de bereiding van thiophenol, uit phenol en P_2S_5 , ontstaat altijd een weinig phenylsulfide, dat eigenlijk de neutrale aether van het zwavelwaterstof is, of anders gezegd phenolaether, waarin de O door S is vervangen. Phenylsulfide vormt zich natuurlijk ook bij de verhitting van verschillende zouten van thiophenol. Men kent ook een phenyldisulfide $C_6H_5-S-S-C_6H_5$, als gekristalliseerd lichaam, dat bij matige oxydatie van thiophenol door verdund NO_3H gevormd wordt, als ook door inwerking van jood op eene waterige oplossing van thiophenolnatrium en op vele andere wijzen. Het gaat door H-nascens weder in thiophenol, door oxydatie in benzolsulfozuur over.

Bij de oxydatie van phenylsulfide met chroomzuur vormt zich als oxydatieproduct $(C_6H_5)_2SO_2$ sulfobenzide of phenyloxysulfide, dat goed kristalliseert; het ontstaat natuurlijk ook, als nevenproduct, bij andere reacties. Een hydroxysulfobenzide $(C_6H_4OH)_2SO_2$ wordt verkregen, als in water bijna onoplosbaar, kristallijn lichaam, bij verhitting van phenol met rookend zwavelzuur. Een phenyloxydisulfide $(C_6H_5)_2S_2O_2$ ontstaat als gekristalliseerd lichaam, bij verhitting van benzolzwaveligzuur met water. Het benzolzwaveligzuur $C_6H_5SO_2H$ eindelijk krijgt men als natriumzout uit benzolsulfochloride $C_6H_5SO_2Cl$, bij behandeling met natriumamalgama in aetherische oplossing; het vrije zuur vormt groote kristallen.

Een thioresorcine en een thiohydrochinon ontstaan uit de corresponderende benzoldisulfozuurchloriden, door reductie met Sn en ClH. Beide zijn gekristalliseerde lichamen.

Van veel grooter belang zijn de sulfozuren. Zooals wij vroeger reeds vermeldden, werkt het SO_4H_2 op benzol en zijne derivaten zóó in, dat een H-atoom van het benzol met ééne OHgroep van het SO_4H_2 water vormt en de resten van beide zich vereenigen. Het benzol lost, door schudden met *zeer* geconcentreerd zwavelzuur, daarin op en blijft, bij daaropvolgende verdunning met water, als sulfozuur in oplossing. Het **benzolsulfozuur** is zeer hygroscopisch, kristalliseert echter en levert een oplosbaar barium- en loodzout. Wanneer men het natriumzout met PCl_5 mengt, dan treedt van zelf eene hevige werking in, de massa wordt gedeeltelijk vloeibaar; verwarmt men nu zacht om het gevormde phosphoroxchloride te verjagen en giet daarna in water uit, dan krijgt men het benzolsulfochloride of chloride van benzolsulfozuur $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{Cl}$, als zware olieachtige vloeistof, die door koud water niet ontleed wordt; met kokend water geeft het, evenals alle zuurchloriden, ClH en het overeenkomstige zuur, hier benzolsulfozuur. De bestendigheid van dit zuurchloride is zeer opmerkenswaardig. In aetherische oplossing met natriumamalgama behandeld ruilt het 't chloor tegen natrium in en vormt $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\text{Na}$, het natriumzout van het benzolzwaveligzuur. Bij behandeling met H-nascens in zure vloeistoffen, geeft het thiophenol, onder verlies van alle zuurstof. Hieruit is gemakkelijk op te maken, dat in het benzolsulfozuur, de zwavel aan de koolstof van het phenyl gebonden is. Het benzolsulfozuur ontstaat ook door oxydatie van het thiophenol. Ook gehalogeneerde benzolsulfozuren zijn bekend. Zij kunnen op tweeërlei wijzen verkregen worden: 1^e door

behandeling van monochloor-, monobroom- of monojoodbenzol met zwak rookend zwavelzuur, waarbij zich de 1.4 of paraverbindingen vormen $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ SO_3H \end{array} \right. \frac{1}{4}$; 2^e. door de inwerking der halogenen op het sulfozuur. Bij de inwerking, bv. van broom, op benzolsulfozuur ontstaat het 1.3 of metabroombenzolsulfozuur. Ook dichloor- en dibroombenzol leveren sulfozuren.

De hydroxylbevattende benzolsulfozuren, of phenol-sulfozuren, worden verkregen bij het behandelen van phenol met geconcentreerd SO_3H_2 . Als men zorgt dat geene temperatuursverhooging plaats vindt ontstaat hoofdzakelijk de 1.2 of orthoverbinding. Heeft er temperatuursverhooging plaats, dan kan een mengsel van ortho- en paraphenolsulfozuur, of zelfs alleen het laatste ontstaan; omdat de orthoverbinding door verhitting in de paraverbinding omgezet wordt. Men kan ze als kaliumzouten scheiden, omdat het kaliumzout van het phenolparasulfozuur, zoowel als zijne andere zouten, moeilijker oplosbaar zijn dan de zouten van het phenol-orthosulfozuur.

Het derde isomeer, het phenolmetasulfozuur, ontstaat uit het benzolmetadisulfozuur bij voorzichtige verhitting met KOH, totdat ééne der sulfogroepen tegen OH is ingeruild.

Om in het benzol eenè tweede sulfogroep te laten intreden moet men met rookend zwavelzuur verwarmen. Er ontstaat dan in grootere hoeveelheid het 1.3 of benzolmetadisulfozuur, maar daarnevens ook de 1.4 of paraverbinding, zij kunnen weder door gefractioneerde kristallisatie der kaliumzouten gescheiden worden.

Op dergelijke wijze wordt ook uit phenol een phenoldisulfozuur verkregen, welks bariumzout in koud water niet gemakkelijk oplosbaar is.

Ook sulfozuren der dihydroxylbenzolen zijn bekend, bv. een hydrochinondisulfozuur, uit chinazuur met rookend zwavelzuur verkregen. De andere worden uit de gehloorde chinonen door inwerking van zwaveligzuren zouten bereid, bv. uit trichloorchinon een trichloor-

hydrochinonmonosulfozuur zout bv. $C_6 \left\{ \begin{array}{l} Cl_3 \\ (OH)_2 \\ SO_3K \end{array} \right.$,

welks kleurlooze alkalische oplossing aan de lucht rood wordt, onder vorming van roode zouten van een chloor-

dioxychinonsulfozuur $C_6 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ (OH)_2 \\ O_2 \\ SO_3K \end{array} \right.$.

Uit tetrachloorchinon ontstaat het dichloorhydro-

chinondisulfozuur $C_6 \left\{ \begin{array}{l} Cl_2 \\ (OH)_2 \\ (SO_3H)_2 \end{array} \right.$ en het thiochroonzuur $C_6 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OSO_3K \\ (SO_3K)_4 \end{array} \right.$ of hunne zouten.

Bij verhitting van het laatste zout, met H_2O op $150^\circ C.$, vormt zich een zout van een hydrochinondisulfozuur, isomeer met dat hetwelk uit chinazuur verkregen wordt. In alkalische oplossing ontstaat een zout van het

euthiochroonzuur $C_6 \left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (OH)_2 \\ (SO_3K)_2 \end{array} \right.$ of dioxychinon-

disulfozuur. Bij de reductie van dit laatste met tin en zoutzuur ontstaan zouten van het uiterst gemakkelijk oxydeerbare tetraoxybenzoldisulfozuur.

Ook uit het pyrogallol zijn door rookend zwavelzuur een mono- en een disulfozuur verkregen. Op volkomen dezelfde wijze levert ook het phloroglucine een sulfozuur.

Wil men in het benzol nog eene sulfogroep invoeren, dan moet men, bij het mengsel van benzol en rookend

zwavelzuur, nog P_2O_5 voegen en op hooger temperatuur verhitten; meer dan drie sulfogroepen is het nog niet gelukt in het benzol in te voeren. Het benzoltrisulfozuur kristalliseert goed.

Op dezelfde wijze wordt ook een phenoltrisulfozuur bereid, dat ook goed kristalliseert en een moeilijk oplosbaar bariumzout levert.

Ook het resorcine levert een di- en een trisulfozuur, waarvan het bariumzout bijna onoplosbaar is.

V. STIKSTOFHOUDENDE BENZOLDERIVATEN.

a. Nitroverbindingen.

Wij moeten nu tot de stikstofverbindingen overgaan en zullen ons in de eerste plaats met de nitroverbindingen bezig houden, waarvan nog niet veel te zeggen valt.

Nitrosobenzol is tot nog toe niet geïsoleerd; men verschaft zich eene oplossing er van, als men $NOBr$ of $NOCl$ (in de verbinding $SnCl_4 + 2NOCl$) opgelost in CS_2 , $CHCl_3$, benzol enz. op eene oplossing van kwikphenyl laat werken. De aldus verkregen groene oplossing, vertoont de reacties der nitroverbindingen. Langs andere wegen is de bereiding tot nog toe niet gelukt.

Nitrosophenol ontstaat als men in eene zeer verdunde afgekoelde waterige oplossing van phenol en kaliumnitriet, door azijnzuur, het NO_2H vrij maakt. Eene andere, betere methode (uit dimethylaniline) zullen wij later bespreken. Men kan het door aether uit de vloeistof wegnemen en door omzetting in het natriumzout, dat in geconcentreerde natronloog onoplosbaar is, zuiveren. Het is eene bruinachtig groene, gekristalliseerde verbind-

ding, die een rood natriumzout geeft. Het levert door oxydatie, zoowel met salpeterzuur, als met rood bloedloogzout, paranitrophenol. Het nitrosophenol is dus het lichaam 1.4. Bij reductie geeft het paraamidophenol. Het vertoont de Liebermannsche reactie der nitrosoverbindingen, nl. in overmaat van phenol opgelost, wordt het door een weinig geconcentreerd zwavelzuur donker kersrood; verdunt men nu met water en voegt kaliloog toe, dan wordt de vloeistof prachtig blauw gekleurd.

Op dezelfde wijze wordt uit resorcine een dinitrosoresorcine verkregen.

b. *Nitroverbindingen.*

Nu zullen wij de nitroverbindingen nemen, omdat deze ook direct uit het benzol bereid kunnen worden, en meestal het uitgangspunt zijn voor de overige stikstofverbindingen.

Het **mononitrobenzol** wordt verkregen door benzol, bij kleine hoeveelheden te gelijk of in een dunnen straal, in afgekoeld rookend salpeterzuur te brengen en voortdurend om te roeren, het lost dan zonder ontwikkeling van roode dampen op; giet men nu de oplossing in eene groote overmaat van water uit, dan slaat het nitrobenzol als zwak geel gekleurde, in water onoplosbare, zware vloeistof neder, die eenen naar bittere amandelolie zweemenden reuk heeft en ook als surrogaat er van (onder den naam van essence de Mirbane) gebruikt wordt, behalve voor inwendig gebruik daar het vergiftig is. Het is een goed oplosmiddel voor vele lichamen, die in de gewone middelen niet, of moeilijk oplosbaar zijn. Wellicht omdat het er moleculaire verbindingen mede vormt.

Om eene tweede nitrogroep in het benzol te brengen moet men het salpeterzuur met zijn dubbel volumen

sterk zwavelzuur vermengen, of het mononitrobenzol met zeer geconcentreerd salpeterzuur langen tijd verhitten. Als hoofdproduct ontstaat de *meta*-, of 1.3-verbinding. Wij kunnen als regel aannemen, dat de tweede nitrogroep zich op de plaats 3 stelt, ten opzichte van de eerste op 1. Tegelijkertijd worden steeds kleine hoeveelheden van de beide isomeren gevormd. Alle drie zijn gekristalliseerd; de metaverbinding heeft het laagste, de paraverbinding het hoogste smeltpunt. Zij kunnen door kristallisatie uit alcohol, waarin de metaverbinding 't gemakkelijkst, de paraverbinding 't moeilijkst oplosbaar is, gescheiden worden.

Om eene derde nitrogroep in te voeren neemt men gekristalliseerd zwavelzuur met geconcentreerd salpeterzuur en verhit daarmede het metadinitrobenzol op $\pm 140^{\circ}$ C. Gekristalliseerd zwavelzuur is eene oplossing van zwavelzuuranhydride in dizwavelzuur. Het **trinitrobenzol** is ook gekristalliseerd.

Meer nitrogroepen heeft men tot nog toe niet kunnen invoeren.

Derivaten, die tegelijkertijd halogenen en nitrogroepen bevatten, kan men soms op twee manieren krijgen, 1^o door nitreren van de halogeenvverbindingen, 2^o door halogeneeren van de nitroverbindingen. Er ontstaan evenwel niet dezelfde verbindingen in deze beide gevallen, want de nitrogroep plaatst zich in het 1^e hoofdzakelijk op de plaats 4, nevens eene kleine hoeveelheid op 2, in het 2^e geval plaatst zich het Cl tegenover de nitrogroep op de plaats 3; de andere halogenen drijven de nitrogroep uit.

Alle mononitromonohalogenbenzolen zijn bekend en gekristalliseerd. De orthoverbindingen hebben de laagste, de paraverbindingen de hoogste smeltpunten. De orthoverbindingen zijn gemakkelijker oplosbaar dan de

paraverbindingen. Zij ontstaan natuurlijk ook uit de nitrophenolen door PCl_5 en op andere later aan te geven wegen. De metaverbinding ontstaat als men chloor op nitrobenzol met behulp van jood of SbCl_3 laat inwerken, het vormt twee modificaties met verschillende smeltpunten. In de ortho- en hoewel moeilijker ook in de paraverbindingen is het chloor en broom voor uitwisseling tegen andere groepen vatbaar, doch niet in de metaverbindingen.

Van de dinitrohalogeenzolen kent men de verbindingen 1.2.4, als 1 de plaats is van het halogeen, en de verbindingen 1.3.4. De eerste ontstaan uit de halogeenzolen met een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur; de laatste uit de metanitrohalogeenzolen met hetzelfde mengsel. De plaats van de tweede nitrogroep wordt dus bepaald door het halogeenatoom. Het dinitrochloorbenzol 1.3.4 bestaat weder in 2 dimorphe modificaties met verschillende smeltpunten. De smeltpunten der verbindingen 1.3.4 liggen lager dan van 1.2.4. In de dinitrohalogeenzolen 1.2.4 is het halogeen veel gemakkelijker voor uitwisseling vatbaar, dan in de mononitroverbindingen. In de verbinding 1.3.4 is de nitrogroep op 3 voor uitwisseling vatbaar.

Een **trinitrochloorbenzol** is bekend onder den naam van pikrylchloride. Het wordt uit trinitrophenol met PCl_5 bereid en is gekristalliseerd. Het chloor is hier uiterst gemakkelijk voor uitwisseling vatbaar; het lichaam wordt als een zuurchloride door water ontleed, hoewel eerst bij koking, onder vorming van ClH en trinitrophenol.

Ook uit de di-, tri- en tetrahalogeenderivaten van het benzol krijgt men door salpeterzuur nitroproducten, waarvan een belangrijk aantal isomeren bestaat, die ook langs andere wegen verkregen kunnen worden.

In 1.3 dichloorbenzol plaatst zich de groep NO_2 hoofdzakelijk op 4. In 1.4 dichloorbenzol is geene keus voor de nitrogroep, alle plaatsen zijn gelijk. In 1.2 dichloorbenzol zet zich de nitrogroep op 4 of 5, hetgeen hetzelfde is, daarnevens ontstaat nog een vloeibaar minder bekend isomeer.

In het trichloorbenzol 1.2.4 plaatst zich de NO_2 -groep op 5; ook een dinitrodichloorbenzol en een dinitrotrichloorbenzol zijn bekend, en worden verkregen uit de mononitroverbindingen door verhitting met een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur.

Bij de dibroombenzolen geldt hetzelfde; uit metadibroombenzol ontstaat behalve 1.3.4 ook nog 1.2.3; dit laatste is gemakkelijker oplosbaar in alcohol.

In het tribroombenzol 1.2.4 plaatst zich de NO_2 -groep hoofdzakelijk op 5, in kleinere hoeveelheid ook op 3. In het symmetrische tribroombenzol zijn weder de drie plaatsen gelijk, er kan dus slechts één mononitrotribroombenzol uit ontstaan.

Eenzoo ontstaat uit het tetrabroombenzol 1.2.4.5 één mononitrotetrabroombenzol.

Bij het phenol ontstaan door verdund salpeterzuur 1.4 **paranitrophenol**, nevens 1.2 **orthonitrophenol**, die zich door distillatie met waterdamp laten scheiden; de orthoverbinding gaat met de waterdampen over en is geel gekleurd, de paraverbinding blijft terug, is kleurloos, maar wordt door het licht ontleed. Zij ontstaan ook uit de corresponderende halogeennitrobenzolen met kali en gaan daarin door PCl_5 weer over.

Het **metanitrophenol** wordt langs een anderen weg bereid (uit de amidoverbinding door salpeterigzuur). De orthoverbinding heeft het laagste, de paraverbinding het hoogste smeltpunt. De ortho- en de paraverbinding laten zich gemakkelijk chloreeren (veel gemakkelijker dan het

nitrobenzol), de metaverbinding niet; dit is duidelijk, want de plaats, waar het chloor moet komen, is daarin bezet door eene nitrogroep. Als phenolen geven zij zouten, die even als zij zelf verschillend gekleurd zijn. Die van de orthoverbinding zijn rood, die van de paraverbinding geel. Bij het behandelen van phenol met geconcentreerd salpeterzuur ontstaan de dinitrophenolen 1.2.4 en 1.2.6 als OH op 1 staat. Beide ontstaan ook uit orthonitrophenol door nitreeren; uit paranitrophenol kan alleen 1.2.4 ontstaan. Door nitreeren van metanitrophenol ontstaan nog twee andere isomeren.

Door voortgezette inwerking van het salpeterzuur ontstaat uit de beide eerste **trinitrophenol**, dit is dus 1.2.4.6. Dit lichaam draagt gewoonlijk den naam van pikrinezuur. Het ontstaat uit vele aromatische lichamen, bij behandeling met salpeterzuur. Het is een geel gekristalliseerd lichaam met intensief bitteren smaak, hoewel het weinig in water oplosbaar is; het verft wol en zijde dadelijk geel. Het gedraagt zich als een sterk zuur. De zouten kristalliseeren goed en zijn zeer ontplofbaar; sommige zelfs door een slag. Het kaliumzout is zeer moeilijk oplosbaar vooral in alcohol. Opmerkelijk is de eigenschap met vele aromatische koolwaterstoffen gekristalliseerde moleculaire verbindingen aan te gaan, bv. met benzol. Deze eigenschap komt ook aan alle dinitrophenolen toe, maar uit zich het sterkst bij de trinitroverbindingen. Door PCl_5 ontstaat uit pikrinezuur trinitrochlorbenzol, waarvan wij reeds opmerkten dat het chlooratoom, evenals in de zuurchloriden, gemakkelijk door water wordt weggenomen en door OH vervangen. Ook dit heeft de eigenschap met koolwaterstoffen moleculaire verbindingen aan te gaan. Met chloorkalk levert het pikrinezuur trichloornitromethaan, dat op deze wijze het eerst ontdekt werd en van daar den naam chloorpikrine verkreeg. Verder geeft het trinitro-

phenol en evenzoo de dinitrophenolen, door inwerking van cyaankalium gekleurde gekristalliseerde lichamen, die in koud water moeilijk oplosbaar zijn. Men heeft het lichaam, dat uit het pikrinezuur met cyaankalium ontstaat, als kaliumzout van een in geïsoleerden toestand onbekend zuur, isopurpurzuur beschreven. Het kaliumzout heeft de formule $C_8H_4N_2O_6K$; door dubbele ontleding laten zich hieruit de andere zouten bereiden.

Behalve de vorming van het in alcohol moeilijk oplosbare kaliumzout, wordt de vorming van het isopurpuraat en de vorming van gekleurde verbindingen door reductiemiddelen, als middel ter opsporing en herkenning van pikrinezuur gebruikt.

Van de nitrophenolen kan men door halogenen, halogeennitrophenolen verkrijgen, evenals door nitreeren der halogeenphenolen. Omtrent het intreden der groepen kan men zeggen dat de plaats van het halogeen als het op de nitrophenolen inwerkt, bepaald wordt, zoowel door de nitrogroep als, door de OH-groep, daar beide hetzelfde verlangen. Staat OH op 1, NO_2 op 2, dan plaatsen zich de halogenen op 4, dus in paraplatsing ten opzichte van de OH-groep, in metaplatsing ten opzichte van de groep NO_2 . Staat OH op 1, NO_2 op 4, dan gaat het halogeen op 2. Bij het nitreeren der halogeenphenolen wordt de plaats van de NO_2 -groep door de OH-groep bepaald; want staat OH op 1, Cl of Br op 2, dan gaat de nitrogroep op 4 en in kleine hoeveelheid ook op 6. Werd de plaats door het halogeen bepaald dan zou de nitrogroep op 5 of 3 moeten komen. Staat OH op 1, Cl of Br op 4, dan gaat de nitrogroep op 2.

Een isomeer ontstaat als men het dinitrochlorbenzol, waarin Cl op 1, NO_2 op 3 en 4 staan, met waterige natronloog kookt; de nitrogroep op 3 wordt dan door OH vervangen.

Men kent verder dihalogeennitrophenolen, halogeendinitrophenolen, dihalogeendinitrophenolen enz.. Het trichloorphenol geeft met salpeterzuur dichloorchinon, het tribroomphenol eerst nitrodibroomphenol dan dinitrobroomphenol. Hier wordt dus het broom door de nitrogroep uitgedreven.

Maar ook van dihydroxybenzolen kent men nitroderivaten, bv. **trinitroresorcine**; dit vormt zich zeer dikwijls uit resorcinederivaten bij behandeling met salpeterzuur, bv. uit gomharsen, uit de kleurstoffen van fernambuk en sapanhout enz.; ook direct uit het resorcine bij lage temperatuur, en uit metanitrophenol bij verwarming met geconcentreerd salpeterzuur. Deze laatste vormingswijze is belangrijk om het ontstaan eener groep OH bij oxydatie. De eigenschappen komen zeer met die van pikrinezuur overeen. Men noemt het ook **styphtinezuur**.

Een dinitrohydrochinon is verkregen door het arbutine te nitreeren en het dinitroarbutine met verdund zwavelzuur te splitsen, en ook uit den azijnzuren aether van het hydrochinon door NO_2H . Het vormt gele blaadjes wier oplossing door alkaliën blauw gekleurd wordt.

Door nitreeren van de benzolsulfozuren, zoowel als door sulfureeren van het nitrobenzol, verkrijgt men nitrobenzolsulfozuren, hoofdzakelijk 1.3; in kleine hoeveelheid de beide isomeren. Uit de halogeensulfozuren ontstaan door salpeterzuur nitrohalogeensulfozuren. Uit de phenolsulfozuren nitrophenolsulfozuren; ook langs den omgekeerden weg, sulfureeren der nitrophenolen, kan men deze lichamen en hunne isomeren verkrijgen. Uit nitrochlorbenzolen ontstaan met zwavelalkaliën, nitrophenylsulfiden en mercaptanen, daar het halogeene hierin voor uitwisseling vatbaar is.

c. *Amidoverbindingen.*

Bij de reductie, zoowel der nitroso- als der nitroverbindingen, ontstaan als eindproduct amidoverbindingen, omdat in beiden de stikstof aan de koolstof gebonden is en bij gewone reducties alleen de zuurstof weggenomen en door waterstof vervangen kan worden. Zoo ontstaat door reductie van nitrobenzol, amidobenzol, gewoonlijk **aniline** genaamd, omdat het uit indigo (van Indigofera anil) en zijne derivaten door droge distillatie, of door verhitten met kalihydraat, verkregen is. Het komt ook in de zware steenkolenteerolie voor, maar wordt uitsluitend bereid door reductie van nitrobenzol, met ijzervijzel en azijnzuur. Men kan ook allerlei andere reductiemiddelen aanwenden, als tin en zoutzuur, zwavelammonium, arsenigzuur met natronloog, druivensuiker en natronloog enz., in 't algemeen dus die reductiemiddelen, welke niet alleen zuurstof wegnemen, maar tevens ook waterstof toevoeren kunnen. Ook uit het amidozuur $C_6H_4 \begin{cases} NH_2 \\ CO_2H \end{cases}$, door wegneming van de carboxylgroep, kan het verkregen worden.

Uit het reactieproduct van nitrobenzol, ijzer en azijn wordt het door kalk in vrijheid gezet en door waterdamp overgedreven (uit de azijnzure kalk wordt dan aceton en hieruit chloroform bereid).

Het aniline is eene kleurlooze vloeistof, die evenwel spoedig bruin gekleurd wordt. Het is weinig oplosbaar in water, kookt bij $184^\circ C.$ en kan bij sterke afkoeling vast worden. De dampen zijn vergiftig. Men herkent het gewoonlijk aan de kleurverschijnselen, die door chloorkalkoplossing, of door kaliumdichromaat en zwavelzuur, worden teweeggebracht. Het eerste is purper-

violet, het tweede blauw. Het aniline gedraagt zich als ammoniak, het levert met zuren gekristalliseerde verbindingen, vooral het nitraat kristalliseert zeer goed. Het salpeterigzure zout is onbestendig; door dubbele ontleding van chloorwaterstofaniline met salpeterigzuurzilver krijgt men phenol. Op lakmoes reageert het aniline neutraal; in de warmte maakt het ammoniak uit zijne verbindingen vrij, in de koude daarentegen wordt het door ammoniak vrij gemaakt. Uit zink-, aluminium- en ijzerzouten slaat het de hydroxyden neer. De waterstofatomen van de NH_2 -groep zijn door kalium vervangbaar, er ontstaat een mengsel van mono- en dikaliumaniline. In 't algemeen kan men al die derivaten maken, die men met ammoniak verkrijgen kan, want het aniline is ammoniak, waarin 1 H door C_6H_5 vervangen is. Wij kunnen dus in allerlei verbindingen, door inwerking van aniline, de groep $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ invoeren, evenals wij met ammoniak NH_2 invoeren, behoudens kleine afwijkingen, die door de phenylgroep veroorzaakt worden. In de methaankoolwaterstoffen kunnen wij de groep $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ invoeren door op de halogeenderivaten aniline te laten werken; zoo ontstaat methylaniline $\text{CH}_3\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$, aethylaniline $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}\text{C}_6\text{H}_5$ enz. Voegen wij langzamerhand CH_3J bij aniline, dan ontstaat, onder sterke verwarming, eene kristalbrij van joodwaterstofmethylaniline, of verwarmen wij zacht aniline met broomaethyl, dan geraakt de vloeistof van zelf aan 't koken en bij bekoeling ontstaat eene brij van broomwaterstofaethylaniline kristallen. In 't groot verhit men chloorwaterstofaniline met methylalcohol in autoclaven; het chloorwaterstof wordt dan vrij, werkt op den alcohol en geeft CH_3Cl , dat dan verder op het aniline werkt en methylaniline levert. Bij al deze bereidingen evenwel gaat de reactie verder en wordt ook het nog overige

H-atoom van het ammoniak, door methyl enz. vervangen.

Zoo ontstaat dimethylaniline $\begin{matrix} \text{C H}_3 \\ > \text{N} - \text{C}_6 \text{H}_5, \\ \text{C H}_3 \end{matrix}$ di-

aethylaniline enz. $\begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_5 \\ > \text{N} - \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$ enz. Deze licha-

men kunnen als tertiaire aminen zich met jodiden verbinden en hieruit kan door zilverhydroxyde gesubstitueerd ammoniumhydroxyde afgescheiden worden.

Het **methylaniline**, uit de halogeenwaterstofzure verbinding door alkaliën in vrijheid gezet, is eene kleurlooze vloeistof, welks oplossing door chloorkalk violet gekleurd wordt, maar niet zoo intensief als bij het aniline. Het geeft oplosbare zouten.

Ook het **dimethylaniline** is eene vloeistof; zijne zouten kristalliseeren slecht.

Het **trimethylphenylammoniumhydroxyde** is alleen in oplossing bekend; het ontleedt zich bij het indampen. Het jodide is fraai gekristalliseerd en wordt door natronhydraat uit de waterige oplossing neergeslagen. Moeilijk oplosbaar zijn het pikraat en het chromaat, dat fraai kristalliseert. Het chloorwaterstofzure zout splitst zich bij verhitting in de beide componenten $\text{C H}_3 \text{Cl}$ en dimethylaniline.

Het **aethylaniline** is eene vloeistof, welks oplossing door chloorkalk niet blauw wordt gekleurd. De zouten zijn zeer oplosbaar en kristalliseeren slecht, uitgenomen het broomwaterstofzure.

Ook het **diaethylaniline** is eene vloeistof.

Het **triaethylphenylammoniumhydroxyde** is onbestendig; zijn zouten kristalliseeren goed. Ook kunnen de waterstofatomen van het aniline door verschillende resten van methaankoolwaterstoffen vervangen zijn, bv. in

methylaethylaniline $\begin{matrix} \text{C H}_3 \\ > \text{N} - \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \end{matrix}$ enz.

Maar in de methaankoolwaterstoffen kunnen ook meer dan één H-atom, door eene rest van het aniline, vervangen worden, en bij de hoogere termen geeft dit weder aanleiding tot isomeren. Zoo bv. geeft methyleenjodide met aniline **methyleendiphenylamine**

$\text{C H}_2 \begin{matrix} \text{N H C}_6 \text{H}_5 \\ \text{N H C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$, althans het jodide, waaruit door kali het amine vrij gemaakt kan worden, als niet kristalliseerbare dikke vloeistof.

Uit chloroform en aniline ontstaat het methenyldiphenylamine $\begin{matrix} \text{N}-\text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{CH} \\ \text{N H}-\text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$. Uit aethyleenbromide en aniline ontstaat een aethyleendiphenylamine

$\begin{matrix} \text{C H}_2 \text{N H C}_6 \text{H}_5 \\ | \\ \text{C H}_2 \text{N H C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$ en uit aldehyde en aniline ontstaat het isomere aethylideendiphenylamine

$\text{C H}_3 - \begin{matrix} \text{N H C}_6 \text{H}_5 \\ \text{CH} \\ \text{N H C}_6 \text{H}_5 \end{matrix}$.

Ook in de koolwaterstoffen van andere reeksen kan de groep $\text{NH} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ ingevoerd worden. Zoo geeft allyljodide met aniline het allylaniline. Ja zelfs in benzol kan zij ingevoerd worden, men krijgt dan **di-**

phenylamine $\begin{matrix} \text{C}_6 \text{H}_5 \\ \text{C}_6 \text{H}_5 \end{matrix} > \text{NH}$. Dit lichaam, dat fraai kristalliseert, ontstaat onder andere bij verhitting van chloorwaterstofaniline met aniline op 240°C ., onder ontwikkeling van NH_3 . De zouten worden door water ontleed.

Het wordt door salpeterzuur intensief blauw gekleurd. Het beste als men het met zoutzuur overgiet en dan een weinig salpeterzuur toevoegt. Het heeft een reuk naar rozen. Men verkrijgt het ook, nevens **triphenylamine**, als men kalium in aniline oplost en dan broombenzol laat inwerken. Het triphenylamine kristalliseert

zeer goed. Het verbindt zich niet meer met zuren. In geconcentreerd $\text{SO}_4 \text{H}_2$ lost het met blauwe kleur op.

Verhit men chloorwaterstofzuur diphenylamine met methylalcohol op 250°C . dan ontstaat het methyldiphenylamine.

In de diaminen, waarin nog 1 H van het NH_3 is, kan deze H door de nitrosogroep vervangen worden; bij inwerking van salpeterigzuur ontstaan de nitrosaminen.

Ook op de halogeenalcoholen werkt het aniline, bv. uit dichloorhydrine van glycerine ontstaat een dianilidohydrine $\text{C}_3 \text{H}_5 (\text{OH}) (\text{NH} \text{C}_6 \text{H}_5)_2$; evenzoo op de halogeenvattende zuren, bv. chloorazijnzuur levert phenylglycocoll of anilidoazijnzuur $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$; de aether van chloormierenzuur levert anilidomierenzuren aether $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{NH}-\text{COOC}_2 \text{H}_5$ enz. enz.

Met chloriden, anhydriden en samengestelde aethers der zuren levert het aniline aniliden, evenals NH_3 amiden geeft. De aniliden ontstaan ook uit de anilinezouten door verhitting. Zij worden, evenals de amiden, door zuren en alkaliën, onder opneming van water, gesplitst in aniline en het zuur.

Formanilide $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{O}$ ontstaat bv. uit mierenzuren aether met aniline, als gekristalliseerde zelfstandigheid.

Acetanilide $\text{C}_6 \text{H}_5 \cdot \text{NH}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{O}$ ontstaat uit aniline

met acetylchloride of azijnzuuranhydride, of uit azijnzuuraniline door verhitten. Het is ook gekristalliseerd. Daar het nog een H-atoom van het NH_3 bevat, geeft het met salpeterigzuur een nitrosoderivaat $\text{C}_6 \text{H}_5-\text{N} \begin{matrix} \text{C}_2 \text{H}_3 \text{O} \\ \text{N}=\text{O} \end{matrix}$. Dit doet ook het formanilide.

Op dezelfde wijze leveren methylaniline enz. gesubstitueerde aniliden, bv. $C_6H_5 \cdot N$ $\begin{array}{l} \diagup C \begin{array}{l} \diagup CH_3 \\ \diagdown O \end{array} \\ \diagdown CH_3 \end{array}$

Men kan deze ook verkrijgen door eerst natrium op het anilide te laten werken, dat het H-atoom aan de N vervangt, en daarna CH_3J . Men kent evenzoo aniliden van de gehalogeneerde vetzuren, van de oxy-zuren, en van de tweebasische zuren, waarvan er twee kunnen zijn. Bv. bij verhitting van oxaalzuuraniline ontstaat **oxanilide** C_6H_5NH-CO en met overmaat van C_6H_5NH-CO oxaalzuur **oxanilzuur** $C_6H_5 \cdot NH-CO-COOH$.

Ook aniliden van drie-basische zuren als citroenzuur, aconietzuur enz. zijn bekend; evenzoo van amidozuren, anilidozuren enz., bv. amidoformanilide of **phenylureum**

$\begin{array}{l} \diagup NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \\ \diagdown NH_2 \end{array}$ onder anderen uit cyaanzuur en aniline verkregen; **diphenylureum** $\begin{array}{l} \diagup NH \cdot C_6H_5 \\ \diagdown CO \\ \diagdown NH \cdot C_6H_5 \end{array}$ onder anderen

bereid uit den anilidomierenzuren aether met aniline, of uit phenylureum met aniline, of ook uit ureum en aniline. Men kent ook de corresponderende thiover-

bindingen, bv. phenylthioureum $\begin{array}{l} \diagup NH C_6H_5 \\ \diagdown CS \\ \diagdown NH_2 \end{array}$, dat

onder anderen uit ammoniumthiocyanaat en aniline gevormd wordt, en het diphenylthioureum, dat men uit zwavelkoolstof en aniline verkrijgt. Zoo geeft het chloorcyaan met aniline cyaananilide $C\overline{N}NH \cdot C_6H_5$ en hieruit ontstaat door aniline weder een

diphenylguanidine $\begin{array}{l} \diagup NH C_6H_5 \\ \diagdown C=NH \\ \diagdown NH C_6H_5 \end{array}$.

Ook de gesubstitueerde anilinen, methylaniline, aethylaniline enz. leveren analoge derivaten, bv. het diphenylamine geeft met COCl_2 diphenylamidoformylchloride

$\begin{array}{l} \text{N} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{C} = \text{O} \\ \text{Cl} \end{array}$; hieruit ontstaat met NH_3 een isomeer

van het diphenylureum $\begin{array}{l} \text{N} < \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \\ \text{C} \text{O} \\ \text{N} \text{H}_2 \end{array}$ met aniline het

triphenylureum $\begin{array}{l} \text{N} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{C} \text{O} \\ \text{N} \text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ en met diphenyl-

amine het tetraphenylureum $\begin{array}{l} \text{N} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \\ \text{C} \text{O} \\ \text{N} (\text{C}_6\text{H}_5)_2 \end{array}$.

De weinige hier opgenoemde lichamen zullen wel voldoende zijn om te doen zien, dat het aniline zich nog als ammoniak gedraagt. Wij zullen dus nu nagaan in hoeverre de benzoleigenschappen zijn bewaard gebleven en welken invloed de substitutie der waterstofatomen van de benzolkern op de eigenschappen van het aniline heeft.

Het is zeer moeilijk uit het aniline de mono- en dihalogeenvormingen, direct door inwerking der halogenen, te krijgen, daar meestal dadelijk een trisubstitutieproduct ontstaat. Van daar dat men of ze bereid door reductie van de halogeennitrobenzolen, of wel dat men van het acetanilide uitgaat en dit later door alkaliën of zuren ontleed. Bij de monohalogeensubstitutieproducten van het aniline vindt men de eigenschap zich met zuren te verbinden nog terug, hoewel zwakker; bij de disubstitutieproducten is zij meestal zóó zwak dat de zouten reeds door water ontleed worden, van de trisubstitutieproducten worden soms geene zouten meer gevormd, hoewel dit ook van de relatieve plaatsing der halogeenaatomen afhangt. De halogenen begeven zich ten op-

zichte van de amidogroep op de paraplats, dus als NH_2 op 1 staat dan komt het halogeen op 4. De drie monochlooranilinen zijn door reductie der drie chloor-nitrobenzolen bereid, alleen de paraverbinding is vast. Deze ontstaat ook uit het monochlooracetanilide.

Dichlooranilinen zijn er ook bekend en door reductie der dichloornitrobenzolen bereid; een is er ook uit het dichlooracetanilide door kaliloog verkregen; dit is 1.2.4 als NH_2 op 1 staat. Zij zijn alle gekristalliseerd.

Trichlooranilinen kent men er twee; het eene wordt verkregen uit de zoutzure of azijnzure anilineoplossing door inleiden van chloor en is 1.2.4.6 als NH_2 op 1 staat. Het andere is door reductie van trichloornitrobenzol bereid en dus 1.2.4.5; beide zijn vast.

Ook de monobroomanilinen, die op dezelfde wijze als de chlooranilinen verkregen worden, zijn vast.

Het dibroomaniline 1.2.4 ontstaat, behalve uit dibroomacetanilide, nevens mono- en tribroomaniline, als men lucht met broomdamp bezwangerd door aniline voert; evenzo als men nitrobenzol met sterke broomwaterstofoplossing op 190°C . verhit; hier werkt dus het BrH reduceerend op de nitrogroep, ten gevolge waarvan broom vrij wordt, dat substitueerend inwerkt; natuurlijk ontstaat het ook door reductie van het corresponderende nitrodibroombenzol; op de laatste wijze worden ook de drie andere verkregen. Bij de verbindingen 1.3.4 en 1.3.5 is het ammoniak karakter sterker dan bij 1.2.4 en 1.2.5, als NH_2 op 1 staat.

Tribroomaniline 1.2.4.6 ontstaat uit aniline of beter uit een zout door broom, evenzo uit para- en orthobroomaniline en door reductie van het corresponderende nitrotribroombenzol. Het heeft geen ammoniakale eigenschappen. Het isomere 1.3.4.5 verbindt zich nog met zuren tot zouten.

Door inwerking van broom op metabroomaniline en op dibroomaniline 1.2.5 ontstaat een tetrabroomaniline 1.2.3.4.6. Door inwerking van broom op dibroomaniline 1.3.5 ontstaat een pentabroomaniline; allen vaste lichamen.

Joodanilinen zijn er slechts twee bekend en door reductie der para- en metajoodnitrobenzolen verkregen. Beide zijn gekristalliseerd. De paraverbinding ontstaat ook door directe inwerking van jood op aniline.

Hydroxyderivaten van het aniline zijn er twee bekend, die 1 OH bevatten, nl. het **ortho-** en het **paraamidophenol**. Zij ontstaan door reductie van de corresponderende nitroso- en nitroverbindingen, alsmede door de verhitting van het zuur dat, behalve de beide genoemde groepen, een carboxylgroep bevat. Het zijn beide gekristalliseerde verbindingen, die in koud water moeilijk oplosbaar zijn. Zij geven goed gekristalliseerde verbindingen met zuren, maar niet met basen. Het phenol-karakter wordt door de NH_2 -groep overschaduwd.

De orthoverbinding geeft met mierenzuur verhit methenylamidophenol $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{N}\rangle\text{CH}$ en met azijnzuuranhydride aethenylamidophenol $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{N}\rangle\text{C}-\text{CH}_3$, waaruit door H_2O opneming acetylamidophenol $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{NH}-\text{C}\begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{O} \end{array}\text{CH}_3$ ontstaat.

De paraverbinding geeft met azijnzuuranhydride slechts een diacetylparaamidophenol.

Alleen de paraverbinding geeft bij oxydatie met MnO_2 en SO_4H_2 chinon. Men kent ook gechlorde amidophenolen.

Een aniline met twee hydroxylgroepen is het **phloramine**, dat uit het phloroglucine verkregen wordt door

behandeling met ammoniak, hetzij als gas, hetzij in waterige oplossing. Hierbij wordt eene OH-groep door NH_2 vervangen. Het is gekristalliseerd, weinig oplosbaar in water, en geeft met zuren kristalliseerende zouten.

Een sulfozuur van het aniline en wel hoofdzakelijk de paraverbinding krijgt men bij behandeling van aniline met zwak rookend zwavelzuur. In kleine hoeveelheid ontstaat hierbij de orthoverbinding. De metaverbinding is door reductie van het metanitrobenzolsulfozuur bereid. Alle kristalliseeren, de paraverbinding is moeilijk in koud water oplosbaar. Het is duidelijk dat de andere H-atomen in het benzol weder door Br, NO_2 enz. vervangen kunnen worden.

Wij moeten hierbij nog noemen het **thioaniline**

$\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{NH}_2}{\text{S}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{NH}_2}{\text{S}}$, dat verkregen wordt als men ani-

line met zwavel verhit, onder vorming van zwavelwaterstof, ten koste van waterstofatomen uit de benzolrest; beter gaat het als eene stof tegenwoordig is, die het gevormde SH_2 wegneemt, bv. loodoxyde. Hetzelfde lichaam ontstaat ook uit phenylsulfide door dit te nitreeeren en het nitroproduct te reduceeren. Het is een gekristalliseerd lichaam, dat in koud water bijna onoplosbaar is en met zuren gekristalliseerde zouten geeft; uit dimethylaniline met chloorzwavel is een dithiodime-

thylaniline verkregen. $\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{S}}-\overset{\text{N}(\text{CH}_3)_2}{\text{S}}-\text{C}_6\text{H}_4$

Nitrosoverbindingen van het aniline met de nitroso-groep in de benzolkern zijn nog niet bekend, maar wel van het dimethylaniline en diaethylaniline. Zij ontstaan door de inwerking van salpeterigzuur op dimethyl- of diaethylaniline. Het beste door bij eene afgekoelde alcoholische oplossing van zoutzuur dimethylaniline,

met overmaat van zoutzuur, voorzichtig amylnitriet te voegen. Er vormt zich dan het zoutzure zout, waaruit het **nitrosodimethylaniline** door natriumcarbonaat wordt vrij gemaakt. Het kristalliseert in groene metaalglanzende blaadjes. Het vormt eene fraaie verbinding met aniline, die in staalblauwe glanzende naalden kristalliseert. Zij bestaat uit 2 molec. nitrosodimethylaniline met 1 mol. aniline, soortgelijke moleculaire verbindingen ontstaan ook met phenol, zilvernitraat enz. Door verwarming met verdunde natronloog wordt het omgezet in dimethylamine en nitrosophenol, hierdoor kan het zoowel tot bereiding van het dimethylamine als van het nitrosophenol dienen. Bij oxydatie met rood bloedloogzout, kaliumpermanganaat enz. geeft het een nitrodimethylaniline en wel de paraverbinding, zooda de nitrosogroep ten opzichte van de amidogroep op de paraplaats staat. $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NO} \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$.

Nitroverbindingen van het aniline kunnen niet direct uit het aniline verkregen worden, dit geeft nitrophenol, maar wel als de waterstofatomen van de groep NH_2 vervangen zijn, bv. in dimethylaniline; men nitreert in eene azijnzure oplossing om de reactie te matigen, maar uit de zoo verkregen verbindingen is het lastig, zoo niet ondoenlijk, de methylgroepen te verwijderen; derhalve maakt men beter gebruik van acetanilide en nitreert dit, men krijgt dan het para-, nevens het orthonitroacetanilide, waaruit door behandeling met alkaliën het **para-** en **orthonitraniline** verkregen worden. Zij ontstaan ook uit het para- en orthonitrobroombenzol, door lang verhitten met ammoniak, want zooals wij vroeger opmerkten, de halogenen zijn onder den invloed der nitrogroep voor uitwisseling vatbaar; verder uit de methylaethers van het para- en orthonitrophenol met ammoniak. Deze

laatste reactie is analoog aan de vorming der amidén, uit de samengestelde aethers van zuren met ammoniak, en duidt op den meer zuren aard van de nitrophenolen. Alle drie de mononitroanilinen kunnen ook bereid worden uit de drie dinitrobenzolen door gedeeltelijke reductie, bv. met alcoholisch zwavelammonium. De ortho- en meta-verbinding zijn geel, de para- oranjekeurig, de ortho- en meta- zijn eenigszins oplosbaar in water, de para-zoo goed als onoplosbaar. De paraverbinding heeft het hoogste smeltpunt. Door koken met natronloog wordt in de paraverbinding de amidogroep uitgedreven en door OH vervangen. Alle drie de nitroanilinen zijn gekristalliseerd en geven zouten, die van het metanitriline zijn nog zwakker dan die van het ortho- en paraderivaat; zij worden door water reeds ontleed.

Dinitroanilinen worden op analoge wijze als de mononitroverbindingen bereid. Het zijn gele gekristalliseerde lichamen, die geen zouten leveren. Bekend zijn 1.2.4, en 1.2.6, als NH_2 op 1 staat. Door behandeling van een der dinitroanilinen met kaliloog wordt NH_3 vrij en ontstaat een dinitrophenol.

Evenzoo ontstaat uit een der dinitrodimethylanilinen, een dinitrophenol en dimethylamine. Het isomeer wordt niet aangegrepen.

Trinitroaniline of pikramide 1.2.4.6 wordt verkregen uit het trinitrochlorobenzol of pikrylchloride met alcoholische ammoniak of uit de aethers van het pikrinezuur met ammoniak, bij de gewone temperatuur. Het is dus het amide van het pikrinezuur; dienovereenkomstig wordt het door alkaliën, onder NH_3 ontwikkeling, in pikrinezuur omgezet. Men verkrijgt het 't best door het pikrylchloride met droge koolzure ammoniak te zamen te wrijven en vervolgens met kokend water uit te trekken; het blijft dan terug. Het vormt oranjerode naal-

den, die zeer fraaie dubbelverbindingen leveren met koolwaterstoffen.

Laat men aniline op pikrylchloride werken, dan ontstaat een pikranilide of trinitrodiphenylamine, dat zeer

fraai kristalliseert in roode naalden. $C_6H_2-\left\{ \begin{array}{l} (NO_2)_3 \\ NH-C_6H_5 \end{array} \right.$.

Het dinitrobroombenzol geeft met aniline een dinitrodiphenylamine $C_6H_3-\left\{ \begin{array}{l} (NO_2)_2 \\ NH.C_6H_5 \end{array} \right.$.

Uit diphenylamine, uit methyldiphenylamine en uit nitrosodiphenylamine ontstaat met salpeterzuur hexa-

nitrodiphenylamine $C_6H_2-\overset{(NO_2)_3}{\underset{H}{N}}-C_6H_2(NO_2)_3$, dat

als oranje kleurstof onder den naam van *aurantia* toepassing vindt. Bij nitreering in azijnzure of alcoholische oplossingen ontstaan minder genitreeerde derivaten, als tetranitrodiphenylamine enz.

Uit pikrylchloride en nitroaniline krijgt men een iso-

meer $C_6H_4-\overset{NO_2}{\underset{H}{N}}-C_6H_2(NO_2)_3$. Door het phenylamine in

azijnzure oplossing met salpeterzuur en amylnitriet te behandelen krijgt men mono- en dinitronitrosodiphenylamine, waaruit, bv. door alcoholische kaliloog, de nitroso-groep verwijderd wordt en mono- en dinitrodiphenylamine ontstaan, die onder den naam van *citronine*, als kleurstof in den handel gebracht worden.

Halogenbevatende nitroanilinen krijgt men door behandeling van nitrodichloor- en dibroombenzolen met ammoniak of door nitreeren van de chloor- en broomacetaniliden en ontleding door alkaliën; ook door inwerking van broom op de oplossing der nitroanilinen in zoutzuur.

Hydroxybevatende nitroanilinen zijn door gedeelte-

lijke reductie der dinitrophenolen met zwavelammonium verkregen, doch niet alle nitrophenolen worden even gemakkelijk gereduceerd door dit reductiemiddel.

Een **dinitroamidophenol** of pikraminezuur wordt gevormd door gedeeltelijke reductie van het pikrinezuur, door H_2S in de *alcoholische* oplossing van het NH_3 zout te leiden; door azijnzuur kan men het in vrijheid zetten. Het vormt roode naalden, die in water weinig oplosbaar zijn; de zouten zijn oplosbaar in water en rood gekleurd.

Door volkomen reductie, bv. met tin en ClH , van de dinitrobenzolen en van de mononitroanilinen, alsmede door verhitting van de zuren die, behalve de carboxyl-groep, twee amidogroepen bevatten, krijgt men de **diamidobenzolen** of phenyleendiaminen, die, daar zij twee groepen NH_2 bevatten, met twee moleculen van een éénbasisch zuur, zouten leveren. Zij zijn gekristalliseerd, in water gemakkelijk oplosbaar en kleuren zich zeer gemakkelijk aan de lucht; de orthoverbinding geeft met Fe_2Cl_6 roode naalden van eene imidoverbinding. Met mierenzuur verhit geeft zij eene methenylverbinding

$C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} H \\ N \\ N \end{array} \right\rangle CH$, met azijnzuur $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} H \\ N \\ N \end{array} \right\rangle C-CH_3$ eene aethenylverbinding.

De paraverbinding geeft bij oxydatie met MnO_2 en SO_4H_2 gemakkelijk chinon.

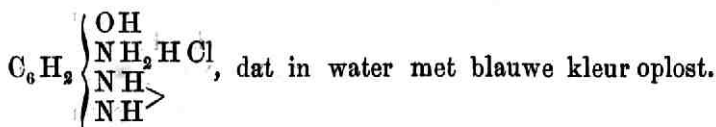
Door reductie van het nitrosodimethylaniline ontstaat een dimethyldiamidobenzol $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} NH_2 \\ N(CH_3)_2 \end{array} \right.$.

Door volkomen reductie der dinitrophenolen met Sn en zoutzuur ontstaan diamidophenolen.

Een **diamidontrophenol** wordt verkregen door de waterige oplossing van ammoniumpikraat met H_2S te behandelen. Het geeft zoowel met basen als met zuren zouten.

Triamidobenzol 1.2.4 ontstaat door reductie van het corresponderende dinitroaniline, met tin en zoutzuur, of uit het zuur, dat ééne carboxyl- en drie amidogroepen bevat. Het is gekristalliseerd, in water gemakkelijk oplosbaar en geeft met zuren zouten. Met geconcentreerd zwavelzuur en een spoor salpeterzuur ontstaat eene donker blauwe oplossing.

Een **triamidophenol** is in vrijen toestand onbekend. Het joodwaterstofzure zout ontstaat bij de reductie van pikrinezuur met jood en phosphor. Door inwerking van tin en zoutzuur op pikrinezuur krijgt men een dubbelzout van chloorwaterstofzuur triamidophenol met tinchloruur, waaruit men door zwavelwaterstof het eerste in vrijheid zet. Het zout wordt door zwak alkalische vloeistoffen, zelfs door bronwater, fraai blauw. Door eene geconcentreerde oplossing van Fe_2Cl_6 ontstaan blauwe naalden van chloorwaterstofzuur **amidodiimidophenol**,

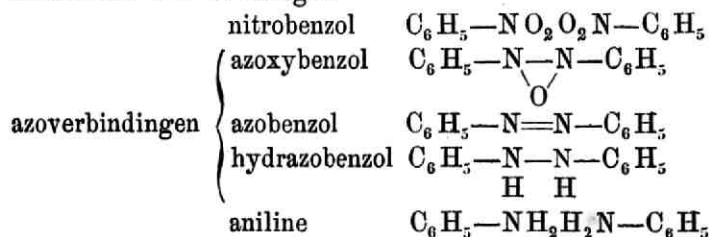


Door verwarming met verdunde zuren wordt deze verbinding ontleed, er schijnt eene imidogroep door OH vervangen te worden. Het gevormde lichaam is kleurloos. Door behandeling met reduceerende middelen in zure vloeistoffen, ontstaat ook eene kleurlooze verbinding, die evenwel geen triamidophenol schijnt te zijn. Op dezelfde wijze ontstaat uit het trinitroresorcine een zout van het **triamidoresorcine**, dat in vrijen toestand niet bekend is. Met Fe_2Cl_6 levert het evenzoo een zoutzuur amidodiimidoresorcine, dat kersrood gekleurd is en waaruit door NH_3 het **amidodiimidoresorcine**, dat in koud water onoplosbaar is, wordt verkregen.

d. *Diazo-, azo- en hydrazineverbindingen.*

Zooals wij reeds opmerkten zijn de amidoverbindingen de eindproducten der reductie van nitroverbindingen. Wij kunnen evenwel, door sommige zuurstofonttrekkende middelen op nitroverbindingen te laten inwerken, lichamen krijgen, die tusschen de nitro- en amidoverbindingen in liggen. Deze lichamen kunnen wij ons ook verschaffen door inwerking van sommige waterstofonttrekkende middelen op de amidoverbindingen.

Het zijn de zoogenaamde **azoverbindingen**; zij worden gevormd uit twee moleculen nitrobenzol waarvan de stikstofatomen zich vereenigen.

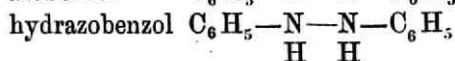
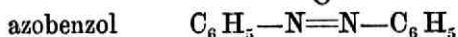
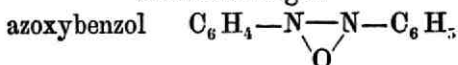


Zij staan in nauw verband tot twee andere klassen van lichamen, de **diazoverbindingen** en de **hydrazineverbindingen**. De eerste worden meestal door salpeterigzuur uit de amidoverbindingen verkregen, de laatste onder andere door toevoegen van waterstof aan de diazoverbindingen. In deze drie klassen van lichamen treffen wij eene phenylgroep aan, waarvan één H-atoom door twee met elkander verbonden N-atomen vervangen is; het is duidelijk dat minstens één der N-atomen dan nog met een ander element of groep verbonden moet zijn. In de eerstgenoemde klasse, die het bestendigste is, de azoverbindingen, is het tweede stikstofatoom met eene koolwaterstofrest verbonden en van daar juist hunne bestendigheid. In de diazoverbindingen, die zeer

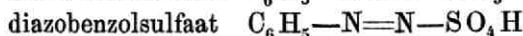
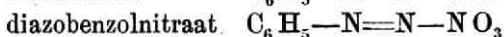
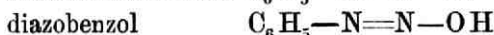
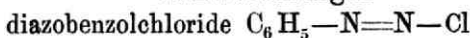
onbestendig zijn, is dit N-atoom met eene andere groep of element verbonden, bv. met halogenen, OH, resten van zuren enz.; terwijl de N-atomen altijd dubbel aan elkaar gebonden zijn. In de hydrazinen eindelijk zijn de N-atomen altijd enkel aan elkaar gebonden en het tweede meestal met waterstof verzadigd.

Wij hebben dus deze serie:

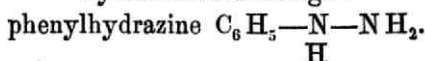
azoverbindingen



diazoverbindingen



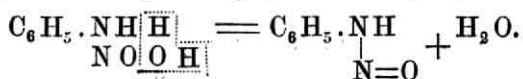
hydrazineverbindingen



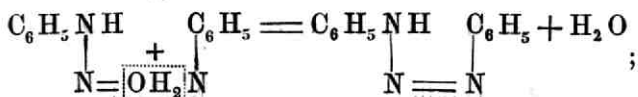
Wij zien dat het azobenzol in zeer nauw verband staat tot de diazobenzolverbindingen, want het bezit dezelfde groep $C_6H_5-N=N-$ als deze en kan ook uit hen bereid worden; verder zien wij dat het hydrazobenzol phenylhydrazine is, waarin één H-atoom van de groep NH_2 door C_6H_5 is vervangen.

Wij zullen het eerst de diazobenzolverbindingen bespreken. Zooals wij weten werkt het salpeterigzuur op de amidoderivaten, evenals op het ammoniak, d. w. z. onder vrijwording van N_2 , ontstaan water of andere hydroxylverbindingen. Dit is evenwel het einde der reactie en bij de aromatische lichamen kunnen wij de tusschenproducten krijgen; dit zijn de diazoverbindingen. Zij bevatten alle de groep $-N=N$ in de plaats van één

waterstofatoom van het benzol en deze groep $C_6H_5-N=N-$ is dan nog met andere elementen of groepen vereenigd. Om een inzicht in de vorming dezer verbindingen te verkrijgen, herinneren wij ons aan de werking van het salpeterigzuur op de secundaire aminen. Wij weten dat daarbij nitrosaminen ontstaan, d. w. z. dat het H-atoom van de ammoniakrest met de groep OH van het salpeterigzuur water vormt, terwijl de groep N=O de plaats van de waterstof inneemt. Wij mogen dus wel aannemen dat ook dit het begin van het proces zal zijn bij de inwerking van salpeterigzuur op ammoniak of op primaire aminen, maar het proces gaat onmiddellijk verder; bv.

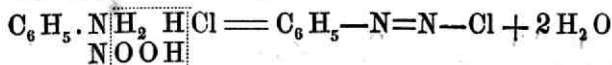


en dan door de inwerking van het amine op de ontstane nitrosoverbinding



te meer mogen wij dit aannemen, omdat reeds analoge werkingen van nitrosaminen op aminen bekend zijn. Het proces kan ook op deze wijze verlopen: dat het nog overgebleven H-atoom van het nitrosamine met één H-atoom van het amine en de O van de nitroso-groep als water uittreden, aldus:

$C_6H_5 \cdot N \begin{array}{|c|} \hline H \\ \hline N=O \\ \hline \end{array} \begin{array}{|c|} \hline H \\ \hline H \\ \hline \end{array} N-C_6H_5$ Dit is meer in overeenstemming met de inwerking van het salpeterigzuur op de zouten der aromatische aminen, bv.



of $C_6H_5 \cdot N \begin{array}{|c|} \hline H_2 \\ \hline NO_2 \\ \hline \end{array} HNO_3 = C_6H_5-N=N-NO_2 + 2H_2O$ enz.

Deze omzettingen zijn van veel gewicht, omdat wij daardoor de relatieve plaatsing der nitro-, amidogroepen enz. bepalen kunnen, als wij die der OH- of der halogeenvverbindingen kennen en omgekeerd en tevens dienen zij als bereidingswijzen voor de isomeren, die wij niet direct verkrijgen kunnen.

De diazobenzolverbindingen ontledeu zich soms van zelf en bij het slaan er op met een hamer onder heftige explosie. Door ze te brengen in eene overmaat van sterke kaliloog ontstaat het diazobenzolkali $C_6H_5.N=N-OK$ eene gekristalliseerde verbinding, waaruit door dubbele ontleding, de overige metaalverbindingen bereid kunnen worden, als van barium, lood, zink, zilver enz.

Door azijnzuur wordt uit het diazobenzolkali eene gele olie met eigendommelijken reuk neergeslagen, die uiterst onbestendig is en zich snel, onder stikstofontwikkeling ontleedt, men houdt haar voor het diazobenzolhydroxyde $C_6H_5.N=N-OH$.

De diazobenzolverbindingen zijn, door de dubbele binding tusschen de N-atomen, geschikt voor additie, wij zien dit met broom; voegt men bij eene oplossing van het nitraat broomwater in overmaat, dan slaat eene bruine olie neer, die tot gele kristallen stolt. Dit is het diazobenzolperbromide $C_6H_5.N=N-Br$, dat

bij inwerking van ammoniak diazobenzolimide levert $C_6H_5.N=N$.

Door inwerking van NH_3 op diazobenzolverbindingen ontstaat geen diazobenzolamide, wel ontstaan gesubstitueerde amiden als men aminen gebruikt, bv. met dimethylamine ontstaat diazobenzoldimethylamide $C_6H_5.N=N-N\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ en met aniline het correspondee-

rende anilide, dat ook direct uit salpeterigzuur en aniline ontstaat.

Het **diazobenzolanilide** of diazoamidobenzol $C_6H_5N=N-NHC_6H_5$ kan men zich gemakkelijk in groote hoeveelheden verschaffen, door 2 molec. aniline met aether verdund en 1 molec. amylnitriet te vermengen en te laten verdampen. Er vormen zich nevens amylnitriet gele kristallen van diazobenzolanilide. Bij de behandeling van het diazobenzolnitraat met weinig neutraal of zuur kaliumsulfiet in de koude, ontstaat een diazobenzolsulfonzuurkalium $C_6H_5N=N-SO_3K$, nevens KNO_3 . Met kaliumphenolaat ontstaat eene azoverbinding, waarover later.

In de rest van het benzol kunnen de H-atomen nog vervangen zijn door halogenen of door andere groepen; deze lichamen ontstaan uit de overeenkomstige anilinderivaten bv. uit broomaniline een diazobroombenzol, uit chlooraniline diazochloorbenzol, uit nitroaniline diazonitrobenzol enz.

Ook hydroxylderivaten of diazophenolderivaten zijn bekend, tot nog toe evenwel niet het diazophenol in vrijen toestand. Men verkrijgt de zouten uit die der amidophenolen door behandeling met NO_2H in alcoholische oplossing. Het nitraat ontstaat ook door de inwerking van NO_2H op phenol, of op nitrosophenol, in eene afgekoelde aetherische oplossing. De waterige oplossing van het paradiazophenolsulfaat wordt bij koking ontleed in stikstof en hydrochinon.

Is in de benzolrest nog een H-atoom vervangen door een halogeen of door NO_2 , dan schijnt het diazophenol in vrijen toestand te kunnen optreden. Deze verbindingen ontstaan natuurlijk op dezelfde wijze als de vorige uit gesubstitueerde amidophenolen; bv. diazonitrophenol diazochloorphenol enz., vermoedelijk is hierin de OH-

groep, die aan de N verbonden is, met 1 H van de OH-groep

van het phenol als H_2O uitgetreden bv. $C_6H_3 \begin{cases} N=N \\ O \\ NO_2 \end{cases}$.

Hetzelfde ontmoeten wij bij de sulfozuren, bv. amidobenzolsulfozuren geven diazoverbindingen, die evenwel geene verbindingen geven met zuren en waarschijn-

lijk aldus zijn samengesteld $C_6H_4 \begin{cases} -N=N \\ SO_3 \end{cases}$; de H van de SO_3H -groep is dan uitgetreden met de OH van het diazobenzol, als H_2O .

Uit de diazoverbindingen ontstaan de zoogenaamde azoverbindingen als men aan het tweede N-atoom eene rest van een koolwaterstof brengt; gemakkelijk is dit niet door de weinige bestendigheid der diazoverbindingen, die geene heftige reacties toelaten. De aan het tweede N-atoom verbonden koolwaterstofrest kan, of eene benzolrest, of eene rest van eene andere koolwaterstof zijn. In 't laatste geval heeft men gemengde azoverbindingen, bv. azophenylaethyl (waarover later). In de andere koolwaterstofrest kan ook substitutie plaats gevonden hebben; zoo kent men bv. nitroverbindingen, die men verkrijgt door de natriumverbindingen van de nitroderivaten der verzadigde koolwaterstoffen op diazobenzolverbindingen in zeer verdunde oplossingen te laten wer-

ken, bv. natriumnitroaethaan $\begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ C \\ | \\ H \\ | \\ Na \\ | \\ NO_2 \end{array}$ op diazobenzolnitraat geeft $C_6H_5-N=N-C \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ H \\ | \\ NO_2 \end{array}$ diazobenzolnitraat

troaethaan, dat zich als een zuur gedraagt en prachtig goudgele kristallen levert; ook eenige homologen zijn bereid.

Door de inwerking van phenolen en van aniline gaan de diazoverbindingen in derivaten van **azobenzol** of diazobenzolphenyl $C_6H_5N=N-C_6H_5$ over.

Het azobenzol zelf ontstaat door onvolkomen reductie van het nitrobenzol, wanneer uit twee moleculen al de zuurstof wordt weggenomen, bv. met alcoholische kali, en zinkstof, natriumamalgama enz.; zelfs bij de reductie met ijzer en azijnzuur wordt het gevormd. Evenzoo ontstaat het door waterstofwegnemende middelen, bv. kaliumpermanganaat, op aniline te laten werken. Ook uit nitrosobenzol en anilineacetaat wordt het gevormd, alsmede uit halogeenanilinen met natrium. Hier werkt het Na substitueerend op de H-atomen van de NH_2 -groep, de vrij wordende waterstof vervangt het broom en uit de natriumverbinding van het aniline C_6H_5NHNa of $C_6H_5NNa_2$ wordt door oxydatie aan de lucht azobenzol gevormd. Het azobenzol is onontleed vluchtig en kan dus gedistilleerd worden. Het kristalliseert in roode platen, die in water zoo goed als onoplosbaar zijn. Het verbindt zich met één molecuul benzol, ook met Br_2 , BrH , ClH enz. Men kent er halogeen- en hydroxylderivaten van. Het laat zich nitreeren en geeft met rookend zwavelzuur sulfozuren. Door reductie van het nitroderivaat ontstaat een amidoderivaat; dit en de hydroxylderivaten laten zich ook uit de diazoverbindingen vormen. Een **oxyazobenzol** ontstaat uit diazobenzolnitraat met kaliumphenolaat. Hetzelfde ontstaat als men diazobenzolnitraat met bariumcarbonaat behandelt, omdat dan phenol geboren wordt. Hierbij zou men een phenyl-aether van het diazobenzol $C_6H_5N=N-O-C_6H_5$ verwachten; het schijnt echter dat er eene omzetting plaats heeft, analoog aan die, welke wij ook bij de amidoverbindingen aantreffen; want daar het lichaam zouten vormt en zich geheel als phenol gedraagt, moet men het

voor $C_6H_5N=N-C_6H_4OH$ houden. Het ontstaat ook bij de smelting van azobenzolsulfozuur met KOH . Als men resorcine gebruikt ontstaan twee isomere dioxyazobenzolen, die natuurlijk de beide OH -groepen in ééne benzolrest bezitten en wel ten opzichte van elkaar in metaplacering $C_6H_5N=N-C_6H_5(OH)_2$; het zijn prachtig roode verbindingen. Door Cl en Br op de orthoamidophenolen te laten werken krijgt men derivaten van orthoazophenol. Uit het phenetol, door het nitrophenetol met zink en alcoholische kali te behandelen, krijgt men azophenetol en hieruit door HCl het **azophenol**, dat ook uit nitro- en nitrosophenol door smelting met kali gevormd wordt. In deze verbindingen bevinden zich de hydroxylgroepen in de beide phenylresten en kunnen daarin weder verschillende plaatsen, ten opzichte van de stikstofatomen hebben, naar gelang men van de verschillende nitrophenolen

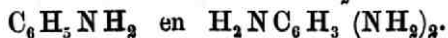
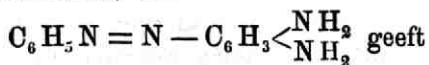
uitgaat. Het azophenol is dus $C_6H_4 \left\langle \begin{matrix} OH \\ N=N \end{matrix} \right\rangle - C_6H_4OH$ en wel kent men de dipara- en de diorthoverbinding.

Amidoazobenzolen krijgt men door de inwerking van de verbindingen der aminen met zuren op diazobenzolanilide of diazobenzolnitraat. Lossen wij diazobenzolanilide in alcohol op en voegen een weinig van een anilinezout toe, dan heeft er eene omzetting plaats, die na eenige dagen bij de gewone temperatuur afgeloopen is. Het diazobenzolanilide $C_6H_5N=N-NH-C_6H_5$ is dan in **amidoazobenzol** $C_6H_5N=N-C_6H_4-NH_2$ overgegaan; een lichaam dat zich als een amine gedraagt en dus met zuren, bv. ClH , zouten levert, die evenwel zeer onbestendig zijn. Het amidoazobenzol zelf is eene geelgekleurde gekristalliseerde stof; het chloorwaterstofzure zout is violetblauw. Het ontstaat natuurlijk ook bij de reductie van nitroazobenzol met zwavelammonium en uit diazobenzoldimethylamide door inwerking van chloorwaterstofzuuraniline. Door

reductie met tin en zoutzuur gaat het in aniline en paradiamidobenzol over. De splitsing heeft dus plaats daar waar de dubbele binding is tusschen de N-atomen. Uit het ontstaan van het paradiamidobenzol volgt, dat de groep NH_2 , ten opzichte van de diazobenzolgroep, op de paraplaats staat. Het amidoazobenzol geeft dan ook door distillatie met MnO_2 en SO_4H_2 chinon.

