



Een rechtsdraaiend appelzuur

<https://hdl.handle.net/1874/253169>

4

EEN RECHTSDRAAIEND APPELZUUR.

EEN RECHTSDRAAIEND APPELZUUR.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

NA MACTHIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

DR. C. H. C. GRINWIS,

gewoon Hoogleraar in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE,

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag den 15 October 1875, 's namiddags te 3 uren,

DOOR

GUSTAV JACOB WILHELM BREMER,

geboren te Assen.



ASSEN,
VAN GORCUM EN COMP.

Aan mijne Ouders.

Het is mij eene behoefte mijn hartelijken dank te betuigen aan U, Hooggeleerde Heeren, Professoren in de Wis- en Natuurkundige Faculteit, voor al hetgeen gij tot mijne vorming hebt bijgedragen en voor de welwillendheid, die ik steeds van U heb mogen ondervinden.

Dankbaar gedenk ik ook de lessen van wijlen de Professoren VAN REES, MIQUEL en HOEK.

In het bijzonder dank ik U, hooggeachte Promotor, E. MULDER, voor de lessen, die ik van U heb ontvangen en voor de bereidwilligheid, waarmede gij mij steeds en ook meer bepaaldelijk bij het samenstellen van dit proefschrift met uwe hooggewaardeerde raadgevingen hebt willen bijstaan.

EERSTE GEDEELTE.

BESCHOUWINGEN OVER EENIGE WETTEN DER CIRCULAIRE POLARISATIE.

Om te verklaren hoe het mogelijk is, dat het polarisatievlak van gepolariseerde lichtstralen, wanneer deze door bijzondere middenstoffen gaan, kan gedraaid worden, nam FRESNEL ¹⁾ aan, dat ieder rechtlijnig gepolariseerde lichtstraal kan ontbonden worden in twee circulair gepolariseerde, waarvan de eene rechtsom gaat, de andere linksom. De voortplantingssnelheid van deze zou nu verschillend zijn in de verschillende media, die op het gepolariseerde licht inwerken. Wordt de rechtsomgaande straal met de grootste snelheid voortgeplant, dan is de stof rechtsdraaiend, is de snelheid van den linksomgaanden circulairen straal het grootst, dan is de stof linksdraaiend. Schitterend wordt deze hypothese bevestigd door de bekende proef van FRESNEL, waarbij hij gepolariseerd licht laat gaan door eenige beurtelings rechts- en linksdraaiende kwartskristallen, zoo aaneengehecht, dat de brekende hoeken telkens naar den tegengestelden kant zijn gekeerd. Hij kreeg werkelijk twee beelden, die bestonden

¹⁾ Ann. de phys. et chemie, T. xxviii. Poggend. Ann. Bd. xxi.

uit circulair gepolariseerd licht, het eene werd gevormd door rechtsomgaande, het andere door linksomgaande stralen.

Natuurlijk zijn hierdoor nog niet de vragen beantwoord, die zich aan ons opdoen, wanneer wij de verschijnselen van de circulaire polarisatie waarnemen. In de eerste plaats toch wenschen wij iets naders te weten omtrent de reactie van de middenstoffen op die circulaire stralen, die tot gevolg heeft, dat een van beide zich met grootere snelheid voortplant.

Tot nu toe is hierop echter nog geen bevredigend antwoord gegeven en wellicht zullen er eerst nog vele voorafgaande kundigheden moeten verkregen worden, eer die vraag in het algemeen voor oplossing vatbaar is. De feiten wijzen wel op eene bijzondere inwerking van de moleculen eener stof op die van den aether, maar tot nog toe kan men zeker nog geene hypothese stellen, die, uit den aard dier inwerking, verklaart hoe in eenige middenstoffen de beide circulair gepolariseerde stralen met ongelijke snelheid zich kunnen voortplanten. Zeker zou het van het grootste belang zijn, dat hiervoor eene hypothese gesteld werd; ook al moest deze later voor eene andere plaats maken, zou ze groot nut kunnen doen, terwijl dan in het experimenteele onderzoek meer eenheid werd verkregen. Intusschen is het zeer wel mogelijk, dat nog geene genoegzame gegevens voorhanden zijn om dit met eenige vrucht te doen en het zal daarom noodig zijn nog meerdere te zoeken. Uit de feiten trachte men dan wetten af te leiden, welke eens eene theorie zullen kunnen samenstellen.

Men weet, dat de draaiing van het polarisatievlak kan

veroorzaakt worden of door de bijzondere groepeerings van de moleculen van het draaiende lichaam, of door de moleculen zelve. Het eerste heeft plaats bij stoffen, die in kristalvorm op het gepolariseerde licht inwerken, maar die eigenschap verliezen, zoodra ze amorph of in oplossing zijn. Hiertoe behooren: kwarts, natriumchloraat, nikkelbromaat, zinnaber en uranium-natriumacetaat. Om door kwarts en zinnaber, die beide in het hexagonale systeem kristalliseeren, het polarisatievlak der lichtstralen te doen draaien, moet men deze door kristalplaatjes, loodrecht op de hoofdas afgesneden, laten gaan.

Dat de draaiing ook kan veroorzaakt worden door de moleculen zelve blijkt, door dat er stoffen zijn, die in oplossing en zelfs in dampvorm op het gepolariseerde licht inwerken. De in oplossing actieve stoffen zijn alle koolstofverbindingen. Eene stof is er bekend, die in kristalvorm en in oplossing het polarisatievlak doet draaien n.l. watervrij strychninesulfaat. In kristalvorm is het draaiingsvermogen volgens DESCLOIZEAUX ¹⁾ 24 à 25 maal grooter dan in oplossing, wanneer in beide gevallen op den weg van het licht een gelijk getal moleculen zich bevindt. Hierbij wordt de draaiing dan door beide invloeden te gelijk veroorzaakt. GERNEZ ²⁾ vond, dat pomeranzolie, bigaradeolie en terpentijnolie ook in dampvorm het polarisatievlak doen draaien. Hij bepaalde het draaiingsvermogen dier dampen in buizen van 4 meter lengte en vond, dat het bijna volkomen gelijk was aan dat van de vlocistoffen bij gelijke temperatuur.

¹⁾ Comptes rendus XLIV, p. 909.

²⁾ GERNEZ. Annales de l'école normale T. I. Paris 1864.

Biot vond, dat de draaiing in kwarts onderworpen is aan de volgende wetten ¹⁾.

1^o. De draaiing van het polarisatievlak, voortgebracht door een kwartsplaatje loodrecht op de as gesneden, is evenredig aan de dikte van dit plaatje, en is dezelfde voor gelijke plaatjes uit verschillende kristallen gesneden.

2^o. Eenige kristallen doen het polarisatievlak rechts draaien, andere links. Voor eene zelfde dikte van het kwartsplaatje, is de grootte der draaiing, hoe de richting daarvan ook is, altijd dezelfde.

3^o. Wanneer men verschillende kwartsplaatjes op elkander plaatst, dan is de totale draaiing die voortgebracht wordt, gelijk aan de algebraïsche som der draaiingen, door ieder daarvan veroorzaakt, wanneer men het teeken + geeft aan de draaiingen, die in de eene richting plaats hebben, en het teeken — aan die, welke in tegengestelde richting voorvallen.

4^o. De draaiingshoek, die aan de verschillende enkelvoudige kleuren correspondeert, is ten naasten bij omgekeerd evenredig aan het vierkant der golflengte.

Dezelfde wetten schijnen ook door te gaan voor de andere stoffen, die in kristalvorm actief zijn. Voor de stoffen, die slechts in opgelosten staat het polarisatievlak doen draaien, zijn dezelfde wetten onder eenigszins gewijzigden vorm van toepassing.

1^o. De draaiing van het polarisatievlak, door eene vloeistof veroorzaakt, is evenredig aan de lengte van den weg, dien de lichtstralen in die vloeistof afleggen.

2^o. Wanneer een actief lichaam vermengd is met inactieve

¹⁾ Mém. de l'Institut (Acad. des sciences) 1819. T. II. p. 41.

stoffen, die daarop niet chemisch inwerken, dan is de draaiing evenredig aan de hoeveelheid van het eerste lichaam.

3^o. Wanneer het licht door verschillende lagen van vloeistoffen gaat, dan is de geheele draaiing door alle vloeistoffen veroorzaakt, gelijk aan de algebraïsche som van de draaiingen door ieder afzonderlijk te weeg gebracht.

4^o. De draaiingshoek, voor de verschillende enkelvoudige stralen, is ten naastenbij omgekeerd evenredig aan het vierkant der golflengte.

De vierde wet is bij de in oplossing actieve stoffen niet algemeen geldig. Het product van het specifieke draaiingsvermogen met het vierkant der golflengte moet volgens deze wet constant zijn, maar bij wijnsteenzuur neemt het af van het rood naar het violet en bij andere stoffen neemt het dan juist toe. BIOR nam het eerst waar, dat bij wijnsteenzuur de groene lichtstralen het meest gedraaid worden ¹⁾. ARNDTSEN vond, dat het maximum van draaiing bij eene wijnsteenzuuroplossing van 50 % ligt bij de streep E, maar dat het bij grooter watergehalte meer het violette deel van het spectrum nadert ²⁾. F. W. KRECKE ³⁾ heeft voor verschillende lichtstralen waarnemingen gedaan bij verschillende temperaturen en watergehalte. Hij deed zijne proeven met oplossingen, die 50 % en 40 % wijnsteenzuur bevatten en bij de temperaturen 0°, 25°, 50°, 75° en 100°. Stelt men de draaiing bij 0° = 1, dan wordt zij bij 100°:

¹⁾ Memoires de l'Institut de France, T. XVI, p. 266.

²⁾ Annales de chimie et de physique III^{ème} série T. 54 p. 409.

³⁾ F. W. KRECKE. De verhouding van wijnsteenzuur tegenover gepolariseerd licht. Academisch proefschrift.

| | Strepen | C | D | E | b | F |
|----------------|---------|-----|-----|-----|-----|------|
| Wijnsteen-zuur | 50 % | 2.3 | 2.2 | 2.7 | 3.1 | 3.4. |
| " | 40 % | 3.2 | 3.2 | 2.9 | — | 3.2. |

Dus voor 40 % wijnsteen-zuur blijft de verhouding tamelijk constant, bij de oplossing van 50 % neemt ze toe van C tot F. Bij 50 % ligt het maximum van draaiing bij de temperatuur van 0° tusschen D en E, bij 25° bij E, dat is in het groen, en bij 50° reeds zoover in het violet, dat het buiten het zichtbare deel van het spectrum valt.

De onregelmatigheid, die het wijnsteen-zuur aanbiedt, van de groene stralen het meest te doen draaien, verdwijnt dus zoowel bij verhooging van de temperatuur als bij toenemend watergehalte, terwijl de oplossing, die 60 % water bevat, de onregelmatigheid niet meer toont.

Door beide invloeden worden de wijnsteen-zuurmoleculen verder van elkaar gescheiden, daarom acht KRECKE het waarschijnlijk, dat de anomalie moet gezocht worden in den afstand der wijnsteen-zuurmoleculen onderling.

Dat het specifieke draaiingsvermogen van sommige stoffen verandert met het watergehalte en de temperatuur schijnt in strijd te zijn met de tweede wet van BIOT. Men kan echter aannemen, dat het water met die stoffen verschillende molecuairverbindingen vormt, die dan een verschillend draaiingsvermogen hebben. De hoeveelheid water, die zich met die stoffen nadcr verbindt, zal dan ook afhangen van de temperatuur. Zoo zou dan deze schijnbare anomaliteit verdwenen zijn, daar het water in dat geval chemisch ingewerkt heeft.

De kristallen, die het polarisatievlak doen draaien, vertoonen alle symmetrische (niet congruente) hemiëdriën en in verband daarmede tegengestelde draaiing. Het is dus vrij zeker, dat deze een noodzakelijk vereischte zijn voor de activiteit der kristallen.

De stoffen, die in oplossing slechts actief zijn, zijn gekristalliseerd alle tweeassig, de verschijnselen der circulaire polarisatie worden door de dubbelbreking bedekt. Brengt men ze in amorphen, vasten staat, dan vertoont zich weer de circulaire polarisatie b.v. als men eene siroopdikke oplossing van rietsuiker, waarbij een weinig azijnzuur gevoegd is, op eene marmeren plaat uitgiet, dan krijgt men doorschijnende platen, die het polarisatievlak der lichtstralen doen draaien.

