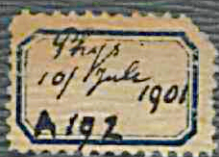




Over anaëropolarimetrie

<https://hdl.handle.net/1874/253434>



Over anaëropolarimetrie

door

B.H. J. ter Braake





OVER ANAËROPOLARIMETRIE.

A 9m 192

OVER ANAËROPOLARIMETRIE.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

DOCTOR IN DE SCHEIKUNDE,

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. W. KAPTEYN,

Hoogleeraar in de Faculteit der Wis- en Natuurkunde.

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN

de Faculteit der Wis- en Natuurkunde

TE VERDEDIGEN

op Woensdag 10 Juli 1901, des namiddags te 2 uren,

DOOR

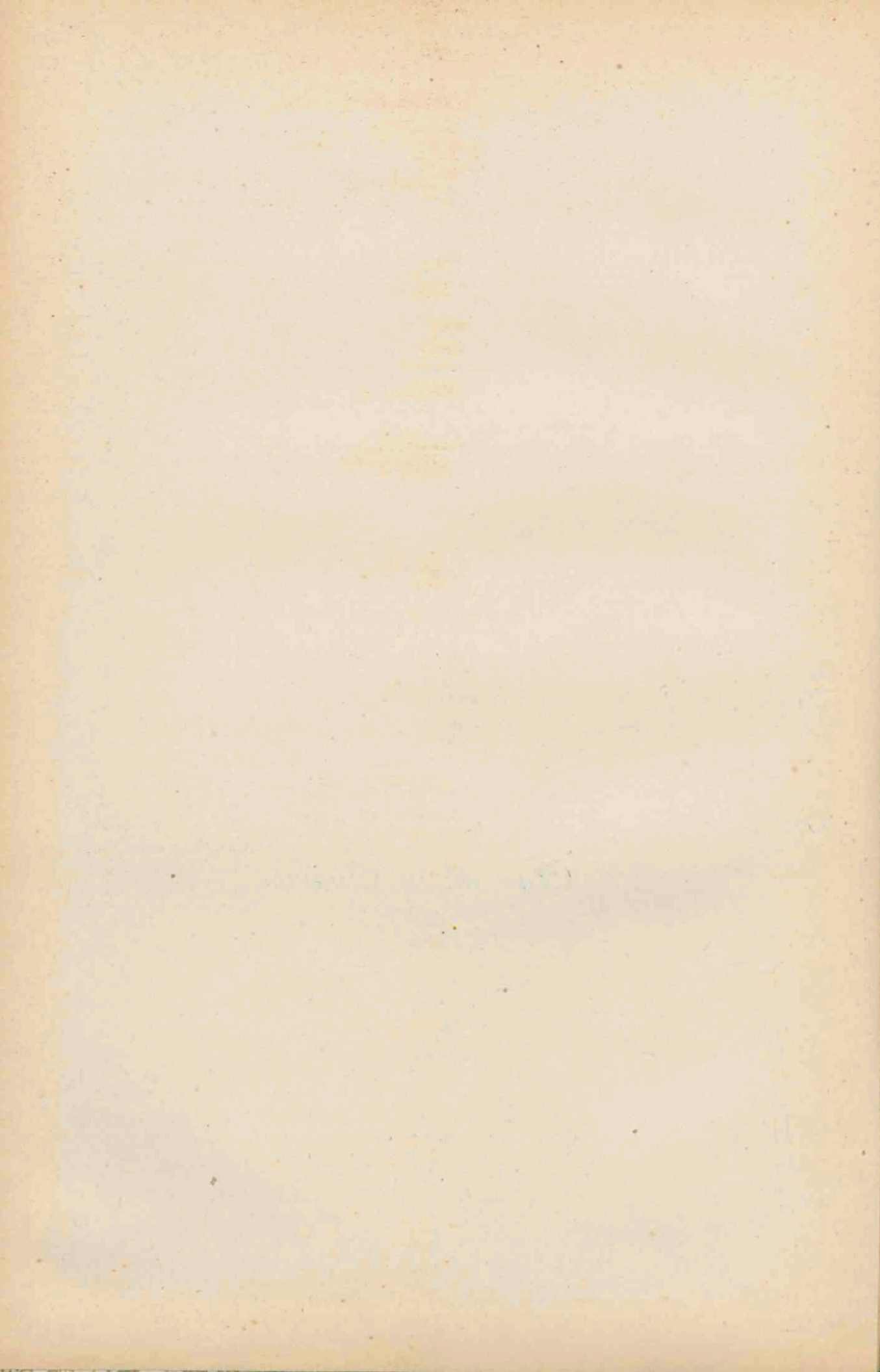
BENJAMIN HENDRIKUS JOHANNES TER BRAAKE,

geboren te Oorschot.

Druk — C. C. Callenbach — Nijkerk.



Aan mijne Ouders.

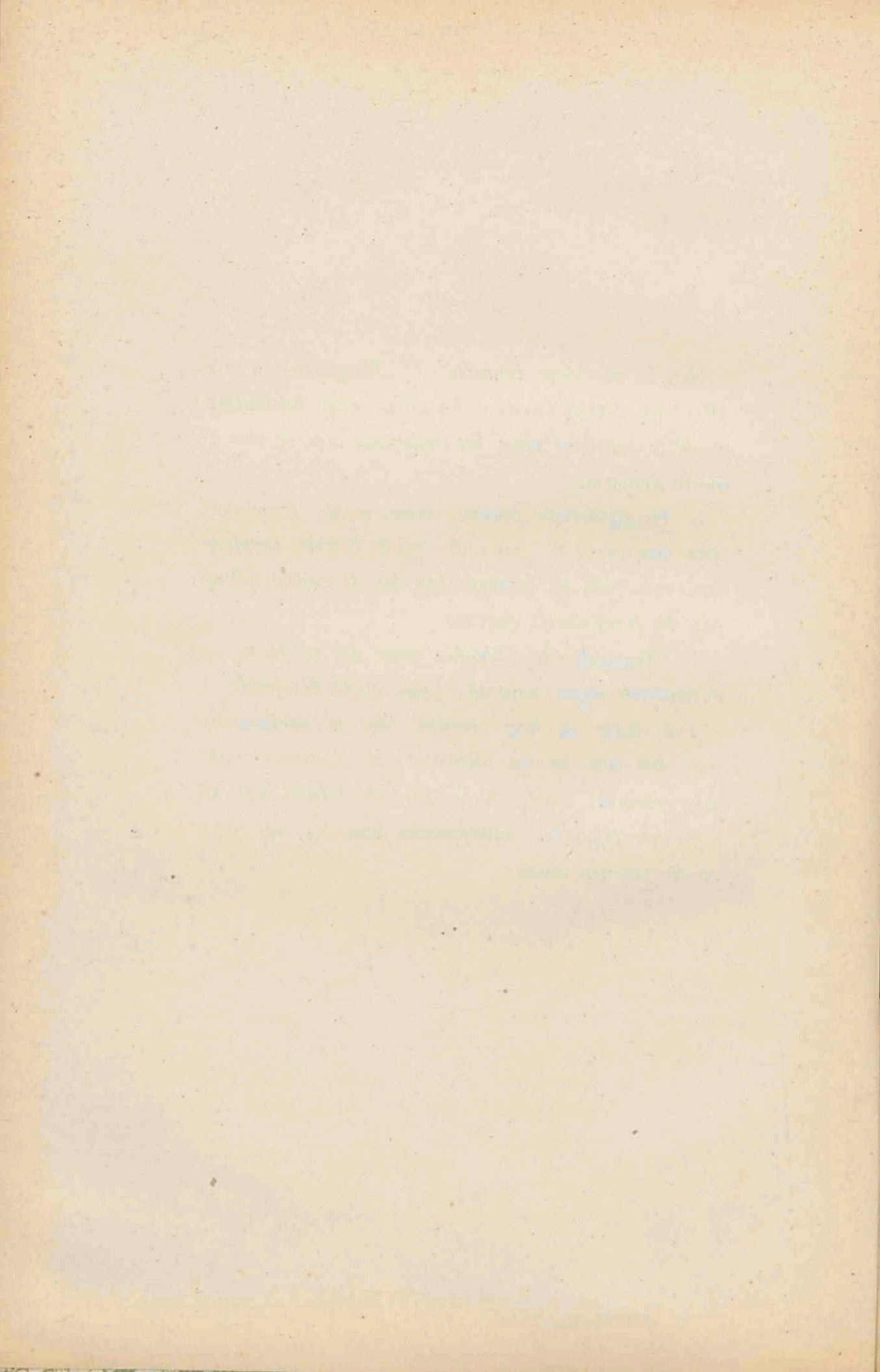


Het is mij eene behoefte, U, Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige Faculteit, mijn hartelijken dank te betuigen voor het onderwijs, dat ik van U mocht genieten.

U Hooggeleerde Mulder, hooggeachte Promotor, voor hetgeen ik U, wat mijne studie betreft, verplicht ben, ook voor de wenken, mij bij de samenstelling van dit proefschrift gegeven.

U Hooggeleerde Dibbits, voor de hartelijke en welwillende wijze, waarop U mij steeds bejegende.

Ten slotte zij nog vermeld, dat de herinnering aan den tijd op het laboratorium „Leeuwenbergh” doorgebracht, steeds verbonden zal blijven aan die van den bijzonder aangenamen omgang met mijne studiegenooten aldaar.



I N H O U D.

	Bladz.
Voorwoord	1
Inleiding	2
Mono { natrium	
Di { kalium wijnsteenzuur aethyl	5

Eigen onderzoek.

I.

A. Bereidingen.

1. Bereiding van wijnsteenzuur aethyl . . 11
2. Bereiding van zuiveren aethyl alcohol . 13
3. Bereiding van Mono { natrium
 di { kalium wijnsteen-
 zuur aethyl 15

B. Over den invloed van waterdamp en zuurstof in de lucht op het s. draaiingsvermogen . . 15

- a. Wegen van natrium
 kalium buiten toetreden
 der lucht 22
- b. Bereiding van de natrium
 kalium aethylaat op-
 lossing 23
- c. Brengen van wijnsteenzuur aethyl bij de
 natrium
 kalium aethylaat oplossing 24
- d. Beschrijving van de wijze, waarop met
 het toestel van Fig. 5 wordt gewerkt 25

C. Bepaling van het s. Draaiingsvermogen.

1. Wijze waarop de proeven genomen en de
 uitkomsten berekend zijn 26

	Bladz.
2. Uitkomsten	32
a. Tabellen	34
b. Invloed van de temperatuur op het soorte- lijk draaiingsvermogen	38
c. Over de snelheid, waarmede het s. draai- ingsvermogen van $\begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix} \right.$ wijn- steenzuur aethyl vermindert	38
d. Over den invloed van de wijze van bereiding van mono- $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ wijnsteen- zuur aethyl op de uitkomsten in het s. draaiingsvermogen	40
3. Onderzoek om te bepalen of bij de bereiding van $\begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix} \right.$ wijnsteen- zuur aethyl behalve deze lichamen ook stereoisomeren van deze stoffen gevormd worden	42
4. Besprekingen van de uitkomsten van het s. draaiingsvermogen	47

II.

A. Onderzoek naar de oorzaak van de verandering in het s. draaiingsvermogen met den tijd	49
B. Theoretische beschouwingen	58

III.

Onderzoek naar de oorzaak, dat het $\begin{matrix} \text{kalium} \\ \text{natrium} \end{matrix}$ gehalte der producten, verkregen uit mono $\begin{matrix} \text{kalium} \\ \text{natrium} \end{matrix}$ wijnsteenzuur aethyl, door inwerking van water, grooter is dan dat van wijnsteenzuur $\begin{matrix} \text{kalium} \\ \text{natrium} \end{matrix}$ -aethyl	64
---	----

IV.

Uitkomsten	69
Stellingen	70

INLEIDING.

Het doel van dit onderzoek is, de bepaling van het soortelijk draaiingsvermogen van

mono	{	natrium	wijnsteenzuur aethyl : verbin-
di		kalium	

dingen, afgeleid van wijnsteenzuur aethyl, door verplaatsing van één of twee atomen alcoholische waterstof door natrium of kalium.

Om later te noemen redenen, was het noodig hiervoor toestellen in te richten, waardoor deze stoffen in de waarnemingsbuis van den polarimeter konden worden gebracht, buiten toetreden van zuurstof en waterdamp.