Een **diamidoazobenzol** ontstaat als men in plaats van zoutzuur aniline, metaphenyleendiamine (metadiamidobenzol) op het diazobenzolanilide laat werken. Het ontstaat ook uit diazobenzolnitraat met phenyleendiamine en derhalve ook als men salpeterigzuur laat werken op een mengsel van aniline en phenyleendiamine. Het diamidoazobenzol is eene prachtig roode verbinding, die den naam van chrysoïdine draagt. De zouten van het chrysoïdine, zoowel als het sulfozuur, worden als kleurstoffen gebezigd.

Men ziet gemakkelijk in, dat de theorie verschillende isomeren der amido- en diamidoazobenzolen aangeeft, zelfs al is het dat, in 't laatste geval, alleen het metadiamidobenzol deze verbindingen levert. Men heeft in de reductie door middel van zwavelammonium, nog beter door tin en zoutzuur, een middel om de plaats, waar zich de diazogroep aangehecht heeft, te bepalen; bij de volkomen reductie toch, zal, zooals wij reeds bespraken, de dubbele binding tusschen de beide N-atomen opgeheven en daardoor ten slotte splitsing veroorzaakt worden; één N-atoom blijft met het amido- of diamidobenzol verbinden, het andere met de phenylrest. De laatste groep geeft dan aniline, de andere een diamido- of triamidobenzol, bv.




Uit het chrysoïdine ontstaat triamidobenzol 1.2.4.; de diazogroep heeft zich alzoo naast een der aanwezige amidogroepen en tegenover de tweede, maar niet tusschen hen in geplaatst.

Een **triamidoazobenzol** ontstaat uit metadiamido-benzol met salpeterigzuur. Hier bevindt zich ééne amido-groep in de eene en twee in de andere phenylrest. $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_3(\text{NH}_2)_2$. Het wordt als kleur-stof onder den naam van *phenyleenbruin* of *vesuvine* gebruikt.

Het is duidelijk dat van al deze amidoverbindingen derivaten kunnen gemaakt worden, zooals methyl-, acetylverbindingen enz.

Bij de inwerking van salpeterigzuur op het orthodia-midobenzol ontstaat een lichaam, dat dezelfde empirische samenstelling bezit als het diazobenzolimide, maar ver-

moedelijk deze samenstelling heeft: C_6H_4  amid-azophenyleen.

Van de lichamen, die twee N-atomen, welke enkel aan elkander gebonden zijn, in de plaats van een H-atoom van het benzol bevatten, behandelen wij in de eerste plaats de hydrazinen. Zij ontstaan door de reduc-tie der nitrosaminen, en van sommige andere verbindingen, zooals het diazobenzolanilide of de diazobenzol-sulfonzure zouten. In het eerste geval krijgt men een gesubstitueerd phenylhydrazine, in 't laatste geval phenylhydrazine. Wij bespreken dit dus het eerst.

Het diazobenzolanilide (of het diazobenzoldiaethylamide) geven bij behandeling met zink en azijnzuur, onder opneming van waterstof, **phenylhydrazine**. $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ geeft $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ en $\text{H}_2\text{N} - \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Beter verschaft men het zich door het diazobenzol-chloride op kaliumsulfiet te laten werken; er ontstaat dan diazobenzolsulfonzuurkalium $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{N} - \text{SO}_3\text{K}$;

dit neemt onder den invloed van reductiemiddelen, bv. zwaveligzuur, nog beter zink en azijnzuur, twee waterstofatomen op en gaat in phenylhydrazinesulfonzuurkalium over $C_6H_5N-N-SO_3K$. Kookt men dit met zout-



zuur, dan ontstaat chloorwaterstofzuurphenylhydrazine $C_6H_5N-NH_2HCl$, waaruit door natronloog het phe-



nylhydrazine kan worden vrijgemaakt.

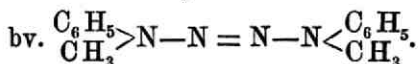
Het is boven $23^\circ C$. eene kleurlooze vloeistof, bij lager temperatuur vormt het kleurlooze kristallen. De zouten zijn kleurloos; karakteristiek is de gemakkelijke oxydeerbaarheid (zelfs door de Fehlingsche vloeistof). Hierdoor kunnen vele substitutieproducten van Cl, Br, J, NO_2 enz. niet uit het hydrazine verkregen worden, maar alleen uit de corresponderende anilinederivaten.

Met broomaethyl enz. levert het producten, waarin de H van de NH-groep vervangen is, bv. $C_6H_5 > N-NH_2$, en ook door verdere opneming van C_2H_5Br ammoniumhydroxydederivaten. Met salpeterigzuur ontstaat een nitrosoderivaat $C_6H_5N < \begin{array}{c} NH_2 \\ NO \end{array}$, waaruit gemakkelijk, door waterverlies, bv. bij verwarming met verdunde kaliloog, diazobenzolimide gevormd wordt. Kortom het levert, daar het ook de groep NH_2 bevat, derivaten analoog aan die, welke uit het NH_3 en de aminen ontstaan.

Door oxydatie van het phenylhydrazine en zijne verbindingen ontstaan weder diazobenzolverbindingen, bv. uit kaliumdisulfaat en hydrazine, te zamen verhit, ontstaat het hydrazinesulfonzure zout, dat zich zeer gemakkelijk door kwikoxyde of kaliumdichromaat tot diazobenzolsulfonzuurkalium laat oxydeeren. Hetzelfde gebeurt als men de phenylhydrazinezouten met kwikoxyde oxydeert.

Door reductie der nitrosaminen krijgt men, zooals reeds opgemerkt is, phenylhydrazine, waarin de H van de NH-groep door eene koolwaterstofrest vervangen is. Uit diphenylnitrosamine ontstaat bv. diphenylhydrazine $\text{C}_6\text{H}_5 > \text{N} - \text{NH}_2$, uit aethylphenylamine aethylphenylhydrazine $\text{C}_2\text{H}_5 > \text{N} - \text{NH}_2$ enz.

Laat men op deze hydrazinen NO_2H werken dan ontstaat stikstofoxydule N_2O en in de plaats van NH_2 komt $\text{N} = \text{O}$. Bij de oxydatie dezer hydrazinen met HgO ontstaan vermoedelijk tetrazonverbindingen;



Tot eene bijzondere klasse van hydrazinen behoort het lichaam, dat isomeer is met het diphenylhydrazine, nl. het **hydrazobenzol** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} - \text{N} - \text{C}_6\text{H}_5$.



Dat het geheel andere eigenschappen heeft ziet men uit de formule. Het bevat de groep NH_2 niet meer, is dus geen primair amine. Wij zien de betrekking, waarin het tot het azobenzol staat, waaruit het ook door H-nascens gevormd wordt, bv. met zinkstof en kaliloog, met natriumamalgama, zwavelammonium enz. Het is een gekristalliseerd in water bijna onoplosbaar lichaam. Het kleurt zich zeer snel aan de lucht, het gaat uiterst gemakkelijk door oxydatie weer in azobenzol over. Bij verhitting geeft het azobenzol en aniline. Opmerkelijk is zijn gedrag tegen zuren. Het verbindt er zich niet mede, maar ondergaat eene omzetting, d. w. z. er worden twee groepen NH_2 geboren ten koste van twee H-atomen der phenylgroepen, die zich aan elkander binden. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} - \text{NH} - \text{C}_6\text{H}_5$ geeft $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 - \text{NH}_2 \end{array}$ dia-

midodiphenyl of benzidine, dat zich met zuren verbindt.

Met salpeterigzuur levert hydrazobenzol eene nitroso-verbinding, zooals de secundaire aminen.

Er zijn verscheidene derivaten van het hydrazobenzol bekend, die wel niet direct, maar toch uit corresponderende verbindingen verkregen kunnen worden, bv. uit meta-nitroaniline ontstaat een hydrazodiamidobenzol, dat in iedere phenylrest eene groep NH_2 heeft. Een isomeer ontstaat door reductie van dinitroazobenzol met eene kokende alcoholische oplossing van zwavelammonium; men noemt het diphenine. Het geeft door verdere reductie paradiamidobenzol en bij oxydatie met MnO_2 en SO_4H_2 chinon.

Het hydrazobenzol is het symmetrische diphenylhydrazine, d. w. z. het is phenylhydrazine, waarin één H-atom van de NH_2 -groep door C_6H_5 vervangen is. Het kan echter ook door resten van andere koolwaterstoffen vervangen zijn, bv. door C_2H_5 ; dit is het **phenylaethylhydrazine** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\underset{\text{H}}{\text{N}}-\underset{\text{H}}{\text{C}_2\text{H}_5}$ isomeer met

het niet-symmetrische $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 > \underset{\text{H}}{\text{N}}-\underset{\text{H}_2}{\text{N}}\text{H}_2$; terwijl eindelijk nog eene vierde klasse van hydrazinen bekend is, de tertiaire, waarin drie H-atomen van de groep $\text{N}-\underset{\text{H}_2}{\text{N}}-\underset{\text{H}_2}{\text{H}_2}$ vervangen zijn, bv. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 > \underset{\text{H}}{\text{N}}-\underset{\text{H}_2}{\text{N}}\text{C}_6\text{H}_5$.

Wij hebben dus vier klassen van hydrazinen te onderscheiden: 1^e de primaire hydrazinen bv. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}-\text{NH}_2$;

2^e de secundaire niet-symmetrische, bv. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_2\text{H}_5 > \text{N}-\text{NH}_2$;

3^e de secundaire symmetrische, bv. $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NH}-\text{NHC}_2\text{H}_5$;

4^e de tertiaire, bv. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5 > \text{N}-\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{N}}\text{H}$.

Opmerkenswaardig is het verschil dat zij toonen bij de oxydatie met HgO . De primaire worden onder stikstofontwikkeling geheel ontleed. De niet-symmetrische secundaire geven tetrazonverbindingen. De symmetrische secundaire geven azolichamen. De tertiaire blijven onveranderd. Op deze wijze is uit het symmetrische phenylaethylhydrazine **azophenylaethyl** $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{N}-\text{C}_2\text{H}_5$ verkregen.

Eindelijk moeten wij nog van het **azoxybenzol** gewagen, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}-\text{N}(\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$, het eerste reductieproduct van

twee moleculen nitrobenzol, dat bv. bij de behandeling van nitrobenzol met alcoholische kaliloof of andere reductiemiddelen ontstaat, en ook bij de oxydatie van aniline met kaliumpermanganaat gevormd wordt.

Het is eene geelachtige gekristalliseerde stof, die door verhitting, zoowel als bij reductie, azobenzol levert. Het azoxybenzol wordt door alkaliën en verdunde zuren niet aangegrepen. PCl_5 neemt er het zuurstofatoom uit weg, en er ontstaat azobenzol. Uit sommige halogeennitrobenzolen (niet uit alle) ontstaan halogeenderivaten van het azoxybenzol. Men kan het azoxybenzol nitreren tot mono-, di- en trinitroazoxybenzol. Voor het laatste lichaam is zeer karakteristiek dat het zich door CrO_3 laat oxydeeren, zoodat een oxytrinitroazoxybenzol en een dioxytrinitroazoxybenzol gevormd worden, die OH-groepen in de phenylrest bevatten.

Wij kunnen van deze verbindingen niet afstappen zonder even de aandacht te vestigen op eenige lichamen, die er uit ontstaan en toepassing gevonden hebben, ofschoon hunne structuur nog niet voldoende opgehelderd is.

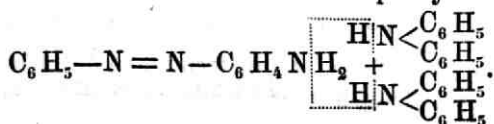
Zoo ontstaat bij de behandeling van nitrobenzol en aniline met ClH -gas, als water en ammoniakonttrekkend

middel, onder uittreding van deze beide lichamen, eene triphenyleendiamine genaamde stof, van de samenstelling. $C_{18}H_{12}N_2$.

$2 C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 = C_{18}H_{12}N_2 + NH_3 + 2 H_2O$.
 Hetzelfde lichaam ontstaat als men een mengsel van gelijke moleculen diphenylamine en nitrobenzol op dezelfde wijze behandelt.

Bij de inwerking van chloorwaterstofzuuraniline op chloorwaterstofzuuramidoazobenzol in alcoholische oplossing bij hooge temperatuur, ontstaat eene blauwe kleurstof *azodiphenylblauw* van de samenstelling $C_{18}H_{15}N_3$, onder gelijktijdige vorming van NH_4Cl ; verhit men het zoutzure zout dezer blauwe kleurstof, dan treedt NH_4Cl uit en er ontstaat weder triphenyleendiamine. Dezelfde blauwe kleurstof schijnt te ontstaan door verhitten van nitrobenzol met zoutzuuraniline, voornamelijk als er sporen van ijzerzouten aanwezig zijn. Verder vormt zij zich bij verhitting van azoxybenzol met chloorwaterstofzuuraniline en schijnt ook bij sommige oxydaties van het aniline op te treden, zij draagt dan den naam van *violaniline* en wordt als kleurstof aangewend, Zij is volkomen onoplosbaar in water en wordt door SO_4H_2 in een sulfozuur omgezet dat, hoewel ook onoplosbaar, toch oplosbare zouten levert, die fraai blauw zijn. Door verhitting van azoxybenzol met chloorwaterstofdiphenylamine is een triphenylviolaniline bereid.

Ook bij de verhitting van het zoutzure amidoazobenzol met diphenylamine ontstaat een lichaam, dat wellicht hier te huis behoort; het heeft de samenstelling $C_{36}H_{29}N_5$ en zou eene triazoverbinding kunnen zijn, gevormd uit 1 molec. amidoazobenzol en 2 mol. diphenylamine, bv.



Men heeft ook wel alle, bij de inwerking van zoutzure aminen op amidoazolichamen, onder vrijworden van NH_3HCl , ontstaande verbindingen, den naam van indulinen gegeven.

Analoge kleurstoffen ontstaan als men, in plaats van aminen, phenolen laat inwerken.

Bij de oxydatie van aniline met kaliumdichromaat en zwavelzuur ontstaat in de eerste plaats eene zeer donkere kleurstof, het *anilinezwart*, bij verdere oxydatie hydrochinon en chinon. Bedenkt men dat bij de oxydatie of waterstofonttrekking van het aniline, hydrazobenzol en hieruit door de zure vloeistof onmiddellijk benzidine kan ontstaan, dat, zooals wij vroeger reeds zeiden, diamidodiphenyl is $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}_2 \end{matrix}$, dan ziet men gemakkelijk de mogelijkheid in, dat bij die processen derivaten van andere koolwaterstoffen, die uit twee of meer phenyl- of phenyleengroepen gevormd zijn, ontstaan kunnen. De hier kortelijk aangehaalde reacties gelden ook voor de derivaten der homologe en meer samengestelde koolwaterstoffen.

VI. PHOSPHORHOUDENDE BENZOLDERIVATEN.

Nu wij de voornaamste stikstofhoudende verbindingen van het benzol besproken hebben zullen wij ook met weinige woorden de phosphor- en arsenikhoudende behandelen; vooral de eerste, omdat zij voor de kennis van de phosphorzuren niet zonder belang zijn. Leidt men de dampen van benzol en van PCl_3 te zamen herhaaldelijk door een gloeiende met stukjes puimsteen gevulde buis, dan ontstaat, nevens ClH , phosphenyldichloride $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$,

als eene kleurlooze vloeistof. Hetzelfde lichaam ontstaat ook bij de werking van PCl_3 op kwikphenyl. Het fosphenyldichloride verbindt zich met chloor tot een tetrachloride, dat vast is, met broom tot $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{PCl}_2\text{Br}_2$ en zelfs tot $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{PCl}_2\text{Br}_3$; met zuurstof tot $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{POCl}_2$ fosphenyloxychloride, met zwavel tot $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{PSCl}_2$ fosphenylsulfochloride. Door droog BrH schijnt het fosphenyldichloride in het corresponderende bromide over te gaan.

Met veel water levert het fosphenyldichloride fosphenyligzuur, dat een éénbasisch zuur is $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\overset{\text{H}}{\text{P}}\text{O}\cdot\text{OH}$. Het tetrachloride, het oxy- en het sulfochloride geven met water het fosphenylzuur $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{PO}(\text{OH})_2$, dat een tweebasisch zuur is; beide zuren zijn gekristalliseerde lichamen. Met weinig water ontstaat uit het fosphenylchloride, nevens andere lichamen, nog phenylphosphorwaterstof, een vast lichaam $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_4\text{H}$.

Met droog HJ levert het fosphenyldichloride, onder ontwikkeling van ClH , een vast lichaam $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}_2\text{J}_2\cdot\text{HJ}$, waaruit met alcohol het **phenylphosphine** ontstaat, eene onaangenaam riekende vloeistof, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$, die zich met HJ verbindt tot phenylphosphoniumjodide, en aan de lucht in phenylphosphineoxyde overgaat. Het fosphenyldichloride levert met zinkaethyl diaethylphenylphosphine $\text{C}_6\text{H}_5\text{—P}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, dat zich met chloor, met zuurstof en ook met aethyljodide verbinden kan.

Door fosphenyldichloride op kwikphenyl te laten werken ontstaat $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}$, dat door water in $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{OH}$ overgaat en bij oxydatie met salpeterzuur $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\cdot\text{O}\cdot\text{OH}$ diphenylphosphinezuur levert.

Verder kent men eene phosphorverbinding, analoog aan het diazobenzol, nl. het diphosfobenzol

$C_6H_5-P=O$. Men verkrijgt het door phosphenyldichloride op phosphorwaterstof te laten werken en het product met water of alcohol te ontleden. In het phosphenylzuur kan men ook in de phenylgroep andere elementen of groepen invoeren, bv. de nitro-, amido-, diazo- enz. groepen.

De verbindingen van het arsenik worden uit $AsCl_3$ en kwikphenyl bereid. Allereerst vormen zich de chloriden en daaruit, door water of alkaliën, de zuren.

VII. KOOLSTOFHOUDENDE DERIVATEN VAN HET BENZOL.

Wij moeten nu overgaan tot die benzolderivaten, bij welke koolstof, in plaats van waterstof, in het benzol is ingevoerd. Deze koolstof moet dan met andere elementen, bv. H, O, S, N enz. of met meerdere dezer elementen tegelijk verbonden zijn. Het eenvoudigste is wanneer zij met waterstof is verbonden. De intredende koolstofbevattende groep is dan eene rest van eene koolwaterstof uit ééne der vroeger behandelde reeksen. Men noemt deze substitueerende groep *de zijketen*. Duidelijk is het dat alle H-atomen van het benzol door dergelijke resten van koolwaterstoffen vervangen kunnen zijn, hetzij door dezelfde, hetzij door verschillende. Het benzolsubstitutieproduct krijgt daardoor, behalve eigenschappen van het benzol, nog die van eene of meer andere koolwaterstoffen en deze lichamen zijn dus evengoed gephényleerde derivaten van andere koolwaterstoffen bij welke wij, voor zooverre de benzolrest aangaat, de hier behandelde substitutieproducten telkens weer kunnen aantreffen en daarenboven al die derivaten, die door substi-

tutie in de zijketens kunnen ontstaan. Ofschoon deze lichamen dus substitutieproducten zijn van het benzol, zullen wij hen om hunne gemengde natuur onder een afzonderlijken titel behandelen, nl. als gephenyleerde koolwaterstoffen en ze telkens uit twee oogpunten bespreken: 1^e als benzolderivaten, 2^e als derivaten van andere koolwaterstoffen.

II. Gephenyleerde methaankoolwaterstoffen (en substitutieproducten).

A. Methaanderivaten.

a. *Toluol (en substitutieproducten).*

Treedt slechts één koolstofatoom met waterstof verbonden in het benzol, dan vormt zij de groep CH_3 en wij hebben dus $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CH}_3$ methylbenzol. Zooals de formule ons doet zien bevat dit lichaam de resten van benzol en van methaan en zal dus eenige eigenschappen van deze beiden hebben. Wat zijne vormingswijzen aangaat, wij weten dat aan het gehalogeneerde benzol door natrium het halogeen onttrokken kan worden, evenzoo aan gehalogeneerd methaan; wanneer beide deze reacties onder ongeveer dezelfde omstandigheden verlopen, hebben wij kans dat de resten van benzol en van methaan zich zullen verbinden. Werkelijk is dit het geval; laten wij op een mengsel van broombenzol en methyljodide natrium werken dan vormt zich, nevens aethaan en diphenyl, methylbenzol. Het zal evenzoo ontstaan als men eene metaalverbinding van het benzol,

bv. kwikphenyl, laat werken op eene halogeenverbinding van het methaan, of omgekeerd eene metaalverbinding van het methaan, bv. zinkmethyl, op eene halogeenverbinding van het benzol.

Verder kan men het verkrijgen uit de zuren, die een carboxylgroep meer bevatten, zoowel wanneer die carboxylgroep zich bevindt in de phenylrest, als wanneer zij met de methylrest is verbonden. In het eerste geval dus $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$ kunnen wij als biderivaat van het benzol drie isomeren verwachten, die men toluylzuren noemt; allen zullen deze reactie vertoonen, dat zij bij verhitting van eenige hunner zouten met basen de koolwaterstof $C_6H_5CH_3$ leveren. In het tweede geval hebben wij slechts ééne verbinding, nl. het phenylazijnzuur $C_6H_5 \cdot CH_2 - COOH$; ook hiervan leveren eenige zouten met basen verhit het phenylmethaan $C_6H_5 \cdot CH_3$. Wij kunnen het methylbenzol ook krijgen uit zuren, die meer dan ééne carboxylgroep bevatten, bv. uit $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ (CO_2H)_2 \end{cases}$ uvitinezuur.

Eene andere opmerkenswaardige vormingswijze is uit het phenol; verhit men kaliumphenolaat met natrium- *kal.* acetaat dan zal er kaliumcarbonaat gevormd worden. Van het phenol blijft dan C_6H_5 , van het azijnzuur CH_3

over, die zich verbinden.
$$\begin{array}{ccc} CH_3 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ O & & O \\ | & & | \\ O & K a & K a \end{array}$$
 Ten slotte

kan men de methylgroep direct in het benzol invoeren door methylchloride op benzol te laten werken, in tegenwoordigheid van sommige metaalchloriden, bv. aluminiumchloride enz.; er ontwijkt dan chloorwaterstof en er vormt zich methylbenzol.

Het methylbenzol of phenylmethaan is eene

vloeibare koolwaterstof, die het eerst door verhitting van tolubalsem bereid is en van daar den naam **toluol** heeft gekregen. Het komt ook voor in de steenkolenteerolie. Tot nog toe heeft men het toluol niet vast gezien. Het kookpunt is 110°C .

Wij weten hoè het methaan en ook hoe het benzol zich gedraagt tegenover halogenen, zwavelzuur, salpeterzuur en oxydatiemiddelen en zullen dus nu zien hoe zich het lichaam verhoudt, dat van beiden de resten bevat.

Als derivaat van het benzol mogen wij, bij de inwerking van halogenen, zoowel additie als substitutie, in de benzolrest verwachten; als derivaat van het methaan verwachten wij met grond substitutie in de methylgroep.

Wanneer wij chloor in de koude op toluol laten werken dan heeft er additie en substitutie in de benzolrest plaats. Hetzelfde gebeurt als wij het chloor met behulp van jood laten inwerken. Laat men daarentegen het chloor of het broom op kokend toluol, of op de dampen van toluol werken, dan heeft de substitutie hoofdzakelijk in de methylgroep plaats. Zwavelzuur en geconcentreerd salpeterzuur werken substitueerend op de benzolrest; verdund salpeterzuur en andere oxydatiemiddelen, zooals chroomzuur, oxydeeren de groep CH_3 tot carboxyl.

Wij hebben dus van het toluol isomere derivaten te verwachten met geheel verschillende eigenschappen; want als het chloor bv. in de benzolrest is ingetreden is het niet voor dubbele ontleding vatbaar, wel daarentegen als het zich in de methylgroep bevindt enz.

Wij zullen hier eerst die derivaten van het toluol bespreken, waarbij de H-atomen van het benzol vervangen zijn, daarna die, waarbij de H-atomen van de methylgroep gesubstitueerd zijn en eindelijk, voor zoover noodig, die aanhalen, waarbij in beide resten substitutie heeft plaats gevonden.

De addieproducten van het toluol en de halogenen zijn slecht bekend. Additie van waterstof heeft plaats bij verhitting met joodwaterstof of joodphosphonium.

Bij de halogeensubstitutieproducten hebben wij al dadelijk van het monochloortoluol, als biderivaat van benzol, drie isomeren te verwachten. Bij de directe inwerking der halogenen op het toluol ontstaan hoofdzakelijk de paraverbindingen, nevens kleine hoeveelheden der orthoverbindingen. Het derde isomeer en ook de beide eerste kunnen uit de corresponderende amidoverbindingen, door middel van de diazoverbindingen, bereid worden.

Van de monochloortoluolen is alleen de paraverbinding vast; evenzoo van de monobroomtoluolen. Hunne kookpunten verschillen onderling zeer weinig, ongeveer één graad.

Men kent reeds alle mogelijke chloorderivaten tot het pentachloortoluol toe, ook vele der gebroomde derivaten en enkele der gejodeerde en verder de zes verschillende isomeren van het dibroomtoluol.

De drie monohydroxyltoluolen dragen den naam van **kresol**. Zij komen in de teer voor en kunnen bovendien uit de verschillende toluolderivaten verkregen worden, evenals het phenol uit de benzolderivaten, dus 1^e. uit de toluolsulfozuren door smelting met kalihydraat;

2^e. uit de oxytoluylzuren en kresotinezuren $C_6H_3 \begin{cases} OH \\ CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$
door verhitting met basen; 3^e. uit de amidotoluolen door middel der diazoverbindingen.

Het kresol $C_6H_3 \begin{cases} CH_3 \\ OH \end{cases}$ is metameer met anisol $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_3$.

Ortho- en parakresol zijn vast; het metakresol is vloeibaar. De oplossing van het parakresol geeft met ijzerchloride eene blauwe verkleuring.

De kresolen leveren minder gemakkelijk zouten, bv. met KOH, dan het phenol en worden door zuren eerder in vrijheid gezet. Hierop berust hunne afscheiding en zuivering. Voor 't overige vertoonen zij de eigenschappen van het phenol.

Thiokresolen worden op dezelfde wijze als het thiophenol verkregen, nl. door reductie van de chloriden der toluolsulfozuren.

Bihydroxylderivaten van het toluol zijn er tot nog toe vijf bekend. **Orcine**, **isorcine**, **homopyrocatechine**, **hydrotoluchinon** en **lutorcine**. Zij zijn natuurlijk metameer met het guajacol $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ OH \end{cases}$.

Hunne vormingswijzen zijn analoog aan die van de hydroxylderivaten van het benzol, nl. uit de disulfozuren, of uit de halogeensulfozuren, of uit de halogeenphenolen of eindelijk uit de zuren, die eene carboxylgroep meer bevatten, bv. het orsellinezuur $C_6H_2 \begin{cases} (OH)_2 \\ CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$ of uit het

diorsellinezuur (lecanoorzuur, een anhyride van het orsellinezuur) en wel is in 't laatste geval het koken met oplossingen van basen reeds voldoende om het CO_2 weg te nemen.

Van het orsellinezuur vindt men een erythrietaether, nevens lecanoorzuur, in vele mossoorten Roccella, Lecanora enz. Deze samengestelde aethers en even zoo goed het vrije zuur laten zich door kalk- of barythydraatoplossingen bij koking ontleden; CO_2 , erythriet en orcine zijn dan de eindproducten.

Het orcine is eene fraai kristalliseerende, in water, alcohol en aether gemakkelijk oplosbare stof, met zoeten smaak. Het kleurt zich aan de lucht rood, zooals alle phenolen, en geeft met Fe_2Cl_6 eene donkerviolette ver-

kleuring. Het orcine verbindt zich met droog ammoniakgas. Door vochtige lucht en ammoniak ontstaat eene bruine verbinding *orceïne* genaamd $C_7H_7NO_3$, die met roode kleur in alkaliën oplost en hieruit door azijnzuur weer wordt neergeslagen, maar wier structuur niet voldoende is opgehelderd. Hierop berust de bereiding van kleurstoffen uit de genoemde mossoorten door ze met kalk en rottende urine te laten gisten; op deze wijze ontstaan de roode kleurstoffen, die men *orseille*, *cudbear*, *persio* noemt en ook het *lakmoes*. Bij de bereiding van de laatste wordt, in plaats van kalk, kaliumcarbonaat aangewend (dit gebeurt in Holland); hierdoor schijnt het orceïne zich nog hooger te oxydeeren en $C_7H_7NO_4$ azolitmine te vormen; eene roode phenolachtige stof, die met alkaliën blauwe zouten levert. Zij wordt als phenol door alle zuren in vrijheid gezet; hierop berust het gebruik van het lakmoes om op vrije zuren te reageeren, maar tevens het verschijnsel dat vele metaalzouten het blauwe lakmoes rood kleuren, omdat zij of geene of roode verbindingen geven met het azolitmine. Met broom levert het orcine gemakkelijk tribroomorcine.

Ook het isorcine is gekristalliseerd en ontstaat uit een der totuoldisulfozuren.

Het derde isomeer het homopyrocatechine wordt als niet kristalliseerende massa verkregen uit zijn mono-

methylaether het **kreosool** $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ OCH_3 \\ OH \end{array} \right.$, door behan-

deling met joodwaterstof. Het kreosool is bevat in de droge distillatieproducten van beukenhout, enz. Het homopyrocatechine wordt ook uit het zuur, dat tevens eene carboxylgroep bevat, verkregen en geeft met Fe_2Cl_6 eene dergelijke groene verkleuring als het pyrocatechine.

Het chinon van het toluol is verkregen door oxydatie van orthoamidotoluol en van een der diamidotoluolen, nl. dat, waarin de beide NH_2 -groepen in paraplatsing ten opzichte van elkaar staan. Een isomeer kan, zooals men gemakkelijk inziet, niet bestaan. De eigenschappen van het **toluchinon** zijn analoog aan die van het benzochinon; door reductie levert het 't vierde isomere bihydroxytoluol, nl. het hydrotoluchinon, dat gekristalliseerd en gemakkelijk in water oplosbaar is. Het toluchinhydrion vormt donkerviolette naalden. De chloorverbindingen gedragen zich analoog aan die van het benzochinon.

Het vijfde isomeer, het lutorcine, is uit het monobroomparakresol, door smelting met KOH , verkregen als gekristalliseerde bij 104°C . smeltende zelfstandigheid.

Trihydroxytoluolen zijn nog niet bekend.

Sulfozuren ontstaan door het toluol in zwak rookend zwavelzuur op te lossen en wel vormt zich hoofdzakelijk de para- en daarnevens de orthoverbinding, wier kaliumzouten weder in oplosbaarheid in water verschillen en daardoor gescheiden kunnen worden. Het derde isomeer het metatoluolsulfozuur ontstaat bij de reductie van het uit orthochloor- of broomtoluol ontstaande sulfozuur. Bij de sulfureering van het orthochloor- of broomtoluol wordt dus de plaats, waar het SO_3H intreedt, bepaald door het halogeenatoom, ten opzichte waarvan het op de paraplats te staan komt.

Twee isomere toluoldisulfozuren ontstaan door de verhitting van ortho- en paratoluolsulfozuur met rookend zwavelzuur, en bij de behandeling van toluol met gekristalliseerd zwavelzuur.

De mononitrotoluolen zijn alle drie bekend. Het ortho- en para- ontstaan direct door nitreeren van het toluol, het ortho- is vloeibaar. Het metanitrotoluol, dat

ook gekristalliseerd is, wordt uit het metanitroparaamidotoluol, door ontleding der diazoverbinding, verkregen. Zoowel uit het ortho- als uit het paranitrotoluol wordt door salpeterzwavelzuur hetzelfde 1.2.4 dinitrotoluol verkregen. Hier richt zich dus ook de plaats der tweede nitrogroep naar de eerste, zij komt ten opzichte van haar op de metaplaats. Een isomeer dinitrotoluol ontstaat uit het metanitrotoluol met salpeterzwavelzuur. Door verhitting met hetzelfde mengsel ontstaat ook een trinitrotoluol.

Er zijn ook verscheidene halogeennitrotoluolen bekend.

Ook de kresolen geven nitroverbindingen; deze gedragen zich als zuren. De zouten van twee dinitrokresolen komen in den handel voor als kleurstof, onder verschillende namen als *victoriageel*, *goudgeel*, *anilineoranje*, *saffraansurrogaat* enz. In den regel zijn het mengsels van de zouten van twee isomere dinitrokresolen, die moeilijk te scheiden zijn. Het eene levert roode, het andere gele zouten. Uit orcine ontstaat door NO_2H een dinitrosoorcine dat door behandeling met sterk salpeterzuur in dinitroorcine overgaat.

Door reductie van de nitrotoluolen krijgt men de amidotoluolen of **toluidinen**, waarvan alleen de paraverbinding gekristalliseerd is.

Van belang is de vorming van het paratoluidine uit chloorwaterstofmethylaniline, door verhitting buiten toetreding van lucht op 250°C . Dit is een zeer merkwaardig voorbeeld van intramoleculaire omzetting door warmte. Men kan de toluidinen ook verkrijgen uit de halogeentoluolen door deze te nitreren en te reduceeren tot halogeentoluidinen, die dan met natriumamalgama en H_2O van het halogeen bevrijd worden.

Het orthotoluidine herkent men door de volgende reactie; voegt men bij eene aetherische oplossing, die

met een gelijk volumen water vermengd is, langzaam en onder voortdurend schudden, chloorkalkoplossing van het spec. gew. 1.055 en daarna eenige droppels verdund zuur, dan kleurt zich de aetherische laag intensief rood; bij aanwezigheid van aniline zou zich de waterige laag blauw kleuren. Door oxydatie van orthotoluidine ontstaat hydrotoluchinon. Het metatoluidine en het paratoluidine geven deze reacties niet. De kookpunten der toluidinen verschillen onderling niet meer dan één graad. Hunne zouten kristalliseeren goed.

Het in den handel voorkomende vloeibare toluidine is een mengsel van ortho- en paratoluidine. Men kan het op verschillende wijzen scheiden, gedeeltelijk door afkoeling onder toevoeging van een weinig water, dan kristalliseert het paratoluidine er voor het grootste gedeelte uit. Het vloeibaar blijvende bevat altijd nog veel paratoluidine opgelost. Men kan dan, door het gedeeltelijk met zwavelzuur te neutraliseeren en het onverbondene met waterdamp over te halen, eene gedeeltelijke scheiding bewerken; of wel men zet beide door oxaalzuur in de zure oxaalzuren zouten om, dat van het paratoluidine is zoo goed als onoplosbaar in aether, dat van het orthotoluidine is, hoewel niet gemakkelijk, oplosbaar in aether; of wel men voert beide met azijnzuur of chlooracetyl in acettoluididen over, die zich zeer sterk door hunne oplosbaarheid in water onderscheiden, het paraacettoluidide is zeer moeilijk oplosbaar. Van de toluidinen kunnen allerlei derivaten gemaakt worden, evenals van het aniline en op dezelfde wijzen.

Ook diamidotoluolen of toluyleendiaminen zijn er bekend. Uit dat 't welk de beide NH_2 -groepen in paraplaatsing, ten opzichte van elkaar, heeft ontstaat door oxydatiemiddelen het toluchinon. Verder leveren zij azo- en diazoverbindingen, die wij niet afzonderlijk

zullen bespreken. Hunne eigenschappen komen in 't algemeen met die van de corresponderende benzolderivaten overeen. Alleen maken wij er even opmerkzaam op dat hier verschillende isomeren bestaan naar gelang van de plaatsen, die de methylgroep ten opzichte van de twee aan elkaar gebonden stikstofatomen inneemt. Deze kunnen in beide benzolresten dezelfde maar ook verschillend zijn. Duidelijk is het dat, als er nog H-atomen in de benzolresten door andere groepen vervangen zijn, het aantal isomeren toeneemt, bv. bij de amidoazotoluolen.

Door inwerking van amidoazotoluolen op aminen (aniline of toluidinen) ontstaan weder kleurstoffen, die of analoog zijn aan de reeds besproken indulinen en dus onder uittreden van NH_3 gevormd worden, of tot eene andere klasse, die der **saffraninen**, behooren. Het zijn de laatste die wij hier even bespreken zullen. De eerste representant dezer klasse, die wij hier op 't oog hebben, is het saffranine van de samenstelling $\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{N}_4$. Het ontstaat uit amidoazorthotoluol en chloorwaterstoftoluidine, bij verhitting met alcohol op $150^\circ\text{--}200^\circ\text{C.}$, nevens paratoluytleendiamine; ook door de werking van oxydeerende middelen op het amidoazotoluol wordt het gevormd.

Het saffranine verbindt zich met één molec. van een éénbasisch zuur tot zouten, die reeds bij het omkristalliseeren het zuur weer verliezen. Geconcentreerd zwavelzuur en zoutzuur lossen het met lichtgroene kleur op; door toevoegen van water gaat de kleur in donkergroen, blauw, violet en ten slotte in rood over. Het is gemakkelijk in water oplosbaar, wordt door zink en zoutzuur tot eene kleurlooze verbinding gereduceerd, die

evenwel aan de lucht dadelijk weer in saffranine overgaat. Door verhitting van saffranine met aniline ontstaat monophenylsaffranine, dat identisch schijnt te zijn met het mauveïne, dat onder andere in zeer kleine hoeveelheid bij de oxydatie van toluidinehoudend aniline met verdund SO_4H_2 en kaliumdichromaat als nevenproduct gevormd wordt. Uit het bij deze oxydatie ontstaande zwarte neerslag kan het door alcohol uitgetrokken worden. Het schijnt de samenstelling $\text{C}_{27}\text{H}_{24}\text{N}_4$ te hebben en zich slechts met één molecuul van een éénbasisch zuur te kunnen verbinden. De zouten, voornamelijk het sulfaat, heeten *anilinepurper*, *indisine* enz. Het mauveïne kristalliseert in zeer donkere blauwviolette, bijna zwarte kristalletjes; zijne zouten zijn purper gekleurd.

b. Phenylmethaanderivaten.

Gaan wij nu over tot die derivaten van het toluol, waarbij de substitutie in de methylgroep plaats heeft. Deze verbindingen dragen, als slechts één H-atoom vervangen is, den naam van benzylverbindingen, naar de groep $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2$, die men benzyl genoemd heeft; als er twee H-atomen gesubstitueerd zijn noemt men ze benzylideenverbindingen; sommigen noemen ze ook benzalverbindingen.

Reeds bespraken wij dat het chloor en het broom, wanneer zij in de hitte op toluol inwerken, waterstof van de methylgroep substitueeren. Door een chloorstroom in den damp van kokend toluol te leiden krijgen wij het **benzylchloride**, als kleurlooze, in water onoplosbare vloeistof, wier dampen de oogen heftig aandoen.

Tevens worden steeds benzylideenchloride, en andere chloorhoudende producten gevormd, waarbij ook chloor in de benzolkern treedt. Met broom verloopt de reactie op analoge wijze.

Het benzylchloride is phenylmethylchloride en heeft dus de eigenschap om voor dubbele ontleding vatbaar te zijn, evenals het methylchloride. Wij kunnen er ons gemakkelijk van overtuigen, door het in aanraking te brengen met eene alcoholische oplossing van zilvernitraat of acetaat, waardoor onmiddellijk chloorzilver neergeslagen en benzylnitraat of acetaat gevormd wordt, waaruit door verzeeping met kaliumhydroxyde benzylalcohol $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot OH$ verkregen kan worden. Directe inwerking van basen op het benzylchloride levert slechts weinig van dezen alcohol, omdat het benzylchloride in water onoplosbaar is en de alcoholische kalioplossing zoutzuuronttrekkend werkt; met zilverhydroxyde en water ontstaat de benzylalcohol reeds bij $100^\circ C.$, evenzoo met versch gepraecipiteerd loodhydroxyde.

Voegt men benzylchloride bij eene alcoholische oplossing van kaliumhydrosulfide dan ontstaat dadelijk een neerslag van kaliumchloride en in de vloeistof bevindt zich het benzylmercaptaan $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SH$, dat zich geheel als het methylmercaptaan gedraagt. Met eene alcoholische oplossing van dikaliumsulfide en dikaliumdisulfide ontstaan benzylsulfide en benzyldisulfide $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S - CH_2 \cdot C_6H_5$ en $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot S - S \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$. Met kaliumsulfiet levert het benzylsulfonzuur $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot SO_3H$.

Benzylchloride met eene alcoholische oplossing van ammoniak geeft benzylamine, dibenzylamine en tribenzylamine, voornamelijk het laatste.

Met kaliumcyanide ontstaat een benzylcyanide $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CN$. Bij de inwerking van natrium ontstaat

dibenzyl $C_6H_5 \cdot CH_2-CH_2 C_6H_5$, een diphenylaethaan of diphenyldimethyl, evenals uit methylchloride dimethyl of aethaan ontstaat.

Tot zoover zien wij dus volkomen analogie van het benzylchloride en het methylchloride. Er zijn evenwel ook verschilpunten, die veroorzaakt worden door de phenylgroep. Wij kunnen bv. op de gewone wijze geene metaalverbindingen maken van het benzyl. Natrium-amalgama, bv. met benzylchloride, geeft, onder HCl ontwikkeling, verschillende koolwaterstoffen, maar geen kwikbenzyl. Zink gedraagt zich evenzoo; bij verhitting treedt eene heftige reactie in, HCl ontwijkt in stroomen en er vormen zich verschillende koolwaterstoffen en gechlorde koolwaterstoffen, maar geene zinkverbinding. Deze reactie wordt duidelijk als wij ons eene der vormingswijzen van het toluol in herinnering brengen, nl. die uit methylchloride en benzol, bij tegenwoordigheid van chloorzink of van chlooraluminium, onder ontwikkeling van ClH , eene eigenschap die karakteristiek is voor het benzol en zijne derivaten. Behandelen wij dus benzylchloride met zink, dan hebben wij, zoodra één molecuul chloorzink gevormd is, gephenyleerd methylchloride, chloorzink en benzylchloride als benzolderivaat; uit één molecuul benzylchloride zal het chloor, uit een ander één der H -atomen van de phenylgroep, te zamen als ClH , uittreden en verbinding der beide resten plaats hebben; dan ontstaat evenwel weder een chloride, dat dezelfde reactie vertoonen kan en zodoende aanleiding geven tot de vorming van zeer samengestelde lichamen. Veel eenvoudiger verloopt de reactie als wij het benzylchloride met benzol vermengen en daarna met zink verwarmen; er heeft dan, zoodra een molecuul chloorzink gevormd is, werking plaats tusschen benzylchloride en benzol, in tegenwoordigheid van chloorzink, ClH ontwijkt, van het benzylchloride

blijft $C_6H_5 \cdot CH_2$, van het benzol C_6H_5 over, die zich verbinden tot $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ diphenylmethaan; zoodra de reactie begonnen is, dus, zoodra als er chloorzink is gevormd, kunnen wij het zink uit de vloeistof wegnemen en toch gaat de reactie door, omdat het zink dan niet meer noodig is.

Door verdere behandeling van het benzylchloride met chloor in de hitte ontstaan benzylideenchloride en meer chloor bevattende producten.

Benzylbromide kunnen wij ons op dezelfde wijze als het chloride verschaffen; zuiverder uit den benzylalcohol met BrH .

Het benzyljodide is uit benzylchloride met HJ , beter uit benzylalcohol met jood en phosphor te bereiden.

Het gedrag van het toluol tegenover de halogenen in de hitte is dus geheel analoog aan dat van het methaan en de halogeenverbindingen hebben de eigenschappen van methaanverbindingen, op diegene na, welke door de aanwezigheid der phenylgroep onmogelijk zijn. Bv. tegen SO_4H_2 zal natuurlijk het lichaam niet indifferent zijn, maar dit werkt op de phenylgroep. Opmerkelijk evenwel is het gedrag tegenover oxydeerende middelen, met name tegen een mengsel van kaliumdichromaat en zwavelzuur; dit oxydeert de methylgroep van het toluol tot carboxyl, zoodat een zuur $C_6H_5 \cdot COOH$, het benzoëzuur, ontstaat.

Ingewikkelder is de verhouding van het toluol, als er tevens H -atomen van de phenylgroep gesubstitueerd zijn, vooral bij de behandeling met oxydatiemiddelen. Wij zien bv. dat de para- en metasubstitutieproducten zich dan gedragen evenals het toluol zelf, er ontstaan dus gesubstitueerde benzoëzuren; niet alzo de orthoderivaten, deze vallen bij de oxydatie door kaliumdichromaat en zwavelzuur uiteen en laten zich alleen door lang koken met verdund salpeterzuur of door voorzich-

tige oxydatie met kaliumpermanganaat tot gesubstitueerde benzoëzuren oxydeeren.

Voor wij tot de behandeling der verdere uit het toluol, door verandering van de methylgroep, ontstane lichamen overgaan, zij nog opgemerkt, dat in elk dier lichamen de benzolrest hare hoofdeigenschappen blijft behouden en dus uit hen nog allerlei derivaten door substitutie in de benzolrest kunnen gemaakt worden.

Het benzylbromide is evenals het benzylchloride eene vloeistof, wier dampen de oogen zeer heftig tot tranen prikkelen, het is onoplosbaar in water, maar wordt er bij hooge temperatuur door ontleed. Het benzyljodide is gekristalliseerd en uiterst gemakkelijk ontleedbaar, vooral door warmte.

De **benzylalcohol** $C_6H_5 \cdot CH_2OH$ is eene kleurlooze vloeistof met aangename reuk, die behalve op de aangegeven wijzen ook door reductie van het aldehyde te bekomen is. Men kan er door HCl , BrH of jood en phosphor de halogeenwaterstofzure aethers uit krijgen en hem in 't algemeen alle veranderingen doen ondergaan, die plaats hebben met de alcoholen der vetreeks; bv. met Na ontstaat de natriumverbinding, door oxydatie een aldehyde en daarna een zuur, evenals uit den methylalcohol, waarvan hij een phenyl derivaat is. De gechloorde benzylalcohol is natuurlijk niet direct uit den alcohol te bekomen, maar wel als men van het benzylacetaat uitgaat en uit de gechloorde benzylchloriden $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} Cl \\ CH_2 Cl \end{array} \right.$ door omzetting in den azijnzuren aether en verzeeping van dezen; evenzoo de dichloorbenzylalcohol enz.

Van de hydroxylbenzylalcoholen noemen wij in de eerste plaats de ortho verbinding, die den naam heeft van **saligenine** $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ CH_2 OH \end{array} \right.$. Dit lichaam vereenigt

dus de eigenschappen in zich van alcohol en van phenol. Het is gekristalliseerd en wordt verkregen uit het salicine, een glucoside, dat in den bast en de bladen van salixsoorten voorkomt. Het salicine is eene gekristalliseerde zelfstandigheid, die in koud water moeilijk oplost en door emulsine gesplitst wordt in glucose en saligenine. Dezelfde splitsing, die onder opneming van één molecuul water plaats heeft, kan ook, hoewel minder goed, door verdunde zuren bewerkt worden. Het saligenine verliest namelijk, bij koking met verdunde zuren, water en gaat in een anhydride, saliretine genaamd, over, dat eene harsachtige stof is, waaruit men het saligenine niet heeft kunnen terugkrijgen. Het saligenine is oplosbaar in water en deze oplossing wordt door ijzerchloride blauw gekleurd.

Het salicine lost met bloedroode kleur in geconcentreerd zwavelzuur op.

Men kan het saligenine ook verkrijgen uit het corresponderende aldehyde.

In de schors en bladen van *Populus tremula* komt een ander glucoside voor, het populine, dat eene benzoylverbinding is van het salicine. Kookt men het populine met barytwater, dan ontstaat benzoëzuur en salicine.

De *paraoxybenzylalcohol* is eene gekristalliseerde verbinding, die door reductie van het corresponderende aldehyde is verkregen; ook een methylaether er van is bekend $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH_2OH \end{cases}$, nl. de **anjsalcohol**, die men zich ook uit het corresponderende aldehyde verschaffen kan. Hij is vast, maar heeft een zeer laag smeltpunt 25° C.

De *metaoxybenzylalcohol* is door reductie van het *metaoxybenzoëzuur* met natriumamalgama en water verkregen. Hij is gekristalliseerd, zeer bestendig en geeft met Fe_2Cl_6 eene violetachtige verkleuring.

Van dihydroxylbenzylalcoholen is er nog geen in vrijen toestand bekend. Wel kent men een monomethylaether, nl. den **vanillinalecohol**, die uit het corresponderende aldehyde door reductie verkregen is, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \\ CH_2OH \end{array} \right.$; en een methyleenaether, den **piperonylalecohol**, evenzoo

uit het corresponderende aldehyde bereid, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O \\ O > CH_2 \\ CH_2OH \end{array} \right.$.

Van de nitrobenzylalcoholen is de paraverbinding door nitreering van het benzylacetaat en verzeeping van den aether met ammoniak te krijgen, (kali zou op de nitrogroep werken). Bij de directe inwerking van salpeterzuur op benzylalcohol zou er oxydatie tot aldehyde plaats hebben. De paranitrobenzylalcohol is gekristalliseerd. Brengt men hem in zeer geconcentreerd salpeterzuur, dan ontstaat een dinitrobenzylalcohol. Een isomere nitrobenzylalcohol is verkregen door reductie van het nitrobenzylaldehyde.

Bij de oxydatie van deze alcoholen ontstaan in de eerste plaats de corresponderende aldehyden, dus uit den benzylalcohol het benzylaldehyde of **benzaldehyde**, ook (*aetherische*) bittere amandelolie genaamd. Het ontstaat bij de oxydatie van benzylalcohol met salpeterzuur en deze vorming dient ter bereiding; men gaat daartoe van het benzylchloride uit, en kan dit met verdund salpeterzuur koken; het chloride gaat dan in den alcohol en deze in het aldehyde over, maar er vormt zich veel benzoëzuur, omdat het aldehyde met overvloedig salpeterzuur in aanraking blijft; beter gaat het als men benzylchloride met eene oplossing van loodnitraat kookt; er ontstaat dan loodchloride en er wordt juist salpeterzuur genoeg vrij om het aldehyde te vormen, zoodat langs

dezen weg, en vooral als men zorg draagt de reductieproducten van het salpeterzuur door een zwakken koolzuurgasstroom te verwijderen, bijna de theoretische hoeveelheid verkregen wordt. Men kan het benzaldehyde ook bereiden uit het benzylideenchloride door verhitten met water, kali, kwikoxyde of door geconcentreerd zwavelzuur bij 50° C. en daarna toevoegen van water. Steeds moet het gezuiverd worden door het met eene geconcentreerde oplossing van zuur natriumsulfiet te schudden, waarmede het zich, als aldehyde, verbindt tot eene in die vloeistof onoplosbare, gekristalliseerde verbinding, die uitgeperst en met alcohol en aether gewasschen kan worden. Uit deze verbinding wordt het dan op de bekende wijze door natriumcarbonaat in vrijheid gezet.

Het zal verder, daar het phenylmethylaldehyde is, op dezelfde wijze kunnen ontstaan als de aldehyden der vetreeks, nl. uit de zuren, hier dus uit het benzoëzuur, door reductie in de hitte met de waterstof uit mierenzuur, derhalve door verhitten van een geschikt benzoëzuurzout met een formiaat, bv. $C_6H_5COOK + C\overset{H}{H}OOK = C_6H_5COH + CO_3K_2$.

Ook wordt het verkregen door splitsing van een glucoside, het amygdaline. Het amygdaline komt voor in de bittere amandelen, in de bladen van Prunus laurocerasus, in de bladen en pitten van perziken, abrikozen, kersen enz., en kan hieruit, nadat de vette olie door uitpersing verwijderd is, door alcohol worden uitgetrokken. Het is eene goed gekristalliseerde zelfstandigheid, die door emulsine en ook door koking met verdunde zuren gesplitst wordt in CNH, glucose en benzaldehyde.

Het benzaldehyde is eene kleurlooze, sterk lichtbrekende vloeistof met algemeen bekenden reuk. Het vertoont alle eigenschappen der aldehyden, de gemakkelijke oxydeerbaarheid en het addeerend vermogen. Het oxy-

deert zich reeds snel aan de lucht en evenzoo door zilverhydroxyde tot benzoëzuur. Het is gephenyleerd methylaldehyde, maar onderscheidt zich van het methylaldehyde doordat het niet in den polymeren vorm voorkomt. Het verbindt zich, evenals alle aldehyden, met zure sulfieten, ook met vele andere lichamen, zooals: azijnzuuranhydride enz. Door PCl_5 of PBr_5 gaat het in benzylideenchloride of bromide over. Door reductie met natriumamalgama en water levert het benzylalcohol en condensatieproducten, waarover later. Van belang is ook de inwerking van alcoholische kalioplossing; eene inwerking, die wij reeds bij andere aldehyden aangetroffen hebben, nl. de gedeeltelijke reductie en gedeeltelijke oxydatie. Er ontstaat benzylalcohol, nevens benzoëzuur, dus uit

$$2 \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{H}}{\text{C}}\text{O} + \text{KOH} = \text{C}_6\text{H}_5 \text{CH}_2\text{OH} + \text{C}_6\text{H}_5 \text{COOK}.$$

Wij zien dan ook dat, als men benzaldehyde in eene geconcentreerde alcoholische kalioplossing brengt, de vloeistof zich verhit en na eenige oogenblikken kaliumbenzoaat afscheidt. Van deze verhouding der aldehyden maakt men zeer dikwijls gebruik om zich de alcoholen te verschaffen. Tegenover ammoniak gedraagt zich het benzaldehyde eenigszins analoog aan het methylaldehyde, d.w.z. uit meerdere moleculen ontstaat, onder uittreding van water, eene stikstofhoudende stof. Laat men benzaldehyde met eene geconcentreerde waterige ammoniakoplossing, bij de gewone temperatuur, lang staan, dan ontstaat uit drie moleculen aldehyde en twee moleculen ammoniak, onder uittreding van drie moleculen water, het hydrobenzamide $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH})_3 \text{N}_2$, eene kleurlooze gekristalliseerde zelfstandigheid, die in water onoplosbaar is en zich niet met zuren verbindt. Met alcoholische ammoniakoplossing geeft het benzaldehyde eene gekristalliseerde zelfstandigheid, die niet identisch, maar isomeer is met het hydrobenzamide en

den naam van amarine heeft; het is vergiftig en verbindt zich met zuren tot zouten, die zeer moeilijk oplosbaar zijn. Het amarine ontstaat ook door verhitting van de voorgaande verbinding op 130° C. Verhit men tot over 360° C. dan heeft er eene heftige reactie plaats, er ontwijken NH_3 , waterstof, toluol en andere stoffen, en ten slotte distilleert een lichaam over, dat dezelfde empirische samenstelling heeft als de beide voorgaande en den naam van lophine draagt; het is onoplosbaar in water en geeft met zuren onoplosbare zouten. Door alcoholische kalioplossing wordt het lophine ontleed in ammoniak en benzaldehyde of onder toetreding van lucht in benzoëzuur en verspreid daarbij een eigenaardig licht, het phosphoresceert; deze eigenschap schijnen vele aldehyden en lichamen, waaruit aldehyden bij de inwerking der alcoholische kali kunnen ontstaan, te bezitten. Onder den invloed van alcoholische cyaankaliumoplossing levert het benzaldehyde een condensatieproduct, waarover later.

Door chloor in tegenwoordigheid van jood wordt uit het benzaldehyde het parachloorbenzaldehyde verkregen; de overige gechlorde benzaldehyden ontstaan uit de corresponderende gechlorde benzyl- of benzyldenchloriden.

Orthohydroxybenzaldehyde is het **salicylaldehyde**, ook wel salicyligzuur genaamd, omdat het een phenol is en dus als zoodanig in staat is zouten

te vormen $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \end{array} \right.$. Het kan verkregen worden door

oxydatie van het saligenine en ook uit salicine door oxydatie met kaliumdichromaat en zwavelzuur. Door oxydatie met verdund salpeterzuur gaat het salicine over in helicine, een glucoside, dat zich door fermenten, alkaliën of verdunde zuren in glucose en salicylal-

dehyde splitst. Het salicylaldehyde ontstaat ook bij de oxydatie van populine. Men vindt het salicylaldehyde in de aetherische oliën der Spiraeasoorten en in de Chrysomelalarven. Van meer belang is de synthetische vorming, waarbij men van het phenol uitgaande er de aldehydegroep direct invoert. Hiertoe wordt het phenol met natronhydraatoplossing en chloroform verwarmd; het chloroform levert de aldehydegroep, die zich zoowel op de ortho- als op de paraplats, ten opzichte van de groep OH, begeeft. Deze methode om de aldehydegroep in te voeren is karakteristiek voor de phenolen. Als bijproduct ontstaat uit het salicylaldehyde en het phenol, onder uittreding van water, eene roode kleurstof die rosolzuur heet. Wij komen hier later op terug.

Het salicylaldehyde is eene sterk riekende vloeistof, die, zoowel de eigenschappen der aldehyden, als die der phenolen in zich vereenigt. Het geeft bij oxydatie een zuur (salicylzuur), reduceert zilverhydroxyde, verbindt zich met de zure sulfieten en met ammoniak, ook met azijnzuuranhydride enz. Het levert zouten, bv. een kaliumzout, als men het oplost in alkaliën en een groen, fraai kristalliseerend koperzout, als men het voegt bij alcoholische koperacetaatoplossing. De waterige oplossing wordt door ijzerchloride violet gekleurd.

Laat men joodmethyl op het salicylignuurkalium wer-

ken dan ontstaat de methylaether $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ C \frac{O}{H} \end{cases}$.

Ook substitutieproducten zijn bekend, als chloorsalicylaldehyde enz.

Isomeer met het salicylaldehyde is het **paraoxybenzaldehyde**, dat zich, nevens het salicylaldehyde, uit phenol chloroform en natronloog vormt en daarvan gescheiden kan worden, doordat het niet vluchtig is met waterdamp,

zoals het salicylaldehyde. Het is eene reukelooze gekristalliseerde zelfstandigheid, die uit kokend water omgekristalliseerd kan worden, zich met de zure sulfieten verbindt en wier oplossing met ijzerchloride violetachtig gekleurd wordt.

Door behandeling met CH_3J en KOH ontstaat de methylaether $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \end{array} \right.$ die **anijsaldehyde** heet en door verhitting met zoutzuur het paroxybenzaldehyde levert.

Het anijsaldehyde ontstaat ook door oxydatie van het anethol, dat in vele aetherische oliën bv. anijsolie, fenkelolie, dragonolie voorkomt. Het is vloeibaar en verbindt zich met de zure sulfieten.

Metaoxybenzaldehyde is nog niet bekend.

Van de dihydroxybenzaldehyden kent men het **protocatechualdehyde**, dat synthetisch uit pyrocatechine, chloroform en natronloog ontstaat. Het is gekristalliseerd en in water gemakkelijk oplosbaar, deze oplossing wordt door ijzerchloride intensief groen gekleurd. Een

der monomethylaethers is het **vanilline**, $\text{C}_8\text{H}_8 \left\{ \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{H} \end{array} \end{array} \right.$

eene gekristalliseerde zelfstandigheid, die ook op de vanille voorkomt, en haar den bekenden reuk geeft. Het vanilline ontstaat, nevens een isomeer, uit het guajacol (monomethylaether van pyrocatechine) door behandeling met chloroform en natronloog. Door zoutzuur gaat het vanilline in protocatechualdehyde en methylchloride over. Het vanilline verbindt zich als aldehyde met de zure sulfieten. Men heeft ook den dimethylaether en den methylaethylaether van het protocatechualdehyde bereid; beide zijn gekristalliseerde lichamen. Als methyleen-

aether van het protocatechualdehyde noemen wij het

piperonaal, $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} O > CH_2 \\ O \\ C \begin{array}{l} O \\ H \end{array} \end{array} \right.$ dat door oxydatie van

piperinezuur met kaliumpermanganaat verkregen is. Het is gekristalliseerd, heeft een aangenaam reuk en verbindt zich met de zure sulfieten.

Isomeer met het protocatechualdehyde is het resorcylaldehyde, dat op analoge wijze uit het resorcine is verkregen, nevens andere producten. Het is gekristalliseerd en verbindt zich met de zure sulfieten, maar is zeer onbestendig; het gaat uiterst gemakkelijk in een amorph rood poeder over. Men kent ook den diaethyl-aether.

Trihydroxylbenzaldehyden zijn nog niet bekend.

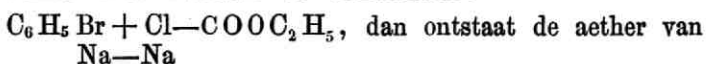
Metanitrobenzaldehyde ontstaat als men benzaldehyde in koud geconcentreerd salpeterzuur of nog beter in een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur droppelt; na uitgieten in water scheidt het zich als eene olie af, die na eenige dagen kristalliseert. Hieruit krijgt men door alcoholische kali den metanitrobenzylalcohol.

Wij komen nu tot het oxydatieproduct van het benzaldehyde, het reeds meermalen genoemde **benzoëzuur** of phenylmierenzuur $C_6H_5.COOH$.

Behalve door oxydatie van benzaldehyde, kunnen wij het benzoëzuur verkrijgen, door oxydatie van toluol en van alle koolwaterstoffen, die uit het benzol ontstaan door vervanging van één H-atoom door eene rest van eene andere koolwaterstof welke ook, dus uit alle aromatische koolwaterstoffen die ééne zijketen bezitten, zooals men zich gewoonlijk uitdrukt; al bestaat die zijketen uit een lange rij van koolstofatomen toch krijgen wij bij de oxydatie benzoëzuur. Hier gaat dus de eigenschap van de koolwaterstoffresten der methaanreeks om weer-

stand te bieden aan oxydeerende middelen, zooals wij reeds opmerkten, verloren. Men kan de oxydatie doen plaats hebben door verdund salpeterzuur of door chroomzuur. Dezelfde oxydatie ondergaan niet alleen alle koolwaterstoffen, maar ook alle alcoholen, aldehyden en zuren, die slechts ééne zijketen hebben.

Wij kunnen bovendien de carboxylgroep op verschillende wijzen in het benzol invoeren. 1^e. volgens de methode van WURTZ, door een mengsel van gechloorden mierenzuren aether en een halogeenverbinding van het benzol met natrium te behandelen:



het benzoëzuur, die bij verzeeping het zuur oplevert; 2^e. volgens de methode van KEKULE, door op halogeenbenzol, CO_2 en natrium te laten werken; men verkrijgt het dan als natriumzout; 3^e. volgens de methode van MAYER, door smelting van de zouten der sulfozuren met een formiaat; hier wordt de rest van het zwavelzuur door de carboxylgroep vervangen.

Natuurlijk kunnen wij ons het zuur ook uit het nitril verschaffen en verder uit het phenylchloroform $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CCl}_3$, door verhitting met water; uit benzylchloride enz. bij oxydatie met verdund salpeterzuur, uit de zuren, die een carboxyl meer bevatten $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CO}_2\text{H} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$, door verhitten hunner kalkzouten met kalkhydraat en verder door splitsing van het hippuurzuur, dat in de urine der grasvretende dieren voorkomt en benzoylamidoazijnzuur is $\text{C}_6\text{H}_5.\text{CONH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, dus door behandelen met alkaliën de elementen van het water opneemt en in benzoëzuur en glycocoll uiteenvalt.

Het benzoëzuur komt ook in vele harsen voor en heeft zijn naam aan de benzoëhars ontleend, waaruit nog

altijd benzoëzuur bereid wordt, hoewel weinig. Men kan dit op twee wijzen doen: 1^e. door de hars te verhitten, waarbij het benzoëzuur sublimeert; 2^e. door de hars met kalkmelk te koken en het gevormde calciumbenzoaat door een zuur te ontleden.

Het benzoëzuur kristalliseert in lange dunne naalden, die in koud water moeilijk oplosbaar zijn. Het sublimeert gemakkelijk, reeds onder 100° C., het smelt bij 120° C. en kookt eerst bij 250° C. Het kan zonder ontleding gedistilleerd en gesublimeerd worden. Het is met waterdamp gemakkelijk vluchtig, zijn damp prikkelt zeer tot hoesten. De meeste zouten zijn in water oplosbaar en kristalliseeren goed. Het ferrizout is een roodachtig poeder.

De halogeensubstitutieproducten kunnen op verschillende wijzen gevormd worden. Door directe inwerking van de halogenen ontstaan de metaverbindingen, bv. bij behandeling van benzoëzuur met zoutzuur en bruinsteen of met zoutzuur en kaliumchloraat, met stibiumchloride of met chloorkalkoplossing, en evenzoo door oxydatie van het metachloortoluol; de paraverbinding ontstaat bij de oxydatie van het parachloortoluol; terwijl de orthoverbinding uit orthochloortoluol, alleen door oxydatie met zeer verdund salpeterzuur verkregen kan worden, of nog beter door in het orthohydroxylbenzoëzuur de phenol-OH-groep door Cl te vervangen met behulp van PCl_5 .

Door langere inwerking van het chloor leverende mengsel of door oxydatie van de corresponderende di- en trichloortoluolen ontstaan di- en trichloorbenzoëzuren. Het tweede chlooratom plaatst zich op 4 als COOH op 1 staat. Hetzelfde geldt ongeveer voor de broom- en joodbenzoëzuren, die trouwens ook door middel van de diazobenzoëzuren verkregen kunnen worden.

Van meer belang zijn de hydroxyl- of oxyzuren, waar-

van er natuurlijk, als biderivaten van het benzol, drie bestaan. Zij dragen de namen van **salicylzuur** (dit is de orthoverbinding), **para-** en **metaoxybenzoëzuur**

$C_6H_4 \begin{cases} OH \\ COOH \end{cases}$. Zij zijn tegelijkertijd phenolen en zuren en zullen dus zouten kunnen leveren met twee atomen metaal, die door koolzuurgas gedeeltelijk ontleed worden, de helft van het metaal verliezen, nl. dat uit de phenol-OH-groep. Zij kunnen op vele wijzen gevormd worden, vooreerst uit het benzoëzuur volgens alle methoden, waardoor wij phenolen uit benzol gemaakt hebben, en ten andere uit de phenolen op dezelfde wijze als wij het benzoëzuur uit benzol gevormd hebben en dan nog langs speciale wegen.

Zij zullen dus ontstaan bij de smelting der sulfobenzoëzuren $C_6H_4 \begin{cases} SO_3H \\ CO_2H \end{cases}$ met kali, want bij die gelegenheid wordt, zooals wij weten, SO_3H door OH vervangen. Maar wij weten ook dat de halogeenatomen door OH vervangbaar worden, als nog een tweede H -aatom van het benzol gesubstitueerd is. Wij kunnen dus de oxybenzoëzuren uit de halogeenbenzoëzuren, door smelten met KOH , verkrijgen, alsmede door ontleding van diazobenzoëzuren.

Uit phenol zullen zij ontstaan door invoering van de carboxylgroep (de rest van het mierenzuur) hoewel hierbij, juist door de aanwezigheid van de groep OH , zich kleine verschillen zullen voordoen; bv. uit chloormierenzuren aether met phenol en natrium vormt zich tevens phenylkoolzure aether; ook ontstaan zij door inwerking van CO_2 op phenolnatrium en kalium in de hitte of door CO_2 en natrium of kalium op phenol; het verschil is dat men hier niet van de halogeenphenolen behoeft uit te gaan. Verder krijgt men hen uit tetrachloorkoolstof en phenol met natronloog (evenals de aldehyden met chloroform).

Natuurlijk zullen zij ook ontstaan door oxydatie van kresolen, oxyalcoholen en oxyaldehyden en dus ten slotte uit alle biderivaten van het benzol, die eene OH-groep en eene koolstofhoudende rest bevatten, welke lengte die ook moge hebben. De oxydatie van de groep CH_3 der kresolen heeft ook plaats bij de smelting met KOH en evenzoo die van andere koolwaterstofresten, zoodat oxybenzoëzuren bij de smelting met KOH van zeer vele lichamen gevormd worden.