Alle stoffen, die in oplossing op het gepolariseerde licht inwerken, en die in kristalvorm hemiëdrische vlakken bezitten, vertoonen ook niet congruente hemiëdriën. Het omgekeerde is echter niet waar, n.l. er zijn stoffen, die niet congruente hemiëdriën vertoonen en toch inactief zijn b.v. strontiumformiaat, verkregen door uit zetmeel bereid mierenzuur, kristalliseert het meest in links-hemiëdrische kristallen, terwijl de kristallen van dit zout, die men verkrijgt met uit oxalzuur en glycerine bereid mierenzuur, rechts-hemiëdrisch zijn; de oplossingen van beide soorten van kristallen zijn inactief ¹⁾.

Wanneer de stoffen in kristalvorm slechts het polarisatievlak kunnen doen draaien, dan wordt dat veroorzaakt door den bijzonderen physischen toestand dier stoffen en het actief zijn hangt slechts in zooverre van de chemische constitutie af, als deze van invloed is op den physischen toestand.

¹⁾ GRAHAM OTTO'S Lehrbuch der chemie, 4e Aufl., 1e Band, 1e Abtheil., p. 388.

Bij de stoffen, die in oplossing actief zijn, hangt daarentegen die eigenschap slechts direct af van de chemische constitutie. Toch zal het echter wel het meest waarschijnlijk zijn, dat de oorzaak in beide gevallen dezelfde is.

Voor de in oplossing actieve verbindingen heeft men verband gezocht tusschen de chemische constitutie en het draaiingsvermogen, in de hoop, dat men uit die constitutie besluiten omtrent het draaiingsvermogen zou kunnen trekken. Niet zonder gevolg zijn die pogingen gebleven, terwijl het resultaat daarvan in de eerste plaats zijn de wetten van MULDER en KRECKE. KRECKE drukt ze in zijn stuk: „Sur les relations entre les pouvoirs rotatoires des corps organiques” ¹⁾ aldus uit:

I.

„Lorsqu’ un corps optiquement actif entre en combinaison avec un corps inactif, ou lorsqu’ il est modifié par des agents chimiques, le pouvoir rotatoire moléculaire, ou bien demeure inaltéré, ou bien est modifié de telle sorte, que le pouvoir rotatoire moléculaire du nouveau corps soit un multiple simple de celui du corps générateur.

II.

Des corps isomères possèdent des pouvoirs rotatoires moléculaires, qui sont des multiples simples d’un même nombre.”

Hij vat beide wetten samen onder den gemeenschappelijken naam *wet der eenvoudige verhoudingen.*”

Naar mijne overtuiging zijne echter deze wetten nog niet voldoende door de feiten bevestigd, welke overtuiging ik

¹⁾ Archives Néerlandaises T. vi. 1871.

meen te kunnen staven door de volgende discussie van het bovengenoemde werk van KRECKE.

Het bewijs van die wetten heeft KRECKE bij de verschillende reeksen van lichamen getracht te leveren. Daartoe zocht hij voor verschillende groepen van actieve stoffen, die chemische overeenkomst hebben, een gemeenen factor voor hunne moleculaire draaiingsvermogens. Deze factor werd dan vermenigvuldigd met de vereischte getallen, tusschen welke dan eene eenvoudige betrekking moest bestaan. Ziehier een voorbeeld: ¹⁾

(m) = moleculair draaiingsvermogen:

| | (m) |
|------------------------------|-----------------------|
| Dextrose (versche oplossing) | + 190°.8 : 4 = 47°.7. |
| idem (oud) | + 96.3 : 2 = 48.1. |
| Levulose (t = 15°) | - 190.8 : - 4 = 47.7. |
| idem (t = 90°) | - 95.4 : - 2 = 47.7. |
| Galactose (versch) | + 251.3 : 5 = 50.2. |
| idem (oud) | + 149.8 : 3 = 49.9. |
| Maltose | + 286.2 : 6 = 47.7. |

Alle waarnemingen zijn gedaan voor de overgangstint.

Eene gemiddelde waarde voor den factor vindt hij door de som der draaiingsvermogens te deelen door de som der tweede factoren.

$$\frac{\Sigma(m)}{\Sigma(\text{factoren})} = \frac{1260°.6}{26} = 48°.5.$$

Men krijgt nu met dezen factor de volgende resultaten:

¹⁾ Zie bovengemeld stuk pag. 14.

| | (m) | Berekend. | Gevonden. | Verschi. |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| Dextrose (versch) | $48^{\circ}.5 \times 4$ | $= + 194^{\circ}$ | $+ 190^{\circ}.8$ | $+ 3^{\circ}.2$ |
| idem (oud) | 48.5×2 | $= + 97$ | $+ 96.3$ | $+ 0.7$ |
| Levulose ($t=15^{\circ}$) | 48.5×-4 | $= - 194$ | $- 190.8$ | $- 3.2$ |
| idem ($t=90^{\circ}$) | 48.5×-2 | $= - 97$ | $- 95.4$ | $- 1.6$ |
| Galactose (versch) | 48.5×5 | $= + 242.5$ | $+ 251.3$ | 8.8 |
| idem (oud) | 48.5×3 | $= + 145.5$ | $+ 149.8$ | $- 4.3$ |
| Maltose | 48.5×6 | $= + 291$ | $+ 286.2$ | $+ 4.8$ |

Hieruit besluit KRECKE nu, dat zijne wet voor deze verbindingen doorgaat, maar het laat zich toch niet ontkennen, dat zijne berekening wel wat willekeurig is, vooral omdat $48^{\circ}.5$ niet het moleculaire draaiingsvermogen van eenige verbinding voorstelt. Men kan toch gemakkelijk voor deze getallen ook nog wel een anderen gemeenen factor vinden, die nog betere resultaten oplevert dan $48^{\circ}.5$, b.v. aldus:

| | | |
|----------------------------------|-------------------|------------------------|
| 1 ^o . Dextrose . . . | $+ 190^{\circ}.8$ | $: 6 = 31^{\circ}.8$; |
| 2 ^o . idem . . . | $+ 96.3$ | $: 3 = 32.1$; |
| Levulose ($t=15^{\circ}$) | $- 190.8$ | $: - 6 = 31.8$; |
| " ($t=90^{\circ}$) | $- 95.4$ | $: - 3 = 31.8$; |
| 1 ^o . Galactose . . . | $+ 251.3$ | $: 8 = 31.4$; |
| 2 ^o . idem . . . | $+ 149.8$ | $: 5 = 29.96$; |
| Maltose | $+ 286.2$ | $: 9 = 31.8$. |

$$\frac{\Sigma (m)}{\Sigma (\text{factoren})} = \frac{1260^{\circ}.6}{40} = 31^{\circ}.5.$$

| | (m) | Berek. | Gevond. | Verschi. |
|-----------------------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| 1 ^o . Dextrose | $31^{\circ}.5 \times 6$ | $= + 189^{\circ}$ | $+ 190^{\circ}.8$ | $- 1^{\circ}.8$ |
| 2 ^o . idem | 31.5×3 | $= + 94.5$ | $+ 96.3$ | $- 1.8$ |
| Levulose ($t=15^{\circ}$) | 31.5×-6 | $= - 189$ | $- 190.8$ | $+ 1.8$ |
| idem ($t=90^{\circ}$) | 31.5×-3 | $= - 94.5$ | $- 95.4$ | $+ 0.9$ |

| | (m) | Berek. | Gevond. | Verschil. |
|--------------------------------------|---------|-------------|----------|-----------|
| 1 ^o . Galactose | 31°.5 × | 8 = + 252° | + 251°.3 | + 0°.7. |
| 2 ^o . idem | 31.5 × | 5 = + 157.5 | + 149.8 | + 7.7. |
| Maltose | 31.5 × | 9 = + 283.5 | + 286.2 | - 2.7. |

Over het algemeen zijn hier de verschillen geringer dan bij KRECKE en de verhoudingsgetallen zijn weinig meer gecompliceerd geworden. Ik geloof daarom minstens met evenveel recht 31°.5 als den gemeenen factor te mogen beschouwen. De verschillen tusschen de berekende en gevondene waarden zijn te groot om aan het getal 48°.5 eenige theoretische waarde toe te kennen.

De volgende tabel geeft aan hoe groot de fouten moesten zijn, die men had moeten maken bij de bepaling van het specifieke draaiingsvermogen, wanneer de door KRECKE voor het moleculaire draaiingsvermogen berekende waarden eens de juiste waren.

| I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. |
|--------------------|--------------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------|----------------|
| Stoffen. | Berekend (m) | Waargen. (m) | Berekend (r) | Waargen. (r) | Verschil. | in procent. |
| Dextrose (versch) | + 194 ^o | + 190°.8 | + 107°.8 | + 106 ^o | + 1°.8 | 1.7 |
| idem (oud) | - 97 | + 96.3 | + 53.9 | + 53.5 | + 0.4 | 0.75 |
| Levulose (t = 15°) | - 194 | - 190.8 | - 107.8 | - 106 | - 1.8 | 1.7 |
| idem (t = 90°) | - 97 | - 96.3 | - 53.9 | - 53.5 | - 0.4 | 0.75 |
| Galactose (versch) | + 242.5 | + 251.3 | + 134.7 | + 139.6 | - 4.9 | 3.5 |
| idem (oud) | + 145.5 | + 149.8 | + 80.8 | + 83.2 | - 2.4 | 3 |
| Maltose | + 291.5 | + 286.2 | + 161.7 | + 159 | + 2.7 | 1.7 |

Kolom VII geeft die fouten in procenten. Kolom IV bevat de berekende waarden van het spec. draaiingsvermogen, ze zijn gevonden door deze formule ber. $(r) = \frac{\text{berekend } (m) \times 100.}{\text{molecul. gewicht.}}$

Men kan nu wel met KRECKE de verschillen aan de waarnemingsfouten toeschrijven, maar men zal dan toch moeten toestemmen, dat het wenschelijk is, dat de draaiingsvermogens dezer stoffen met grootere nauwkeurigheid bepaald worden, opdat men meer zekerheid omtrent deze zaak zou kunnen krijgen. Wanneer men zorg draagt, dat de verbindingen, wier draaiingsvermogen men bepalen wil, zuiver zijn en men een polaristrobometer van WILD gebruikt, dan kan dit draaiingsvermogen voldoende zeker vastgesteld worden.

Om eenige theoretische verklaring voor de door hem gevonden verhoudingen te vinden, stelt KRECKE de hypothese, dat er nog eene maltose bestaat, die even sterk links draait als de andere rechts en dat nu de verschillende glucosen uit 12 moleculen zijn samengesteld op deze wijze:

| | | | |
|--------------------|-------------|---------------|----------|
| Dextrose (versch) | 10 molec. + | en 2 molec. — | maltose. |
| idem (oud) | 8 " | " 4 " | " " |
| Levulose (t=15°) | 2 " | " 10 " | " " |
| idem (t=90°) | 4 " | " 8 " | " " |
| Galactose (versch) | 11 " | " 1 " | " " |
| idem (oud) | 9 " | " 3 " | " " |
| Maltose. | 12 " | " 0 " | " " |

Deze voorstelling is zeer net, maar zoo lang er nog geene linksdraaiende maltose gevonden is, zal ze natuurlijk nog op zeer losse schroeven rusten.

Voor de *saccharoïden* heeft KRECKE als gemeenen factor

gevonden $24^{\circ}.96$, *nomstreeks* de helft van $48^{\circ}.5''$, intusschen is $24^{\circ}.96 - 24^{\circ}.25 = 0^{\circ}.71$ en daar de factor soms met vrij groote getallen moet vermenigvuldigd worden b.v. bij *mycose* met 30, zoo zouden de verschillen van de berekende en gevondene molecuul. draaiingsvermogens wel wat heel groot worden, als men eens werkelijk de helft van $48^{\circ}.5$ als gemeenen factor nam, voor *mycose* zou het zijn $24^{\circ}.9$. De factor $24^{\circ}.96$ is weer het draaiingsvermogen van eene hypothetische stof. De getallen, die de eenvoudige verhouding tusschen de draaiingsvermogens der suikers moeten voorstellen zijn: 13, 8, 10, 13, 14, 15, 30, derhalve veel minder eenvoudig dan bij de glucosen.