Een beschrijving van de inrichting dezer toestellen en van de uitkomsten er mede verkregen, vindt men in de eerste afdeeling. Daar evenwel het draaiingsvermogen dezer stoffen bleek te veranderen met den tijd, werd getracht de oorzaak dier verandering te bepalen. Dit onderzoek vindt men in de tweede

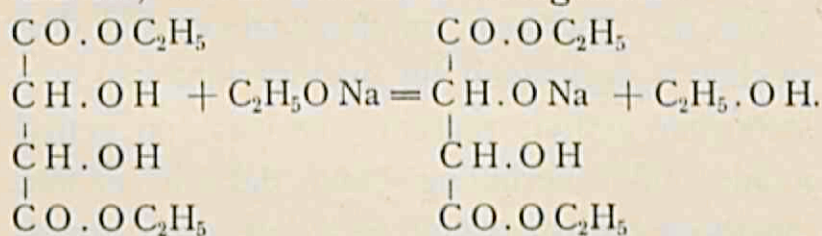
afdeeling, terwijl ten slotte nog eenige onderzoekingen zijn toegevoegd, waartoe het vorige aanleiding gaf.

Een kort overzicht van hetgeen bekend is, omtrent de door mij gebruikte stoffen, voor zooverre het voor mijn onderwerp van belang is, zal echter voorafgaan.

Mono } **natrium**
Di } **kalium** **wijnsteenzuur aethyl.**

Prof. Mulder ¹⁾, die het eerst de lichamen afzonderde geeft de volgende *bereidingswijze*:

Bij een bepaalde hoeveelheid wijnsteen-
 zuur aethyl wordt de berekende hoeveelheid
 natrium aethylaet, opgelost in *zuiveren* alcohol,
 kalium
 gevoegd, terwijl zooveel mogelijk in een
 atmosfeer van waterstof gewerkt wordt. De
 retort, waarin de stoffen zich bevinden, is door
 een buis met sterk zwavelzuur, ter absorptie
 van den alcohol, met een luchtpomp verbonden.
 De inwerking der lichamen in verhouding van
 die van 1 mol. wijnsteenzuur aethyl op 1 at.
 natrium, wordt dan aldus voorgesteld:



Als argument, dat bij de verbindingen op
 bovengenoemde wijze bereid, de natrium
 kalium

¹⁾ Rec. Trav. Ch. 8, 361.

atomen zich werkelijk in de alcoholische hydroxyl-groepen bevinden, werd bij hunne alcoholische oplossing aethylchloride gevoegd, in buizen, die naderhand toegesmolten werden. Als getuige werd genomen een alcoholische oplossing van ^{natrium}_{kalium} aethylaat en aethylchloride, alles weer in een buis, die later toegesmolten werd. In de getuige nu werd spoedig de vorming van ^{natrium}_{kalium} chloride waargenomen, terwijl in de andere buis de vorming van ^{natrium}_{kalium} chloride uitbleef; zelfs na maanden zetten zich geen kristalletjes af.

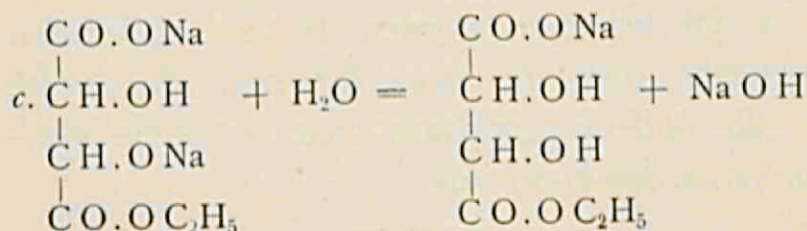
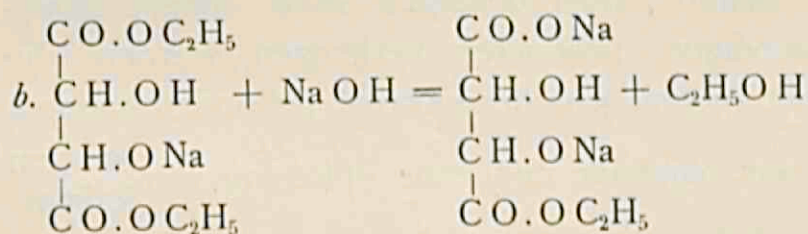
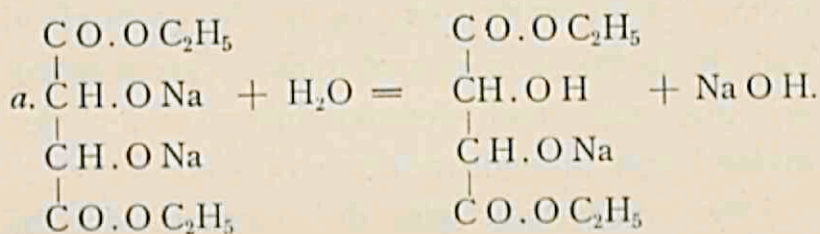
Als een ander argument voor de juistheid van de opgegeven structuur, vinden we nog vermeld, dat deze lichamen evenals natrium aethylaat, het vermogen schijnen te bezitten, om alcohol vast te leggen.

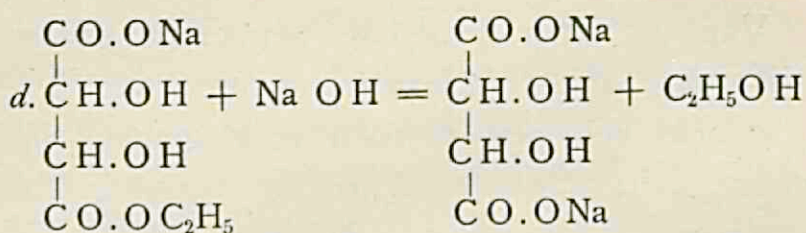
Uit de resultaten, in den laatsten tijd door Bucher ¹⁾ verkregen bij de inwerking van wijnsteen-²zuur aethyl, natrium aethylaat en aethyljodide onder verhitting, blijkt, dat o.a. asymm. diaethoxy-barnsteen-²zuur aethyl gevormd wordt. Waarschijnlijk wordt echter ook een weinig van dit lichaam met symm. structuur gevormd.

¹⁾ Amer. Chem. Journ. 1900, 70.

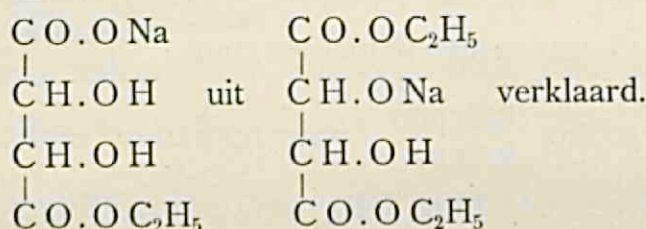
Van de door Prof. M. genoemde *eigenschappen dezer lichamen* noemen we:

a. De lichamen worden zeer gemakkelijk door *water omgezet*, onder vorming van natrium kalium tartraat uit di- natrium kalium wijnsteen-
aethyl en van wijnsteen- natrium kalium aethyl
uit mono- natrium kalium wijnsteen- aethyl (zie
hierover ook bldz. 64), welke omzettingen aldus
worden voorgesteld, b.v. uitgaande van di-
natrium wijnsteen- aethyl:





Op gelijke wijze werd de vorming van



Deze voorstelling wordt nog gesteund door het feit, dat wijnsteen zuur diaethyl onder den invloed van water (bijv. door de vochtigheid van de lucht), zeer gemakkelijk verzeep wordt en dus nog veel gemakkelijker onder den invloed van bijtende potasch of soda.

Deze omzetting was de oorzaak, dat bij vroegere onderzoekingen door andere scheikundigen, producten verkregen werden, die het metaal aan de zuurrest gebonden hadden, daar blijkbaar met eene oplossing van ^{natrium}kalium aethylaat in *gewone abs.* alcohol gewerkt werd.

b. De lichamen worden *ontleed onder den invloed van de zuurstof van de lucht*, welke ontleding gepaard gaat met eene *geelachtige verkleuring*.

EIGEN ONDERZOEK.

A. Bereidingen.

1) *Bereiding van wijnsteen zuur aethyl.*

Gevolgd werd een methode van Anschütz ¹⁾, zooals deze gewijzigd op het laboratorium „Leeuwenbergh” werd toegepast.

In een destilleerkolf met staanden afkoeler verbonden, worden 100 gr. ruw, gepoederd wijnsteen zuur en 100 gr. gew. abs. alcohol verhit op een waterbad, tot het wijnsteen zuur opgelost is.

De oplossing wordt verdeeld over 2 *U* buizen, waardoor zoutzuurgas onder afkoeling gevoerd wordt tot verzadiging. Dit product wordt onder een exsiccator met ongebluschte kalk geplaatst; vier weken later van alcohol en zoutzuurgas bevrijd.

Hiertoe wordt de inhoud van eenige exsiccatoren in een retort gedaan. De ontvanger van de retort is verbonden met *U* buizen, waarvan de middelste met water, de beide andere met sterk zwavelzuur gevuld zijn. Deze buizen zijn weer met een manometerflesch en kwikluchtpomp verbonden. De retort is geplaatst op een waterbad; eerst wordt een

¹⁾ B. 13, 1176.

luchtledig gemaakt en als geen gas meer vrijkomt, wordt de retort langzaam verhit; in ongeveer 10 dagen wordt de temperatuur van 30° op 100° gebracht, terwijl de inhoud der buizen iederen dag ververscht en de ontvanger, zoo noodig, geledigd wordt.

Hetgeen in de retort terugblijft, wordt weer verzadigd met zoutzuurgas, geplaatst onder eenige exsiccatoren met kalk, waar het 4 weken blijft, en weer op de aangegeven wijze bevrijd van alcohol en zoutzuurgas, vervolgens wordt het in een destilleerkolf gebracht, geplaatst in een oliebad met asbestplaat bedekt en verbonden met een ontvanger en *U* buis met zwavelzuur, hierop volgt een *U* buis met water en een met zwavelzuur, om de kwikpomp tegen vocht te beschutten. Op deze *U* buizen volgt een manometerflesch, in verbinding met de kwikpomp.

De destilleerkolf is nog voorzien van een waterstof capillair om het stooten der vloeistof te voorkomen.

Gedestilleerd wordt bij 160° — 170° op een drukking van 7—10 m.m. Nadat in het destillaat geen chloor meer was aan te toonen, werden een *U* buis met zwavelzuur en een met water weggenomen en wordt de destilleerkolf in verbinding gebracht met een fleschje volgens fig. 3.

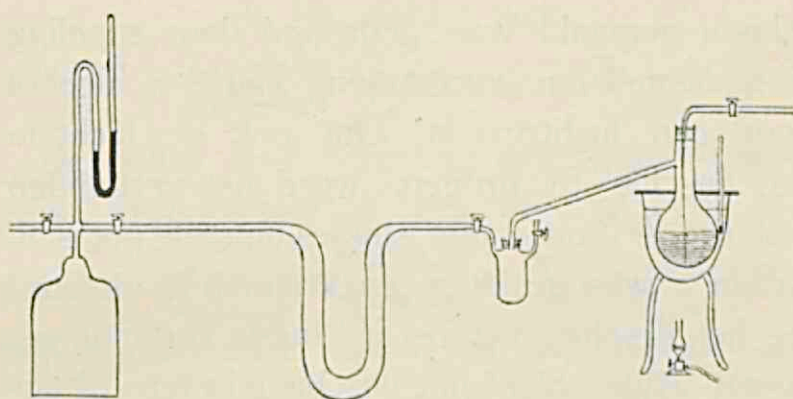


Fig. 1.

De vloeistof wordt op de aangegeven wijze hierin gedestilleerd; vervolgens worden de kranen gesloten en het fleschje onder een kwikexsiccator geplaatst.

2) *Bereiding van zuiveren aethyl alcohol.*

Gevolgd werd een methode, die op het laboratorium „Leeuwenbergh” gebruikt werd.

Bij 100 gr. gewone abs. alcohol, in een destillatiekolf verbonden met Liebigschen afkoeler, wordt bij gedeelten 10 gr. natrium gevoegd. Ter afkoeling is de kolf in een waterbad geplaatst. Na het oplossen van het natrium wordt het waterbad door een oliebad vervangen en de alcohol overgedestilleerd. Hetgeen bij 120° – 150° overgaat, wordt voor de proeven gebruikt.