Het orthooxybenzoëzuur of salicylzuur komt onder anderen in de aetherische olie van Gaultheria procumbens (Wintergreen-oil) voor (nevens een koolwaterstof

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ gaultherileen) als methylaether $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{COOCH}_3 \end{array} \right.$

en kan hieruit door verzeeping verkregen worden. Zijne vorming door oxydatie van salicine, saligenine, salicylaldehyde enz. gaan wij met stilzwijgen voorbij, en stippen even aan, dat bij de vorming uit CCl_4 , phenol en natronloog tevens de isomere paraverbinding ontstaat, om iets uitvoeriger de tegenwoordige technische bereidingswijze uit phenolnatrium en CO_2 te bespreken. Deze toch, al is zij nog niet volkomen duidelijk, is van zeer veel gewicht, daar zij eene algemeene methode is, die voor alle lichamen, welke de functie van phenol bezitten, geldt, evenals de voorgaande methode. Men verhit volkomen droog phenolnatrium langzaam tot 180°C ., ten slotte zelfs tot 250°C ., terwijl men er een stroom CO_2 over heen voert. Er distilleert volkomen zuiver phenol over en wel juist de helft van het gebruikte phenol, terwijl er het zoogenaamde basische natrium-

salicylaat terugblijft $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \text{COONa} \end{array} \right.$, waaruit door zuren

het salicylzuur in vrijheid gezet kan worden. Opmerkelijk is het, dat men het natrium niet door kalium kan

vervangen, want dan ontstaat het isomere paraoxybenzoë-
 zuur. Het basische zout van het salicylzuur wordt ook
 gevormd als men het neutrale zout $C_6H_4 \begin{cases} OH \\ CO_2 Na \end{cases}$ verhit;

onder vrijwording van phenol en CO_2 geeft het $C_6H_4 \begin{cases} ONa \\ CO_2 Na \end{cases}$.

Om een inzicht in de salicylzuurbereiding te verkrij-
 gen, houde men in 't oog, dat de H-atomen van de
 phenylrest in het phenol voor directe vervanging vat-
 baar zijn, hoewel minder gemakkelijk dan halogeena-
 tomen. De werking van het CO_2 is in andere gevallen
 zoodanig, dat het metaal Na zich met een O-atoom van
 het CO_2 bindt, zoodat de koolstof eene verbindingseen-
 heid vrij krijgt en de gevormde groep zich in de plaats
 van het natrium begeeft; er zou dus $C_6H_5.O.COONa$
 moeten gevormd worden, ongetwijfeld eene onbestendige
 verbinding, die de groep $COONa$ zal kunnen afsplitsen;
 daardoor zouden de eenwaardige groepen $C_6H_5.O-$ en
 $-COONa$ ontstaan; de eerste neemt een H-atoom uit
 een ander molecuul $C_6H_5.ONa$ en de daardoor openko-
 mende plaats wordt door het $COONa$ ingenomen en vormt
 dan eene bestendigere verbinding.

Het salicylzuur is gekristalliseerd en in koud water
 zeer moeilijk oplosbaar. Bij verhitting kan het subli-
 meeren, doch ontleedt zich snel in CO_2 en phenol, niet
 alleen door verhitting op zich zelf, maar ook bij verhit-
 ting met water op $220^\circ C.$ en onder vele andere in-
 vloeden. Door chroomzuur wordt het als orthoverbin-
 ding tot CO_2 geoxydeerd. De oplossing geeft met ferri-
 chloride eene intensief violette verkleuring. Het salicyl-
 zuur heeft, evenals vele andere aromatische lichamen,
 een antiseptisch vermogen, doch vertoont dit reeds in
 zeer kleine hoeveelheden bijzonder sterk en is door zijne
 reukeloosheid en verdere eigenschappen ver boven phenol te

verkiezen. Opmerkelijk is het, dat zijne zouten dit antiseptisch vermogen missen.

Dat het twee zouten leveren kan, ziet men duidelijk bij het bariumzout; eene heete oplossing van het neutrale zout geeft bij toevoeging van barytwater een neerslag van het veel moeilijker oplosbare basische bariumzout.

Door distillatie van salicylzuur met methylalcohol en zwavelzuur kan men den methylaether krijgen $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COOCH_3 \end{array} \right.$,

die, daar hij nog phenol is, met basen zouten geeft, welke evenwel niet zeer bestendig zijn. Zijne waterige oplossing wordt door Fe_2Cl_6 violet gekleurd. Metameer met dezen aether is het methylsalicylzuur

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$, welks methylaether $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ COOCH_3 \end{array} \right.$ men

zich uit het methylsalicylaat met KOH en CH_3J verschaft; door verzeeping van dezen aether kan men het methylsalicylzuur krijgen, welks oplossing door Fe_2Cl_6 niet violet gekleurd wordt. Bij verhitten levert het CO_2 en anisol. Door inwerking van halogenen op eene oplossing van salicylzuur in CS_2 ontstaan de halogeenderivaten. Het eerste halogeenaatoom plaats zich op 5 als CO_2H op 1 en OH op 2 staat; zij kunnen ook op andere wijzen gevormd worden.

Het metaoxybenzoëzuur is ook eene gekristalliseerde zelfstandigheid, die gewoonlijk uit het metaamidobenzoëzuur, door salpeterigzuur in de verdunde kokende waterige oplossing te leiden, verkregen wordt. Het splitst zich niet bij verhitting alleen (maar wel met kalk) en geeft geene kleurreactie met Fe_2Cl_6 .

Het paraoxybenzoëzuur is ook gekristalliseerd. Het ontstaat, nevens salicylzuur, uit CCl_4 , phenol en natronloog. Verder uit phenolkalium en CO_2 , evenals salicylzuur uit phenolnatrium, maar bij hoogere tempera-

tuur en verder nog, behalve door de vroeger aangehaalde synthetische vormingswijzen, uit vele harsen door smelting met KOH. Het is veel gemakkelijker in water oplosbaar dan salicylzuur, bijna onoplosbaar daarentegen in chloroform, waarin het salicylzuur oplosbaar is. Bij verhitting valt het ook gedeeltelijk in CO_2 en phenol uiteen. Met $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ geeft het geene violette verkleuring, maar een geel amorph neerslag, dat in overmaat van $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ oplosbaar is.

Het methylparaoxybenzoëzuur is het **anijlszuur**, dat, behalve door synthese, uit het anijlsaldehyde, anethol enz. door oxydatie te verkrijgen is. Het is in koud water bijna onoplosbaar.

Van de dioxybenzoëzuren zijn er vier bekend, hunne vormingswijzen zijn natuurlijk analoog aan die van de monoxybenzoëzuren.

Het eerste is **oxysalicylzuur** 1.2.5 als $\text{CO}_2 \text{H}$ op 1 staat; behalve uit jood- en broomsalicylzuur, door smelten met KOH, ontstaat het uit gentisine, dat in de wortel van *Gentiana lutea* voorkomt, en bij de smelting met KOH azijnzuur, phloroglucine en oxysalicylzuur levert. Het oxysalicylzuur is gekristalliseerd en niet gemakkelijk in water oplosbaar; deze oplossing wordt door ijzerchloride donkerblauw en na toevoeging van alkaliën rood. Bij verhitting levert dit zuur: hydrochinon en CO_2 .

Het tweede is het **protocatechuzuur** 1.3.4, dat, behalve op al de bekende synthetische wijzen, ook bij de smelting van zeer vele harsen met bijtende kali, nevens paraoxybenzoëzuur, optreedt, bv. uit Cachou, Drakbloed, Kino enz. Het is gekristalliseerd, in water niet gemakkelijk oplosbaar; de oplossing wordt door $\text{Fe}_2 \text{Cl}_6$ donkerblauwgroen, door vervolgens zeer weinig van eene verdunde sodaoplossing toe te voegen prachtig

blauw, dan weer rood. Bij verhitting geeft het pyro-catechine en CO_2 .

Een monomethylprotocatechuzuur C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{OCH}_3 \\ \text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$

is het **vanillinezuur**, dat door oxydatie van vanilline en op andere wijzen verkregen kan worden; een isomeer vormt zich uit protocatechuzuur met KOH en CH_3J , het draagt den naam van isovanillinezuur.

Dimethylprotocatechuzuur C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} (\text{OCH}_3)_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$ is het **veratrumzuur**, dat in het zaad van *Veratrum sabadilla* voorkomt en op verschillende wijzen kunstmatig te verkrijgen is. Het is gekristalliseerd.

Verder hebben wij nog het methyleenprotocatechuzuur C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{O} > \text{CH}_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$ of **piperonylzuur**, dat uit

het piperonaal door oxydatie en uit protocatechuzuur met KOH en methyleenjodide bereid kan worden. Het is ook gekristalliseerd.

Het derde dioxibenzoëzuur ontstaat bij de smelting van disulfobenzoëzuur en halogeensulfobenzoëzuur met KOH . Het onderscheidt zich van de voorgaande, niet alleen door hooger smeltpunt, maar ook daardoor dat het geene kleurreactie geeft met Fe_2Cl_6 .

Ook het vierde, α dioxibenzoëzuur genaamde, isomeer is op verschillende wijzen verkregen, analoog aan de voorgaande. Het neemt met ijzerchloride eene donkerroode verkleuring aan.

Door oxydatie van diaethylresorcyaldehyde C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \right.$

met KMnO_4 heeft men het diaethylresorcyazuur bereid. Het resorcyazuur zelf kan men zich niet door oxydatie van resorcyaldehyde verschaffen.

Van de trioxybenzoëzuren is er nog slechts één

bekend, dit is het **galluszuur**, dat zeer verspreid in de natuur voorkomt, in de galnoten, de vruchten van *Caesalpinia coriaria*, de thee, de granaatwortelbast en vele andere planten. De synthetische vormingswijzen zijn analoog aan die der mono- en dioxybenzoëzuren. Het is gekristalliseerd en splitst zich bij verhitting in CO_2 en pyrogallol. De waterige oplossing reduceert goud- en zilverbzouten, wordt snel door de lucht onder den invloed van alkaliën geoxydeerd en geeft met Fe_2Cl_6 een blauw-zwart neerslag.

Een anhydride is het **digalluszuur** ook looizuur

of tannine genaamd, het is

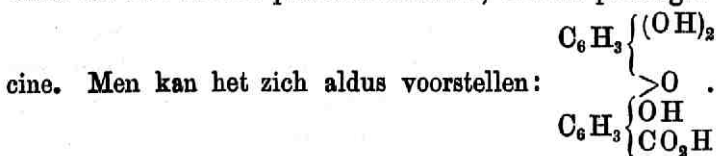
$$\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_3 \\ \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right. ; \text{ ook dit} \\ \text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right. \end{array}$$

komt in groote hoeveelheid in de natuur voor, in de galappels, in de takken van *Rhus coriaria* enz., het is amorph en geeft met Fe_2Cl_6 eene donkerblauwe kleur. Uit zijne oplossingen slaat het neer met lijm en dierlijke huid, die er eene mechanische verbinding mede vormt, *geloid* wordt. Het wordt ook door minerale zuren en vele alkalizouten, bv. KCl en NaCl , neergeslagen, niet door KNO_3 en Na_2SO_4 . De zouten, die het tannine levert, hebben geene constante samenstelling, maar geven ook, daar zij amorph zijn, weinig waarborg van zuiverheid. Door koking met verdunde zuren of alkaliën, ook door fermenten wordt het tannine in galluszuur gesplitst, onder opneming van H_2O . Omgekeerd kan men het uit het galluszuur verkrijgen door H_2O onttrekkende middelen, bv. POCl_3 of door sommige andere lichamen als As_2O_5 . Met POCl_3 moet men verhitten tot op 120°C ., met arsenikzuur bereikt men de waterafsplitsing reeds door koken van verdunde oplossingen. Minder bekende lichamen, die vermoedelijk tot de hier

behandelde in nauw verband staan, zijn de zoogenaamde looizuren, die meestal genoemd worden naar de planten waarin zij voorkomen; zij laten zich, wat hun gedrag met Fe_2Cl_6 aangaat, in twee klassen verdeelen: 1^e. zij, die er blauw, violet of zwart en 2^e. zij, die er groen of groenzwart door gekleurd of neergeslagen worden. Daar wij nu weten dat deze beide kleurreacties optreden bij de phenolen en hunne derivaten, die het phenol karakter hebben behouden, en verder dat bij sommige, bv. resorcine enz., de violette, bij andere, bv. pyrocatechine enz., de groene kleur optreedt, deze kleur dus in verband staat tot de relatieve plaats der OH-groepen, is het natuurlijk dat wij de looizuren voor derivaten dier phenolen aanzien, waarbij het phenol, tot hetwelk zij in betrekking staan, zich door de ijzerreactie te kennen geeft. Gewoonlijk leveren zij dit phenol, of door verhitting op zich zelf, of bij smelting met KOH, hoewel bij die gelegenheden ook intramoleculaire omzetting kan plaats vinden.

Het catechulooizuur uit de cachou is een door ijzeroxydezouten groen geprecipiteerd wordend looizuur; het geeft bij verhitting pyrocatechine, bij smelting met KOH protocatechuzuur.

Het morinelooizuur of maclurine, dat in het hout van *Morus tinctoria* voorkomt, geeft ook met ijzerchloride een groenzwart neerslag, bij verhitting pyrocatechine en met KOH protocatechuzuur, nevens phloroglucine. Men kan het zich aldus voorstellen:



Op analoge wijze gedraagt zich het koffielooizuur. Ook het chinaloizuur uit den bast der *Cinchona*-soorten, geeft eene groene ijzerreactie.

Het eikenlooizuur, uit den eikenbast, daarentegen geeft eene donkerblauwe verkleuring met Fe_2Cl_6 .

Sommige looizuren leveren bij koking met verdunde zuren roode amorphe lichamen, die ook reeds in de planten zelve gevormd worden en bij smelting met KOH protocatechuzuur en phloroglucine leveren; bv. het chinalooizuur, ratanhialooizuur, tormentillalooizuur enz.

Het ontstaan van roode amorphe lichamen uit polyhydrische phenolen is reeds herhaalde malen en op verschillende wijzen geconstateerd; waarschijnlijk behooren hiertoe nog vele andere in de planten voorkomende roode kleurstoffen.

In nauw verband tot de behandelde oxybenzoëzuren staan vermoedelijk twee zuren, die wij hier even bespreken zullen, nl. het uvinezuur en het **chinazuur**. Het zijn waarschijnlijk aromatische additieproducten.

Het uvinezuur $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_3$ bevat twee H-atomen meer dan de monoxybenzoëzuren. Het is een condensatieproduct van pyrodruivenzuur en de ontledingsproducten daarvan en wordt verkregen door verhitting van het pyrodruivenzuur met barythydraat. Het is gekristalliseerd, met waterdampen vluchtig, in water weinig oplosbaar. Met smeltend KOH levert het benzoëzuur. Er is ook nog een isomeer van dit lichaam bekend, dat door oxydatie van oxyisouvitinezuur verkregen is.

Het chinazuur komt tamelijk verspreid in het plantenrijk voor. In den chinabast, in het kruid van *Arbutus uvae ursi* en eene menigte andere planten. Het bevat vier OH-groepen, zooals het ontstaan van eene tetrace-

tylverbinding, door behandeling met azijnzuuranhydride, aantoon; bij verhitting geeft het hydrochinon, pyrocatechine, benzoëzuur, phenol enz. Bij oxydatie levert het chinon, CO_2 enz. Door smeltend KOH ontstaat protocatechuzuur. Men houdt het voor een hexa-

hydrotetrahydroxylbenzoëzuur $\text{C}_6\text{H}_6\left\{\begin{array}{l} (\text{OH})_4 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array}\right.$.
Het kristalliseert in groote prismata.

Sulfobenzoëzuren kan men verkrijgen door inwerking van SO_3 dampen op benzoëzuur en ook door verhitten van benzoëzuur met rookend zwavelzuur; voegt men hierbij nog P_2O_5 dan ontstaat een disulfobenzoëzuur. Het is hoofdzakelijk metasulfobenzoëzuur, dat op deze wijzen gevormd wordt. De isomeren kan men zich verschaffen door oxydatie van de toluolsulfozuren.

Door de inwerking van rookend salpeterzuur op benzoëzuur, of nog beter door gesmolten en daarna tot poeder gewreven benzoëzuur met salpeter en zwavelzuur te behandelen, ontstaat hoofdzakelijk metanitrobenzoëzuur (daarnevens in kleine hoeveelheden ook de beide isomeren); dat zij ook door oxydatie van nitrotoluol, nitrobenzaldehyde en allerlei andere verbindingen met langere zijketens ontstaan, behoeft, na al het vroeger medegedeelde, wel niet afzonderlijk vermeld te worden.

Verschillende dinitrobenzoëzuren kunnen verkregen worden door de mononitrobenzoëzuren met een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur te verhitten.

Door reductie der nitrobenzoëzuren met tin en zoutzuur ontstaan de amidobenzoëzuren. Het orthoamidobenzoëzuur, dat ook wel anthranilzuur genoemd wordt, is ook uit indigo verkregen en heeft daarom dien naam bekomen. Deze lichamen bezitten tegelijkertijd het

karakter van amine en van zuur; zij geven dus zoowel bij behandeling met zuren als met basen, zouten. Bij verhitting splitsen zij zich in aniline en CO_2 ; zij zijn gekristalliseerd. Men kan er natuurlijk weer gebroomde en nitro-amidobenzoëzuren en verdere derivaten van maken. Ook kunnen de H-atomen van de NH_2 -groep door resten van koolwaterstoffen, zuren enz. vervangen worden, evenals bij het aniline.

Men kent verder di- en triamidobenzoëzuren, azo-, hydrazo-, azoxy- en diazobenzoëzuren, wier vormingswijzen en ontledingen analoog zijn aan die der corresponderende benzolderivaten. Natuurlijk kan men van ieder isomeren verwachten.

Wij keeren nu tot het benzoëzuur zelf terug en zullen nog eenige derivaten bespreken, die door verandering van de carboxylgroep ontstaan.

Laten wij PCl_5 op benzoëzuur werken, dan vormt zich **benzoylchloride** $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{COCl}$, dat ook uit benzaldehyde door Cl te verkrijgen is. Het is eene vloeistof, die, evenals alle zuurchloriden, door water ontleed wordt.

Door het benzoylchloride op een benzoaat te laten werken krijgt men het **benzoëzuuranhydride**, een vast lichaam, dat ook uit POCl_3 en benzoaten verkregen kan worden. Door de inwerking van andere chloriden op benzoaten, of door die van benzoylchloride op zouten van andere zuren, ontstaan gemengde anhydriden, bv. benzoë-azijnzuuranhydride. Met bariumperoxyde levert het een benzoylperoxyde. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CO}\cdot\text{O}\cdot\text{O}\cdot\text{COC}_6\text{H}_5$.

Door verdere behandeling met PCl_5 geeft het benzoylchloride phenylchloroform $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CCl}_3$.

Door de inwerking van benzoylchloride op KSH krijgt

men het thiobenzoëzuur $C_6H_5CO.SH$ en uit phenylchloroform met KSH het dithiobenzoëzuur.

Door de inwerking van benzoylchloride op NH_3 ontstaat het **benzamide**, dat ook uit de benzoëzure aethers evenals uit benzoëzuuranhydride met ammoniak verkregen kan worden. Het benzamide $C_6H_5.CONH_2$ is gekristalliseerd, het gaat door water op te nemen in benzoëzuur en ammoniak, door wateronttrekkende middelen in **benzonitril** $C_6H_5.CN$ over. Uit benzoylchloride en glycocoll, zoo ook uit benzamide en chloorazijnzuur, ontstaat het benzoylglycocoll of **hippuurzuur**

$C_6H_5.C \begin{array}{c} O \\ | \\ -N- \\ | \\ H \end{array} - C \begin{array}{c} H_2 \\ | \\ -CO_2H \end{array}$, dat in de urine der grasvren-

tende dieren voorkomt; het is eene goed gekristalliseerde stof, die, zooals wij reeds meermalen bespraken, door koken met zoutzuur in benzoëzuur en glycocoll uiteenvalt.

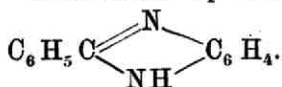
Het benzonitril is benzol, waarin een H-atoom door CN is vervangen en zijne vorming is dus de laatste wijze, waarop wij de koolstof in het benzol invoeren. Wij hebben haar nl. ingevoerd, verbonden met H als CH_3 , vervolgens met zuurstof als $C \begin{array}{c} O \\ | \\ H \end{array}$ en CO_2H , en nu met stikstof als CN.

Het benzonitril vormt zich uit benzolsulfozuur door het kaliumzout met KCN te distilleeren en verder uit chloorbenzol of broombenzol bij sterke verhitting met geel bloedloogzout; uit joodbenzol met cyaanzilver bij $300^\circ C.$, bij het voeren van cyaan en benzol door eene gloeiende buis en bij de inwerking van chloorcyaan op benzol in tegenwoordigheid van chlooraluminium; het is eene vloeistof, die al de eigenschappen der nitrilen vertoont, het addeerend vermogen bezit, door zuren en alkaliën, onder opneming van water, in benzoëzuur en NH_3 overgaat, zich onder verschillende invloeden polymeriseert enz. Er kun-

nen lichamen uit verkregen worden, die de imido- en de amidogroep aan één C-atom bezitten; door additie van alcoholen, onder den invloed van Cl H, ontstaan nl. aethers

van de Cl H-imidoverbindingen, bv. $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{=N H H Cl} \\ \text{=N H} \\ \text{=N H}_2 \end{array} \text{O C}_2\text{H}_5$ die door NH_3 in het imidoamide $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{=N H} \\ \text{=N H}_2 \end{array}$ worden omge-

zet. Derivaten van dit imidoamide ontstaan ook bij de inwerking van zuurchloriden op orthodiaminen, bv.



Isomeer met het cyaanbenzol of benzonitril is het phenylcarbylamine, dat evenals andere carbylaminen, uit een amine (aniline) met chloroform en alcoholische kali ontstaat. Het gaat door verhitting in benzonitril over, wordt door alkaliën niet aangegrepen, maar geeft door zuren dadelijk mierenzuur en aniline, vormt dubbelverbindingen met AgCN , bezit den kenmerkenden reuk der carbylaminen enz.

c. Dimethylbenzolen en hunne derivaten.

De tot nu toe behandelde lichamen, van het toluol af gerekend, zijn alle benzolderivaten, waarin 1 H door 1 C-atom, dat met andere elementen verbonden is, vervangen is. Maar alle H-atomen uit het benzol kunnen op dezelfde wijze gesubstitueerd zijn. Beginnen wij met het benzol, waarin twee H-atomen door resten van het methaan vervangen zijn, dus $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$; dan hebben wij dadelijk drie isomeren te verwachten als biderivaat

van het benzol. Men noemt ze **xylolen** (dimethylbenzolen). Omtrent hunne vormingswijzen en bereidingswijzen kunnen wij kort zijn, daar wij anders te veel in herhalingen zouden vallen van hetgeen over het toluol en benzol is aangevoerd. In de lichte steenkolenteerolie komen zij voor. Verder kan men in het toluol nog eene groep invoeren, op dezelfde wijze als wij dit in het benzol gedaan hebben, of direct twee groepen in het benzol door bv. van de dihalogeenderivaten uit te gaan enz. Verder ontstaan zij uit de zuren, die een carboxyl meer bevatten, door verhitting met basen. Zij zijn bij de gewone temperatuur vloeistoffen (het paraxylol smelt bij 15° C.) wier kookpunten zeer dicht bij elkaar liggen. Voor de inwerking der halogenen valt hetzelfde op te merken als bij het toluol, het chloor bv. gaat in afgekoeld xylol in de phenyleengroep, in verhit xylol in de methylgroepen.

Het metaxylol geeft door verhitting met HJ op hooge temperaturen additieproducten: tetra- en hexahydroxylol. Van de zes isomere hydroxylxylolen of **xylolen**, die de theorie aanduidt, zijn er vijf bekend, drie vaste (van elk der xylolen één) en twee vloeibare, beide van het metaxylol afkomstig; drie zijn er uit de sulfozuren, door smelting met KOH, verkregen. Een vloeibare is uit beukenhoutteer afgescheiden en heeft den naam van phlorol, hoewel hieronder ook nog andere metamere lichamen verstaan worden. Alleen het vloeibare, van metaxylol afkomstige, xylolenol geeft met ijzerchloride eene verkleuring (blauw).

Dihydroxylxylolen zijn waarschijnlijk het **hydrophloron**, dat uit het corresponderende chinon — het phloron — door reductie met SO₂ verkregen wordt en het **bêtaorcine**, dat evenals het orcine uit in sommige mossen voorkomende zuren (β usninezuur) bereid is.

Het gedraagt zich tegenover alkaliën evenals het orcine. Het is vermoedelijk ook door de smelting van chloorxylolsulfozuur met KOH verkregen.

Het **phloron** $C_8H_8O_2$ is een chinon, dat uit xylenolen, die in houtteer voorhanden zijn, gevormd wordt.

Door voorzichtige oxydatie van zoutzuur diamidotri-

methylbenzol ontstaat een **oxyxylolchinnon** C_8H $\left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ OH \\ O_2 \end{array} \right.$, dat bij reductie een **trihydroxylxylol** levert.

De xylolsulfozuren, de nitroxylolen, amidoxylolen of xylidinen enz., worden op dezelfde wijze verkregen als de analoge toluolderivaten, en hunne eigenschappen komen evenzeer overeen met die der benzolen toluolverbindingen, zoodat wij ze niet afzonderlijk zullen bespreken.

De derivaten van het metaxylol, waarbij in eene der methylgroepen substitutie heeft plaats gehad, heeten xylolverbindingen, die van het ortho- en paraxylol ortho- en paratolyl- of toluylverbindingen en als de substitutie in beide methylgroepen plaats heeft noemt men ze tolyleen- of toluyleenverbindingen.

Orthotolylalcohol is gekristalliseerd en door reductie van het aldehyde verkregen, dat uit orthotolylchloride (door chloreering van orthoxylol in de hitte) met $Pb(NO_3)_2$ en H_2O bereid is.

Paratolylalcohol C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ CH_2OH \end{array} \right.$ (paramethylbenzylalcohol) is vast en wordt uit het corresponderende aldehyde verkregen, en dit weer uit het corresponderende zuur. Hij geeft met ClH het chloride, dat vloeibaar is en waaruit de overige derivaten, als tolylaminen enz. door dubbele ontleding verkregen kunnen worden.

Het metatolylaldehyde C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} COH \\ CH_3 \end{array} \right.$ wordt uit me-

taxylylchloride verkregen op dezelfde wijze als het benzaldehyde uit benzylchloride.

Oxytoluylaldehyden zijn verkregen door de werking van chloroform en natronloog op de verschillende kresolen. Door reductie met Na-amalgama ontstaan de corresponderende alcoholen.

De **tollyleenalcohol** $C_6H_4 \begin{cases} CH_2OH \\ CH_2OH \end{cases}$ is ook vast en wordt uit het tollyleenbromide of chloride door verhitting met water verkregen. Het is de paraverbinding.

Van de aldehyden $C_6H_4 \begin{cases} COH \\ COH \end{cases}$ zijn de ortho- en de paraverbinding bekend. Het **phthalylaldehyde** en het **terephthalylaldehyde**, die uit ortho- en paratollyleenchloride met loodnitraat en water bereid kunnen worden zijn beide gekristalliseerde verbindingen.

Eene dihydroxylverbinding is het **resorceenaldehyde**, dat uit resorcine door natronloog en chloroform verkregen is.

De **toluylzuren** $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \end{cases}$ zijn alle drie bekend.

De ortho- en de paraverbinding ontstaan door koking van ortho- en paraxylool met verdund salpeterzuur; het metaxylool biedt daaraan weerstand, maar wordt toch, bij verhitting er mede op 130° — 150° C., tot metatoluylzuur geoxydeerd. Het metatoluylzuur ontstaat ook uit het uvitinezuur, dat twee carboxylgroepen bevat, door verhitten met kalk. De toluylzuren ontstaan verder uit de corresponderende cyaantoluolen of uit de halogeentoluolen door invoering van de groep CO_2H en door oxydatie van vele verbindingen met twee zijketens, waarvan eene langer is en op allerlei andere wijzen. Zij zijn alle drie vaste lichamen. **Oxytoluylzuren** zijn uit de kresolen door natrium en CO_2 bereid en heeten kresotinezuren. Hunne oplossingen worden door Fe_2Cl_6 violet gekleurd. Ook

uit een sulfo- en een amidoparatoluyazuur zijn er verkregen; deze geven de kleuring met Fe_2Cl_6 niet. Verder ontstaan zij door de verschillende xylenolen met KOH te smelten, alsmede op dezelfde wijze uit de corresponderende oxytoluyaldehyden.

Een **dioxytoluyazuur** is het orsellinezuur, welks erythrietaether, althans de biorsellinezure, in *Roccella fuciformis* en andere mossoorten voorkomt onder den naam van erythrine. Hieruit kan, door koken met water of baryt, de monoorsellinezure erythrietaether, het pikroerythrine, door voortgezet koken orsellinezuur en erythriet en eindelijk door ontleding van het orsellinezuur, orcine en CO_2 verkregen worden.

In andere mossoorten *Lecanora*, *Variolaria* enz. komt het diorsellinezuur of lecanoorzuur voor, dat, door behandeling met kalk- of barytwater, H_2O opneemt en in orsellinezuur overgaat.

In nog andere mossoorten *Evernia prunastri* enz. komt het everniazuur voor, dat zich bij koken met alkaliën in orsellinezuur en everninezuur splitst. Het laatste lichaam schijnt een monomethylaether van het orselline-

zuur te zijn $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$.

Benzolorthoalcoholzuur $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2\text{OH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ wordt uit den inwendigen aether, het phtalide, verkregen door alkaliën en gaat bij verhitting weer, onder H_2O verlies,

in phtalide $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CO-O} \end{array} \right.$ over. Het phtalide ontstaat door reductie van het phtalylchloride $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{COCl} \\ \text{COCl} \end{array} \right.$ met H-nascens.

De dimethylaether van een dihydroxylphta-

lide is het **meconine**, dat in het opium (ingedroogd melksap van *Papaver somniferum*) voorkomt. Het heeft de

samenstelling $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ CO \\ OCH_3 \\ OCH_3 \end{array} \right. \begin{array}{l} \overline{6} \\ 1 \\ 3 \\ 4 \end{array}$, en wordt ook uit

narcotine en opiaanzuur verkregen. Het geeft zouten van het dimethoxylbenzolorthoalcoholzuur, dat, als men het in vrijheid zetten wil, zich dadelijk aetherificeert en meconine geeft. Bij verhitting met KOH op 210° C. verliest het meconine eene CH₃-groep

en gaat over in $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \\ CO \\ OCH_3 \\ OH \end{array} \right.$ dat men methylnormeconine heeft genoemd; bij verdere verhitting ontstaat protocatechuzuur.

Behandelt men paratolylzuur in de warmte met Br dan gaat het broom in de zijketen en geeft $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2Br \\ COOH \end{array} \right.$ dat bij koking met barytwater het **paraoxymethylphenylmerenzuur** $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2OH \\ COOH \end{array} \right.$ levert. Deze lichamen

zijn zoowel alcohol als zuur. De corresponderende aldehyden zijn nog niet bekend; wel kent men hunne hydroxyderivaten, bv. aldehydosalicylzuur $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ COH \\ COOH \end{array} \right.$

dat, nevens een isomeer, gevormd wordt door de inwerking van chloroform en natronloog op salicylzuur. Wij herinneren ons hierbij dat de aldehydegroep zich, ten opzichte van de OH-groep, op de orthoplaats en ook op de paraplaats begeeft. Door reductie der oxyaldehyden ontstaan de oxyalcoholzuren, zooals saligenine-ortho- en para-

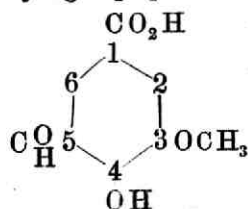
carboonzuur en paraoxymethylsalicylzuur. Een derde isomeer ontstaat uit het paraoxybenzoëzuur op dezelfde wijze; dat hier slechts één aldehydezuur ontstaat is duidelijk, alleen de orthoplaats is vrij, de paraplaats is door de carboxylgroep bezet; deze wordt evenwel door de aldehydegroep verdreven, zoodat, nevens het aldehydezuur nog paraoxybenzaldehyde ontstaat.

Het is duidelijk dat in alle deze verbindingen de aldehydegroep ten opzichte van de carboxylgroep de meta-plaats inneemt. Hunne oplossingen worden door Fe_2Cl_6 verschillend rood gekleurd.

Een methylaether van eene dihydroxylverbinding is het aldehydovanillinezuur, dat op dezelfde wijze uit

vanillinezuur verkregen is $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{COH} \\ \text{COOH} \end{array} \right.$, het is dus alde-

hydromethylprotocatechuzuur en wel staat de aldehydegroep op de orthoplaats, ten opzichte van de OH-groep,



de paraplaats ten opzichte van de OH-groep is door het carboxyl bezet; dit zal dus bij de reactie uitgedreven en daardoor tevens vanilline gevormd worden.

Een aldehydodimethylprotocatechuzuur is het **optaanzuur** dat, nevens andere lichamen, bij de oxydatie van narcotine (eene in opium voorkomende stof) met verdund salpeterzuur of met bruinsteen en zwavelzuur optreedt. Het is een derivaat van het orthoxylool

$\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{COH} \\ \text{COOH} \\ \text{OCH}_3 \\ \text{OCH}_3 \end{array} \right. \left[\begin{array}{l} 6 \\ 1 \\ 3 \\ 4 \end{array} \right]$; door verlies der CH_3 -groepen gaat

het in noropiaanzuur C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} COH \\ CO_2H \\ OH \\ OH \end{array} \right.$ over. Men

kent ook de isomere van het metaxylool afkomstige derivaten, nl. het iso-opiaanzuur, dat uit het aldehydovanillinezuur met KOH en CH_3J bereid is; alsmede het isonoropiaanzuur of aldehydoprotoc

catechuzuur C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} COOH \\ OH \\ OH \\ COH \end{array} \right.$, dat uit het aldehydovanil-

linezuur met ClH verkregen wordt.

Door oxydatie van meta- en paraxylool met chroomzuur ontstaan de corresponderende benzoldicarboonzuren; het orthoxylool wordt (als orthoverbinding) bij deze behandeling geheel geoxydeerd. Het orthobenzoldicarboonzuur heet **phtaalzuur**, de metaverbinding **isophtaalzuur**, de paraverbinding **terephthaalzuur**. Deze zuren zullen natuurlijk nog op menige andere wijzen gevormd worden, bij de oxydatie van benzolderivaten met twee zijketens en verder volgens de bekende synthetische methoden, waardoor men de CO_2H -groep in het benzol kan invoeren, uit de cyaniden enz.

Het phtaalzuur ontstaat ook uit het orthotoluylyzuur door oxydatie met kaliumpermanganaat in alkalische oplossing en hetgeen zeer opmerkelijk is, bij de directe oxydatie van benzol, in kleine hoeveelheid nevens benzoëzuur. Dit is eene directe synthese; bij de oxydatie van een gedeelte benzol worden CO_2 , mierenzuur, oxaalzuur enz. gevormd en deze worden dan, tegelijk met andere moleculen benzol, gedeeltelijk geoxydeerd, zoodat de resten zich vereenigen, de groep CO_2H in statu nascenti ontstaat hier ten koste van een gedeelte benzol. Het phtaalzuur is gekristalliseerd, in koud water moeilijk oplos-

baar en onderscheidt zich van zijne isomeren onder anderen doordat het bij verhitting zich splitst in H_2O en het

anhydride C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} CO \\ \diagdown \diagup \\ O \\ \diagup \diagdown \\ CO \end{array} \right.$. Zijn methyl- en aethylaether zijn

vloeistoffen. Door verhitten van 1 mol. van het calciumzout met 1 mol. kalkhydraat op $330^\circ C.$ — $350^\circ C.$ ontstaat benzoëzuurcalcium. Verhit men het met overmaat van kalk of kali, dan worden beide carboxylgroepen verwijderd en er ontstaat benzol. Door verhitting van phtaalzuur met JH wordt ééne carboxylgroep uitgedreven en vormt zich benzoëzuur.

Het phtaalzuur addeert betrekkelijk gemakkelijk waterstof. In alkalische oplossing met natriumamalgama behandeld neemt het 2 H-atomen op en geeft hydro-phtaalzuur. Dit zuur verliest bij verhitting de opgenomen waterstof en geeft phtaalzuuranhydride. Bij verhitting met basen geeft het waterstof en de producten van het phtaalzuur onder die omstandigheden. Bij behandeling met geconcentreerd zwavelzuur, bij inwerking van broom en bij oxydatie geeft het niet alleen de waterstof af, maar verliest tevens eene carboxylgroep. Hetzelfde gebeurt als men ClH-gas in de alcoholische oplossing leidt, want dan ontstaat benzoëzure aether. Men kent ook een tetrahydro-phtaalzuur, dat uit een zuur met twee carboxylgroepen meer (isohydro-pyromelliethzuur) bij verhitting onder CO_2 afsplitsing ontstaat. Het is veel bestendiger dan het voorgaande, bij verhitting geeft het water en een anhydride. Voegt men Br bij de waterige oplossing dan komt een Br-atoom en eene groep OH in de verbinding en er ontstaat

broommalophtaalzuur $C_6H_2H_3$ $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ Br \\ (COOH)_2 \end{array} \right.$, waaruit

door barytwater het broom tegen OH wordt ingewisseld

en tartrophtaalzuur geboren wordt $C_6H_2H_4 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ (CO_2H)_2 \end{array} \right.$.

Zowel uit het hydro- als uit het tetrahydrophtaalzuur door verhitting met HJ, en evenzoo uit het tetrahydrophtaalzuur door natriumamalgama, ontstaat het hexahydrophtaalzuur $C_6H_4H_6 \left\{ (CO_2H)_2 \right.$. Het phtaalzuur laat zich bromeren en nitreeren; opmerkelijk is het, dat het nitrophtaalzuur bij reductie met Sn en ClH een carboxyl verliest en in metaamidobenzoëzuur overgaat.

Het isophtaalzuur is veel minder oplosbaar in water dan het phtaalzuur, smelt boven $300^\circ C$. en sublimeert zonder ontleding (geeft geen anhydride). Zijn methyl-aether is gekristalliseerd, de aethylaether evenwel vloeibaar. Het laat zich nitreeren en het nitroisophtaalzuur gaat door reductie met Sn en ClH in amidoisophtaalzuur over.

Het terephtaalzuur is zoo goed als onoplosbaar in water, sublimeert onontleed, zonder vooraf te smelten. De methyl- zoowel als de aethylaether zijn gekristalliseerd, en de laatste wordt dikwijls ter herkenning van kleine hoeveelheden gebezigd. Het terephtaalzuur neemt in alkalische oplossing, met natriumamalgama behandeld, twee H-atomen op en gaat in hydroterephtaalzuur over. Het laat zich nitreeren. De nitroderivaten der phtaalzuren zijn alle in water gemakkelijk oplosbaar.

Oxyphtaalzuren kunnen uit het phenol en de oxybenzoëzuren door invoering van de carboxylgroep verkregen worden; bv. uit basisch salicylzuurnatrium in een CO_2 -stroom bij verhitting op $360^\circ C$. Het heet α phenoldicarboonzuur en is zeer moeilijk in water oplosbaar.

Het is een oxyisophtaalzuur, waarin OH op 1, CO_2H op 2 en 4 staan, en is ook door oxydatie van methylphlorol $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ OCH_3 \end{array} \right.$ met kaliumpermanganaat en smelting van

het oxydatieproduct met KOH , om de methylgroep te verwijderen, verkregen. Een oxyphthaalzuur is uit het amidophthaalzuur door NO_2H bereid. Bij verhitting levert het een anhydride. De waterige oplossing wordt door Fe_2Cl_6 roodgeel gekleurd. Uit het ortho- en paraaldehydosalicylzuur en uit het orthoaldehydoparaoxybenzoëzuur, zoowel door smelting met KOH als door oxydatie met kaliumpermanganaat of zilveroxyde in alkalische [oplossing, zijn oxyisophthaalzuren verkregen, en wel uit paraaldehydosalicylzuur en orthoaldehydoparaoxybenzoëzuur het α phenoldicarboonzuur; uit orthoaldehydosalicylzuur daarentegen ontstaat een β oxyisophthaalzuur, waarin de OH -groep tusschen de twee carboxylgroepen staat. Beide oxyisophthaalzuren ontstaan ook uit salicylzuur met CCl_4 en natronloog. Oxyiso- en oxyterephthaalzuur ontstaan verder bij de smelting der corresponderende xylenolen met KOH .

Het oxyterephthaalzuur, waarvan geen isomeren te verwachten zijn, is ook uit het amidoterephthaalzuur met NO_2H verkregen. Opmerkenswaardig is het gedrag van dit lichaam bij verhitting met zoutzuur. Het verliest een carboxyl en wel datgene, dat naast de groep OH staat, en er vormt zich dan metaoxybenzoëzuur. Wij zien hier de eigenschap van het salicylzuur, om onder den invloed van ClH het carboxyl te verliezen, terwijl het isomere metaoxybenzoëzuur dit niet doet, in het oxyterephthaalzuur bewaard.

Een **dioxyphthaalzuur** is het norhemipinezuur $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{CO}_2\text{H})_2 \\ (\text{OH})_2 \end{array} \right.$, welks dimethylaether $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{CO}_2\text{H})_2 \\ (\text{OC}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right.$, hemipinezuur genaamd, nevens cotarnine, meconine en opiaanzuur bij de oxydatie van narcotine gevormd wordt. Het hemipinezuur geeft bij verhitting een anhydride en bij behandeling met ClH of JH den monome-

thylaether, methylnorhemipinezuur $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (CO_2H)_2 \\ OCH_3 \\ OH \end{array} \right.$.

Ook het narceïne (dat ook in opium voorkomt) levert bij oxydatie hemipinezuur.

Een analoog derivaat van het isophtaalzuur is het isohemipinezuur, dat door oxydatie van het isoopiaan-
zuur met $KMnO_4$ bereid is. Het heeft een veel hooger smeltpunt.

Tot de dioxyphtaalzuren behoort ook het resorceen-
dicarboonzuur, dat uit het resorceendialdehyde door smelten met KOH verkregen wordt.

d. *Trimethylbenzolen en hunne derivaten.*

Er zijn twee trimethylbenzolen bekend, die beide in de steenkolenteerolie voorkomen, maar ook door synthese bereid zijn.

Het **mesityleen** ontstaat onder anderen bij de condensatie van aceton, door distillatie met zwavelzuur, (nevens de vroeger besproken producten). Uit drie moleculen aceton

CH₃ treden 3 moleculen water uit en
 $\begin{array}{l} | \\ COCH_3 - CO - CH_3 \\ | \quad \quad | \\ CH_3 \quad \quad CH_3 \\ \quad \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \quad CO \\ \quad \quad \quad / \quad \backslash \\ CH_3 \end{array}$ er vormt zich trimethylbenzol, waar-
 in de 3 methylgroepen op 1.3.5 staan, zoodat het niet meer dan één mono-, di- of trisubstitutieproduct levert.

Het is eene kleurlooze vloeistof. Door verhitting met joodphosphonium neemt het 6 at. H op. Omtrent de inwerking van halogenen, salpeterzuur, zwavelzuur enz. geldt het bij de voorafgaande koolwaterstoffen besprokene.

De monohydroxylverbinding van het mesityleen heeft den naam mesitylol en is gekristalliseerd; zij is op verschillende wijzen verkregen.

Het amidomesityleen heeft ook den naam mesidine.

Dat door oxydatie van het zoutzure diamidomesityleen eene methylgroep door OH vervangen wordt en een oxyxylolchinon ontstaat, is reeds vroeger aangegeven.

Het **pseudocumol** 1.2.4 ontstaat onder anderen uit xylol en toluol, door een der halogeenderivaten met CH_3J en natrium te behandelen. Het is ook eene vloeistof.

Door oxydatie van het mesityleen met verdund salpeterzuur ontstaat het **mesityleenzuur** $\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{array}{l} (\text{C H}_3)_2 \\ \text{C O}_2 \text{ H} \end{array}\right.$, waarvan ook een oxyzuur bekend is. Door oxydatie van het pseudocumol ontstaan twee zuren, die ook synthetisch bereid zijn. Zij dragen de namen **xylylzuur** en **para-xylylzuur** en zijn met H_2O -damp vluchtig. Alle drie zijn vaste lichamen. Bij de distillatie met kalk geven mesityleenzuur en xylylzuur metaxylol, het paraxylolzuur orthoxylol. Hieruit kan men de plaats van de carboxylgroep afleiden.

Bij langer koken van het mesityleen met verdund salpeterzuur ontstaat het **uvitinezuur** $\text{C}_6\text{H}_3\left\{\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ (\text{C O}_2 \text{ H})_2 \end{array}\right.$, dat ook door koken van pyrodruivenzuur met barytwater verkregen is.

Uit het pseudocumol ontstaat op dezelfde wijze **xyllidinezuur**. Men kent verder nog twee isomeren: het isoxylidinezuur, dat door smelten van toluoldisulfozuurkalium met mierenzuurkalium bereid is, en het isuvitinezuur, dat uit guttegom door smelten met KOH verkregen is.

Een oxyisuvitinezuur ontstaat bij de inwerking van chloroform en eenige andere lichamen op het reactieproduct van natrium met azijnaether. Het is dit lichaam, dat bij oxydatie met K Mn O_4 of verdund salpeterzuur in

een hydro-oxybenzoëzuur, het *is-o-u*vinezuur, overgaat. Bij het nitreeren van oxyisuvitinezuur met rookend NO_3H en SO_4H_2 worden de carboxylgroepen door NO_2 vervangen en ontstaat er een trinitrokresol.

Door oxydatie van het mesityleen met kaliumdichromaat en zwavelzuur wordt ook de derde methylgroep geoxydeerd en **trimesinezuur** gevormd.

Door oxydatie van pseudocumol kan niet gemakkelijk een tricarboonzuur verkregen worden, omdat twee methylgroepen de orthoplaats ten opzichte van elkaar innemen en dus bij de meeste oxydaties het lichaam uiteenvalt. Het gelukt alleen door KMnO_4 in alkalische oplossing, ofschoon ook daarbij nog isophtaalzuur ontstaat. Er vormt zich dan **trimelliethzuur** $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{CO}_2\text{H})_3 \\ 1.2.4 \end{array} \right.$.

Isomeer hiermede is het **hemimelliethzuur** 1.2.3, dat evenals het trimelliethzuur, uit zuren die een carboxylgroep en 4 H-atomen meer bevatten, door verwarming met geconcentreerd zwavelzuur, geboren wordt. Het trimelliethzuur geeft bij verhitting een anhydride.

Een oxytrimesinezuur $\text{C}_6\text{H}_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ (\text{CO}_2\text{H})_3 \end{array} \right.$ ontstaat bij de inwerking van CO_2 op basisch salicylzuurnatrium bij hooge temperatuur. Door inwerking van chloroform en natronloog op de oxyisophtaalzuren krijgt men aldehydo-oxyisophtaalzuren, die bij oxydatie een oxytricarboonzuur leveren.

e. *Tetramethylbenzolen en hunne derivaten.*

Tetramethylbenzolen zijn er twee bekend; het uit broompseudocumol en CH_3J met Na bereide is vast en heet **durol**, het uit broommesityleen op analoge wijze

verkregene is vloeibaar en heet β **tetramethylbenzol**. Van het eerste zijn, als oxydatieproducten met verdund salpeterzuur, verkregen het **durylzuur** $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_3 \\ CO_2H \end{array} \right.$ en het **cumidinezuur** $C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} (CH_3)_2 \\ (CO_2H)_2 \end{array} \right.$.

Benzoltetracarboonzuren zijn: het **pyromelliethzuur**, dat uit het melliethzuur door voorzichtige distillatie verkregen wordt. Het geeft bij verhitting een anhydride. Met natriumamalgama in alkalische oplossing gaat het, door opneming van vier H-atomen, in twee isomere hydrozuren over, nl. het hydro-pyromelliethzuur, dat niet kristalliseert en het goed kristalliseerende isohydro-pyromelliethzuur. Bij verhitting gaat het in een anhydride over. Door verwarmen met geconcentreerd zwavelzuur, kan men er achtereenvolgens de waterstofatomen en de carboxylgroepen uit verwijderen, zoodat pyromelliethzuuranhydride, trimelliethzuur en isophtaalzuur ontstaan.

Het tweede is het **prehnietzuur**, dat uit zuren met 6 H-atomen en 2 carboxylgroepen meer, hydro- en isohydromelliethzuur, door verhitten met geconcentreerd zwavelzuur geboren wordt. Het geeft bij verhitting een anhydride en door reductie hydro-prehnietzuur, onder opneming van 4 H-atomen.

Het derde is het **mellophaanzuur**, dat nevens het prehnietzuur ontstaat en evenals dit een anhydride bij verhitting en een hydrozuur bij reductie geeft.

f. *Penta- en hexamethylbenzol en hunne derivaten.*

Pentamethylbenzol en **hexamethylbenzol** zijn tot nog toe alleen verkregen bij de inwerking van CH_3Cl

op toluol in tegenwoordigheid van aluminiumchloride.

Het eerste is eene vloeistof, die bij 230° C. kookt en in ijs geplaatst kristalliseert. Het tweede is gekristalliseerd, wit, smelt bij 150° C. en kookt bij 260° C.

Het benzolpentacarboonzuur is nog niet bekend, wel het benzolhexacarboonzuur; dit is het **mellmethzuur** of honigsteenzuur $C_6(CO_2H)_6$. Men vindt het in de natuur als mineraal, nl. als aluminiumzout in de bruinkolen. Kunstmatig is het verkregen door oxydatie van koolstof met kaliumpermanganaat in alkalische oplossing en door oxydatie van hexamethylbenzol. Bij verhitting splitst het CO_2 en H_2O af en geeft pyromelliethzuuranhydride. Door natriumamalgama in alkalische oplossing geeft het hydromelliethzuur $C_6H_6(CO_2H)_6$, dat door verhitten met ClH op 180° C. in isohydromelliethzuur overgaat, hetgeen dezelfde empirische samenstelling bezit. Beide hydrozuren leveren bij verhitting met geconcentreerd zwavelzuur, onder verlies van H en CO_2 , prehnietzuur, mellophaanzuur en trimesinezuur. De ammoniakverbinding van het melliethzuur geeft bij verhitting H_2O en NH_3 af en gaat in euchroonzure ammoniak en mellimide (paramide) over. Het mellimide heeft de samenstelling $C_6 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right. NH \left. \right\}_3$ en is dus een triimide. Het euchroonzuur is diimidodicarboonzuur $C_6 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right. NH \left. \right\}_2 (CO_2H)_2$. Zijne oplossing geeft met zink of met H-nascens een donkerblauw onoplosbaar lichaam, euchroon genaamd, dat aan de lucht weder in het kleurlooze euchroonzuur overgaat en in alkaliën met purperroode snel verdwijnende kleur oplost.

Wij zullen hier, bij wijze van aanhangsel, eenige lichamen bespreken, waarvan de structuur nog wel niet zeker is, maar die wellicht hier te huis behooren. Het zijn die lichamen, welke gevormd worden uit de verbindingen van het kalium met kooloxyde. Het is bekend dat het kalium zich bij verhitting met het kooloxyde vereenigt en dat dergelijke verbindingen bij de bereiding van het kalium als nevenproduct gevormd worden. Zij hebben gewoonlijk de empirische samenstelling $n(\text{COK})$ of COK_2 . Zij zijn zwart, grijs of rood. Wanneer men het zwarte kooloxydekaliüm door zoutzuur ontleedt ontstaat een zuur, dat in witte naaldjes, die gemakkelijk rood worden, kristalliseert; men noemt het trihydrocarboxylzuur en stelt het voor als een tetrahydrodioxybenzoltetracarboonzuur $\text{C}_6(\text{H}_4) \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{CO}_2\text{H})_4 \end{array} \right.$. In vochtige lucht of bij 100°C . (ook de alkalizouten aan de lucht) geeft het bihydrocarboxylzuur, dat men als het chinon van het voorgaande zuur beschouwen kan $\text{C}_6(\text{H}_4) \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ (\text{CO}_2\text{H})_4 \end{array} \right.$. Het zijn trichroïtische kristallen, donkerrood, bijna zwart, met violetten weerschijn. Door allerlei reductiemiddelen H_2S , HJ , H_2 enz. gaat het in het voorgaande zuur over. De zouten verliezen onder den invloed der lucht eerst H_2 en gaan in hydrocarboxylaten over. Het zuur zelf, dat rood is, schijnt onbestendig te zijn $\text{C}_6(\text{H}_2) \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ (\text{CO}_2\text{H})_4 \end{array} \right.$. Het wordt ook verkregen uit kooloxydekaliüm, dat eenigen tijd aan de lucht heeft gelegen. Ook het zoogenaamde carboxylzuur $\text{C}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ (\text{CO}_2\text{H})_4 \end{array} \right.$ is in vrijen toestand onbestendig. Het ontstaat uit kooloxydekaliüm, dat in vochtige lucht rood geworden is, of uit de door de lucht veranderde zouten der voorgaande zuren. Ook deze zouten zijn, evenals de vorige, meestal rood.

Door verdere oxydatie der voorgaande zuren, bv. met Cl en H_2O , of met NO_3H , ontstaat een kleurloos zuur, het oxycarboxylzuur $\text{C}_6(\text{OH})_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ (\text{CO}_2\text{H})_4 \end{array} \right.$ + $9\text{H}_2\text{O}$; bij verhitting met water geeft het zuurstof en bihydrocarboxylzuur. Uit het carboxylzuur zou door opneming van water, bij behandeling met ClH of SO_4H_2 , rhodizonzuur $\text{C}_6(\text{H}_2)(\text{OH})_2 \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_2 \\ (\text{CO}_2\text{H})_4 \end{array} \right.$ ontstaan. Het geeft roode zouten. Men krijgt het ook uit het zwarte ne-

venproduct bij de bereiding van kalium, door behandeling met alcohol, water en zwavelzuur.

Door uittrekking der zwarte massa met kokend water krijgt men een kaliumzout van het krokonzuur, dat oranje of geel gekleurd is; het schijnt een isomeer te zijn van het carboxylzuur $C_6\left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (CO_2 H)_4 \end{array} \right.$. Het geeft met HJ een hydrokrokonzuur, dat isomeer schijnt te zijn met het bihydrocarboxylzuur. Door oxydatie van het krokonzuur ontstaat het leukonzuur, dat isomeer schijnt te zijn met het oxycarboxylzuur, maar minder kristalwater bevat $C_6(OH)_4\left\{ \begin{array}{l} O_2 \\ (CO_2 H)_4 \end{array} \right. + 4 H_2 O$.

Er heerscht evenwel nog veel duisters over deze verbindingen. Wij moeten dan ook de gebruikte formules alleen aanzien als een voorloopig hulpmiddel om ons een overzicht er van te verschaffen, maar niet als de ware uitdrukking der structuur.

g. *Diphenylmethaan en derivaten.*

In het toluol leerden wij methaan kennen, waarin één H-atom door de groep phenyl is vervangen; maar alle H-atomen van het methaan zijn vervangbaar door phenyl. Noemen wij het toluol dus monophenylmethaan dan zijn de andere di-, tri- en tetraphenylmethaan.

Het **diphenylmethaan** $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ ontstaat uit benzylchloride en benzol met Zn of Al_2Cl_6 . Verder uit het diphenylazijnzuur $(C_6H_5)_2CH-CO_2H$, door verhitten met natronkalk, uit het diphenylketon of benzophenon $C_6H_5.CO.C_6H_5$, door reductie met HJ of zinkstof, door inwerking van methylaldehyde in statu nascendi op benzol, in tegenwoordigheid van zwavelzuur of andere geschikte H_2O onttrekkende middelen, (het methylaldehyde ontstaat uit methylaal of methyleenacetaat), ook uit benzylalcohol en benzol met SO_4H_2 . Deze beide laatste vormingswijzen zijn van veel belang omdat zij zeer algemeen zijn. Aldehyden en alcoholen

met aromatische koolwaterstoffen en zwavelzuur leveren, onder uittreding van water, koolwaterstoffen. Heeft er in de aromatische koolwaterstoffen substitutie plaats gehad door andere groepen of resten (bv. OH), dan krijgt men de overeenkomstige derivaten. Deze reacties zijn dus niet alleen voor aromatische koolwaterstoffen, maar voor aromatische lichamen in 't algemeen geldig, hoewel het duidelijk is dat in vele gevallen de reactie, juist omdat zij zoo algemeen is, doorgaat met de gevormde producten, zoodat er zeer samengestelde lichamen geboren kunnen worden.

Het diphenylmethaan is gekristalliseerd, smelt bij 26° C. en riekt naar chinaasappelen. Wij kunnen van dit lichaam weer tweeeërlei derivaten verwachten, in de eerste plaats die, welke ontstaan door substitutie in de beide benzolresten, en in de tweede plaats door substitutie in de methaanrest. Van de eerste soort is het vermoedelijke aantal isomeren vrij groot; reeds bij de vorming van een monosubstitutieproduct zijn er drie te verwachten en nog grooter wordt het aantal bij de biderivaten, want dan kunnen de substituërende groepen òf in ééne òf in de beide benzolresten en op verschillende plaatsen zich bevinden. Een monohydroxylderivaat is het benzylphenol $C_6H_5 \cdot CH_2 - C_6H_4 OH$, dat uit benzylchloride en phenol met Zn is bereid. Een dimethylaether van een dihydroxylderivaat is het dimethoxylphenylmethaan, dat uit anisol, methyalaal en $SO_4 H_2$ verkregen is $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ \text{---} CH_2 \text{---} C_6H_4 OCH_3 \end{array} \right.$. Door zeer geconcentreerd salpeterzuur in de koude ontstaat een dinitrodiphenylmethaan, door verwarmen met iets minder sterk salpeterzuur vormt zich een isomeer. Lichamen, waarin CH_3 in plaats van één of meer der H-atomen van de benzolres-

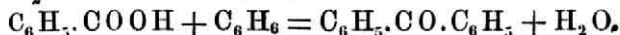
ten van het diphenylmethaan is ingevoerd kent men ook. Uit benzylchloride, toluol en zink ontstaan benzyltoluolen $C_6H_5-CH_2-C_6H_4.CH_3$, waaronder de para-verbinding. Uit toluol, methyalaal en zwavelzuur wordt een dimethylphenylmethaan of ditolylmethaan

$C_6H_4-\overset{CH_3}{\text{---}}CH_2-C_6H_4-CH_3$ gevormd. Uit xylofen met benzylchloride en Cu ontstaan de met het ditolylmethaan isomere benzylxylofen $C_6H_5.CH_2-C_6H_3(CH_3)_2$. Uit mesityleen met methyleenacetaat en zwavelzuur is het di-

mesitylmethaan $C_6H_3-\overset{(CH_3)_3}{\text{---}}CH_2-C_6H_2(CH_3)_3$ verkregen enz.

De weinige aangehaalde voorbeelden mogen voldoende zijn om aan te toonen dat volgens de beide vormingswijzen vele lichamen verkregen kunnen worden. Ze alle afzonderlijk te bespreken is onnoodig.

Als derivaat van het diphenylmethaan door substitutie van H-atomen in de methaanrest is het **benzophenon** $C_6H_5-CO-C_6H_5$ te noemen. Zooals de formule uitdrukt is het eene verbinding van de groep CO (carbonyl) met twee koolwaterstofresten (phenyl), dus een keton. Daardoor zijn eenige vormingswijzen gegeven, nl. 1^e. analoog aan die van alle ketonen, door verhitting van een zout van het corresponderende éénbasische zuur, het benzoëzuur. Het ontstaat dan ook door droge distillatie van calciumbenzoaat; 2^e. uit het corresponderende zuurchloride met eene metaalverbinding dus benzoylchloride en kwikphenyl. Het ontstaat verder uit benzoylchloride met benzol en zink, uit $COCl_2$ met benzol in tegenwoordigheid van aluminiumchloride, door oxydatie van diphenylmethaan met kaliumdichromaat en zwavelzuur, en door verhitting van benzoëzuur met benzol en P_2O_5 , als H_2O onttrekkend middel



Het is een gekristalliseerd lichaam, dat twee kristalvormen, met verschillend smeltpunt, aannemen kan, waarvan die met het hoogste smeltpunt de bestendigste is.

Uit monochloor- en monobroombenzol met benzoëzuur en P_2O_5 ontstaan monochloor- en monobroombenzophenon. Een oxybenzophenon of benzoylphenol $C_6H_5CO.C_6H_4OH$ is uit phenylchloroform $C_6H_5.CCl_3$ met phenol en zinkoxyde verkregen; deze reactie is schijnbaar analoog aan de synthese der aldehyden uit chloroform en phenolen; zij verloopt evenwel op eenigszins andere wijze, daar er eerst phenolbenzooat ontstaat en hieruit benzoylphenolbenzooat. Eene dinitroverbinding ontstaat door direct nitreeren of door oxydatie van het dinitrodiphenylmethaan. Uit benzoëzuur en dimethylaniline met P_2O_5 krijgt men benzoyldimethylaniline $C_6H_5CO.C_6H_4N(CH_3)_2$. Een dimethylamido-derivaat wordt gevormd uit dimethylaniline en $COCl_2$;

$C_6H_4-\overset{N(CH_3)_2}{\text{C}}O-\overset{N(CH_3)_2}{\text{C}}C_6H_4-N(CH_3)_2$. Een methylbenzophenon ontstaat uit het benzyltoluol door oxydatie; verder uit benzoëzuur en toluol met P_2O_5 , uit een mengsel van toluylzure en benzoëzure kalk door droge distillatie, ook uit benzoylchloride met toluol en Zn enz. Het is de paraverbinding, zij is evenals het benzophenon dimorph. Door oxydatie van het ditolylmethaan ontstaat het ditolylketon.

Door inwerking van PCl_5 op benzophenon wordt het O-atoom door 2 Cl-atomen vervangen en het diphenylmethyleenchloride $C_6H_5.CCl_2.C_6H_5$ of benzophenonchloride gevormd.

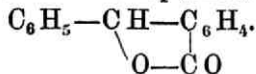
Door reductie met H-nascens ontstaat de corresponderende secundaire alcohol, het benzhydrol $C_6H_5.C\begin{matrix} H \\ \diagup \\ OH \end{matrix}C_6H_5$, waaruit door ClH het diphenylchloroform ontstaat

$C_6H_5 \cdot CHCl - C_6H_5$ gevormd wordt. Eene hydroxylverbinding is het benzhydrylphenol $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot OH$, dat uit benzoylphenol door reductie verkregen is.

Een dimethylbenzhydrol ontstaat bij de reductie van het ditolylketon.

Uit het gemethyleerde diphenylmethaan, dus uit het benzyltoluol, ontstaat door oxydatie met verdund NO_3H het parabenzylbenzoëzuur $C_6H_5 \cdot CH_2 - C_6H_4 \cdot COOH$. Hetzelfde lichaam wordt door reductie verkregen uit het corresponderende alcohol- en ketonzuur, dus uit het parabenzoylbenzoëzuur $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ en uit het benzhydrylbenzoëzuur $C_6H_5 \cdot C \begin{smallmatrix} H \\ OH \end{smallmatrix} C_6H_4 \cdot COOH$, waarvan de vorming uit de corresponderende verbindingen wel niet afzonderlijk behoeft vermeld te worden.

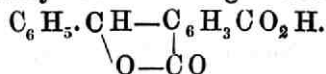
Ook het orthobenzylbenzoëzuur en het orthobenzoylbenzoëzuur zijn bekend; het orthobenzhydrylbenzoëzuur treedt in vrijen toestand niet op, maar vormt steeds een inwendigen aether



Bij de oxydatie van het ditolylmethaan en het ditolylketon met kaliumdichromaat en verdund zwavelzuur ontstaat het toluylbenzoëzuur

$C_6H_4 - \overset{CH_3}{CO} - C_6H_4 - COOH$.

Door oxydatie van het benzylisoxylol met kaliumdichromaat en SO_4H_2 is het benzoylisophtaalzuur $C_6H_5 \cdot CO - C_6H_3(CO_2H)_2$ verkregen en hieruit door Zn en ClH , het corresponderende benzhydrylzuur, dat evenwel dadelijk een inwendigen aether geeft



Door reductie van het benzoylisophtaalzuur met natriumamalgama ontstaat het benzylisophtaalzuur.

Het diphenylmethaan is blijkens zijne vormingen, zooals de formule uitdrukt, benzol, waarin 1 H door de rest van het toluol, door benzyl, vervangen is, dus een benzylbenzol; maar door dezelfde groep kunnen meerdere H-atomen in het benzol vervangen zijn, bv.

dibenzylbenzol $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C H_2 C_6 H_5 \\ C H_2 C_6 H_5 \end{array} \right.$, waarvan reeds twee

isomeren bekend zijn. Zij vormen zich door inwerking van benzylchloride op diphenylmethaan met Zn en ook uit methyalaal met benzol en $SO_4 H_2$. Door oxydatie geven zij de corresponderende ketonen of dibenzoyl-

benzolen $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO - C_6 H_5 \\ CO - C_6 H_5 \end{array} \right.$, waaruit door reductie

de corresponderende alcoholen $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C H O H C_6 H_5 \\ C H O H C_6 H_5 \end{array} \right.$ di-

benzhydrylbenzol ontstaan. Een isomeer dibenzoylbenzol, nl. de orthoverbinding, is uit phtalylchloride met benzol en $Al_2 Cl_6$ verkregen en heeft den naam phtalophenon ontvangen.

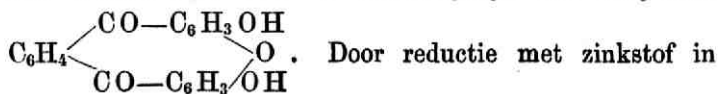
Hydroxylverbindingen van de ketonen met OH in de benzolresten en wel van het orthodibenzoylbenzol zijn de **phtaleïnen**, die uit phtaalzuuranhydride en phenolen, onder uittreding van water, gevormd worden. Door verhitting van phenol met phtaalzuuranhydride en $SO_4 H_2$

ontstaat phenolphtaleïne $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} CO - C_6 H_4 O H \\ CO - C_6 H_4 O H \end{array} \right.$. Dit

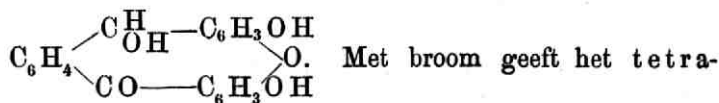
lichaam, dat uit phtaalzuur en phenol op analoge wijze als het benzophenon uit benzoëzuur en benzol ontstaat, is zooals de formule uitdrukt tweemaal keton en tweemaal phenol. Het is eene kleurlooze gekristalliseerde stof, die in alkaliën met roode kleur oplosbaar is en met broom eene tetrabroomverbinding geeft. Kookt men de alkalische oplossing even met zinkstof, dan

wordt zij kleurloos en door verdunde zuren slaat er phenolphthaline $C_6H_4 \begin{matrix} \text{CHOH} - C_6H_4OH \\ \text{CO} - C_6H_4OH \end{matrix}$ neer, dat door oxydatie weer phtaleïne geeft. Door geconcentreerd zwavelzuur ontstaat uit het phtaline een phtalidine, dat door oxydatie een phtalideïne, isomeer met het phtaleïne, levert.

Door van andere phenolen uit te gaan krijgt men overeenkomstige lichamen; zoo levert bv. het resorcine een phtaleïne, dat in alkaliën met roode kleur oplosbaar is; bij verdunning wordt de vloeistof geel en vertoont dan eene prachtige groene fluorescentie. Men heeft het lichaam den naam van **fluoresceïne** gegeven en de de vorming er van is eene bijzonder gevoelige reactie op resorcine, die met uiterst kleine hoeveelheden nog zeer duidelijk is waar te nemen. Het fluoresceïne, door zuren uit de alkalische oplossingen neergeslagen, is donkerrood en bevat een molecuul H_2O minder dan men zou verwachten; het is waarschijnlijk het anhydride



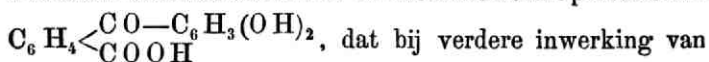
alkalische oplossing ontstaat het fluoresceïne



broomfluoresceïne, dat onder den naam **eosine** bekend is en eene prachtige kleurstof vormt. Het gedraagt zich veel sterker als een zuur dan het fluoresceïne; opmerkelijk is het dat hier niet eene tri- of hexabroomverbinding ontstaat, zooals het resorcine die gewoonlijk geeft; men neemt daarom aan dat eene der plaatsen, waar anders het broom te staan komt, door de carboxylgroep

is bezet. Het kaliumzout van het eosine is rood met groengele fluorescentie in verdunde oplossing.