Bij de *suikers*, die niet voor gisting vatbaar zijn, is het draaiingsvermogen van *Isodulciët* de gemeene factor. Hier voldoen de berekende waarden vrij goed aan de gevondene, behalve voor *Eucalyne*, waarbij het verschil 4.6 proc. en bij *Sorbiët*, waarbij het 3.4 proc. is.

Bij de *andere koolwaterstoffen* is de factor $28^{\circ}.1$ weer niet het draaiingsvermogen van eenige verbinding en de verschillen met de gevondene waarden zijn soms vrij groot b.v. bij *Dextrine*, uit *cellulose* gekregen, is het verschil 5 proc., bij *Inuline* 4 proc. en bij *Arabine* 3.6 proc.

Voor de *Glucosiden* neemt KRECKE aan, dat zij hun draaiingsvermogen te danken hebben aan de glucose, die daarin bevat is, en omdat het molecuul. draaiingsvermogen wel wat overeenkomt met dat van *levulose*, zou die glucose meer bepaald *levulose* zijn. De afwijkingen zijn echter zeer groot en het zal daarom wenschelijk zijn, dat er meer nauwkeurige proeven genomen worden, zooals kan blijken uit de volgende tabel:

| I. | II. | III. | IV. | V. | VI. |
|--------------------|-------------------|-----------------------------|---------------|----------|---------------|
| Stoffen. | Molecul. gewicht. | Waarg. (q) voor geel licht. | Berekend (q). | Vershil. | In procenten. |
| Salicine | 286 | - 72°.6 | - 66°.7 | + 5°.9 | 8.2 |
| Phloridzine . . | 436 | - 39.38 | - 33.35 | + 6.03 | 15.3 |
| Amygdaline . . | 457 | - 35.51 | - 42.72 | - 7.21 | 20.3 |
| Amygdalinezuur | 458 | - 40.32 | - 41.66 | - 1.34 | 3.3 |

De getallen in kolom IV vond ik door $-190^{\circ}.8$, het molecul. draaiingsvermogen van levulose voor geel licht bij 15° , te deelen door de molecul. gewichten, in kolom II voorkomende, en deze quotiënten met 100 te vermenigvuldigen.

De betrekking tusschen de moleculaire draaiingsvermogens der *Terpenen* stelt KRECKE zeer eenvoudig voor n.l. aldus:

| Stoffen. | (m) voor geel licht. | Verhoudingsgetal. |
|--------------------------|----------------------|-------------------|
| Terebenthecn | - 57°.5 | - 2 |
| Australeen | + 29.2 | + 1 |
| Austrapyroleen | - 17.7 | |
| Austracamphcen | + 29.9 | + 1 |
| Terecamphcen | - 82.7 | - 3 |

De verhouding tusschen de molecul. draaiingsvermogens wordt in de laatste kolom niet heel nauwkeurig weergegeven. Het austrapyroleen laat KRECKE buiten rekening; hij had dit echter ook wel daarin kunnen opnemen, maar dan zou hij voor den gemeenen factor een getal gevonden hebben, dat

niet meer het draaiingsvermogen van eenige verbinding voorstelt b.v. 5°.86.

| Stoffen. | (m) berekend. | Gevond. | Vershil. |
|--------------------|-----------------------------|---------|----------|
| Terebentheen . . | $5°.86 \times -10 = -58°.6$ | - 57°.5 | - 1°.1 |
| Australeen | $5.86 \times 5 = +29.3$ | + 29.2 | + 0.1 |
| Austrapyroleen . | $5.86 \times -3 = -17.58$ | - 17.7 | + 0.12 |
| Austracampheen | $5.86 \times 5 = +29.3$ | + 29.9 | - 0.6 |
| Terecampheen . | $5.86 \times -14 = -82.04$ | - 82.7 | + 0.66 |

De volgende tabel geeft aan hoe KRECKE de wet op de *alcaloïden* toepast en hoe groot de verschillen zijn tusschen de berekende en gevondene waarden voor (ρ).

| Stoffen. | Molecul. gewicht. | (m) voor rood licht waargen. | (m) voor rood licht berekend | Verhouding tot (m) van chinine. | (ρ) voor rood licht waargen. | (ρ) voor rood licht berekend. | Vershil. | In procenten. |
|----------------------|-------------------|------------------------------|------------------------------|------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|----------|---------------|
| Chinine | 324 | - 458° | - 458° | 1 | - 141° | - 141° | 0 | 0 |
| " sulphaat . . . | 746 | -1802 | -1832 | 4 | - 255 | - 245.8 | + 9°.2 | 3.6 |
| " acetaat | 386 | - 668 | - 687 | 1½ | - 173 | - 177.8 | - 4.8 | 1.2 |
| " chloorhydraat | 360.5 | - 461 | - 458 | 1 | - 128 | - 127 | + 0.5 | 0.4 |
| Chinidine | 324 | + 623 | + 641 | - 7/5 | + 192 | + 197.8 | + 5.8 | 3 |
| Cinchonine | 308 | + 733 | + 733 | - 3/5 | + 238 | + 238 | 0 | 0 |
| Cinchonidine | 308 | - 447 | - 458 | 1 | - 145 | - 148.7 | - 3.7 | 2.55 |
| | | | | Verhouding tot (m) van cinchonine. | | | | |
| Cinchonine sulfaat. | 714 | +1161 | +1099 | 3/2 | + 164 | + 153.9 | -10.1 | 6.1 |
| " nitraat | 361 | + 621 | + 641.4 | 7/5 | + 172 | + 177.6 | + 5.6 | 3.2 |
| " chloorhydraat | 344.5 | + 581 | + 549.8 | 5/4 | + 139 | + 159.6 | +20.6 | 14.8 |

Drukt men nu voor al deze verbindingen de verhouding der molecuul. draaiingsvermogens in geheele getallen uit, dan vindt men deze betrekkingsetallen: 10, 40, 15, 10, 14, 16, 24, 14, 12, 10. KRECKE nam het dubbel van deze en voor den gemeenen factor kreeg hij dan $22^{\circ}.7$. De berekening wordt dan aldus:

| | m = | Berekend. | Gevonden. | Vershil. |
|------------------------|-------------------------------|-----------|-----------|----------|
| Chinine | $22^{\circ}.7 \times -20 = -$ | 454° | 458° | + 4°. |
| " sulfaat | $22.7 \times -80 = -$ | 1816 | 1802 | - 14. |
| " acetaat | $22.7 \times -30 = -$ | 681 | 668 | - 13. |
| " chloorhydraat | $22.7 \times -20 = -$ | 454 | 461 | + 13. |
| Chinidine | $22.7 \times 28 = +$ | 636 | 623 | + 13. |
| Cinchonine | $22.7 \times 32 = +$ | 726 | 733 | - 7. |
| " sulfaat | $22.7 \times 50 = +$ | 1135 | 1161 | - 26. |
| " nitraat | $22.7 \times 28 = +$ | 636 | 621 | + 15. |
| " chloorhydraat | $22.7 \times 25 = +$ | 567 | 581 | - 14. |
| Cinchonidine | $22.7 \times -20 = -$ | 454 | 447 | - 7. |

Men ziet dat de verhoudingsgetallen niet eenvoudig zijn en de verschillen tusschen de berekende en gevondene waarden soms zeer groot worden. Om deze waarden zoo dicht mogelijk aan elkander te doen corresponderen moet men voor het berekende moleculaire draaiingsvermogen van

| | | | | |
|----------------------|--------------------------|--------------|---------------------------|---------------------|
| Chininesulfaat . . . | $22^{\circ}.7 \times 79$ | in plaats v. | $22^{\circ}.7 \times -80$ | nemen |
| " acetaat | 22.7×-29 | " | " | " 22.7×-30 |
| Chinidine | 22.7×27 | " | " | " 22.7×28 |
| Cinchoninesulfaat . | 22.7×51 | " | " | " 22.7×50 |
| " nitraat | 22.7×27 | " | " | " 22.7×28 |
| " chloorhydraat | 22.7×26 | " | " | " 22.7×25 |

Het moleculaire draaiingsvermogen van *Strychnine* acht

KRECKE gelijk aan dat van *Chinine* en dat van *Brucine* gelijk aan de helft daarvan, de berekende waarden verschillen dan echter nog al veel van de gevondene, want men heeft:

| | Waargen. | | Ber. | | Vershil. | In pr. | |
|------------|--------------------------|----------------|----------------|----------------|----------|--------|------|
| Mol.gew. | (<i>m</i>) rood licht. | (<i>m</i>) r | (<i>q</i>) r | (<i>q</i>) r | | | |
| Strychnine | 334 | -441° | -458° | -132° | -137°.1 | -5°.1 | 3.8. |
| Brucine.. | 394 | -240 | -229 | -61 | -58.1 | -2.9 | 4.8. |

Voor de *opiumalcaloïden* berekent KRECKE aldus de molecul. draaiingsvermogens:

| | (<i>m</i>) = | Ber. | Gev. | Vershil. |
|-----------|-----------------|------|-------|----------|
| Morphine | 22°.6 × -11 = - | 249° | -251° | + 2° |
| Narcotine | 22.6 × -24 = - | 542 | -547 | + 5 |
| Codeïne . | 22.6 × -16 = - | 362 | -352 | - 10 |
| Narceïne. | 22.6 × -1 = - | 22.6 | -23.6 | + 1 |

Hier stelt de gemeene factor 22°.6 het molecul. draaiingsvermogen van Narceïne voor, maar de verhouding van de andere tot dat is niet heel eenvoudig en bij codeïne en Narceïne is het verschil tusschen de berekende en gevondene waarden te groot.

| Stoffen. | Molce. gewicht. | (<i>m</i>) r waargen. | (<i>m</i>) r berek. | (<i>q</i>) r waargen. | (<i>q</i>) r berekend. | Vershil. | in procent. |
|-------------|-----------------|-------------------------|-----------------------|-------------------------|--------------------------|----------|-------------|
| Morphine.. | 285 | -251° | -249° | -88° | -87°.37 | +0°.63 | 0.7 |
| Narcotine.. | 413 | -547 | -542 | -130 | -131.2 | -1.2 | 0.9 |
| Codeïne ... | 299 | -352 | -362 | -118 | -121.1 | -3.1 | 2.6 |
| Narceïne... | 463 | -23.6 | -22.6 | -5.1 | -4.88 | -0.22 | 4.3 |

H. LANDOLT ¹⁾ was ook van oordeel, dat er, eer men de wet van MULDER en KRECKE als vaststaande mocht beschouwen,

¹⁾ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin Juli 1873.

nieuwe waarnemingen moesten gedaan worden en hij begon daartoe met de mol. draaiingsverm. der wijnsteenzure zouten te vergelijken met dat van het vrije zuur. KRECKE had gevonden ¹⁾ dat de mol. draaiingsverm. der neutrale wijnsteenzure zouten driemaal dat van het vrije zuur zijn. LANDOLT deed zeer nauwkeurige proeven om die resultaten te controleeren. Hij gebruikte 1° een Wildschen polaristrobometer van HERMANN en PEISTER. De lengte der vloeistofbuis was 220 m.M. Gemiddelde waarnemingsfout $\mp 0^{\circ}.035$.

2°. Een polarisatietoestel van Dr. MELDERSTEIN te *Göttingen*. Vloeistofbuis 1 meter lengte. Gemiddelde waarnemingsfout $\pm 0^{\circ}.03$. Om de anomalieën, die het draaiingsvermogen van het wijnsteenzuur vertoont te elimineeren, gebruikte hij oplossingen, die niet meer dan 10 % zuur bevatten. Voor het specifieke draaiingsverm. van wijnsteenzuur bij verschillende concentratie vond LANDOLT de formule:

$$(\alpha) D = 15^{\circ}.06 - 0^{\circ}.131 C.$$

C = het aantal grammen wijnsteenzuur in 100 c.c. oplossing. Alle bepalingen hebben betrekking op de gele Natriumstreep. De volgende tabel bevat nu de resultaten, die hij verkreeg bij de zure en neutrale tartraten der alkalimetalen. Tot grondslag bij de proeven diende eene wijnsteenzuuroplossing, die 7.69 gram. stof op 100 c.c. oplossing bevatte, en de oplossingen der zouten hadden equivalent gehalte. Dit beantwoordde steeds aan 1 molecule stof op 100 moleculen water. De oplossing van het zure kali- en ammoniakzout kon men niet zoo geconcentreerd krijgen, maar dit

¹⁾ KRECKE. De verhouding van wijnsteenzuur tegenover gepolariseerd licht Academisch proefschrift p. 92.

is van geen groot belang, omdat het bleek, dat bij al die zouten het spec. draaiingsverm. bij toenemende verdunning slechts zeer weinig verandert.