Een fleschje, volgens fig. 3 werd, nadat het

schoon gemaakt was, gedroogd door spoeling met alcohol en verdamping van den alcohol door een luchtstroom. Om ook de lucht in het fleschje te drogen, werd het verbonden met een *U* buisje met stukjes bijtende potasch. Kraan a was gesloten, en kraan b in de buis, die het fleschje met het *U* buisje verbindt, geopend. Aldus bleef het fleschje minstens 24 uur staan. Vervolgens werd, nadat de temperatuur van het oliebad van het toestel ter destillatie van zuiveren alcohol tot 120° was gestegen, de afkoeler van dit toestel verbonden met het fleschje, steeds in verbinding met het buisje met bijtende potasch (kraan b geopend, a gesloten), zooals fig. 2 aangeeft.

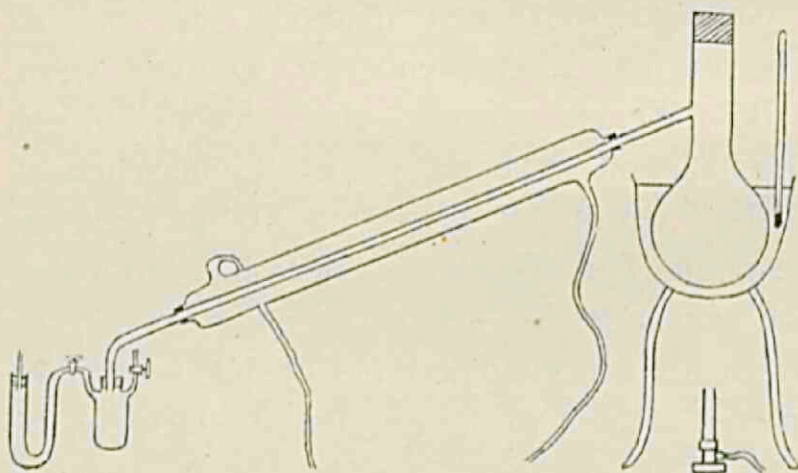


Fig. 2.

3) *Bereiding van*

mono $\left\{ \begin{array}{l} \text{natrium} \\ \text{di} \quad \text{kalium} \end{array} \right.$ *wijnsteenzuur aethyl.*

De wijze van bereiding dezer oplossingen wijkt in zooverre af van die van Prof. M., dat ik, in plaats van $\begin{array}{c} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{array}$ aethylaat te voegen bij wijnsteenzuur aethyl in alcoholische oplossing, wijnsteenzuur aethyl voeg bij de oplossing van $\begin{array}{c} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{array}$ aethylaat.

B. Over den invloed van waterdamp en zuurstof in de lucht op het s. draaiingsvermogen.

Zooals in de inleiding reeds gezegd is, moet, ter bepaling van het s. draaiingsvermogen van mono $\left\{ \begin{array}{l} \text{natrium} \\ \text{di} \quad \text{kalium} \end{array} \right.$ wijnsteenzuur aethyl, gebruik gemaakt worden van een toestel, waardoor de stoffen in de waarnemingsbuis van den polarimeter kunnen gebracht worden, zonder met de zuurstof of waterdamp der lucht in aanraking te komen. Genoemde lichamen toch worden, zooals op bladz. 7 blijkt, door water en zuurstof ontleed, welke ontledingen na korter of langer tijd het waarnemen onmogelijk maken, omdat de oplossingen dezer stoffen door geelkleuring slecht of in het geheel niet

meer doorzichtig zijn en voor zooverre een waarneming nog mogelijk is, een groote fout in de uitkomst geven.

Wat de *grootte dezer fout* betreft, leert de berekening het volgende: stel, dat men bij een bepaling van het soortelijk draaiingsvermogen van mono-natrium wijnsteenzuur aethyl 10 c.M³. van een alcoholische oplossing dezer stof gebruikt en dat hierin 1 m.gr. water is, dan kan dit water 0,012 gr. mono-natrium wijnsteenzuur aethyl (linksdraaiend) omzetten in wijnsteenzuur natrium-aethyl (rechtsdraaiend). Deze omzetting heeft ten gevolge, dat bij gebruik van een buis van 2 d.m. lengte, de draaiingshoek met 0,12° verminderd wordt, d. i. bij concentraties van 7—40% een fout van 3,5—0,5% in het soortelijk draaiingsvermogen.

Wegens dezen zoo grooten invloed van betrekkelijk weinig water, is het duidelijk, dat ook de *bereiding* dezer stoffen voor mijn doel met *grooter zorgvuldigheid* moet geschieden, dan tot hiertoe geschied is, ten einde het opnemen van water gedurende de bereiding te beletten. De stoffen toch, die hiertoe in bepaalde hoeveelheden bij elkaar gebracht moeten worden, (zuivere alcohol, wijnsteenzuur aethyl en natrium of kalium), zijn alle zeer hygroskopisch.

Om het opnemen van water uit de lucht gedurende de bereiding tot een minimum terug te brengen, en om de stoffen in de waarnemingsbuis van den polarimeter te brengen, buiten aanraking van de lucht, gebruikte ik de volgende *toestellen*:

1) *Eenige glazen fleschjes* van dik glas, volgens figuur 3 op $\frac{1}{2}$ van de werkelijke grootte geteekend.

a en b zijn glazen kranen, de hals van het fleschje is op de glazen stop c geslepen en tegelijk op het dikkere gedeelte van buis x in fig. 5.

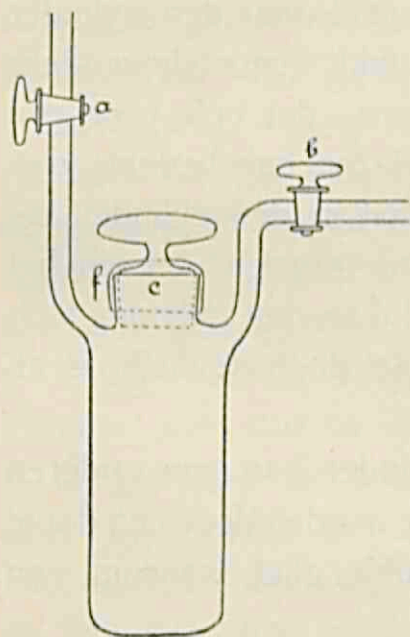


Fig. 3.

De buis links is zóó lang, dat, wanneer het fleschje aan het toestel van fig. 5 wordt gebracht, het bovendeel dier buis in den stand komt, zooals in fig. 5 is aangegeven.

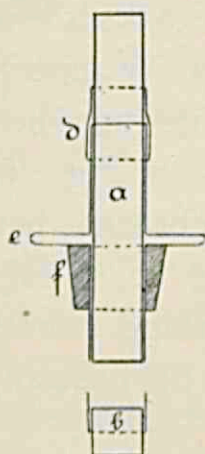
Een luchtdichte sluiting van het fleschje werd verkregen door een stukje caoutchouc buis over den hals van het fleschje te brengen, zoodat het ook

voor een deel de glazen stop bedekt. De breedte van de caoutchouc buis moet zóó zijn, dat het inspanning kost haar over de stop te krijgen.

2) *Een zilveren cylinder om natrium of kalium buiten toetreden der lucht te wegen.*

Vorm en afmetingen worden in fig. 3 aangegeven, op $\frac{1}{7}$ deel van de werkelijke grootte geteekend.

In den cylinder bevindt zich, juist daarin passend, een verdeelde glazen staaf *a*, welke van onderen vlak is afgeslepen. Om het



bovenste deel van den cylinder is een stukje caoutchouc buis *d* geschoven, dat ook voor een deel de glazen buis bedekt, zoodat de staaf in den cylinder bewogen kan worden, terwijl het bovendeel van den cylinder toch geheel van de buitenlucht is afgesloten.

De cylinder kan van onderen afgesloten worden door een dopje *b*, bestaande uit een stukje glas, waarom een stukje caoutchouc is.

e is een ijzeren handvat. Om den cylinder is nog een stukje caoutchouc slang *f* gescho-

ven, van zoodanige dikte, dat dit toestelletje luchtdicht in den hals van het fleschje van fig. 3 geplaatst kan worden.

3) *Een pipet met zuiginrichting*, van een caoutchouc kurk voorzien, welke juist in den hals van het fleschje in fig. 3 past.

4) *Beschrijving van het toestel om de stoffen, waarvan het s. draaiingsvermogen bepaald moet worden, uit het fleschje, waarin de bereiding plaats vond, buiten toetreden der lucht, in de waarnemingsbuis van den polarimeter te brengen en vervolgens uit deze buis weer in dit fleschje.*

Dit toestel, voorgesteld in fig. 5, is, uitgezonderd de nikkelen montuur en de koperen schroefdruppels F en F', geheel van glas gemaakt. De montuur is door middel van gips aan het glas bevestigd. De dekglasjes α en α' sluiten luchtdicht tegen de binnenste buis. Hiertoe zijn stukjes van een caoutchouc buis g en g' , door sterk uitrekken in de breedte, over de randen der dekglasjes geschoven, zóó, dat een deel van het caoutchouc ook over de binnenste buis komt. Dit schuiven van het caoutchouc over de buis kan slechts geschieden door de laatste luchtledig te maken, zoodat

gedurende de eerste manipulatie, de dekglasjes vast tegen de binnenste buis gedrukt zijn.

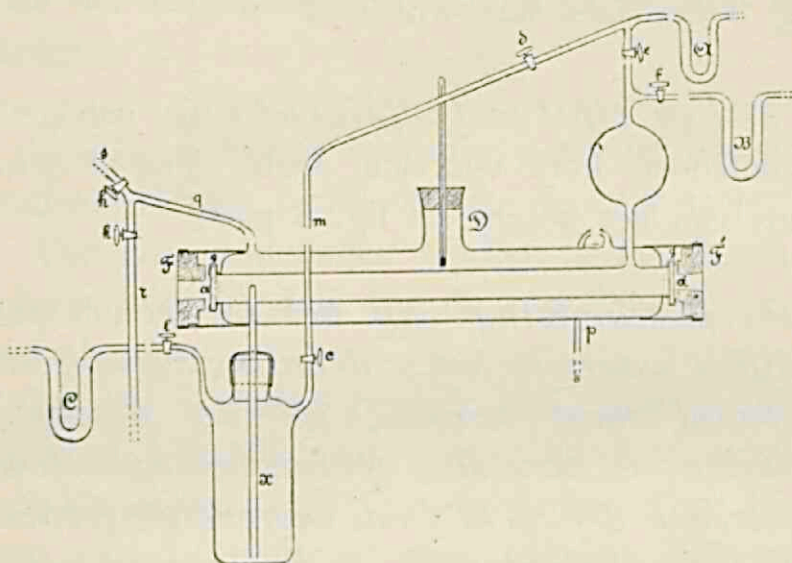


Fig. 5.

Buis x is van boven rechthoekig omgebogen en komt in de waarnemingsbuis uit.

A is een buis met zwavelzuur, in verbinding met een manometerflesch (gedeeltelijk luchtledig).

B en C zijn 2 droogtoestellen, in verbinding met een waterstofontwikkelingstoestel.

Ter bepaling van den invloed der temperatuur op het draaiingsvermogen, is de binnenste buis omgeven door een wijdere buis met een zijstuk D , voor het plaatsen van een thermometer. In de ruimte tusschen dezen mantel en de binnenste buis, kan water stroomen, dat door de buizen r en q (voor het grootste

deel uit dikwandig caoutchouc bestaande), wordt aangevoerd en door buis p weer wegvloeit. De buis r staat in verbinding met een emmer water op de gewenschte temperatuur, buis p met een leegen emmer, die lager geplaatst is dan de eerste. De buizen p, q en r en de ruimte tusschen den mantel en de waarnemingsbuis vormen dus een hevel.

Tot vulling van dezen hevel is een kraan k aangebracht en een zijbuis s met kraan h. De buis s is in verbinding met een flesch met water. Wanneer we kraan h openen en k sluiten, vult het water uit de flesch het rechterdeel van de hevelinrichting; nu wordt k geopend en h gesloten. Door het wegvloeiën van het water uit het rechterdeel van den hevel, wordt een deel van het water uit den emmer links in buis r gezogen. Bij eene herhaling van deze manipulaties, is de hevel gevuld.

Om op eenvoudige wijze de temperatuur van het water ongeveer constant te houden, werden de emmers in den kelder van het laboratorium geplaatst. 's Winters evenwel moest het water uit den emmer, door menging met warm water, op de zomertemperatuur van den kelder gebracht worden. De temperatuur van dit water werd van den thermo-

meter in het toestel afgelezen. Door voorloopige proeven bleek, dat de temperatuur door dezen thermometer aangewezen, dezelfde was als die van de ruimte binnen de waarnemingsbuis, wanneer het water eenige minuten had gestroomd.

Met bovengenoemde toestellen nu werd op de volgende wijze gewerkt:

a. Wegen van ^{natrium}kalium buiten toetreden der lucht.