Door verhitting van het fluoresceïne met sterke natronloog splitst het één resorcinemolecuul af, onder opneming van één molecuul water en vormt het monoresorcinephtaleïne

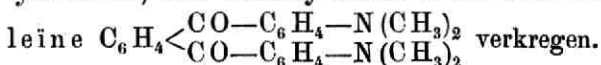


dat bij verdere inwerking van het alkali geheel in resorcine, benzoëzuur en CO_2 uiteenvalt. Ook het eosine geeft een dergelijk lichaam, bij verhitting met kaliloog, nl. het dibroommonoresorcinephtaleïne $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{l} \text{CO} - \text{C}_6\text{HBr}_2(\text{OH})_2 \\ \text{COOH} \end{array}$, nevens dibroomresorcine, waaruit men leert kennen waar zich de broom-atomen van het eosine in beide resorcineresten bevinden.

Ook het hydrochinon, het pyrogallol en het orcine leveren analoge phtaleïnen.

Uit het oxyphtaalzuur ontstaan oxyphtaleïnen met het hydroxyl in de andere benzolrest.

Uit phtaalzuuranhydride en P_2O_5 , beter uit het phtalylchloride, met dimethylaniline is een diamidophtaleïne



h. Triphenylmethaan en derivaten.

Het **triphenylmethaan** $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CH}$ ontstaat uit trichloormethaan (chloroform) en benzol met behulp van Al_2Cl_6 , verder uit benzylideenchloride (phenyldichloormethaan) $\text{C}_6\text{H}_5\text{.CHCl}_2$ met kwikphenyl en uit benzhydrol (diphenylhydroxylmethaan) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHOH}$ met benzol en P_2O_5 . Het is vast en smelt bij 92°C . Bij de oxydatie met kaliumdichromaat en SO_4H_2 ontstaat triphenylcarbinol $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$, alsmede bij de behandeling van het product, dat bij de werking van broom op tri-

phenylmethaan onder BrH ontwikkeling ontstaat, met water. De samengestelde aethers van dezen tertiären alcohol zijn alle zeer onbestendig. De chloorwaterstofzure $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CCl}$ geeft bij verhitting ClH af en gaat over in een koolwaterstof met 2 H-atomen minder, diphenyleenphenylmethaan genaamd, waarover later.

Van veel belang zijn verder de hydroxyl- en amidoderivaten, die in elk der phenylgroepen ééne OH of NH_2 -groep bevatten en de uit hen ontstaande kleurstoffen. Men ziet dadelijk in dat er isomeren van zullen bestaan, naar gelang de relatieve plaatsing dier groepen, ten opzichte van de methaanrest, in de drie phenylgroepen dezelfde of verschillend is. Als een trioxytriphenylmethaan beschouwen wij het leukaaurine, dat door

oxydatie 2 H-atomen verliest en in **aurine** $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$

overgaat. Men verkrijgt het aurine uit phenol door inwerking van oxaalzuur en zwavelzuur. Het treedt ook op bij de bereiding van salicylaldehyde uit phenol, chloroform en kaliloog, en ontstaat verder uit salicylaldehyde, phenol en zwavelzuur. Het aurine is eene prachtig gekristalliseerde stof; het vormt donkerroode kristallen met staalblauwen weerschijn. Het is een phenol en geeft dus zouten met alkaliën, die rood gekleurd zijn, alsmede verschillende andere, gemakkelijk ontleedbare zouten. Het verbindt zich met zuur kaliumsulfiet tot eene kleurlooze verbinding, waaruit door zuren het aurine op nieuw wordt vrij gemaakt. Het verbindt zich met één molecuul azijnzuuranhydride tot eene kleurlooze verbinding, die door natronloog, door SO_4H_2 enz. dadelijk weer in aurine overgaat. Het verbindt zich ook met één molecuul CNH , als het met KCN in op-

lossing te zamen wordt gebracht, tot een kleurloos hydro-
cyaanaurine, dat eene trihydroxylverbinding is $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ | \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{CN} \end{array}$

daar het een triacetyl derivaat levert. Door reductiemid-
delen als natriumamalgame, kaliloog en zink enz. wordt

het tot leukaurine of trioxytriphenylmethaan $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ | \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{OH} \\ \text{H} \end{array}$

gereduceerd, dat kleurloos is evenals de zouten; ook
hieruit kan men een triacetyl derivaat krijgen met azijn-
zuuranhydride. Door oxydatie in alkalische oplossing,
langzaam aan de lucht, sneller als men bv. rood bloed-
loogzout toevoegt, gaat het weer in aurine over, doch
de oxydatie gaat gemakkelijk verder.

Het aurine geeft bij verhitting met NH_3 -oplossing
een amide, dat in den handel *rood coralline* of *paconine*
heet. Bij verhitting met aniline levert het eene blauwe
kleurstof, die *azurine* of *azuline* genaamd en vermoedelijk
eene anilide is. Door verdere verhitting van aurine met

ammoniak gaat het in pararosaniline $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ | \quad \text{C}_6\text{H}_4 \\ \text{NH} \end{array}$ over,

dat door reductie *paraleukaniline* levert.

Het **paraleukaniline** is het triamidotriphenylmethaan

$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{C} - \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ | \quad \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \text{H} \end{array}$ Het ontstaat ook door reductie van het

trinitrotriphenylmethaan, dat door oplossen van de kool-
waterstof in koud rookend salpeterzuur verkregen is.
Bij oxydatie gaat het weder in pararosaniline over. Het
leukaniline geeft met salpeterigzuur een tridiazoleuk-
aniline, dat door behandeling met alcohol het triphenyl-

methaan levert. Het pararosaniline geeft door behandeling met salpeterigzuur een lichaam, dat slechts gedeeltelijk diazoverbinding is en bij behandeling met water aurine geeft. Het paraleukaniline is kleurloos, evenals zijne zouten, het verbindt zich met 3 molec. van éénbasisch zuur zooals ClH.

Het pararosaniline wordt onmiddellijk onder den invloed van zuren uit het triamidotriphenylcarbinol geboren. Het trinitrotriphenylcarbinol, dat door oxydatie met CrO_3 uit het trinitrotriphenylmethaan ontstaat, gaat als men het door azijnzuur en zink, dus in zure oplossing, reduceeren wil dadelijk in een zout van het inwendige anhydride van het triamidotriphenylcarbinol,

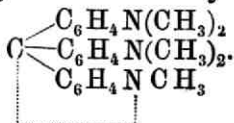
$$\begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \nearrow \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ \nearrow \text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2 \\ | \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$$

een zout van het pararosaniline, over. Vermoedelijk is het pararosanilinehydraat, dat uit rosanilinezouten door basen vrijgemaakt wordt en geheel kleurloos is, het triamidotriphenylcarbinol, dat met zuren behandeld eerst H_2O verliest en daardoor in het pararosaniline overgaat, dat dan de zouten geeft.

Het pararosaniline is aldus genaamd, omdat het ook uit een mengsel van aniline en paratoluidine door verhitting met arsenikzuur verkregen is. De methylgroep van het toluidine wordt dan geoxydeerd en levert het koolstofatoom voor het triphenylmethaanderivaat. Het vormt zich dus uit 1 mol. paratoluidine en uit 2 molec. aniline, onder verlies van 6 H-atomen. Direct uit aniline kan hetzelfde lichaam of een isomeer geboren worden door koolstofbevattende en tevens H-wegnemende lichamen, bv. methaanderivaten die halogenen bevatten, als tetrachloormethaan of jodoform. Het halogeen dient dan om de H weg te nemen, de koolstof om het triphenylmethaanderivaat te vormen.

Substitutieproducten van het pararosaniline, waarin de

H-atomen, die aan de N gebonden zijn, door koolwaterstofresten zijn vervangen, ontstaan op analoge wijze uit gesubstitueerd aniline; bv. uit dimethylaniline door oxydatie ontstaat een pentamethylrosaniline

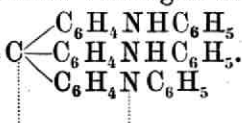


Hier levert ééne van de methylgroepen van het dimethylaniline de koolstof, om het triphenylmethaanderivaat te vormen.

Dit gebeurt niet alleen door oxydatiemiddelen, maar ook door halogenen, bv. broom en zelfs uit het monojooddimethylaniline ontstaat het door verhitting. De joodatomen uit drie moleculen treden dan met drie H-atomen van eene CH_3 -groep als JH uit.

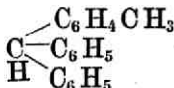
Men kent ook een derivaat, waarin zich phenylgroepen bevinden in plaats van methylgroepen; het wordt uit het diphenylamine door middel van oxaalzuur verkregen en

is waarschijnlijk een triphenylrosaniline



Deze lichamen kunnen ook gevormd worden uit het rosaniline, de gemethyleerde door inwerking van joodmethyl, de gephenyleerde door die van aniline op de zouten. In het triphenylmethaan kunnen H-atomen van de phenylgroepen door methylgroepen of andere resten van koolwaterstoffen

vervangen zijn, bv.



ook van zulke lichamen

kunnen weer hydroxylderivaten of homologen van het aurine en amidoderivaten of homologen van het parosaniline bestaan. De hydroxylderivaten dragen den naam van rosolzuur, de amidoderivaten dien van rosaniline. Zij gedragen zich bijna geheel als het aurine en

het pararosaniline. Het rosaniline uit den handel is hoogst waarschijnlijk een mengsel, niet alleen van isomeren van het pararosaniline, maar ook van homologen; althans uit het handelsrosaniline ontstaat het bovengenoemde methyltriphenylmethaan.

Het is van dit rosaniline dat wij hier de vormingswijzen en eenige derivaten, die men gewoonlijk *anilinekleurstoffen* noemt, bespreken zullen. Het ontstaat wanneer op een mengsel van aniline en toluidine waterstofonttrekkende middelen werken, bv. halogenen en halogeenverbindingen die gemakkelijk halogeen, of zuurstofverbindingen die gemakkelijk zuurstof afstaan. Men heeft als zoodanig onder andere gebruikt, chloriden van metalen, als Hg Cl_2 en Cu Cl_2 , chloorkalk, C_2Cl_6 enz. verder kaliumdichromaat, kaliumpermanganaat, waterstofperoxyde, loodperoxyde, bruinsteen, salpeterzuur, nitraten, arsenikzuur enz. Natuurlijk ontstaan bij deze reacties niet alleen rosanilinen, maar tevens mauvaniline, violaniline en zelfs een lichaam, dat nog twee H-atomen minder bevat, het chrysaniline, en eindelijk ook nog lichamen, die uit vier en meer moleculen der aminen door uittreden van H gevormd worden. Door het gebruik der verschillende toluidinen kunnen niet alleen isomere rosanilinen, maar ook door de verhouding, waarin zij zich met elkander verbinden, homologen ontstaan, bv. uit 1 molec. aniline en 2 molec. toluidine of uit 2 molec. aniline en 1 molec. toluidine enz. Door het gebruik van andere aminen, xylidinen enz. ontstaan analoge verbindingen.

De rosanilinen zijn aminen, die alleen met 1 mol. zuur bestendige, fraai rood gekleurde zouten leveren. Zij geven ook met 3 mol. zuur zouten, die evenwel niet bestendig zijn, door oplossen in water bv. ontleed worden. Deze zouten zijn geel gekleurd, bij oplossing

in water ziet men de roode kleur der zouten met één molecuul zuur terugkomen.

De rosanilinen zijn onoplosbaar in water, van hunne zouten met 1 molec. zuur zijn er vele oplosbaar en dragen verschillende namen, bv. het chloorwaterstofzure (soms ook het azijnzure) heet fuchsine, het salpeterzure zout azaleïne. Zij zijn wel in water oplosbaar, maar niet in Na Cl-oplossing, zij worden hierdoor zelfs uit hunne oplossingen neergeslagen. Karakteristiek zijn het tannaat, chromaat en pikraat. Uit de zouten wordt door NH_3 en alkaliën het kleurlooze onoplosbare rosaniline of het hydraat vrijgemaakt; de kleurstof wordt dus door alkaliën ontkleurd; zij wordt ook ontkleurd door ClH , omdat dan het geel gekleurde zout met 3 molec. ClH ontstaat, de kleur komt echter door H_2O terug; in het eerste geval door verdunde zuren. Vooral het chloorwaterstofzure zout kristalliseert zeer fraai en vertoont eigenaardige optische verschijnselen. De kristallen zijn bij opvallend licht goudbronskleurig, bij doorvallend rood. Het rosaniline zelf is kleurloos, maar wordt aan de lucht zeer spoedig rood, wellicht door het aantrekken van CO_2 of door verlies van H_2O .

Men heeft tot nog toe geene voldoende scheidingsmethoden van de verschillende rosanilinen onderling, wel van de nevenproducten, daar deze of onoplosbaar zijn in water of oplosbaar in eene Na Cl-oplossing; en zelfs bij aanwending van volkomen zuivere materialen bij de bereiding is men niet zeker een zuiver product te bekomen, daar geene voldoende kenmerken voorhanden zijn om het einde der reactie te beoordeelen. De eenvoudigste weg is ongetwijfeld het verhitten der arsenikzure zouten of der aminen met arsenikzuur gedurende een empirisch gevonden tijd en tot eene evenzoo empirisch bepaalde temperatuur $190^\circ\text{--}200^\circ\text{C}$. Door het product

met H_2O uit te koken, gaat het rosanilinezout in oplossing en kan dan door neerslaan met $NaCl$, waardoor het tevens in ClH -zout omgezet wordt, en rekristalliseeren gezuiverd worden. Om het volkomen van chrysaniline te bevrijden, zet men het, door verwarmen met zoutzuur, in het zout met 3 molec. ClH om; het chrysanilinezout blijft dan opgelost, het rosanilinezout zet zich af. In het groot heeft men in den laatsten tijd ter bereiding eene methode aangewend, analoog aan die, waardoor men het violaniline krijgt, nl. verhitting van toluidinehoudend aniline met nitrotoluolbevattend nitrobenzol, zoutzuur en ijzer. Er schijnt zich een weinig $FeCl_3$ te vormen, dat door de NO_2 -groep geoxydeerd wordt tot Fe_2Cl_6 , dan Cl afstaat en weer opnieuw geoxydeerd wordt enz.

Onder den invloed van reductiemiddelen, zooals Zn en zoutzuur, zwavelammonium enz., neemt het rosaniline 2 H-atomen op en gaat in het kleurlooze leukaniline over, dat ook ongekleurde zouten geeft met drie molec. van een éénbasisch zuur. Door reductie met JH geven de rosanilinen eenvoudigere aminen, doch niet altijd die waaruit zij ontstaan zijn; dit hangt van de relatieve plaatsing der NH_2 -groepen af.

Even gemakkelijk als rosaniline 2 H-atomen opneemt doet het dit ook een molec. CNH en vormt kleurloos hydrocyanrosaniline, dat met het leukaniline eenige overeenkomst vertoont, hetgeen niet te verwonderen is als in beide drie NH_2 -groepen voorhanden zijn. Men verkrijgt het gemakkelijk door bij de oplossing van een rosanilinezout cyaankalium te voegen.

Door inwerking van CH_3J kan men zich gemethyleerde rosanilinen verschaffen, welke ook, zooals reeds gezegd is, uit dimethylaniline, door oxydatie of waterstofonttrekking, bv. met behulp van koperchloride gevormd worden. Men mengt

het gewoonlijk met een koperzout, Na Cl en $\text{N O}_3 \text{H}$, of kaliumchloraat en zand spreidt het dan uit en laat het bij eene bepaalde temperatuur aan vochtige lucht blootgesteld. Men verkrijgt zoo het corresponderende chloride als dubbelzout met het koperzout, waaruit het vrij gemaakt wordt. Hetgeen hier ontstaat is vermoedelijk het pentamethylrosaniline; de zouten vormen het zoogenaamde *methylviolet*. Door verhitting van het pentamethylrosaniline (of een zout er van en kalkhydraat) met methylnitraat en methylalcohol, wordt een nitraat gevormd van een lichaam, dat nog ééne methylgroep meer bevat. Men kan dit ook verkrijgen door het vrije amine of zijne zouten met methyljodide, bromide of chloride te verhitten. Het is 't laatste, dat men gewoonlijk aanwendt. Deze zouten schijnen het hoofdbestanddeel te vormen van het zoogenaamde *methylgroen*. Het zijn waarschijnlijk zouten van een gesubstitueerd ammoniumhydroxyde. Prachtig groene kleurstoffen, die minder stikstof bevatten, ontstaan onder andere door de oxydatie van het amine $\text{C}_6 \text{H}_5 - \underset{\text{H}}{\text{C}} \begin{matrix} \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6 \text{H}_4 \text{N} (\text{CH}_3)_2 \end{matrix}$, dat

uit benzaldehyde en dimethylaniline gevormd wordt, alsmede bij de werking van phenylchloroform op dimethylaniline in tegenwoordigheid van metaalchloriden. Men noemt de laatste *malachietgroen*.

Door behandeling van rosaniline met $\text{C}_2 \text{H}_5 \text{J}$ ontstaan triaethylrosanilinezouten en verdere derivaten. Deze zouten zijn prachtig violet en onder den naam van *Hofmann's violet* in den handel bekend.

Door invoering van phenylgroepen in het rosaniline wordt de kleur van rood, violet en eindelijk blauw. Men heeft slechts rosaniline of zijne zouten met organische zuren en aniline te verhitten. Eerst ontstaat monophenylrosaniline (*violet impérial rouge*), dan diphe-

nylrosaniline (*violet impérial bleu*), eindelijk triphenylrosaniline (*bleu de Lyon*). Het triphenylrosaniline zelf is ongekleurd en evenals zijne zouten in water onoplosbaar. Het levert evenwel gemakkelijk mono-, di-, tri- en tetrasulfozuren, waarvan er in water oplosbaar zijn, wier zouten onder den naam van *bleu Nicholson* in den handel komen. Het triphenylrosanilinemonosulfozuur is onoplosbaar in water, maar zijn natriumzout is oplosbaar. Het disulfozuur is oplosbaar in water, maar onoplosbaar in verdund zwavelzuur. Het trisulfozuur is in beiden onoplosbaar; de oplossing in een overmaat van kali is kleurloos. De natriumzouten van het mono- en disulfozuur vormen het oplosbare anilineblauw.

Analoge blauwe kleurstoffen ontstaan uit methyl-, aethyl- enz. diphenylamine. Wij halen hier drie vormingswijzen aan: 1^e. uit het diphenylamine enz. met een koperzout en Na Cl; 2^e. door verhitting met oxaalzuur tot op 123° C., maar niet hooger; 3^e. door langzame verhitting van diphenylamine met hexachlooraethaan tot op 180° C. Het C₂ Cl₆ gaat hierbij in C₂ Cl₄ over, dat overdistilleert. Het proces is afgelopen als bijna de berekende hoeveelheid C₂ Cl₄ overgekomen is.

Op dezelfde wijzen in 't algemeen als hier voor enkele lichamen aangegeven is, kan men zich verschillende kleurstoffen verschaffen door andere aminen te nemen en hunne verhoudingen te varieeren of door andere groepen in de hier behandelde lichamen in te voeren, bv. de groep amyl, de groep benzyl enz. Omtrent de substitutieproducten van het leukaniline voegen wij hier nog bij, dat het leukaniline, door verhitting met CH₃ J en methylalcohol, twee methylgroepen meer opneemt dan het rosaniline en dat uit het verkregen jodide door Ag OH, niet door Na OH, het hydroxyde wordt vrij gemaakt.

Het triphenylrosaniline geeft met Zn en ClH het triphenylleukaniline.

Het chrysaniline (anilineoranje) levert zouten met een of twee moleculen zuur, waarvan vooral het nitraat door zijne geringe oplosbaarheid gekenmerkt is; het zijn donkerroode kristallen. Met joodmethyl geeft het trimethylchrysaniline, het laat zich ook aethyleeren, phenyleeren enz.

i. *Tetraphenylmethaan.*

Het laatste phenyl derivaat van het methaan, het **te-**

traphenylmethaan $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, is uit CCl_4 en benzol

met Al_2Cl_6 bereid. Het is gekristalliseerd en smelt bij 96°C . Opmerkelijk is het verschil in smeltpunten bij deze methaanderivaten. Monophenylmethaan, toluol, is nog niet vast verkregen; het smeltpunt ligt dus zeer laag; diphenylmethaan smelt bij 26°C ., triphenylmethaan bij 92°C ., tetraphenylmethaan bij 96°C . Eerst is dus het verschil zeer groot, later zeer klein.

B. Aethaanderivaten.

Op dezelfde wijzen als de groep CH_3 in het benzol kan gebracht worden, kan men dit ook de groep C_2H_5 . Wij verkrijgen dan het **aethylbenzol** $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}_2\text{H}_5$, eene vloeibare zelfstandigheid, waarvan wij natuurlijk weer tweërlei derivaten kennen. De halogeenderivaten zijn verschillend, al naar men in de koude of in de warmte het halogeen laat werken, evenals bij toluol.

Van de derivaten, die door substitutie van H-atomen uit de phenylrest ontstaan, noemen wij het **aethylphenol**. Het is de paraverbinding, welke uit het corresponderende sulfozuur bij smelting met KOH geboren wordt. Het is gekristalliseerd en geeft met Br eene tetrabroomverbinding.

Isomeer met het aethylphenol is het **phlorol**, een vloeibaar phenol, dat door verhitting van phloretinezuur met baryt verkregen wordt. Isomeer of identisch hiermede is een vloeibaar phenol, dat als methylaether en als isoboterzuren aether in de aetherische olie van den wortel van *Arnica montana* voorkomt.

Op de nitro- en amidoverbindingen van het aethylbenzol, evenals op de sulfozuren, zullen wij niet verder ingaan, zij worden op de bekende wijzen bereid.

Bij de inwerking van halogenen op aethylbenzol in de hitte gaat het halogeen in de aethylgroep en wel, naar 't schijnt, aan het primaire C-atoom; er vormt zich dus $C_6H_5.CH_2CH_2Cl$ styrylchloride of phenylaethylchloride en evenzoo het bromide. Beide zijn vloeibaar en schijnen bij verhitting ontleed te worden, dus niet zonder ontleding distilleerbaar te zijn; wellicht is dit toe te schrijven aan het secundaire chloride $C_6H_5.CHCl-CH_3$, dat er vermoedelijk onder gemengd is.

De bihalogeenderivaten, met de halogeenatomen aan beide C-atomen van de C_2H_5 -groep, dus bv. $C_6H_5.CHCl-CH_2Cl$, noemt men styrolchloride en bromide; deze worden verkregen door additie van het halogeen aan de onverzadigde koolwaterstof phenylaethyleen, die styrol heet. Het chloride is vloeibaar, het bromide vast; het laatste kan ook verkregen worden uit het aethylbenzol door voortgezette inwerking van broom in de hitte. De beide alcoholen $C_6H_5.CH_2.CH_2OH$ en $C_6H_5.CHOH-CH_2$ ontstaan uit de corresponderende aldehyden door reductie en ook uit de chloriden,

door omzetting in den azijnzuren aether en verzeeping daarvan.

De primaire phenylaethylalcohol heet ook styrylalcohol. Beide zijn vloeistoffen. Het primaire aldehyde $C_6H_5 \cdot CH_2CHO$ heet α toluylaldehyde en wordt uit het corresponderende zuur bereid, op de bekende wijze, nl. door verhitting van het calciumzout met calciumformiaat; het is vloeibaar en bezit alle eigenschappen der primaire aldehyden.

Het secundaire aldehyde is het phenylmethylketon of acetophenon $C_6H_5 \cdot CO-CH_3$. Een gemengd keton dus, dat door distillatie van benzoëzuur en azijnzuurcalcium verkregen kan worden of uit benzoylchloride met zinkmethyl enz. Het kristalliseert, maar smelt reeds bij $14^\circ C$. Met NO_2H geeft het nitroderivaten, met chloor in de hitte chlooracetylbenzol $C_6H_5 \cdot CO-CH_2Cl$.

Bevinden zich aan beide C-atomen van de aethylgroep een OH dan ontstaat het phenylglycol of styroleen alcohol $C_6H_5-CHOH-CH_2OH$. Men verkrijgt dit glycol uit het styroleenbromide $C_6H_5 \cdot CHBr \cdot CH_2Br$, door omzetting in acetaat en verzeeping daarvan. Het is gekristalliseerd. Bij oxydatie met NO_2H geeft het eerst $C_6H_5-CO-CH_2OH$ benzoylcarbinol, dan $C_6H_5-CO-CO_2H$ benzoylmierenzuur en eindelijk benzoëzuur.

Het uit het aethylbenzol ontstaande zuur $C_6H_5 \cdot CH_2CO_2H$ is het α toluylzuur of phenylazijnzuur. Het is zooals men ziet azijnzuur, waarin een waterstofatoom door phenyl vervangen is. De aethylaether ontstaat dan ook uit monochloorazijnzuren aether met monobroombenzol en koper. Het kan ook uit het benzylcyanide verkregen worden en op vele andere wijzen. Het is gekristalliseerd en smelt bij $76^\circ C$.

Een dioxy α toluylzuur $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (OH)_2 \\ CH_2-CO_2H \end{array} \right.$ is het α homoprotocatechuzuur, welks monomethylderivaat

vaat $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \\ CH_2-CO_2H \end{array} \right.$ α homovanillinezuur

heet en uit eugenol, waarover later, verkregen is.

Het dimethylderivaat is bekend onder den naam van α homoveratrinezuur $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (OCH_3)_2 \\ CH_2COOH \end{array} \right.$

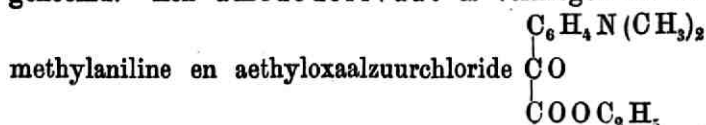
Door behandeling met NO_3H geeft het α toluylzuur twee isomere nitroderivaten, die door reductie in amidotoluylzuren overgaan. Het orthoamidophenyl-

azijnzuur geeft een inwendig amide $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2-CO, \\ NH \end{array} \right.$

dat den naam van oxindol draagt, waarover wij later nog spreken zullen.

Bij behandeling met halogenen in de koude ontstaan uit het α toluylzuur halogeenderivaten met het halogeen in de phenylgroep, in de hitte gaat het in de azijnzurrest bv. phenylbroomazijnzuur $C_6H_5.CHBr.COOH$. Dit lichaam wordt ook bij de werking van BrH op het phenylglycolzuur of **amandelzuur** $C_6H_5.CHOH-COOH$ gevormd. Het amandelzuur ontstaat uit benzaldehyde met CNH en ClH , op dezelfde wijze als melkzuur uit aethylaldehyde, CNH en ClH en verder uit amygdaline, bij verhitting met geconcentreerd ClH , hetgeen niet bevremdend is, daar het amygdaline benzaldehyde en CNH als splitsingsproducten levert. Het is gekristalliseerd. Verder kent men het phenylglyoxylzuur $C_6H_5.CO.COOH$ dat, behalve door oxydatie van styroleen-alcohol met NO_3H , door HCl uit benzoylcyanide $C_6H_5.CO.CN$ (uit benzoylchloride en $Hg(CN)_2$) verkregen is. Het is gekristalliseerd en valt gemakkelijk,

bv. bij verhitting, tot benzaldehyde en CO_2 uiteen. Het is, zooals de formule uitdrukt, een ketonzuur en volgens de benaming glyoxylzuur, waarin de H door C_6H_5 is vervangen. Men heeft het ook benzoylmierenzuur genoemd. Een amidoderivaat is verkregen uit di-



Een dimethoxylderivaat is onder den naam van veratroylcarboonzuur beschreven.

Op dezelfde wijze als men ééne aethylgroep invoert in het benzol, kan men er ook meerdere inbrengen en zoo tot diaethylbenzolen enz. komen. Een triaethylbenzol heeft men als condensatieproduct van methyl-aethylketon verkregen, op dezelfde wijze als het trimethylbenzol (mesityleen) uit dimethylketon. Op dezelfde wijze als men twee aethylgroepen invoert krijgt men ook koolwaterstoffen, waarin, behalve de aethylgroep, de methylgroep nog één of meermalen voorkomt, bv.

aethyltoluolen $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ en aethylxylolen $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$. Een aethylxylol of aethyldimethylbenzol ontstaat ook uit een mengsel van dimethyl- en aethylmethylketon als condensatieproduct, evenals een methyl-diaethylbenzol $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right.$ enz.

Van de derivaten dier koolwaterstoffen noemen wij slechts enkele zuren, als het aethylbenzoëzuur $\text{C}_6\text{H}_5 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C O}_2\text{H} \end{array} \right.$, dat onder andere door oxydatie van het diaethylbenzol met verdund NO_3H ontstaat en ook door Na en CO_2 op broomaethylbenzol te laten werken gevormd wordt; verder het α xyllylzuur $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array} \right.$

dat uit het tolylcyanide $C_6H_4 \begin{cases} CH_3 \\ CH_2.CN \end{cases}$ verkregen is. Eindelijk het phenyleendiazijnzuur $C_6H_4 \begin{cases} CH_2.COOH \\ CH_2.COOH \end{cases}$ dat uit het tolyleencyanide ontstaat.

Het aethylbenzol is ook phenylaethaan, d. w. z. aethaan, waarin 1 H-atoom door de groep C_6H_5 is vervangen. Wij kennen ook derivaten van het aethaan, waarin twee en meer H-atomen door C_6H_5 vervangen zijn. Dit kan op verschillende wijzen plaats vinden; wij kunnen bv. twee diphenylaethanen hebben $C_6H_5.CH_2.CH_2.C_6H_5$ en $(C_6H_5)_2CH-CH_3$.

De eerste verbinding is het **dibenzyl**, welke naam eene der vormingswijzen te kennen geeft, nl. uit benzylchloride met natrium. De overige vormingswijzen zijn uit de derivaten. Omtrent de substitutieproducten door vervanging van H in de benzolkernen herinneren wij aan het bij het diphenylmethaan gezegde. Het dibenzyl levert bij oxydatie steeds benzoëzuur, en de substitutieproducten gesubstitueerde benzoëzuren; deze eigenschap kan gebruikt worden voor de plaatsbepaling van de substitueerende groepen, zoo levert het dibromdibenzyl paraoxybenzoëzuur, het dibenzyl disulfozuur evenzoo, de dinitrodibenzylen: paranitrobenzoëzuur, doch het eene meer dan het andere, zoodat men aanneemt dat het ééne beide NO_2 -groepen, het andere slechts ééne NO_2 -groep op de paraplaats bevat.

Door verhitting van het dibenzyl disulfozuur met KOH krijgt men een dioxydibenzyl, dat gekristalliseerd is en evenals het ook gekristalliseerde diamidodibenzyl zeer moeilijk in koud H_2O oplosbaar is.

Van de halogeenderivaten door substitutie in de methaanrest dragen zij, die twee halogeenatomen, aan ieder

C-atoom één, bezitten, de namen stilbeen chloride $C_6H_5.CHCl-CHCl-C_6H_5$ en bromide en worden onder andere door additie uit de onverzadigde koolwaterstof stilbeen (symmetrisch diphenylaethyleen) verkregen, het bromide ook door inwerking van broom op dibenzyl. Zij ontstaan ook uit de zuurstofhoudende derivaten, waarvan wij hier eerst een overzicht zullen geven:

$C_6H_5.CH_2-CH(OH)-C_6H_5$ toluyleenhydraat.

$C_6H_5.CH_2-CO-C_6H_5$ desoxybenzoïne.

$C_6H_5.CHOH-CHOH-C_6H_5$ hydrobenzoïne en isohydrobenzoïne.

$C_6H_5.CHOH-CO-C_6H_5$ benzoïne.

$C_6H_5.CO-CO-C_6H_5$ benzil.

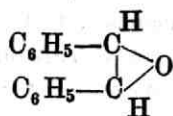
Het toluyleenhydraat ontstaat uit desoxybenzoïne, door reductie met natriumamalgama en water, ook uit het desoxybenzoïne en het hydrobenzoïne bij behandeling met alcoholische kalioplossing. Het is gekristalliseerd, onoplosbaar in water en splitst als secundairen alcohol gemakkelijk water af, bv. bij koken met verdund zwavelzuur; bij oxydatie geeft het desoxybenzoïne.

Het desoxybenzoïne (phenylbenzylketon) ontstaat verder door droge distillatie van een mengsel van benzoëzuur en α toluylzourcalcium en door reductie van benzoïne of van chloorbenzil $C_6H_5.CCl_2-CO-C_6H_5$ met Zn en ClH. Het is gekristalliseerd.

Het hydrobenzoïne wordt gevormd uit benzaldehyde door H-nascens, uit Zn en ClH of uit natriumamalgama en water, evenzoo uit benzoïne en uit benzil, en ook uit benzoïne met alcoholische kali. Bij de behandeling van benzaldehyde in alcoholische oplossing met natriumamalgama ontstaat nevens hydrobenzoïne ook isohydrobenzoïne, dat een veel lager smeltpunt heeft en in alcohol gemakkelijk oplosbaar is. Beide worden ook verkregen uit stilbeendibromide, door behandeling met zilverace-

taat en verzeeping van het acetaat met alcoholische NH_3 -oplossing.

Neemt men voor de vorming van den azijnzuren aether kaliumacetaat dan ontstaat alleen het isohydrobenzoïne; en maakt men den oxaalzuren aether met zilveroxalaat dan alleen het hydrobenzoïne. Waarin het verschil in structuur dezer beide lichamen bestaat is nog niet voldoende uitgemaakt. Beide geven met PCl_3 hetzelfde chloride en ook met PCl_5 , hoewel het hydrobenzoïne in 't laatste geval nog een tweede chloride levert met een veel lager smeltpunt en het isohydrobenzoïne slechts zeer weinig chloride geeft. Deze chloriden schijnen door verhitting in elkander en in nog eene derde modificatie over te kunnen gaan. Opmerkelijk is het dat bij omzetting dezer chloriden in het acetaat en verzeepen daarvan hoofdzakelijk isohydrobenzoïne, nevens zeer weinig hydrobenzoïne, gevormd wordt. Het schijnt dus dat deze lichamen, zoowel als hunne derivaten, in elkander kunnen overgaan. Uit beide ontstaat, door koken met verdund zwavelzuur, het aldehyde van het diphenylazijnzuur $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}$; dit gaat dus gepaard met intramoleculaire atoomverschuiving; behalve dit aldehyde ontstaat nog een isomeer wellicht



Het benzoïne wordt, behalve door oxydatie van het hydrobenzoïne, ook bij behandeling van benzaldehyde met alcoholische cyaankaliumoplossing verkregen. Het is gekristalliseerd. Bij oxydatie met NO_3H of chloor levert het benzil, met kaliumdichromaat en verdund SO_4H_2 benzoëzuur en benzaldehyde.

Het benzil ontstaat, behalve door oxydatie van het benzoïne met NO_3H , ook uit het stilbeenbromide, bij verhitting met water, alcohol of Ag_2O . Het is gekristalliseerd, en geeft met PCl_5 eerst chloorbenzil $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$, daarna $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2-\text{CCl}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ tolaantetrachloride.

Isomeer met het dibenzyl is het aethylideenphenyl of **diphenylaethaan** $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}_3$. Het vormt zich uit paraldehyde met benzol en SO_4H_2 , uit benzolaethylbromide met benzol en zinkstof en uit de gechlorde derivaten bij reductie met natriumamalgama. Het is bij de gewone temperatuur vloeibaar.

Uit chloraal of bromaal met geconcentreerd SO_4H_2 en benzol krijgt men de corresponderende trichloor- of tribroomderivaten $(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}-\text{CCl}_3$. Laat men phenol op chloraal en SO_4H_2 werken dan ontstaat een dioxydiphenyltrichlooraethaan $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2-\text{CH}-\text{CCl}_3$. Phenol met aldehyde of paraldehyde en SnCl_4 als H_2O onttrekkend middel, geeft diphenolaethaan $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{CH}-\text{CH}_3$.

Twee zuren, die derivaten van het diphenylaethaan zijn, halen wij hier aan, nl. het diphenylazijnzuur $(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{CH}-\text{COOH}$ en het benzilzuur $(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{COH}-\text{COOH}$. Het diphenylazijnzuur ontstaat uit phenylbroomazijnzuur $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBr}-\text{COOH}$ met benzol en zink en uit het benzilzuur met HJ .

Het benzilzuur (diphenylglycolzuur) vormt zich uit benzil met alcoholische kali bij verwarming tot de violette kleur verdwenen is. Verder uit het diphenylazijnzuur door behandeling met Br in de hitte en daarna koken van het gebromeerde lichaam met water of barytoplossing. Het lost in geconcentreerd zwavelzuur met purperroode kleur op.

In de phenylgroepen van het diphenylaethaan kunnen

weer CH_3 -groepen enz. gebracht worden en dus weer meer samengestelde lichamen ontstaan bv. phenyltolylaethaan $\text{CH}_3-\text{CH} \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, uit phenylaethylbromide met toluol en zink, een ditolylaethaan $\text{CH}_3-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ uit paraldehyde, toluol en zwavelzuur; de gechlorde derivaten ontstaan als men chloraal neemt in plaats van paraldehyde. Zuren van deze koolwaterstoffen afkomstig zijn ook bekend, bv. paratolylphenylazijnzuur $\text{CH}_3 \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$, dat uit phenylbroomazijnzuur met toluol en zink bereid is.

Eindelijk maken wij hier nog melding van een tetraphenylaethaan, welks structuur nog niet geheel is opgehelderd; volgens sommige vormingswijzen, bv. uit diphenylchloromethaan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CHCl}$ door middel van natrium, zou men het voor het symmetrische $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ kunnen houden; volgens eene andere, de reductie van benzpinakoline, zou men het voor het niet symmetrische $(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{CH}-\text{CH}_3$ moeten aanzien. Dit benzpinakoline $(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{C}-\text{CO}-(\text{C}_6\text{H}_5)$ ontstaat als nevenproduct bij de reductie van het benzophenon en door H_2O onttrekkende middelen uit het benzpinakon $(\text{C}_6\text{H}_5)_2-\text{COH}-\text{COH}-(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, dat bij de reductie van benzophenon geboren wordt. Het benzpinakon splitst zeer gemakkelijk H_2O af en gaat in een pinakoline over; men kent er geen samengestelde aethers van. Uit phenyltolylketon ontstaat een phenyltolylpinakon. Ook bij deze lichamen schijnt de pinakolinevorming met eene verplaatsing van eene der phenylgroepen gepaard te gaan, zoodat $(\text{C}_6\text{H}_5)_3-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$
 β pinakoline.

ontstaat. Daarnevens ontstaat een isomeer α pinakoline welks structuur nog niet voldoende is uitgemaakt.

C. Propaanderivaten.

Als derivaten van het propaan hebben wij het normale **propylbenzol** $C_6H_5 \cdot CH_2-CH_2-CH_3$ en het isopropylbenzol of **cumol** $C_6H_5 \begin{matrix} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown CH_3 \end{matrix}$. Beide zijn vloeistoffen.

Het eerste is verkregen uit broombenzol en primair propylbromide met natrium, en ook uit benzylchloride met zinkaethyl; men kent er sulfozuren en een phenol, het propylphenol, van. Het cumol ontstaat uit het komijnzuur, door distillatie met kalk en ook uit isopropyljode met broombenzol en natrium, als ook met benzol en Al_2Cl_6 . Ook hiervan kent men een sulfozuur en een phenol, het cumophenol. Men kent er ook nitro- en amidoderivaten van, de laatste onder den naam van cumidine. Omtrent de inwerking der halogenen geldt voor beide, hetgeen bij het toluol reeds aangevoerd is.

Als derivaten met hydroxyl in de propaanrest hebben wij den **phenylpropylalcohol** $C_6H_5 \cdot CH_2-CH_2-CH_2OH$, die waarschijnlijk als kaneelzure aether in de Storax (eene hars) voorkomt en ook uit kaneelalcohol door H-additie ontstaat. Hij is vloeibaar evenals de secundaire phenylpropylalcohol $C_6H_5 \cdot CHOH-CH_2-CH_3$, die uit aethylphenylketon met H-nascens bereid is. Dit keton vormt zich uit benzoëzuur- en propionzuurcalcium en uit benzoylchloride met zinkaethyl. Het is isomeer met het benzylmethylketon $C_6H_5 \cdot CH_2-CO-CH_3$, dat uit α toluylzuur- en azijnzuurcalcium en uit α toluylchloride met zinkmethyl ontstaat. Verder heeft men nog een driewaardigen alcohol, het phenylglycerine of styckerine $C_6H_5 \cdot CHOH-CHOH-CH_2OH$, waarvan het dibroomhydrine uit kaneelalcohol bereid is door additie van broom; hieruit kan het door verhitting

met water verkregen worden, als eene amorphe zelfstandigheid.

Van elk der propylbenzolen kent men een zuur. Het β phenylpropionzuur of hydrokaneelzuur $C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_2 - COOH$, ook benzylazijnzuur genaamd, ontstaat, zooals de tweede naam aangeeft, door additie van H_2 aan het kaneelzuur; verder door voorzichtige oxydatie van den primairen phenylpropylalcohol; uit het corresponderende nitril, benzolaethylcyanuur $C_6H_5 \cdot CH_2 - CH_2 - CN$, en uit natrium met benzylacetaat, als ook uit benzylchloride en natracetylazijnaether nevens

dibenzylazijnzuur
$$\begin{array}{c} C_6H_5 \cdot CH_2 \\ \diagdown \\ CH - CO_2H \\ \diagup \\ C_6H_5 \cdot CH_2 \end{array}$$
. Het is ge-

kristalliseerd. Isomeer er mede is het α phenylpropion-

zuur of hydratropazuur $C_6H_5 - \begin{array}{c} \diagup CH_3 \\ CH \\ \diagdown COOH \end{array}$, eene

vloeistof, die, zooals de naam aanduidt, door hydrogenisatie van atropazuur ontstaat.

Oxyzuren, zoowel dezulke die de OH in de benzolrest, als die, welke haar in de propylgroep bevatten, zijn van beide zuren bekend. Van de eerste soort kunnen wij als biderivaten van het benzol isomeren verwachten.

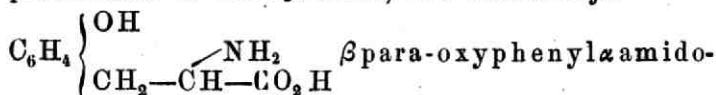
Als ortho-oxy β phenylpropionzuur kennen wij het **mellilootzuur**, ook wel hydrocumaarzuur genaamd

$C_6H_4 \begin{array}{l} | OH \\ | \\ CH_2 - CH_2 - CO_2H \end{array}$. Men vindt het in de

Melilotus officinalis en in de Fahambladen gedeeltelijk vrij, gedeeltelijk met cumarine verbonden. Het ontstaat ook, zooals de 2^{de} benaming aangeeft, door hydrogenisatie van cumaarzuur en cumarine. Het is gekristalliseerd, levert bij verhitting een anhydride en met smeltend KOH salicylzuur en azijnzuur. Isomeer er mede

is het **hydroparacumaarzuur**, dat door hydrogenisatie van paracumaarzuur ontstaat. Het is ook gekristalliseerd.

Een amidoderivaat met de NH_2 -groep in de propionzuurrest is het **tyrosine**, dat vermoedelijk

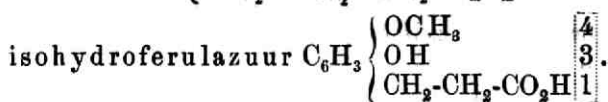
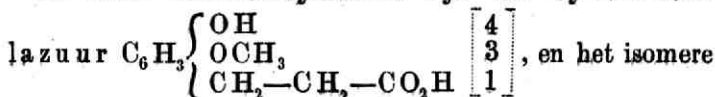


propionzuur is. Het is dit lichaam, dat uit vele eiwitachtige stoffen, onder allerlei omstandigheden, geboren wordt, als: koken met verdunde zuren, verhitten met alkaliën, rotting enz. Het komt ook in het dierlijk organisme voor. Het is gekristalliseerd, levert, evenals alle amidozuren, zoowel met zuren als met basen zouten. Bij smelting met KOH geeft het para-oxybenzoëzuur, azijnzuur en NH_3 , bij verhitting op zichzelf: oxyphenylaethylamine. Met salpeterzuur geeft het nitroverbindingen, met salpeterigzuur eene roode kleurstof, erythrosine genaamd. Bij verhitting met geconcentreerd zwavelzuur ontstaan sulfozuren, wier zouten door Fe_2Cl_6 prachtig violet gekleurd worden. Als reactie bezigt men eene neutrale oplossing van mercurinitraat, die bij koking een geelwit neerslag geeft, dat door toevoeging van een weinig salpeterigzuur zich kersrood kleurt.

Als dioxyphenylpropionzuur beschouwen wij het **hydrokoffiezuur** $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$, dat door hydrogenisatie van koffiezuur ontstaat. Het is gekristalliseerd en gemakkelijk in water oplosbaar, deze oplossing wordt door Fe_2Cl_6 groen, en daarna door toevoeging van NaOH kersrood gekleurd. Het geeft bij verhitting pyrocatechine, bij smelting met KOH protocatechuzuur en azijnzuur.

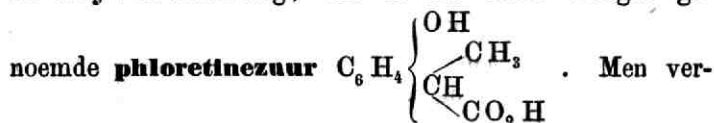
De dimethylaether is het hydrodimethylkoffiezuur $\text{C}_6\text{H}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OCH}_3)_2 \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H} \end{array} \right.$

De beide monomethylaethers zijn het hydroferu-



Als een isomeer bespreken wij het **umbellazuur**, dat door H-nascens in alkalische vloeistof uit umbelliferon geboren wordt. Het geeft met Fe_2Cl_6 eene groene verkleuring, bij smelting met KOH levert het resorcine.

Van het α phenylpropionzuur kent men slechts de para-oxyverbinding; dit is het reeds vroeger ge-



krijgt 't uit het phloretine, een phloroglucine-aether van het phloretinezuur. Men verschaft zich het phloretine uit het phloridzine, een glucoside, dat in den wortelbast der appel-, peren-, kersen- en pruimenboomen voorkomt. Dit splitst zich door koken met verdunde zuren in glucose en phloretine. Kookt men het phloretine met kaliloog, dan splitst het zich in phloroglucine en phloretinezuur. Het phloretinezuur is eene gekristalliseerde zelfstandigheid. Zijne oplossing wordt door Fe_2Cl_6 groen gekleurd. Bij smelting met KOH levert het para-oxybenzoëzuur en azijnzuur; bij verhitting met baryt ontstaat, zooals vroeger opgegeven, phlorol en CO_2 .

Tot de tweede klasse van oxyzuren, die de OH-groep in de propionzuurrest hebben, behoort het **phenylmelkzuur** $C_6H_5 \cdot CH_2-CHOH-CO_2H$. Dit lichaam ontstaat uit het kaneelzuur, (dit is het onverzadigde zuur $C_6H_5 \cdot CH=CH-CO_2H$) door eerst ClOH te addeeren, waardoor een gechloord phenylmelkzuur

$C_6H_5 \cdot CHCl-CHOH-CO_2H$ gevormd wordt, dat met H-nascens het phenylmelkzuur levert, of wel door Cl_2 te addeeren en het product met water of zwakke basen, bv. Na_2CO_3 , te koken, waardoor 1 Cl tegen OH ingewisseld wordt. Op dezelfde wijze vormt het zich uit het dibroomkaneelzuur.

Isomeer er mede is het phenylhydracrylzuur of **tropazuur** $C_6H_5 \cdot CH \begin{matrix} \diagup CH_2OH \\ \diagdown COOH \end{matrix}$, dat men door ver-

hitting van atropine met ClH of baryt verkrijgt. Het atropine $C_{17}H_{23}NO_3$ is een amine (*alkaloïde*), dat in vele Solaneae, *Atropa belladonna*, *Datura stramonium*, *Solanum nigrum* enz. voorkomt. Het is zeer vergiftig en te herkennen aan de verwijdende werking, die het op de pupil van het oog uitoefent. Het splitst zich onder bovengenoemde omstandigheden, door opneming van water, in tropazuur en tropine $C_8H_{15}NO$, een ander amine. Te lang moet men het tropazuur niet met de genoemde zelfstandigheden verhitten, want dan verliest het water

en gaat in twee isomere onverzadigde zuren $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \diagup CH_2 \\ \diagdown CO_2H \end{matrix}$ over, atropazuur en isatropazuur genaamd, waaruit door H-additie het reeds genoemde hydro-atropazuur ontstaat. Beide phenylmelkzuren zijn gekristalliseerd.

In de benzolrest van het propylbenzol kunnen tevens andere groepen, als CH_3 , C_2H_5 enz., voorkomen. Zoo hebben wij bv. het methylpropylbenzol, waarvan, als biderivaat van het benzol, drie isomeren moeten bestaan, maar nog slechts één, nl. de paraverbinding, is bekend onder den naam van **cymol** $C_6H_4 \begin{matrix} | CH_3 \\ | C_3H_7 \end{matrix}$. Behalve zijne synthetische vorming, bv. uit parabroomtoluol en propylbromide met natrium, kan het uit terpentijnolie,

en in 't algemeen uit de terpenen, die 2 at. H meer bevatten, door additie van halogenen en onttrekking van halogeenwaterstof verkregen worden; verder uit kamfer, thymol, carvacrol, absinthol, enz., door behandeling met H_2O onttrekkende middelen als P_2O_5 , P_2S_5 , $ZnCl_2$ enz. Het komt ook in de natuur voor in vele aetherische oliën, bv. in de komijnolie van *Cuminum cyminum*, in die van *Ptychotis ajowan*, van *Cicuta virosa*, van *Eucalyptus globulus* enz. Het is vloeibaar; zijne verhouding tegen halogenen, salpeterzuur en zwavelzuur is analoog aan die van de reeds behandelde koolwaterstoffen. Bij de oxydatie met salpeterzuur levert het paratoluylzuur, met chroomzuur, terephtaalzuur.

Als hydroxylderivaten van het cymol, met de OH-groep in de benzolkern, kennen wij het **thymol** C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ C_3H_7 \\ CH_3 \end{array} \right. \begin{array}{|l} 1 \\ 2 \\ 5 \end{array}$, eene gekristalliseerde zelfstandigheid met aangename thymachtigen reuk. Men vindt het in de aetherische olie van *Thymus serpyllum*, *Monarda punctata*, *Ptychotis ajowan*, en andere, tegelijk met het cymol en een terpeen. Men kan het, daar het een phenol is, door NaOH uit deze oliën wegnemen en later door een zuur in vrijheid zetten. Het is zeer weinig in water oplosbaar en heeft een antiseptisch vermogen.

Isomeer met thymol is het **carvacrol** of cymophenol C_6H_3 $\left\{ \begin{array}{l} OH \\ CH_3 \\ C_3H_7 \end{array} \right. \begin{array}{|l} 1 \\ 2 \\ 5 \end{array}$, dat synthetisch uit het cymol door middel van een sulfozuur bereid is. Het kan ook verkregen worden uit carvol door intramoleculaire omzetting, met behulp van een weinig P_2O_5 en door lang verhitten van kamfer met jood. Het is vloeibaar.

Als dihydroxyilverbinding hebben wij het **thymohydrochinon**, dat men als methylaether in de vluchtige

olie van den wortel van *Arnica montana* vindt en ook uit het thymochinon door reductie met SO_2 te verkrijgen is. Het is gekristalliseerd en gaat door oxydatie-middelen in het thymochinon over, dat ook door oxydatie zoowel van het thymol als van het cymophenol ontstaat. Het chinon is gekristalliseerd en heeft een doordringenden reuk. Het geeft met broom mono- en dibroomthymochinon. Het monobroomthymochinon, met KOH-loog verwarmd, wisselt het Br-atoom tegen de groep OH uit, zoodat een oxythymochi-

non $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{O}_2 \\ \text{OH} \end{array} \right.$ ontstaat. Dit is een rood gekristal-

liseerd lichaam, dat zich ook vormt bij de oxydatie van diamidothymol.

Een hydroxylderivaat met OH in de CH_3 -groep is de **komijnalcohol** of cuminealcohol

$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right.$, die uit het komijnaldehyde door alcoholische kali ontstaat. Het is eene in water onoplosbare vloeistof.

Het **komijnaldehyde** of **cumlnol** $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CHO} \end{array} \right.$ komt

nevens cymol in de komijnolie voor en kan, daar het een aldehyde is, door omzetting in de verbinding met hydronatriumsulfiat, afgescheiden en gezuiverd worden. Het is eene kleurlooze vloeistof met eigenaardigen reuk, waaruit met H-nascens een hydrocuminoïne, analoog aan het benzoïne, geboren wordt; met alcoholische kali ontstaat natuurlijk komijnalcohol en komijnzuur of

cuminezuur. Het **komijnzuur** $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$ is gekristalliseerd en zeer moeilijk in H_2O oplosbaar.

Als derivaat van een methylpropylbenzol is ook het benzoylaceto-orthocarboonzuur $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO-CH_2-COOH \\ COOH \end{array} \right.$

op te vatten, dat uit het phtalylazijnzuur

$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ CO \end{array} \right\} > CH-COOH$ door alkaliën ontstaat. Het

phtalylazijnzuur vormt zich uit phtaalzuuranhydride en azijnzuuranhydride. Het benzoylaceto-carboonzuur verliest gemakkelijk CO_2 en gaat in acetophenonorthocarboonzuur $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} COCH_3 \\ COOH \end{array} \right.$ over. Het phtalyl-

azijnzuur geeft bij reductie $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CHOH-CH_2-CO_2H \\ COOH \end{array} \right.$

benzhydrylaceto-carboonzuur, dat gemakkelijk

het inwendige anhydride $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} H \\ > C \\ > O \\ CO \end{array} \right\} CH_2-CO_2H$ levert,

maar ook de elementen van het water op eene andere wijze gemakkelijk verliezen kan, zoodat een onverzadigd zuur,

kaneelorthocarboonzuur $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH=CH-CO_2H \\ COOH \end{array} \right.$,

ontstaat, dat door H_2 -additie in het hydrokaneelorthocarboonzuur $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CH_2-CH_2-CO_2H \\ COOH \end{array} \right.$ overgaat.

Een vergelijken van de formules dezer lichamen, zal de betrekking, die tusschen hen bestaat, gemakkelijk doen inzien.

Een dimethylpropylbenzol $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} (C_3H_7)_2 \\ C_3H_7 \end{array} \right.$ en

een methyldipropylbenzol $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} CH_3 \\ (C_3H_7)_2 \end{array} \right.$ zijn

als condensatieproducten van het methylpropylketon door zwavelzuur verkregen. Als derivaten van het dimethylpropylbenzol kunnen wij twee zuren beschouwen, die

door inwerking van Na en CO_2 op thymol en carvacrol

verkregen zijn C_6H_2 $\left\{ \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_1 \\ \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{COOH} \end{array} \right.$, nl. het thymotinez-

zuur en het carvacrotinezuur, beide gekristalliseerd.

Als derivaat van een aethylpropylbenzol noemen wij het phenylpropylglycolzuur C_6H_4 $\left\{ \begin{array}{l} \text{C}_3\text{H}_7 \\ \text{CHOH-COOH} \end{array} \right.$, dat uit komijnaldehyde met CNH en ClH ontstaat.

Als additieproducten van het methylpropylbenzol beschouwen wij hier nog eene groote en vooral in de natuur zeer verspreide klasse van lichamen, die alle $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ tot formule hebben en **terpenen** heeten. Zij bevatten dus 2 H meer dan het cymol en gaan door additie van twee halogeenatomen en onttrekking van 2 halogeenwaterstofmoleculen in cymol over. Ook door oxydatie leveren zij aromatische producten: toluylzuur, terephtaalzuur enz. Het is voornamelijk op deze beide gronden, dat men ze als aromatische additieproducten beschouwt; hoewel het niet te ontkennen is, dat zij wellicht in eene geheel andere reeks van lichamen te huis behooren, te meer daar zij bij de oxydatie ook andere zuren leveren dan aromatische. Men kent een zeer groot aantal isomeren, veel meer dan zij, als aromatische additieproducten beschouwd, in staat zijn te leveren. In sommige gevallen heeft alleen physische isomerie plaats, in andere polymerie. De koolwaterstof, naar welke de gansche klasse haren naam heeft gekregen, is die uit de terpentijnolie. Zij wordt verkregen uit verschillende pinus-, larix- en abiessoorten; door insnijding vloeit er een dik vocht uit, eene oplossing van een hars in terpentijnolie. Bij de distillatie

met waterdamp gaat de olie over, de hars blijft terug. Er komen in den handel vele soorten van terpentijnolie voor, benoemd naar de landen waar zij gewonnen worden. Zij verschillen, behalve door bijmengselen, in hunne verhouding tegen het gepolariseerde licht. De meeste zijn linksdraaiend. Zij leveren door herhaalde behandeling in de koude met een weinig SO_4H_2 en daarop volgende gefractioneerde distillatie, behalve cymol, een inactieve koolwaterstof terebeen of terpeen genaamd en polymeren er van. Wij komen hier later op terug.

De terpenen vertoonen de geschiktheid voor additie en het vermogen om zich te polymeriseeren, zooals wij dat bij de koolwaterstoffen der aethyleenreeks aantreffen, vooral de laatste eigenschap is hier bijzonder sterk; dit gebeurt onder den invloed der warmte alleen, bv. bij de distillatie, verder door SO_4H_2 , SbCl_3 enz. Bovendien gaan zij gemakkelijk in isomeren over. De geschiktheid voor additie toont zich vooral tegenover HCl en dit levert een onderscheidend kenmerk op voor de verschillende soorten. Sommige geven een gekristalliseerd monohydrochloride en dihydrochloride. Bij andere zijn beide of één van beide vloeibaar. Zij verbinden zich ook met nitrosylchloride als men dit door eene oplossing van het terpeen in chloroform bij zeer lage temperatuur leidt. Zij geven gekristalliseerde verbindingen met water, doch niet altijd gemakkelijk.

De inwerking der halogenen is heftig en moeilijk te matigen, soms heeft er ontvlaming plaats, bv. als men een met terpentijnolie bevochtigd stukje papier in eene flesch met Cl -gas dompelt. Bij gematigde inwerking schijnen zich soms zeer onbestendige additieproducten te vormen, die snel halogeenwaterstof verliezen, dat zich met een ander molecuul verbindt of vrij wordt, waardoor cymol ontstaat. Ook in de verhouding tot zwavel-

zuur en salpeterzuur wijken zij geheel van de aromatische lichamen af, daar zij geene nitroproducten en geene sulfozuren leveren. Het zwavelzuur werkt polymeriseerend of oxydeerend. Het salpeterzuur oxydeerend en soms zelfs zóó dat er ontploffing plaats heeft.

Het best onderzocht van alle terpenen is dat uit de terpentijnolie, dat men terebentheen genoemd heeft; het levert door verschillende middelen de isomeren terpileen, isoterebentheen, campheen, en terebeen, die zoowel physisch als chemisch van elkander onderscheiden zijn. Alle zijn vloeibaar, behalve de camphenen. Zij koken bij 156° C., behalve de isoterebenthenen, die bij 175° C. koken. Het terebentheen is links- of rechtsdraaiend maar nimmer inactief. Van de isoterebenthenen kent men linksdraaiende en inactieve; bij de camphenen treft men rechts- en linksdraaiende en inactieve aan, terwijl terpileen en terebeen steeds inactief zijn. Bij hunne bereiding hangt de variëteit die men verkrijgt geheel af van de middelen welke men aanwendt. Ten opzichte van de verbindingen, die zij met HCl leveren, bestaat ook onderscheid.

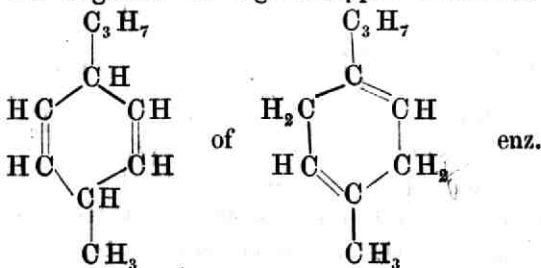
Het terpileen geeft met 2 HCl een vast dihydrochloride; α isoterebentheen geeft een mengsel van mono- en dihydrochloride, die beide vast zijn; β isoterebentheen geeft een mengsel van vloeibaar mono- en vast dihydrochloride. In aetherische oplossing ontstaat alleen het laatste. Terebentheen geeft twee isomere monohydrochloriden, waarvan het eene vast, het andere vloeibaar is. In aetherische oplossing wordt meer HCl opgenomen.

De camphenen en het terebeen geven alleen vaste onbestendige monohydrochloriden, ook in aetherische oplossing.

De gekristalliseerde terpeenmonohydrochloriden onderscheiden zich, niet alleen door hunne verschillende

smeltpunten, die, om de dissociatie te beletten, in eene atmosfeer van HCl moeten genomen worden, maar ook door de inwerking van H₂O. Het hydrochloride van terebentheen wordt door H₂O niet ontleed, slechts sporenwijze bij 100° C., de overige worden gemakkelijk door H₂O ontleed, zelfs bij de gewone temperatuur en geven de koolwaterstof, waaruit zij ontstaan zijn, terug. Het terebentheen evenwel gaat als men het uit 't hydrochloride vrij maakt in een der isomeren over.

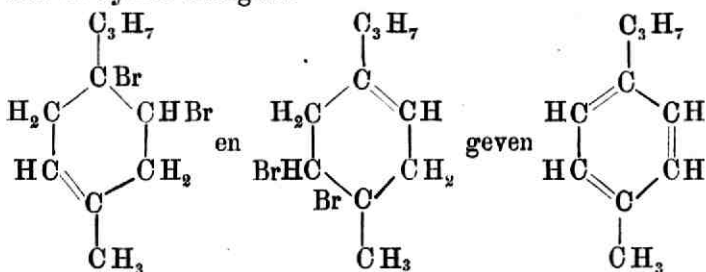
Van de vijf terpeenklassen zijn er twee, de camphenen en het terebeen, die slechts één molecuul HCl addeeren en waarin men derhalve ééne dubbele binding vermoedt; de drie andere kunnen 2 ClH opnemen en bevatten dus 2 dubbele bindingen. Men kan voor de laatstgenoemde verschillende formules vinden *), die ongeveer de eigenschappen uitdrukken bv.



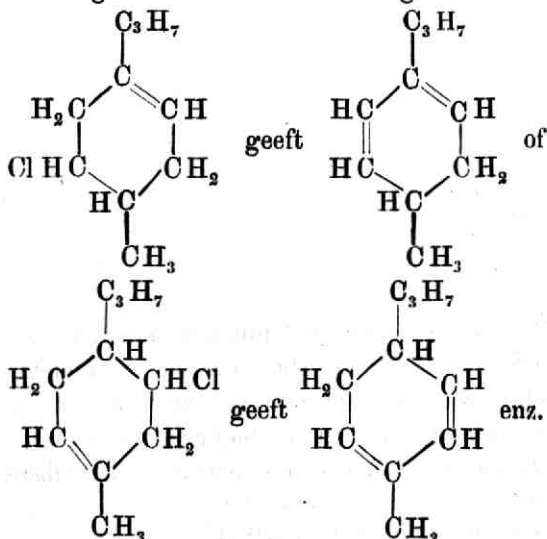
uit beide ziet men dat de dubbele bindingen niet afwisselend zijn, zooals in het benzol, maar tegenovergesteld geplaatst; doch dat, als er, na additie van 2 halogeenatomen, afsplitsing van 2 halogeenwaterstofmoleculen plaats heeft, de dubbele bindingen, op de wijze, zooals

*) Diegene welke slechts 1 molec. ClH opnemen blijven dan onverklaard. Als derivaten van een open kern zouden er altijd drie dubbele bindingen in voorkomen en men kent er geene, die 3 moleculen ClH addeeren. De hier gebruikte formules drukken, zooals men ziet, slechts een gedeelte der eigenschappen uit, hoofdzakelijk de betrekking tot het cymol, maar niet de groote neiging zich te polymeriseeren, die men bij de aromatische lichamen niet aantreft.

zij in het benzol liggen, verdeeld worden, het lichaam dus in cymol overgaat.



De formule verklaart verder de vorming van twee isomere additieproducten met 1 molec. HCl, naar gelang de dubbele binding bij CH₃ of die bij C₃H₇ opgeheven wordt en duidt de mogelijkheid aan dat bij de onttrekking van halogeenwaterstof een isomeer gevormd wordt, bv.



Het **terebenteen** is het gemakkelijkst te verkrijgen door gefractioneerde distillatie van terpentijnolie. Gebruikt men daartoe de olie van *Pinus maritima*, dan is het terebenteen linksdraaiend, gebruikt men die van *Pinus australis*,

dan is het rechtsdraaiend. Door verhitting op 300° C. gaan zij in isoterebenthenen over, die steeds linksdraaiend zijn, zelfs al zijn zij uit een rechtsdraaiend terebentheen ontstaan. Het terebentheen neemt zuurstof uit de lucht op en wordt er gedeeltelijk door in cymol en H_2O omgezet, gedeeltelijk tot mierenzuur, CO_2 enz. geoxydeerd, terwijl een gedeelte van de zuurstof in een toestand gebracht wordt dat zij sterker oxydatie teweegbrengen kan dan de gewone, zoodat het terebentheen, dat lang met lucht of O in aanraking geweest is, oxydeerende eigenschappen bezit.

Met chloor kan het een tetrachloorsubstitutieproduct leveren $C_{10}H_{12}Cl_4$, ook met broom; met het laatste, evenals met jood, ontstaat ook een additieproduct $C_{10}H_{16}Br_2$, dat door verhitten met aniline of door behandeling met Na, 2 BrH verliest en in cymol overgaat.

Het addeert ClH en geeft twee isomere mono-ClH-additieproducten, een vloeibaar en een vast. Het vaste hydrochloride, dat den reuk van kamfer bezit, kan niet door meer ClH in een bihydrochloride omgezet worden. Het wordt door H_2O niet ontleed, dan alleen bij verhitting op 200° C.; alcoholische kali neemt er ClH uit weg en geeft bij 180° C., een optisch actief campheen. Hetzelfde doet verhitting met droog natriumstearaat; neemt men daarentegen natriumbenzoaat dan ontstaat, nevens het actieve, ook een inactief campheen; het laatste ontstaat zelfs geheel, als men natriumacetaat neemt of aniline. Het vloeibare terebentheen-monohydrochloride vormt zich als het terebentheen bij het invoeren van ClH-gas warm wordt. Het wordt door H_2O reeds bij 100° C. ontleed.

Het hydrobromide gedraagt zich geheel anders en levert een alcoholachtig product.

Het terebentheendihydrochloride is inactief;

men verkrijgt het, verbonden met het monohydrochloride, als men HCl-gas in eene oplossing van terebentheen in alcohol, aether enz. voert. Door vrijwillige verdamping van het monohydrochloride aan de lucht blijft het bihydrochloride terug. Het is gekristalliseerd. Men verkrijgt het ook uit terpine door de inwerking van HCl en van PCl_3 of PCl_5 . Met alcohol en ClH of met alcoholische kali gekookt wordt het verzeept en geeft het anhydride van het terpine, het terpinol; door K en Na en ook door aniline kan men er terpileen uit krijgen. Het terebentheen verbindt zich met $2 \text{H}_2\text{O}$ als men het in alcohol oplost en NO_3H toevoegt; daar het zuur niet veranderd wordt is men omtrent de werking in het onzekere, hoewel de aanwezigheid er van bepaald noodig schijnt te zijn.

Het terpinehydraat $\text{C}_{10}\text{H}_{16} + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ is een fraai gekristalliseerd lichaam dat in een droge atmosfeer $1 \text{H}_2\text{O}$ verliest en in terpine overgaat. Zoowel de werking van HCl, PCl_3 en PCl_5 als die van het azijnzuuranhydride, doen het terpine als een tweewaardigen alcohol of phenol beschouwen. Met azijnzuuranhydride ontstaat het monoacetaat. Het terpinehydraat is in water oplosbaar; met broom verwarmd geeft het eene Br-verbinding, die of door verhitten op zichzelf, of door verhitten met aniline, in cymol overgaat. Wanneer men bij de waterige oplossing een weinig zuur voegt en dan distilleert komt eene vloeistof over, die wegens hare samenstelling en haar laag kookpunt als een aether van het terpine wordt beschouwd. Zij heeft een aangenamen bloemenreuk, kookt bij 168°C . en heeft de formule $(\text{C}_{10}\text{H}_{16})_2 + \text{H}_2\text{O}$. Dit is het terpinol. Het terebentheen addeert NOCl (nitrosylchloride) en de ontstane verbinding met KOH behandeld verliest HCl en gaat in nitrosoterebentheen over, eene gekristalliseerde zelfstandigheid.

Het terebentheen ondergaat door verhitting met verschillende zouten en zuren, vooral koolstofhoudende, eene modificatie in het draaiingsvermogen, vermoedelijk door omzetting in isomeren.