Voor eene oplossing van 7.69 gram wijnsteenzuur is $C = 7.69$ (ρ) $D = 14^{\circ}.05$. Het molecuul. gew. van $C^4 H^6 O^6 = 150$ dus $(M) D = \frac{150 \times 14^{\circ}.05}{100} = 21^{\circ}.08$.

| Stof. | I. | II. | III. | IV. |
|-----------------------|-----------|--------------|--------|----------------|
| | Mol. gew. | (ρ) D | (M) D | (M) D 21.08 |
| Li. II. $C_4 H_4 O_6$ | 156 | 27°.43 | 42°.79 | 2.03 |
| NH_4 . H. " | 167 | 25.65 | 42.84 | 2.03 |
| Na. H. " | 172 | 23.95 | 41.19 | 1.95 |
| K. II. " | 188.1 | 22.61 | 42.53 | 2.02 |
| Li. Li. " | 162 | 35.84 | 58.06 | 2.76 |
| NH_4 . NH_4 . " | 184 | 34.26 | 63.04 | 2.99 |
| Na. Na. | 194 | 30.85 | 59.85 | 2.84 |
| K. K. | 226.2 | 28.48 | 64.42 | 3.06 |
| NH_4 . Na. | 189 | 32.65 | 61.71 | 2.93 |
| NH_4 . K. | 205.1 | 31.11 | 63.81 | 3.03 |
| Na. K. | 210.1 | 29.67 | 62.34 | 2.96 |
| Mg. | 172 | 35.86 | 61.68 | 2.93 |

de verschillen met de berekende waarden niet konden ontstaan door waarnemingsfouten met de polarisatietoestellen gemaakt.

Immers zij p gram stof opgelost in

q gram water

δ = dichtheid der oplossing

l = lengte der vloeistofbuis

(ρ) = specifiek draaiingsvermogen

ρ = waargenomene draaiing

dan is $\frac{p \delta}{p + q}$ = gewicht actieve stof in 1 c. c. = c .

$$\rho = (\rho) c l.$$

Eene fout in de waarneming $d \rho$ geeft eene fout in het resultaat $d(\rho)$ $d \rho = d(\rho) c l$.

Wanneer de bewuste wet volkomen juist was, dan zou (M) D voor alle tartraten = 63° zijn. Voor het *Lithiumzout*

zou dan het spec. D. $\frac{6300}{162} = 38.89$ moeten zijn

$$\text{het waargen. spec. D.} = \frac{35.84}{}$$

$$\text{dus } d(p) = 3.05.$$

De concentratie had LANDOLT zoo genomen, dat de hoeveelheden zout in 100 c. c. oplossing equivalent waren aan 7.69 gram wijnsteenzuur, dus moet de concentratie van het

Lithiumzout geweest zijn: $\frac{162 \times 7.69}{150} = 8.305$ gram op

100 c. c. oplossing.

Bij den polaristrobometer van WILD gebruikte LANDOLT eene buis van 2.2 decimeter lengte, dus $l = 2.2$.

$d \rho = d(\rho) c l$ wordt dan:

$$d \rho = 3.05 \times 0.08305 \times 2.2$$

$$d \rho = 0.557.$$

Voor dezen polaristrobometer was de gemiddelde waarnemingsfout $\mp 0^{\circ}.035$, derhalve kan de afwijking van de wet der eenvoudige verhoudingen, voor dit zout, niet aan eene waarnemingsfout met den polaristrobometer toegescheven worden. Voor het polarisatietoestel van Dr. MELJERSTEIN wordt $d \rho = 2^{\circ}.553$, dus kan hier de afwijking nog veel minder aan eene waarnemingsfout worden toegeschreven, terwijl die met dit toestel gemiddeld $\pm 0^{\circ}.03$ bedroeg.

De fout, die bij de bepaling van het spec. D. gemaakt zou zijn, als de waarden, door de wet van MULDER en KRECKE gevonden, de juiste waren, zou in procenten bedragen: 7.94 %.

Voor het Lithiumzout is de afwijking wel het grootst, maar toch komt ze mij voor de andere, behalve het neutrale ammoniakzout, ook nog te groot voor, dan dat ze aan onnauwkeurigheden bij het bepalen der draaiingsvermogens kan toegeschreven worden, zooals uit deze tabel blijkt:

| Stoffen. | $d \rho$ WILD'S toestel. | $d \rho$ MELJER- STEIN'S toestel. | Afwijking (ρ) D in procenten. |
|--|-----------------------------|--------------------------------------|---|
| Na ₂ . C ₄ H ₄ O ₆ | 0°.354 | 1°.611 | 5.2 |
| K ₂ . " | 0.164 | 0.731 | 2.2 |
| NH ₄ . Na. " | 0.145 | 0.659 | 2 |
| NH ₄ . K. " | 0.09 | 0.41 | 1.25 |
| Na. K. " | 0.076 | 0.345 | 1.08 |
| Mg. " | 0.118 | 0.514 | 1.59 |

De afwijkingen aan onzuiverheden der stof toeschrijven zal zeker ook wel niet kunnen, want al de door LANDOLT onderzochte verbindingen kunnen zeer zuiver verkregen worden. Het spec. en mol. D. der tartraten met 2 verschillende metalen is nauwkeurig = het gemiddelde van die der enkelvoudige. Dit liet zich wel verwachten, maar juist omdat de waarnemingen van LANDOLT dit zoo duidelijk aantonen, moet men aannemen, dat ze nauwkeurig zijn en verder dat de verschillende metalen nog wel eenigen invloed op het draaiingsvermogen dezer verbindingen hebben, zoodat daarvoor de wet van MULDER en KRECKE slechts ten naastenbij doorgaat.

In de tweede plaats wordt er getracht verband te vinden tusschen het draaiingsvermogen en de chemische constitutie der verbindingen door eene hypothese, die onlangs door Dr. J. H. VAN 'T HOFF is gesteld ¹⁾.

Hij stelt deze wetten:

a. „Elke in oplossing draaiend op het polarisatievlak werkende koolstofverbinding bezit een asymmetrisch koolstofatoom ²⁾.”

b. „Afgeleiden van optisch actieve verbindingen verliezen het draaiend vermogen, als de asymmetric van alle koolstofatomen vervalt; in 't omgekeerde geval veelal niet.”

¹⁾ J. H. VAN 'T HOFF. Voorstel tot uitbreiding der tegenwoordig in de scheikunde gebruikte structuurformules in de ruimte, benevens een daarmêe samenhangende opmerking omtrent het verband tusschen optisch actief vermogen en chemische constitutie van organische verbindingen. Utrecht J. GRUYEN 1874.

²⁾ Onder asymmetrische koolstofatomen verstaat VAN 'T HOFF zulke, waarvan d vier valenties door verschillende univalente groepen verzadigd zijn.

c. „Maakt men omgkeerd een lijstje van verbindingen, die een asymmetrisch koolstofatoom bevatten, zoo is dadelijk te zien, dat in vrij veel gevallen het omgekeerde van (a) niet doorgaat, d. i. niet elke verbinding met een zoodanig atoom schijnt op het gepolariseerde licht in te werken.”

Aan drie oorzaken kan dit toegeschreven worden:

1. „Daaraan, dat die verbindingen bestaan uit een inactief mengsel van twee gelijk maar tegengesteld optisch actieve isomeren, welke, door groote overeenkomst in hunne overige eigenschappen, moeielijk te scheiden en tot nu toe niet gescheiden zijn.”

2. „Aan het in 't algemeen onvoldoend onderzoek van het rotatievermogen, hetzij wegens geringe oplosbaarheid, of wegens gering spec. draaiend vermogen van vele verbindingen, zooals b.v. met manniet het geval is.”

3. „Daaraan, dat de voorwaarde „asymmetrische koolstof” voor optische activiteit onvoldoende is, en niet alleen het onderling verschillen der aan een koolstofatoom hangende groepen, maar ook hun aard op zich zelf voorwaarde is.”

VAN 'T HOFF maakt er ook opmerkzaam op, dat er analogie bestaat tusschen de asymmetrische rangschikking der atoomgroepen in het actieve molecule volgens zijne hypothese en die van de moleculen in een actief kristal.

Deze hypothese brengt verband in de tot nu toe op het gebied der circulaire polarisatie bekende feiten en stelt ons in staat om in vele gevallen voorspellingen te doen omtrent nog niet ontdekte verschijnselen. Hierover veroorloof ik mij te verwijzen op bovengenoemd stuk. Zeker zal de hypothese van VAN 'T HOFF nog zeer in waarde rijzen, als er nog

meerdere feiten bekend worden, die haar bevestigen, maar het komt mij nu reeds waarschijnlijk voor, dat zij vele vruchten zal opleveren aan de wetenschap.

Tot voor korten tijd kon men nog niet langs synthetischen weg koolstofverbindingen bereiden, die het polarisatievlak konden doen draaien. Het gelukte echter aan Dr. JUNGFLIEBICH te *Parijs* om synthetisch druivenzuur te maken, dat in twee tegengesteld actieve wijnsteenzuren kon gesplitst worden. Hierdoor is nu wel uitgemaakt, dat er geene geheimzinnige levenskracht of zoo iets noodig is om aan de moleculen de eigenschap te verleenen om het polarisatievlak te doen draaien. Het ligt voor de hand, dat nu ook de mogelijkheid bestaat om andere actieve verbindingen synthetisch te bereiden. Ik wenschte dit voor het appelzuur te beproeven, vooral ook omdat ik hoopte dan een rechtsdraaiend appelzuur te zullen erlangen. Ik kon nu van wijnsteenzuur uitgaan, dat door inwerking van joodwaterstofzuur in appelzuur en barnsteenzuur wordt omgezet. Het kwam mij waarschijnlijk voor, dat het gewone wijnsteenzuur een rechtsdraaiend appelzuur zou geven en het linksdraaiende wijnsteenzuur een appelzuur identisch met dat van de natuur. De resultaten van dit onderzoek zal ik in de volgende hoofdstukken mededeelen.

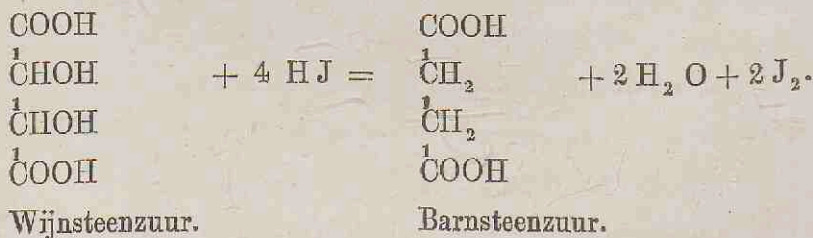
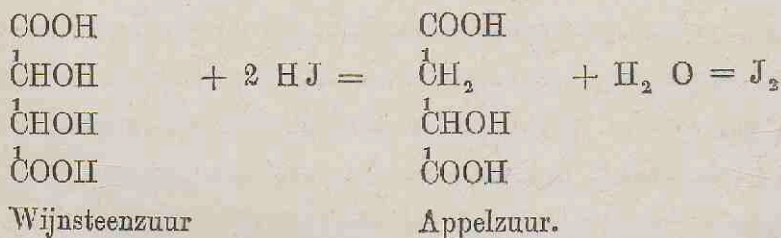
TWEEDE GEDEELTE.

DE VERHOUDING VAN VERSCHILLENDE APPELZUREN TEGENOVER GEPOLARISEERD LICHT.

HOOFDSTUK I.

BEREIDING VAN APPELZUUR UIT WIJNSTEENZUUR.

Wanneer men in toegesmoltenen buizen joodwaterstofzuur op wijnsteenzuur laat inwerken, dan wordt dit omgezet in appelzuur en barnsteenzuur. De reactie kan voorgesteld door deze vergelijkingen:



Deze reacties zijn gevonden door SCHMITT ¹⁾ en DESSAIGNES ²⁾. SCHMITT verzadigde eene oplossing van wijnsteen zuur met joodwaterstofzuur en verhitte die in toegesmoltene buizen gedurende 6 à 8 uren op de temperatuur van 120° C.