Nadat het metaal door behandeling met filtreerpapier en het afsnijden van slechte stukken, van petroleum en andere verontreinigingen, in holten aanwezig, is bevrijd, wordt er nog een stukje afgesneden, zoodat een metaalglanzend oppervlak verkregen wordt. Hierop wordt snel de cylinder van fig. 2, geheel gevuld met de glazen staaf, geplaatst.

Door den cylinder in het metaal te drukken, wordt de glazen staaf opgeduwd door het natriumkalium, dat dus in den cylinder dringt. Als zich eene voldoende hoeveelheid van het metaal in den cylinder bevindt (te schatten naar de lengte van het deel der glazen staaf, dat gedurende de bewerking uit den cylinder

gedrukt wordt), wordt het ^{natrium}kalium met een mes en filtreerpapier van het buitendeel van den cylinder verwijderd en langs het uiteinde van den cylinder afgesneden. Snel wordt nu het dopje over het uiteinde van den cylinder geschoven, om dit van de lucht af te sluiten. De cylinder wordt nu gewogen met het metaal, vervolgens wordt hij alleen teruggewogen.

b. Bereiding van de ^{natrium}kalium aethylaat oplossing.

Hiertoe wordt het fleschje met den zuiveren alcohol, in een klem vastgezet, geplaatst in een bakje met water, ter afkoeling, en verbonden met een *U* buisje met stukjes bijtende potasch, dit met een droogtoestel, het laatste weer in verbinding met een waterstofontwikkelaar. Kraan *b* wordt geopend, stop *c* uit den hals van het fleschje gelicht (op dit oogenblik stroomt dus droge waterstof over den alcohol), en snel vervangen door den cylinder met ^{natrium}kalium (natuurlijk nadat het dopje *b* er afgenomen is). Door het neerdrukken van de glazen staaf valt het ^{natrium}kalium in den alcohol. De cylinder wordt nu door de stop van het

fleschje vervangen, gesloten met het dopje b en teruggewogen. De verbinding van het droogtoestel met het buisje met bijtende potasch wordt verbroken, en nadat het metaal in den alcohol is opgelost, kraan b gesloten.

c. Brengen van wijnsteen zuur aethyl bij de ^{natrium}kalium aethylaat oplossing.

Een tweede fleschje, volgens fig. 3, gevuld met wijnsteen zuur aethyl, wordt op dezelfde wijze opgesteld als dat met de ^{natrium}kalium aethylaat oplossing (dus zoodanig, dat bij het oplichten van de stop van het fleschje, een stroom droge waterstof over het wijnsteen zuur aethyl strijkt). De pipet (zie bldz. 19) wordt op den hals van het fleschje geplaatst, een weinig meer dan de berekende hoeveelheid vloeistof wordt opgezogen, waarvan de berekende hoeveelheid in het 2^{de} fleschje wordt gedropeld, waartoe de pipet weer op den hals van dit fleschje wordt geplaatst, welk fleschje weer verbonden is met het droogtoestel en den waterstofontwikkelaar.

De *menging* der stoffen wordt verkregen door het fleschje eenigen tijd krachtig te schudden.

d. Beschrijving van de wijze, waarop met het toestel van fig. 5 wordt gewerkt.

Het toestel wordt door uitspoeling met water schoongemaakt, vervolgens gedroogd door middel van alcohol, welke door een luchtstroom verdampt wordt, de dekglasjes worden op de vroeger genoemde wijze luchtdicht tegen de binnenste buis bevestigd, welke sluiting gecontroleerd wordt door het toestel te verbinden met een manometerflesch, met een *U* buis met zwavelzuur tusschen beide in. Het toestel wordt nu in den polarimeter geplaatst, met een klem vastgezet en met een zwarten doek bedekt. Vervolgens wordt, door kraan *f* te openen, een droge waterstofstroom door het toestel gevoerd. Het nulpunt van den polarimeter wordt afgelezen en de hevelinrichting in werking gebracht.

Het fleschje met de oplossing der stof, waarvan het s. draaiingsvermogen moet bepaald worden, wordt nu verbonden met het droogtoestel *C*, kraan *l* wordt geopend, de stop van het fleschje gelicht en dit laatste aan het toestel gebracht in den stand in fig. 5 aangegeven. Het lichten van de stop en het plaatsen van het fleschje aan het toestel, geschiedt dus terwijl een droge waterstofstroom over de vloeistof gaat. Het stukje caoutchouc

slang, dat om den hals van het fleschje zit, wordt omgeslagen, zoodat eene goede sluiting verkregen wordt en het fleschje beveiligd is tegen vallen.

Ter opzuiging van de vloeistof in de waarnemingsbuis wordt kraan *e* geopend; (de kranen *d*, *k* en *c* blijven gesloten), is deze buis gevuld, zoo worden *e* en *l* weer gesloten.

Tot bepaling van het soortelijk gewicht moet de vloeistof weer uit de waarnemingsbuis in het fleschje gebracht worden, waartoe de kranen *f*, *d* en *c* geopend worden (de overige kranen blijven nu gesloten). Bij het afnemen van het fleschje uit het toestel gaat dus een droge waterstofstroom over de stof.

C. Bepaling van het s. draaiingsvermogen.

1) *Wijze waarop de proeven genomen en de uitkomsten berekend zijn*

a. Gebruikt werd een polarimeter van Laurent, gemaakt voor monochromatisch natrium licht. (D). Ter bepaling van de s. massa werd een pyknometer gebruikt; de vulling geschiedde bij 18°. De bepaling van de s. massa geschiedde eenigen tijd na de bereiding der oplossingen. Op bldz. 58 wordt aangetoond, dat dit geen practisch verschil in uitkomsten geeft, met een bepaling dadelijk na de bereiding.

b. Over de bepaling van de massa van natrium kalium is reeds gesproken. De massa van den alcohol wordt gevonden door van de massa van het fleschje met alcohol en natrium kalium de massa van het fleschje en die van natrium kalium af te trekken, en bij dit verschil op te tellen:

1e. de massa van de waterstof, die ontwijkt bij het oplossen van het metaal in den alcohol. Deze hoeveelheid werd door een eenvoudige berekening bepaald.

2e. een correctie, die er rekening mede houdt, dat het fleschje bij de eerste weging met lucht gevuld is, die bij de tweede weging door de natrium kalium aethylaat oplossing en waterstof is vervangen. De tweede correctie is gelijk aan $a \times 0.0012$ gr., waarin a het aantal c.M³. lucht, dat door de waterstof uitgedreven wordt, voorstelt. Door voorloopige proeven werd de hoeveelheid alcohol bepaald, die gedurende het lichten van de stop (ter plaatsing van de pipet met wijnsteenzuur aethyl op het fleschje) verdampt. Deze hoeveelheid is kleiner dan 1 m. gr. en dus bij de berekeningen te verwaarloozen.

De hoeveelheid $\begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix} \right.$ wijnsteenzuur aethyl werd berekend door van de massa van het fleschje met de alcoholische oplossing dezer stoffen, de massa van het fleschje met de alcoholische $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ aethylaat oplossing af te trekken, bij deze uitkomst de massa van $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ op te tellen en hiervan weer af te trekken de massa van de waterstof, die bij het oplossen van het metaal in den alcohol ontweken is.

Uit voorloopige proeven bleek nog, dat de hoeveelheid alcohol, die verdampt bij het opzuigen van de vloeistof in de polarimeterbuis, te verwaarloozen is.

Het toevoegen van het wijnsteenzuur aethyl bij de $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ aethylaat oplossing, kan natuurlijk niet volkomen in de berekende hoeveelheid geschieden. Een overmaat van de ester bij de $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ di verbinding, geeft aanleiding tot gedeeltelijke vorming van de $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ mono verbinding; de concentraties van deze laatste verbindingen werden berekend en hieruit in verband met de grootte van het soortelijk draaiingsvermogen dezer verbindingen (gemterpoleerd uit de op bldz. 34 en 36 gegeven inter-

polatieformules), de grootte van haren draaiingshoek, in de veronderstelling, dat de mono ^{natrium}kalium en di ^{natrium}kalium verbindingen wederkeerig geen invloed op elkanders draaiingsvermogen uitoefenen. Deze draaiingshoek wordt afgetrokken van den gemeten draaiingshoek, en dit verschil wordt in de formule $[\alpha]_D^{18} = \frac{100\alpha}{l.c}$, ter berekening van het soortgelijk draaiingsvermogen van de di ^{natrium}kalium verbindingen, voor α genomen, op dezelfde wijze wordt bij de mono ^{natrium}kalium verbindingen de draaiingshoek van de overmaat ester berekend en deze opgeteld bij den waargenomen draaiingshoek.

Bij eenige proeven met de mono-natrium verbindingen was er een tekort aan ester, hierbij werd op dezelfde wijze de draaiingshoek van de di-natrium verbinding, welke dus ontstaat, berekend en afgetrokken van den gemeten draaiingshoek.

In de tabellen op bldz. 34—37 is l de lengte van de waarnemingsbuis, uitgedrukt in decimeters.

P het aantal grammen van de stof, waarvan het soortelijk draaiingsvermogen bepaald werd, in 100 gr. oplossing.

p_e het aantal gr. wijnsteenzuur aethyl in 100 gr. oplossing.

p_m het aantal gr. mono-^{natrium}_{kalium} wijnsteenzuur aethyl in 100 gr. oplossing.

p_{di} het aantal gr. di-^{natrium}_{kalium} wijnsteenz. aethyl in 100 gr. oplossing.

d de s. massa van de oplossing.

c het aantal gr. van de stof, waarvan het soortelijk draaiingsvermogen bepaald werd in 100 c.M³. oplossing.

α_1 is de draaiingshoek, dadelijk na de bereiding gemeten.

α_2 is de draaiingshoek van de stof in oplossing, wanneer geen andere actieve stoffen tegenwoordig zijn.

$[\alpha]_D^{18}$ is het soortelijk draaiingsvermogen, berekend volgen de formule $[\alpha]_D^{18} = \frac{100 \alpha_2}{l \cdot P \cdot d}$.

$[m]_D^{18}$ is het moleculair draaiingsvermogen $= \frac{M}{100} [\alpha]_D^{18}$ waarin M het moleculair gewicht voorstelt.

Wegens de vermindering van den draaiingshoek met den tijd, verschilt de hoek, dien men zou meten, *dadelijk* na de bereiding, met dien welke gemeten wordt (tusschen waarneming en bereiding verloopt ongeveer 10 minuten).

Nu blijkt uit het onderzoek op bldz.43 en 45, dat de draaiingshoek, dadelijk na de bereiding, gevonden kan worden door extrapolatie uit het verloop der verandering van den draaiingshoek en het tijdsverschil tusschen waarneming en bereiding. α_1 is op deze wijze verkregen en verschilt in den regel slechts eenige minuten met den draaiingshoek, gemeten bij het begin der waarneming.

2) *Uitkomsten.*

a. Toen mono-natrium wijnsteen zuur aethyl in alcoholische oplossing in de waarnemingsbuis van den polarimeter werd gebracht, (concentratie ongeveer 7), bleek de stof linksdraaiend te zijn. Ter eliminatie van de waarnemingsfouten werd eenige keeren na elkaar afgelezen:

de draaiingshoek verminderde. (In geval de vorming van mono-natrium wijnsteen zuur aethyl nog niet voltooid is en deze vorming nog voortgaat gedurende het waarnemen, moet dit een vermeerdering van den draaiingshoek ten gevolge hebben). Na eenige oogenblikken werd het waarnemen onmogelijk door de vorming van een gelei.

Vervolgens werd de stof op nieuw bereid, doch met kleinere concentratie, hopende aldus de geleivorming tegen te gaan: de draaiingshoek verminderde, geleivorming trad nog sneller in.

Aldus werd de concentratie grooter genomen, waardoor het gelukte de geleivorming te voorkomen.

Ook bij di-natrium wijnsteen-Na2C2O4 aethyl mislukten eenige proeven, bij het gebruik van kleine concentraties.

Bij het gebruik van zeer groote concentraties trad ook geleivorming in, (van een ander aanzien, dan dat bij kleine concentraties), welke bij ^{mono}_{di} natrium wijnsteen-Na2C2O4 aethyl eerst na langen tijd ontstond, bij ^{mono}_{di} kalium wijnsteen-K2C2O4 aethyl dadelijk na de bereiding, zoodat bij deze lichamen het waarnemen bij die concentraties onmogelijk was.