Het terebentheen geeft met SbCl_3 een vast polymeer tetraterebentheen. Opmerkelijk is het dat dit lichaam zich door verhitting depolymeriseert en isoterebentheen, nevens diterebeen, levert.

Het **αisoterebentheen** vormt zich uit het terebentheen door verhitting op 300°C .; zoowel het rechtsdraaiende als het linksdraaiende terebentheen leveren dit lichaam, dat altijd linksdraaiend is. Het riekt naar oude citroenschillen. Het geeft eene verbinding met ClH , die vast is, verder ééne met 2ClH en eene met $2 \text{H}_2\text{O}$.

Het **βisoterebentheen** riekt naar oranjeschillenolie. Het addeert Br_2 in oplossing met CS_2 ; uit deze verbinding kan men cymol krijgen. Het geeft een vloeibaar monohydrochloride. In aetherische oplossing ontstaat een dihydrochloride, dat kristalliseert. Met alcoholische kali behandeld geeft het monohydrochloride de oorspronkelijke koolwaterstof weer terug. Het bihydrochloride wordt door kokende kaliloog niet aangegrepen; met alcohol en ClH gekookt geeft het terpinol.

Het **terpileen** heeft een citroenreuk, het is inactief en ontstaat uit het terebentheenbihydrochloride met Na of aniline en evenzoo uit het dihydrochloride van terpine met K . Het terpileen geeft met ClH een vast bihydrochloride.

Het inactieve **terebeen** schijnt de bestendigste modificatie te zijn, waarin alle isomeren, ten gevolge van sterke werkingen, overgaan. Het is vloeibaar en heeft een zwakken reuk. Men verkrijgt het uit terpentijnolie door schudden met $\frac{1}{20} \text{SO}_4\text{H}_2$, afhevelen en distilleeren; men herhaalt dit proces eenige keeren, er ontstaat veel

cymol, diterebeen (colopheen) en andere polymeren. Het geeft met ClH een vast monohydrochloride, dat door H_2O ontleed wordt en reeds van zelf dissocieert. Het vormt nooit een bihydrochloride, ook geen hydraat. Het gaat door SbCl_3 in een vast amorph polymeer tetraterebeen over. Met SO_4H_2 geeft het diterebeen, ook colopheen genaamd; steeds ontstaat daarevens cymol.

Het hydrochloride geeft met alcoholische kali het terebeen terug. Met H_2O geeft het bij de gewone temperatuur, het inactieve vaste β campheen, maar bij 100°C . terebeen. Met Na stearaat levert het β campheen.

Het actieve **campheen** of **terecampheen**, dat gekristalliseerd is, ontstaat uit het vaste terebentheenmonohydrochloride, door verhitten met droog natriumstearaat of met alcoholische kali. In absoluten alcohol opgelost geeft het met ClH een vast monohydrochloride, dat door H_2O ontleed wordt en het campheen weer levert.

Het inactieve **acampheen** ontstaat uit hetzelfde hydrochloride bij verhitting met natriumbenzoaat of beter acetaat. Het heeft hetzelfde smelt- en kookpunt als het actieve en is ook in zijne chemische verhouding daarvan niet te onderscheiden.

Het inactieve **β campheen** ontstaat uit terebeenmonohydrochloride en schijnt een 20°C . lager smeltpunt te bezitten.

Ook uit de borneocampher ontstaat een inactief campheen, dat hiermede identisch schijnt te zijn.

Isomeren van de hier behandelde 3 modificaties van het terebentheen komen in de natuur voor en dragen namen naar de planten, waaruit zij verkregen zijn. Men vindt ze meestal in vluchtige oliën nevens andere O-houdende lichamen, bv. citreen in citroenolie, thymeen, in thymolie, car-

veen in karwei-olie, eucalypteen in eucalyptusolie, hesperideen in pomeransolie, gaultheryleen in gaultheria-olie. Het is niet zeker, dat al deze lichamen juist de formule $C_{10}H_{16}$ hebben, daar vele andere koolwaterstoffen, die wellicht om hare eigenschappen tot de terpenen behooren gebracht te worden bij de elementairanalyse getallen kunnen leveren, welke niet veel van die van $C_{10}H_{16}$ afwijken, bv.

$C_{10}H_{16}$	$C_{11}H_{18}$	$C_{12}H_{18}$	$C_{13}H_{20}$	$C_{12}H_{20}$
C 88,23	C 88	C 88,88	C 88,63	C 87,8
H 11,76	H 12	H 11,11	H 11,36	H 12,2

Dit is vooral het geval als de lichamen niet in volkomen zuiveren toestand zijn afgezonderd, waarvoor men geene voldoende criteria heeft. Bovendien is de dampdichtheid of niet bepaald of niet altijd op eene wijze die polymerisatie uitsluit.

Als polymeren beschouwt men junipereen, cubeen, copahuveen enz.

Bij de oxydatie van terpentijnolie en van terpine treden nagenoeg dezelfde producten op; nl. door verdund NO_3H : toluylzuur, terephtaalzuur, terebinezuur en oxaalzuur; door kaliumdichromaat en SO_4H_2 ontstaat nog terpenylzuur $C_8H_{12}O_4$, een homoloog van het terebinezuur *).

Bij de oxydatie van het linksdraaiende campheen daarentegen, zoowel door Pt-zwart, als door CrO_3 , ontstaat campher en wel een linksdraaiende, evenals het campheen, waarvan men uitgegaan is.

De **campher** heeft de samenstelling $C_{10}H_{16}O$. Zij komt in de natuur voor en wordt uit de *Laurus cam-*

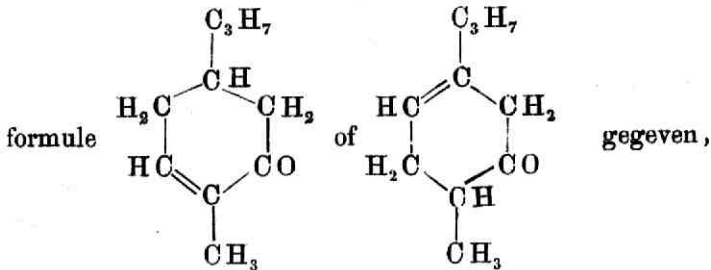
*) Deze oxydatieproducten (vgl. blz. 491) zijn bezwaarlijk uit de opgegeven formule voor de terpenen te verklaren.

phora verkregen; zij kristalliseert in weeke, taaie kristallen, die zich alleen door bevochtiging met alcohol tot poeder laten wrijven; zij bezit een eigenaardigen sterken reuk en heeten smaak, sublimeert uiterst gemakkelijk, reeds bij de gewone temperatuur, brandt met roetende vlam, is onoplosbaar in water, waarop zij drijft en roteert door de vervluchtiging, gemakkelijk oplosbaar in alcohol, aether enz. Zij is rechtsdraaiend. Door afkoeling van de aetherische rosemarijnolie, alsmede door oxydatie van deze olie met NO_3H , krijgt men evenzeer eene rechtsdraaiende campher. De door oxydatie van camphen verkregen campher daarentegen is linksdraaiend. Ook in de natuur treft men linksdraaiende campher aan, bv. de *matricariacampher*, die zich door afkoeling van de aetherische olie van *Matricaria parthenium* afscheidt, of ook door oxydatie van deze olie met verdund salpeterzuur, ontstaat. Inactieve campher schijnt evenzeer in de natuur voor te komen, nl. in de aetherische olie van *Lavandula*.

Isomeer met de campher zijn: het *absinthol* uit de aetherische olie van *Artemisia absinthium*, het *myristicol* uit de muskaatnootolie, die vloeibaar zijn; uit beide kan, evenals uit de campher, door H_2O onttrekkende lichamen *cymol* verkregen worden.

Een polymeer van de campher is het *caryophylline* uit de kruidnagelen, het is gekristalliseerd. Lichamen van de samenstelling der campher vormen zich uit vele vluchtige oliën, door oxydatie, hetzij aan de lucht, hetzij door NO_3H , CrO_3 enz. bv. uit ol. *Majorani*, *Salviae*, *Pulegii*, *Menthae viridis*, *Origani vulgaris*, *Tanacetii vulgaris*, *Valerianae officinalis*, enz. Deze oliën bevatten alle terpenen, waarvan de campher als een oxydatieproduct kan beschouwd worden. Men heeft haar, om deze be-

trekking en tevens die tot cymol aan te duiden, deze



die ook de overige eigenschappen, welke wij nu zullen bespreken, uitdrukt. Men kan nog verschillende andere formules gebruiken en het is zeer licht mogelijk, dat vele der zoogenaamde camphers isomeren zullen zijn, die door eene andere formule moeten voorgesteld worden. De campher gedraagt zich gedeeltelijk als een aldehyde, maar niet geheel. Zij geeft bv. met alcoholische kali wel den corresponderenden alcohol, borneol $C_{10}H_{18}O$, maar niet het corresponderende zuur, want het campholzuur, dat nevens borneol ontstaat, heeft de samenstelling $C_{10}H_{18}O_2$ dus 2 H-atomen meer. Dit geeft de formule aan, daar geen zuur ontstaan kan zonder opheffing van de binding tusschen 2 C-atomen. De campher levert een additieproduct met 2 Br-atomen, als men bij eene verzadigde oplossing in chloroform broom voegt; in de formule is ook eene dubbele binding. Dit additieproduct is zeer onbestendig; het verliest van zelf, sneller in het zonlicht of bij verwarming, BrH en gaat in een monosubstitutieproduct over, $C_{10}H_{15}BrO$, dat door H_2O ontleed wordt en weer campher geeft. Door directe inwerking van broom op campher ontstaat, behalve monobroomcampher nog dibroomcampher. Beide zijn gekristalliseerde lichamen. Chloor werkt op campher slechts weinig, toch kent men een monochloorcampher, doch deze is verkregen door de werking eener

waterige oplossing van onderchlorigzuur. De monochloorcampher met alcoholische kali behandeld verwisselt Cl tegen OH en er ontstaat een gekristalliseerd lichaam $C_{10}H_{16}O_2$ oxycampher genaamd.

Ook jood verbindt zich met de campher; bij verhitting dezer verbinding vormen zich koolwaterstoffen $C_{10}H_{16}$ en polymeren, verder cymol en cymophenol. Het laatste kan uit campher bereid worden, door lang verhitten met jood ($1/2$).

De campher geeft ook waarschijnlijk met HCl verbindingen, die evenwel niet afgezonderd zijn, zij dissociëren zeer gemakkelijk. De campher absorbeert, zooals men zegt, ClH en de hoeveelheid hangt af van temperatuur en drukking; bij $7^\circ C.$ en onder normale drukking absorbeert zij juist 1 molecuul ClH. Op dezelfde wijze verhoudt zich de campher tegen vele andere stoffen, bv. SO_2 ; hiervan absorbeert zij eene vrij groote hoeveelheid en wordt vloeibaar. Deze vloeistof is een zeer geschikt middel ter ontwikkeling van SO_2 , bij verwarming ontwijkt het.

Opmerkelijk is de werking van natrium op de campher. Laat men Na op in toluol opgeloste campher bij $90^\circ C.$ werken, dan vormt zich gekristalliseerd camphernatrium $C_{10}H_{15}ONa$, waaruit door jodiden bv. CH_3J , C_2H_5J . enz. methyl-, aethylcampher enz. verkregen kunnen worden, $C_{10}H_{15}O.CH_3$, $C_{10}H_{15}O.C_2H_5$ enz. die vloeibaar zijn.

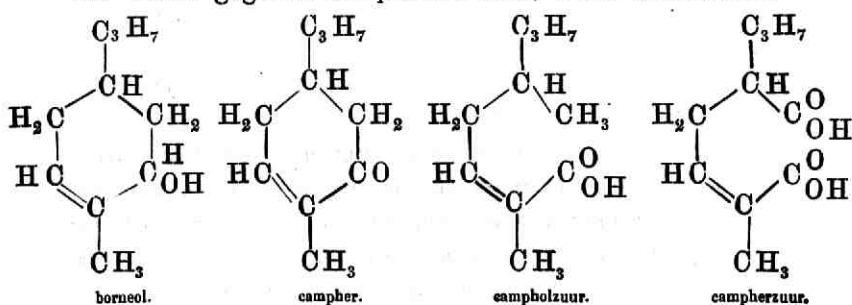
Laat men het natrium zonder oplossingsmiddel op campher werken, dan ontstaat ook wel dezelfde verbinding, maar de waterstof wordt niet vrij, zij reduceert een ander gedeelte van de campher tot borneol, waarvan dan de natriumverbinding tevens gevormd wordt. Door op dit mengsel van natriumverbindingen CO_2 te laten werken bij $100^\circ C.$ heeft men een camphocarboonzuur $C_{11}H_{16}O_3$ gekregen.

Door inwerking van 2PCl_5 kan men de O door 2 Cl-
atomen vervangen en dus $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2$ verkrijgen; met 1PCl_5
ontstaat $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{Cl}$, beide lichamen zijn gekristalliseerd.
Uit het laatste ontstaat door natrium eene gekristalliseerde
koolwaterstof $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, vermoedelijk een camphoen.

De campher gaat door H_2O onttrekkende middelen,
als P_2O_5 , ZnCl_2 , enz. in aromatische koolwaterstoffen,
waaronder cymol, over; het laatste ontstaat in vrij
grootte hoeveelheid bij distillatie met P_2S_5 , nevens thio-
cymphenol $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{SH}$.

Door alcoholische kali ontstaat borneol, nevens cam-
pholzuur.

Door oxydatie met kaliumpermanganaat gaat de cam-
pher in campherzuur over. Hetzelfde kan ook met NO_3H
gebeuren. Behandelt men campher met rookend NO_3H dan
krijgt men eene vloeibare verbinding $2(\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O})\text{N}_2\text{O}_5$,
die door H_2O ontleed wordt en weer campher geeft.
Door koking met salpeterzuur ontstaat het tweebasische
campherzuur. $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$ en hieruit door verdere oxy-
datie nog camphoronzuur $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_5$ enz. Wij kun-
nen de samenstelling dezer lichamen, in verband tot eene
der boven gegeven campherformules, aldus uitdrukken:



Eene andere campherformule zou, zooals duidelijk is,
isomeren kunnen voorstellen.

Het eerste dezer lichamen, het **borneol**, komt ook in

de natuur voor, nl. in *Dryobalanops camphora*. Het gelijkt zeer op de campher, maar heeft een eenigszins anderen reuk, een hooger smelt- en kookpunt. Het gedraagt zich als een alcohol, d. w. z. levert samengestelde aethers bij behandeling met sommige zuren, bv. HCl. Hiermede geeft het een chloride, dat identisch is met het HCl-additieproduct der camphenen. Het wordt door H_2O ontleed en geeft het campheen. Hetzelfde chloride ontstaat uit borneol en PCl_5 . Men kent ook den benzoëzuren, stearinezuren enz. aether. Het borneol geeft, onder den invloed van sommige zuren, ook een werkelijken aether. Door Na is een H-atoom vervangbaar en door opvolgende inwerking van jodiden, bv. CH_3J , ontstaan de gemengde aethers van het borneol. Het borneol is rechtsdraaiend. Het gaat door oxydatie in gewone campher over. Met P_2O_5 ontstaat een vloeibare koolwaterstof $C_{10}H_{16}$. Borneëen genaamd, die, onder den invloed van bijtende kali, weer in borneol overgaat. Het hier genoemde terpeen schijnt ook in de valerianolie voor te komen en verder in de campherolie, die vooral in jonge stammen van *Dryobalanops camphora* bevat is. Men kent ook een linksdraaiend borneol. Het schijnt in de foezelolie van den wijngeest uit meekrap, bevat te zijn. Het geeft bij oxydatie een linksdraaiende campher. Wellicht is hiermede de campher uit *Blumea balsamifera* identisch. Met het borneol isomere vloeibare lichamen vindt men in de hopolie, cajeputolie, corianderolie en in de indische geraniumolie, alsmede in de olie van *Osmitopsis asteriscoïdes*.

Een homolog van het borneol schijnt de patchoulicampher te zijn $C_{15}H_{28}O$, die in de patchouliolie bevat is.

Zooals reeds gezegd is ontstaat door verhitting van gewone campher met alcoholische kali nevens het borneol **campholzuur**.

Het campholzuur is een eenbasisch zuur dat, gekris-

talliseerd, moeilijk in H_2O oplosbaar en met waterdampen vluchtig is. Bij oxydatie met NO_3H gaat het in campherzuur over. Het vormt zich ook op andere wijzen. Door H_2O onttrekkende middelen levert het een koolwaterstof $C_{10}H_{16}$ campholeen genaamd, die ook door verhitting van campholzuurcalcium met natronkalk ontstaat.

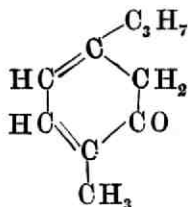
Van de **campherzuren** zijn er verscheidene bekend, althans optisch verschillende, bv. rechtsdraaiende, linksdraaiende en inactieve. Zij ontstaan door oxydatie met salpeterzuur uit de corresponderende camphersoorten. De gewone campher en het borneol leveren dus het rechtsdraaiende. Dit is gekristalliseerd, in water, althans in koud, moeilijk oplosbaar en reukeloos. Bij verhitting gaat het in het anhydride over, dat sublimeert. Bij verhitting met H_2O in toegesmolten buizen tot $\pm 220^\circ C.$ gedraagt het zich evenals het wijnsteenzuur, d. w. z. het gaat over in een inactief zuur en in eene verbinding van rechts- en linksdraaiend campherzuur. Ook door lang verwarmen met geconcentreerd zoutzuur of joodwaterstofzuur gaat het rechtsdraaiende zuur in het inactieve over. Het linksdraaiende campherzuur ontstaat ook door oxydatie van de matricariacampher. Bij smelting met KOH geeft het campherzuur: pimelinezuur, boterzuur, valerianzuur enz. Door verhitting met natronkalk ontstaat *phoron*.

Door inwerking van rookend SO_4H_2 op campherzuur ontstaan CO en sulphocamphylzuur, de ééne groep CO_2H wordt door SO_4H vervangen.

Tot het borneol en de campher in nog niet geheel opgehelderde betrekking staat het **carvol**, $C_{10}H_{14}O$ dat, nevens de koolwaterstof carveen $C_{10}H_{16}$, in de karweilolie voorkomt. Het bevat twee H -atomen minder dan de campher. Toch addeert het HCl en geeft met H_2S eene gekristalliseerde verbinding $(C_{10}H_{14}O)_2SH_2$. Men

voegt bij de karweiolie alcohol, die met H_2S verzadigd is en vervolgens NH_3 ; na eenigen tijd zetten zich kristallen af, die na omkristalliseeren uit alcohol door alcoholische kaliloog ontleed worden en zoo het carvol als kleurlooze vloeistof leveren. Het gaat door glazig phosphorzuur onder heftige warmteontwikkeling in het isomere carvacrol over; met zuiver carvol is de werking zóó heftig, dat er explosie plaats vindt, men doet daarom beter van

karweiolie uit te gaan. Wellicht is carvol



In dampvorm over verhit zinkstof geleid geeft het een terpeen nevens cymol; met P_2S_5 thiocymol.

Met borneol in nauw verband staat het **menthol** $C_{10}H_{20}O$, dat zich door afkoeling uit de aetherische olie van *Mentha piperita* afzet. Het is fraai gekristalliseerd, geeft met zuren samengestelde aethers, met ClH en PCl_5 een vloeibaar chloride $C_{10}H_{19}Cl$ en met P_2O_5 een vloeibare koolwaterstof $C_{10}H_{18}$ mentheen, die 2H meer bevat dan de terpenen van de formule $C_{10}H_{16}$.

In vele aetherische oliën vindt men, behalve terpenen, zuurstofhoudende lichamen, die er in nauw verband mede staan, van de formule $C_{10}H_{14}O$, $C_{10}H_{16}O$, $C_{10}H_{18}O$ enz., die aldehyden, alcoholen of campherachtige lichamen zijn, bv. in de olie van *Anethum*, van *Tanacetum*, *Valeriana*, *Eucalyptus*.

In de natuur treft men bovendien vele lichamen aan, die men met den naam van **terpeenharsen** bestempelt,

en soms als zij dik vloeibaar zijn balsems noemt *). Zij zijn even als de meeste aetherische oliën mengsels van verschillende stoffen, waaronder terpenen en hunne oxydatieproducten. Zij onderscheiden zich van de zoogenaamde **gomharsen** †), onder andere doordat zij bij de smelting met bijtende KOH niet worden aangegrepen. Wij noemen in de eerste plaats de pijnhars, die met terpentijnolie gemengd, terpentijn genoemd wordt en uit verschillende coniferen verkregen wordt; door distillatie met water wordt de terpentijnolie overgedreven en het terugblijvende krijgt dan den naam van colophonium. Voor de harsen geldt hetgeen wij voor de terpenen ook gezegd hebben, zij zijn verschillend naar hunne afkomst. Het is soms zeer moeilijk gekristalliseerde verbindingen uit hen af te scheiden; meestal zijn zij verontreinigd door amorphe lichamen, die zich ook bij de oxydatie der terpenen aan de lucht vormen en waarvan zij zich dikwijls niet laten zuiveren. Sommige terpeenharsen bevatten, nevens vaste terpenen, zuren, andere schijnen derivaten van polymere terpenen te zijn en laten zich dan door verhitting depolymeriseeren. Nog andere gedragen zich meer als phenolachtige lichamen; enkele kan men tot geene dezer klassen brengen, zij bezitten de O op eene nog onbekende wijze gebonden.

Uit het zooeven genoemde colophonium verkrijgt men met niet te sterken alcohol het sylvinezuur $C_{20}H_{30}O_2$ een éénbasisch, fraai kristalliseerend, in water onoplosbaar zuur.

Uit de hars van *Pinus maritima* (Galipot) is een iso-

*) Hiertoe behooren bv. terpentijn, copaïvabalsem, mekkabalsem, canadabalsem enz.

†) Hiertoe behooren bv. de asafoetida, aloë, benzoë, guaïac, galbanum, guttegom, sagapenum, drakebloed enz. en als balsems styrax, perubalsem, tolubalsem enz.

meer verkregen, dat den naam van pimaarzuur draagt en door HCl eene modificatie ondergaat.

Op andere wijze is het abiëtinezuur $C_{44}H_{64}O_5$ verkregen, dat ook fraai kristalliseert; het is een tweebasisch zuur, dat met SO_4H_2 een sulfozuur geeft, met chloor een dichloorabiëtinezuur, met H-nascens een hydroabiëtinezuur levert. Door droge distillatie van het kalkzout levert het pimaarzuur koolwaterstoffen der aethyleenreeks nevens aromatische koolwaterstoffen en terpenen. Het abiëtinezuur geeft bij verhitting met zinkstof in een waterstofstroom verschillende aromatische koolwaterstoffen.

In de copaïvabalsem komt het copaïvazuur voor, dat ook gekristalliseerd is.

In de elemihars (van *Amyris elemifera*) treft men het amyryne aan, dat ook in den Arbol-a-Brea-hars van *Canarium album* voorkomt, fraai kristalliseert en de formule $C_{20}H_{32}O$ gekregen heeft. Het is geen zuur, althans het geeft met basen geen zouten. Ook in de wierook, mastik, sandarak, dammarhars enz. heeft men dergelijke lichamen aangetroffen.

Verder noemen wij hier als voorbeeld van hen, die zich door verhitting laten depolymeriseeren, de copal.

Door distillatie van de wortels van *Inula helenium* met water krijgt men eene vloeistof $C_{10}H_{16}O$ alantol genaamd, die door H_2O onttrekkende middelen in cymol overgaat, en verder alantzuuranhydride $C_{15}H_{20}O_2$, dat door basen het alantzuur $C_{15}H_{22}O_3$ levert.

Vele andere lichamen als betuline uit *Betula alba*, lactucon uit *Lactucasorten* enz., die goed kristalliseeren, hebben de eigenschappen van terpeenderivaten en geven door wateronttrekkende middelen koolwaterstoffen, die niet de formule $C_{10}H_{16}$ hebben maar bv. $C_{12}H_{18}$, $C_{13}H_{20}$ enz. ofschoon zij veel eigenschappen met de terpenen der formule $C_{10}H_{16}$ gemeen hebben.

Hetzelfde geldt ook voor vele lichamen van dierlijken oorsprong als lithofellinezuur $C_{20}H_{36}O_4$ (dat in eene soort van bezoarsteenen voorkomt); verder voor het cholesterine $C_{26}H_{44}O$, dat in de gal, galsteenen, en in vele dierlijke organen, alsmede in vele plantendeelen, vooral zaden, gevonden is. Het cholesterine is gekristalliseerd, kleur-, reuk- en smakeloos, onoplosbaar in water. De oplossing in chloroform wordt door SO_4H_2 purperrood gekleurd, door lucht en vocht gaat deze roode kleur in blauw en groen over. Het cholesterine gedraagt zich als een alcohol. Men kan er aethers van maken. Door H_2O onttrekkende middelen gaat het in koolwaterstoffen, bv. $C_{26}H_{42}$, over.

Ook de vroeger als splitsingsproducten der verschillende galzuren genoemde cholzuren gedragen zich in vele opzichten als waren zij terpeenderivaten.

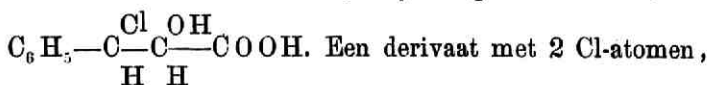
Eindelijk halen wij hier nog aan het caoutchouc, het ingedroogde melksap van *Ficus elastica*. Ook dit schijnt zich door hitte te depolymeriseeren; het geeft dan verschillende koolwaterstoffen, waaronder ééne van de formule C_5H_8 isopreen genaamd, die bij $38^\circ C.$ kookt; de overige schijnen polymeren van deze koolwaterstof te zijn. Het isopreen gaat door verhitting in een polymeer over, dat de eigenschappen van het isoterebentheen heeft en waaruit door middel van de HCl -verbindingen terpyleen ontstaat.

De hoogere termen der gephenyleerde methaankoolwaterstoffen, de butylbenzolen, de amylobenzolen, evenals hunne zuurstofhoudende derivaten, phenylpropyl- en phenylbutylketonen, gaan wij met stilzwijgen voorbij, daar hunne bereidingswijzen en hunne hoofdeigenschappen, na het voorafgegane wel niet afzonderlijk behoeven vermeld te worden.

III. Gephyneerde aethyleenkoolwaterstoffen (en derivaten).

Wij gaan dan nu over tot de gephenyleerde aethyleenkoolwaterstoffen en hunne derivaten, d.w.z. tot die koolwaterstoffen, die uit eene rest van het benzol en eene rest van een koolwaterstof der aethyleenreeks bestaan. Wat de vormingswijzen dezer lichamen aangaat, zij zijn analoog aan die, waardoor wij de aethyleenkoolwaterstoffen kregen; dus bv. uit de gephenyleerde gehalogeneerde methaankoolwaterstoffen door onttrekking van halogeenwaterstof met alcoholische kali of door verhitting enz.; zij ontstaan natuurlijk ook door invoeren van de groep C_6H_5 in eene koolwaterstof der aethyleenreeks op dezelfde wijze als zij in een koolwaterstof der methaanreeks gebracht wordt. Ook zullen wij bij deze lichamen de eigenschappen zoowel van het benzol als van de aethyleenderivaten aantreffen, bv. de buitengewoon groote geschiktheid voor additie en voor polymerisatie. Wij ontmoeten in de eerste plaats het aethyleen, waarin een H-atoom door C_6H_5 is vervangen. Deze koolwaterstof $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$ draagt den naam van **styrol** (cinnamol) of phenylaethyleen. Men treft haar aan in de vloeibare styrax (de balsem van Liquidambar orientalis), waaruit zij door distillatie met water, waarbij Na_2CO_3 , om het kaneelzuur terug te houden, is gevoegd, kan worden verkregen. Synthetisch ontstaat het styrol uit phenylaethylbromide $C_6H_5 \cdot CH_2-CH_2Br$, uit het zuur, dat een CO_2H meer bevat enz. Het vormt zich ook bij de polymerisatie van acetyleen, door hitte, nevens benzol, enz. Het styrol is eene vloeistof, die zich van zelf bij het bewaren, sneller door verhitting op $200^\circ C.$, polymeriseert tot eene vaste amorphe doorzich-

tige massa. Ook onder den invloed van SO_2 polymeriseert zich het styrol. Het vereenigt zich direct met chloor en broom tot styrolchloride en bromide, die wij reeds vroeger als derivaten van aethylbenzol hebben besproken. Het chloride is vloeibaar, het bromide vast. Door verhitting op zich zelf of met alcoholische kali of kalk verliezen zij 1 molec. halogeenwaterstof en gaan in gesubstitueerd styrol over en wel in α verbindingen, bv. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CHCl}$. De isomere β verbindingen ontstaan onder andere uit de phenylhalogeenmelkzuren, bv.



aan ieder C-atoom één, is uit het reactieproduct van PCl_5 en acetophenonchloride, dus uit $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$, door verhitting onder afsplitsing van HCl verkregen $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CCl}=\text{CHCl}$.

Evenmin als van het aethyleen kennen wij van het phenylaethyleen meer derivaten; deze kunnen eerst gevormd worden als nog eene rest van een methaankoolwaterstof is ingevoerd, dus van het homologe **phenylpropyleen** $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ of allylbenzol. Wij kunnen nog een ander gephenyleerd propyleen verkrijgen, nl. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$, dat uit broomallyl met benzol en zink ontstaat.

Het eerste bezit, zooals de formule uitdrukt; de resten van methaan, van aethyleen en van benzol en wij zullen dus de eigenschappen dezer drie lichamen terugvinden. De vormingswijze is uit het normale propylbenzol door invoering van broom in de propylgroep en afsplitsing van BrH . Het allylbenzol is eene vloeistof, die zich met Br_2 tot een vast dibromide verbindt. Wij kennen van dit lichaam zoowel derivaten, ontstaan door substitutie van H-atomen uit de phenyl-

groep, als uit de andere groepen of uit beide tegelijk. Bespreken wij vooraf de eerste.

In de anijsolie, fenkelolie, steranijsolie, dragonolie enz. komt een kristalliseerbaar lichaam voor, dat er zich bij afkoeling uit afscheidt. Het heeft den naam van **anethol** en is

de methylaether van allylphenol $C_6H_4 \begin{cases} OCH_3 \\ CH=CH-CH_3 \end{cases}$.

Hieruit kan het para-allylphenol of **anol** verkregen worden, dat ook gekristalliseerd is. Bij oxydatie met NO_3H of CrO_3 ontstaat anijsaldehyde en anijszuur, bij behandeling met KOH para-oxybenzoëzuur en anol.

Een monomethylaether van een dioxyallylbenzol

$C_6H_3 \begin{cases} OH \\ OCH_3 \\ CH=CH-CH_3 \end{cases}$ is het **eugenol**, dat in de kruid-

nagelolie (van *Caryophyllus aromaticus*) en de olie van *Myrtus pimenta*, in die van *Persea caryophyllata* en in den schors van *Canella alba* voorkomt. Daar het gedeeltelijk phenol is, kan het dus uit die oliën door kaliloog uitgetrokken en uit de kaliumverbinding door CO_2 in vrijheid gesteld worden. Het is eene in water onoplosbare vloeistof, wier alcoholische oplossing door Fe_2Cl_6 blauw gekleurd wordt. Daar het eugenol met $KMnO_4$ vaniline en bij de smelting met KOH protocatechuzuur levert, is de plaatsing der verschillende groepen ten opzichte van elkander bekend.

Als hydroxylderivaat met de OH -groep in de propyleenrest noemen wij den **kaneelalcohol** $C_6H_5.CH=CH-CH_2OH$. Eene gekristalliseerde zelfstandigheid, die door distillatie van kaneelzuren kaneelaether (styracine) met KOH -loog of uit het corresponderende aldehyde verkregen wordt. Hij verbindt zich met 2 at. Br., gaat door voorzichtige oxydatie in kaneelzuur, door snelle in benzaldehyde en benzoëzuur over. Als alcohol geeft hij met

HCl den chloorwaterstofzuren, met joodphosphor den joodwaterstofzuren aether, die men chloorstyryl en joodstyryl noemt.

Als hydroxylderivaat van allylbenzol, dat zoowel hydroxyl in de benzolrest als in de methaanrest bevat, ken-

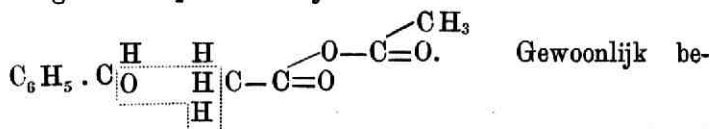
nen wij den **coniferylalcohol** $C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \\ CH=CH-CH_2OH \end{array} \right.$,

die door splitsing van een glucoside, dat in het cambiumsap der coniferen voorkomt en coniferine heet, verkregen wordt. Deze splitsing moet met emulsine gebeuren, daar de coniferylalcohol met zuren in een harsachtig lichaam overgaat. Bij oxydatie ontstaat hieruit vanilline.

Van den kaneelalcohol kennen wij ook het aldehyde $C_6H_5 \cdot CH=CH-C \begin{array}{l} O \\ H \end{array}$. Het bevindt zich in de kaneelen in de cassiaolie en kan hieruit, daar het een aldehyde is, met zure alkalisulfieten gewonnen worden. Men kan het ook uit het kaneelzuur verkrijgen op de gewone wijze, door droge distillatie van het kalkzout met mierenzuurcalcium. Ook ontstaat het uit een mengsel van benzaldehyde en aethylaldehyde door ClH, evenals het crotonaldehyde uit aethylaldehyde met ClH, door condensatie onder H_2O -uittreding, gevormd wordt. Het **kaneelaldehyde** is eene vloeistof, die aan de lucht in kaneelzuur overgaat. Bij sterkere oxydatie wordt, zooals wij dit ook van het crotonaldehyde weten, het molecuul gesplitst op de plaats waar zich de dubbele binding bevindt; er ontstaat dan hier benzaldehyde en benzoëzuur.

Het corresponderende zuur is het **kaneelzuur** of phenylacrylzuur $C_6H_5 \cdot CH=CH-CO_2H$. Het komt in verschillende harsen en balsems voor, bv. in styrax- en benzoëhars, in tolu- en perubalsem; het is hierin gedeeltelijk vrij, gedeeltelijk in den vorm van

samengestelde aethers aanwezig; bv. als kaneelzure benzylaether in de beide genoemde balsems, als kaneelzure kaneelaether, styracine, in de styrax. Men kan het door voorzichtige oxydatie van kaneelaldehyde bekomen of wel synthetisch uit α broomstyrol met natrium en CO_2 , en uit benzaldehyde met acetylchloride of door koken van benzaldehyde met natriumacetaat en azijnzuuranhydride, waarbij een gemengd anhydride van kaneelzuur en azijnzuur gevormd wordt, dat door opneming van H_2O tot azijnzuur en kaneelzuur uiteenvalt



reidt men het uit styrax; door distillatie met H_2O en Na_2CO_3 gaat het styrol weg en het vrije kaneelzuur wordt in natriumzout omgezet. Het terugblijvende is onzuiver styracine en wordt door koken met natronloog verzeept, de kaneelalcohol met waterdamp afgedistilleerd en uit het natriumcinnamaat het kaneelzuur door ClH in vrijheid gesteld. Het is eene fraai kristalliseerende zelfstandigheid, die alle eigenschappen der onverzadigde zuren vertoont. Door H -nascens gaat het in hydrokaneelzuur over, onder opneming van 2 H -atomen, op dezelfde wijze neemt het 2 Br -atomen, 1 mol. BrH of JH op. Opmerkelijk is de ontleding van het additieproduct van kaneelzuur en BrH , dat zich vormt als men tot poeder gewreven kaneelzuur met rookend BrH eenige dagen laat staan. Overgiet men dit met veel water en voegt Na_2CO_3 toe, dan scheidt zich oogenblikkelijk styrol af, daarnevens ontstaat nog een weinig kaneelzuur en phenylmelkzuur. Is het styrol werkelijk phenylaethyleen, dan heeft hier eene intramoleculaire atoomverschuiving plaats, want het additieproduct is $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 - \text{CH} \text{Br} - \text{CO}_2\text{H}$,

het styrol $C_6H_5 \cdot CH=CH_2$. Het wordt door oxydatie-middelen en door smeltend KOH op de plaats der dubbele binding gesplitst. De beide bovengenoemde aethers zijn fraai kristalliseerende zelfstandigheden. Uit het broomadditieproduct kan men door alcoholische kali monobroomkaneelzuur verkrijgen en wel in twee modificaties, die een verschillend smeltpunt bezitten en waarvan het laagst smeltende door distillatie in het hooger smeltende overgaat.

Als hydroxylderivaat van het kaneelzuur, met de OH-groep in het benzol, noemen wij vooreerst het orthoxykaneelzuur of **cumaarzuur**. Het komt voor in *Melilotus officinalis* en in de Fahambladen. Het ontstaat ook uit den inwendigen aether, het cumarine. Het is een gekristalliseerd lichaam, welks alkalizouten in oplossing sterk groen fluoresceeren. Men kan het ook uit salicylaldehyde verkrijgen, door dit met azijnzuuranhydride en natriumacetaat te koken; er ontstaat dan een gemengd anhydride van acetylorthocumaarzuur en azijnzuur, dat door H_2O in acetylorthocumaarzuur en azijnzuur ontleed wordt; door koken met kaliloog wordt het acetylorthocumaarzuur $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{CH=CH-CO}_2\text{H} \\ \text{O C}_2\text{H}_3\text{O} \end{array}$ tot orthocumaarzuur verzeept.

Het **cumarine** $C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{O} \text{---} \text{CO} \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array} \right.$ komt voor in *Melilotus officinalis*, *Asperula odorata*, *Anthoxanthum odoratum* en in de Tonkaboonen (de vruchten van *Dipterix odorata*). Het cumarine vormt zich ook bij de verhitting van natriumsalicylaldehyde met azijnzuuranhydride en bij verhitting van het acetylorthocumaarzuur. Het is een fraai gekristalliseerd lichaam met aangename reuk. Door natriumamalgama en water gaat het in cumaarzuur en melilootzuur over. Het eerste zuur ontstaat er ook uit door koken met alkaliën.

Isomeer met het orthocumaarzuur is het **paracumaarzuur**, dat uit para-oxybenzaldehyde op dezelfde wijze verkregen kan worden, nl. door koken met azijnanhydride en natriumacetaat, en daarna verzeepen van het gevormde acetylparacumaarzuur. Men verkrijgt het ook uit *aloë*, door koken van de waterige oplossing met zwavelzuur, vermoedelijk uit het zich daarin bevindende aloïne.

Dioxykaneelzuur is het **koffiezuur**, dat door splitsing van koffielooizuur, nevens glucose, bij het koken met alkaliën, verkregen wordt. Het geeft protocatechuzuur

door smelting met KOH, is dus $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OH \\ CH=CH-CO_2H \end{array} \right. \begin{array}{l} 4 \\ 3 \\ 1 \end{array}$,

zoals ook uit de synthese volgt, nl. door koking van protocatechualdehyde met natriumacetaat en azijnzuuranhydride, ontleding en verzeeping van het gevormde acetyl derivaat. De waterige oplossing wordt door Fe_2Cl_6 groen gekleurd.

Een der monomethylaethers van het koffiezuur is het

ferulazuur $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OH \\ OCH_3 \\ CH=CH-CO_2H \end{array} \right. \begin{array}{l} 4 \\ 3 \\ 1 \end{array}$, dat, behalve

door synthese, uit vanilline met azijnzuuranhydride en natriumacetaat, ook uit gomharsen, zoals die uit de *Ferula asa foetida*, verkregen wordt.

Het isomere isoferulazuur $C_6H_3 \left\{ \begin{array}{l} OCH_3 \\ OH \\ CH=CH-CO_2H \end{array} \right. \begin{array}{l} 4 \\ 3 \\ 1 \end{array}$

is uit het koffiezuur door behandeling met KOH en CH_3J verkregen, evenals de dimethylaether, het dimethylkoffiezuur.

Als isomeren van het kaneelzuur, als derivaten van

de koolwaterstof $C_6H_5-C \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ \diagdown CH_3 \end{array}$, kent men de beide

isomere zuren **atropazuur** en **isatropazuur**, die uit

het reeds vroeger besproken tropazuur, of α phenyl- β oxypropionzuur $C_6H_5-\overset{H}{C}<\begin{matrix} CH_2OH \\ CO_2H \end{matrix}$, ontstaan door H_2O onttrekking bij koking met basen of zuren. Bij gebruik van barythydraat ontstaat meer atropazuur, bij gebruik van ClH meer isatropazuur. Het atropazuur is moeilijk in H_2O oplosbaar, wordt door CrO_3 tot benzoëzuur geoxydeerd en geeft met H -nascens hydratropazuur. Het isatropazuur, dat zoo goed als onoplosbaar is in water, wordt door CrO_3 niet geoxydeerd en verbindt zich niet met waterstof.

Door behandeling van kaneelzuur met geconcentreerd salpeterzuur ontstaan isomere nitrokaneelzuren, de ortho-en paraverbinding. Men kan ze scheiden door de ongelijke oplosbaarheid hunner aethylaethers in alcohol. Het orthonitrokaneelzuur levert bij reductie met zwavelammonium ortho-amidokaneelzuur, dat gemakkelijk de elementen van H_2O verliest en in

$C_6H_4 \left\{ \begin{matrix} NH \\ CH=CH-CO \end{matrix} \right. \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix}$ carbostyryl overgaat. Door reductie met natriumamalgama ontstaat eene azoverbinding, die door oxydeerende middelen, zooals loodperoxyde

Indol $C_6H_4 \begin{matrix} \nearrow NH \\ \searrow CH=CH \end{matrix}$, vormt. Hetzelfde lichaam ont-

staat ook uit orthonitrokaneelzuur, door smelting met KOH en ijzervijlsel, alsmede wanneer men dampen van verschillende gesubstitueerde derivaten van aniline of toluidine, het beste die van diaethylorthotoluidine, door gloeiende buizen leidt; paraverbindingen leveren geen indol. Het indol vormt zich ook uit indigotine (*indigoblauw*), wanneer men dit met tin en ClH kookt tot het in een bruin-geel poeder veranderd is, dat men met veel zinkstof distilleert. Men kan het indol ook uit eiwit verkrijgen,

bv. door smelten met KOH. Het indol gaat door ozone in indigotine over. In nauwe betrekking tot het indol staan indigotine en eenige zoowel daaruit, als door synthese te verkrijgen lichamen, die wij hier met elkaar in verband zullen bespreken.

Het indigotine of indigoblauw is het hoofdbestanddeel van den *indigo*. Deze wordt gewonnen uit verschillende Indigoferasoorten van Oost-Indië en Zuid-Amerika, uit *Isatis tinctoria*, *Nerium tinctorium*, *Polygonum tinctorium* enz. Door deze planten met water aan eene soort van gisting bloot te stellen, en er lucht onder te roeren, ontstaat de blauwe kleurstof, die men indigo noemt, en die door zijne onoplosbaarheid in water zich afzet. Het schijnt dat in die planten een glucoside voorkomt, waaruit door splitsing eene stof geboren wordt, die bij de inwerking van de zuurstof der lucht in indigoblauw overgaat. Ook in urine komt eene indigoleverende stof voor. Om uit indigo het zuivere indigotine te verkrijgen, kan men verschillende methoden gebruiken, bv. verhitte, waardoor het in een purperroode damp overgaat, die zich verdicht tot kristallen met een koperkleurigen gloed. Men kan ook het indigoblauw reduceeren tot indigowit en dit gaat dan door de lucht weer in indigoblauw over. Als reductiemiddel kan men bv. ijzer-oxydylehydraat gebruiken, d.w.z. men vermengt de indigo met kalk- of kalihydraat en ferrosulfaat en verwarmt buiten toetreding der lucht; hierdoor ontstaat eene kleurloze oplossing, die men in verdund Cl H brengt en aan de lucht blootstelt. Men kan ook glucose en natronloog als reductiemiddel gebruiken, het beste eene oplossing van natriumhydrosulfiet, ofschoon ook vele andere reductiemiddelen gebruikt kunnen worden, doch altijd in alkalische oplossingen of in tegenwoordigheid van alkaliën die het indigowit oplossen.

Het indigotine $C_{16}H_{10}N_2O_2$ is in water, alcohol, aether, verdunde zuren en alkaliën volkomen onoplosbaar. Het lost op in aniline. Het geeft door smelting met KOH aniline, bij koking met kaliloog en MnO_2 , anthranilzuur (orthoamidobenzoëzuur).

Het indigowit $C_{16}H_{12}N_2O_2$ kan uit de kleurlooze alkalische oplossing buiten toetreding der lucht door ClH worden neergeslagen als een wit kristallijn poeder, dat aan de lucht snel blauw wordt, vooral in alkalische vloeistoffen, waarin het oplosbaar is. Ofschoon van het indol het moleculairgewicht bekend is door de dampdichtheid, is dat van het indigotine niet bekend. Men geeft het gewoonlijk de hier aangegeven formule, omdat hieruit door opneming van 2 H-atomen het indigowit ontstaat; bij aanneming der halve formule zou slechts 1 H-atoom opgenomen worden, hetgeen niet waarschijnlijk is; te meer daar de verhouding van de indigo aan azo- en hydrazolichamen herinnert en de hier gebruikte dubbele formule ook met de sulfozuren, die er uit kunnen ontstaan, in overeenstemming is.

Het indigotine geeft, met rookend zwavelzuur verwarmd, een disulfozuur, dat gemakkelijk in water oplosbaar is, evenals zijne alkalizouten, die onder den naam van *indigocarmijn* in den handel komen. Het is eene fraaie blauwe kleurstof.

Neemt men gewoon zwavelzuur dan ontstaat een monosulfozuur, dat veel moeilijker in water oplosbaar is, vooral in SO_4H_2 bevattend water en meer violet is gekleurd. Men heeft het phoenicinezwavelzuur genoemd.

Bij behandeling met salpeterzuur verdwijnt de blauwe kleur van den indigo en gaat in eene geelroode over. Als het NO_2H verdund is geweest ontstaat een oxydatieproduct, dat men isatine noemt, hetgeen de samen-

stelling $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown CO \end{matrix} CO$ heeft. Het isatine verbindt zich, evenals de ketonen, met de zure zwaveligzuren alkaliën en gaat door phosphorhoudend PCl_3 in eene groene vloeistof over, die in veel water uitgegoten na eenigen tijd indigotine geeft.

Ook bij de behandeling met chloor of broom verdwijnt de blauwe kleur van den indigo; er ontstaat dan chloorisatine $C_8H_4ClNO_2$ of dichloorisatine.

Behandelt men het indigozwavelzuur met oxydeerende middelen, bv. kaliumdichromaat en SO_4H_2 , dan ontstaat een sulfozuur van het isatine.

Het isatine en zijne substitutieproducten zijn in kaliloog oplosbaar met violette kleur, die bij koking verdwijnt, de oplossing bevat dan het kaliumzout van isatinezuur of trioxindol, dat als het door een ander zuur in vrijheid gezet wordt zich dadelijk in isatine en water scheidt.

Het isatinezuur is waarschijnlijk $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown CO-CO_2H \end{matrix}$ dus orthoamidophenylglyoxylzuur. Is een der H-atomen van NH_2 gesubstitueerd, bv. door acetyl, dan kan het zuur in vrijen toestand bestaan $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH-C_2H_5O \\ \diagdown CO-CO_2H \end{matrix}$ acetylisatinezuur.

Door reductie van isatine met natriumamalgama en water ontstaat dioxindol $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH \\ \diagdown C \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \end{matrix} CO$, eene kleurlooze gekristalliseerde zelfstandigheid, die aan de lucht weer geoxydeerd wordt tot isatine. Het geeft zoowel met zuren als basen zouten en met NO_2H eene nitroverbinding. Door reductie van het acetylisatinezuur ontstaat het acetylorthoamidoamandelzuur $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup NH-C_2H_5O \\ \diagdown C \begin{matrix} H \\ OH \end{matrix} \end{matrix} CO_2H$ of acetylhydrindinezuur.

Door verdere reductie met Sn en ClH ontstaat uit dioxindol oxindol C_6H_4 $\begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{CH}_2 \end{array} \text{CO}$, dat ook geboren

wordt uit orthoamidophenylazijnzuur, waarvan 't het anhydride is. Men verkrijgt het door de reductie van orthonitrophenylazijnzuur met Sn en ClH. Door reductie van acetylhydrindinezuur met HJ ontstaat eveneens oxindol. Het is een kleurloos lichaam dat met salpeterig-zuur eene goudgele nitrosoverbinding levert met de formule

C_6H_4 $\begin{array}{l} \diagup \text{NH} \\ \diagdown \text{CH} \end{array} \begin{array}{l} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{NO} \end{array}$. Door reductie dezer nitrosoverbinding

ontstaat het amido-oxindol, dat door oxydatiemiddelen als Fe_2Cl_6 , $CuCl_2$ en ook door NO_2H in isatine overgaat.

Leidt men de dampen van oxindol over verhit zinkstof dan ontstaat het indol, waarvan wij reeds eenige synthetische vormingswijzen, alsmede die uit indigo, hebben opgegeven. Het indol is een kleurloos gekristalliseerd lichaam met eigenaardigen niet aangename reuk, het is met waterdampen vluchtig. Het geeft met ClH eene verbinding, die zeer moeilijk oplosbaar is en door koken met H_2O ontleed wordt. Het geeft eene zeer karakteristieke bloedroode nitrosoverbinding, wanneer men bij de waterige oplossing rookend salpeterzuur voegt.

Verwarmt men het isatine met verdund zwavelzuur of laat men de alcoholische oplossing staan met ammoniumhydrosulfide, dan vormt zich een kleurloos lichaam isatide $C_{16}H_{12}N_2O_4$. Leidt men in de alcoholische isatine-oplossing SH_2 , dan ontstaat behalve isatide nog sulfisatide $C_{16}H_{12}N_2O_2S_2$, een onkristalliseerbare stof, die met alcoholische kali een lichaam geeft van dezelfde empirische samenstelling als het indigoblauw $C_{16}H_{10}N_2O_2$. Het is een rozerood kristallijn poeder dat indine heet. Het geeft eene zwarte gekristalliseerde kaliumverbinding.

Na de behandeling der derivaten van het phenylaethyleen en propyleen vermelden wij het phenylbutyleen $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH=CH_2$, dat uit benzylchloride en allyljodide met natrium bereid en het isomeer, dat uit normaal butylbenzol door bromeeren in de hitte en daarna afsplitsing van BrH verkregen is. Van de zuren noemen wij nog het phenylangelicazuur, dat uit benzaldehyde en butyrylchloride, het phenyloxycrotonzuur, dat uit kaneelaldehyde met CNH en ClH , het eugetinezuur, dat uit eugenol met Na en CO_2 en het hydropiperinezuur, dat door H_2 opneming uit piperinezuur ontstaat. Het laatste heeft de samenstelling

$$C_6H_5 \left\{ \begin{array}{l} O > C H_2 \\ CH_2-CH_2-CH=CH-CO_2H \end{array} \right.$$
 Wellicht behoort hier ook het sinapinezuur, dat uit het sinapine door koking met barytwater gevormd wordt. Het heeft de empirische formule $C_{11}H_{12}O_5$.

Lichamen bestaande uit benzol, waarin meer dan één H-atoom door aethyleen- of propyleenresten zijn vervangen, zijn nog niet bereid, maar evenals wij bij de gephenyleerde derivaten van de methaanreeks zagen, dat meer dan één H-atoom door de groep phenyl kan vervangen zijn is dit ook bij het aethyleen en homologen het geval. Wij zien dan wel dadelijk in dat er van een diphenyl-aethyleen twee isomeren zullen zijn, nl. het symmetrische $C_6H_5CH=CHC_6H_5$, dat men **stilbeen** noemt en het isomere $(C_6H_5)_2C=C H_2$, waarvoor men de benaming **diphenylaethyleen** gebruikt. Het stilbeen is eene fraai kristalliseerende koolwaterstof, die op velerlei wijzen gevormd wordt. Bv. uit benzylsulfide $\begin{array}{l} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{array} > S$ door distillatie onder H_2S afsplitsing; door distillatie van

dibenzylamine $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \end{matrix} \text{NH}$ onder NH_3 afsplitsing; door toluol in dampvorm over verhit PbO te leiden; door de inwerking van Na op benzaldehyde, en van Na op benzylideenchloride $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2\text{H}$, op verschillende wijzen uit benzoïne en desoxybenzoïne, enz. enz. Zeer dikwijls ontstaat het ook uit isomere verbindingen door reacties bij hooge temperatuur, waarvan eene verplaatsing van ééne der groepen C_6H_5 't gevolg is.

Het addeert direct Br_2 , Cl_2 , enz. en gaat in derivaten van het symmetrische diphenylaethaan over, door alcoholische kali verliezen deze lichamen eerst een molec. halogeenwaterstof en treden substitutieproducten van stilbeen op. Men kent ook nitro-, amidoverbindingen enz. Een dinitrostilbeen is verkregen uit nitrobenzylchloride met alcoholische kali.

Het isomere diphenylaethyleen is uit diphenylmonochlooraethaan $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ met alcoholische kali bereid, het is vloeibaar. Hydroxylverbindingen ontstaan, bv. uit dioxyphenyltrichlooraethaan, door koken van de alcoholische oplossing met zinkstof, het is dus $(\text{C}_6\text{H}_4\text{OH})_2\text{C}=\text{CH}_2$. Evenals zich OH -groepen in de phenylresten bevinden, kunnen er ook andere groepen, zooals CH_3 , C_2H_5 enz. in voorkomen, bv. dimethylstilbeen $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{matrix} \text{CH}_3 \\ < \text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4.\text{CH}_3 \end{matrix}$, diaethylstilbeen, tetramethylstilbeen $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2$ enz.; en bij het isomere diphenylaethyleen, bv. ditolylaethyleen $\text{CH}_2=\text{C}=(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3)_2$ en hexamethylisostilbeen $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3)_2$. Evenals er twee phenylgroepen in het aethyleen kunnen voorkomen kan dit ook met meer het geval zijn, wij kennen bv. tetraphenylaethyleen $(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{C}=\text{C}=(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, dat uit benzophenonchloride $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCl}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ door Ag verkregen is.

IV. Gephyleerde acetyleenkoolwaterstoffen (en derivaten).

Wij gaan nu over tot die verbindingen, welke bestaan uit eene rest van het benzol en eene rest van het acetyleen, of zijne homologen. Wij kunnen bij hen de eigenschappen van beide terugvinden. Hunne bereidingswijzen zijn analoog aan die van het acetyleen. De eerste term is het **phenylacetyleen** $C_6H_5-C\equiv CH$ of acetenylbenzol. Het wordt natuurlijk uit styrolbromide, of uit gebroomd styrol, of uit acetophenonchloride $C_6H_5CCl_2CH_3$ met alcoholische kali verkregen of wel bij de droge distillatie der zouten van zuren, die een C-atoom meer bezitten.

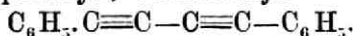
Het phenylacetyleen is eene vloeistof, die het additievermogen van het acetyleen bezit, alsmede de eigenschap metaalverbindingen te vormen. In aetherische oplossing geeft het met Na eene verbinding, die aan de lucht ontvlamt. Met ammoniakale koperchloruur-oplossing ontstaat een geel, met ammoniakale zilverhydroxyde-oplossing een wit neerslag.

Homologen kunnen uit de metaalverbindingen verkregen worden, bv. uit de natriumverbinding met C_2H_5 J aethylacetenylbenzol $C_6H_5.C\equiv C-CH_2.CH_3$. Zooals men ziet is het geen waar homoloog, want ook het tweede H-atoom van het acetyleen is hier vervangen en wel door C_2H_5 .

Het tweede H-atoom van het acetyleen kan ook door C_6H_5 vervangen zijn; dit geeft $C_6H_5.C\equiv C-C_6H_5$, het **tolaan**, dat natuurlijk uit het stilbeenchloride of bromide door alcoholische kali verkregen wordt. Het is gekristalliseerd, levert additieproducten, maar geen metaalverbindingen.

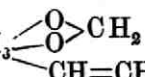
Uit het dimethylstilbeenchloride ontstaat dimethyltolaan.

Uit de koperverbinding van het phenylacetyleen ontstaat door alcoholische NH_3 , onder toetreding van lucht, diacetenylphenyl, vermoedelijk



Als een zuur dezer reeks noemen wij het zuur, waaruit het phenylacetyleen door CO_2 onttrekking ontstaat, nl. het phenylpropiolzuur $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \equiv \text{C} - \text{CO}_2\text{H}$; dat bv. uit de Na-verbinding van het phenylacetyleen met CO_2 gevormd wordt, alsmede uit α broomkaneelzuur door alcoholische kali en bij de inwerking van Na en CO_2 op β broomstyrol. Het is gekristalliseerd, kan zich natuurlijk met 4 at. Br vereenigen en ook met H-nascens; in 't laatste geval ontstaat hydrokaneelzuur.

Als derivaat van een koolwaterstof waarin, behalve de phenylgroep, een rest van eene koolwaterstof, die tweemaal de dubbele binding bevat, voorhanden is, noemen

wij het **piperinezuur** C_6H_5  CH_2
 $\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{H}$,

welks kaliumzout bij de koking van **piperine** met alcoholische kali ontstaat. Het piperine wordt uit verschillende pepersoorten bereid. Het is een zeer zwak amine $\text{C}_{17}\text{H}_{19}\text{NO}_3$, dat fraai kristalliseert, moeilijk oplosbaar is en een zeer scherpen smaak heeft. Door koken met alcoholische kali splitst het zich in piperidine en piperinezuur. Het piperidine is een secundair amine $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NH}$ uit eene andere reeks.

Het piperinezuur verbindt zich met twee atomen H tot hydro-piperinezuur. Het kan zich met 4 Br-atomen

vereenigen; bij de oxydatie met kaliumpermanganaat levert het piperonaal, waarover reeds vroeger (blz. 613) gesproken is.

V. Gephyneerd benzol (en derivaten).

α. Diphenyl en derivaten.

Zooals wij tot nutoe gezien hebben kan de groep phenyl in alle koolwaterstoffen H-atomen vervangen, zij kan dit ook in het benzol, daardoor ontstaat in de eerste plaats **diphenyl** $C_6H_5-C_6H_5$. Reeds bespraken wij eene der vormingswijzen van dit lichaam, nl. uit broombenzol met natrium. Wij kunnen het ook direct uit benzol krijgen, wanneer wij, met behulp van een CO_2 -stroom, benzoldampen leiden door eene sterk gloeiende buis, die om de oppervlakte te vergrooten met puimsteenstukjes is gevuld, er wordt dan H vrij. Veel gemakkelijker heeft de vorming van diphenylderivaten plaats, omdat een tweede H-atoom uit het benzol veel gemakkelijker verwijderd wordt als er één gesubstitueerd is, maar nog gemakkelijker als twee phenylgroepen door andere elementen of groepen aan elkander zijn gebonden, waarschijnlijk omdat de vrij wordende H, die anders ontleidend op een ander molecuul inwerkt, nu verbruikt kan worden om den bestaanden band op te heffen.

In 't laatste geval hebben wij dan te doen met intramoleculaire diphenylvorming, waarop wij bij de derivaten van het diphenyl dikwijls gelegenheid zullen hebben te wijzen. Eene opmerkenswaardige vormingswijze van het diphenyl is nog uit phenolkalium en kaliumbenzoaat door

verhitting $C_6H_5 \begin{array}{|c|} \hline OK \\ \hline COOK \\ \hline \end{array} C_6H_5$, waarbij het phenolaat C_6H_5

levert, evenals KOH de H geeft, bij de vorming van andere koolwaterstoffen. Het diphenyl is eene fraaie gekristalliseerde zelfstandigheid, die een aangenaamen reuk naar rozen bezit. Bij de oxydatie levert het, evenals alle benzolderivaten, waarin 1 H door ééne C-houdende rest is vervangen, benzoëzuur.

Wat het aantal isomere substitutieproducten van het diphenyl betreft, wij zien dadelijk dat van een monosubstitutieproduct reeds drie isomeren moeten bestaan, daar dit biderivaten zijn van benzol; maar veel grooter wordt het aantal bij de biderivaten, waar de beide substituenten òf in ééne benzolrest òf over beide verdeeld kunnen voorkomen. Bij de oxydatie leveren zij gesubstitueerde benzoëzuren en daaruit is dan de plaats der substituenten op te maken. Ook hier schijnen de halogenen zich allereerst op de paraplaats te begeven. Althans het paramonobroomdiphenyl is uit diphenyl in CS₂ opgelost en broom te verkrijgen. Door inwerking van Br op diphenyl onder water schijnt een diparadibroomdiphenyl te ontstaan, met de broomatomen in beide phenylresten op de paraplaats. Ook uit de hydroxyl- en de amidoverbindingen kunnen de gehalogeneerde derivaten verkregen worden.

Van de hydroxylverbindingen noemen wij het **diphenylol** of para-oxydiphenyl C₆H₅.C₆H₄OH, dat zoowel uit diphenylsulfozuur, als uit amidodiphenyl verkregen is. Het is gekristalliseerd en vertoont de eigenschappen der phenolen.

Het **diphenol** of diparadioxydiphenyl ontstaat uit diamidodiphenyl. Een isomeer is uit diphenyldisulfozuur bereid.

Als een aether van het dioxydiphenyl kennen wij het **diphenyleenoxyde** $\begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array} \text{>O}$, dat door distillatie van

phenylphosphaat met kalk, of ook door verhitten van phenol met PbO , verkregen wordt. Een diphenyleen-sulfide ontstaat als men phenylsulfide door eene gloeiende buis leidt.

Eindelijk vermelden wij nog het **hexaoxydiphenyl**, zilverglanzende, in water weinig oplosbare blaadjes, wier waterige oplossing door kaliloog blauwviolet gekleurd wordt. Men verschaft zich dit lichaam uit zijn tetramethylaether, door verhitting met ClH . Deze tetramethylaether, ook hydrocoerulignon genaamd, wordt verkregen uit coerulignon, door reductiemiddelen, als SH_2 , Zn en ClH enz. Het coerulignon $C_{16}H_{16}O_6$ is een blauwviolet lichaam, dat zich vormt bij de zuivering van ruwen houtazijn en in de meeste oplosmiddelen onoplosbaar is, doch uit phenol kan omgekristalliseerd worden, door toevoeging van alcohol. Het lost in zwavelzuur met koornbloemblaauwe kleur op, van daar den naam. Het is een chinon en wel een chinon van het hexaoxydiphenyl, waarvan 4 groepen OH in OCH_3 zijn omgezet, de beide andere de H voor de chinonvorming hebben afgestaan. Men krijgt het lichaam door verschillende oxydatiemiddelen, het beste met CrO_3 in azijnzure oplossing uit den dimethylaether van het pyrogallol. Een analoog lichaam ontstaat uit den diaethylaether.

De sulfozuren van het diphenyl ontstaan op de gewone wijze door verwarmen met geconcentreerd SO_4H_2 .

De nitroverbindingen worden bereid door oplossen van diphenyl in koud geconcentreerd NO_3H of door toevoeging van NO_3H bij de azijnzure oplossing. Nevens de paraverbinding ontstaat de ortho-, die gemakkelijker oplosbaar is.

Op dezelfde wijze vormen zich twee dinitroverbindingen, waarvan de eene de diparaverbinding is.

Door reductie van het paranitrodiphenyl met Sn en ClH ontstaat het amidodiphenyl of xenylamine. Door onvolkomen reductie met zwavelammonium van de dinitroderivaten ontstaan nitroamidoverbindingen.

Het diparadiamidodiphenyl is het lichaam dat wij vroeger reeds onder den naam van **benzidine** hebben leeren kennen, als omzettingsproduct, onder den invloed van zuren, van het hydrazobenzol. Het ontstaat ook uit het azobenzol door verhitting met ClH; uit parabroomaniline met natrium en door volkomen reductie met Sn en ClH van het diparadinitrodiphenyl. Het zijn zilverglanzende, in water weinig oplosbare blaadjes, die een in water en in alcohol bijna onoplosbaar sulfaat geven. Zij worden door oxydatiemiddelen gekleurd, bv. met KMnO_4 blauw, met CrO_3 zwart, met Cl-rood. Uit de isomere nitroverbinding ontstaat een isomeer diamidodiphenyl, dat veel lager smeltpunt heeft, maar ook een moeilijk oplosbaar sulfaat levert.

Ook een **imidodiphenyl** $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{NH}$ is bekend onder den naam van carbazol; men kan het zich verschaffen door aniline of beter diphenylamine in dampvorm door gloeiende buizen te leiden. Hier heeft intramoleculaire diphenylvorming plaats; de vrijkomende H wordt gebruikt om een gedeelte diphenylamine in benzol, aniline en NH_3 om te zetten. Men vindt het carbazol in groote hoeveelheid in de hoogkokende deelen van steenkolenteer. Het geeft eene fraai kristalliseerende verbinding met pikrinezuur, die men ter zuivering bezigt. Het is onoplosbaar in water en verbindt zich niet gemakkelijk met zuren, wel met pikrinezuur. Bij verhitting met azijnzuuranhydride levert het geen acetyl derivaat. Het is in

SO_4H_2 oplosbaar en deze oplossing wordt door sporen van oxydatiemiddelen, bv. NO_3H fraai groen gekleurd.

Bij verhitting met HJ en P op $220^\circ\text{--}240^\circ\text{C}$. gaat het in carbazoline $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{N}$ over, dat met zuren goed gekristalliseerde zouten geeft. — Isomeer met het carbazol is vermoedelijk het acridine, dat ook in steenkolenteer voorkomt en zich met zuren verbindt, de zouten worden evenwel door koken met veel water weer gesplitst.

Wij vermelden hier eindelijk nog het azophenyleen, dat door verhitting van azobenzoëzure kalk met kalk-

hydraat ontstaat en wellicht $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{—N} \\ | \quad \quad \quad || \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{—N} \end{array}$ is. Het is ge-

kristalliseerd, geel en in water bijna onoplosbaar.

Ook resten van koolwaterstoffen kunnen zich in het diphenyl in de plaats van H-atomen bevinden. Zoo

kennen wij bv. het paraphenyltolyl $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{—CH}_3 \end{array}$,

dat door inwerking van natrium op een mengsel van broombenzol en parabroomtoluol ontstaat. Het is bij de gewone temperatuur vloeibaar. Verder een diparadi-

tolyl $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3 \end{array}$, dat door de inwerking van Na op

parabroomtoluol gevormd wordt. Het is gekristalliseerd.

Door droge distillatie van de diphenylsulfozure zouten met KCN ontstaan cyaandiphenyl en dicyaandiphenyl. Het zijn de paraverbindingen; uit het cyaandiphenyl krijgt men door kali het paradiphenylcarboonzuur. Dit ontstaat ook door oxydatie van paraphenyltolyl met verdund salpeterzuur. Bij oxydatie met CrO_3 wordt natuurlijk terephtaalzuur gevormd.

Isomeer er mede is het phenylbenzoëzuur, over welks bereiding wij later spreken.

Uit het dicyaandiphenyl ontstaat het diphenyldi-

carboonzuur, de diparaverbinding, een wit, amorph poeder, dat ook door oxydatie van ditolyl gevormd wordt. Het is isomeer met het dipheenzuur, dat de diortho-verbinding is, over welks bereiding wij later spreken. Zoowel uit het dipheenzuur, als uit het phenylbenzoëzuur, ontstaat door distillatie met kalk het dipheny-

leenketon $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_4 \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{matrix} > \text{CO}$, een gekristalliseerd lichaam,

dat door alcoholische kali weer in phenylbenzoëzuur overgaat. De groep CO grijpt in beide benzolkernen op de orthoplaats, ten opzichte van de aanhechtingsplaats der beide phenyleenresten.

b. *Di- en triphenylbenzol enz.*

Eer wij nu de verdere, met het diphenyleenketon in verband staande, lichamen bespreken, zullen wij hier nog even vermelden dat het diphenyl zich even als benzol gedraagt, en dus eene rest van het diphenyl in andere koolwaterstoffen H kan vervangen; reeds noemden wij het tolylphenyl, nl. methaan, waarin een H-atoom door eene rest van het diphenyl is vervangen $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_5$; maar op dezelfde wijze kunnen ook twee H-atomen in het methaan gesubstitueerd zijn. Wij

hebben dan diphenylphenylmethaan $\text{CH}_2 \begin{matrix} \nearrow \text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_4.\text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$.