DESSAIGNES deed Jodium en Phosphorus in de verhouding dat ze PJ_2 kunnen vormen, doch zoo, dat beide stoffen door minstens een gelijk gewicht gepoederd wijnsteen zuur van elkander gescheiden zijn, in eene glazen buis. Hij voegde wat water toe, smolt de buis dicht en verhitte die eenige dagen in een waterbad. Door de aanraking van het J. en den P. ontstond eerst sterke kleuring, bij verwarming snelle ontkleuring, eindelijk ten gevolge der afscheiding van J. weer kleuring, dan geeft de inhoud van de buis, na toevoeging van wat water, bij verdamping kristallen van *barnsteen zuur*. In de moederloog vond DESSAIGNES *appel zuur*. Hij scheidde dit aldus af: de vloeistof, die door J. gekleurd was, werd, om het phosphor zuur af te scheiden, zonder verwarming met kalkmelk verzadigd en gefiltreerd; het filtraat met azijn zuur lood neergeslagen en deze neerslag door H_2S ontleed. De zoo verkregene vloeistof werd, om een deel van het HJ te verdrijven, ingedampt en weer met azijn zuur lood, n gefractionneerd, neergeslagen. De gele neerslag is *Joodloos*; de witte werd door H_2S ontleed. De aldus verkregene zuuroplossing liet bij het indampen eene onduidelijk kristal lijne massa achter, die in de lucht gedeeltelijk vervloei de. De niet vervloei de kristallen bestonden uit barnsteen zuur, het vervloei bare gedeelte werd voor de helft door NH_3 gencu traliseerd en nu kreeg DESSAIGNES bij het verdampen der

¹⁾ Ann. Pharm. CXIV 109.

²⁾ Ann. Pharm. CXVII 134.

oplossing gemakkelijk oplosbare prisma's, die met een moeielijk oplosbaar kristallijn poeder verontreinigd waren, dat zuur wijnsteen zuur zout bleek te zijn. De oplossing der prisma's werd nog eens met azijnzuur lood neergeslagen, en het loodzout, daar dit niet gekristalliseerd kon verkregen worden, met water gekookt; het in kokend water oplosbaar gedeelte van dit zout gaf eindelijk bij ontleding door H_2S bijna zuiver appelzuur.

Voor de bereiding van het appelzuur heb ik de methode van *DESSAIGNES* gevolgd. In mijne buizen deed ik 30 gram wijnsteen zuur, 21.09 gram jodium, 2.61 gram phosphorus en 6 c. c. water. De buizen deed ik in blikken kokers en verhitte ze in een waterbad. Het is mij gebleken, dat de productie aan appelzuur het grootst is, wanneer men de buizen gedurende vijf dagen, twaalf uren daags verhit. Veel last heb ik gehad van het explodeeren der buizen. Bij de zes laatste had ik de helft van den P. onder in gedaan, daarop de helft van het wijnsteen zuur, dan volgde al het J., de tweede helft van het wijnsteen zuur en bovenaan de laatste helft van den P., waarop dan water gegoten werd, dat langzamerhand door de geheele massa heentrok. Van die buizen is mij geene gesprongen. Het explodeeren schrijf ik daaraan toe, dat er eene groote hoeveelheid P. op eens in aanraking met het J. komt, waarbij plotseling eene groote hoeveelheid gas vrij komt, de daardoor ontstane toeneming in drukking kan dan het uiteenspringen der buis, die toch reeds aan een grooten druk onderworpen was, ten gevolge hebben. Alle middelen dan, die men aanwendt om de reactie meer gelijkmatig te doen plaats hebben, zullen de mogelijkheid tot explosie verminderen.

Evenals *DESSAIGNES* loste ik, na de inwerking, de massa in wat water op, dampte in en liet een deel van het barnsteen- en wijnsteen- zuur uitkristalliseeren. Bij de moederloog voegde ik kalkmelk tot de vloeistof alkalisch reageerde, waardoor het phosphorzuur en wijnsteen- zuur werden neergeslagen. In het filtraat hield ik dan over joodcalcium en de kalkzouten van appel- en barnsteen- zuur. Bij de verdere behandeling van dit filtraat week ik af van de methode van *DESSAIGNES*, omdat het zeer lang duurde eer men voldoende *HJ* met waterdamp, onder gedurige aanvulling van het verdampte water, overgedistilleerd had, om de rest van het *J.* fraction- nair met azijnzuur lood te praecipiteeren. Ik voegde bij boven- genoemd filtraat salpeterzuren ammoniak (om het neerslaan van onoplosbare appel- en barnsteen- kalk, gedurende het indampen, te voorkomen), en dampte de oplossing in. Wanneer ik de concentratie voldoende achtte, neutraliseerde ik de oplossing, die onder het indampen zuur geworden was, met NH_3 en praecipiteerde met alcohol de kalkzouten van appel- en barnsteen- zuur. Dit praecipitaat werd met alcohol uitgewas- schen, totdat het filtraat met azijnzuur lood geen praecipitaat meer gaf en dan werden de kalkzouten in gedistilleerd water opgelost. Om mij te overtuigen, dat de kalkzouten geene wijnsteen- zure kalk bevatten, deed ik in een reageerbuisje een weinig van die zouten met een kristalletje salpeterzuur zilver, overgoot dit met ammoniaoplossing en verwarmde het; daarbij ontstond geen metaalspiegeltje, dat wel geschiedt, wanneer eene zeer kleine hoeveelheid wijnsteen- zure kalk aanwezig is.

De oplossing der kalkzouten werd nu neergeslagen met azijnzuur lood en de met water uitgespoelde loodzouten door

H_2S ontleed. Het zwavellood werd afgefiltreerd en het filtraat tot droog toe ingedampt. Het verkregene appelzuur en barnsteen zuur legde ik op zweedsch filtreerpapier onder eene glazen klok boven een schaalje met water, om het appelzuur te laten vervloeien. Het vervloeide appelzuur trok in het papier, terwijl het barnsteen zuur, dat niet vervloeit, daarvan afgeschept kon worden. Het appelzuur werd dan uit het papier in water opgelost en uit deze oplossing het zure ammoniakzout bereid, dat door omkristallisatie gezuiverd werd. Dit zout gaf met salpeterzure kalk en salpeterzuren ammoniak geschud, ook nadat ik dit mengsel eenigen tijd had laten staan, geen spoor van neerslag, waarnit nogmaals volgt, dat het wijnsteen zuur volkomen verwijderd was. De kristallen smolten bij 170°C . evenals die van het appelzuur der natuur, die daarbij in fumaarimide overgaan.

Eene elementairanalyse gaf mij de volgende resultaten:

0.2295 gram stof leverde 0.2692 gram CO_2
 en 0.131 " H_2O

Het C. gehalte vond ik dus: 31.99 proc.

de berekende waarde is: 31.79 "

dus 0.2 proc. te veel.

Het H. gehalte vond ik 6.31 proc.

berekend 5.96 "

dus 0.35 proc. te veel.

De oplosbaarheid van deze stof bepaalde ik aldus:

Eenige kristallen werden opgelost in gedistilleerd water en deze oplossing zoover ingedampt, dat er, na bekoeling tot de temperatuur der omgeving, zich kristallen in konden afzetten. Wanneer dit plaats had, werd de temperatuur van

de oplossing bepaald en vervolgens hiervan een deel afgcfiltreerd en gewogen. Deze gewogene oplossing werd op een waterbad tot droog toe ingedampt en het overgeblevene zout in eene droogstoof bij 100° gedroogd, zoolang tot het niet meer in gewicht afnam. Ik vond nu, dat bij 22° 100 gram water 45.79 gram van dezen zuren appelzuren ammoniak oplossen.

HOOFDSTUK II.

BEPALING VAN HET SPECIFIEKE DRAAIINGSVERMOGEN VAN HET ZURE AMMONIAKZOUT VAN APPELZUUR, UIT WIJNSTEENZUUR BEREID.

De bepaling van het specifieke draaiingsvermogen deed ik met een polaristrobometer van WILD, uit de fabriek van HERMANN en PFISTER te Bern.

Tot lichtbron gebruikte ik eene Bunsensche gasvlam, waarin een bolletje koolzure soda gegloeid werd.

Het is bekend, dat in dezen polaristrobometer tusschen de polariseerende en analyseerende nicols zich een polariscoop van SAVART bevindt. Telkens wanneer de hoek, dien de hoofdsnede van den analyseur met die van de kwartsprisma's, die den polariscoop samenstellen, niet $= 0^{\circ}$ of $= 90^{\circ}$ is, zal men horizontale franjes met dit instrument waarnemen. Is die hoek $= 0^{\circ}$ of $= 90^{\circ}$, dan zijn de franjes verdwenen,

de afdeeling, die men op de verdeelde schaal kan aflezen, als men dit verschijnsel waarneemt, zal ik korthedshalve *het nulpunt* noemen.

Om dit nulpunt vast te stellen heb ik de volgende waarnemingen gedaan:

| | | | |
|--------|---------|---------|---------|
| 58°.98 | 58°.98 | 58°.82 | 58°.84 |
| 58.86 | 58.86 | 58.78 | 59.04 |
| 58.92 | 58.82 | 58.92 | 59.06 |
| 58.92 | 58.76 | 58.94 | 58.86 |
| 58.78 | 58.78 | 58.70 | 58.74 |
| 58.76 | 58.78 | 58.78 | 59.02 |
| 58.86 | 58.76 | 59.00 | 58.78 |
| 58.78 | 59.02 | 58.76 | 58.80 |
| 58.66 | 59.02 | 58.86 | 58.98 |
| 58.84 | 58.84 | 59.02 | 58.98 |
| gem. | 58°.836 | 58°.862 | 58°.858 |
| | | | 58°.91 |

| | | | |
|--------|--------|---------|---------|
| 58°.78 | 58°.98 | 58°.72 | 58°.88 |
| 58.88 | 59.00 | 58.78 | 58.80 |
| 59.04 | 58.76 | 58.78 | 58.78 |
| 59.00 | 58.90 | 58.78 | 59.02 |
| 58.96 | 58.74 | 58.94 | 58.94 |
| 58.82 | 58.92 | 59.02 | 58.84 |
| 58.90 | 58.86 | 58.98 | 58.90 |
| 58.80 | 58.82 | 58.88 | 58.94 |
| 58.78 | 58.96 | 59.76 | 58.90 |
| 58.94 | 58.82 | 58.04 | 58.80 |
| gem. | 58°.89 | 58°.876 | 58°.868 |
| | | | 58°.88 |

| | | | |
|-------------|---------|---------|--------|
| 59°.02 | 58°.88 | 59°.00 | 58°.84 |
| 58.96 | 58.78 | 58.96 | 58.86 |
| 58.96 | 58.84 | 58.96 | 58.94 |
| 58.84 | 58.82 | 58.78 | 58.92 |
| 58.78 | 58.98 | 59.02 | 58.94 |
| 58.78 | 58.88 | 58.90 | 58.84 |
| 58.86 | 58.96 | 58.96 | 58.84 |
| 58.92 | 59.00 | 58.94 | 58.94 |
| 58.76 | 58.92 | 58.78 | 59.02 |
| 58.92 | 58.96 | 58.88 | 58.86 |
| gem. 58°.88 | 58°.902 | 58°.918 | 58°.90 |

De gemiddelden van telkens 10 waarnemingen zijn dus:

58°.836

58.862

58.858

58.91

58.89

58.876

58.868

58.88

58.88

58.902

58.918

58.90

gem. 58°.882 = *het nulpunt.*

Om te onderzoeken of mijne waarnemingen met den polaristobometer niets te wenschen overlaten, heb ik het specifieke draaiingsvermogen van rietsuiker bepaald. Ik nam daartoe zeer zuivere kandijnsuiker, wreef die fijn en zette ze

zoolang onder den exsiccator tot ze niet meer in gewicht afnam. Ik woog hiervan af 10.785 gram, loste ze op in 37.06 gram gedistilleerd water en bepaalde de dichtheid der oplossing door "de fleschjes methode."

De temperatuur der oplossing was 19°.2 C., het gewicht van de suikeroplossing, die het fleschje bevatte, was 26.443 gram = a .

Het gewicht van een gelijk volume water, bij de temperatuur van 16°.2, was 24.148 gram.

Het volume van water bij 16°.2 is, als men dat van water bij 4° = 1 stelt, volgens JOLLY 1.001063

bij 19°.2 = 1.001566.

Het fleschje zou dus een gewicht water op de temperatuur van 19°.2 = $24.148 \times \frac{1.001063}{1.001566} = b$ hebben kunnen bevatten.