Mono-natrium Wijnsteen zuur aethyl.

	l	P		α	c	α_1	α_2	$[z]_{\text{D}}^{18}$	$[m]_{\text{D}}^{18}$
1	2.0040	8.98	p_e 0.00	0.8181	7.35	-3.25^0	-3.25^0	-22.1^0	-50.3^0
2	2.1275	13.20	p_e 0.49	0.8424	11.12	-5.95^0	-6.03^0	-25.5^0	-58.0^0
3	2.1275	16.14	p_e 0.12	0.8540	13.78	-8.02^0	-8.04^0	-27.4^0	-62.3^0
4	2.1275	19.61	p_{di} 0.41	0.8677	17.02	-10.93^0	-10.63^0	-29.4^0	-66.9^0
5	2.0040	20.02	p_e 0.25	0.8732	17.48	-10.20^0	-10.25^0	-29.3^0	-66.6^0
6	2.1275	29.67	p_e 0.25	0.9126	27.08	-18.90^0	-18.95^0	-32.9^0	-74.8^0
7	2.1275	35.62	p_{di} 1.69	0.9406	33.50	-25.50^0	-24.15^0	-33.9^0	-77.1^0
8	2.0040	37.08	p_{di} 0.38	0.9475	35.13	-25.30^0	-24.95^0	-35.4^0	-80.5^0

Hieruit zijn de volgende interpolatie formules berekend:

$$[\alpha]_D^{18} = -10.47 - \frac{37.15 \times P}{19.42 + P}$$

$$[m]_D^{18} = -25.43 - \frac{84.17 \times P}{20.91 + P}$$

Di-natrium wijnsteenzuur aethyl.

	l	P	p_m	d	c	α_1	α_2	$[\alpha]_D^{18}$	$[m]_D^{18}$
1	2.1275	8.89	1.89	0.8331	7.41	— 6.85 ⁰	— 6.82 ⁰	—43.3 ⁰	—107.9 ⁰
2	2.0040	13.81	0.08	0.8548	11.80	—10.16 ⁰	—10.13 ⁰	—42.8 ⁰	—106.7 ⁰
3	2.1275	18.00	1.20	0.8791	15.82	—15.50 ⁰	—14.96 ⁰	—44.4 ⁰	—110.7 ⁰
4	2.1275	24.72	0.31	0.9182	22.70	—21.25 ⁰	—21.10 ⁰	—43.7 ⁰	—108.9 ⁰

Mono-kalium wijnsteen zuur aethyl.

	l	P	p_e	d	c	α_1	α_2	$[\alpha]_D^{18}$	$[m]_D^{18}$
1	2.1275	9.59	0.17	0.8334	7.99	— 3.50°	— 3.52°	—20.7°	—50.4°
2	2.1275	20.76	0.23	0.8110	18.29	— 9.84°	— 9.88°	—25.4°	—61.8°
3	2.1275	22.80	0.52	0.8877	20.24	—11.28°	—11.37°	—26.4°	—64.2°
4	2.1275	24.60	0.67	0.8974	22.08	—12.92°	—13.04°	—27.8°	—67.6°
5	2.1275	33.09	0.00	0.9350	30.94	—22.05°	—22.05°	—33.5°	—81.5°

Hieruit zijn de volgende interpolatie formules berekend:

$$[\alpha]_D^{18} = -17.65 - \frac{29.50 \times P}{98.92 + P}$$

$$[m]_D^{18} = -44.24 + \frac{29.53 \times P}{-55.57 + P}$$

Bij No. 4 was het waarnemen nog al moeilijk.

Bij No. 5 werd α_1 eerst 45 min. na de bereiding gemeten; na de aflezing werd de oplossing met water behandeld en in dit omzettingsproduct het percentage, dat inactief is, bepaald (zie bldz. 46).

Di-kalium wijnsteenzuur aethyl.

	l	P	p_m	d	c	α_1	α_2	$[\alpha]_D^{18}$	$[m]_D^{18}$
1	2.0040	14.75	0.00	0.8822	13.01	— 6.57 ⁰	— 6.57 ⁰	—25.2 ⁰	—70.8 ⁰
2	2.1275	18.91	0.08	0.8904	16.48	— 9.39 ⁰	— 9.37 ⁰	—26.2 ⁰	—73.6 ⁰
3	2.1275	18.42	3.88	0.8999	16.58	—10.80 ⁰	— 9.38 ⁰	—26.6 ⁰	—74.8 ⁰
4	2.1275	21.61	2.54	0.9060	19.58	—12.00 ⁰	—11.08 ⁰	—26.6 ⁰	—74.8 ⁰

37

Bij deze verbindingen kon α_1 niet nauwkeurig afgelezen worden.

b. Invloed van de temperatuur op het soortelijk draaiingsvermogen.

Deze invloed is wegens de verandering in draaiingsvermogen met den tijd slechts kwalitatief na te gaan.

Bij mono-natrium wijnsteen zuur aethyl was de draaiingshoek -2.59° bij 18° . Nadat vijf minuten een waterstroom van 30° om de waarnemingsbuis had geloopt, was de draaiingshoek -2.32° . Vervolgens werd de waterstroom van 30° weer vervangen door een van 18° . Nadat deze zoo lang had gevloeid tot de temperatuur van de vloeistof in de waarnemingsbuis weer 18° was, was de draaiingshoek -2.45° .

Hieruit blijkt dus, dat verhooging van temperatuur het soortelijk draaiingsvermogen doet verminderen. Dezelfde uitkomst werd verkregen bij mono-kalium wijnsteen zuur aethyl.

c. Over de snelheid, waarmede het s. draaiingsvermogen van $\left. \begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \right\} \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ wijnsteen zuur aethyl vermindert.

Systematische proeven over de snelheid, waarmede het s. draaiingsvermogen vermindert, (bijv. invloed van temperatuur en concentratie), werden niet genomen, omdat

deze vermindering bij gewone temperatuur eerst na weken ongeveer geëindigd is, en het moeilijk is de temperatuur gedurende dien tijd constant te houden, terwijl bij verhooging van temperatuur de waarnemingsfouten te groot worden. Dergelijke proeven kunnen overigens slechts weinig waarde hebben, zoo lang de invloed van de inactieve producten, die ontstaan, op het s. draaiingsvermogen van de actieve producten niet bekend is.

Evenwel blijkt uit mijn waarnemingen duidelijk, dat de 4 lichamen in alcoholische oplossing aldus kunnen gerangschikt worden naar de snelheid, waarmee hun draaiingshoek, onder gelijke omstandigheden, afneemt: di-kalium-, mono-kalium-, di-natrium-, mono-natrium-wijnsteen-*z*uur aethyl, o.a. verkreeg ik de volgende getallen, voorstellende de vermindering van den draaiingshoek in 1 uur, na de bereiding, uitgedrukt in percenten van den draaiingshoek, gemeten dadelijk na de bereiding.

di-kalium wijnsteen <i>z</i> uur aethyl 8.3			
mono-	"	"	6.0
	di-natrium	"	2.—
mono-	"	"	1.—

De concentraties van de 4 stoffen waren hierbij ongeveer gelijk, evenzoo de temperaturen, waarbij de draaiingshoeken werden gemeten.

Verder blijkt nog uit mijn waarnemingen, dat bij de mono-natrium verbinding, de omzettingssnelheid grooter wordt, naarmate de concentratie vermindert.

d. Over den invloed van de wijze van bereiding van mono-^{natrium}kalium^{kalium} wijnsteen-zuur aethyl op de uitkomsten in het soortelijk draaiingsvermogen.

In afwijking van de methode door Prof. Mulder aangegeven ter bereiding van bovengenoemde stoffen, werd door mij wijnsteen-zuur aethyl gevoegd bij de oplossing van ^{natrium}kalium aethylaat, zoodat bij de bereiding door mij gevolgd, de substitutie van alcoholische waterstof in het begin plaats had onder omstandigheden, waarbij meer ^{natrium}kalium^{kalium} aethylaat moleculen in aanraking kunnen komen met een zeker aantal moleculen wijnsteen-zuur aethyl, dan bij die van Prof. M.

Dit nu zou ten gevolge kunnen hebben, dat onder de omstandigheden, waaronder ik gewerkt heb, in een deel van de wijnsteen-zuur aethyl moleculen, 2 atomen waterstof worden gesubstitueerd, terwijl een gedeelte van de rest onveranderd blijft, hetgeen een vermindering

in het soortelijk draaiingsvermogen ten gevolge zou kunnen hebben.

Bereid werd eene oplossing van mononatrium wijnsteenzuur aethyl, (*de oplossing van natrium aethylaat werd bij de ester gevoegd*), het s. draaiingsvermogen werd bepaald, waarbij de volgende uitkomsten werden verkregen:

l	P	p	d	α_1	α_2	$[\alpha]_D^{18}$
2.0040	22.87	2.84	0.8950	-12.25°	-12.66°	-30.8°

Berekend uit de interpolatie formule bldz. 34

$$[\alpha]_D^{18} = - 30.6^\circ.$$

3. *Onderzoek om te bepalen of bij de bereiding van $\begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix} \right.$ wijnsteen-zuur aethyl, behalve deze lichamen ook stereoisomeren van deze stoffen gevormd worden.*

De uitkomsten, verkregen voor het soortelijk draaiingsvermogen van de onderzochte stoffen, hebben natuurlijk geen waarde, zoo lang niet nagegaan is, of wijnsteen-zuur bij zijn omzetting in de di aethyl ester en bij verplaatsing van alcoholische waterstof van dit lichaam door natrium of kalium, zijn activiteit geheel behouden heeft.

a. Wijnsteen-zuur aethyl, 2 maal gedestilleerd, werd door overmaat van een natrium hydroxyde oplossing verzeept, welke verdunde oplossing bij gedeelten onder afkoeling werd toegevoegd. Nadat het een week gestaan had, werd het natrium tartraat met alcohol neergeslagen, het neerslag werd aan de lucht gedroogd.

Dit neerslag werd omgezet, volgens een nader te noemen methode van Holleman, in het calciumzout en dit microscopisch onderzocht:

Slechts kristallen van r. wijnsteen-zuur calcium waren aan te toonen.

b. Di-natrium wijnsteenzuur aethyl werd ± 5 minuten na de bereiding met water behandeld, het neerslag met absoluten alcohol gewasschen, en aan de lucht gedroogd tot constant gewicht.

0.3080 gr. gaven 0,1888 gr. $\text{Na}_2\text{S O}_4$

Berekend voor:

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$

19.88 %

Na

gevonden:

20.03 %

Van 1.1378 gr. van deze stof, opgelost in 7.376 gr. water, werd het s. draaiingsvermogen bepaald:

l	p	d	α	$[\alpha]_D^{18}$
2.1987	6.15	1.0397	+3.59°	+25.6°

Berekend uit de interpolatie formule v. Thomsen ¹⁾ $[\alpha]_D^{18} = +26.07^\circ$.

Bij een andere oplossing van di-natrium wijnsteenzuur aethyl was de draaiingshoek teruggedaan van -21.25° tot ongev. -21.0° (zie bldz. 35); op dit oogenblik werd water toegevoegd, het neerslag op dezelfde wijze behandeld als het vorige.

0.3867 gr. gaven 0.2374 gr. $\text{Na}_2\text{S O}_4$.

Berekend voor:

$\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{Na}_2, 2 \text{ H}_2\text{O}$

19.88 %

Na

Gevonden:

20.03 %

Van 0.9509 gr. stof, opgelost in 16.752 gr. water, werd het s. draaiingsvermogen bepaald:

l	p	d	α	$[\alpha]_D^{15}$
1.0000	5.37	1.0310	+ 1.40°	+ 25.85°

¹⁾ J. Pr. Ch. [2] 34,79.

Berekend uit de interpolatie formule van Thomsen $[\alpha]_D^{15} = +26.10$, dus 0.9 % inactief, (aangenomen, dat de inactieve verbinding geen invloed uitoefent op het s. draaiingsvermogen van natrium tartraat), terwijl $[\alpha]_D^{15}$ bij di natrium wijnsteenzuur aethyl met ongev. 1.1 % was verminderd.

c. Mono-natrium wijnsteenzuur aethyl, werd dadelijk na de bereiding met water behandeld, het neerslag gewasschen met absoluten alcohol en onder een exsiccator gedroogd.

0.2670 gr. van deze stof geven 0.1132 gr. $\text{Na}_2\text{S O}_4$.

Berekend voor:

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6 \text{ Na}$		Gevonden:
11.52 %	Na	13.75 %.

Bij eene andere oplossing van mono-natrium wijnsteenzuur aethyl werd weer water toegevoegd, en het neerslag op dezelfde wijze als boven behandeld.

0.2381 gr. van deze stof geven 0.0993 gr. $\text{Na}_2\text{S O}_4$.