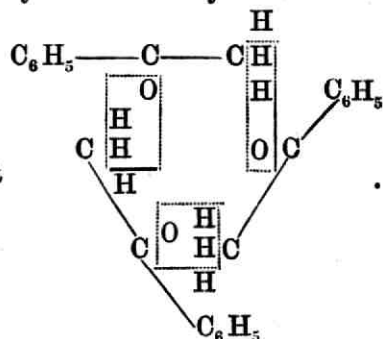
Dit ontstaat op analoge wijze als het diphenylmethaan, nl. uit methyalaal en diphenyl.

Er kunnen ook meer H-atomen in het benzol door phenylgroepen vervangen zijn, bv. in para-diphenylbenzol $\text{C}_6\text{H}_4 < \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, dat bij de inwerking van natrium op een mengsel van monobroombenzol en para-dibroombenzol ontstaat. Het wordt ook, nevens een iso-

meer, isodiphenylbenzol, bij het voeren van benzol door eene gloeiende buis gevormd; beide zijn gekristalliseerd, en toonen een zeer groot verschil in smeltpunt. Het eerste heeft 205° C., het tweede 85° C. Men kent ook

een triphenylbenzol C_6H_3 $\begin{matrix} \diagup C_6H_5 \\ | C_6H_5 \\ \diagdown C_6H_5 \end{matrix}$, dat uit acetophenon ontstaat door distillatie met P_2O_5 of door behandeling met ClH ; dus op dezelfde wijze als het mesityleen uit dime-

thylketon gevormd wordt



Het is dus het symmetrische triphenylbenzol 1.3.5.

c. Fluoreen en derivaten.

Keeren wij nu terug tot het diphenyleenketon $\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} > C O$

en zijne derivaten; het geeft bij distillatie met Zn-stof diphenyleenmethaan of diphenylmethyleen

$\begin{matrix} C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 \end{matrix} > C H_2$, waarin dus eene tweewaardige rest van

het methaan, de groep methyleen, twee H-atomen vervangt van het diphenyl en wel in elke phenylrest één, op de orthoplaats ten opzichte van de aanhechtingsplaats der beide phenylgroepen. Isomeren zijn nog niet bekend. Men noemt deze koolwaterstof **fluoreen**, wegens de

zwakke violette fluorescentie. Het wordt gevormd bij het voeren van diphenylmethaan door eene gloeiende buis (intramoleculaire diphenylvorming). Ook ontstaat het uit ellagzuur, dat uit *Caesalpinia coriaria* (Dividivi) en uit granaatwortelbast verkregen is, door distillatie met zinkstof in een waterstofstroom. Het ellagzuur heeft de empirische samenstelling $C_{14}H_8O_9$, dus 2 H-atomen minder dan het digalluszuur, waaruit het, evenals uit het galluszuur, door verhitting met $POCl_3$ of As_2O_5 , of door behandeling met jood en water, en op andere wijzen verkregen kan worden. Het komt ook nog voor in sommige bezoarsteenen. Het sublimeert bij voorzichtigte verhitting in fraai gele naaldjes, die met rood rookend salpeterzuur en een weinig water eene bloedroode kleur geven.

Het fluoreen geeft met broom een dibroomderivaat, dat fraai kristalliseert. Door oxydatie met CrO_3 gaat het weer in diphenyleenketon over. Dit levert door reductie, met H-nascens uit Na-amalgama en alcohol, den fluorenyl-

alcohol $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > \begin{array}{c} CH \\ | \\ OH \end{array}$ of fluoreenalcohol, die ook

uit het Na-zout van het diphenyleenglycolzuur (waarover straks) met natronloog ontstaat. Bij de oxydatie van fluoreen krijgt men, nevens het diphenyleenketon, een chinon, het fluoreenchinon. Van de homologen

van het fluoreen bv. van $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > CHCH_3$ kent men nog

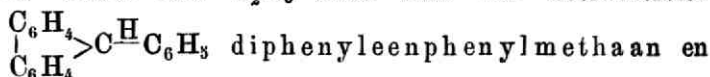
slechts het zuur $\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > CH-COOH$, dat den naam van

diphenyleenazijnzuur of fluoreencarboonzuur draagt en het diphenyleenglycolzuur

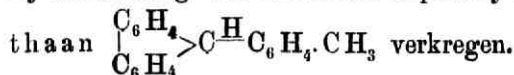
$\begin{array}{c} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{array} > \begin{array}{c} O \\ || \\ C \end{array} - COOH$. Uit het laatste ontstaat het eerste

door reductie met JH.

Door behandeling van een mengsel van fluorenylalcohol en benzol met P_2O_5 heeft men een koolwaterstof

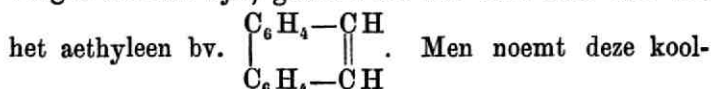


bij aanwending van toluol een diphenyleentolylme-



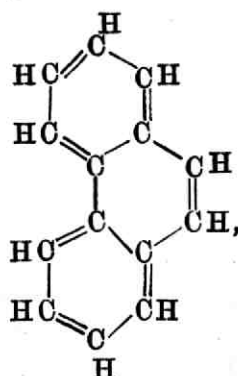
d. Phenanthreen en derivaten.

Evenals 2 H-atomen uit de beide phenylgroepen van het diphenyl door de tweewaardige groep methyleen vervangen kunnen zijn, gebeurt dit ook door eene rest van



waterstof **phenanthreen**; de aethyleenrest vervangt 2 H-atomen, die beide de orthoplaats ten opzichte van het verbindingspunt der beide phenylgroepen innemen. Ont-

wikkelen wij de geheele formule



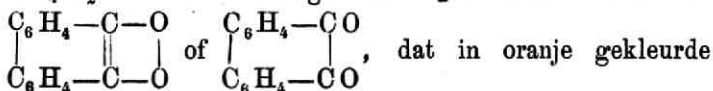
dan zien wij dat de twee C-atomen van de aethyleenrest met de twee aan elkander gebonden C-atomen van iedere phenyleengroep te zamen een gesloten ring van 6 C-atomen vormen; zoodat wij het phenanthreen nog anders kunnen

beschouwen als wij het nu doen. Wat de vormingswijzen van het lichaam betreft deze zijn zeer eenvoudig, nl. uit

stilbeen $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \\ \parallel \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \end{array} \text{H}$ en uit dibenzyl $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{C} \end{array} \text{H}_2$, wanneer zij

in dampvorm door gloeiende buizen geleid worden; er heeft dus intramoleculaire diphenylvorming plaats; ook ontstaat het als men toluol door gloeiende buizen leidt, men verschaft het zich gewoonlijk uit de steenkolenteer. Het phenanthreen vormt kleurlooze, zwak blauw fluoresceerende blaadjes. Het geeft met pikrinezuur in alcoholische oplossing eene fraaie verbinding in roodachtig goudgele naalden. Het neemt, bij verhitting met HJ en roode phosphor op 240°C ., 4 H-atomen op en gaat in vloeibaar phenanthreentetrahydraur over. In aetherische oplossing addeert het 2 at. Br. Deze verbinding is zeer onbestendig, zij geeft van zelf, sneller bij verhitting BrH af en gaat in monobroomphenanthreen over, dat met broom in CS_2 behandeld tribroomphenanthreen levert $\text{C}_{14}\text{H}_7\text{Br}_3$. Bij het voeren van chloor in eene azijnzure phenanthreenoplossing ontstaat dichloorphenanthreentetrachloride, dat door alcoholische kaliloog in tetrachloorphenanthreen overgaat. Beter is het laatste te verkrijgen uit phenanthreen en SbCl_5 . Door deze methode kan men ook een hexa- en zelfs een octochloorphenanthreen krijgen. Meer chloor kan men niet invoeren, zonder splitsing van het phenanthreen en vorming van perchloorbenzol. Met broomjood verhit levert het phenanthreen een hexa- en een heptabroomderivaat. Door oplossing in een mengsel van zwavelzuur en di-zwavelzuur geeft het een monosulfozuur, waaruit door smelting met KOH eene hydroxylverbinding, het **phenanthrol**, verkregen is in fraaie, blauw fluoresceerende blaadjes.

Bij de oxydatie van het phenanthreen door CrO_3 in azijnzure oplossing of met kaliumdichromaat en SO_4H_2 ontstaat het zoogenaamde **phenanthreenchinon**

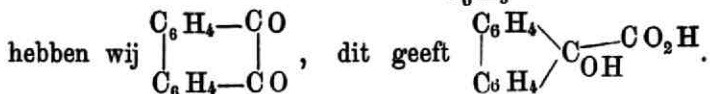
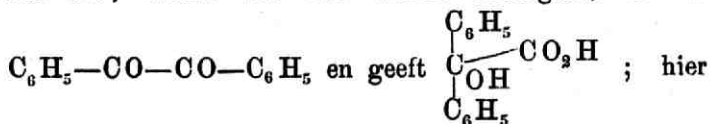


glanzende naalden kristalliseert. Door reductie met zwaveligzuur gaat 't in het corresponderende hydrochinon over, dat aan de lucht weer O opneemt en het chinon terugvormt. Het chinon verbindt zich met de zure sulfieten der alkalimetalen tot kleurlooze gekristalliseerde verbindingen, die evenwel door veel water reeds ontleed worden. Men kent er gebroomde derivaten, sulfozuren en nitroverbindingen van. Als gevoelige reactie op phenanthreenchinon, vermengt men de azijnzure oplossing met toluol (xylol) en daarna met zwavelzuur, verdunt men nu met water en voegt aether toe, dan neemt deze eene violetroode kleur aan. Het chinon zelf lost met donkergroene kleur in SO_4H_2 op en wordt er door H_2O weer uit neergeslagen. Bij de oxydatie van het chinon met kaliumdichromaat en SO_4H_2 ontstaat dipheenzuur; dit is dus diphenyldiorthodicarboonzuur. Het phenanthreenchinon in alcoholische

oplossing met NH_3 verwarmd geeft een imide $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{CNH} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \end{array}$

Opmerkelijk is de verhouding van het chinon tegen alkaliën, bv. met natriumamalgama en alcohol, of ook door koken met alcoholische kalioplossing, ontstaat dipheenzuur. Kookt men daarentegen met eene waterige oplossing van NaOH in een open schaal, dus onder toetreding der lucht, dan vormt zich diphenyleenglycolzuur, nevens diphenyleenketon. Hierbij schijnt dus, onder opneming van H_2O , eene intramoleculaire atoomverschuiving plaats te vinden, analoog

aan die, welke bv. het benzil ondergaat; dit is



Het **diphenyleenglycolzuur** lost in verwarmd SO_4H_2 met indigoblauwe kleur op, die bij verdunning met water verdwijnt. Door koken van phenanthreenchinon met kaliumpermanganaatoplossing ontstaat dipheenzuur.

Bij verhitting met kalihydraat of natronkalk geeft het phenanthreenchinon diphenyl en diphenyleenglycolzuur. Bij verhitting met kalk diphenyleenketon en fluoreen. Met zinkstof verhit ontstaat phenanthreen. Door oxydatie met KMnO_4 geven, zoowel diphenyleenketon, als dipheenzuur, phtaalzuur.

Ook het phenanthreensulfozuur levert phtaalzuur bij oxydatie.

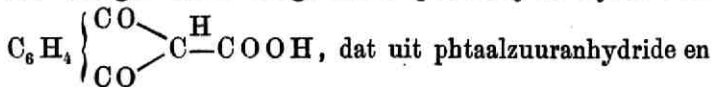
Door distillatie van phenanthreensulfozuurcalcium met geel bloedloogzout ontstaat een cyanide, dat bij verzeeping phenanthreencarboonzuur levert, hetgeen de groep carboxyl in eene der phenyleengroepen heeft. Dit zuur geeft bij oxydatie phenanthreenchinoncarboonzuur.

VI. Phenyleenderivaten.

A. ANTHRACEEN.

Nu wij bij het fluoreen en bij het phenanthreen gezien hebben, hoe een tweewaardige rest van een koolwaterstof, methaan of aethyleen, in elk der beide phenylresten van het diphenyl een H-atoom kan vervangen,

vragen wij of niet twee H-atomen in één benzolmolecuul door zulk eene tweewaardige rest vervangen kunnen zijn. Hoewel wij niet altijd de koolwaterstoffen zelve, die uit tweewaardige resten van methaankoolwaterstoffen met de groep phenyleen bestaan, kennen, toch zijn er enkele lichamen, die als derivaten van zulke koolwaterstoffen moeten opgevat worden. Als zoodanig noemen wij hier het vroeger reeds aangehaalde phtalylazijnzuur



azijnzuuranhydride ontstaat. Dit is een derivaat van de

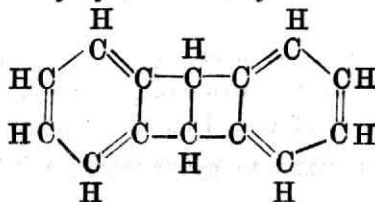
koolwaterstof $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\} \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ isobutylorthophenyleen, die evenwel nog niet bereid is.

Maar al kennen wij nog niet het phenyleenmethaan $\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} > \\ > \end{array} \right\} \text{CH}_2$ en het phenyleenaethaan

$\text{C}_6\text{H}_4 \left\{ \begin{array}{l} \text{CH}_2 \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\}$, toch kennen wij een diphenyleenaethaan

$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ \text{H} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, dit is het **anthraceen**, dat dezelfde empirische formule bezit als het phenanthreen, nl. $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$. Hoogst waarschijnlijk is het anthraceen eene diorthoverbinding, d. w. z. de aethaanrest bevindt zich in beide phenylresten aan twee C-atomen, die ten opzichte van elkaar de orthoplaats innemen; voor de eene benzolrest is dit zeker, zooals wij zullen zien, voor de tweede

hoogst waarschijnlijk, zoodat wij de formule voluit schrijvende, bv.



zouden hebben.

Belangrijk zijn de volgende syntheses: het ontstaan uit benzylchloride $C_6H_5.CH_2Cl$ door verhitten met water op $130^\circ C.$; dat uit het vloeibare phenyltolylketon $C_6H_5.CO.C_6H_4-CH_3$ door verhitting met zinkstof; verder dat uit benzyltoluol $C_6H_5CH_2C_6H_4-CH_3$, uit toluol, uit een mengsel van styrol (phenylaethyleen) en benzol, en uit een mengsel van benzol en aethyleen bij het leiden door gloeiende buizen of over verhit loodoxyde. Wij vinden het, zooals van zelf spreekt, ook in steenkolenteer, waaruit het gewoonlijk wordt afgescheiden.

Het anthraceen kristalliseert in kleine blaadjes, die, als zij zuiver zijn, eene blauwe fluorescentie vertoonen. Smeltpunt $213^\circ C.$ Het is evenwel zeer moeilijk geheel zuiver te verkrijgen; het beste gaat dit nog door het bij lage temperatuur te sublimeeren; men verhit het en drijft er een luchtstroom over heen, die de dampen medevoert naar een ballon of klok, waar zij condenseeren en neervallen. Het geeft eene prachtig roode gekristalliseerde verbinding met pikrinezuur, als men beide stoffen in benzol opgelost te zamen brengt. Deze verbinding is zoo weinig bestendig, dat zij reeds door alcohol, evenals door water, ontleed wordt.

Stelt men eene koud verzadigde oplossing van anthraceen in benzol aan het zonlicht bloot, dan bedekken zich weldra de wanden van de flesch met kleine kristallen van een lichaam, dat dezelfde samenstelling bezit als anthraceen maar veel minder in benzol oplosbaar is. Men noemt het paranthraceen. Het is óf isomeer óf polymeer met anthraceen, waarvan het zich verder onderscheidt door een hooger smeltpunt, $244^\circ C.$ en door veel grooter bestendigheid. Het wordt door broom en door gewoon salpeterzuur zelfs bij koking, niet aangegrepen. Door chroomzuur geoxydeerd geeft het dezelfde

oxydatieproducten als het anthraceen. Het gaat, door het boven zijn smeltpunt te verhitten, weer in anthraceen over.

Het anthraceen levert betrekkelijk gemakkelijk additieproducten. Zoo bv. neemt het, als men de alcoholische oplossing met Na-amalgama verwarmt, 2 H-atomen op en gaat in anthraceendihydruur over, dat bij 106° C. smelt, distilleerbaar, sublimeerbaar en met waterdamp vluchtig is. Het is in alcohol en aether gemakkelijker oplosbaar dan het anthraceen. Het geeft geene verbinding met pikrinezuur. Met broom in CS₂ geeft het een substitutieproduct van anthraceen, bij oxydatie het oxydatieproduct van anthraceen. Leidt men het in dampvorm door gloeiende buizen dan splitst het zich in waterstof en anthraceen, ook bij verwarming met SO₄H₂ op 100° C. gaat het onder SO₂-ontwikkeling in anthraceen over.

Anthraceendihydruur ontstaat ook als men anthraceen met JH en phosphor verhit en door deze methode kan men het anthraceen zelfs 6 H-atomen doen opnemen. Er ontstaat dan anthraceenhexahydruur, dat bij 63° C. smelt. Dit is ook gemakkelijk oplosbaar in alcohol en ontleedt zich in gloeihitte in waterstof en anthraceen.

Het anthraceen kan ook chloor en broom addeeren, doch meestal heeft er substitutie plaats. Leidt men chloor over anthraceen bij 100° C. dan ontstaat dichlooranthraceen, eveneens als men chloor door eene oplossing van anthraceen in chloroform leidt, waarbij zich 't dichlooranthraceen afscheidt. Gaat men in 't laatste geval door met chloor in te voeren, dan vormt zich dichlooranthraceendichloride, dat in chloroform veel gemakkelijker oplosbaar is dan 't voorgaande. Dit lichaam schijnt te zijn $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CCl_2 \\ CCl_2 \end{array} \right\rangle C_6H_4$ Leidt men chloor over

op 180° C. verhit anthraceen dan vormt zich tetrachlooranthraceen.

De alcoholische oplossing van dichlooranthraceen fluoresceert prachtig blauw, doch alleen in *zeer verdunden* toestand.

Het anthraceendichloride, dat uit chloor en anthraceen bij de gewone temperatuur ontstaat, verliest met alcoholische kali ClH en gaat in monochlooranthraceen over.

Dibroomanthraceen vormt zich door toevoeging van broom aan de oplossing van anthraceen in CS₂. Het is moeilijk in CS₂ oplosbaar en scheidt zich dus af. Het bevat beide Br-atomen in de aethaanrest. Met alcoholische kali verhit geeft het weer anthraceen. Breidt men het dibroomanthraceen onder eene klok uit, waarin zich een schaalte met broom bevindt, dan neemt het 4 at. Br op en geeft dibroomanthraceentetrabromide. Dit lichaam geeft bij verhitting zoowel Br als BrH af en gaat in tribroomanthraceen over. Hierin is één Br-atom in eene phenyleenrest. Het kan zich weer met broom verbinden. Behandelt men het dibroomanthraceentetrabromide met alcoholische kali dan ontstaat tetrabroomanthraceen, dat twee Br-atomen in de aethaanrest en twee in de phenyleengroepen bevat. De overige halogeenderivaten ontstaan uit het oxydatieproduct van anthraceen, nl. het anthrachinon.

Sulfozuren, zoowel van het anthraceen zelf, als van de halogeenderivaten, ontstaan op de gewone wijze met geconcentreerd of met rookend zwavelzuur, en wel tegelijkertijd isomeren, die zich door de verschillende oplosbaarheid hunner zouten laten scheiden. Zij hebben de rest van het zwavelzuur in de phenyleengroepen. Door smelting van de alkalizouten der monosulfozuren met KOH ontstaan twee isomere hydroxylderivaten, het α -

en het β anthrol. Het zijn phenolen, daar zij de OH-groep in eene phenyleenrest hebben, beide zijn gekristalliseerd.

Lichamen met OH in de aethaanrest zijn ook bekend,

die met ééne OH-groep $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{COH} \\ | \\ \text{CH} \\ \diagdown \end{array} C_6H_4$ heet an-

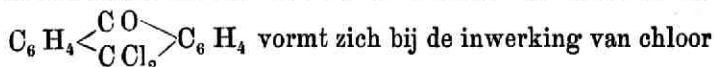
thranol, die met twee $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{COH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{COH} \\ \diagdown \end{array} C_6H_4$ heet an-

thrahydrochinon. Beide lichamen gaan door oxydatie, 't laatste zelfs zeer snel in hetzelfde oxydatieproduct het anthrachinon over, waaruit het door reductie gevormd wordt. Het anthrachinon $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array} C_6H_4$, dat ook door directe oxydatie van anthraceen ontstaat, geeft bij verhitting met JH en phosphor het anthranol, een gekristalliseerd lichaam, dat in alkaliën bijna niet oplosbaar is. Met zinkstof en natronloog gereduceerd gaat het anthrachinon in anthrahydrochinon over. Dit vormt gele vlokken, die zich snel weder oxydeeren.

Het **anthrachinon** $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{CO} \\ \diagdown \end{array} C_6H_4$ ontstaat, zooals reeds gezegd is, door oxydatie van anthraceen met chroomzuur; dit geschiedt in azijnzure oplossing; een dinitroanthrachinon wordt gevormd als men het anthraceen met salpeterzuur kookt. Het anthrachinon ontstaat ook uit het anthraceenhydraur en uit het bichloor- en bibroomanthraceen, bij oxydatie; deze beide laatste hebben het halogeen in de aethaanrest. Het dichlooranthraceendichloride levert met water of met alcoholische kali anthrachinon en evenzoo met SO_4H_2 . Het anthrachinon ontstaat verder uit het chloride van het phtaalzuur met benzol en zink of Al_2Cl_6 . Hieruit volgt dat de beide C-atomen in de ééne phenyleengroep de orthoplaats ten opzichte van elkaar innemen. Verder

vormt het zich uit het vloeibare phenyltolylketon, door dit over verhit loodoxyde te leiden of met chroomzuur te oxydeeren; bij de verhitting van orthobenzoylbenzoëzuur $C_6H_5.CO-C_6H_4.CO_2H$ met P_2O_5 of ook op dezelfde wijze uit benzoëzuur, en ook uit benzoëzuurcalcium door distillatie, als bijproduct van benzophenon. Het anthrachinon is geen chinon, maar een keton; het is een zeer bestendig lichaam, dat door SO_2 niet gereduceerd wordt.

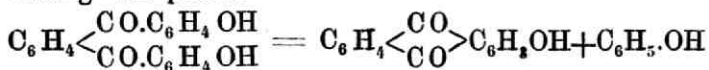
Het is sublimeerbaar en vormt kleine gele naaldjes, die in water onoplosbaar zijn. Met zinkstof of met geconcentreerde JH-oplossing verhit, geeft het anthraceen. Met natronloog en zinkstof zacht verwarmd, wordt het bloedrood en deze oplossing geeft met ClH anthrahydrochinon. Bij verhitting met KOH geeft het benzoëzuur. Door PCl_5 ontstaat een mengsel van trichloor- en tetrachlooranthraceen. Anthrachinonbichloride



vormt zich bij de inwerking van chloor op het vloeibare tolylphenylketon. Het is zeer gemakkelijk door H_2O of alcohol in anthrachinon om te zetten. Een gehloord anthrachinon krijgt men uit orthobenzoylbenzoëzuur met PCl_5 . Gehloord en gebroomd anthrachinon ontstaan ook bij de oxydatie van anthraceenderivaten, bv. tribroomanthraceen geeft monobroomanthrachinon, tetrabroomanthraceen geeft dibroomanthrachinon; het laatste wordt ook uit anthrachinon en broom gevormd; door middel van $SbCl_5$ en van broomjood kan men zelfs pentachloor- en pentabroomanthrachinon verkrijgen.

Van veel belang zijn de hydroxylderivaten van het anthrachinon, waarvan een groot aantal mogelijk is, zooals men uit de formule ziet. Er kunnen twee monohydroxylderivaten zijn en deze zijn beide bekend. Behalve

uit het monobroomanthrachinon en uit het sulfozuur door smelting met KOH, alsmede uit het amidoanthrachinon door NO_2H , ontstaat het oxyanthrachinon, nevens het isomere erythroxyanthrachinon, uit phtaalzuuranhydride en phenol door verhitting met geconcentreerd SO_4H_2 , onder eenigszins andere omstandigheden als die, waarbij het phtaleïne gevormd wordt. waaruit het ook door verhitting zou kunnen geboren worden, onder uit-treding van phenol



evenals uit tetrabroomphtaleïne, bij verwarming met SO_4H_2 , dibroomoxyanthrachinon ontstaat. Men kan in plaats van phenol, ook phenolsulfozuur, salicylzuur, anisol enz. nemen, zelfs para-oxybenzoëzuur en anijszuur. De beide isomeren, die onder deze omstandigheden nevens elkander gevormd worden, laten zich scheiden door eene zwakke ammoniakoplossing, waarin het oxyanthrachinon oplosbaar, het erythroxyanthrachinon zoo goed als onoplosbaar is. De bariumverbinding van het oxyanthrachinon is oplosbaar, die van het erythroxyanthrachinon onoplosbaar. Beide zijn gekristalliseerde lichamen, die meer dan 100°C . verschil in smeltpunt vertoonen. Ook sublimeert het erythroxyanthrachinon, dat het laagste smeltpunt heeft, veel gemakkelijker.

Het oxyanthrachinon gedraagt zich veel meer als een zuur dan het isomeer, want het ontleedt zelfs bij koking BaCO_3 , hetgeen het isomeer niet kan. Beide gaan door smelten met KOH in hetzelfde dioxyanthrachinon, het **alzarine**, over. Hier heeft dus eene directe vervanging van de waterstof door de groep OH plaats.

In het alzarine bevinden zich de beide OH-groepen

in ééne phenyleengroep en in orthoplaatsing ten opzichte van elkander. Het ontstaat niet alleen uit dihalogeenanthrachinon en uit anthrachinondisulfozuur, maar ook uit de monohalogeenanthrachinonen en uit het anthrachinonmonosulfozuur door smelten met KOH, daar deze eerst in de mono-oxyverbindingen overgaan, die, zooals wij reeds bespraken, door smelting met KOH, alizarine leveren. Het alizarine ontstaat ook uit phtaalzuuranhydride en SO_4H_2 met pyrocatechine, guajacol, protocatechuzuur enz. Verder ontstaat het nog uit de anthrachinonderivaten, die meer dan 2 OH-groepen bevatten, door wegname dezer. Men vindt het ook in de meekrap, waarin het waarschijnlijk door splitsing van een daarin voorkomend glucoside, het ruberythrinezuur, gevormd wordt. Het alizarine vormt oranjerode naalden, die in koud H_2O bijna onoplosbaar zijn. Als phenol geeft het metaalverbindingen; die der alkaliën zijn purper gekleurd, die met kalk en baryt blauw en onoplosbaar, die met aluminium rood. Ook samengestelde aethers zijn bereid, bv. de azijnzure, door koken met azijnzuuranhydride. Door verhitting met NH_3 wordt ééne OH-groep door NH_2 vervangen en ontstaat alizarineamide

$$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{CO} \\ \langle \quad \rangle \\ \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_2 \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \langle \quad \rangle \\ \text{OH} \end{array},$$

dat gedeeltelijk phenol is, dus metaalverbindingen geeft en als amidoverbinding door NO_2H in alcoholische kokende oplossing de NH_2 tegen H inruilt, door middel van de diazoverbinding, dus oxyanthrachinon geeft. Bij smelting met KOH of bij verhitting met sterk zoutzuur wordt de NH_2 -groep weer door de OH-groep vervangen en alizarine teruggevormd.

Bij oxydatie met NO_3H geeft het alizarine phtaalzuur en oxaalzuur.

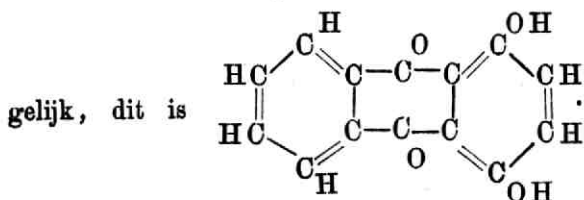
Door verhitting met zinkstof geeft het anthraceen; met zink en kaliloog een tetrahydroxylanthraceen

of dioxyanthrahydrochinon, met 2 OH-groepen in ééne phenyleengroep en twee in de aethaanrest.

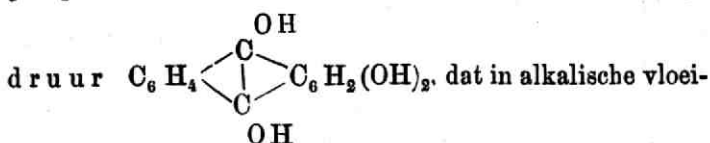
Er kunnen, volgens de aangenomen formule, vier dihydroxyderivaten van anthrachinon zijn met de beide OH-groepen in ééne benzolrest. Wij kennen dan ook nog twee isomeren van het alizarine.

Het **chinizarine**, ontstaat uit hydrochinon en alle stoffen, die met SO_4H_2 hydrochinon of de corresponderende sulfozuren leveren, bv. chinazuur enz. door verhitting met phtaalzuuranhydride en SO_4H_2 . Het schijnt ook door verhitting van het trioxyanthrachinon, purpurine, verkregen te kunnen worden. Het vormt roode naalden. De alkalizouten zijn blauw, zij worden door CO_2 ontleed. Daar het uit hydrochinon ontstaat, bevat het de beide OH-groepen op de paraplaats ten opzichte van elkaar.

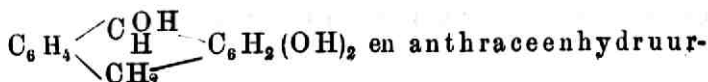
Terwijl voor het alizarine uit pyrocatechine nog twee formules denkbaar zijn is dit voor chinizarine niet mo-



Het chinizarine levert bij de reductie met JH en phosphor, als ook met tinchloruur, een chinizarinehy-



verdere reductie met HJ en P ontstaan chinizarol



hydrochinon $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CH_2 \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C_6H_2(OH)_2$, dat met H_2O -damp vluchtig is.

Het derde dioxyanthrachinon is het **purpuroxanthine** of **xanthopurpurine**, dat onder andere uit het trioxyanthrachinon, purpurine, door reductie met tinchloruur in alkalische oplossing, verkregen wordt. Het is geelrood, evenals zijne alkalizouten. In alkalische oplossing gaat het, zelfs door de lucht, in purpurine over.

Van de zes dioxyanthrachinonen met de OH-groepen in de beide phenyleengroepen, die volgens onze formule bestaan kunnen, kent men 1^e het anthraflavinezuur. Dit vormt zich op dezelfde wijze uit meta-oxybenzoëzuur als het anthrachinon uit benzoëzuur, nl. door verhitting op zich zelf of met veel SO_4H_2 op hooge temperatuur nevens een isomeer, het metabenzbioxyanthrachinon. Het vormt zich ook uit een der anthrachinondisulfozuren bij de smelting met KOH. Uit een ander anthrachinondisulfozuur ontstaat het isanthraflavinezuur. De zouten van het isanthraflavinezuur zijn bloedrood en het bariumzout oplosbaar; die van het anthraflavinezuur zijn geelrood, het bariumzout onoplosbaar. Beide komen voor in het ruwe handelsalizarine. Het metabenzbioxyanthrachinon vormt gele naaldjes, gele alkalizouten, eene roodgele barium- en eene onoplosbare calciumverbinding.

Een vierde isomeer is het chryszazine, dat uit het tetramidochryszazine, door middel van de ontleding der diazoverbinding met alcohol, verkregen wordt. Het is goudgeel en geeft geelroode alkalizouten en onoplosbare, roode calcium- en bariumverbindingen. Het tetramidochryszazine of hydrochryszamide ontstaat door reductie van de corresponderende nitroverbinding en deze uit aloïne, een bestanddeel van de aloë. Reeds hebben

wij gezien, dat het aloïne met SO_4H_2 paracumaarzuur levert; met salpeterzuur verwarmd geeft het tetranitrochryszazine ook chrysamminezuur genaamd. Dit vormt goudgele blaadjes, die zich als een tweebasisch zuur gedragen. Het is in water weinig oplosbaar, zijne alkalizouten zijn bloedrood gekleurd. Bij reductie geeft het tetramidochryszazine of hydrochrysamide. Dit vormt indigoblauwe naalden met koperglans, die in water onoplosbaar zijn, zijne alkalizouten zijn oplosbaar met blauwe kleur.

Een vijfde is het frangulinezuur, dat door splitting van een glucoside, het franguline, 't welk in de schors van *Rhamnus frangula* voorkomt, verkregen wordt. Het frangulinezuur vormt oranjegele naalden en roode alkalizouten.

Een zesde isomeer eindelijk is het anthraxanthinezuur, dat uit een anthrachinonsulfozuur door smelting met KOH verkregen is en door verdere smelting niet veranderd wordt.

Zeer karakteristiek ter onderscheiding dezer isomeren zijn hunne acetylverbindingen, die verschillende smeltpunten hebben.

Van de beide isomere trioxyanthrachinonen, die de drie OH -groepen in dezelfde benzolkern hebben, kennen wij het **purpurine**, dat nevens alizarine in de meekrap voorhanden is en uit alizarine, chinizarine, en purpuroxanthine door oxydatie ontstaat, alsmede bij smelting van tribroom- of trichlooranthrachinon met KOH of NaOH . Het is roodgeel en levert purpergekleurde zouten, die van calcium en barium zijn moeielijk oplosbaar.

Door verwarming met ammoniak wordt ééne OH -groep door NH_2 vervangen en er ontstaat purpurineamide, dat met salpeterigzuur in kokende alcoholische oplossing purpuroxanthine levert, ten gevolge van de ontleding der

gevormde diazoverbinding door den alcohol. Ook met tin-oxydulenastron gaat het purpurine in purpuroxanthine over.

Het isomeer is het anthragallol, dat uit een mengsel van benzoëzuur en galluszuur met SO_4H_2 door verhitting geboren wordt, op analoge wijze als het anthrachinon uit benzoëzuur ontstaat. Bij oxydatie geeft het phtaalzuur als bewijs dat de drie OH-groepen zich in ééne benzolkern bevinden. Het ontstaat ook uit pyrogallol bij verhitting met phtaalzuuranhydride en zwavelzuur. Bij reductie met natriumamalgama verliest het ééne OH-groep en geeft alizarine. Beide vormingswijzen bewijzen genoeg dat de drie OH-groepen zich in ééne phenylrest bevinden. Van het groot aantal isomeren, die de drie OH-groepen in de beide benzolkernen hebben, kennen wij: 1^e het anthrapurpurine of isopurpurine, dat zowel uit anthrachinondisulfozuur als uit isanthraflavinezuur en metabenzbioxyanthrachinon, door smelting met KOH, ontstaat. Het is oranjekeurig, de alkalizouten zijn violet. Het geeft bij oxydatie geen phtaalzuur.

Het tweede is het flavopurpurine, dat op dezelfde wijze uit het anthraflavinezuur geboren wordt. Het is goudgeel, de alkalizouten zijn purper gekleurd.

Een derde is het oxychrysazine, dat bij de smelting van chrysazine met KOH gevormd wordt. Het is geel en geeft blauwviolette alkalizouten.

Een vierde is het trioxyanthrachinon, dat door de smelting van tetrabroomanthrachinon met KOH of NaOH verkregen is.

Wij kennen tot nog toe slechts twee tetra-oxyanthrachinonen die beide, volgens hunne vormingswijze, in iedere benzolrest 2 OH-groepen bevatten, 1^e het anthrachryson, dat uit dioxybenzoëzuur door droge distillatie of door verhitting met SO_4H_2 ontstaat. Het is geel en geeft roode alkalizouten.

Isomeer hiermede is 2^e het rufiopine, dat door verhitting van opiaanzuur met SO_4H_2 verkregen wordt. Het is geelrood en geeft violetroode zouten, waarvan de calcium- en bariumzouten moeilijk oplosbaar zijn. Verder hebben wij 3^e het oxypurpurine, dat door verhitting van purpurine met KOH op 240°C . verkregen is.

Eindelijk kent men ook een hexa-oxyanthrachinon, dat in iedere benzolrest 3 OH-groepen heeft: nl. het rufigalluszuur. Het ontstaat door verwarming van galluszuur of digalluszuur met SO_4H_2 . Het is vermiljoenrood en geeft indigoblauwe zouten. Bij behandeling met natriumamalgama en water geeft het alizarine.

Sulfozuren van het anthrachinon ontstaan door verhitting van anthrachinon met geconcentreerd zwavelzuur en wel naar het schijnt mono- en disulfozuren. De laatste ontstaan ook uit het dichloor- of dibroomanthraceendisulfozuur, door behandeling met oxydeerende middelen, of zelfs door verhitting met zwavelzuur; en ook uit orthobenzoylbenzoëzuur, door verhitting met rookend zwavelzuur.

Nitroverbindingen van het anthrachinon worden verkregen zoowel uit anthraceen, als uit anthrachinon. Door het anthrachinon in zeer geconcentreerd salpeterzuur op te lossen en dan te koken ontstaat de mononitroverbinding. Lost men het anthrachinon in een mengsel van salpeterzuur en zwavelzuur op en kookt, dan ontstaat eene dinitroverbinding, die men isodinitroanthrachinon noemt. Deze wordt ook verkregen uit de mononitroverbinding en uit het anthrachinondisulfozuur door verhitting met salpeterzuur.

Verwarmt men anthraceen met verdund salpeterzuur, dan ontstaat anthrachinon en dinitroanthrachinon. Dit dinitroanthrachinon wordt ook wel reactief van Fritzsche geheeten; het heeft de eigenschap zich, evenals vele

andere nitrolichamen, met aromatische koolwaterstoffen tot zeer karakteristieke verbindingen te vereenigen; deze eigenschap mist het isomeer.

Door reductie der nitroverbindingen krijgt men de amidoverbindingen.

Het monoaamidoanthrachinon is eene roode gekristalliseerde zelfstandigheid, die met zuren geene verbindingen aangaat. De beide diamidoanthrachinonen zijn ook rood en geven slechts zeer losse verbindingen met zuren, die door water dadelijk ontleed worden. Zij zijn sublimeerbaar. Het isodiamidoanthrachinon wordt, onder den naam van *anthraceen-oranje*, als kleurstof aangewend.

In het anthraceen kunnen ook de H-atomen van de phenyleengroepen door resten van andere koolwaterstoffen vervangen zijn en daar deze op verschillende plaatsen kunnen staan, ten opzichte van de aethaanrest, zullen zij dus weer isomeren vormen.

Wij bespreken hier een methylanthraceen, dat behalve uit ditolylmethaan en ditolylaethaan bij het voeren door gloeiende buizen, uit zijne in de natuur voorkomende derivaten, chrysophaanzuur, emodine en aloïne, door verhitten met zinkstof, verkregen is. Het kristalliseert in kleurlooze blaadjes, die met pikrinezuur eene roode, reeds door H_2O en alcohol ontleedbare verbinding geven.

Met broom in CS_2 geeft het een dibrooms substitutieproduct. Door oxydatie met geconcentreerd salpeterzuur in alcoholische oplossing geeft het methylanthrachinon. Door verhitten met rookend zwavelzuur geeft dit anthrachinon een sulfozuur, dat bij smelting met KOH een dioxymethylanthrachinon levert, hetgeen om zijne groote overeenkomst in eigenschappen met alizarine methyl-

alizarine genoemd is. Het vormt roode naalden en blauwvioletten alkalizouten.

Isomeer met het methylalizarine is het methylchinizarine, dat uit hydrotoluchinon en phtaalzuuranhydride met eene groote overmaat van zwavelzuur verkregen is. Het is rood en gelijkt veel in eigenschappen op het chinizarine. Met zinkstof verhit geeft het methylanthraceen. Uit deze vorming volgt met groote waarschijnlijkheid de plaats van de CH_3 -groep nl. op 3 of 4, als de aanhechtingsplaatsen van de aethaanrest als 1 en 2 worden aangenomen.

Een derde isomeer is het chrysophaanzuur, dat in *Parmelia parietina*, Rhabarber (Rheum) en de bladen van *Cassia lanceolata* en *obovata* (sennebladen) voorkomt. Het vormt gele glanzende prismata, die in water onoplosbaar zijn. De alkalizouten hebben eene purperroode kleur. Het geeft met salpeterzuur een tetranitroderivaat. In de rhabarber vindt men, nevens het chrysophaanzuur, een trioxymethylanthrachinon, emodine, genaamd, dat ook in de schors van *Rhamnus frangula* gevonden is. Het emodine ontleedt de carbonaten, hetgeen het chrysophaanzuur niet doet; deze eigenschap kan tot scheiding aangewend worden. Het emodine is oranje van kleur en geeft bloedroode alkalizouten.

Bij de oxydatie van methylanthraceen met chroomzuur in azijnzure oplossing ontstaat niet het anthraceencarboonzuur maar een anthrachinoncarboonzuur

$\text{C}_6\text{H}_4\langle\begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{CO} \end{smallmatrix}\rangle\text{C}_6\text{H}_3\text{CO}_2\text{H}$, dat in water onoplosbaar is.

Toch kent men het anthraceencarboonzuur en zelfs meer dan één. Door verhitting van anthraceen met chloorkooloxyde en behandeling van het product met natronloog ontstaat er een, dat bij verhitting in anthraceen en CO_2 overgaat en bij oxydatie anthrachinon levert.

Een ander ontstaat uit het nitril, dat door distillatie van anthraceensulfozuurkalium met geel bloedloogzout gevormd wordt. Dit geeft een gemakkelijk oplosbaar amorph barium- en calciumzout. Het zuur zelf is onoplosbaar in water. Bij oxydatie met CrO_3 in azijnzuur geeft het anthrachinoncarboonzuur. Het anthrachinoncarboonzuur is oplosbaar in oplossingen van natriumacetaat en van ammoniumoxalaat.

Door smelten van het natriumzout van het anthrachinoncarboonzuur met NaOH ontstaat oxyanthrachinoncarboonzuur, dat in dezelfde zoutoplossingen als het anthrachinoncarboonzuur oplosbaar is. Het geeft bij oxydatie met verdund salpeterzuur phtaalzuur.

Een dioxyanthrachinoncarboonzuur is, door verhitting met NaOH , uit een sulfozuur verkregen, dat uit het anthrachinoncarboonzuur bij verhitting met zwavelzuur ontstaat. Het is een roode gekristalliseerde stof, die in dezelfde zoutoplossingen als de voorgaande oplosbaar is en zich daardoor van de oxyanthrachinonen onderscheidt. De alkalizouten van dit zuur zijn in verdunde waterige oplossing blauw. Het geeft bij verhitting alizarine en CO_2 , doch moeilijk, bij oxydatie met verdund salpeterzuur levert het trimelliethzuur. Hieruit volgt, dat de OH -groepen en de carboxylgroep zich niet in dezelfde benzolkern bevinden; verder de plaats van de CO_2 -groep ten opzichte van de aethaanrest, nl. op 4, terwijl de plaatsing der OH -groepen uit de alizarinevorming volgt. Men noemt het daarom ook wel alizarinecarboonzuur.

Isomeer hiermede is het purpuroxanthinecarboonzuur (vroeger munjistine geheeten). Het valt gemakkelijk bij verhitting tot CO_2 en purpuroxanthine uiteen; het komt in de meekrap voor en is oranje gekleurd.

Een trioxanthrachinoncarboonzuur is het pseudopur-

purine. Dit gaat gemakkelijk bij verhitting in CO_2 en purpurine over; hetzelfde gebeurt ook door koken met kaliloog.

Men kent ook een dimethylantraceen, dat door oxydatie een dimethylanthrachinon en verder twee anthrachinonzuren, een éénbasisch en een twee-basisch, levert.

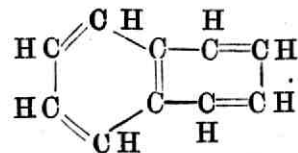
B. NAPHTALINE.

In het anthraceen leerden wij aethaan kennen, waarin zich twee phenyleengroepen bevinden en merkten reeds op dat aethaan met ééne phenyleengroep op dezelfde wijze verbonden nog niet bekend is.

Phenyleenderivaten van onverzadigde koolwaterstoffen zijn er ook nog niet veel bekend, toch hebben wij er een van veel belang en zelfs zulk een, waarin slechts ééne phenyleengroep voorkomt, nl. het naphthaline.

Wij zullen ons althans het **naphthaline** voorstellen als gevormd uit een crotonyleen van deze formule $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$, zoodanig dat twee H-atomen van de beide aan het einde der keten geplaatste C-atomen door ééne groep phenyleen zijn vervangen en wel zóó, dat deze C-atomen aan twee in orthoplaatsing ten opzichte van elkaar zich bevindende C-atomen van de phenyleengroep zijn ver-

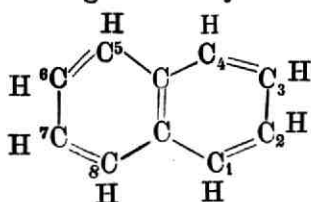
bonden



Deze voorstelling drukt, zoals wij zien zullen, het best de eigenschappen van het naphthaline uit. Reeds bij den eersten blik

op de formule zien wij dat de rest van het crotonyleen met de beide C-atomen van de phenyleengroep een gesloten ring van 6 C-atomen, dus een benzolkern, vormt.

Het naphthaline is dus, van welke zijde men het ook beziet, een bisubstitutieproduct van het benzol en wel een orthoderivaat. Om in het groot aantal isomere derivaten, die dit lichaam in staat is te vormen, den weg te vinden, zullen wij ook hier de C-atomen nummeren, waarbij het weder onverschillig is aan welk wij het cijfer 1 geven. Wij zien dan dadelijk dat



er twee monosubstitutieproducten van het naphthaline zullen zijn naar gelang de substitueerende groep op 1, 4, 5, of 8, of als zij op 2, 3, 6, of 7 intreedt. Aanmerkelijk grooter is

het aantal isomeren als twee gelijke substituenten ingevoerd worden. Staat de eerste op 1, dan geeft de tweede, op elk der overige cijfers intredende, een nieuw isomeer, dus reeds 7; staat de eerste op 2, dan komen nog 2.3, 2.6 en 2.7 er bij, dus in 't geheel 10 isomeren, welk aantal nog grooter wordt als de substituenten verschillend zijn. Men noemt ze α derivaten als de H-atomen van 1, 4, 5 of 8 vervangen zijn, β derivaten als een der overige gesubstitueerd is.

Het naphthaline is een kleurloos, in groote brosse bladen kristalliseerend lichaam met eigenaardigen reuk; reeds bij de gewone temperatuur verdampt het vrij snel, niettegenstaande het kookpunt bij 218° C. ligt. Het gaat dus ook gemakkelijk met waterdamp over, is sublimeerbaar en onoplosbaar in water. Het geeft een gele, in kleine naaldjes kristalliseerende verbinding met pikrinezuur, die zich onmiddellijk afzet als men alcoholische oplossingen der beide lichamen te zamen voegt. Het geeft ook verbindingen met andere nitrolichamen, als pi-

krylchloride, pikramide enz. Men verschaft zich het naphthaline gewoonlijk uit de steenkolenteerolie. Het ontstaat zeer dikwijls bij het leiden van koolstofverbindingen door gloeiende buizen bv. uit CH_4 , aethyleen, alcohol, azijnzuur, terpentijnolie enz. Van de synthetische vormen zijn opmerkenswaardig: die uit het phenylbutyleenbromide, als men dit in dampvorm door met kalk gevulde zwak gloeiende buizen leidt en die uit het isobutylbenzol, door dit over verhit loodoxyde te leiden.

Het naphthaline schijnt zich met kalium te kunnen verbinden, althans bij zachte verwarming met dit metaal ontstaat eene zwarte massa, die door water ontleed wordt, onder vorming van een vloeibaar naphthalinetetrahydraur en kaliumhydroxyde.

Dit tetrahydraur $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ ontstaat ook als men naphthaline met joodphosphonium verhit of met JH en roode phosphor. Het is eene kleurlooze vloeistof, die weder tot naphthaline en waterstof uiteenvalt, als men haren damp door eene gloeiende buis leidt. Door hooger verhitten met zeer geconcentreerd JH ontstaan nog waterstofrijkere koolwaterstoffen; men beweert zelfs een decahydronaphthaline verkregen te hebben.

Evenals het naphthaline kalium en waterstof opneemt verbindt het zich ook met halogeenatomen.

Leidt men chloor over naphthaline dan wordt het warm, smelt en gaat in naphthalinedichloride $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_2$ over, dat vloeibaar is. Gaat men met doorvoeren van chloor voort, dan wordt het nog steeds geheel geabsorbeerd, totdat eindelijk de vloeibare massa vast wordt en overgegaan is in naphthalinetetrachloride of in twee isomere tetrachloriden $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Cl}_4$. Neemt men het chloor in statu nascendi, bv. door het naphthaline met $\text{K}_2\text{O}_2\text{Cl}$ en ClH te behandelen, dan ontstaat, behalve het naphthalinetetrachloride, nog een substitutie-

product er van, nl. het dichloornaphtalinetetrachloride $C_{10}H_6Cl_2 \cdot Cl_4$.

Door koken der additieproducten met alcoholische kali ontstaan, onder HCl-uittrekking, substitutieproducten, die door verdere behandeling met Cl weer additieproducten leveren kunnen. De substitutieproducten kunnen, behalve door inwerking van de halogenen zelve, ook uit andere derivaten verkregen worden, bv. uit de hydroxylverbindingen of uit het chinon met PCl_5 , ook uit de sulfozuren en uit de nitroverbindingen door PCl_5 ; hier worden deze groepen verwijderd en door chloor vervangen, hetgeen soms ook door de directe inwerking der halogenen gebeurt; verder uit de amidoderivaten, door middel van de diazoverbindingen. Met broom heeft men tot nog toe geene additieproducten verkregen; het werkt, bv. in CS_2 -oplossing, direct substitueerend, evenzoo onder H_2O .

Alle H-atomen van het naphtaline zijn door halogenen vervangbaar, men kent bv. het perchloornaphtaline $C_{10}Cl_8$.

Van de hydroxylverbindingen noemen wij in de eerste plaats een additieproduct het gechlorde glycol $C_{10}H_8Cl_2(OH)_2$, dat uit het naphtalinetetrachloride, door verhitting met water op $200^\circ C.$, ontstaat.

Als substitutieproducten hebben wij de beide **naphtolen** α en β naphtol, die op de gewone wijzen, nl. uit de sulfozuren en uit de amidoderivaten van het naphtaline, verkregen zijn. In het algemeen liggen de smeltpunten der β derivaten hooger dan die der α derivaten. Het α naphtol is een vast, in koud water bijna onoplosbaar lichaam, dat zich geheel als een phenol gedraagt, zouten en aethers levert enz. Zijne oplossing wordt door Fe_2Cl_6 en ook door chloorkalk violet gekleurd. Het laat zich bromeren, geeft als andere phenolen met phtaal-

zuuranhydride een phtaleine enz. De α naphtolaethylaether is, evenals het acetaat, vloeibaar.

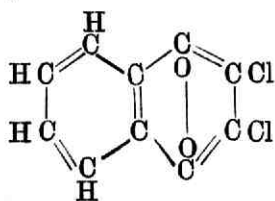
Het β naphtol is ook een vast kleurloos lichaam, dat nog moeilijker oplosbaar is dan het α naphtol. Het geeft geene kleuring met Fe_2Cl_6 . De aethylaether en het acetaat zijn gekristalliseerd.

Er zijn ook twee dihydroxylverbindingen bekend; de eene **dioxynaphtaline** wordt uit een der naphtalinedisulfozuren door smelting met KOH verkregen. Het is kleurloos, gekristalliseerd en absorbeert in alkalische oplossing snel de zuurstof der lucht en wordt zwart. De andere is het **naphtohydrochinon**, dat, zooals de naam aanduidt, door reductie van het naphtochinon verkregen wordt. Het is ook vast en gaat door oxydatiemiddelen weer in het chinon over.

Het **naphtochinon** wordt verkregen door het naphthaline in azijnzure oplossing met chroomzuur te oxydeeren en verder uit het diamidonaphtaline en uit het nitro-acetonaphtalide, eveneens met chroomzuur. Het is geel gekleurd, bezit een stekenden reuk en is met waterdamp vluchtig; het sublimeert reeds beneden 100°C . Bij oxydatie met salpeterzuur levert het phtaalzuur, evenals het naphthaline zelf. Uit amido- β naphtol is door oxydatie een chinon verkregen, dat niet vluchtig is en isomeer schijnt te zijn met het di α naphtochinon. Door reductie geeft het een dioxynaphtaline, door oxydatie phtaalzuur.

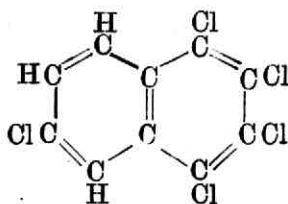
Een **dichloornaphtochinon** ontstaat uit het dichloornaphtalinechloride door NO_3H , of beter nog uit naphtol of dinitronaphtol, door behandeling met $\text{K O}_3\text{Cl}$ en ClH , of direct uit naphthaline, door chromoxychloride in azijnzure oplossing. Bij oxydatie geeft het phtaalzuur; hieruit volgt dus dat de beide chlooratomen zich, evenals de zuurstofatomen, in dezelfde benzolkern bevinden. Door

reductie met SO_2 of met JH gaat het in dichloornaphthohydrochinon over. Met PCl_5 geeft het pentachloornaphthaline, dat weerstand biedt aan chroomzuur, maar bij oxydatie met sterk salpeterzuur, tetrachloorphtaalzuur levert. Men ziet hieruit: dat in 't eene geval de ééne helft, in 't andere de andere geoxydeerd wordt en in beide gevallen een benzolderivaat ontstaat en wel phtaalzuur, zoodat hierdoor het bewijs wordt geleverd dat de crotonyleenrest met 2 Hatomen van de phenyleengroep eene benzolkern vormt en dus aan twee nevens elkander geplaatste C-atomen verbonden is.



geeft phtaalzuur.

en



geeft tetrachlorphtaalzuur.

Eene hydroxylverbinding van het naphthochinon, een oxynaphthochinon, is als geelroode gekristalliseerde zelfstandigheid verkregen uit het ClH -diimidonaphthol, waarover later. Het is bijna onoplosbaar in koud water en gedraagt zich als een zuur, daar het de carbonaten ontleedt. De alkalizouten zijn bloedrood en in water gemakkelijk oplosbaar.

Een chlooroxynaphthochinon wordt verkregen uit het dichloornaphthochinon met kaliloog. Het lichaam is geel, de zouten rood.

Een dioxynaphthochinon of naphthazarine ontstaat uit dinitronaphthaline door het met rookend zwavelzuur en zink te verhitten. Het is een prachtig lichaam, zijne zouten zijn blauw of violet en gelijken veel op die van het alizarine.

Door verhitting van het naphthazarine met zwavelzuur

krijgt men een trioxynaphtochinon als een amorph rood poeder, dat blauwviolette alkalizouten geeft.

Trioxynaphtaline wordt gevormd door reductie van het oxynaphtochinon met Sn en zoutzuur. Het is geel en wordt zeer gemakkelijk geoxydeerd, vooral in alkalische oplossing.

Sulfozuren van het naphthaline ontstaan op de gewone wijze door verhitten met zwavelzuur; door zachte verwarming ontstaan de twee isomere monosulfozuren α en β , welke men door middel van de barium- of loodzouten, die in oplosbaarheid verschillen, scheiden kan. De α verbindingen zijn gemakkelijker oplosbaar dan de β verbindingen. Het α naphthalinesulfozuur gaat door verhitting met SO_4H_2 op 160°C . in het isomeer over. Door langer verhitten met meer zwavelzuur ontstaan twee isomere disulfozuren, die door middel van de calciumzouten gescheiden kunnen worden. Door verhitting met water op 200°C . splitsen zij zich in naphthaline en zwavelzuur. Dit is zeer opmerkenswaardig, want dit is eene eigenschap, die wij niet bij echte benzolderivaten, maar wel bij andere koolwaterstoffen ontmoet hebben. In het naphthaline is deze eigenschap bewaard gebleven.

Door verhitting van naphthaline met SO_4H_2 en P_2O_5 ontstaat een tetrasulfozuur.

Door verwarmen van naphtol met geconcentreerd zwavelzuur ontstaat naphtolzwavelzuur. Uit de chloriden der sulfozuren, die door inwerking van PCl_5 op de natriumzouten der zuren geboren worden, kan men door reductie thionaphtolen verkrijgen.

Wij zullen deze lichamen niet verder bespreken, hunne eigenschappen komen gedeeltelijk met die van de analoge benzolderivaten overeen.

Eene metaalverbinding, waarin het metaal H van het naphthaline vervangt, is er, evenals van het benzol,

slechts ééne bekend, nl. het kwiknaphtyl, dat men uit het monobroomnaphthaline verkrijgt, door dit, in benzol opgelost, met natriumamalgama te koken. Het is kleurloos, gekristalliseerd en vertoont dezelfde eigenschappen als wij bij andere metaalverbindingen reeds besproken hebben.

Door middel van het kwiknaphtyl kan men de nitrosogroep in het naphthaline invoeren; men laat er dan NOBr op werken in CS_2 opgelost. Het nitrosonaphthaline is een geel, gekristalliseerd lichaam. Evenals van het phenol hebben wij ook van de naph-tolen nitrosoverbindingen en deze zijn gemakkelijker te krijgen, nl. door directe inwerking van NO_2H op eene verdunde afgekoelde oplossing. Men gaat op dezelfde wijze als bij het phenol te werk, men lost het naphtol in kaliloog op, verdunt met veel water, koelt af, voegt kaliumnitrietoplossing en daarna een verdund zuur toe; de beide nitrosonaph-tolen, die uit het α naphtol gevormd worden, slaan dan neer en kunnen door benzol, waarin het ééne gemakkelijker oplosbaar is dan het andere, gescheiden worden. Door oxydatie met rood bloedloogzout gaan zij in twee isomere mononitronaph-tolen over; door oxydatie met salpeterzuur geven zij hetzelfde dinitronaph-tol. Ook uit het β naph-tol ontstaat eene nitroso-verbinding.

Door behandeling van naphthaline met geconcentreerd NO_3H of door toevoegen van NO_3H aan de azijnzure oplossing en verwarmen, ontstaat een mononitronaph-taline, als een geel gekristalliseerd lichaam. Door dit met NO_3H lang te koken vormen zich twee isomere dinitronaph-talinen, weinig gekleurde, gekristalliseerde lichamen; een derde isomeer ontstaat uit het dinitroamidonaphthaline door NO_2H . Door langer koken met rookend salpeterzuur of met salpeterzwavelzuur ontstaan

verschillende isomere tri- en tetranitronaphtalinen. Uit de halogeennaphtalinen worden op dezelfde wijze halogeennitroderivaten gevormd.

Mononitronaphtolen krijgt men òf uit een mononitroamidonaphtaline door koken met natronloog, òf uit mononitronaphtaline door dit, met kalk- en kalihydraat gemengd, in een luchtstroom te verhitten. Het zijn gele gekristalliseerde lichamen, die door behandeling met NO_3H hetzelfde dinitronaphtol leveren, dat evenwel nog op velerlei andere wijzen te verkrijgen is, bv. uit amidonaphtaline met NO_3H , òf door naphthol-sulfozuur met NO_3H te verwarmen, òf uit dinitroamidonaphtaline door koken met kaliloog, uit de diazoverbinding met NO_3H enz.

Het **dinitronaphtol** is een geel gekristalliseerd lichaam; het gedraagt zich als een zuur; het geeft fraai kristalliseerende zouten, die in den handel als gele kleurstoffen onder de namen *Martiusgeel*, *Manchestergeel*, *Campobellogeel*, *Naphtalinegeel* enz. voorkomen.

Uit het β naphtol ontstaat door verwarmen der alcoholische oplossing met verdund NO_3H een dinitroisonaphtol, dat in gele naalden kristalliseert. Door het dinitronaphtol met salpeterzuur op $\pm 40^\circ \text{C}$. te verwarmen ontstaat een trinitronaphtol of naphtopikrinezuur, dat zeer moeilijk oplosbaar is. Verhit men hooger dan wordt het dinitronaphtol geoxydeerd tot phtaalzuur en oxaalzuur.

Door reductie der nitroderivaten krijgt men de amidoderivaten. Men heeft twee isomere amidonaphtalinen of naphtylaminen. De α verbinding ontstaat uit het nitronaphtaline. Het is kleurloos, in water bijna onoplosbaar en heeft een hoogst onaangename walgelijken reuk. Het kleurt zich van zelf aan de lucht, geeft met zuren zouten en verder alle de derivaten, die wij bij het aniline.

en in 't algemeen bij alle aminen hebben leeren kennen. Het neemt onder allerlei oxydeerende invloeden één at. O op en geeft een blauw, later rood wordend, amorph poeder, oxynaphtylamine genaamd. Deze eigenschap mist het β naphtylamine, dat uit het acetonaftalide verkregen wordt, door dit te bromeeren en daarna te nitreeren, vervolgens met NH_3 de azijnzuur-rest weg te nemen en het dus verkregen broomnitronaphtylamine met tin en ClH te reduceeren en eindelijk met natronloog te distilleeren.

Een nitroamidonaphtaline ontstaat door de gedeeltelijke reductie van dinitronaphtaline met zwavelammonium in de koude. Het vormt kleine roode kristallen *). Het geeft met zwavelzuur een in koud water zeer moeilijk oplosbaar zout.

Twee isomeren verkrijgt men door het acetonaftalide te nitreeren en de beide nitroderivaten met alcoholische kaliloog te behandelen. Het zijn oranjegele naalden, die zich niet met zuren verbinden.

Door volkomen reductie van het α dinitronaphtaline ontstaat het diamidonaphtaline, een kleurloos gekristalliseerd lichaam, dat weinig oplosbaar is, met zwavelzuur en zoutzuur moeilijk oplosbare zouten vormt en door Fe_2Cl_6 blauwviolet gekleurd wordt. Men kent nog twee isomere naphthyleendiaminen, die op analoge wijze verkregen worden en verder tri- en tetramidonaphtalinen, ofschoon niet in vrijen toestand. Verbindingen, waarin de H van de NH_2 -groep van het naphthylamine door koolwaterstofresten zijn vervangen, zijn ook bereid, bv. dinaphtylamine, uit naphthylamine en

*) Als reactie op naphthaline behandelt men dit met rookend salpeterzuur, wast het verkregen nitrolichaam goed uit en brengt het daarna in eene kokende oplossing van K_2S en KOH ; er ontstaat dan eene prachtig violet-blauw gekleurde vloeistof.

HCl-naphtylamine, methylnaphtylamine uit CH_3Cl en naphtylamine, dimethylnaphtylamine uit CH_3J en naphtylamine enz. Door reductie van dinitronaphtol met Sn en zoutzuur ontstaat een dubbelzout van het ClH-diamidonaphtol met SnCl_2 . Hieruit kan door SH_2 het ClH-diamidonaphtol verkregen worden. Het diamidonaphtol zelf is nog niet afgezonderd, het is uiterst gemakkelijk oxydeerbaar, zelfs het ClH-zout gaat gemakkelijk door de lucht of door Fe_2Cl_6 in het chloorwaterstofzure diimidonaphtol over, dat in donkerroode kristallen met metaalgroenen weerschijn kristalliseert en waaruit het diimidonaphtol door NH_3 in vrijheid gesteld kan worden; dit vormt gele kristallen.

Op dezelfde wijze als uit aniline en nitrobenzol krijgt men uit naphtylamine en nitronaphtaline, diazo- en azoverbindingen. Het amidoazonaphtaline is rood en gekristalliseerd. Het geeft met zuren zeer onbestendige violette of blauwe zouten; bij verhitten met naphtylamine wordt NH_3 vrij en er ontstaat een amine, rosanaphtylamine genaamd, welks zouten prachtig gekleurd zijn; zij zijn bekend onder den naam van magdalarood. De alcoholische oplossing is bij doorvallend licht violet, bij opvallend licht vertoont zij eene sterke vermiljoenroode fluorescentie. Door reductie met zinkstof in alkalische oplossing ontstaat eene leukoverbinding, die aan de lucht dadelijk in het rood overgaat. Men krijgt ook prachtige kleurstoffen door de inwerking van naphtol en naphtylamine, of hunne sulfozuren op diazoverbindingen van benzol.

Door de werking van KCN op dinitronaphtol in alcoholische oplossing kunnen wij een naphtylpurpurzuur verkrijgen. Laten wij op eene waterige oplossing van dinitronaphtol met NH_3 het KCN inwerken, dan ontstaat naphtylindophaan, als violet neerslag.

In het naphtaline kunnen ook koolstofhoudende groepen ingevoerd worden en wel op dezelfde wijze als in

het benzol. Laat men bv. op een mengsel van monobroomnaphtaline en CH_3J natrium werken dan ontstaat een methylnaphtaline, dat vloeibaar is. Op dezelfde wijze kan men zich het aethylnaphtaline verschaffen, dat eveneens vloeibaar is. Duidelijk is het dat er isomeren van zullen zijn.

Men kan de koolstof ook met andere elementen, zooals O, verbonden invoeren, bv. bij de behandeling van broomnaphtaline en chloormierenzurenæther met natrium of door smelting van naphtalinesulfozuurkalium met kaliumformiaat.

Ook met N verbonden kan de C ingevoerd worden, bv. als men de naphtalinesulfozurezouten met KCN distilleert. Op deze wijze heeft men twee isomere cyaanaphtalinen gekregen, die beide gekristalliseerd zijn. Op dezelfde wijze ontstaan uit de disulfozuren dicyaanaphtalinen, die ook gekristalliseerd zijn. Uit deze cyaanverbindingen krijgt men dan door koken met alcoholische kali de corresponderende zuren, de naphtoëzuren; zij zijn gekristalliseerd, in water weinig oplosbaar en splitsen zich, bij verhitting met baryt, in CO_2 en naphtaline.

Door verhitting van het kalkzout met calciumformiaat krijgt men het aldehyde, dat gekristalliseerd en met HO_2 -damp vluchtig is.

Uit hen kunnen weder gehalogeneerde derivaten bereid worden.

Oxy-naphtoëzuren $\text{C}_{10}\text{H}_6 \left\{ \begin{array}{l} \text{O H} \\ \text{C O}_2 \text{ H} \end{array} \right.$ ontstaan door de werking van Na en CO_2 op de naphtolen, alsmede door smelting der sulfonaphtoëzuren met KOH.

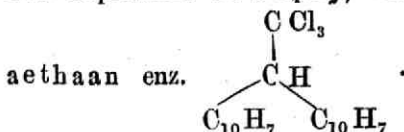
Uit de dicyaanaphtalinen ontstaan dicarboonzuren van het naphtaline, zeer moeilijk oplosbare lichamen. Een ander dicarboonzuur, dat men naphtaalzuur noemt, is door oxydatie van acenaphteen en acenaphtyleen ver-

kregen. Het geeft gemakkelijk een anhydride. Ver-
moedelijk staan dus de beide carboxylgroepen ten opzichte
van elkaar in orthoplaatsing.

Het methylnaphtaline is methaan, waarin 1 H door de
rest van naphtaline is vervangen, dit kan echter ook met meer
H-atomen het geval zijn; men heeft bv. dinaphtylmethaan
 $C_{10}H_7-CH_2-C_{10}H_7$, dat uit naphtaline met methylaal
en SO_4H_2 bereid is. Het is gekristalliseerd. Als oxydatie-
product van deze koolwaterstof en hare isomeren bespre-
ken wij even de dinaphtylketonen, die men uit de
naphtoëzuren krijgt, door ze met naphtaline en P_2O_5 te
verhitten of uit naphtylchloride met naphtaline en zink;
of uit het kwiknaphtyl met naphtylchloride en verder
door distillatie van de kalkzouten der naphtoëzuren; zij
zijn alle gekristalliseerd.

Men kent ook gemengde methaanderivaten als benzylnaphtaline $C_{10}H_7CH_2-C_6H_5$, uit benzychloride met naphtaline en zink bereid en het corresponderende naph-
tylphenylketon $C_{10}H_7CO-C_6H_5$ dat uit benzoëzuur en
naphtaline met P_2O_5 of uit benzoylchloride met naphta-
line en zink verkregen is; zij vormen zich ook nevens iso-
meren uit de naphtoëzuren met benzol en P_2O_5 .

Men heeft verder aethaanderivaten bereid uit chloraal
met naphtaline en SO_4H_2 , nl. dinaphtyltrichloor-



Men heeft ook een dinaphtyl, analogoos aan diphenyl,
uit broomnaphtaline en natrium bereid en isomeren door
naphtalinedamp, met $SbCl_3$ of $SnCl_4$ gemengd, door eene
gloeijende buis te leiden.