Is nu δ = de dichtheid der suikeroplossing

en d = " " van water bij 19°.2

dan is $\delta = \frac{a d}{b} = \frac{26.443 \times 1.001566}{24.148 \times 1.001566 \times 1.001063}$

$$\delta = \frac{26.443}{24.148 \times 1.001063}$$

Zij (ρ) = het specifieke draaiingsvermogen

ρ = de waargenomene draaiing,

p = gewicht der actieve stof,

q = gewicht water, waarin deze is opgelost,

l = de lengte der vloeistofbuis,

$$\text{dan is } (\rho) = \rho \frac{p + q}{p \delta l}$$

$$p = 37.06 \text{ gram}$$

$$q = 10.785 \text{ "}$$

$$p + q = 47.845.$$

De lengte der vlocistofbuis, die ik bij al mijne proeven gebruikt heb, was 2.2 decimeter.

Voor de bepaling van ρ heb ik 60 waarnemingen gedaan, bij de 30 laatste deed ik telkens na 10 waarnemingen met de buis gevuld met vloeistof, 10 met eene ledige buis. De gemiddelden van telkens 10 waarnemingen zijn:

$$\begin{array}{r}
 94^{\circ}.992 \\
 94.96 \\
 94.97 \\
 94.978 \\
 94.96 \\
 \underline{94.972} \\
 \text{gem. } 94^{\circ}.972 \\
 \text{nulpunt } \underline{58.882} \\
 \rho = + 36^{\circ}.09 \\
 (\rho) = + 36^{\circ}.09 \quad \frac{47.845 \times 24.148 \times 1.001063}{10.785 \times 26.443 \times 2.2} \\
 (\rho) = + 66^{\circ}.529.
 \end{array}$$

WILD, die alle mogelijke voorzorgsmaatregelen gebruikte bij de bepaling van (ρ) voor rietsuiker ¹⁾, vond:

$$(\rho) = + 66^{\circ}417.$$

Mijne bepaling komt daarmee zekerlijk goed genoeg overeen om tevreden te zijn over de nauwkeurigheid mijner waarnemingen.

Van het zure appelzure ammoniakzout woog ik af 7.927 gram en loste dit op in 30.237 gram water.

De dichtheid der oplossing was:

$$\delta = \frac{19.8915}{18.2825 \times 1.000881}$$

¹⁾ WILD. Ueber ein neues Polaristrobometer.

ϵ werd bepaald uit 60 waarnemingen, de gemiddelden van de tientallen zijn:

62°.786

62.80

62.77

62.802

62.79

62.804

 gem. 62°.792

 nulp. 58.882

$$\epsilon = + 3^{\circ}.91$$

$$(\epsilon) = + 3^{\circ}.91 \times \frac{38.164 \times 18.2825 \times 1.000881}{7.927 \times 19.8915 \times 2.2}$$

$$(\epsilon) = 7^{\circ}.871.$$

Dit zout heb ik nog twee malen omgekristalliseerd en toen weer (ϵ) bepaald.

Afgewogen 4.612 gram zuren appelz. ammoniak, opgelost in 27.355 gram water.

$$\delta = \frac{19.1915}{18.2825 \times 1.000881}$$

ϵ bepaald uit 60 waarnemingen, de gemiddelden van telkens 10 zijn:

61°.554

61.57

61.582

61.586

61.544

61.556

 gem. 61°.557

 nulp. 58.882

$$\epsilon = + 2^{\circ}.675$$

$$(\epsilon) = + 2^{\circ}.675 \times \frac{31.967 \times 18.2825 \times 1.000881}{4.612 \times 19.3795 \times 2.2}$$

$$(\epsilon) = + 7^{\circ}.958.$$

Na het zout nog eens omgekristalliseerd te hebben, bepaalde ik voor den derden keer het specifieke draaiingsvermogen.

4.671 gram stof werd opgelost in 27.22 gram water.

$$\delta = \frac{19.3965}{18.2715 \times 1.001336}$$

ϱ werd uit 60 waarnemingen bepaald. De gemiddelden van telkens 10 zijn:

61°.584

61.582

61.586

61.596

61.576

61.586

gem. 61°.585

nulp. 58.882

$$\varrho = + 2°.703$$

$$(\varrho) = + 2°.703 \times \frac{31.891 \times 18.2715 \times 1.001336}{19.3965 \times 4.671 \times 2.2}$$

$$\delta = + 7°.912.$$

Ik kreeg dus achtereenvolgens voor (ϱ):

| |
|-----------|
| + 7°.871 |
| + 7°.952 |
| + 7°.912. |

De overeenstemming tusschen deze getallen is zeer voldoende. Ik neem daarom het gemiddelde van deze drie getallen n.l. + 7°.912 aan als het specifieke draaiingsvermogen van mijn *rechtsdraaienden zuren appczuren ammoniak*.

HOOFDSTUK III.

BEREIDING VAN APPELZUUR UIT LIJSTERBESSEN EN BEPALING
 VAN HET SPECIFIÏEKE DRAAIINGSVERMOGEN VAN HET
 ZURE AMMONIAKZOUT, UIT DAT ZUUR VERKREGEN.

Het specifieke draaiingsvermogen van het zure ammoniakzout van appelzuur uit de natuur is door PASTEUR = - 7°.22 gevonden.

In GERHARDT wordt het = - 6° of - 7° opgegeven ¹⁾. Natuurlijk is het van veel belang om het draaiingsvermogen van dit zout te kunnen vergelijken met dat van het rechtsdraaiende zure appelzure ammoniakzout. Hiertoe achtte ik noodzakelijk het draaiingsvermogen van het eerste zout nog eens te bepalen, daar ik geen van de beide bovengenoemde getallen als het juiste durfde beschouwen. Het appelzuur, waaruit ik het zure ammoniakzout heb bereid, heb ik zelf uit de lijsterbessen gewonnen, volgens de methode van HAGEN ²⁾. Het sap van ongeveer $\frac{3}{4}$ hectoliter lijsterbessen werd behandeld met poedervormige gebluschte kalk, tot dat de vloeistof nog zwak zuur bleef. Dan werd ze gekookt, waarbij appelzure kalk neersloeg, die onder 's hands met een kopren lepel werd uitgeschept. Toen zich niets meer afzette, liet ik de vloeistof een dag staan, in welken tijd de laatste appelzure kalk gepraccipiteerd was. Dit kalkzout werd nu uitgewassen en daarvan zooveel mogelijk opgelost in een mengsel van

¹⁾ GERHARDT. *Traité de Chimie organique*. T. I. p. 795.

²⁾ *Ann. Chem. Pharm.* XXXVIII, p. 257.

1 deel salpeterzuur en 10 deelen water, dat op een waterbad verwarmd werd. De oplossing werd warm gefiltreerd, ingedampt en neergezet om daaruit zure appelzure kalk te laten kristalliseeren. Ik kreeg hieruit 281 gram van dit zout, dat herhaaldelijk omgekristalliseerd werd. Toen eindelijk de kristallen kleurloos waren geworden, zette ik ze op de volgende wijze om in zuren appelzuren ammoniak.

Het zure kalkzout werd in warm water opgelost en bij de warme oplossing oxalzure ammoniak gevoegd zoo lang, dat er geene oxalzure kalk meer neersloeg. Dit praecipitaat filtreerde ik af, dampte het filtraat in en liet het kristalliseeren. De verkregene kristallen van zuren appelzuren ammoniak werden eenige malen omgekristalliseerd. Ik kon geen verschil zien tusschen den kristalvorm van dit zout en dien van den rechtsdraaienden zuren appelzuren ammoniak. Bij 170° smolten de kristallen ook.

De oplosbaarheid bepaalde ik op dezelfde wijze als die van het rechtsdraaiende zout. Ik vond, dat bij 21° C. 43.35 gram van deze stof in 100 gram water werd opgelost. Van het rechtsdraaiende zout werd bij 22° 45.79 gram in 100 gram water opgelost. Ik geloof, dat men de oplosbaarheid dezer zouten wel gelijk kan stellen, dus dat de oorzaak van het verschil, dat hier schijnbaar nog bestaat, in de verschillende temperatuur moet gezocht worden. Dit kan te meer geschieden, omdat bij $15^{\circ}.7$, volgens eene opgave van GERHARDT ¹⁾ 32.15 gram dezer stof in 100 gram water oplost. Men kan immers tusschen deze temperatuurgrenzen, de wet der oplosbaarheid

¹⁾ GERHARDT. *Traité de Chimie organique*. T. I. p. 759.

bijna door eene rechte lijn voorstellen, zooals hieruit blijkt:

$$\begin{array}{rcl}
 a + 22 \quad b = 45.79 & a + 21 \quad b = 43.35 \\
 \hline
 a + 15.7 \quad b = 32.15 & a + 15.7 \quad b = 32.15 \\
 \hline
 6.3 \quad b = 13.64 & 5.3 \quad b = 11.2 \\
 b = 2.16 & b = 2.11
 \end{array}$$

Om het specifieke draaiingsvermogen van dit zure appenzure ammoniakzout te bepalen, loste ik 10.595 gram daarvan op in 35.09 gram water.

De dichtheid der oplossing was:

$$\delta = \frac{26.505}{24.169 \times 1.000981}$$

ρ werd bepaald uit 60 waarnemingen, de gemiddelden van telkens 10 zijn:

$$\begin{array}{r}
 55.564 \\
 55.552 \\
 55.586 \\
 55.528 \\
 55.552 \\
 55.554 \\
 \hline
 \text{gem. } 55.556 \\
 \text{nulp. } 58.882 \\
 \hline
 \rho = - 3.326
 \end{array}$$

$$(\rho) = - 3.326 \times \frac{45.685 \times 24.169 \times 1.000981}{26.505 \times 10.595 \times 2.2}$$

$$(\rho) = - 5.951.$$

Dit zout werd nu omgekristalliseerd en op nieuw (ρ) bepaald. Afgewogen 8.461 gram stof; opgelost in 29.293 gram water.

$$\delta = \frac{19.9645}{18.2885 \times 1.000585}$$

ρ werd uit 60 waarnemingen gevonden, de gemiddelden van telkens 10 zijn:

55°.678

55.702

55.706

55.696

55.706

55.714

gem. 55°.70

nulp. 58.882

$\rho = - 3°.182$

$$(\rho) = - 3°.182 \times \frac{37.754 \times 18.2885 \times 1.000585}{8.461 \times 19.9645 \times 2.2}$$

$(\rho) = - 5°.915.$

De overeenkomst tusschen beide bepalingen is blijkbaar zeer voldoende.

Om nu zeker te zijn, of deze getallen kunnen gebruikt worden voor het vaststellen van het specifieke draaiingsvermogen van zuren appelzuren ammoniak, heb ik dezelfde bepaling nog eens gedaan voor het zure ammoniakzout van een appelzuur, dat uit geheel andere bron afkomstig is. Ik had n.l. van Dr. F. W. KNECKE eenig appelzuur gekregen, dat, naar ik meen, afkomstig was van de chemische fabriek van KAHLBAUM te Berlijn. Van dit appelzuur maakte ik het zure ammoniakzout, kristalliseerde dit verscheidene malen om en bepaalde toen daarvan het specifieke draaiingsvermogen.

7.06 gram dezer stof werd opgelost in 27.67 gram water.

De dichtheid der oplossing was:

$$\delta = \frac{19.8295}{18.2715 \times 1.001336}$$

ρ werd gevonden uit 30 waarnemingen, de gemiddelden van telkens 10 dozer waren:

56°.004

55.98

56.008

gem. 55°.997

nulp. 58.882

$\rho = - 2^{\circ}.885$

$$(\rho) = - 2^{\circ}.885 \times \frac{34.73 \times 18.2715 \times 1.001336}{19.8295 \times 7.06 \times 2.2}$$

$(\rho) = - 5^{\circ}.952.$

Daar dit getal zoo goed overeenkomt met die, welke ik vond voor het zure ammoniakzout van het door mij zelve bereide appelzuur, zoo zal er zeker wel niet de minste bedenking meer kunnen bestaan tegen het aannemen van het gemiddelde der drie gevondene waarden als *het specifieke draaiingsvermogen van zuren appelzuren ammoniak, uit de natuur afkomstig*, dit wordt dan $(\rho) = - 5^{\circ}.939.$

Opmerkelijk is het verband, dat tusschen de draaiingsvermogens van de zure ammoniakzouten van beide appelzuren bestaat, terwijl 3 maal (ρ) van het regtsdraaiende zout = - 4 maal (ρ) van het linksdraaiende is:

$$- 5^{\circ}.939 \times - 4 = 23^{\circ}.756$$

$$+ 7^{\circ}.912 \times 3 = 23^{\circ}.736$$

verschil 0°.02.