Berekend voor:

$\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6 \text{ Na}$		Gevonden:
11.52	Na	13.52 %.

(Zie over deze bepalingen bldz. 64—68).

Wegens de uitkomsten van deze analyses en om andere redenen, werd een anderen weg ter onderzoek ingeslagen, n.l. het zuur uit de verbinding afgezonderd, en het calcium-zout hiervan onder het microscoop onderzocht.

Nu bleek, dat slechts het calciumzout van rechts wijnsteenzuur aanwezig was.

d. Mono-kalium wijnsteenzuur aethyl.

Bij drie oplossingen van deze stof in alcohol werd water toegevoegd, het neerslag met alcohol gewasschen en onder een exsiccator gedroogd.

I. 0.2667 gr. stof gaven 0.1146 gr. $K_2 SO_4$.				
II. 0.2196 gr. stof gaven 0.0973 gr. $K_2 SO_4$.				
III. 0.3177 gr. stof gaven 0.1436 gr. $K_2 SO_4$.				
Gevonden:			Berekend voor:	
I	II	III	$C_6H_9O_6K$	
19.31	19.90	20.30	K	18.10

(Zie over deze bepalingen bldz. 64—68).

De draaiingshoek van een oplossing van mono-kalium wijnsteenzuur aethyl was teruggaan van -11.28° tot ongeveer -9.27° .

Na toevoeging van water en verdamping van den alcohol werd hetgeen overbleef onder een exsiccator gedroogd.

0.3053 gr. van deze stof werden in 15.692 gr. water opgelost en hiervan het s. draaiingsvermogen bepaald.

l	p	d	α	$[\alpha]_D^{18}$
2.1987	1.91	1.0683	$+1.09^\circ$	$+24.33^\circ$

Volgens Landolt is $[\alpha]_D^{20}$ van wijnsteenzuur kalium-aethyl = $+29.91^\circ$ ($c = 11$); dus ongeveer 17.9 % is inactief, terwijl de draaiingshoek

van mono-kalium wijnsteen- zuur aethyl met 18.6 % was verminderd.

Bij een andere oplossing van mono-kalium wijnsteen- zuur aethyl (No. 5 van bladz. 36), werd weer water toegevoegd, na verdamping van den alcohol werd hetgeen overblijft aan de lucht gedroogd.

Van 2.3324 gr. van deze stof, opgelost in 18.130 gr. water, werd het s. draaiingsvermogen bepaald:

l	p	d	α	$[\alpha]_D^{18}$
2.1987	11.39	1.0780	+ 6.43°	+ 23.85°

Volgens Landolt $[\alpha]_D^{20} = + 29.91^\circ$ ($c = 11.08$).

Deze bepaling werd gedaan om α_1 van No. 5 bldz. 36 te leeren kennen.

e) Di-kalium wijnsteen- zuur aethyl.

Bij deze stof in alcoholische stof werd dadelijk na de bereiding water toegevoegd, na verdamping van den alcohol werd het verkregen product gedroogd, 1.9901 gr. hiervan in 17.119 gr. water opgelost, gaven een draaiingshoek van + 7.00°, waaruit voor het watervrije zout het volgende berekend wordt:

l	p	d	α	$[\alpha]_D^{18}$
2.1987	10.27	1.0692	+ 7.00°	+ 28.9°

Geïnterpoleerd uit formule van Thomsen $[\alpha]_D^{18} = + 28.7^\circ$.

4) *Bespreking van de uitkomsten van
het soortelijk draaiingsvermogen.*

Beschouwen we de uitkomsten, verkregen voor het s. draaiingsvermogen van ^{mono}di
{natrium
{kalium wijnsteenzuur aethyl, in verband met die voor $[\alpha]$ D van wijnsteenzuur aethyl, dan blijkt, dat door de substitutie van alcoholische waterstof in het laatste lichaam, het teeken van het s. draaiingsvermogen verandert. Vergelijken we deze uitkomsten met hetgeen volgens de *hypothese van Guye* ¹⁾, te verwachten is, dan blijkt, dat deze hypothese, even als in zoovele andere gevallen, *in het geheel niet met de feiten overeenkomt.*

Bij substitutie toch van een element door een ander in het molecule van een optisch actief lichaam, moet volgens Guye, het teeken van het s. draaiingsvermogen hetzelfde blijven, wanneer het „zwaartepunt” bij die substitutie aan denzelfden kant van de symmetrie vlakken van het actieve koolstofatoom blijft.

¹⁾ Étude sur la dissymétrie moléculaire, 30.

De massa's nu der groepen aan één der asymmetrische C atomen gebonden, zijn:

1, 17, 73, 91.

Bij substitutie van OH door ONa worden deze massa's voor het eene as. C atoom:

1, 39, 73, 91.

voor het andere C atoom:

1, 17, 73, 113.

In de volgorde dezer getallen komt geen verandering, dus moet volgens Guye, het teeken van het s. draaiingsvermogen hetzelfde blijven. De redeneering blijft dezelfde bij substitutie van OH door OK of bij substitutie van twee alcoholische waterstof atomen door natrium kalium.

Ook valt nog op te merken, dat uit mijn waarnemingen blijkt, dat de substitutie van de alcoholische waterstof van wijnsteen zuur aethyl door ^{natrium}kalium zeker binnen eenige minuten practisch geheel is voltooid.

II.

A. Onderzoek naar de oorzaak van de verandering in het s. draaiingsvermogen met den tijd.

Daar het mogelijk was, dat $\left. \begin{array}{l} \text{mono} \\ \text{di} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{array}$ wijnsteenzuur aethyl van zelf in stereoisomeren overgaan, werd hiernaar een onderzoek ingesteld.

Hiertoe werd de alcoholische oplossing van di-natrium wijnsteenzuur aethyl, nadat deze 14 dagen had gestaan (de draaiingshoek was van -16.00° gedaald tot -0.50°) ¹⁾, met water behandeld. Het gevormde neerslag werd met gewonen absoluten alcohol gewasschen en vervolgens aan de lucht gelegd tot constant gewicht.

0.2737 gr. stof (een weinig geel gekleurd) gaven 0.1762 gr. Na_2SO_4 .

Berekend voor:



20.03 %

Na

Gevonden:

20.61 %

Deze stof, opgelost in water, had een s. draaiingsvermogen van ongeveer $+1^{\circ}$. Hier-

¹⁾ Deze proef werd 's zomers genomen.

uit wordt het dus waarschijnlijk, dat di-natrium wijnsteen zuur aethyl in inactieve stereoisomeren is overgegaan. Tot verder onderzoek werd uit het omzettingsproduct met water het zuur afgezonderd (volgens de methode van Holleman)¹⁾. Hiertoe werd dit product in water opgelost, de oplossing tot koken gebracht en een oplossing van calciumchloride toegevoegd. Den volgenden dag werd het gevormde neerslag afgefiltreerd, gedroogd bij 110°—120°, gewogen en in kokend water gebracht. Hierbij werd zwavelzuur gevoegd (in een hoeveelheid juist voldoende voor de vorming van wijnsteen zuur calcium). Na bekoeling werd absolute alcohol toegevoegd, alles op filtrum gebracht, (gefiltreerd werd met een waterluchtpomp), het filtraat ingedampt, om de laatste sporen alcohol te verdrijven; vervolgens weer water toegevoegd, onder verhitting werd hierbij een oplossing calcium chloride gebracht, en het gevormde neerslag onder het microscoop onderzocht. R. wijnsteen zuur calcium was niet aan te toonen. De kristallen bleken te bestaan uit die van *mesowijnsteen zuur calcium*, vermengd met die van *druiven zuur calcium*.

Verder wenschte ik te weten, in welke

¹⁾ Rec. Trav. Ch. 17, 79.

hoeveelheden ^{mono}_{di} natrium mesowijnsteen-
 aethyl en ^{mono}_{di} natrium druivenzuur aethyl
 naast elkaar voorkomen, wanneer de toestand
 van evenwicht (practisch) is ingetreden.

Aldus was ik van plan een ^{mono}_{di} natrium
 wijnsteen- aethyl oplossing zóó lang te laten
 staan, tot de draaiingshoek niet meer ver-
 anderde; vervolgens een deel van deze op-
 lossing af te zonderen, en te bepalen in welke
 verhouding de stereoisomeren hierin voorkomen;
 na verloop van tijd een ander deel van de
 oplossing af te zonderen, dezelfde bepaling
 te doen, enz., zoo lang voortgaande, tot de
 uitkomsten van twee analyses gelijk zouden zijn.

Bij de volgende proeven echter, die 's winters
 genomen werden, was de omzettingssnelheid
 zeer klein, waardoor ten slotte een geel-
 kleuring van de stof niet kon vermeden worden.

De draaiingshoek van een oplossing *van*
di-natrium wijnsteen- aethyl (concen-
 tratie 8), was in 27 dagen teruggegaan van
 -6.6° tot -1.5° . Een deel van deze oplossing
 werd toen met water behandeld en de zuren
 afgezonderd, volgens de boven beschreven
 methode van Holleman. Wegens de kleine
 hoeveelheid stof, waarmede gewerkt werd,

heb ik de methode van quantitative analyse, volgens Holleman, een weinig gewijzigd:

Toen het mengsel van de zuren afgezonderd was, (zie bldz. 50), werd dit in water opgelost, in twee gelijke deelen gesplitst, de eene helft verzadigd met bijtende potasch; vervolgens de beide deelen vermengd. Nadat bijna alle vloeistof onder een exsiccator is verdampt, wordt het neerslag (een mengsel van de zure kaliumzouten van r. wijnsteenzuur en druivenzuur), met behulp van een waterluchtpomp zorgvuldig afgezogen, vervolgens gedroogd en gewogen. Het filtraat wordt met ammoniak geneutraliseerd en hierbij onder verwarming een geringe overmaat van een chloorcalcium oplossing gevoegd. Den volgenden dag wordt het neerslag gefiltreerd, gedroogd en bij 110° — 120° gewogen. Ter bepaling nu van de hoeveelheid r. wijnsteenzuur en druivenzuur werd het soortelijk draaiingsvermogen van het mengsel der zure kaliumzouten bepaald en hieruit de hoeveelheid r. wijnsteenzuur berekend (aannemende, dat de aanwezigheid van zuur kalium racemaat geen invloed op het s. draaiingsvermogen van de tweede stof oefent. Zie hierover bldz. 58).

0.23 gr. zuur werd verkregen, waaruit 0.1329 gr. van het mengsel der zure kalium-

zouten, overeenkomende met 0.1061 gr. vrij zuur (anhydr.) en 0.0851 gr. van het calciumzout = 0.0671 gr. vrij zuur (anhydr.)

Bij 0.1323 gr. van het mengsel der zure kaliumzouten, opgelost in 17.452 gr. water in een buis van 2.1987 d.m. werd een draaiingshoek van $+0.15^{\circ}$ gemeten, waaruit: $[\alpha]_D^{18} = +9.02^{\circ}$. Volgens Landolt $[\alpha]_D^{20} = +22.61^{\circ}$ ($c = 0.615$), waaruit volgt, dat 39.4 % van het mengsel uit het zure kaliumzout van r. wijnsteen-zuur bestaat.

Uit deze gegevens wordt berekend, dat in het oorspronkelijke mengsel aanwezig waren:

24 % r. wijnsteen-zuur.

37 % druivenzuur.

39 % mesowijnsteen-zuur (anhydr.).

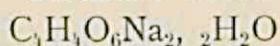
Van dezelfde oplossing der di-natrium verbinding, werd 41 dagen, nadat er de laatste keer van genomen was (de draaiingshoek was teruggedaan tot ongeveer -0.6°), 11.5 gr. afgezonderd (waarin 1.15 gr. van de di-natrium verbinding).

Hierbij werd water gevoegd, na indamping werd 1.3 gr. van een geel gekleurde stof verkregen. Een deel hiervan werd aan de lucht gelegd tot constant gewicht.

0.3236 gr. van deze stof gaven 0.2613 gr. CO_2 en 0.0714 gr. H_2O .

0.1007 gr. van deze stof verloren bij 100° 0.0150 gr.
en gaven 0.0720 gr. Na_2SO_4 .

Berekend voor:



20.85 %

3.48 %

20.03 %

15.64 %

C

H

Na

H_2O

Gevonden:

22.02 %

2.45 %

23.19 %

14.90 %

Uit de analyse op blz. 49 schijnt echter te volgen, dat de omzetting in stereoisomeren onafhankelijk is van secundaire reacties. 's Zomers hoop ik wegens de zooveel grootere omzettingssnelheid beter resultaten te verkrijgen.