Opmerkenswaardig zijn nog de derivaten van het
aethaan en van het aethyleen, waarin 2 H-atomen, aan

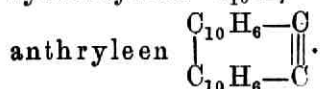
ieder C-atoom één, door dezelfde rest van het naphthaline vervangen zijn dus $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup CH_2 \\ | \\ \diagdown CH_2 \end{array}$ en $C_{10}H_6 \begin{array}{l} \diagup CH \\ || \\ \diagdown CH \end{array}$. De

eerste heet acenaphteen, de tweede acenaphtyleen. Men verkrijgt het acenaphteen bij het leiden van aethylnaphthaline door eene gloeiende buis, of door broom bij $180^\circ C.$ op aëthyl-naphthaline te laten werken en het product met alcoholische kali te behandelen.

Voert men het acenaphteen over verhit PbO dan vormt zich het acenaphtyleen, beide lichamen zijn gekristalliseerd en geven bij oxydatie het naphtaalzuur.

Uit de dinaphtyltrichlooraethanen treedt gemakkelijk HCl uit en er vormen zich dinaphtyldichlooraethylenen.

Verhit men het dinaphtyltrichlooraethaan met zinkstof, loodoxyde, zinkoxyde of natronkalk, dan ontstaat dinaphtylacetyleen $C_{10}H_7-C\equiv C-C_{10}H_7$ en dinaphtyl-



Wij laten hier nog een paar weinig bekende koolwaterstoffen volgen, die uit de hoogst kokende deelen van de steenkolenteer verkregen zijn. Het **pyreen** $C_{16}H_{10}$ is waarschijnlijk een phenyleennaphthaline. Het is gekristalliseerd, geeft eene roode verbinding met pikrinezuur en is zeer gemakkelijk oplosbaar in CS_2 ; hierdoor kan het gescheiden worden van eene andere koolwaterstof, die eveneens in de hoogst kokende gedeelten van de teer voorkomt, nl. het chryseen. Het pyreen addeert waterstof bij verhitting met JH en geeft pyreenhexahydruur. Met broom geeft het additie- en substitutieproducten, met NO_3H nitroderivaten, bij oxydatie een rood gekristalliseerd chinon.

Het **chryseen** $C_{18}H_{12}$ is in CS_2 zoo goed als onoplosbaar. Het geeft eene zeer karakteristieke verbinding met het reactief van Fritzsche en eene roode met pikrinezuur. Het geeft noch met H, noch met Br additieproducten. Met broom geeft het een dibroomsstitutieproduct, met NO_3H nitroverbindingen. Bij de oxydatie geeft het een rood chinon, het chrysochinon, dat met koornbloemblauwe kleur in geconcentreerd SO_4H_2 oplosbaar is. Door SO_2 wordt dit chinon tot een hydrochinon gereduceerd. Het verbindt zich met de zure sulfieten. Met natronkalk verhit ontstaat eene koolwaterstof $C_{16}H_{12}$, evenals uit het phenanthreenchinon diphenyl gevormd wordt. Door verdere oxydatie ontstaat phtaalzuur.

Vele andere koolwaterstoffen als reteen, benzerythreen, fluorantheen enz. gaan wij met stilzwijgen voorbij, daar er nog te weinig van bekend is.

KOOLSTOFVERBINDINGEN VAN ONBEKENDE STRUCTUUR.

Behalve de tot nu toe behandelde lichamen zijn er nog vele, die in de natuur voorkomen, maar waarvan nog te weinig bekend is om hen hunne plaats in het chemische systeem aan te wijzen; toch kunnen wij ze niet alle met stilzwijgen voorbijgaan en zullen er dus nog eenige opnoemen, die wij in natuurhistorische groepen rangschikken.

Tot de **glucosiden** (zie blz. 206) behooren behalve amygdaline (blz. 208, 406, 608), myronzuur (blz. 482), arbutine (blz. 539), phloridzine (blz. 544), salicine en populine (blz. 606), ruberythrinezuur (blz. 735), coniferine (blz. 103), franguline (blz. 738), chitine en chondrine (blz. 207), die reeds besproken zijn nog: aesculine, dat in de schors van *Aesculus hippocastanum* voorkomt. Het is eene gekristalliseerde stof, wier waterige oplossing eene fraaie blauwe fluorescentie vertoont, die door toevoeging van zuren verdwijnt, door alkaliën weer terugkomt. Door fermenten en ook door verdunde zuren ontstaat, behalve eene glucose, aesculetine $C_9H_6O_4$, dat eveneens kristalliseert, een triacetyl derivaat levert, en bij verhitting met KOH onder andere protocatechuzuur levert.

Isomeer met aesculine is het daphnine uit de schors van *Daphne alpina* en andere. Bij de splitsing geeft het daphnetine $C_9H_8O_4$ nevens eene glucose.

Quercitrine komt onder andere voor in de schors van *Quercus tinctoria*. Het is geel, gekristalliseerd en geeft met verdunde zuren behalve isodulciet, quercetine $C_{27}H_{18}O_{12}$. Het quercetine schijnt ook in sommige planten voor te komen; het wordt door Fe_2Cl_6 groen gekleurd en geeft bij smelten met KOH onder andere protocatechuzuur en phloroglucine.

Ook rutine uit *Ruta graveolens* en robinine uit *Robinia*soorten leveren bij splitsing quercetine maar geen isodulciet.

Wij noemen verder nog saponine uit *Saponaria officinalis*, convolvuline en jalappine uit de Jalappawortel (van *Convolvulus*soorten), fraxine uit *Fraxinus excelsior*, chinovine uit den Chinabast, glycyrrhizine uit zoethoutwortel, helleborine uit *Helleborus*soorten, digitaline uit *Digitalis purpurea*, solanine uit *Solanum*soorten, dit is stikstofhoudend en gedraagt zich, evenals zijn splitsingsproduct solanidine, als een amine; eindelijk het karmijnzuur dat, behalve in het plantenrijk, ook in de cochenille (*Coccus cacti*) voorkomt; het levert bij behandeling met geconcentreerd salpeterzuur onder andere trinitrokresotinezuur.

Van de zoogenaamde **bitterstoffen** noemen wij aloïne, waarover reeds (blz. 706, 737, 741) gesproken is; het geeft met KOH gesmolten orcine, para-oxybenzoëzuur enz., met verdund zwavelzuur gekookt paracumaarzuur, met salpeterzuur chrysamminezuur. Het aloïne $C_{15}H_{16}O_7$ is gekristalliseerd en uit de aloë (ingedroogd sap van

aloësoorten) af te zonderen. Met Znstof verhit geeft het methylantraceen.

Cascarilline $C_{19}H_{18}O_4$, eene gekristalliseerde kleurlooze stof is uit de bast van Croton cascarilla bereid.

Columbine $C_{21}H_{22}O_7$, is uit de columbowortel van Cocculus palmatus verkregen. Kleurlooze kristallen.

Pikrotoxine $C_{12}H_{14}O_5$, wordt uit de vruchten van Menispermum Cocculus bereid. Het is kleurloos gekristalliseerd, zeer bitter, en uiterst vergiftig. Het reduceert alkalische koperoxydeoplossing.

Quassiïne $C_{10}H_{12}O_3$, wordt uit het Quassiahout verkregen, het is kleurloos en zeer bitter.

Santonine $C_{15}H_{13}O_3$, wordt bereid uit het wormkruid, (*Artemisia santonica*). Het is eene kleurlooze gekristalliseerde stof, die door het zonlicht hooggeel gekleurd wordt. Het santonine schijnt het anhydride te zijn van een zuur, dat men santoninezuur genoemd heeft. Het santonine geeft met alkaliën de zouten van het santoninezuur, dat hieruit in vrijheid gesteld, weer gemakkelijk in santonine overgaat. Een isomeer van het santoninezuur ontstaat door het bariumzout lang te koken met barythydraat. Men noemt het santoninezuur. Dit gaat door opneming van waterstof in hydrosantoninezuur over. Door het licht krijgt men het zoogenaamde photosantoninezuur.

Van de zoogenaamde **indifferentie stoffen** noemen wij het athamantine $C_{24}H_{30}O_7$, dat uit de wortels en het zaad van Athamanta oreoselinum verkregen wordt. Het is eene kleurlooze, gekristalliseerde, in water onoplosbare stof, die zich met HCl en met SO_2 verbinden kan. De

HCl-verbinding wordt door H_2O en door alcohol ontleed in valerianaanzuur en oreoselon $C_{14}H_{10}O_3$. Het oreoselon neemt gemakkelijk H_2O op en gaat in oreoseline over, dat bij smelting met KOH resorcine en azijnzuur geeft.

Het peucedanine $C_{16}H_{16}O_4$, uit de wortels van *Peucedanum officinale*, schijnt een dimethylaether van het oreoselon te zijn; het geeft met HCl verhit methylchloride en oreoselon, bij verhitting met alcoholische kali mierenzuur en oreoselon. Met NO_3H geeft het nitropeucedanine, nevens oxaalzuur en trinitroresorcine.

Het ostruthine $C_{28}H_{34}O_4$, uit de wortels van *Imperatoria ostruthium*, welks verdunde alcoholische oplossing prachtig hemelsblauw fluoresceert, geeft bij smelting met KOH resorcine, azijnzuur, en boterzuur, met verdund NO_3H trinitroresorcine.

Het scoparine $C_{21}H_{22}O_{10}$, uit *Spartium scoparium*, geeft bij de smelting met KOH phloroglucine en protocatechuzuur. Het lost in alkaliën met geelgroene kleur op.

Het podophylline, een harsachtig lichaam van *Podophyllum peltatum*, geeft onder andere pikrinezuur bij behandeling met salpeterzuur.

Wij zouden hier nog vele andere lichamen bij kunnen voegen als: cotoïne en paracotoïne uit den cotobast, die ook aromatische lichamen schijnen te geven bij behandeling met alkaliën, maar van hen is nog minder belangrijks bekend dan van de reeds genoemde.

Van de zuren halen wij hier aan het podocarpinezuur, waaruit de hars van *Podocarpus cupressinus* bestaat. Het heeft de samenstelling $C_{17}H_{22}O_3$, bevat ééne carboxyl- en ééne hydroxylgroep. Het levert fraaie

nitroderivaten, sulfozuren enz. Door distillatie met Znstof geeft het een methylantraceen. Door droge distillatie van het calciumzout werden verkregen 1^e eene koolwaterstof C_9H_{14} , carpeen genaamd, die zich als een terpeen gedraagt, 2^e parakresol, 3^e phenolachtige lichamen met hoog kookpunt, die met de namen hydrocarpol en methylantracol bestempeld zijn, de eerste heeft $C_{16}H_{20}O$ de laatste $C_{15}H_{12}O$ tot samenstelling.

Het plumiërazuur $C_{10}H_{10}O_5$, dat in het melksap van *Plumiëra acutifolia* voorkomt, schijnt een oxymethylendioxykaneelzuur te zijn.

Verder noemen wij nog het usninezuur, dat in vele mossorten, *Usnea* enz voorkomt, alsmede het β usninezuur uit *Cladonia rangiferina*, dat zooals wij reeds (blz. 629) aangaven het β -orcine levert.

Het cetraarzuur is voorhanden in *Cetraria islandica* en het vulpinezuur in *Cetraria vulpina*. Dit geeft bij koking met barytwater onder andere α toluylzuur, bij koking met kaliloog oxatolylzuur $C_{16}H_{16}O_3$, dat door verder verhitten met kaliloog oxaalzuur en toluol levert.

Van de **kleurstoffen** bespreken wij vooreerst het brasiline $C_{16}H_{14}O_5$. Het is eene kleurlooze gekristalliseerde stof, die zich uit de extracten van Braziliëhout en Fernambukhout afzet. Het lost in alkaliën met roode kleur op, deze oplossing wordt aan de lucht geoxydeerd en geeft brasileïne $C_{16}H_{12}O_5$; zij wordt door zinkstof ontkleurd, door de lucht komt de kleur onmiddellijk terug. Bij droge distillatie ontstaat resorcine, bij behandeling met salpeterzuur trinitroresorcine.

Het sappanine $C_{12}H_{10}O_4$, uit het hout van *Caesal-*

pinia sappan, geeft met KOH gesmolten resorcine en pyrocatechine en met salpeterzuur behandeld trinitroresorcine. Het is wellicht een tetraoxydiphenyl.

Het haematoxyline $C_{16}H_{14}O_6$ is in het hout van *Haematoxylon campechianum* bevat. Het is kleurloos, gekristalliseerd en geeft met chlooracetyl behandeld een kleurloos hexacetyl derivaat. Het wordt door alkaliën met purperviolette kleur opgelost. De alkalische oplossing wordt door de lucht donkerder en oxydeert zich tot haemateïne, dat door zuren in donkerviolette kristallen wordt afgescheiden; hetzelfde lichaam ontstaat als men bij eene verdunde aetherische oplossing eenige druppels NO_3H voegt. Het haemateïne heeft de formule $C_{16}H_{12}O_6$ en wordt door alkaliën met blauwe kleur opgelost. Door SO_2 en door H-nascens gaat het weer in haematoxyline over. Het haematoxyline geeft bij smelting met KOH pyrogallol.

Het santaline $C_{15}H_{14}O_5$, uit het hout van *Pterocarpus santalinus*, is donkerrood gekleurd en lost in alkaliën met violette kleur op; het geeft bij de smelting met KOH evenals op andere wijzen aromatische lichamen pyrocatechine, resorcine, protocatechuzuur enz.

Het carthamine $C_{14}H_{16}O_7$ is de roode kleurstof uit de saffloer, de bloembladen van *Carthamus tinctorius*. Het is rood en geeft bij smelting met KOH para-oxybenzoëzuur nevens oxaalzuur.

Het chicarood, uit *Bignonia chica*, geeft bij oxydatie anijszuur.

Het luteoline $C_{20}H_{14}O_8$, uit de *Reseda luteola*, geeft met KOH gemolten phloroglucine en protocatechuzuur.

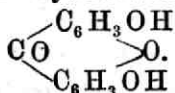
Het curcumine $C_{16}H_{10}O_3$, uit de *Curcumawortel*, is geel, gekristalliseerd en lost in alkaliën (ook in oplossingen van koolzure alkaliën) met bruinroode kleur op; bij oxydatie, bij droge distillatie, bij smelting met KOH

ontstaan aromatische lichamen protocatechuzuur, para-oxybenzoëzuur enz.

Het chrysine $C_{17}H_{10}O_4$ komt voor in de knoppen der populieren. Het lost in alkaliën met intensief gele kleur op. Het laat zich bromeeren, nitreeren enz. Bij verhitting met zinkstof levert het benzol en toluol, bij koking met kaliloog ontstaan benzoëzuur, azijnzuur, phloroglucine en methylphenylketon.

Nevens het chrysine komt eene methylchrysine, het tectochrysine, voor, dat dezelfde producten levert bij koking met kaliloog en ook uit het chrysine verkregen kan worden.

Het euxanthinezuur wordt verkregen uit Purree, dat het magnesiumzout is van euxanthinezuur en als gele kleurstof uit Indië wordt aangevoerd. Het euxanthinezuur is eene fraai kristalliseerende zelfstandigheid van de samenstelling $C_{19}H_{16}O_{10}$, die met de halogenen substitutieproducten levert, bij verhitting H_2O , CO_2 en euxanthon $C_{13}H_8O_4$ geeft, evenals bij de behandeling met geconcentreerd SO_4H_2 . Door smelting met KOH ontstaat eerst euxanthonzuur, daarna hydrochinon. Het euxanthon zou een carboneïne van hydrochinon kunnen zijn, bv.



Het gentianine of gentisine $C_{14}H_{10}O_8$ komt voor in de wortels van *Gentiana lutea*. Het is met intensief gele kleur in alkaliën oplosbaar, geeft met acetylchloride een diacetyl derivaat, met KOH gesmolten ontstaan azijnzuur, phloroglucine en dioxybenzoëzuur (dat bij verhitting hydrochinon geeft).

Vele stikstofhoudende verbindingen, die zich als aminen gedragen, hebben den naam van **alkaloiden** gekregen.

Zij komen gewoonlijk in de planten voor gebonden aan zuren. Zij worden dus door basen in vrijheid gesteld. Zij worden alle door looizuren, door phosphormolybdeen-zuur, kaliumkwikjodide, kaliumcadmiumjodide en kaliumbismuthjodide uit hunne oplossingen neergeslagen en kunnen uit deze neerslagen door alkaliën of barythydraat weer vrij gemaakt worden. De meeste geven, door jood in KJ opgelost bij de oplossingen der HCl-verbindingen te voegen, fraaie donker gekleurde verbindingen met jood: polyjodiden. Slechts drie zijn er vloeibaar en zuurstofvrij, alle andere zijn vast en bevatten zuurstof. De drie eerste zijn: het reeds vroeger (blz. 487) genoemde coniïne $C_8H_{15}N$ uit *Conium maculatum*. Het is eene kleurlooze vloeistof met onaangename reuk, die zich aan de lucht kleurt, het is in warm water minder oplosbaar dan in koud. Het is zeer vergiftig. Het is een secundair amine, dat met salpeterigzuur azoconydrine $C_8H_{16}N_2O$ geeft, waaruit met P_2O_5 een koolwaterstof C_8H_{14} conyleen genaamd, die homoloog is met acetyleen, gevormd wordt. Het coniïne heeft vermoedelijk de samenstelling:



Tevens komt een vast zuurstofhoudend amine in de *Conium* voor, nl. het conydrine $C_8H_{17}NO$. Het gaat door P_2O_5 en ook door Na in coniïne over.

Het tweede is het nicotine, dat in de tabak (*Nicotiana tabacum*) voorkomt. Het heeft de empirische samenstelling $C_{10}H_{14}N_2$ en is een tertiair diamine, dat in water oplosbaar en zeer vergiftig is en een verdoovenden reuk heeft. Met broom in aetherische oplossing te zamen gebracht geeft het dibroomnicotine, dat kristalliseert. Bij oxydatie ontstaat nicotinezuur $C_6H_5NO_2$, dat goed kristalliseert en zich als een amidozuur gedraagt. Door distillatie van dit zuur met kalk, of door verhitten met broom en water, krijgt men pyridine (blz. 486).

Het derde is het sparteïne $C_{15}H_{26}N_2$, uit *Spartium scoparium*, het is ook een tertiair diamine.

Van de vaste zuurstofhoudende alkaloiden hebben wij reeds aangehaald atropine (blz. 676). Wij vermelden hier nog dat het een tertiair zeer gemakkelijk ontleedbaar amine is, hetwelk bij oxydatie met kaliumdichromaat en zwavelzuur benzoëzuur geeft en met cyaangas in alcoholische oplossing eene bloedroode kleur aanneemt.

Het sinapine, reeds blz. 341 vermeld, heeft de samenstelling $C_{16}H_{23}NO_5$; men vindt het in het zaad van *Sinapis alba* als rhodaanwaterstofzuurzout. Hieruit kunnen andere zouten verkregen worden, maar het vrije amine ontleedt zich gemakkelijk in choline en sinapinezuur (blz. 712). Caffeïne en theobromine, die ook door sommigen tot de alkaloiden gerekend worden, zijn reeds behandeld blz. 390.

Het piperine is reeds blz. 715 besproken.

Het narcotine, waarvan reeds blz. 634 en 638 sprake is geweest, is eene fraai kristalliseerende in koud water bijna onoplosbare stof, die in opium voorkomt. Het heeft de samenstelling $C_{22}H_{23}NO_7$ en is in aether oplosbaar. Door verhitting met ClH , HJ of met eenigszins verdund zwavelzuur gaan er achtereenvolgens drie methylgroepen uit en ontstaan er drie andere aminen. Door verhitting met water splitst het zich in meconine en cotarnine, ook bij verwarming met verdund zwavelzuur en bruinsteen geeft het, nevens opiaanzuur, cotarnine, dat ook gevormd wordt bij behandeling met verdund salpeterzuur. Het cotarnine heeft de samenstelling $C_{12}H_{13}NO_3$ is kleurloos, gekristalliseerd en evenals het narcotine zelf in kaliloog onoplosbaar. Bij de koking met verdund salpeterzuur ontstaan, nevens methylamine-nitrat, cotarninezuur $C_{11}H_{12}O_5$ en apophylleenzuur $C_8H_7NO_4$. Het cotarnine gaat met H-nascens

uit Zn en ClH in hydrocotarnine over, door opne-
ming van 2 H-atomen.

Het narceïne $C_{23}H_{29}NO_9$ (zie blz. 639), dat ook in opium voorkomt, is eveneens gekristalliseerd en geeft bij oxydatie hemipinezuur. Het is in aether niet oplosbaar. Behalve narcotine en narceïne zijn er in opium nog vele andere aminen, bv. morphine $C_{17}H_{19}NO_3$; dit is een tertiair amine zooals het gedrag met CH_3J of C_2H_5J , aantoonde waarmede het ammoniumjodiden levert, die door KO H-loog niet ontleed worden, maar wel door Ag OH. Het morphine kristalliseert met 1 molec. H_2O ; zijne oplossing wordt door Fe_2Cl_6 donkerblauw gekleurd. Het is in kaliloog gemakkelijk oplosbaar; in aether bijna onoplosbaar. Bij verhitting met KOH geeft het methyamine. De HCl-verbinding met zilvernitriet in waterige oplossing verwarmd geeft oxymorphine $C_{17}H_{19}NO_4$, dat met Fe_2Cl_6 dezelfde reactie geeft als morphine, doch in waterige NH_3 -oplossing oplosbaarder is dan dit. Door verhitting van morphine met geconcentreerd zoutzuur, met geconcentreerd SO_4H_2 of met eene sterke chloorzinkoplossing ontstaat apomorphine $C_{17}H_{17}NO_2$, dat zich aan de lucht groen kleurt.

Homoloog met het morphine schijnt het codeïne $C_{18}H_{21}NO_3$, dat eveneens in opium voorhanden is. Het vormt groote kleurloze kristallen, die in kaliloog onoplosbaar, in NH_3 -oplossing daarentegen oplosbaar zijn. Het kan ook met één molecuul H_2O in fijne schubjes kristalliseeren. Het is een tertiair amine, dat in aether oplosbaar is. Met natronkalk verhit ontstaan methyamine en trimethyamine. Met broom geeft het monobroomcodeïne en tribroomcodeïne. Met jood geeft het vermoedelijk dijoodcodeïne, met cyaan een dicyaancodeïne. Bij verhitting met geconcentreerde chloorzinkoplossing ontstaat apocodeïne. Door verhitting

met geconcentreerd ClH op 150° C. geeft het methylchloride en apomorphine. Verhit men slechts tot 100° C. dan ontstaat er eene chloorhoudende zelfstandigheid, die men chlorocodide genoemd heeft en de samenstelling $C_{18}H_{20}ClNO_2$ schijnt te bezitten. Het codeïne bevat vermoedelijk eene OH-groep; met azijnzuuranhydride ontstaat een acetylcodeïne; op dezelfde wijze heeft men butyryl-, benzoyl- enz. derivaten verkregen.

De overige opium-alkaloiden noemen wij slechts bij name: thebaïne $C_{19}H_{21}NO_3$, papaverine $C_{21}H_{21}NO_4$, en in sommige opiumsoorten nog meconidine $C_{21}H_{23}NO_4$, laudanine $C_{20}H_{25}NO_4$, codamine $C_{20}H_{27}NO_4$, lanthopine $C_{23}H_{25}NO_4$, cryptopine $C_{21}H_{23}NO_5$, protopine $C_{20}H_{19}NO_5$, laudanosine $C_{21}H_{27}NO_4$, en rhoeadine $C_{21}H_{21}NO_6$, hetgeen ook in *Papaver rhoeas* gevonden is.

Ook in de chinabasten (van verschillende *Cinchona*-soorten) komen alkaloiden voor, waarvan wij hier in de eerste plaats bespreken het cinchonine $C_{20}H_{24}N_2O$ of $C_{19}H_{22}N_2O$. Het is eene fraai kristalliseerende, in water en aether zeer moeilijk oplosbare, kleurlooze zelfstandigheid. Het schijnt door verhitting met een weinig verdund zwavelzuur in een niet kristalliseerend isomeer over te gaan. Het is een tertiair amine, want het vereenigt zich direct met CH_3J tot een ammoniumjodide. Het cinchonine en zijne zouten worden door het licht ontleed. Het neemt door H-nascens 2 H-atomen op en geeft hydrocinchonine, dat niet kristalliseert.

Met chloor geeft het een dichloorcinchonine, met broom een mono- en dibroomcinchonine. Het monobroomcinchonine gaat door KOH of door AgOH in oxycinchonine $C_{20}H_{23}(OH)N_2O$ over. Ook door de inwerking van NO_2H ontstaat een oxycinchonine. Het cinchonine geeft met rookend zwavelzuur een ul-

fozuur. Bij verhitting met geconcentreerd ClH op 150°C . ontstaat eene zuurstofvrije chloorhoudende stof, die men chlorocinchonide genoemd, en de formule $\text{C}_{20}\text{H}_{23}\text{ClN}_2$ gegeven heeft. Het cinchonine schijnt dus ééne OH -groep te bezitten.

Zuurchloriden als acetylchloride, benzoylchloride, geven derivaten, die nog steeds aminen zijn, maar PCl_5 schijnt er niet op te werken.

Door oxydatie zijn verschillende lichamen verkregen, bv. door NO_3H cinchoninezuur $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$, dat fraai kristalliseert en een violet koperzout levert; door verdere oxydatie ontstaan koolstofarmere lichamen als cinchomeronzuur $\text{C}_{11}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_6$ en chinolzuur $\text{C}_9\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_4$. Uit het cinchomeronzuur ontstaat door natriumamalgama cinchonzuur $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_9$.

Door smeltend KOH ontstaan chinoline en andere aminen, waarover straks.

Nevens het cinchonine komt het isomere cinchonidine voor, dat zich o. a. onderscheidt doordat het in oplossing een linksdraaiend vermogen bezit, terwijl het cinchonine rechtsdraaiend is. Het schijnt eveneens een tertiair amine te zijn, naar zijn gedrag met CH_3J te oordeelen.

In de tweede plaats behandelen wij het chinine $\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$, dat isomeer is met het oxycinchonine. Het is een tertiair amine, daar het zich direct met CH_3J , $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ enz. vereenigt tot jodiden, die door kaliloog niet ontleed worden. Het chinine vormt met water verschillende verbindingen; het is zeer moeilijk in water, maar gemakkelijk in aether oplosbaar en heeft een intensief bitteren smaak. Het chinine zoowel als zijne zouten worden door het licht ontleed, onder vorming eener roode amorphe stof. De oplossingen van de zouten vertoonen soms eene zeer fraaie blauwe fluorescentie, dit doen bv. het zwavelzure, mierenzure, phosphorzure, arsenikzure

zout, maar niet de halogeenwaterstofzure zouten. Ferrocyaanwaterstof, rhodaanwaterstof en de onderzwaveligzuren zouten heffen de fluorescentie op. De oplossingen van de chininezouten worden door toevoegen van een weinig chloorwater en daarna ammoniak smaragdgroen gekleurd. Men heeft deze kleurstof den naam van thalleiochine gegeven. Voegt men vóór het NH_3 ferrocyaanpotassium toe dan ontstaat eene bloedroode kleur.

Met H-nascens uit Zn en $\text{SO}_4 \text{H}_2$ geeft het chinine een hydrochinine, door opneming van 2 at. H. Door de inwerking van KMnO_4 op het ClH-zout, met overmaat van ClH, ontstaat een dihydroxylchinine $\text{C}_{20} \text{H}_{26} \text{N}_2 \text{O}_4$. Met $\text{NO}_2 \text{H}$ geeft het oxychinine $\text{C}_{20} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{O}_3$, onder ontwikkeling van stikstof. Door verhitting met geconcentreerd ClH wordt een chloorhoudend lichaam gevormd, evenals bij het cinchonine. Met rookend $\text{SO}_4 \text{H}_2$ krijgt men een sulfozuur. Door de inwerking van jood op het sulfaat krijgt men o. a. den herapathiet $4 \text{C}_{20} \text{H}_{24} \text{N}_2 \text{O}_2 + 3 \text{SO}_4 \text{H}_2 + 2 \text{HJ} + \text{J}_2$, een polyjodide van het jodosulfaat, dat in groote, bij opvallend licht groen gekleurde, metaalglanzende bladen kristalliseert, die het licht evenals tourmalijn polariseeren.

Zuurchloriden werken op het chinine evenals op het cinchonine. Door verhitting met verdund $\text{SO}_4 \text{H}_2$ gaat het chinine in een isomeer over.

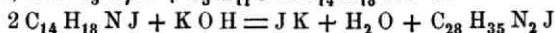
Door verhitting met water op 240°C ., door koken met kaliloog en door smelten met KOH ontstaat chinoline.

Door verhitting met Zn-stof krijgt men aromatische koolwaterstoffen.

Nevens het chinine komt zeer dikwijls een isomeer voor, dat den naam van chinidine draagt.

Het als ontledingsproduct van cinchonine en chinine genoemde chinoline heeft de samenstelling $\text{C}_8 \text{H}_9 \text{N}$ en is de eerste term

eener rij van aminen, die men chinolinebase n noemt. De hoogere termen, lepidine enz. worden eveneens uit de ontledingsproducten van chinine en cinchonine verkregen. Het is niet zeker of deze aminen ook in steenkolenteer voorkomen; men vindt daarin nl. aminen, die dezelfde samenstelling bezitten, maar door kleine verschillen in hun gedrag voorloopig andere namen hebben gekregen, bv. leucoline enz. Door oxydatie van chinine, chinidine en cinchonine met MnO_2 , K beweert men een zuur gekregen te hebben, nl. het dicarbopyrideenzuur, dat ook door oxydatie van picoline bereid is en dat bij verhitting met natronkalk pyridine nevens CO_2 levert; het leucoline geeft ook een zuur, het leucolinezuur, dat met natronkalk verhit pyrrol en aniline levert, met KOH salicylzuur en met glycerine eene kleine hoeveelheid indol. Het chinoline en zijne homologen zijn kleurlooze vloeistoffen, die zich als tertiaire aminen gedragen tegenover jodiden, d.w.z. er zich direct mede verbinden. De zoo ontstaande verbindingen, bv. amylichinolinejodide en amyllépidinejodide geven met kali prachtige joodhoudende kleurstoffen, die evenwel niet zeer bestendig zijn. Deze vormen het zoogenaamde cyanine, bv. $C_9H_7N + C_5H_{11}J = C_{14}H_{18}NJ$ en



Het cyanine is eene blauwe in water onoplosbare, maar in alcohol oplosbare kleurstof, die met zuren ongekleurde verbindingen aangaat, welke evenwel zeer los zijn, zie blz. 14.

In de vruchten van verschillende Strychnossoorten komen ook alkaloiden voor, zooals strychnine, $C_{21}H_{23}N_2O_2$ een fraai kristalliseerend, zich slechts met 1 molecuul van een éénbasisch zuur verbindend, tertiair amine, dat zeer vergiftig is. De methyl- en aethylstrychninehydraten, die door de inwerking van jodiden en $AgOH$ ontstaan, schijnen niet zeer vergiftig te zijn en eene geheel tegengestelde werking uit te oefenen. Het strychnine is in aether niet oplosbaar. Het schijnt met halogenen substitutieproducten te leveren. In koud zwavelzuur opgelost ontstaan door oxydatiemiddelen, als

$K_2 Cr_2 O_7$, $Mn O_2$ enz. violette of purpere kleurverschijnselen. Door $NO_2 H$ ontstaan oxy- en dioxystrychnine $C_{21} H_{22} N_2 O_3$ en $C_{21} H_{22} N_2 O_4$. Opmerkenswaardig is het gedrag van het strychnine met $H_2 S$ of geel zwavelammonium in alcoholische oplossing, er scheiden zich dan oranjerode naalden af van een polysulfide.

Het strychnine gaat in den regel vergezeld van brucine $C_{23} H_{26} N_2 O_4$, een fraai kristalliseerend tertiair amine, dat zich slecht met 1 molecuul van een éénbasisch zuur verbindt. Het geeft met broom een monobroombrucine. Met sterk salpeterzuur wordt het rood gekleurd; bij verwarming ontstaat nevens oxaalzuur eene stof, die men kakoteline genoemd heeft. Met verdund salpeterzuur gaat het in strychnine over; SH_2 geeft ook polysulfiden.

In Veratrumsoorten vindt men het veratrine $C_{32} H_{52} N_2 O_3$, dat zeer heftig niezen veroorzaakt. In Veratrum album komt, nevens veratrine, nog jervine voor.

Uit de wortel van Berberis vulgaris krijgt men het berberine $C_{20} H_{17} NO_4$, dat ook in vele Menispermee en Ranunculaceae is aangetroffen. Het berberine is in de berberis door oxyacanthine begeleid.

Aconitine komt in Aconitumsoorten voor, nevens andere alkaloiden, die men napelline, lycoctonine enz. genoemd heeft.

Colchicine is uit Colchicum autumnale bereid.

Cocaine $C_{17} H_{21} NO_4$ uit de Cocabladen levert bij verhitting met ClH benzoëzuur, methylalcohol en ecgonine $C_9 H_7 NO_3$.

Chelidonine is in de wortel van Chelidonium majus voorhanden.

Hyoscyamine, uit Hyoscyamus niger, splitst zich door koken met barytwater in een zuur, dat of isomeer

of identisch is met het tropazuuren hyoscinezuur heet en in een vluchtig amine $C_6H_{13}N$ hyoscine genoemd.

In de zaden van *Peganum harmala* komen harmaline en harmine voor.

Het corydaline uit *Corydalis* schijnt een tertiair amine te zijn.

Wij kunnen hier verder nog noemen, curarine uit het pijlgift, sanguinarine, buxine, delphinine, cytisine, laburnine enz. benoemd naar de planten, waaruit zij zijn afgezonderd. Van de meeste dezer lichamen is alleen de empirische samenstelling bekend, soms zelfs niet eens met voldoende zekerheid.

REGISTER.

- Abiëtiënzuur 698.
absinthol 690.
acenaphteen 756.
acenaphtyleen 756.
acetaal 185.
acetaatappelzure aethylaether 314.
acetamide 357.
acetanilide 561.
acetenylbenzol 714.
acetofornamide 408.
acetoglycolzuur 286.
acetoguanamine 446.
aceton 194.
acetonen 183.
acetonitril 405.
acetonyluraminezuur 376.
acetonylureum 376.
acetophenon 664.
acetophenonorthocarboonzuur 679.
acetopyrophosphorigzuur 249.
acetowijnsteenzure aethylaether 316.
acetotoluididen 599.
acetylamidoazijnzuur 358.
acetyl 247.
acetylamidophenol 565.
acetylazijnather 298.
acetylazijnzuur 298.
acetylbarnsteenzure aether 300.
acetylbromide 248.
acetylchloride 247.
acetyleyanide 427.
acetyleen 502.
acetyleendicarboonzuur 509.
acetylhydrindinezuur 710.
acetylsatinezuur 710.
acetyljodide 249.
acetylorthoamidoamandelzuur 710.
acetylperoxyde 254.
acetylpropionzuur 301.
acetyltricarballoylzure aether 301.
acetylureum 369.
aconzuur 496.
aconietzuur 320, 321, 496.
aconitine 773.
acridine 720.
acroleine 169, 484, 485.
acroleineammoniak 486.
acrylzuur 289, 485, 488.
additie 136.
adipimaalzuur 314.
adipinezuur 312.
aesculetine 759.
aesculine 759.
aethaan 105.
aethaandisulfonzuur 162.
aethenylamidophenol 565.
aethenyltricarboonzuur 320.
aethers 134.
aether sulphuricus 148.
aetherine 469.
aetherische oliën 140.
aetherol 469.
aethionzuur 163.
aethomethoxaalzuur 308.
aethyl 106.
aethylacetamide 358.
aethylacetanylbenzol 714.
aethylaether 134, 148.
aethylaethyleenaether 161.
aethylalcohol 124, 142.
aethylaldehyde 190.
aethylamine 337.
aethylaniline 558, 559.
aethylbenzoëzuur 666.
aethylbenzol 521, 662.
aethylcampher 692.
aethylcarbaminezuur 347.
aethylcrotonzuur 490.
aethyldisulfide 151.
aethyldisulfocarboonsulfide 281, 284
aethyleen 116, 137, 465 en volgende.
aethyleenchloorhydrine 160.
aethyleenchloride 116, 137.
aethyleendiaceetaat 159.

- aethyleendiamine 337.
 aethyleendiphenylamine 560.
 aethyleenhydramine 341.
 aethyleenmelkzuur 289.
 aethyleenoxyde 162.
 aethylglycocoll 350.
 aethylglycol 159.
 aethylglycolzuur 287.
 aethylhydrazine 455.
 aethylideen 116.
 aethylideenbarnsteenzuur 311.
 aethylideenchlooracetaat 164, 186, 250.
 aethylideenchloride 116, 137.
 aethylideendiacetaat 164.
 aethylideendiaethylaether 164.
 aethylideendiphenylamine 560.
 aethylideenglycol 184.
 aethylideenmelkzuur 290.
 aethylideenoxychloride 188.
 aethylideenoxyulfonzuur 193.
 aethylideenphenyl 670.
 aethylkoolzuur 275.
 aethylkwiknitraat 327.
 aethylmalonzuur 312.
 aethylmelkzuur 293.
 aethylnaphthaline 754.
 aethylnitriet 449.
 aethylnitrolzuur 452.
 aethyloxaalzuurchloride 307.
 aethyloxymerenzuur 275.
 aethylphenol 663.
 aethylphenylhydrazine 584.
 aethylphenylketon 672.
 aethylphosphorzuur 139.
 aethylpropargylaether 508.
 aethylpropylbenzol 660.
 aethylpyrrol 500.
 aethylsiliciumaether 463.
 aethylthiosulfocarbaminezuur 347.
 aethyltoluolen 666.
 aethylureum 368.
 aethylxylolen 666.
 aethylzwavelzuur 131.
 affiniteit 55.
 aggregaattoestand 5
 alanine 352.
 alantol 698.
 alantzuur 698.
 alakreatine 447.
 albuminoiden 394.
 alcohol 142.
 alcoholaten 126.
 alcoholen 74, 121 en volgende.
- alcoholzuren 262,
 aldehydammoniak 186, 193, 340.
 aldehyden 74, 172, 190.
 aldehydezuren 296.
 aldehydharsen 186.
 aldehydodimethylprotocatechuzuur 634.
 aldehydomethylprotocatechuzuur 634.
 aldehydoprotocatechuzuur 635.
 aldehydosalicylzuur 633.
 aldehydovanillinezuur 634.
 aldol 75, 185, 193, 201.
 alizarine 734.
 alizarineamide 735.
 alizarinecarboonzuur 743.
 alkaloïden 765.
 allantoïne 376, 377.
 allantoïnezuur 376.
 allantuurzuur 375.
 allophaanzuur 374.
 allophaanzure aethers 435.
 allotropische toestand 47—49.
 alloxaan 381, 383.
 alloxaanzuur 384.
 alloxantine 381, 385.
 allylaether 481.
 allylalcohol 479, 480.
 allylalcohol, gebroomde 484.
 allylalcohol, gechloorde 483.
 allylamine 479, 483.
 allylaniline 560.
 allylazijnzuur 489.
 allylbenzol 701.
 allylcarbonylamine 482.
 allylchloride 479.
 allyleyaanamide 483.
 allyleyanide 479, 482.
 allyldimethylcarbinol 484.
 allyleen 497, 506.
 allyljodide 169, 480.
 allylketon 488.
 allylkwikjodide 480.
 allylmercaptan 481.
 allylmostaardolie 482.
 allyloxalaat 480.
 allyl β oxybaterzuur 494.
 allylphenol 702.
 allylsulfide 481.
 allylthiocyanaat 482.
 allylthiourem 483.
 allylzwavelzuur 481.
 aloë 706.
 aloïne 706, 737, 741, 760.
 aluminiumacetaat 236.
 aluminiumverbindingen 464.

- amalinezuur 391.
 amandelolie aetherische, bittere 607.
 amandelzuur 665.
 amarine 610.
 amiden 354, secundaire 408.
 amidoacetamide 365.
 amidoethylsulfonzuur 353.
 amidoalcoholen 338.
 amidoazobenzol 580.
 amidoazonaphthaline 754.
 amidoazophenyleen 582.
 amidoazijnzuur 345, 348.
 amidobarbituurzuur 382.
 amidobenzol 557.
 amidodicyaanzuur 443, 448.
 amidodiimidophenol 571.
 amidodiimidoresorcine 571.
 amidodiphenyl 719.
 amidoformamide 366.
 amidoglutaarzuur 353.
 amidogroep 88, 329.
 amidomalonzuur 353.
 amidomelkzuur 352.
 amidomethaan 329.
 amidomierenzuur 345, 346.
 amido-oxindol 711.
 amidopropaan 329.
 amidopropionzuur 345, 352.
 amidosuccinaminezuur 366.
 amidotoluolen 598.
 amidoxylofen 630.
 amidozuren 343, synthese 410.
 aminen 329, 364, 404, 423, 436, 450.
 aminezuren 363.
 ammeline 443.
 ammeline 443.
 amorph 9.
 amygdaline 208, 406, 608, 759.
 amyralcohol 125.
 amyraldehyde 194.
 amylobenzolen 699.
 amylochinolinejodide 772.
 amylofen 467.
 amylolepidinejodide 772.
 amyloïde 212.
 amylofen 209.
 amyryne 698.
 anethol 612, 702.
 angelica-aldehyde 487.
 angelicazuur 490.
 anhydriden 246.
 aniliden 561.
 anilidomierenzure aether 561.
 aniline 557.
 anilinekleurstoffen 657.
 anilineoranje 598.
 anilinepurper 601.
 anilinezwart 588.
 anisol 531, 534.
 anol 702.
 anthraceen 728.
 anthraceencarboonzuur 742.
 anthraceendichloride 731.
 anthraceendihydruur 730.
 anthraceenhexahydruur 730.
 anthraceenhydraurhydrochinon 736.
 anthracenoranje 741.
 anthrachinon 731, 732.
 anthrachinonbichloride 733.
 anthrachinoncarboonzuur 742, 743.
 anthrachinondisulfozuur 740.
 anthrachryson 739.
 anthraflavinezuur 737.
 anthragalol 739.
 anthrahydrochinon 732.
 anthranilzuur 625, 709.
 anthranol 732.
 anthrapurpurine 739.
 anthraxanthinezuur 738.
 β anthrol 732.
 anijsalcohol 606.
 anijsaldehyde 612.
 anijszuur 534, 620.
 apocodeïne 768.
 apomorphine 768.
 apophylleenzuur 767.
 aposorbinezuur 319.
 appelzuur 313.
 arabine 216.
 arabinose 215.
 arachinezuur 242.
 araeometers 87.
 arbutine 539.
 arsinen 459.
 arsoniumverbindingen 459.
 asparagine 366, 388.
 asparaginezuur 353.
 atmolyse 11.
 atomen 26.
 atoomgewichtsbepaling 38.
 atoomtheorie van Dalton 34.
 atoomverbindingen 29.
 atoomverschuiving, intramoleculaire 195.
 atropazuur 676, 706.
 atropine 767.
 aurantia 569.
 aurine 653.
 Avogadro, theorema v. 31.

- azaleïne 658.
 azelaïnezuur 312.
 azobenzol 579.
 azodiphenylblauw 587.
 azolitmine 596.
 azophenol 580.
 azophenylaethyl 586.
 azophenyleen 720.
 azoverbindingen 572.
 azoxybenzol 586.
 azuline 654.
 azulminezuur 407, 430.
 azurine 654.
 azijnzuur 232, 235.
 azijnzuuranhydride 251.
- Balsems** 697.
 barbituurzuur 380, 387.
 bariumcarbonaat 271.
 barnsteenzuur 309.
 barnsteenzuuranhydride 310.
 bassorine 216.
 beenkool 42.
 behenolzuur 509.
 behenoxyzuur 509.
 behenzuur 242.
 benzaldehyde 607.
 benzalverbindingen 601.
 benzamide 627.
 benzerythreen 758.
 benzhydrol 648.
 benzhydrylaceticarboonzuur 679.
 benzhydrylphenol 649.
 benzhydrylzuur 649.
 benzidine 585, 719.
 benzil 668.
 benzilzuur 670.
 benzine 94.
 benzochinon 539, 540.
 benzoëzuur 613.
 benzoëzuuranhydride 626.
 benzoïne 668.
 benzol 512—522
 benzoldicarboonzuren 635.
 benzolhexabromide 524.
 benzolhexacarboonzuur 643.
 benzolhexachloride 524.
 benzolhexahydraat 524.
 benzolmetadisulfozuur 547.
 benzolorthoalcoholzuur 632.
 benzolpentacarboonzuur 643.
 benzolsulfochloride 545, 546.
 benzolsulfozuur 546.
 benzoltetracarboonzuren 642.
- benzoltetrachloride 526.
 benzoltrisulfozuur 549.
 benzolzwaveligzuur 545, 546.
 benzonitril 627.
 benzophenon 645, 647.
 benzophenonchloride 648.
 benzoylaceto-orthocarboonzuur 679.
 benzoylcarbinol 664.
 benzoylchloride 626.
 benzoylcyanide 665.
 benzoyldimethylaniline 648.
 benzoylisophtaalzuur 649.
 benzoylmierenzuur 664, 666.
 benzoylperoxyde 626.
 benzoylphenol 648.
 benzpinakoline 671.
 benzpinakon 671.
 benzylacetaat 602.
 benzylalcohol 605.
 benzylaldehyde 607.
 benzylamine 602.
 benzylazijnzuur 673.
 benzylbenzol 650.
 benzylbromide 604, 605.
 benzylchloride 601.
 benzylecyanide 602, 664.
 benzyldisulfide 602.
 benzylideenchloride 602.
 benzylideenverbindingen 601.
 benzylisophtaalzuur 649.
 benzyljodide 604, 605.
 benzylmercaptaan 602.
 benzylmethylketon 672.
 benzylnaphtaline 756.
 benzylnitraat 602.
 benzylphenol 646.
 benzylsulfide 602.
 benzylsulfonzuur 602.
 benzylverbindingen 601.
 benzylxylolen 647.
 berberine 773.
 berlijnsch blauw 416.
 betaïne 343, 351.
 bèta-orceïne 629.
 betuline 698.
 bezoarsteenen 699, 723.
 bibroombarbituurzuur 381.
 bierazijn 283.
 bihydrocarboxylzuur 644.
 bismuthverbindingen 461.
 bitterstoffen 760.
 biureet 374.
 blauwzuur 406.
 bleu de Lyon 661.

- bleu Nicholson 661.
 boortriaethyl 461.
 boriumverbindingen 461.
 borneodambose 217.
 borneol 691, 693.
 bornesiet 217.
 boterzuur, normaal 239.
 brasileïne 763.
 brasiline 538, 763.
 brassidinezuur 492.
 brassinezuur 491.
 brassylzuur 312.
 bromoform 113.
 broomazijnzuur 260.
 broomchinon 541.
 broomcyaan 433.
 broommalophtaalzuur 636.
 broomnitroaethaan 451.
 broompikrine 453.
 brucine 773.
 butaan 105.
 butalanine 352.
 butylalcohol 125.
 butylaldehyde 194.
 butylisothiocyanaat 440.
 butylbenzolen 699.
 butyleen 466.
 butylglycol 186.
 buxine 774.
- Caffeidine 391.
 caffeine 390.
 calciumcarbonaat 271.
 calciumsaccharaat 214.
 camphoen 682, 688.
 campher 689, 693.
 camphernatrium 692.
 campherzuren 693, 695.
 camphocarboonzuur 692.
 campholeen 695.
 campholzuur 691, 693, 694.
 camphoronzuur 693.
 campobellogeel 752.
 caoutchouc 699.
 caprinezuur 242.
 capronzuur, normaal 242.
 caproylalcohol 145.
 caramel 214.
 carbacetoxylyzuur 295.
 carbamide 366.
 carbaminezuur 346.
 carbazol 719.
 carbazoline 720.
 carbimide 434.
- carbinol 123.
 carbolzuur 531.
 carbonaten 267.
 carbonyl 182.
 carbonylaminen 425.
 carbonyldisulfaethyl 281, 284.
 carbonylureum 369, 373.
 carbopyrrolamide 500.
 carbopyrrolzuur 500.
 carbostyryl 707.
 carbothialdine 193.
 carboxyl 88.
 carboxylzuur 644.
 carbylaminen 422, 482.
 carnine 390.
 carpeen 763.
 carthamine 764.
 cartilageïne 399.
 carvacrol 677, 696.
 carvacrotinezuur 680.
 carveen 688.
 carvol 677, 695.
 caryophylline 690.
 cascarilline 761.
 caseïne 397.
 catechine 536.
 catechuloozuur 623.
 cellulose 211.
 cerebrine 207.
 cerotinezuur 243.
 cerylalcohol 146.
 cetraarzuur 763.
 cetylalcohol 146.
 chelidonine 773.
 chelidoonzuur 501.
 chenoataurocholzuur 359.
 chicarood 764.
 chinaloozuur. 623, 624.
 chinazuur 538, 624.
 chineesche was 146.
 chinhydron 540, 541.
 chinidine 771.
 chinine 770.
 chinizarine 736.
 chinizarinehydraur 736.
 chinizarol 736.
 chinoline 770, 771.
 chinolinebasen 771.
 chinon 539.
 chinovine 760.
 chitine 207.
 chlooracetaat 252.
 chlooracetine 160.
 chlooracetylchloride 287.

- chlooraethylsulfonzuur 353.
 chlooranil 541.
 chlooranilzuur 542.
 chloorbenzyl 670.
 chloorbenzylalcohol 605.
 chloorbroombenzol 526.
 chloorchinonen 541.
 chlooreyaan 432.
 chloordioxychinonsulfozuur 548.
 chloorformylchloride 257.
 chloorisatine 710.
 chloorkooloxyde 257.
 choormethyl 109.
 chloormierenzure aethylaether 258.
 chloormierenzuurchloride 257.
 chlooroxynaphtochinon 749.
 chloorphenylmelkzuur 675.
 chloorpikrine 453.
 chloorpropaan, secundair 117.
 chloorstyryl 703.
 chloorthiomierenzuur 281.
 chloraal 198.
 chloraalalcoholaat 198.
 chloraalhydraat 199.
 chloralide 199.
 chlorocodide 769.
 chloroform 112, 199.
 cholesterine 699.
 cholestrophaan 380, 391.
 choline 341.
 cholzuur 359.
 chondrine 207.
 chrysamminezuur 738.
 chrysaniline 657.
 chryszazine 737.
 chryseen 757.
 chryisine 765.
 chrysochinon 758.
 chrysoïdine 581.
 chrysophaanzuur 741, 742.
 eimicinezuur 491.
 einchomeronzuur 770.
 cinchonidine 770.
 cinchonine 769.
 cinchoninezuur 770.
 einchonzuur 770.
 cinnamol 700.
 citraconzuur 495.
 citraconzuuranhydride 495.
 citramaalzuur 314.
 citrawijnsteenzuur 319.
 citreen 688.
 citroenzuur 321.
 citronine 569.
 cobalteyanide 413.
 cobaltieyaankalium 414.
 cobaltieyaanwaterstofzuur 414.
 cocaine 773.
 codamine 769.
 codeïne 768.
 coeruleignon 718.
 colchicine 773.
 collageenen 398.
 collidine 486.
 collodion 211.
 colopheen 688.
 colophonium 697.
 columbine 761.
 comeenzuur 501.
 condensatie 80.
 coniferine 703.
 coniferylalcohol 703.
 conïne 487, 766.
 convolvuline 760.
 conydrine 766.
 copahuveen 689.
 copaivazuur 698.
 copal 698.
 coralline 654.
 corydaline 774.
 cotarnine 767.
 cotarninezuur 767.
 cremor tartari 316.
 crotonaldehyde 186, 193, 486.
 crotonchloraal 487.
 crotonyleen 497.
 crotonzuur 487, 489.
 cryptopine 769.
 cubebeen 689.
 eudbear 596.
 cumaarzuur 705.
 cumarine 705.
 cumidine 672.
 cumidinezuur 642.
 cumine-alcohol 678.
 cuminezuur 678.
 cuminol 678.
 cumol 672.
 cumophenol 672.
 cuproacetaat 237.
 cupriacetaat 237.
 cuprocupricyanide 419.
 cuprocyaanwaterstof 419.
 cuprocyanide 419.
 cuproxanthogenaat 281.
 curarine 774.
 cureumine 764.
 cyaan 88, 429.

- cyaanamide 434, 441.
 cyaananilide 562.
 cyaanazijnzuur 427, 428.
 cyaan-diphenyl 720.
 cyaan-kalium 411.
 cyaan-mierenzure aether 428.
 cyaan-naphthalinen 755.
 cyaan-sulfide 439.
 cyaan-verbindingen 401.
 cyaan-waterstof 405, 439.
 cyaan-zilver 412.
 cyaan-zuur 433, 434.
 cyaan-zuur, aethers van het 436.
 cyaan-zuur-kalium 412.
 cyamelide 435.
 cyamidodimierenzure aether 442.
 cyamidomierenzure aether 442.
 cyaniden 405.
 cyanoforn 426.
 cyanuurzuur 434, 437.
 cyanuurzure aethers 437
 cymol 676.
 cystine 353.
 cytisine 774.
- Damboniet 217.
 dambose 217.
 dampdichtheid, abnormale 83.
 dampdichtheidsbepaling 35, 36, 37.
 daphnetine 760.
 daphnine 760.
 decahydronaphthaline 746.
 dehydraceetzuur 300.
 delphinine 774.
 desoxaalzuur 321.
 desoxybenzoin 668.
 dextrine 209.
 dextrose 203.
 diacetamide 360.
 diacetenylphenyl 715.
 diacetonamine 186, 195.
 diacetowijsteezure aethylaether 316.
 diacetylpara-amidophenol 565.
 diacetylpyrocatechine 537.
 diacetyluureum 369.
 diaethylaethyleenaether 161.
 diaethylamine 337.
 diaethylaniline 559.
 diaethylbarnsteen-zuur 312.
 diaethylbenzolen 666.
 diaethylcyaanamide 442.
 diaethyl-diaethyleendiamine 338.
 diaethyleendiamine 338.
 diaethylglycocoll 350.
 diaethylhydrazine-ureum 455.
 diaethyloxamide 364.
 diaethyloxaminezure aether 364.
 diaethylphenylphosphine 589.
 diaethylphosphorzuur 139.
 diaethylresorcyazuur 621.
 diaethylsiliciumaether 463.
 diaethylsiliciu-oxide 463.
 diaethylstilbeen 713.
 diaethylsulfon 151.
 diaethyluureum 368.
 dialdaan 487.
 dialdaanzuur 494.
 diallyl 498.
 diallylcarbinol 498.
 diallyloxaalzuur 498.
 diallyluureum 482.
 dialuurzuur 381, 385, 386.
 dialysator 9.
 dialyse 9.
 diamant 45.
 diamidoanthrachinon 741.
 diamidoazobenzol 581.
 diamidobenzolen 570.
 diamidobenzyl 667.
 diamidodiphenyl 585, 719.
 diamidonaphthaline 753.
 diamidonaphtol 753.
 diamidonitrophenol 570.
 diamidophthaline 652.
 diamidothymol 678.
 diamidotoluolen 599.
 diastase 209.
 diaterebinezuur 314.
 diazoamidobenzol 577.
 diazobenzolanilide 575, 577.
 diazobenzolchloride 575.
 diazobenzoldimethylamide 576.
 diazobenzolhydroxyde 576.
 diazobenzolimide 576.
 diazobenzolnitraat 575.
 diazobenzolnitroaethaan 578.
 diazobenzolperbromide 576.
 diazobenzolphenyl 579.
 diazobenzolsulfonzuur-kalium 577, 582.
 diazobroombenzol 577.
 diazochloorbenzol 577.
 diazobenzolnitraat 575.
 diazonitrobenzol 577.
 diazophenol 577.
 diazoverbindingen 572.
 dibenzhydrylbenzol 650.
 dibenzoylbenzolen 650.
 dibenzyl 667.

- dibenzylamine 602.
 dibenzylazijnzuur 673.
 dibenzylbenzol 650.
 dibenzyldisulfozuur 667.
 dibroomaniline 564.
 dibroomanthraceen 731.
 dibroomanthraceentetrabromide 731.
 dibroomcampher 691.
 dibroomcinchonine 769.
 dibroomdibenzyl 667.
 dibroommethaan 112.
 dibroomnitroethaan 451.
 dibroomoxyanthrachinon 734.
 dibroomphenol 532.
 dibutyrylphloroglucine 544.
 dicarbopyrideenzuur 772.
 dichloorabiëtinezuur 698.
 dichlooracetaal 197.
 dichlooracetamide 361.
 dichlooraceton 196.
 dichlooracetylchloride 259.
 dichlooraethaan, symmetrisch 137.
 dichlooraethyleen 477.
 dichlooraniline 564.
 dichlooranthraceen 730.
 dichlooranthraceendichloride 730.
 dichloorazijnzuur 258, 260.
 dichloorbenzylalcohol 605.
 dichloorchinon 541.
 dichloorcinchonine 769.
 dichloordihydroxylchinon 542.
 dichloorglycide 483.
 dichloorhydrochinondisulfozuur 548.
 dichloorisatine 700.
 dichloormethaan 112.
 dichloornaphtalinetetrachloride 747.
 dichloornaphtochinon 748.
 dichloorphenanthreentetrachloride 725.
 dichloorpropyleen 483.
 dicyaanamide 442.
 dicyaandiamide 442, 448.
 dicyaandiamidine 443, 448.
 dicyaandiphenyl 720.
 dicyaannaphtalinen 755.
 dicyaanzuur 443.
 diffusie 25.
 digalluszuur 622.
 digitaline 760.
 diglycolamidezuur 352.
 diglycolzuur 287.
 dihydroxylbenzolen 535.
 dihydroxylbenzylalcoholen 607.
 dihydroxylchinine 771.
 diimidonaphtol 754.
 diisobutyleen 476.
 dijoodbenzolen 526.
 dijoodmethaan 114.
 dijoodphenol 533.
 dilactylzuur 291.
 dilituurzuur 381.
 dimethoxaalzuur 308.
 dimethoxybenzolorthoalcoholzuur 633.
 dimethoxyphenylmethaan 646.
 dimethylacetaal 185.
 dimethylacetylazijnether 299.
 dimethylaethyleen 467.
 dimethylaethylmethaan 106.
 dimethylamine 336, 567.
 dimethylaniline 559.
 dimethylanthraceen 744.
 dimethylanthrachinon 744.
 dimethylarsenicum 459.
 dimethylbarnsteenzuur 312.
 dimethylbenzhydryol 649.
 dimethylbenzolen 629.
 dimethyldiamidobenzol 570.
 dimethyldihydroxylphtalide 632.
 dimethylketon 194.
 dimethylkoffiezuur 706.
 dimethylmalonzuur 312.
 dimethylnaphtylamine 753.
 dimethylparabaanzuur 379, 391.
 dimethylphenylmethaan 647.
 dimethylphosphinezuur 458.
 dimethylpropylbenzol 679.
 dimethylprotocatechuzuur 621.
 dimethylstilbeen 713.
 dimethyltolaan 715.
 dinaphtyl 756.
 dinaphtylacetyleen 757.
 dinaphtylamine 753.
 dinaphtylanthryleen 757.
 dinaphtylketonen 756.
 dinaphtylmethaan 756.
 dinaphtyltrichlooraethaan 756.
 dinitroaethaan 451.
 dinitroamidophenol 570.
 dinitroanilineen 568.
 dinitroanthrachinon 740.
 dinitroarbutine 556.
 dinitrobenzozuren 625.
 dinitrobenzylalcohol 607.
 dinitrobroomphenol 556.
 dinitrocellulose 211.
 dinitrodibenzolen 667.
 dinitrodichloorbenzol 553.
 dinitrodichloormethaan 453.
 dinitrodiphenylmethaan 646.

- dinitrohaloogenbenzolen 552.
 dinitrohydrochinon 556.
 dinitrosonaphtol 752.
 dinitrokresolen 598.
 dinitronaphtalinen 751.
 dinitronaphtol 752.
 dinitrophenolen 554.
 dinitrosoresorcine 550.
 dinitrostilbeen 713.
 dinitrotrichloorbenzol 553.
 diorsellinezuur 595, 632.
 dioxaethylamine 341.
 dioxindol 710.
 dioxyallylbenzol 702.
 dioxyanthrachinon 734.
 dioxyanthrachinoncarboonzuur 743.
 dioxyanthrahydrochinon 736.
 dioxybarnsteenzuur 315.
 dioxybenzoëzuur 620, 621.
 dioxychinondisulfozuur 548.
 dioxydibenzyl 667.
 dioxydiphenyltrichlooraethaan 670
 dioxykaneelzuur 706.
 dioxymaleïnezuur 496.
 dioxynaphtaline 748.
 dioxyphenylpropionzuur 674.
 dioxyphtaalzuur 638.
 dioxystrychnine 772.
 dioxytoluylzuur 632.
 dioxy α toluylzuur 665.
 dioxytrinitroazoxybenzol 586.
 diparadiamidodiphenyl 719.
 diparadibroomdiphenyl 717.
 diparadinitrodiphenyl 719.
 diparaditolyl 720.
 diparadioxydiphenyl 717.
 dipheenzuur 721, 726, 727.
 diphenine 585.
 diphenol 717.
 diphenolaethaan 670.
 diphenyl 521, 528, 717.
 diphenylaethaan 667, 670.
 diphenylaethyleen 668, 712, 713.
 diphenylamidoformylchloride 563.
 diphenylamine 560.
 diphenylazijnzuur 669, 670.
 diphenylchloromethaan 648.
 diphenyldicarboonzuur 720.
 diphenyldiorthodicarboonzuur 726.
 diphenyleenaethaan 728.
 diphenyleenazijnzuur 723.
 diphenyleenglycolzuur 723, 726, 727.
 diphenyleenketon 721.
 diphenyleenmethaan 722
 diphenyleenoxyde 717.
 diphenyleenphenylmethaan 724.
 diphenyleensulfide 718.
 diphenyleentolylmethaan 724.
 diphenylglycolzuur 670.
 diphenylguanidine 562.
 diphenylhydrazine 584.
 diphenylmethyleen 722.
 diphenylmethyleenchloride 648.
 diphenylmethaan 604, 645.
 diphenylol 717.
 diphenylphenylmethaan 721.
 diphenylphosphinezuur 589.
 diphenylrosaniline 661.
 diphenylthio-ureum 562.
 diphenylureum 562.
 diphosphobenzol 589.
 dipropargyl 509.
 disacryl 485.
 dislysine 359.
 distillatie, gefractionneerde 94.
 distillatie 8.
 disulfobenzoëzuur 625.
 diterebeen 688.
 dithiodimethylaniline 566.
 ditolylaethaan 671.
 ditolylaethyleen 713.
 ditolylketon 648.
 ditolylmethaan 647.
 diureidoazijnzuur 376.
 dolomiet 272.
 dulciet 172, 215.
 durol 641.
 durylzuur 642.
 druivensuiker 203.
 druivenzuur 318.
 dynamiet 168.
 Ecgonine 773.
 eikenlooizuur 624.
 eiwit 397.
 eiwitachtige lichamen 392.
 elaidinezuur 491.
 elementairanalyse 56, 57.
 elementen 1
 ellagzuur 723.
 emodine 741, 742.
 emulsine 208, 406.
 eosine 651.
 epichloorhydrine 167.
 erucazuur 491.
 erythriet 169.
 erythrietzuur 295.
 erythrine 170, 632.

erythroglycol 484.
 erythrosine 674.
 erythroxyanthrachinon 734.
 esters 129.
 eucalyne 215.
 eucalypten 689.
 euchroon 643.
 euchroonzure ammoniak 643.
 eudiometer 58.
 eugetinezuur 712.
 euthiochroonzuur 548.
 euxanthinezuur 765.
 euxanthon 765.
 euxanthonzuur 765.
 everniazuur 632.
 everninezuur 632.

Fehling's vloeistof 204.
 fermenten 207.
 ferriacetaat 235, 236.
 ferriyaankalium 417.
 ferricyaanlood 418.
 ferricyaanwaterstof 418.
 ferricyaanzilver 418.
 ferriferrocyanide 416.
 ferrirhodanaat 438.
 ferrocyaankalium 414.
 ferrocyaan koper 416.
 ferrocyaanwaterstof 415.
 ferrocyanide 414.
 ferroferricyanide 418.
 ferroferrocyanide 416.
 ferulazuur 706.
 fibrine 396.
 fibroïne 352, 400.
 filixzuur 544.
 flaveaanwaterstof 430.
 flavopurpurine 739.
 fluorbenzol. 525.
 fluorantheen 758.
 fluoreen 722.
 fluoreenalecohol 723.
 fluoreencarboonzuur 723.
 fluoreenchinon 723.
 fluorenylalecohol 723.
 fluoresceïne 651.
 fluorescine 651.
 formamide 357.
 formanilide 561.
 formiaten 227.
 formonitriël 405.
 franguline 738 759.
 frangulinezuur 738.
 fraxine 760.

fuchsine 658.
 fulminaten 453.
 fulminuurzuur 454.
 fumaarzuur 494.
 furfurine 500.
 furfurol 499.
 furfuuralcohol 500.
 furfuuramide 499.
 Gaidinezuur 491.
 galactose 215.
 galluszuur 542, 622.
 gasanalyse 58.
 gaskool 42.
 gautheryleen 617, 689.
 Gay-Lussac, wet van 30.
 geel bloedloogzout 411, 414.
 geest 143.
 gelatine 399.
 gentiamine 765.
 gentisine 620, 765.
 gistingsamylalcohol 145.
 gistingsmelkzuur 291.
 glanskool 42.
 gluconzuur 295.
 glucosaan 205.
 glucose 202, 203.
 glucose-amine 343.
 glucosiden 206, 759.
 glutaarzuur 311.
 glutamine 366.
 glutaminezuur 353.
 glyceramine 343.
 glycerine 165.
 glycerinephosphorzuur 168.
 glycerinetriëtraat 168.
 glycerinezuur 294.
 glyceryltrichloride 167, 483.
 glychocholzuur 359.
 glycocoll 348.
 glycocollamide 365.
 glycoeyamidine 447.
 glycoeyamine 447.
 glycogeen 210.
 glycol 158.
 glycolamide 362.
 glycoldiaëctine 159.
 glycolen 158.
 glycolide 285, 286.
 glycoluril 377.
 glycolylureum 375.
 glycolzuur 284.
 glycyrrhizine 760.
 glyoxaal 201, 285.

glyoxylzuur 285, 296.
 gomharsen 697.
 goudeyanide 420.
 goudgeel 598.
 graphiet 46.
 graphietoxyde 49.
 grenskoolwaterstoffen 69, 92.
 grenskoolwaterstoffen, normale 79.
 guajacol 537.
 guanaminen 446.
 guanidine 389, 444, 445.
 guanidinoazijnzuur 447.
 guanidino-ureum 448.
 guanine 388.

Haemateïne 764.
 haematoxylie 764.
 haemine 400.
 haemoglobine 207, 400.
 halogeenbepaling 57.
 harmaline 773.
 harmine 773.
 helicine 610.
 helleborine 760.
 hemimelliethzuur 641.
 hemipinezuur 638.
 heptaan 105.
 heptylalcohol 125.
 heptylzuur 242.
 herapathiet 771.
 hesperideen 689.
 hexaan 105.
 hexacetylmanniet 171.
 hexachlooraethaan 116.
 hexachloorbenzol 527.
 hexachloorkoolstof 116.
 hexachloorphenanthreen 725.
 hexahydrophthaaizuur 637.
 hexahydrotetrahydroxylbenzoëzuur 625
 hexahydroxylbenzol 544.
 hexahydroxylol 629.
 hexamethylbenzol 642.
 hexamethyleenamine 190.
 hexamethylisostilbeen 713.
 hexanitrodiphenylamine 569.
 hexanitro-inosiet 217.
 hexa-oxyanthrachinon 740.
 hexa-oxydiphenyl 718.
 hexyleen 498.
 hexylalcohol 125, 145, 146.
 hexyleenalcohol, secundaire 484.
 hexyleenen 472.
 hippuurzuur 359, 614, 627.
 Hoffman's violet 660.

homogeen 6.
 homologe reeks 70.
 homoprotocatechuzuur 665.
 homopyrocatechine 595, 596.
 homovanillinezuur 665.
 homoveratrinezuur 665.
 ionigsteenzuur 643.
 houtazijn 233.
 houtgeest 141.
 houtskool 41.
 hyaenazuur 243.
 hyaline 207.
 hydantoïne 375, 437.
 hydantoïnezuur 375.
 hydracetamide 186, 193.
 hydraminen 338.
 hydratropazuur 673.
 hydrazinen 455, 573, 582.
 hydrazobenzol 584.
 hydrazodiamidobenzol 585.
 hydrazulmine 430.
 hydroabiëtinezuur 698.
 hydrobenzamide 609.
 hydrobenzoïne 668.
 hydrocarboxylaten 644.
 hydrocarpol 763.
 hydrochinine 771.
 hydrochinon 535, 538.
 hydrochinondisulfozuur 548.
 hydrochrysamme 737.
 hydrocinchonine 769.
 hydrocoerulignon 718.
 hydrocotarine 767.
 hydrocumaarzuur 673.
 hydrocuminoïne 678.
 hydrodimethylkoffiezuur 674.
 hydroferulazuur 675.
 hydrokaneelorthocarboonzuur 679.
 hydrokaneelzuur 673, 704.
 hydrokoffiezuur 674.
 hydrokrokonzuur 645.
 hydromelliethzuur 643.
 hydromuconzuur 495.
 hydroparacumaarzuur 674.
 hydrophloron 629.
 hydrophthaaizuur 636.
 dropiperinezuur 712.
 droprehnietzuur 642.
 dryropyromelliethzuur 642.
 hydrosorbinezuur 491.
 hydroterephthaaizuur 637.
 hydrotoluchinon 595, 597.
 hydroxyl 88.
 hydroxylbenzylalcoholen 605.