Derhalve is de wet van "de eenvoudige verhoudingen" van MULDER en KRECKE op deze zouten toepasselijk.

$$- 5^{\circ}.939 : - 3 = 1^{\circ}.98$$

$$+ 7^{\circ}.912 : 4 = 1^{\circ}.978$$

gem. 1°.979.

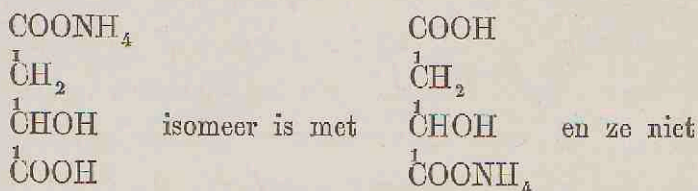
Berekend. Gevonden. Verschil.

$$1^{\circ}.979 \times \underline{-} 3 = - 5^{\circ}.937 - 5^{\circ}.939 \ 0^{\circ}.002$$

$$1^{\circ}.979 \times \underline{+} 4 = + 7^{\circ}.916 + 7^{\circ}.912 \ 0^{\circ}.004$$

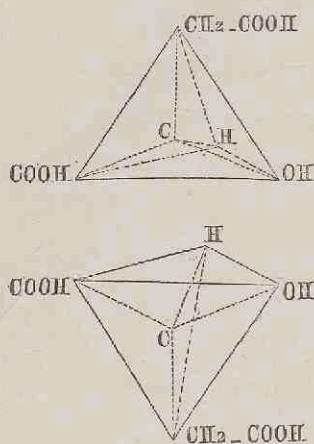
1^o.979 is dus de gemeene factor van de specifieke draaiingsvermogens dezer zouten.

Het kan verwondering baren, dat de draaiingsvermogens dezer zouten niet gelijk en tegengesteld zijn, zooals dit voorkomt bij de zouten van rechts- en linksdraaiend wijsteenzuur. Men neme echter in aanmerking dat, wanneer de vrije appolzuren gelijke, maar tegengestelde draaiingsvermogens hebben, toch die hunner zure zouten kunnen verschillen. Men kan zich immers wel voorstellen dat:



identisch zijn.

De hypothese van VAN 'T HOFF voorspelt, dat er twee appolzuren zijn, die gelijke, maar tegengestelde draaiingsvermogens bezitten. Het C. atoom, waaraan H en OH verbonden zijn, is het asymmetrische. Volgens deze hypothese zijn de affiniteiten van het koolstofatoom gericht naar de hoekpunten van een tetraëder. De volgende figuren geven dan een beeld van de isomere appolzuren.



Deze tetraëders zijn elkaar's
spiegelbeelden.

Uit het volgende hoofdstuk zal blijken, dat werkelijk de specifieke draaiingsvermogens der vrije appelenzuren gelijk en tegengesteld zijn, zoodat de hypothese van VAN 'T HOFF en LE BEL ¹⁾ hierin een steun vindt.

HOOFDSTUK IV.

BEPALING VAN DE SPECIFIEKE DRAAIINGSVERMOGENS DER VRIJE APPELZUREN.

De vrije appelenzuren werden aldus uit de zure ammoniakzouten bereid.

De door ammonia geneutraliseerde oplossingen dezer zouten werden met azijnzuur lood behandeld. De loodpraecipitaten werden afgefiltreerd en met gedistilleerd water afgespoeld tot in het filtraat geene ammonia meer kon aangetoond worden,

¹⁾ Nadat de twee eerste vellen dezer dissertatie afgedrukt waren, heb ik vernomen, dat LE BEL te gelijker tijd met en onafhankelijk van VAN 'T HOFF dezelfde hypothese gesteld heeft.

daarna werden ze in water verdeeld en met H_2S ontleed.

Het zwavellood afgefiltreerd zijnde, werden de filtraten tot droog toe ingedampt. Het appelzuur werd nu in den exsiccator gezet zoolang tot dat het niet meer in gewicht afnam.

A. RECHTSDRAAIEND APPELZUUR.

Afgewogen 4.837 gram appelzuur; opgelost in 32.705 gram water, dat is 14.79 gram stof op 100 gram water.

$$\text{Dichtheid der oplossing: } \delta = \frac{19.2015}{18.2715 \times 1.00136}$$

De temperatuur = 25° .

De draaiing ρ werd afgeleid uit 30 waarnemingen, de gemiddelden van telkens 10 zijn:

$$\begin{array}{r} 59.832 \\ 59.808 \\ 59.823 \\ \hline \text{gem. } 59.821 \\ \text{nulp. } 58.882 \\ \hline \rho = + 0.939 \end{array}$$

$$(\rho) = + 3.939 \frac{37.542 \times 18.2715 \times 1.001336}{19.2015 \times 4.837 \times 2.2}$$

$$(\rho) = + 3.157.$$

B. LINKSDRAAIEND APPELZUUR.

3.231 gram appelzuur werd opgelost in 26.665 gram water, dat is 12.12 gram op 100 gram water.

$$\delta = \frac{19.0255}{18.2715 \times 1.001336}$$

ϱ werd bepaald uit 20 waarnemingen, de gemiddelden van telkens 10 zijn:

$$\begin{array}{r} 58^{\circ}.092 \\ 58.044 \\ \hline \text{gem. } 58^{\circ}.068 \\ \text{nulp. } 58.882 \\ \hline \varrho = - 0^{\circ}.814 \end{array}$$

$$(\varrho) = - 0^{\circ}.814 \times \frac{29.896 \times 18.2715 \times 1.001336}{19.0255 \times 3.231 \times 2.2}$$

$$(\varrho) = - 3^{\circ}.292.$$

Deze appelzuuroplossing werd nu weer tot droog toe ingedampt en nog eens (ϱ) bepaald.

3.168 gram stof opgelost in 26.255 gram water, dus 12.06 gram stof op 100 gram water.

$$\delta = \frac{19.0355}{18.2715 \times 1.001336}$$

ϱ bepaald uit 3 tientallen waarnemingen, waarvan de gemiddelden zijn:

$$\begin{array}{r} 58^{\circ}.084 \\ 58.066 \\ 55.052 \\ \hline \text{gem. } 58^{\circ}.067 \\ \text{nulp. } 58.882 \\ \hline \varrho = - 0^{\circ}.815 \end{array}$$

$$(\varrho) = - 0^{\circ}.815 \times \frac{29.423 \times 1.001336 \times 18.2715}{19.0355 \times 3.168 \times 2.2}$$

$$(\varrho) = - 3^{\circ}.307.$$

Uit deze getallen volgt, dat de specifieke draaiingsvermogens van het rechts- en linksdraaiende appelzuur slechts in

teeken verschillen. Het getal $3^{\circ}.157$ is nog wel wat kleiner dan de andere, maar dit kleine verschil wordt wellicht veroorzaakt door de verschillende concentratie, terwijl het toch niet onwaarschijnlijk is, dat het draaiingsvermogen van vrij appelzuur met de concentratie verandert even als dat van vrij wijnsteenzuur.

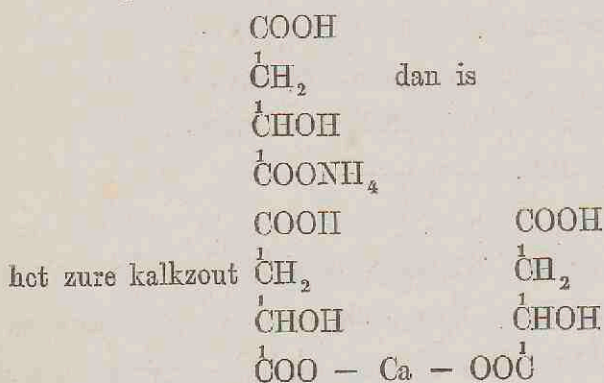
HOOFDSTUK V.

OVER EEN LINKSDRAAIENDEN ZUREN APPELZUREN AMMONIAK,
WAARVAN HET SPECIFIEKE DRAAIINGSVERMOGEN SLECHTS
IN TEEKEN VERSCHILT VAN DAT VAN HET DOOR MIJ
BEREIDE RECHTSDRAAIENDE ZOUT.

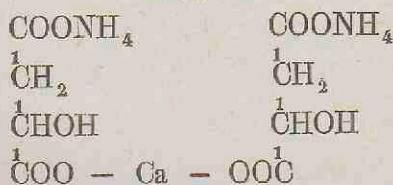
In het 3^{de} hoofdstuk heb ik reeds vermeld, dat het verschil in grootte van het draaiingsvermogen tusschen het links- en rechtsdraaiende zure appelzure ammoniakzout wellicht moest toegeschreven worden aan een verschil in constitutie dezer zouten. Het kwam mij waarschijnlijk voor, dat de ligging der carboxylgroepen, die met NH_3 verbonden waren, in beide zuren verschilde. Wanneer dit inzicht juist is, dan moeten er ook twee rechtsdraaiende en twee linksdraaiende zure ammoniakzouten bestaan. Ik heb nu getracht een tweeden linksdraaienden zuren appelzuren ammoniak te verkrijgen door uit te gaan van het zure kalkzout. Hoogstwaarschijnlijk was in dit zout, dat bereid was door van het neutrale kalkzout zooveel mogelijk op te lossen in een mengsel van 1 deel salpeterzuur en 10 deelen water, zooals in hoofdstuk III

beschreven is, dezelfde carboxylgroep door Ca. verzadigd, die in het zure ammoniakzout NH_3 had opgenomen. Ik verzadigde nu eene oplossing van dit zure kalkzout met NH_3 en praecipiteerde het Ca. door oxalzuur; wanneer er nu te gelijk met de substitutie van Ca. door 2 H geene omzetting in de molecule plaats had, waardoor NH_3 tot de andere carboxylgroep overging, dan moest in de onstane verbinding het NH_3 op eene andere plaats voorkomen dan in het volgens de gewone methode bereide zure ammoniakzout.

Veronderstel b.v. dat de gewone zure appelzure ammoniak kan voorgesteld worden door deze rationeele formule:



Met NH_3 geneutraliseerd krijgt men dan:



en dit zout met oxalzuur behandeld geeft, behalve oxalzure kalk:



Van dit zure amoniakzout loste ik op 6.787 gram in 27.435 gram water.

$$\delta = \frac{19.7795}{18.2715 \times 1.001336}$$

ρ werd bepaald uit drie tientallen waarnemingen, waarvan de gemiddelden zijn:

$$\begin{array}{r} 55.482 \\ 55.496 \\ 55.462 \\ \hline \text{gem. } 55.487 \\ \text{nulp. } 58.882 \\ \hline \rho = - 3.395 \end{array}$$

$$(\rho) = - 3.395 \times \frac{34.222 \times 18.2715 \times 1.001336}{19.7795 \times 6.787 \times 2.2}$$

$$(\rho) = - 7.198.$$

Daar het specifieke draaiingsvermogen van het door mij bereide rechtsdraaiende zure ammoniakzout was + 7°.912, moest men verwachten, dat hier $(\rho) = - 7°.912$ was, of (wanneer n.l. mijne voorstelling onjuist was) - 5°.939. Ik veronderstelde daarom, dat het gebruikte zout nog niet zuiver was en besloot het nog eens om te kristalliseeren.

De verkregene resultaten zijn de volgende:

Opgelost 4.672 gram stof in 25.905 gram water.

$$\delta = \frac{19.4275}{18.2715 \times 1.001336}$$

ρ werd bepaald uit 30 waarnemingen, de gemiddelden van telkens 10 zijn:

$$\begin{array}{r}
 56^{\circ}.096 \\
 56.088 \\
 \hline
 56.092 \\
 \text{gem. } 56^{\circ}.092 \\
 \text{nulp. } 58.882 \\
 \hline
 \rho = - 2^{\circ}.79 \\
 \\
 (\rho) = - 2^{\circ}.79 \times \frac{30.577 \times 18.2715 \times 1.001336}{19.4275 \times 4.672 \times 2.2} \\
 \\
 (\rho) = - 7^{\circ}.816.
 \end{array}$$

Ik geloof, dat men door deze waarnemingen wel tot het besluit moet komen, dat er een linksdraaiend zuur appelzuur ammoniakzout bestaat, waarvan het draaiingsvermogen even groot is als dat van het door mij verkregene rechtsdraaiende zout. Het zal nu ook wel niet te betwijfelen zijn, dat er ook nog een zuur appelzuur ammoniakzout, waarvan $(\rho) = + 5^{\circ}.939$ is, kan bereid worden en wellicht wel op dezelfde wijze als ik dat, waarvan $(\rho) = - 7^{\circ}.912$ is, verkreeg. Verder is het dan natuurlijk te verwachten, dat de zure appelzuren zouten van de overige metalen analoge verschijnselen zullen opleveren.