Uit 0.65 gr. van deze stof werd het zuur afgezonderd; verkregen werd 0.36 gr. van het calciumzout, waaruit 0.19 gr. zuur werd verkregen; hieruit 0.0907 gr. van de zure kaliumzouten (overeenkomend met 0.0718 gr. zuur, anhydr.) en 0.0963 gr. calciumzout (overeenkomende met 0.0757 gr. vrij zuur, anhydr.).

Bij 0.0904 gr. van het mengsel der zure kaliumzouten, opgelost in 15.584 gr. water, in een buis van 2.1987 d.m. lengte, werd een draaiingshoek van 0.05° gemeten, waaruit $[\alpha]_D^{18} = +4^\circ$. Volgens Landolt is $[\alpha]_D^{18} = +22.6^\circ$, waaruit volgt, dat 17.7 % van het mengsel uit het zure kaliumzout van r. wijnsteen zuur bestaat.

Uit deze gegevens volgt, dat in het oorspronkelijk mengsel aanwezig waren:

8 % r. wijnsteenzuur.

40 % druivenzuur (anhydr.).

52 % mesowijnsteenzuur (anhydr.).

Dergelijke proeven zijn ook genomen met een *oplossing van mono-natrium wijnsteenzuur aethyl* (concentratie 9).

In 27 dagen was de draaiingshoek van deze oplossing teruggedaan van -4.5° tot -1.5° . Uit een deel van deze oplossing werd weer het vrije zuur afgezonderd. Hiertoe werd eerst water toegevoegd, vervolgens bij gedeelten een overmaat van een waterige natriumhydroxyde oplossing ter verzeeping. Na eenige dagen werd de overmaat natriumhydroxyde met zoutzuur geneutraliseerd in het zuur, op dezelfde wijze als boven, afgezonderd. De quantitative analyse geschiedde geheel op dezelfde wijze als bij de di-natrium verbindingen. Verkregen werd 0.32 gr. zuur, waaruit 0.1860 gr. zure kaliumzouten, overeenkomende met 0.1474 gr. zuur (anhydr.) en 0.1255 gr. van het calciumzout, overeenkomende met 0.0999 gr. vrij zuur (anhydr.).

Bij 0.1141 gr. van het mengsel der zure kaliumzouten, opgelost in 16.605 gr. water in een buis van 2.1987 d. m., werd een

draaiingshoek van $+ 0.25^{\circ}$ gemeten, waaruit $[\alpha]_D^{18} = + 16.9^{\circ}$.

Volgens Landolt $[\alpha]_D^{20} = + 22.6^{\circ}$, dus 74.8 % van het laatste mengsel bestond uit het zure kaliumzout van r. wijnsteenzuur.

Uit deze gegevens volgt, dat in het oorspronkelijk mengsel aanwezig waren:

45 % r. wijnsteenzuur.

15 % druivenzuur.

40 % mesowijnsteenzuur.

Van dezelfde oplossing der mono-natrium verbinding werd 41 dagen, nadat er de laatste keer van genomen was, (de draaiingshoek was teruggedaan tot ongeveer -0.4° ; de oplossing was sterk geel gekleurd, waardoor de bepaling van den draaiingshoek zeer onnauwkeurig geschiedde), 10.7 gr. afgezonderd, (waarin 1.15 gr. van de mono-natrium verbinding). Hierbij werd water gevoegd, na indamping werd 1.1 gr. van een geel gekleurde stof verkregen. Deze stof werd met overmaat natrium-hydroxyde oplossing verzeept. Na eenige dagen werd de overmaat natrium-hydroxyde met zoutzuur geneutraliseerd en het zuur afgezonderd. Verkregen werd:

0.20 gr. zuur, waaruit 0.0167 gr. van het mengsel der zure kaliumzouten (overeenkomende met 0.0132 gr. vrij zuur, anhydr.) en

0.1697 gr. van het calciumzout, (overeenkomende met 0.1279 gr. vrij zuur, anhydr.) = 91 % mesowijnsteenzuur.

De hoeveelheid van het mengsel der zure kaliumzouten was te gering voor een verdere analyse.

Uit dit mengsel werd het calciumzout afgezonderd; onder het microscoop bleek slechts een spoor van r. wijnsteenzuur calcium aanwezig te zijn. De hoofdzaak was druivenzuur calcium. Men moet bij deze laatste uitkomsten wel in het oog houden, dat de theorie het bestaan van 2 verschillende verbindingen mononatrium mesowijnsteenzuur aethyl, eischt, welke verbindingen, indien beide ontstaan, door waterinwerking, omgezet zullen worden in een mengsel van even groote hoeveelheden mesowijnsteenzuur natrium-aethyl verbindingen, van tegengesteld s. draaiingsvermogen.

Op de wijze, waarop door mij werd gewerkt, is het dus niet mogelijk, te bepalen, in welke verhouding de beide mononatrium mesowijnsteenzuur aethyl verbindingen voorkomen.

Een onderzoek naar het moleculair gewicht der mengsels, om uit te maken of polymerisatie plaats gevonden heeft, vond niet plaats, omdat hiertoe verdunde oplossingen gebruikt moeten worden en deze geleivormig worden.

Wat de s. massa der oplossingen betreft, de s. massa van de di-natrium wijnsteen-
zuur aethyl oplossing was dadelijk na de bereiding 0.8337 en na 68 dagen 0.8374.

De s. massa van de mono-natrium wijnsteen-
zuur aethyl oplossing was dadelijk na de be-
reiding 0.8235, 68 dagen later 0.8285.

*Onderzoek naar de juistheid van de
door mij gebruikte methode ter quantita-
tieve analyse van bovengenoemde mengsels.*

Bij 0.0322 gr. r. wijnsteen-
zuur, opgelost in 18.772 gr. water, in
een buis van 2.1987 d. m., werd een draaiings-
hoek gemeten van $+0.75^{\circ}$, overeenkomende
met een s. draaiingsvermogen: $+21.8^{\circ}$.

Volgens Landolt $+22.6^{\circ}$.

B. Theoretische beschouwingen.

1) Een omzetting van optisch actieve stoffen
in stereoisomeren, bij gewone temperatuur, is
tot nu toe slechts waargenomen:

a. bij d. en l. limonenmonochloorhydraat
(na verscheidene weken gestaan te hebben,
verminderde het s. draaiingsvermogen van
 $+39.5^{\circ}$ tot $+6.2^{\circ}$) ¹⁾, deze omzetting gaat
waarschijnlijk gepaard met polymerisatie.

b. bij verschillende lichamen, afgeleid van

¹⁾ Wallach L. A. 270, 190.

barnsteenzure esters, van propionzure esters en van amandelzure esters ¹⁾, hierbij nadert het s. draaiingsvermogen echter eerst na jaren tot 0°. Walden spreekt hier van autoracemisatie. Zeer merkwaardig is de zoo uiterst geringe stabiliteit van $\begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix} \right.$ wijnsteen-zuur aethyl in alcoholische oplossing, in verband met de zoo groote stabiliteit van wijnsteen-zuur aethyl; (bij verhitting gedurende eenige uren op 160°—170°, blijft zijn activiteit geheel behouden).

Een verklaring hiervoor te zoeken door aan te nemen dat de gemakkelijke omzetting van deze lichamen het gevolg is van een katalytische werking, b. v. van een spoor $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ aethylaat, dat naast $\begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix} \right.$ wijnsteen-zuur aethyl in de alcoholische oplossing aanwezig is, schijnt me geheel verkeerd, daar dit niet door het experiment kan worden bewezen.

Voor het stellen van een hypothese, verklarende de oorzaak van de groote verschillen in stabiliteit van lichamen met asymmetrische atomen, is het m. i. nog geen tijd, wegens de weinige gegevens, die men nog over dit onderwerp heeft.

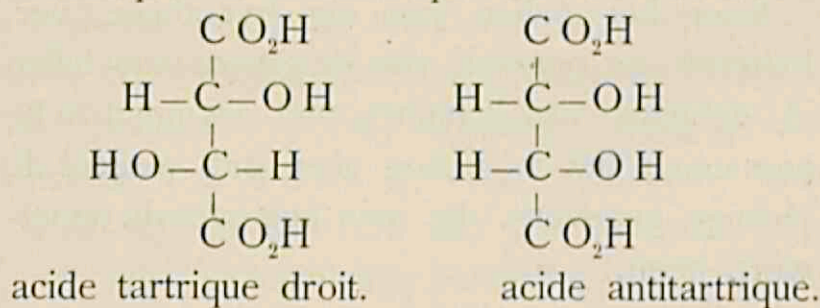
¹⁾ Walden. B. 1898, 1416.

Een systematisch onderzoek naar de stabiliteit van lichamen, afgeleid uit $\begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix} \right. \text{wijn-}$ steenzuur aethyl, door verplaatsing van een of meer der 3 groepen:

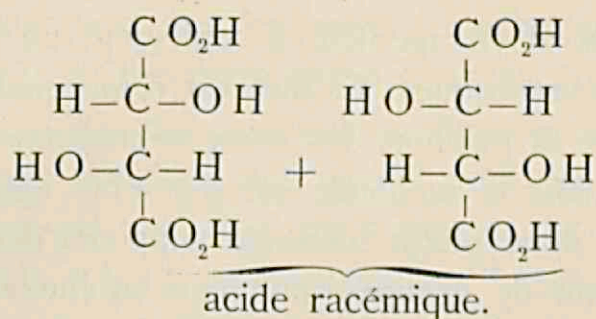
$\text{C O. O C}_2\text{H}_5, \text{ H, C H. O H. C O. O C}_2\text{H}_5.$
door andere, zóó, dat het as. C. atoom behouden blijft, kan belangrijke resultaten geven. Ik hoop later een onderzoek in te stellen naar de stabiliteit van l. natrium melkzuur aethyl.

2) Uit de gegevens op bldz. 53 en 55 blijkt, dat di-natrium wijnsteenzuur aethyl in hoofdzaak omgezet wordt in di- natrium mesowijnsteenzuur-aethyl. Deze omzetting is analoog aan die van r. wijnsteenzuur bij verhitting met weinig water in gesloten buizen op $155^0 - 175^0$ of onder den invloed van Na O H of H Cl ; hierbij wordt ook naast druivenzuur mesowijnsteenzuur gevormd. Holleman geeft hierover de volgende beschouwing ¹⁾:

„Les formules stériques des acides tartrique, racémique et antitartrique sont les suivantes:



¹⁾ Rec. Trav. Ch. 17, 83.



On voit par ces formules que, pour la transition de l'acide tartrique en acide antitartrique, il est nécessaire qu'il y ait changement de la position des groupes à un des atomes asymétriques; que pour le changement de l'acide tartrique en acide racémique les deux atomes asymétriques doivent entrer en jeu.

Quand l'acide antitartrique se transformera en acide racémique il est nécessaire que dans la moitié de l'acide le changement de groupes ait lieu à l'un des atomes asymétriques, dans le reste à l'autre. La probabilité de ce changement est égale pour les deux atomes asymétriques. Enfin, quand l'acide racémique donne de l'acide antitartrique, une transposition doit avoir lieu à un atome asymétrique de chacun de ses composants.

Dans l'attaque très modérée de l'acide tartrique par de l'acide chlorhydrique, on voit se former d'abord l'acide antitartrique; beaucoup plus tard apparaît l'acide racémique. Il y a

donc d'abord changement à seulement un des atomes asymétriques. Ce fait est remarquable, parce que la position des deux atomes asymétriques, dans la molécule est tout-à-fait égale; on serait donc plutôt tenté de supposer que le changement de groupes aux deux atomes asymétriques devrait avoir lieu en même temps, de sorte que la moitié de l'acide droit se transformât en acide gauche, ces deux s' unissant pour former l'acide racémique. Cependant, dans cette hypothèse, la formation de l'acide anti-tartrique serait impossible en partant de l'acide tartrique ou de l'acide racémique, parce que dans tous les deux cas, il n'y a que changement de groupes à un des atomes asymétriques. Il faut donc admettre que la structure asymétrique de ces molécules est la cause de cette transformation unilatérale."

Nu is het m.i. in 't geheel niet noodzakelijk, de vorming van mesowijnsteen zuur toe te schrijven aan de asymmetrische structuur der moleculen. Immers volgens de tegenwoordige beschouwingen over oplossingen, zal slechts een gedeelte van het wijnsteen zuur als zoodanig in oplossing zijn; een deel er van zal verbindingen vormen met het oplossingsmiddel of met het Na O H of H Cl enz., welke verbin-

dingen voor een deel weer in ionen gesplitst zijn.