- hydroxylsulfobenzide 545.
 hydrilzuur 381, 386.
 hygroscopisch 9.
 hyoglycocholzuur 359.
 hyoscine 773.
 hyoscinezuur 773.
 hyosecyamine 773.
 hyotaurocholzuur 359.
 hypogaeazuur 491.
 hypoxanthine 389.
- Imidodiphenyl 719.
 imidoverbindingen 76, 400.
 indifferente stoffen 761.
 indigo 708.
 indigoblauw 707.
 indigokarmijn 709.
 indigotine 707, 708, 709.
 indigowit 709.
 indine 711.
 indisine 601.
 indol 707, 711.
 indulinen 588.
 inosiet 216.
 inuline 213.
 isaethionzuur 163.
 isallyleen 497.
 isanthraflavinezuur 737.
 isatine 709.
 isatinezuur 710.
 isatropazuur 676, 706.
 isatyde 711.
 isoadipinezuur 312.
 isoappelzuur 314.
 isobarnsteenzuur 311.
 isoboterzuur 240.
 isobutylalcohol 145.
 isobutylcarbinol 145.
 isobutyleen 145.
 isobutylorthophenyleen 728.
 isocrotonzuur 488.
 isodiamidoanthrachinon 741.
 isodinitroanthrachinon 740.
 isodiphenylbenzol 722.
 isodulciet 760.
 isoferulazuur 706.
 isohemipinezuur 639.
 isohydrobenzoïne 668.
 isohydroferulazuur 675.
 isohydromelliethzuur 643.
 isohydropropyromelliethzuur 636, 642.
 isomeren 71.
 isomerie, physische 81.
 isonoropiaanzuur 635.
- iso-opiaanzuur 635.
 isophtaalzuur 635.
 isopreen 699.
 isopropylamine 329.
 isopropylazijnzuur 240.
 isopropylcarbinol 145.
 isopurpurine 739.
 isopurpurzuur 555.
 isorcine 595, 596.
 isoterebentheen 682.
 isothiocyanaanzure aether 440.
 iso-uvinezuur 641.
 isovaleryleen 498.
 isovanillinezuur 621.
 isoxylidinezuur 640.
 isureet 445.
 isuvitinezuur 640.
 itaconzuur 495.
 itamaalzuur 314.
 itawijnsteenzuur 319.
- Jalappine 760.
 jervine 773.
 jodoform 114.
 joodanilinen 565.
 joodazijnzuur 260.
 joodbenzol 525.
 joodcyaan 433.
 joodmethyleentrimethylammoniumhydroxyde 338.
 joodstyryl 703.
 Julin's chloorkoolstof 527.
 junipereen 689.
- Kakodyl 459.
 kakodylchloride 459.
 kakodyloxyde 460.
 kakodylsulfide 460.
 kakodylverbindingen 236, 459.
 kakodylzuur 460.
 kakoteline 773.
 kaliumacetaat 236.
 kaliumaethylmonosulfocarbonaat 283.
 kaliumcarbonaat 269.
 kaliumcyanaat 431, 433, 436.
 kaliumferroferrocyanide 416.
 kaliumplatinocyanide 420.
 kalkspaat 271.
 kalksteen 271.
 kaneelalcohol 672, 702.
 kaneelaldehyde 703.
 kaneelorthocarboonzuur 679.
 kaneelzure benzylaether 704.
 kaneelzure kaneelaether 704.

kaneelzuur 673, 703.
 keratine 399.
 ketonalcoholen 201.
 ketonen 181.
 ketonzuren 312.
 kleurstoffen 763.
 knalkwik 453.
 knalzuren zouten 453.
 koffielooizuur 623.
 koffiezuur 674, 706.
 komijnalcohol 678.
 komijnaldehyde 678.
 komijnzuur 678.
 kookpuntsbepaling 86.
 kool 40.
 kooloxyde 255. bereidingswijze 306, 417.
 kooloxydekaliom 644.
 kooloxysulfide 282. bereidingswijze 438.
 koolstof, zuivere, amorphe, bereiding 44.
 koolstof, herkenning 41, 43.
 koolstofverbindingen, herkenning 40, 43.
 koolwaterstoffen 68.
 koolwaterstoffen, verzadigde 69, 92, 107.
 koolwaterstoffen, onverzadigde 69.
 koolzuur 266.
 koolzuurgas 278.
 koolzuurgasbepaling 277.
 kopercarbonaat 273.
 koperlazuur 273.
 kreatine 447.
 kreatinine 447, 448.
 kresol 596.
 kresol 594.
 kresotinezuren 631.
 kristallisatie. gefractioneerde 226.
 kristalliseeren 9.
 krokonzuur 645.
 krijt 271.
 kurkzuur 312.
 kwikaethyl 325, 327.
 kwikaethylhydroxyde 327.
 kwikbutyl 327.
 kwikmethyl 327.
 kwiknaphthyl 750.
 kwikphenyl 528.
 kwikphenylacetaat 528.
 kwikphenylchloride 528.
 kwikphenylhydroxyde 528.
 kwikphenylnitrat 528.
 kwikpropyl 327.
 kyaanmethine 425.

Laburnine 774.
 lactamide 362.

lactaten 292.
 lactide 291.
 lactonzuur 296.
 lactose 214.
 lacturaminezuur 376.
 lactylureum 376.
 lakmoes 596.
 lanthopine 769.
 laudanine 769.
 laudanosine 769.
 laurinezuur 242.
 lecanoorzuur 595, 632.
 lecithine 342.
 legumine 398.
 leiocome 210.
 lepidine 771.
 leucine 352.
 leucoline 772.
 leucolinezuur 772.
 leukaurine 653.
 leukonzuur 645.
 levulinezuur 301.
 levulose 202, 213.
 lichenine 211.
 Lieberman's reactie 530.
 ligroïne 94.
 lithofellinezuur 699.
 loodacetaat 237.
 loodcarbonaat 272.
 loodcarbonaatchloride 276.
 loodsuiker 237.
 loodwit 272.
 looizuur 622.
 lophine 610.
 luteoline 764.
 lutidine 486.
 lutorcine 595, 597.
 lycoctonine 773.

Maclurine 623.
 magdalarood 754.
 magnesiet 272.
 magnesiumaethyl 327.
 magnesiumcarbonaat 272.
 malachiet 273.
 malachietgroen 660.
 malamide 365.
 maleinezuur 494.
 malonylureum 380.
 malonzuur 309.
 maltose 209.
 Manchestergeel 752.
 mangaancarbonaat 273.
 mangaanspaat 273.

- manganicyaankalium 414.
 manganocyaankalium 414.
 manniet 170.
 mannietzuur 295.
 mannitaan 171.
 mannitose 202.
 margarinezuur 242.
 marmar 271.
 Martiusgeel 752.
 massa, moles 24.
 mateodambose 217.
 mateziet 217.
 matricariaeampher 690.
 mauveine 601.
 meconidine 769.
 meconine 633.
 mecoonzuur 501.
 melamine 443.
 mélézitose 208.
 melissinezuur 243.
 melilootzuur 673.
 melissyalcohol 146.
 melitose 215.
 melksuiker 215.
 melkzuur 290.
 melkzuurnitraat 292.
 melliethuur 642, 643.
 mellimide 643.
 melloon 444.
 melloonkalium 444.
 mellophaanzuur 642.
 mengsels, begrensde 20.
 mengsels, onbegrensde 19.
 mentheen 696.
 menthol 696.
 mercaptanen 150.
 mercaptiden 150.
 mercuricyanide 419.
 mercuriformaat 230.
 mercurirhodanaat 438.
 mercurioformiaat 231.
 mesaconzuur 495.
 mesidine 640.
 mesityleen 195, 639.
 mesityleenzuur 640.
 mesitylmethaan 647.
 mesitylol 639.
 mesityloxyde 195.
 mesoxaalureide 383.
 mesoxaalzuur 313.
 metabenzioxyanthrachinon 787.
 metacroleïne 485.
 metadibroombenzol 526.
 metadichloorbenzol 526.
 metadihydroxybenzol 538.
 metadinitrobenzol 551.
 metajoodphenol 533.
 metakresol 594.
 netaldehyde 192.
 metamere lichamen 80.
 metamonochloorphenol 532.
 metanitriline 568.
 metanitrobenzaldehyde 618.
 metanitrobenzoëzuur 625.
 metanitrophenol 553.
 meta-oxybenzaldehyde 612.
 meta-oxybenzoëzuur 616, 619.
 meta-oxybenzylalcohol 606.
 metasulfobenzoëzuur 625.
 metatoluidine 599.
 metatolylaldehyde 630.
 metaxylol 629.
 methaan 93, 105.
 methaankoolwaterstoffen 92—107.
 methenylamidophenol 565.
 methenyldiphenylamine 560.
 methinetrisulfonzuur 164.
 methinetricarboonzuur 320.
 methyl 88, 106.
 methylaal 185.
 β methylacetobarnsteenzure aether 311.
 methylacetylazijnether 299.
 methylacrylzuur 489.
 methylaether 147.
 methylaethylacetaal 185.
 methylaethylaether 134.
 methylaethylaniline 539.
 methylalcohol 124, 141.
 methylaldehyde 189.
 methylalizerine 742.
 methylamine 329, 336.
 methylaniline 559.
 methylanthraceen 741.
 methylanthrachinon 741.
 methylanthracol 763.
 methylarsonzuur 460.
 methylbenzol 591, 592.
 methylbenzophenon 648.
 methylbromide 112.
 methylcampher 692.
 methylcarbylamine 423.
 methylchinizarine 742.
 methylchloroacetol 195, 478.
 methylchloride 109.
 α methylcrotonzuur 490.
 methylcyanide 405.
 methylallylcarbinol 498.
 methylchloroarsenicum 460.

- methyldiphenylamine 561.
 methyldipropylbenzol 679.
 methyleen 112, 471.
 methyleenbromide 112.
 methyleenchloride 112.
 methyleendiphenylamine 560.
 methyleendisulfonzuur 164, 289.
 methyleenglycol 164.
 methyleenhydroxyltrimethylammoniumhydroxyde 339.
 methyleenjodide 114.
 methyleenprotocatechuzuur 621.
 methylgroen 660.
 methylguanidine 447.
 methylguanidinoazijnzuur 447.
 methylhydantoïne 375, 437.
 methylisothiocyanaat 440.
 methyljodide 114.
 methylnaphtaline 754.
 methylnaphtylamine 753.
 methylnonylketon 196.
 methylnorhemipinezuur 639.
 methylnormeconine 633.
 methylphosphine 457.
 methylphosphozuur 458.
 methylpropylbenzol 676.
 methylpropylketon 182.
 methylprotocatechuzuur 537.
 methylsalicylzuur 619.
 methylviolet 660.
 mierenzuur 227. bereiding 305.
 Millon's reagens 396.
 moerasgas 93.
 moleculairgewichtsbepaling 35, 36, 37.
 moleculen 26.
 molecuulverbindingen 29.
 monacetine 159.
 monoamidoanthrachinon 741.
 monobroomanilinen 564.
 monobroombarbituurzuur 381.
 monobroombenzol 525.
 monobroombenzophenon 648.
 monobroombrucine 773.
 monobroomcampher 691.
 monobroomcinchonine 769.
 monobroomcodeïne 768.
 monobroomkaneelzuur 705.
 monobroommethaan 112.
 monobroomphenanthreen 725.
 monobroomphenolen 532.
 monobroomthymochinon 678.
 monobroomtoluolen 594.
 monobroomtrichloorkoolstof 113.
 monochooloracetaal 197.
 monochooloracetamide 361.
 monocholooraceton 196.
 monocholooracetylchloride 259.
 monocholooraethyleen 477.
 monocholooraniline 564.
 monocholooranthraceen 731.
 monocholoorazijnzuur 258, 260.
 monocholoorbenzoëzuur 525.
 monocholoorbenzol 525.
 monocholoorbenzophenon 648.
 monocholoorcampher 691.
 monocholoorchinon 541.
 monochooormethaan 110.
 monochooortoluolen 594.
 monoformine 229.
 monojoedmethaan 114.
 monomethylarsenicumoxyde 460.
 monomethylprotocatechuzuur 621.
 mononitrobenzol 550.
 mononitronaphtaline 751.
 mononitronaphtolen 751.
 mononitrotetabroombenzol 553.
 mononitrotribroombenzol 553.
 mononitrotoluolen 597.
 monophenylrosaniline 660.
 monoresorcinephtalcine 652.
 mono-ureïdoxalzuur 378.
 morinelooizuur 623.
 morphine 768.
 mostaardolie 482.
 mostaardoliën 440.
 mucobroomzuur 500.
 muconzuur 496.
 munjistine 743.
 murexide 386.
 muscarine 342.
 mijngas 93.
 mycose 208.
 myosine 397.
 myristicol 690.
 myristinezuur 242.
 myronzuur 208, 482.
 myrosine 208, 482.
 Napelline 773.
 naphtaalzuur 755.
 naphtaline 744.
 naphtalinedichloride 746.
 naphtalinegeel 752.
 naphtalinesulfozuur 750.
 naphtalinetetrachloride 746.
 naphtalinetetrahydraur 746.
 naphtazarine 749.

- naphthochinon 748.
 naphthoëzuren 755.
 naphthohydrochinon 748.
 naphtolen 747.
 naphtholzwevelzuur 750.
 naphthopikrinezuur 752.
 naphtylaminen 752.
 naphtyleendiaminen 753.
 naphtylindophaan 754.
 naphtylphenylketon 756.
 naphtylpurpurzuur 754.
 narceïne 639, 768.
 narcotine 633, 767.
 natriumacetaat 236.
 natriumacetylazijnether 299.
 natriumamalgama 99.
 natriumcarbonaat 270.
 natriumnitroaethaan 450.
 neurine 342.
 nicotine 766.
 nicotinezuur 766.
 nikkecyanide 413.
 nitrilen 405.
 nitroacetonitril 453.
 nitroaethaan 449, 450.
 nitroamidonaphthaline 753.
 nitrobarbituurzuur 381.
 nitrobenzylalcoholen 607.
 nitrocyaanmethyl 453.
 nitrodibroomphenol 556.
 nitroform 454.
 nitroformiaten 232.
 nitroglycerine 168.
 nitrogroep 449.
 nitrokoolstof 454.
 nitrokoolwaterstoffen 450.
 nitrolzuren 452.
 nitromanniet 171.
 nitroprussidekalium 418.
 nitroprussidewaterstof 419.
 nitroprussidezilver 419.
 nitrosaminen 332, 455, 561.
 nitrosobarbituurzuur 382.
 nitrosobenzol 549.
 nitrosodiaethylamine 337.
 nitrosodiaethylureum 455.
 nitrosodimethylaniline 567.
 nitrosogroep 332, 449.
 nitrosoketon 455.
 nitrosonaphthaline 751.
 nitrosonitropropaan 452.
 nitrosophenol 549, 567.
 nitrosoverbindingen 332, 449, 549.
 nitroverbindingen 449, 550.
 nitroxylolen 630.
 nonylalcohol 125.
 nonylzuur 242.
 norhemipinezuur 638.
 noropiaanzuur 635.
 Octaan 105.
 octochloorphenanthreen 725.
 octylalcohol 125, 146.
 octylzuur 242.
 oenanthylideen 507.
 oliezuur 491.
 ontbrandingstemperatuur 15.
 opiaanzuur 633, 634.
 oplossen 46.
 orceïne 596.
 orcine 595.
 oreoseline 762.
 oreoselon 762.
 orseille 596.
 orsellinezuur 170, 595, 632.
 orthoamidbenzoëzuur 625.
 orthoamidokaneelzuur 707.
 orthoamidophenol 565.
 orthoamidophenylazijnzuur 665.
 orthoamidophenylglyoxylzuur 710.
 orthobenzhydrylbenzoëzuur 649.
 orthobenzoylbenzoëzuur 649.
 orthobenzylbenzoëzuur 649.
 orthodibroombenzol 526.
 orthodichloorbenzol 526.
 orthohydroxybenzaldehyde 610.
 orthojoodphenol 533.
 orthokoolzure aether 275.
 orthokresol 594.
 orthomierenzure aether 229.
 orthomierenzuur 230.
 orthomonobroomphenol 532.
 orthomonochloorphenol 532.
 orthonitraniline 567, 568.
 orthonitrokaneelzuur 797.
 orthonitrophenol 553.
 ortho-oxybenzoëzuur 617.
 ortho-oxykaneelzuur 705.
 ortho-oxy β phenylpropionzuur 673.
 orthophenolsulfozuur 547.
 orthophosphorzure aethylaether 139.
 orthotoluidine 598.
 orthotolylalcohol 630.
 orthotolylaldehyde 630.
 orthotolylchloride 630.
 osseïne 399.
 ostruthine 762.
 oxaalzuur 285, 302 en volgende.

- oxaethyl 126.
 oxaethylamine 341.
 oxaethyltrimethylammoniumhydroxyde 341.
 oxalantine 380.
 oxalaten 306.
 oxalonitril 429.
 oxaluurzuur 378.
 oxalylureum 379.
 oxamide 363.
 oxaminezuur 363.
 oxanilide 562.
 oxanilzuur 562.
 oxatolylzuur 763.
 oxindol 665, 711.
 oxoonzuur 387.
 oxyacanthine 773.
 oxyaethylsulfonzuur 163.
 oxyanthrachinon 734.
 oxyanthachinoncarboonzuur 743.
 oxyazobenzol 579.
 oxyazijazuur 284.
 oxybarnsteenzuur 313.
 oxybenzophenon 648.
 oxycampher 692.
 oxycarboxylzuur 644.
 oxyehinine 771.
 oxycinchonine 769.
 oxychryszine 739.
 oxycitraconzuur 496.
 oxydithiomierenzuur 280.
 oxyglutaarzuur 314.
 oxyglycolylureum 375.
 oxyhydromiconzuur 496.
 oxyisophtaalzuur 637, 638.
 oxyisovitinezuur 640.
 oxyitaconzuur 496.
 oxymaleinezuur 496.
 oxymalonzuur 312.
 oxymethyleendisulfonzuur 164.
 oxymethylsulfonzuur 164.
 oxymierenzuur 266.
 oxymorphine 768.
 oxynaphtochinon 749.
 oxynaphtoëzuren 755.
 oxynaphtylamine 752.
 oxyphenylaethylamine 674.
 oxyphenylamidopropionzuur 392.
 oxyphthalzuren 637.
 oxyphthalzuur 638.
 βoxypropionzuur 289.
 oxypurpurine 740.
 oxypyrowijsteenzuur 314.
 oxysalicylzuur 630.
 oxystrychnine 772.
 oxyterephthaalzuur 638.
 oxytetraldine 193.
 oxythymochinon 678.
 oxytoluylaldehyden 631.
 oxytoluylzuren 631.
 oxytrialdine 186, 193.
 oxytrimesinezuur 641.
 oxytrinitroazoxybenzol 586.
 oxyvaleriaanzuur 301.
 oxyxylolchinon 630.
 oxyzuren synthese 410.
 Paeonine 654.
 palmitinezuur 242.
 palmitolzuur 509.
 palmitoxylzuur 509.
 papaverine 769.
 para-allylphenol 702.
 para-amidophenol 565.
 parabaanzuur 379.
 parabenzhydrylbenzoëzuur 649.
 parabenzoylbenzoëzuur 649.
 parabenzylbenzoëzuur 649.
 parachloorbenzaldehyde 610.
 paraconiïne 487.
 paracumaarzuur 706.
 paracyaan 431.
 paradibroombenzol 526.
 paradichloorbenzol 525, 526.
 paradihydroxylbenzol 538.
 paradiphenylbenzol 721.
 paradiphenylcarboonzuur 720.
 paraffine 93.
 parajoodphenol 533.
 parakresol 594.
 paraldehyde 192.
 paraldol 201.
 paraleukaniline 654.
 paramethylbenzylalcohol 630.
 paramelkzuur 293.
 paramide 643.
 paramonobroomdiphenyl 717.
 paramylum 210.
 paranitraniline 567, 568.
 paranitrobenzylalcohol 607.
 paranitrodiphenyl 719.
 paranitrophenol 553.
 paranthraceen 729.
 para-oxybenzaldehyde 611.
 para-oxybenzoëzuur 616, 619.
 para-oxybenzylalcohol 606.
 para-oxydiphenyl 717.
 para-oxyethylphenylmierenzuur 633.

- βpara-oxyphenylzamidopropionzuur 674.
 Paraphenolsulfozuur 547.
 Paraphenyltolyl 720.
 Paratoluidine 599.
 Paratolylalcohol 630.
 Paratolylphenylazijnzuur 671.
 Paratolylverbindingen 630.
 Paraxylzuur 640.
 Patchoulicampher 694.
 pentaan 105.
 pentabroomaniline 565.
 pentabroombenzol 527.
 pentabroomphenol 532.
 pentachloorbenzol 527.
 pentachloortoluoel 594.
 pentahydroxybenzol 544.
 pentamethylarsenicum 460.
 pentamethylbenzol 642.
 pentamethylstibium 461.
 peptonen 396.
 perbroomaceton 197.
 perbroombenzol 527.
 perchloornaphthaline 747.
 persio 596.
 perthiodicyaanzuur 438.
 petroleum 93, 94.
 petroleumaeather 94.
 peucedanine 762.
 phacomanniet 216.
 phenanthreen 724.
 phenanthreencarboonzuur 727.
 phenanthreenchinon 726.
 phenanthreenchinoncarboonzuur 727.
 phenanthreentetrahydraur 725.
 phenanthrol 725.
 phenetol 534.
 phenochinon 541.
 phenol 531.
 phenolaether 534.
 phenolaethyleenaether 534.
 phenoldicarboonzuur 637, 638.
 phenoldisulfozuur 547.
 phenolen 528.
 phenolmetasulfozuur 547.
 phenolphtaleïne 650.
 phenolphtaline 651.
 phenolsulfozuren 547.
 phenoltrisulfozuur 549.
 phenyl 522.
 phenylacetaat 535.
 phenylacetyleen 714.
 phenylacrylzuur 703.
 phenylaethylalcohol 664.
 phenylaethyleen 700.
 phenylaethylhydrazine 585.
 phenylangelicazuur 712.
 phenylaten 530, 533.
 phenylazijnzuur 592, 664.
 phenylbenzoëzuur 720.
 phenylbenzylketon 668.
 phenylbroomazijnzuur 665.
 phenylbutyleen 712.
 phenylbutylketonen 699.
 phenylcarbylamine 628.
 phenyldisulfide 545.
 phenyleenaethaan 728.
 phenyleenbruin 582.
 phenyleendiaminen 570.
 phenyleendiazijnzuur 667.
 phenyleenmethaan 728.
 phenyleennaphthaline 757.
 phenylglycerine 672.
 phenylglycol 664.
 phenylglyoxyzuur 665.
 phenylhydracrylzuur 676.
 phenylhydrazine 582.
 phenylmelkzuur 675.
 phenylmethaan 592.
 phenylmethylketon 664.
 phenylmierenzuur 613.
 phenyloxycrotonzuur 712.
 phenyloxysulfide 545.
 phenylphosphine 589.
 phenylphosphineoxyde 589.
 phenylphosphoniumjodide 589.
 phenylphosphorwaterstof 589.
 phenylpropiolzuur 715.
 phenylpropionzuur 673.
 phenylpropylalcohol 672.
 phenylpropyleen 701.
 phenylpropylglycolzuur 680.
 phenylpropylketonen 699.
 phenylsulfide 545.
 phenylthio-ureum 562.
 phenyltolylaethaan 671.
 phenyltolylpinakon 671.
 phenylureum 562.
 phenylzuur 531.
 phloramine 565.
 phloretine 544, 675.
 phloretinezuur 544, 663, 675.
 phloridzine 544, 675, 759.
 phloroglucine 542, 543.
 phlorol 629, 663.
 phloron 629, 639.
 phoenicinezwavelzuur 709.
 phoron 195, 695.
 phosgeengas 255, 257.

- phosphenyldichloride 588.
 phosphenylylzuur 589.
 phosphenyloxychloride 589.
 phosphenylsulfochloride 589.
 phosphenylzuur 589.
 phosphidokoolwaterstoffen 456.
 phosphinen 456.
 phosphoniumverbindingen 456.
 phosphorcyanide 459.
 photosantoonzuur 761.
 phtaalzuur 635, 749.
 phtaleinen 650.
 phtalide 632.
 phtalideïne 651.
 phtalidine 651.
 phtalophenon 650.
 phtalylaldehyde 631.
 phtalylazijnzuur 679, 728.
 picoline, 486.
 pikramide 568.
 pikraminezuur 570.
 pikrinezuur 554.
 pikro-erythrine 632.
 pikrotoxine 761.
 pikrylchloride 552.
 pimaarzuur 698.
 pimelinezuur 312.
 pinakoline 195.
 pinakolylalcohol 195.
 pinakon 195.
 pinakonen 184.
 piniët 172.
 piperidine 715.
 piperine 715, 767.
 piperinezuur 715.
 piperonaal 613.
 piperonylalcohol 607.
 piperonylzuur 621.
 pivalinezuur 241.
 plantenalbumine 398.
 plantenfibrine 398.
 plantenslijm 216.
 platinocyaanwaterstof 420.
 plumiërazuur 763.
 podocarpinezuur 762.
 podophylline 762.
 polyglucosen 208.
 polyglycerinen 168.
 polyglycolen 161.
 polymeer 80.
 populine 606.
 potasch 269.
 praecipitatie, gefractioneerde 226.
 prehnietzuur 642.
 primaire plaats 116.
 proef 4, 5.
 propaan 105, 116.
 propalanine 352.
 propargylalcohol 508.
 propargyljodide 508.
 propionitril 423.
 propionylpropionzure aethylaether 298.
 propionzuur 219, 239.
 propyl 106.
 propylalcohol 124, 145.
 propylaldehyde 194.
 propylbenzol 672.
 propylchloride, 117.
 propyleen 466, 479.
 propylglycol 159.
 propylideenchloride 478.
 propylphenol 672.
 protocatechualdehyde 612.
 protocatechuzuur 536, 620.
 protopine 769.
 pseudocumul 640.
 pseudodiallylalcohol 484.
 pseudopurpurine 744.
 pseudo-urinezuur 437.
 purpurine 736, 737, 738.
 purpurineamide 738.
 purpurogalline 542.
 purpuroxanthine 737.
 purpuroxanthinecarboonzuur 743.
 purpurzuur 386.
 pijnhars 697.
 pyreen 757.
 pyreenhexahydruur 757.
 pyridine 486.
 pyridinebasen 486.
 pyrocatechine 535.
 pyrocomeenzuur 501.
 pyrodruivenzuur 294.
 pyrogallochinon 543.
 pyrogallol 542.
 pyrogalluszuur 542.
 pyromecoonzuur 501.
 pyromelliëthzuur 642.
 pyroslijmzuren 499.
 pyroterebinzuur 490.
 pyrowijnsteenzuur 311.
 pyrrol 500.
 pyrrolrood 500.
 pyvurle 377.
 Quartenylyzuur 488.
 quassiïne 761.
 quaternaire plaats 117.

quercetine 544, 760.
querciet 172.

Ratanhialooizuur 624.
resorceenaldehyde 631.
resorceendicarboonzuur 639.
resorcine 535, 538.
resoreylaldehyde 613.
recoreylzuur 621.
resten 88.
reteen 758.
rhodaankalium 438.
rhodaanwaterstof 438.
rhodizonzuur 644.
rhoedine 769.
ricinusoliezuur 492.
rietsuiker 214.
robinine 760.
rocellazuur 312.
rood bloedloogzout 417.
rosanaphthylamine 754.
rosemarijnolie 690.
rosolzuur 611.
rubeaanwaterstof 430.
ruberythrinezuur 735.
rufigalluszuur 740.
rufiopine 740.
rutine 760.
rutylieden 507.

Saccharose 214.
saffraansurrogaat 598.
safraninen 600.
salicine 759.
salicylaldehyde 610.
salicyligzuur 610.
salicylzuur 531, 616, 617.
saligenine 605.
saliretine 606.
salpeterigzure aethers 153.
salpeterzure aethers 153.
sanguinarine 774.
santaline 764.
santonine 761.
santoninezuur 761.
saponine 760.
sappanine 763.
sarcine 389.
sarkosine 350.
scheidrechter 10.
schiekatoen 211.
Schweinfürter groen 238.
Schweitzer's reactief 211.
scoparine 544, 762.

sebaceinezuur 312.
secundaire plaats 116.
sericine 352, 400.
serine 352, 400.
serumalbumine 397.
siliciumverbindingen 462.
silicoheptaan 463.
silicononylalecohol 462.
silicopropionzuur 463.
sinapine 341, 767.
sinapinezuur 341, 712.
sinapoline 482.
sinnamine 483.
slibben 8.
slijmzuur 319.
smelten 46.
smeltpuntsbepaling 85.
snelazijn 233.
soda 270.
solanine 760.
solanidine 760.
soortelijk gewicht van gassen, bepaling 35.
sorbiet 172.
sorbine 215.
sorbinezuur 491, 509.
spaansch groen 237.
sparteïne 766.
spec. gew. bepaling 86.
spermaceti 146.
spiritus 143.
status nascens 22.
stearinezuur 242.
stearolzuur 509.
stearoxylzuur 509.
stibiokaliumtartraat 317.
stibiumverbindingen 461.
stiboniumjodiden 461.
stikstofbepaling 57.
stilbeen 688, 712.
stilbeenbromide 668.
stilbeenchloride 668.
strontianiet 271.
strontiumcarbonaat 271.
structuur, chemische 67.
structuurformules 67.
strychnine 772.
stycerine 672.
stypthinezuur 556.
styracine 702, 704.
styrol 663, 700.
styrolbromide 663.
styrolchloride 663, 701.
styroleenalecohol 664.
styroleenbromide 664.

- styrylalcohol 664.
 substituereen 64.
 succinaldehyde 310.
 succinamide 364.
 succinimide 364.
 succinuurzuur 387.
 succinylchloride 310.
 suikerzuur 319.
 sulfinezuren 153.
 sulfisatyde 711.
 sulfoazijnzuur 289.
 sulfobarnsteenzuur 310.
 sulfobenzide 545.
 sulfocarbonaten 282.
 sulfokoolzuur 282.
 sulfonzuren 152.
 sulfozuren 152.
 sulphocampfylzuur 695.
 sylvinezuur 697.
 synanthrose 213.
 syntoninen 396.

 Talkspaat 272.
 tannine 622.
 tartarus emeticus 317.
 tartronylureum 381, 385.
 tartronzuur 312.
 tartrophtaalzuur 637.
 taurine 353.
 taurocarbaminezuur 378, 437.
 taurocholzuur 354, 359.
 tectoehry sine 765.
 terarylzuur 491.
 terebeen 611, 682, 687.
 terebentheen 682, 684.
 terebentheendihydrochloride 685.
 terebentheenmonohydrobromide 685.
 terebentheenmonohydrochloride 685.
 terebinezuur 314.
 terecampheen 688.
 terephtaalzuur 635.
 terephtalylaldehyde 631.
 terpeen 681.
 terpeenharsen 696.
 terpenen 680.
 terpileen 682, 687.
 terpine 686.
 terpinehydraat 686.
 terpinol 686.
 tetrabroomaniline 565.
 tetrabroomanthraceen 731.
 tetrabroombenzol 527.
 tetrabroomchinon 542.
 tetrabroomfluoresceïne 651.

 tetrabroomkoolstof 113.
 tetrabroommethaan 113.
 tetrabroomphenol 532.
 tetrabroompyrocatechine 537.
 tetrachlooranthraceen 731.
 tetrachloorbenzol 527.
 tetrachloorchinon 541.
 tetrachloorkoolstof 111.
 tetrachloormethaan 111.
 tetrachloorphenanthreen 725.
 tetrachloorphtaalzuur 749.
 tetraethylammoniumhydroxyde 337.
 tetraethylureum 368.
 tetrahydrophtaalzuur 636.
 tetrahydrodioxybenzoltetracarboonzuur 644.
 tetrahydroxylantranceen 735.
 tetrahydroxylbenzolen 544.
 tetrahydroxylol 629.
 tetrajoodkoolstof 114.
 tetrajoodmethaan 114.
 tetrallylammoniumjodide 482.
 tetramethylalleen 498.
 tetramethylalloxantine 391.
 tetramethylammoniumhydroxyde 335, 337.
 tetramethylammoniumjodide 334.
 tetramethylbarnsteenzuur 312.
 tetramethylbenzolen 641, 642.
 tetramethylmethaan 106.
 tetramethylstilbeen 713.
 tetramidochryszine 737.
 tetramidonaphthalinen 753.
 tetranitrochryszine 738.
 tetranitrodiphenylamine 569.
 tetranitromethaan 454.
 tetranitronaphthalinen 751.
 tetra-oxyanthrachinonen 739.
 tetra-oxybenzoldisulfozuur 548.
 tetraphenol 501.
 tetraphenylaethaan 671.
 tetraphenylaethyleen 713.
 tetraphenylmethaan 662.
 tetraphenylureum 563.
 tetraterebeen 688.
 tetraterebentheen 687.
 tetrazonverbindingen 584.
 tetrolzuur 508.
 thalleiochine 771.
 thebaine 769.
 theïne 390.
 theobromine 390.
 thiaceetzuur 252.
 thiaceetzuuranhydride 258.

- thialdine 193.
 thioacetamide 425.
 thioacetone 195.
 thioaethers 151.
 thioalcoholen 150.
 thioaniline 566.
 thioarbaminezuur 348.
 thiochroomzuur 548.
 thiocyanzure aethers 439.
 thiocyanzuren 438.
 thiodiglycolzuur 288.
 thiofurfurol 499.
 thioglycerinen 168.
 thioglycolen 162.
 thioglycolzuur 288.
 thiohydrochinon 546.
 thiokoolzuur 282.
 thiokresolen 595.
 thionuurzuur 382.
 thionuurzuurrammoniak 385.
 thioparaldehyde 194.
 thiophenol 545.
 thioresorcine 546.
 thiosinnamine 483.
 thiosulfocarbaminezuur 347.
 thio-ureum 439.
 thymeen 688.
 thymochinon 678.
 thymohydrochinon 677.
 thymol 677.
 thymotinezuur 680.
 tiglinezuur 490.
 tinverbindingen 463.
 tolaan 714.
 tolaantetrachloride 670.
 tollyleenalcohol 631.
 tollyleenbromide 631.
 tollyleencyanide 667.
 tollyleenverbindingen 630.
 toluchinhydrone 597.
 toluchinon 597.
 toluidinen 598.
 toluol 591, 593.
 toluolsulfozuren 597.
 α toluylaldehyde 664.
 tolyleendiaminen 599.
 tolyleenhydraat 668.
 tolyleenverbindingen 630.
 tolylverbindingen 630.
 tolylzuren 592, 631.
 α toluylzuur 664.
 tolylaminen 630.
 tolyleyanide 667.
 tolylphenyl 721.
 tormentillalooizuur 624.
 raganth 216.
 trehalose 208.
 triacetonamine 195.
 triaethylamine 337.
 triaethylarsineoxyde 459.
 triaethylbenzol 666.
 triaethylbismuth 461.
 triaethylbroomaethylammoniumhydroxyde 339.
 triaethyleendiamine 338.
 triaethylphenylammoniumhydroxyde 559.
 triaethylsiliciumaether 462.
 triaethylsiliciumwaterstof 463.
 triaethylsilicol 462, 463.
 triaethylsulfuurhydroxyde 151.
 triaethylureum 368.
 triaethylvinylammoniumhydroxyde 339.
 triallylmelamine 483.
 triamidoazobenzol 582.
 triamidobenzol 571.
 triamidonaphtalinen 753.
 triamidophenol 571.
 triamidoresorcine 571.
 tribenzylamine 602.
 tribroomaethylureum 381.
 tribroomaniline 564.
 tribroomanthraceen 731.
 tribroombenzol 526.
 tribroomeodeïne 768.
 tribroommethaan 113.
 tribroomnitromethaan 453.
 tribroomphenanthreen 725.
 tribroomphenol 532.
 tribroomresorcine 538.
 tricarballylzuur 301, 320.
 trichlooraetaal 197.
 trichlooracetamide 361.
 trichlooracetylchloride 259.
 trichlooranilinen 564.
 trichloorazijnzuur 258, 260.
 trichloorbenzol 526.
 trichloorerhineon 541.
 trichloorhydrochinonmonosulfozuur 548.
 trichloormethaan 112.
 trichloornitromethaan 453, 554.
 trichloorphenol 532.
 triglycolamidezuur 352.
 trihydrocarboxylzuur 644.
 trihydroxybenzaldehyden 613.
 trihydroxybenzolen 542, 543.
 trihydroxylyxylol 630.
 trijoodmethaan 114.

- trijoodphenol 533.
 trimelliethzuur 641.
 trimesinezuur 641.
 trimethylaethyleen 476.
 trimethylamine 336.
 trimethylazijnzuur 241.
 trimethylcarbinol 123, 145.
 trimethylcarbinolamine 329.
 trimethylmethaan 106.
 trimethylphenylammoniumhydroxyde 559.
 trimethylphosphineoxyde 458.
 trimethylstibine 461.
 trinitroacetonitril 454.
 trinitroaniline 568.
 trinitrobenzol 551.
 trinitrocellulose 211.
 trinitrochlorbenzol 552.
 trinitrodiphenylamine 569.
 trinitromethaan 454.
 trinitronaphtalinen 751.
 trinitronaphtol 752.
 trinitrophenol 552, 554.
 trinitroresorcine 556, 571.
 trioxaethylamine 341.
 trioxindol 710.
 trioxyanthrachinon 739.
 trioxybenzoëzuren 621.
 trioxymethyleen 189.
 trioxynaphtaline 749.
 trioxynaphtochinon 749.
 trioxytriphenylmethaan 653.
 triphenylamine 560.
 triphenylbenzol 722.
 triphenylcarbinol 652.
 triphenyleendiamine 587.
 triphenylmethaan 652.
 triphenylrosaniline 661.
 triphenylureum 563.
 trithiomethyleen 190.
 tropazuur 676, 707.
 tropine 676.
 tunicine 212.
 tyrosine 392, 674.
- Umbellazuur 675.
 umbelliferon 538, 675.
 uramil 382, 385.
 ureïden 373.
 ureïdoaethylsulfonzuur 378, 437.
 ureïdoazijnzuur 437, 375.
 ureïdomierenzuur 373, 374.
 ureïdozuur 373.
 urethanen 346.
- ureum 366,
 areumbepaling 370—372.
 ureumsynthese 435.
 urinesuiker 203.
 urinezuur 382. herkenning 386.
 uroxaanzuur 387.
 usninezuur 763.
 β usninezuur 629, 763.
 uvinezuur 624.
 uvitinezuur 631, 640.
- Valeraldehyde 194.
 valerianaanzuur, 240.
 valyleen 509.
 vanilline 612.
 vanillinealcohol 607.
 vanillinezuur 621.
 veratrine 773.
 veratrol 537.
 veratroylcarboonzuur 666.
 veratrumzuur 537, 621.
 verbindingen, chemische 20.
 verbindingen, physische of mechanische 20.
 verdampen 8.
 verdringing 11.
 vervluchtigen 8.
 verzadiging, gedeeltelijke 225.
 verzeepen 133.
 vesuvine 532.
 vetzuren en vormingswijzen 218.
 victoriageel 598.
 vierwaardigheid van de koolstof 64.
 vinylalcohol 479.
 violaniline 587.
 violet impérial bleu 661.
 violet impérial rouge 660.
 violuurzuur 382.
 vleeschmelkzuur 293.
 vluchtige oliën 140.
 voorloop 191.
 vulpinezuur 763.
- Walschot 146.
 wet der standvastige verhoudingen 2.
 wet der veelvouden 21.
 witheriet 271.
 witlooderts 272.
 wordingsstoestand 22.
 wijnazijn 283.
 wijngeest 143.
 wijnsteen 316.
 wijnsteenzuur 315.

Xanthine 389.
 xanthogeenzuur 281.
 xanthogeenzuurkalium 281.
 xanthopurpurine 737.
 xenylamine 719.
 xeronzuur 496.
 xylenolen 629.
 xyloidinen 630.
 xyloidinezuur 640.
 xyloidine 210.
 xylofen 629.
 xyloolsulfozuren 630.
 xylylverbindingen 680.
 xylylzuur 640.
 αxylylzuur. 666.

IJzercarbonaat 273.
 ijzerspaat 273.

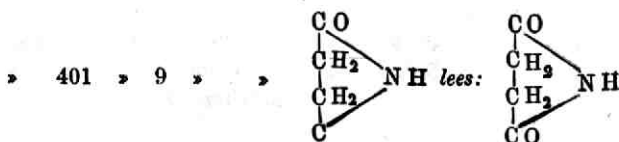
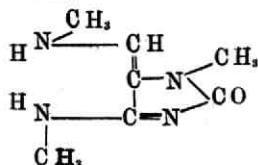
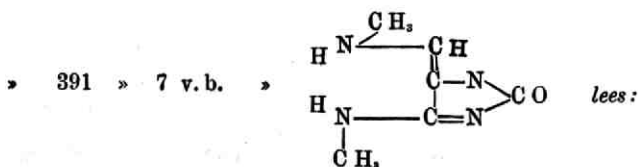
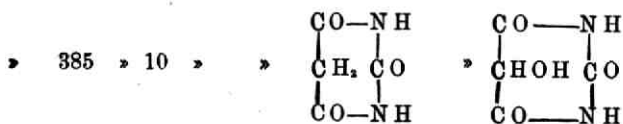
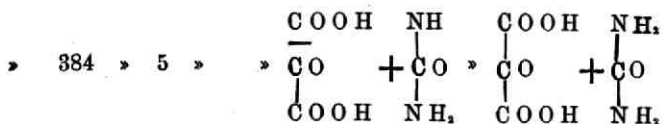
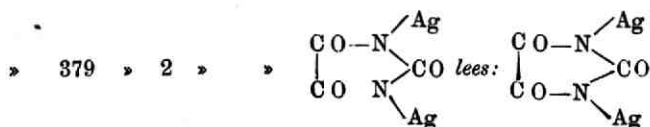
Zetmeel 209.
 zilveraetaat 286.
 zilzercarbonaat 271.

zilverformiaat 231.
 zinkaethyl 322, 325.
 zinkamyl 325.
 zinkbutyl 325.
 zinkcarbonaat 272.
 zinkcyanide 413.
 zinkmethyl 325.
 zinkpropyl 325.
 zinkspaat 272.
 zuren 200, 762.
 zuren, vormingswijzen der 405.
 zuringzout 305.
 zuringzuur 305.
 zuur 75.
 zuuramiden 354.
 zuuranhydriden 244, 246.
 zuurchloriden werking op alcoholen 127.
 zuurhaloiden 244.
 zwartsel 42.
 zwavelkoolstof 279.
 zwavelzure aethers 152.
 zwavelzure aethers, neutrale 147, 153.

VERBETERINGEN.

Bladz.	30	r. 16	v. o.	staat:	onstane	lees:	ontstane
»	34	» 12	v. b.	»	hydragenium	»	hydrogenium
»	48	» 4	v. o.	»	diamant	»	diamant
»	48	» 3	»	»	molecuul	»	molecuul
»	83	» 2	v. b.	»	abnormule	»	abnormale
»	92	» 5	v. o.	»	die	»	dien
»	94	» 3	v. b.	»	ligroïne	»	ligroïne
»	96	» 2	v. o.	»	H O ₂	»	H ₂ O
»	97	» 9	»	»	C O, N ₂	»	C O, Na ₂
»	119	» 5	»	»	dat chloornatrium	lees:	chloor-
					natrium dat		

Blaaz. 126	r. 10	v. b.	staat:	ontleend	lees:	ontleed
» 135	» 10	v. o.	»	bebben	»	hebben
» 142	» 10	»	»	zij	»	hij
» 147	» 12	»	»	Pb o	»	Pb O
» 175	» 8	v. b.	»	bereiden	»	bevinden
» 240	» 11	»	»	johannesbood	»	johannesbrood
» 247	» 11	v. o.	»	Frankrijk	»	Frankrijk
» 320	» 11	»	»	methinetricarboonzuur	lees:	methinetricarboonzuur
» 378	» 12	»	»	monoureïdoxaalzuur	l.:	mono-ureïdoxaalzuur



- Bladz. 406 r. 11 v. o. *staat*: berlijnsch blauw *lees*: Berlijnsch blauw.
- » 416 » 14 » » *bertijnsch blauw lees*: *Berlijnsch blauw*.
- » 440 » 14 v. b. » gesubstitueerde *l.*: gesubstitueerde.
- » 455 » 4 v. o. *lees achter*: over. Op dezelfde wijze gaan ook de andere nitrosaminen in hydrazinen over, bv.
- dimethylnitrosamine $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{N} - \text{N} = \text{O} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ geeft $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ > \text{N} - \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{array}$ dimethylhydrazine
- » 473 r. 10 v. o. *staat*: $\text{= CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHJ} - \text{CH}_2$ *lees*: $\text{= CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CHJ} - \text{CH}_3$
- » 483 » 4 v. b. » allylthioureum *l.*: allylthio-ureum
- » 487 » 9 » » voorbij gaan *lees*: voorbijgaan
- » 561 » 6 » » diaminen *lees*: secundaire aminen
- » 565 » 11 » » paraamidophenol *lees*: para-amidophenol.
- » 586 » 8 » » **azoxybezol** *lees*: **azoxybenzol**
- » 599 » 10 v. o. » acettoluididen » acetotoluididen
- » 599 » 8 » » paraacettoluidide *lees*: para-acetotoluidide.
- » 616 » 3 v. b. » **metaoxybenzoëzuur** *lees*: **meta-oxybenzoëzuur**
- » 617 » 10 » » orthooxybenzoëzuur *lees*: ortho-oxybenzoëzuur
- » 632 » 11 » » pikroerythrine *lees*: pikro-erythrine
- » 637 » 8 » » metaamidobenzoëzuur *lees*: meta-amidobenzoëzuur
- » 637 » 13 » » nitroisophtaalzuur *lees*: nitro-isophtaalzuur.
- » 671 » 3 v. o. » $(\text{C}_6 \text{H}_5)_3 - \text{CO} - \text{C}_6 \text{H}_5$ *lees*: $(\text{C}_6 \text{H}_5)_3 - \text{C} - \text{CO} - \text{C}_6 \text{H}_5$
- » 709 » 11 » » indigocarmijn *lees*: indigokarmijn
- » 724 » 4 » » aethyleenrest » aethyleenrest

LIJST

van eenige der voornaamste elementen, hunne teekens
en atoomgewichten.

Aluminium	Al	27,5
Arsenicum	As	75
Barium	Ba	137
Bismuth	Bi	208
Boor	Bo	11
Broom	Br	80
Cadmium	Cd	112
Calcium	Ca	40
Chloor	Cl	35,5
Chroom	Cr	52,5
Cobalt	Co	59
Fluor	Fl	19
Goud	Au	196
Jood	J	127
Kalium	K	39,2
Koolstof	C	12
Koper	Cu	63,4
Kwik	Hg	200
Lood	Pb	207
Magnesium	Mg	24
Mangaan	Mn	55
Molybdeen	Mo	96
Natrium	Na	23
Nikkel	Ni	59
Phosphor	P	31
Platina	Pt	197,9
Silicium	Si	28
Stibium	Sb	122
Stikstof	N	14
Strontium	Sr	87,5
Tin	Sn	118
Waterstof	H	1
Wolfraam	W	184
IJzer	Fe	56
Zilver	Ag	108
Zink	Zn	65
Zuurstof	O	16
Zwavel	S	32

Dampdichtheidsbepaling volgens Dumas.

Voor de berekening is noodig: 1°. de kennis van het gewicht van den damp bij eene bepaalde temperatuur en drukking, 2°. het gewicht van een even groot volumen lucht of waterstof bij dezelfde temperatuur en drukking. De verhouding tusschen deze beide gewichten is de dampdichtheid ten opzichte van de lucht of van de waterstof. Hieruit wordt in 't eerste geval het moleculair gewicht gevonden door vermenigvuldiging met 28,8, in 't laatste met 2.

Door proefneming kunnen wij vinden: het gewicht a van den ballon met droge lucht gevuld bij de gewone temperatuur t en een barometerstand h . Het gewicht c van den ballon met damp gevuld bij de hooge temperatuur T , waarbij de punt werd dichtgesmolten; zij de barometerstand bij deze weging dezelfde, dus h .

Zij het volumen lucht bij de eerste weging V kubieke centimeters; het gewicht van iederen kubieken centimeter lucht bij de temperatuur t en de drukking $h d_t$, dan is het gewicht van de lucht in den ballon $= V d_t$; het gewicht van den ledigen ballon dus $a - V d_t$. Het gewicht van den damp G bij T zal dan zijn $c - (a - V d_t)$ (1).

In deze formules komt als onbekende voor V , want d_t kan berekend worden. Immers het gewicht van ééne kubieken centimeter lucht bij 0° C. en 760 m.m. is 1,29366 milligrammen, en hieruit vindt men met behulp der wetten van BOYLE en GAY-LUSSAC voor het gewicht bij t° en h m.m. $d_t = 1,29366 \frac{h}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$ (2),

waarin α den uitzettingscoëfficiënt der lucht voorstelt.

V kan direct door proefneming gevonden worden, als men den ballon met kwik van de temperatuur t° vult en de aangewende hoeveelheid meet. Men kan hem echter ook met goed uitgekookt (lucht vrij) gedistilleerd water vullen en wegen en hieruit V berekenen.

Zij het gewicht van den ballon met water van t° gevuld $= b$ en de barometerstand bij deze weging wederom h , dan is $b =$ het gewicht van den ballon, waarvoor wij $a - V d_t$ hebben gevonden, plus het gewicht van V kubieke centimeters water bij t° . Het gewicht van één kubieken centimeter water bij verschillende temperaturen d'_t is in de bijgevoegde tabel aangegeven. Wij hebben dus $b = a - V d_t + V d'_t$, waaruit volgt $V = \frac{b - a}{d'_t - d_t}$ (3).

Dit is dus het volumen bij t° ; wij moeten evenwel het volumen kennen, dat de damp bij de hooge temperatuur T , waarbij de ballon dichtgesmolten werd, innam. Is β de uitzettingscoëfficiënt van glas, dan zal dit volumen V' zijn.

$$V' = V [1 + \beta(T - t)] (4).$$

Door V te vermenigvuldigen met het gewicht d_T van één kubieken centimeter lucht of waterstof bij de temperatuur T en de drukking h , krijgt men voor het gewicht van een volumen lucht of waterstof gelijk aan dat, hetwelk G (1) in dezelfde omstandigheden innam, $V' d_T$ en hieruit de dichtheid van den damp.

$\alpha =$ de uitzettingscoëfficiënt van lucht $= 0,00366$.

$\beta =$ de kubieke uitzettingscoëfficiënt van glas gemiddeld $= 1/40000$.

Gewicht van een kubieken centimeter waterstof bij 0° C. en 760 mm. $= 0,08961$ milligrammen.

Opmerkingen.

a. Het gewichtsverlies, dat de ballon door het wegen in de lucht ondergaat, behoeft, daar alle wegingen bij dezelfde temperatuur en drukking plaats hebben, niet in aanmerking genomen te worden.

b. Het is niet moeielijk de formules op te stellen voor het geval, dat de barometerstand en de temperatuur der omgeving gedurende de verschillende wegingen veranderen; maar wanneer men geene grootere nauwkeurigheid verlangt dan van 1 %, dan zal eene verandering van h van eenige millimeters en eene verandering van t van een paar graden zonder invloed zijn.

c. Men zal ook, indien geen hoogere graad van nauwkeurigheid vereischt wordt, in (3) de grootheid d_t , die vergeleken met d'_t , uiterst klein is, mogen verwaarloozen, en hetzelfde zal men met de uitzetting van het glas mogen doen in (4), zoodat $V' = V$ wordt.

d. De barometerstand H , die door onmiddellijke aflezing van den barometer gevonden wordt, moet eerst tot 0° gereduceerd worden. Wanneer γ de uitzettingscoëfficiënt van kwik is, dan oefent eene kwikkolom van t° dezelfde drukking uit als eene kolom van 0° , die $1 + \gamma t$ maal korter is. Is dus de waargenomen barometerhoogte H , dan is $h = \frac{H}{1 + \gamma t}$. In de meeste gevallen zal intusschen ook deze correctie zonder merkbaren invloed zijn.

$\gamma =$ de gemiddelde uitzettingscoëfficiënt van kwik $= 0,00018$.

e. Is de hoeveelheid stof in den ballon niet voldoende geweest om al de lucht uit te drijven, dan moet de hoeveelheid lucht, die er in gebleven is, weer door meting of weging bepaald worden en haar gewicht zoowel van G als van $V' d_T$ worden afgetrokken.

Dichtheid van water bij verschillende temperaturen.

0° C.	0,99988
1°	0,99993
2°	0,99997
3°	0,99999
4°	1,00000
5°	0,99999
6°	0,99997
7°	0,99994
8°	0,99988
9°	0,99982
10°	0,99974
11°	0,99965
12°	0,99955
13°	0,99943
14°	0,99930
15°	0,99915
16°	0,99900
17°	0,99884
18°	0,99866
19°	0,99847
20°	0,99827
21°	0,99806
22°	0,99785
23°	0,99762
24°	0,99738
25°	0,99714
26°	0,99689
27°	0,99662
28°	0,99635
29°	0,99607
30°	0,99579

Dampdichtheidsbepaling volgens Hofmann.

Voor de berekening is noodig de kennis: 1^e. van het gewicht van den damp bij eene bepaalde temperatuur en drukking, 2^e. van het gewicht van een even groot volumen lucht of waterstof onder dezelfde omstandigheden.

Het gewicht van den damp is bekend, alsmede de temperatuur.

De ruimte, die hij inneemt, wordt of direct afgelezen op eene verdeling, die eens vooral, en wel bij eene lage temperatuur, op de buis is aangebracht, of berekend uit het gewicht van het kwik, dat, eveneens bij eene lage temperatuur, het deel der buis vult, dat door den damp wordt ingenomen. Hierbij zou men eigenlijk de kubieke uitzetting, die dit deel der buis door de verwarming ondergaan heeft, in rekening moeten brengen.

Men moet nu nog de drukking H kennen, waaronder de damp staat. Het bepalen hiervan vereischt eenige omzichtigheid. Stel dat de op 0° C. gereduceerde barometerstand h is en dat de kwikkolom, die in de buis staat, eene drukking uitoefent even groot als die van eene kolom kwik van 0° C. ter hoogte van h' , dan is de drukking die op het kwik in de buis wordt uitgeoefend $h - h'$.

Deze drukking wordt gedeeltelijk door den kwikdamp, gedeeltelijk door den onderzochten damp uitgeoefend. Zij de spanning van den kwikdamp bij T° C. h'' , dan is klaarblijkelijk $H = h - h' - h''$.

Men heeft dus alleen nog h' te bepalen. Nu bestaat de kwikkolom in de buis uit twee deelen, waarvan het bovenste overal de hooge temperatuur T heeft; het benedenste gedeelte daarentegen zal bovenaan dezelfde temperatuur T hebben, maar aan het benedeneinde eene lagere T' , die men afzonderlijk kan bepalen. Is de hoogte van het bovenste deel h_1' , dan staat dit gelijk met eene kolom kwik van 0° C. van

de hoogte $\frac{h_1'}{1 + \gamma T}$. Om evenzoo de lengte h_2' van het benedenste deel op 0° C. te reduceeren, mag men, daar in elk geval dit stuk kort is, er zonder merkbare fout de gemiddelde temperatuur $\frac{1}{2}(T + T')$ aan toekennen; de uitkomst der bedoelde reductie

is dan $\frac{h_2'}{1 + \frac{1}{2}\gamma(T + T')}$ en men vindt ten slotte $h' = \frac{h_1'}{1 + \gamma T} + \frac{h_2'}{1 + \frac{1}{2}\gamma(T + T')}$.

Daar nu volumen, temperatuur en drukking bekend zijn, kan men op dezelfde wijze als bij de vorige methode werd aangegeven, het gewicht van het volumen lucht of waterstof onder deze omstandigheden berekenen.

γ = de uitzettingscoëfficiënt van kwik gemiddeld = 0,00018.

Densiteit van kwik bij 0° C. = 13,59.

Opmerkingen.

a. De correctie, die men voor de uitzetting van het glas zou moeten aanbrengen, is zóó gering, dat zij veilig achterwege gelaten kan worden.

b. Correcties voor de fout van den meniscus en voor de capillariteit zullen geen merkbaaren invloed op het resultaat kunnen uitoefenen, daar zij te klein zijn.

c. Het volumen, dat door het fleschje wordt ingenomen, mag ook om dezelfde reden verwaarloosd worden.

d. De reductie van den barometerstand op 0° C. moet bepaald aangebracht worden wegens de kleine waarde van H , die verkregen wordt door van den barometerstand eene aanmerkelijke hoogte af te trekken. Het is duidelijk, dat eene kleine absolute fout in de barometerhoogte eene vrij groote relatieve fout in H kan opleveren.

e. Gewoonlijk wordt in plaats van $\frac{1}{2}(T + T')$ de temperatuur der omgeving, dus T' genomen.

Spanning van den kwikdamp.

bij graden Celsius.	=	millimeters kwik.
10		0,0268
20		0,0372
30		0,0530
40		0,0767
50		0,1120
60		0,1643
70		0,2440
80		0,3528
90		0,5142
100		0,7455
110		1,0734
120		1,5341
130		2,1752
140		3,059
150		4,266
160		5,900
170		8,091
180		11,00
190		14,84
200		19,90
210		26,35
220		34,70
230		45,35
240		58,82
250		75,75
260		96,73
270		123,01
280		155,17
290		194,46
300		242,15

Dampdichtheidsbepaling.

De hier bedoelde methode noemen wij niet naar een persoon, daar zij vele veranderingen heeft ondergaan, niet alleen wat den aard van het apparaat aangaat, maar ook in de wijze van berekening van het volumen. Nu eens staat de damp onder eene kleinere, dan weder onder eene grootere, soms onder bijna gelijke drukking als die der atmosfeer; dit hangt natuurlijk af van de lengte van het open been. Niet altijd weegt men het uitgevloeide kwik, maar soms bepaalt men ook het gewichtsverlies van het apparaat door de uitvloeijing van het kwik veroorzaakt.

De onmiddellijke gegevens zijn hier het gewicht van den damp en de temperatuur, waartoe hij verhit is. Het volumen dat hij inneemt en de drukking waaronder hij zich bevindt, moeten uit de waarnemingen berekend worden. Zijn deze gevonden, dan gaat de verdere berekening van de dichtheid of van het moleculairgewicht evenals bij de voorgaande methoden.

De stof wordt gewogen in een klein fleschje, dat er geheel door gevuld is of welks inhoud, zoo noodig, door inbrengen van een (gewogen) droppel kwik verkleind wordt, en met het fleschje in het apparaat gebracht, welks gewicht nu bepaald wordt; men vult dan geheel met kwik en weegt weder. Het verschil tusschen deze beide wegingen is het gewicht van het gebruikte kwik; dit zij p en de temperatuur, waarbij de weging heeft plaats gehad, $t^{\circ} \text{C.}$; dan is het volumen van het apparaat (verminderd met het volumen van het fleschje) bij t° $\frac{p}{\delta} (1 + \gamma t)$, waarbij δ de dichtheid van kwik bij 0° is = 13,59 en γ de uitzettingscoëfficiënt van het kwik, gemiddeld = 0,00018. Men vindt hieruit het volumen van het apparaat bij $T^{\circ} \text{C.}$, de temperatuur, waartoe het verhit wordt, door de uitzetting van het glas in aanmerking te nemen; is β de kubieke uitzettingscoëfficiënt van glas = $\frac{1}{40000}$, dan is $V = \frac{p}{\delta} (1 + \gamma t) (1 + \beta (T - t))$.

Om het gezochte volumen van den damp te vinden, moet hiervan afgetrokken worden het volumen van het kwik, dat bij T° nog in het apparaat aanwezig was. Zij het gewicht van het uitgevloeide kwik p' , dan is de hoeveelheid die er in is gebleven $p - p'$ en deze neemt bij T° een volumen in: $\frac{p - p'}{\delta} (1 + \gamma T)$.

Weegt men niet het uitgevloeide kwik, maar het apparaat, dan heeft men dadelijk het gewicht van het kwik, dat er nog in gebleven is, en berekent met dezelfde formule het volumen, dat dit bij T° inneemt. Zij dit V' , dan is $V - V' = V''$ het volumen van den damp bij $T^{\circ} \text{C.}$

Om de drukking te berekenen, bepaalt men het verschil in hoogte van de kwikkolom in de beide beenen van het apparaat, reduceert dit op 0° evenals den barometerstand, telt ze bij elkander op (of trekt af) en vermindert met de spanning der kwikdampen bij T_0 . Men zie hiervoor de vorige methoden.

Nu heeft men alle gegevens ter berekening.

Opmerkingen.

a. Als de spanning van den damp vrij groot is, dan zal de correctie, die de barometerhoogte wegens de temperatuur ondergaan moet, slechts van geringen invloed zijn op de uitkomst.

b. Bij de meegedeelde wijze van berekening is het volumen van het glas van het gebezigde fleschje en den stop daarvan buiten rekening gelaten. Deze fout is zeer gering.

c. Het inwendige volumen van het fleschje kan in rekening gebracht worden; men houde in 't oog, dat door de verwarming dit volumen disponibel wordt en het fleschje zich met kwik vult. Men bepaalt dan door weging van het kwik, dat er in gaat, den inhoud van het fleschje, berekent dien bij T° en telt hem bij het volumen op, dat de damp inneemt. In de meeste gevallen evenwel zal dit verwaarloosd kunnen worden.

d. Gebruikt men in plaats van kwik een metaalmengsel, dan moet hiervan de uitzettingscoëfficiënt en het spec. gew. bij 0° in rekening gebracht worden.

Men vergelijkte Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, 9^{er} Jahrgang S. 1216 en 10^{er} Jahrg. S. 2070, alsmede Annalen der Chemie und Pharmacie, Bd. 187. S. 77.

e. Voor verschillende variaties der methode, wat den vorm van het apparaat aangaat, vergelijkte men behalve de beide voorgaande verhandelingen o. a. nog Ber. d. chem. Ges. 10. S. 641, Annal. d. Ch. u. Ph. 185. S. 199.

f. De uitzettingscoëfficiënt van het kwik verschilt voor verschillende temperaturen, doch eerst in het 6. cijfer achter het decimaalteeken; boven 240°C. , waar dit cijfer 5 bereikt, is men gewend 0,00019 te nemen in plaats van 0,00018.

Volumetrische stikstof bepaling.

Het stikstofgas wordt, na met KOH van CO₂ bevrijd te zijn, boven water gemeten, zóó dat het water binnen en buiten de meetbuis even hoog staat, en dus de drukking binnen de buis door den barometerstand wordt aangegeven. Het gas is evenwel met waterdamp verzadigd bij de temperatuur der omgeving.

Uit het waargenomen volumen moet nu het gewicht berekend worden.

Zij het aantal opgevangen kubieke centimeters = V , bij de temperatuur t° en een barometerstand b , terwijl w de spanning van den waterdamp is bij t° C.

Het gewicht van 1 CC. droog stikstofgas bij 0° C en 760 mm is 1,2566 milligrammen.

Men heeft nu te berekenen hoeveel kubieke centimeters het bij t° C en b mm waargenomen volumen V zou bedragen bij 0° C en 760 mm in drogen toestand en dit aantal met het gewicht van één CC onder die omstandigheden te vermenigvuldigen.

Zij het aldus gereduceerde volumen V' dan is het gewicht $G = V' \times 1.2566$ mgr. De spanning van het gas plus die van den waterdamp houden evenwicht met de drukking der lucht = b . Die van het gas alleen is dus $b-w$.

Als nu het volumen bij $b-w$ gelijk aan V is, dan is het bij 760 mm. $V \frac{b-w}{760}$ en als dit het volumen is bij

t° C., dan zal het bij 0° C. zijn $V \frac{b-w}{760} \times \frac{1}{1 + \alpha t}$.

α = de uitzettingscoëfficiënt der gassen = 0,00366
 w = de spanning van den waterdamp is voor verschillende temperaturen in bijgaande tabel opgegeven.

Spanning van den waterdamp

bij		=	millimeters
graden	Celsius		kwik
0			4,600
1			4,940
2			5,302
3			5,687
4			6,097
5			6,534
6			6,998
7			7,492
8			8,017
9			8,574
10			9,165
11			9,792
12			10,457
13			11,162
14			11,908
15			12,699
16			13,536
17			14,421
18			15,357
19			16,346
20			17,391
21			18,495
22			19,659
23			20,888
24			22,184
25			23,550
26			24,988
27			26,505
28			28,101
29			29,782
30			31,548

Bij blz. 86.

Om de bedoelde correctie te vinden, heet men slechts na te gaan hoeveel de kwikzuil van den thermometer hooger zou staan indien ook het uitstekende gedeelte N (het aantal graden gerekend van het midden der kurk in het kolfje tot aan den top der kwikkolom) de temperatuur T van den damp had en niet de temperatuur t der omgeving (t wordt bepaald door een tweeden thermometer zoodanig tegen den eersten bevestigd dat zijn kwikreservoir zich ongeveer naast het midden van het uitstekende gedeelte bevindt).

De schijnbare uitzettingscoëfficiënt van kwik in glas is 0,000154; dus zal eene kolom kwik, die bij de temperatuur t in de thermometerbuis N graden beslaat, voor elken graad temperatuursverhooging $N \times 0,000154$ graden langer worden. Bij T° zal derhalve de lengte dezer kolom met $N \times 0,000154 (T-t)$ graden zijn toegenomen; dit is de gezochte correctie. Eigenlijk zou men hierin voor T de nog onbekende ware temperatuur van den damp moeten substitueeren, maar aangezien de correctie niet meer dan eenige weinige graden bedraagt, begaat men slechts eene zeer geringe fout door bij hare berekening voor T de ongecorrigeerde temperatuur te stellen.

Ook zij hier opgemerkt dat bij het opgeven van een kookpunt dient vermeld te worden de op 0°C gereduceerde barometerstand, waarbij het is waargenomen, aangezien het hiervan afhangt.

Om kookpunten te kunnen vergelijken zou men ze moeten reduceeren tot de drukking eener kolom kwik van 760 mm bij 0°C . Hiertoe is noodig te weten de spanning der dampen bij verschillende temperaturen, doch deze is gewoonlijk onbekend.

Men heeft voorgesteld voor iedere 2,7 mm onderscheid in barometerstand van den normalen bij het gevonden kookpunt op te tellen of af te trekken $0,1^\circ\text{C}$. Men kan dit doen bij de bepaling van het kookpunt van water en eenige andere lichamen, uit wier dampspanning deze betrekking is afgeleid; maar het is niet toepasselijk op vele andere stoffen, vooral niet op zulke wier kookpunt veel van dat van het water verschilt.

OVERZICHT

van de relatieve plaats, waarop zich eenige elementen
of groepen begeven, bij het vormen van bideri-
vaten van het benzol.

Voorhanden element of groep, staande op 1.	Intredend element of groep				
	Cl	Br	J	SO ₃ H	NO ₂
	gaande op				
Cl	4 (2)	4 (2)	4	4	4 (2)
Br	wordt geëlimineerd.	4 (2)		4	4 (2)
J	wordt geëlimineerd.			4?	4 (2)
OH	4 (2)	4 (2) (3 ?)	4 (2) (3 ?)	4 (2)	4 (2)
SO ₃ H		3		3 (4)	3 (2) (4)
NO ₂	3		wordt geëlimineerd.	3 (2) (4)	3 (2) (4)
NH ₂	4	4	4	4	4 (2)
CH ₃	4 (2)	4 (2)		4 (2)	4 (2) (3 ?)
CO ₂ H	3	3	3	3 (4)	3 (2) (4)
CN		4			3

De tusschen haakjes geplaatste cijfers geven de bijproducten aan;
het vraagteken beduidt: waarschijnlijk, maar niet geheel zeker.