HOOFDSTUK VI.

BEREIDING VAN APPELZUUR UIT DRUIVENZUUR. BEPALING VAN
HET SPECIFIEKE DRAAIINGSVERMOGEN VAN DIT ZUUR.

Het was te verwachten, dat, nu ik uit rechtsdraaiend wijnsteen zuur een rechtsdraaiend appelzuur had verkregen,

het linksdraaiende wijnsteen zuur, op dezelfde wijze behandeld als het gewone, een appel zuur zou opleveren identisch met dat van de natuur.

Intusschen kwam het mij niet onbelangrijk voor om te onderzoeken, of de proef dit bevestigde.

Ik nam me daarom voor, om met het linksdraaiende wijnsteen zuur dezelfde bewerkingen te herhalen, die ik met het gewone verricht had; van dit plan zag ik echter later af, omdat ik vreesde te veel moeilijkheden te zullen ondervinden om die stof in voldoende hoeveelheid en zuiver te erlangen. ¹⁾

Ik ging daarom uit van druiven zuur, dat mij een inactief appel zuur moest opleveren, indien mijn boven beschreven inzicht juist was en wanneer rechts- en linksdraaiend wijnsteen zuur in dezelfde mate door H.J. aangetast worden, hetgeen wel te verwachten was, omdat die beide zuren overigens ook bijna geen verschil in chemische eigenschappen hebben.

Voor ik er toe overging om het druiven zuur in appel zuur om te zetten, heb ik mij overtuigd, dat het volkomen inactief was en buitendien nog eenige reacties gedaan, die mij de identiteit van dit zuur verzekerden. Zoo kreeg ik een praecipitaat van druivenzure kalk bij toevoeging van chloor ammonium en chloorcalcium. Dit kalkzout in verdund zout zuur opgelost werd door ammonia weer neergeslagen. Een weinig van het kalkzout, met een kristalletje salpeter zuur zilver en wat ammonia in een reageerbuisje gedaan, gaf bij verwarming een metaalspiegeltje. Bij de verbranding gaf het zuur geen spoor van asch.

¹⁾ Bij den heer MIEDEMA te Arnhem bestelde ik linksdraaiend wijnsteen zuur; de stof, die ik van hem daarvoor ontving; bleek mij bij onderzoek druiven zuur te zijn.

Het druivenzuur verwerkte ik nu even als vroeger het wijnsteen­zuur. ¹⁾.

Daar druivenzuur echter 1 molecule kristalwater bevat, moest ik, opdat de verhouding tusschen de gewichten der op elkander inwerkende stoffen dezelfde zou zijn als vroeger, in de buizen op 30 gram druivenzuur 18.84 gram J, 2.33 gram P. en 3 C.C. water doen. Van het verkregene appelzuur maakte ik eerst het zure ammoniakzout, dat door omkristallisatie gezuiverd werd, en hieruit weer het vrije zuur.

Van dit appelzuur werd 3.713 gram opgelost in 26.785 gram water en het specifieke draaiingsvermogen bepaald.

$$\delta = \frac{19.1155}{18.2715 \times 1.001336}$$

Bij de bepaling van ρ vond ik voor het gemiddelde van 10 waarnemingen $58^{\circ}.834$, welk getal zoo weinig van het nulpunt $58^{\circ}.882$ verschilt, dat ik $(\rho) = 0$ stel.

Derhalve is dit appelzuur inactief, zooals men kon verwachten. Ik heb geene pogingen in het werk gesteld om dit zuur in rechts- en linksdraaiend appelzuur te splitsen, maar het zal wel niet aan twijfel onderhevig zijn of dit kan geschieden.

B E S L U I T.

1. Bij de behandeling van rechtsdraaiend wijnsteen­zuur met HJ in toegesmolten­ buizen ontstaat een appelzuur, dat het polarisatievlak even sterk *rechts*, als het gewone *links* doet draaien.

¹⁾ Zie Hoofdstuk I.

2. Behandelt men druivenzuur op dezelfde wijze, dan krijgt men een inactief appelzuur, dat hoogstwaarschijnlijk in twee tegengesteld actieve kan gesplitst worden.

3. Het specifieke draaiingsvermogen van het zure ammoniakzout van rechtsdraaiend appelzuur, verkregen door eene oplossing van dit zuur voor de helft met NH_3 te verzadigen en dan de tweede helft toe te voegen, is: = + 7°.912.

4. Het specifieke draaiingsvermogen van het op dezelfde wijze bereide zout uit gewoon appelzuur is: 5°.939.

5. De specifieke, dus ook de moleculaire, draaiingsvermogens dier zouten voldoen aan de wet van MULDER en KRECKE, terwijl

$$1°.979 \times - 3 = - 5°.937$$

$$1°.979 \times + 4 = + 7°.916 \text{ is.}$$

6. Wanneer men het zure kalkzout van linksdraaiend appelzuur verzadigt met NH_3 en dan het Ca. met oxalzuur praecipiteert, dan krijgt men een zuur appelzuur ammoniakzout, waarvan het specifieke draaiingsvermogen is: - 7°.912.

7. Ieder der beide appelzuren kan twee reeksen zure zouten opleveren, die een verschillend specifiek draaiingsvermogen hebben, terwijl ze bij beide zuren respectievelijk slechts in teeken verschillen. De oorzaak van dit verschil in optisch actief vermogen moet gezocht worden in het chemisch verschil, dat deze zouten opleveren, naarmate in de eene of de andere van de beide carboxylgroepen van deze zuren de waterstof door metaal is vervangen.

8. Terwijl vroeger de stelling gold, dat er synthetisch geen optisch actief lichaam bereid kan worden, is het nu door mijne onderzoekingen, in verband met die van JUNGFLEISCH,

gebloken, dat men synthetisch niet alleen lichamen kan verkrijgen geheel indentisch met die van de natuur, maar ook zelfs zulke, die door hun draaiingsvermogen daarvan verschillen. Zoo is het uitzicht geopend, dat er nog optisch actieve stoffen zullen verkregen worden, waarvan nu slechts de inactieve isomere bekend zijn. Wanneer men hiertoe onderzoekingen wil doen, dan geloof ik, dat het wenschelijk is vooral het oog te vestigen op die verbindingen, welke volgens de hypothese van VAN 'T HOFF en LE BEL optisch actief kunnen zijn.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Het is mogelijk, langs synthetischen weg, optisch actieve lichamen te verkrijgen, wier draaiingsvermogen verschilt van dat der analoge in de natuur voorkomende.

II.

Er bestaat een inactief appelzuur, welks moleculen uit twee tegengesteld actieve moleculen zijn samengesteld.

III.

Er bestaan zoowel van rechtsdraaiend als van linksdraaiend appelzuur twee reeksen van zure zouten.

IV.

De wet der *„eenvoudige verhoudingen”* van MULDER en KRECKE mag tot nu toe nog niet als toepasselijk beschouwd worden op het moleculaire draaiingsvermogen van alle verbindingen, die door Dr. F. W. KRECKE in zijn stuk: *„Sur les pouvoirs rotatoires des corps organiques”* zijn opgegeven.

V.

Uit de onderzoekingen van H. LANDOLT, waarvan de voorloopige resultaten medegedeeld zijn in *„die Berichte der*

Deutschen chemischen Gesellschaft zu Berlin, Juli 1873,"
blijkt niet, dat het moleculaire draaiingsvermogen der wijn-
steenzure zouten volkomen de wet van MULDER en KRECKE
volgen.

VI.

De voorstanders van de theorie der veranderlijke valentie
geven geen voldoende grond aan voor de verandering der
valentie, daarom voldoet hunne theorie niet aan de eischen,
die men mag stellen.

VII.

De kennis, die wij tot nu toe verkregen hebben van de
constitutie der chemische verbindingen, noopt ons onderscheid
te maken tusschen *atomistische* en *moleculairverbindingen*.

VIII.

Phosphorus is trivalent.

IX.

De hypothese door CLAUSIUS gesteld (Poggend. Ann. Bd. CI),
ter verklaring van de electrolyse, leidt tot besluiten, die in
strijd zijn met de waargenomene verschijnselen.

X.

Wanneer men zegt, dat bij eenassige kristallen de gewoon
gebroken straal gepolariseerd is in de *hoofdsnede*, dan dient
men onder deze hoofdsnede te verstaan het vlak gelegd door
de voortplantingsrichting van genoemden straal en de as
van het kristal.

XI.

De wet van RIESS, volgens welke de slagwijdte bij electriche ontladingen evenredig is aan de dichtheid der electriciteit, zou waarschijnlijk zuiver optreden bij de ontladingsverschijnselen, wanneer men den invloed der inductie kon opheffen. De proeven van RIJKE bewijzen het tegendeel niet.

XII.

De wet, waardoor de inwerking van twee ponderabele massa's m en m' op elkander wordt weergegeven, kan voorgesteld worden door de formule:

$$F = \frac{m m'}{r^2} \left(1 - \frac{1}{c^2} \frac{d^2 r^2}{dt^2} \right)$$

XIII.

„Jedenfalls ist es klar, dass die Wissenschaft, deren Zweck es ist, die Natur zu begreifen, von der Voraussetzung ihrer Begreiflichkeit ausgehen müsse und dieser Voraussetzung gemäss schliessen und untersuchen.“ (HELMHOLTZ. Ueber die Erhaltung der Kraft. p. 3.)

XIV.

De hypothese, dat het eerste leven op aarde ontstaan is door overbrenging van levende wezens of hunne kiemen van andere hemellichamen, moet verworpen worden.

XV.

De eerste levende wezens op aarde zijn ontstaan door *spontane generatie*.

XVI.

Onder de algemeene eigenschappen van de stof moet het vermogen, om *gewaarwordingen* te ontvangen, opgenomen worden.

XVII.

Gneis is een eruptiegesteente.

XVIII.

Door de verbranding van eene plant krijgt men niet alle levende kracht terug, welke de plant voor haren groei heeft besteed.

XIX.

De zwaartekracht is de oorzaak van het naar beneden groeien der plantenwortels.

XX.

Crocus sativus is een kruisingsproduct van twee verschillende species.

XXI.

Ofschoon *Lepidosiren* meer eigenschappen met de visschen dan met de reptiliën gemeen heeft, mag hij toch niet onder de visschen gerangschikt worden.

XXII.

Het is wenschelijk, dat er aan de universiteiten een afzonderlijke cursus over physische chemie gegeven wordt.

INHOUD.

EERSTE GEDEELTE.

| | Pag. |
|---|------|
| Beschouwingen over eenige wetten der circulaire polarisatie | 1. |

TWEEDE GEDEELTE.

De verhouding van verschillende appelzuren tegenover gepolariseerd licht.

| | |
|---|-----|
| Hoofdstuk I. Bereiding van appelzuur uit wijnsteen- zuur. | 26. |
| Hoofdstuk II. Bepaling van het specifieke draai- ingsvermogen van het zure ammoniakzout van appelzuur, uit wijnsteenzuur bereid. | 31. |
| Hoofdstuk III. Bereiding van appelzuur uit lijster- bessen en bepaling van het specifieke draaiingsver- mogen van het zure ammoniakzout, uit dat zuur verkregen. | 38. |
| Hoofdstuk IV. Bepaling van de specifieke draai- ingsvermogens der vrije appelzuren. | 44. |
| A. Rechtsdraaiend appelzuur | 45. |
| B. Linksdraaiend " | 45. |

| | Pag. |
|--|------|
| Hoofdstuk V. Over een linksdraaienden zuren appelen ammoniak, waarvan het draaiingsvermogen slechts in teeken verschilt van dat van het door mij bereide rechtsdraaiende zout. | 47. |
| Hoofdstuk VI. Bereiding van appelzuur uit druivenzuur; bepaling van het specifieke draaiingsvermogen van dit zuur. | 50. |
| Besluit | 52. |
| Stellingen | 55. |