Nu is het zeer goed mogelijk (zelfs waarschijnlijk), dat genoemde stereoisomeren niet alleen ontstaan zijn uit de wijnsteenzuurmoleculen als zoodanig, doch ook uit moleculen of ionen, waarin de plaatsing der 2 asymmetrische atomen niet gelijk is. De vorming nu van mesowijnsteenzuur uit deze laatste verbindingen, heeft niets vreemds. Deze zelfde redeneering is met eenige wijziging ook van toepassing op de omzetting van di-natrium wijnsteenzuur aethyl in alcoholische oplossing.

3) Eigenaardig nog is de vorming van een weinig druivenzuur uit mono-natrium wijnsteenzuur aethyl in alcoholische oplossing, wijzende aldus op verplaatsing van groepen aan 2 asymm. C atomen. Daar wijnsteenzuur aethyl door verandering van één groep zijn groote stabiliteit verliest, zou men allicht verwachten, dat slechts groepen aan het asymm. atoom direct met deze groep verbonden, van plaats zullen veranderen en dus uitsluitend mesowijnsteenzuur zal gevormd worden. Het is evenwel mogelijk, dat hetgeen als een oplossing van mono-natrium wijnsteenzuur aethyl beschouwd wordt, voor een klein deel ook moleculen wijnsteenzuur aethyl en di-natrium wijnsteenzuur aethyl bevat, welke laatste het druivenzuur leveren.

III.

Onderzoek naar de oorzaak, dat het kalium natrium gehalte der producten, verkregen uit mono- kalium natrium wijnsteenzuur aethyl, door inwerking van water, grooter is, dan dat van wijnsteenzuur kalium natrium -aethyl.

Daar de kalium natrium bepalingen van de producten, die door water-inwerking uit mono- kalium natrium wijnsteenzuur aethyl in alcohol. oplossing verkregen werden, *niet* overeenkomen met wijnsteenzuur kalium natrium -aethyl (zie bldz. 44–46) en Prof. Mulder slechts koolstof en waterstof bepalingen geeft van de omzettingsproducten, verkregen uit mono- kalium natrium wijnsteenzuur aethyl in alcoholische oplossing, door toevoeging van waterhoudenden alcohol, welke bepalingen echter wel overeenkwamen met wijnsteenzuur kalium natrium -aethyl, werd ter

vergelijking ook eene elementair-analyse genomen van de door mij verkregen, bovengenoemde omzettingsproducten:

- I. 0.3533 gr. van het product III bldz. 45, gaven
0.4160 gr. $C O_2$ en 0.1322 gr. H_2O .

Berekend voor:

Gevonden door	Gevonden:		wijnst.-zuur kalium- aethyl.
Prof. M.:			
33.7	32.11	C	33.29
4.7	4.16	H	4.20

- II. 0.2877 gr. van een product door water-inwerking uit mono-natrium wijnsteen-
zuur aethyl verkregen, gaven

0.3420 gr. $C O_2$ en 0.1169 gr. H_2O .

Berekend voor:

Gevonden door	Gevonden:		Wijnst.-zuur natrium- aethyl.
Prof. M.:			
35.3	32.42	C	35.9
4.7	4.55	H	4.5

Uit deze cijfers blijkt dus, dat door mij andere lichamen geanalyseerd zijn dan door Prof. M. Dit verschil in de omzettingsproducten kan het gevolg zijn van het verschil in de wijze van bereiding van mono-^{kalium}natrium wijnsteen-^{natrium}zuur aethyl (zie bldz. 15), van het verschil in omstandigheden bij de water-inwerking of van beide oorzaken samen.

Tot nader onderzoek werd een alcoholische

oplossing van mono-natrium wijnsteenzuur aethyl bereid, volgens de methode van Prof. M. (op 4.9 gr. wijnsteenzuur aethyl was een overmaat van 0.3 gr.). Een deel hiervan werd dadelijk neergeslagen met een overmaat water; het neerslag werd op het filtrum gebracht en met abs. alcohol gewasschen.

Bij een ander deel werd gewone abs. alcohol gevoegd, de gevormde gelei werd op filtrum gebracht, en weer met abs. alcohol gewasschen.

Beide producten werden onder een exsiccator gedroogd.

- I. 0.3264 gr. van het eerste product gaven
0.1313 gr. Na_2SO_4 .
- II. 0.3361 gr. van het eerste product gaven
0.1343 gr. Na_2SO_4 .
- III. 0.3095 gr. van het tweede product gaven
0.1090 gr. Na_2SO_4 .

Gevonden:

Berekend voor:

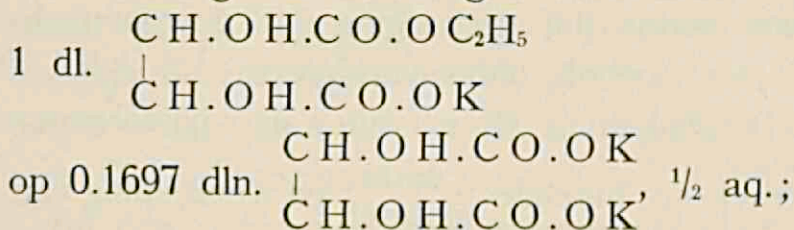
I	II	III.	Wijnsteenzuur natrium-aethyl.
13.05	12.96	11.42.	Na 11.52.

Vergelijken we de uitkomsten dezer Na-bepalingen onderling, en met de uitkomsten der Na-bepalingen op bldz. 44, verkregen uit producten, door de methode van Prof. M. gewijzigd te volgen, dan blijkt de oorzaak der afwijkende uitkomsten der Na- en K- bepalingen, te liggen in het verschil in omstandigheden, waaronder de water-inwerking plaats vond.

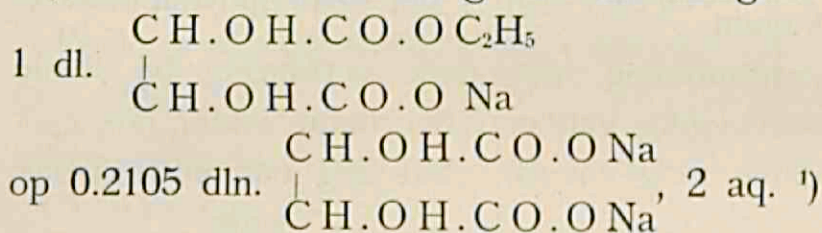
Zooals op bldz. 7 gezegd is, wordt de omzetting van mono-^{natrium}kalium wijnsteen-^{kalium}zuur aethyl door water (bij toevoeging van gewonen absoluten alcohol), aldus verklaard:

1) Omzetting door water in wijnsteen-^{natrium}zuur aethyl en bijtende ^{soda}potasch en verzeeping van het wijnsteen-^{kalium}zuur aethyl tot wijnsteen-^{natrium}kalium-aethyl. Nu is het duidelijk, dat in overeenstemming met deze verklaring bij snelle toevoeging van een overmaat water (als zoodanig toegevoegd), plotseling een betrekkelijk groote hoeveelheid bijtende ^{soda}potasch gevormd wordt, die het wijnsteen-^{kalium}zuur aethyl voor een deel, evenals in het eerste geval, omzet in wijnsteen-^{natrium}kalium-aethyl, doch ook voor een deel dit lichaam of wijnsteen-^{kalium}zuur aethyl verder verzeept tot ^{natrium}kalium tartraat, waardoor dus een *mengsel van ^{natrium}kalium aethyl tartraat en ^{natrium}kalium tartraat ontstaan moet*, terwijl een gedeelte van het wijnsteen-^{kalium}zuur aethyl door *water* verder verzeept wordt en in de alcohol opgelost blijft.

In verband met deze veronderstelling is uit de Ka-bepaling III van bldz. 45 voor de samenstelling van dit mengsel berekend:



evenzoo uit de Na-bepalingen I en II van bldz. 66, voor de samenstelling van dat mengsel:



Het eerste mengsel eischt:		Gevonden:	
31.42	C	32.11	
3.90	H	4.16	
Het tweede mengsel eischt:		Gevonden:	
33.34	C	32.42	
4.36	H	4.55	

¹⁾ De hoeveelheid kristalwater, die het natriumtartraat verliest onder een exsiccator is bij deze berekening verwaarloosd. (Zie hierover ook J. Pr. Ch. 78,34.)

IV.

Uitkomsten.

1. Het s. draaiingsvermogen van $\left. \begin{array}{l} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{array} \right\}$ mono di wijnsteen-
zuur aethyl, in alcoholische oplossing, is bepaald door middel van een toestel, waardoor deze stoffen in de waarnemingsbuis van den polarimeter gebracht kunnen worden, zonder met de lucht in aanraking te komen.

2. Bovengenoemde stoffen bleken, in strijd met de hypothese van Guey, linksdraaiend te zijn. De grootte van het s. draaiingsvermogen van mono- $\left. \begin{array}{l} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{array} \right\}$ wijnsteen-
zuur aethyl verandert aanmerkelijk met de concentratie. Binnen de grenzen van de waarnemingen vermeerderd het s. draaiingsvermogen met toenemende concentratie. Verhooging van temperatuur heeft een vermindering van het s. draaiingsvermogen dezer lichamen ten gevolge.

3. Bij de bereiding van $\left. \begin{array}{l} \text{mono} \\ \text{di} \end{array} \right\} \left. \begin{array}{l} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{array} \right\}$

wijnsteenzuur aethyl, worden geen stereoïso-
meren van deze lichamen gevormd.

4. Het s. draaiingsvermogen van boven-
genoemde stoffen, verandert bij gewone tem-
peratuur van zelf, onder vorming van een

mengsel van $\begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix} \right.$ mesowijnsteen-

zuur aethyl en $\begin{matrix} \text{mono} \\ \text{di} \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix} \right.$ druivenzuur-

aethyl. Bij mono-natrium wijnsteenzuur aethyl
gaat bijna alles over in mono-natrium meso-
wijnsteenzuur aethyl.

5. De methode van Holleman, ter quanti-
tatieve analyse van een mengsel van r. wijn-
steenzuur, mesowijnsteenzuur, en druivenzuur,
werd zoodanig gewijzigd, dat bij het gebruik
van een hoeveelheid kleiner dan 0.5 gr. nog
bruikbare resultaten kunnen verkregen worden.

6. Bij de inwerking van water op mono-
 $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ wijnsteenzuur aethyl ontstaat een gelei-
achtig neerslag bestaande uit een mengsel van

wijnsteenzuur $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ -aethyl en $\begin{matrix} \text{natrium} \\ \text{kalium} \end{matrix}$ tartraat.

STELLINGEN.

I.

Alle elementen komen in vrijen staat voor.

II.

De meeste bepalingen van het s. draaiingsvermogen van optisch actieve stoffen zijn zóó verricht, dat geen zekerheid bestaat of de uitkomsten eenig vertrouwen verdienen.

III.

De inrichting der chloorcalcium-, zwavelzuur- en natronkalkbuisjes, bij de elementair-analyse in gebruik, kan op eenvoudige wijze veel verbeterd worden.

IV.

Het is af te keuren om de betrekkelijk gemakkelijke omzetting van amylalcohol in een inactief product, bij aanwezigheid van Na of Na O H, toe te schrijven aan een katalytische werking, die deze laatste lichamen uitoefenen.

V.

De voorstelling van het ontstaan van S O₂ door inwerking van sterk H₂S O₄ op Cu volgens de vergelijkingen:



is onjuist. (Zie Holleman, Leerboek anorg. Ch. 122; Roscoe's Beknopt Leerboek 102.)

VI.

Van de vergrooting van de reactiesnelheid door verhooging van temperatuur is nog geen goede verklaring gegeven.

VII.

De vorming van Ca Cl_2 uit Ca O en H Cl wordt voorafgegaan door een additie van H Cl aan Ca O .

VIII.

De theorie van Le Bel over de „stabiliteit van het s. draaiingsvermogen” moet verworpen worden. (C. R. 1900, 1552.)

IX.

In natrium-aceet azijnzuur aethyl is natrium aan zuurstof gebonden.

X.

De beschouwingen van Thiele over partiële valenties moeten verworpen worden. (L. A. 306, 87.)

XI.

De redeneering, waarmede Clausius tracht te bewijzen, dat de inwendige arbeid van een lichaam, bij een willekeurige toestandsverandering, volkomen bepaald is door den begin- en eindtoestand, is aan bedenking onderhevig. (Die Mech. Wärmetheorie, 3e Aufl., 29—30.)

XII.

Een doctor in de Scheikunde behoort dezelfde bevoegdheid tot het geven van onderwijs in natuurkunde te bezitten, als een doctor in de Wis- en Natuurkunde.





