De waterstof in statu nascenti

DE WATERSTOF IN STATU NASCENTI.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. H. C. MILLIES,

GEWOON HOOGLEERAAR BIJ DE LETTERKUNDIGE FACULTEIT,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT

TE VERDEDIGEN

op Zaturdag, den 8en December 1866, des namiddags te 2 ure,

DOOR

CAREL HENDRIK THIEBOUT, CHz.
Geboren te Zwolle.

UTRECHT — P. W. VAN DE WEIJER — 1866.

Stoomdruk van P. W. van de Weijer, Utrecht.

AAN

DE NAGEDACHTENIS MIJNER MOEDER

EN AAN MIJN

VADER EN BROEDER.

VOORREDE.

De taak rust op mij, om, bij het verlaten der Hoogeschool, een woord van hartelijken dank toe te brengen aan allen, die hebben deel gehad aan mijne vorming en ontwikkeling.

In de eerste plaats betuig ik U mijn innigen dank, hooggeachte Promotor, hooggeleerde G. J. Mulder, *voor uwe opgewekte, vruchtbare en heldere lessen, voor de zorg en kostbare raadgevingen aan mij ten koste gelegd, en voor de hulp, mij, bij het vervaardigen van mijn Academisch proefschrift bewezen. Nooit zullen de oogenblikken door mij vergeten worden, die ik als leerling bij u heb doorgebragt. Ik hoop dat ik er in zal mogen slagen, om ook anderen rijkelijk te geven van datgene, wat ik van u op zoo kwistige wijze heb ontvangen.*

Dat gij nog lang de scheikundigen van Nederland moogt opvoeden en vormen en door hen zult spreken tot jeugd en volk!

Ook aan de overige Hoogleeraren der Wis- en Natuurkundige faculteit zij hartelijke dank toegebragt voor hetgeen zij in verschillende rigtingen voor mij zijn geweest.

In de eerste plaats mag ik u een woord van ware erkentelijkheid toespreken, Hooggeleerde Miquel, *voor de pogingen, die door u aangewend zijn, om een degelijk geleerde van mij te maken, en voor den rijkdom van natuurhistorische kennis, welke immer van u uitging. Blijf nog lang een weldoener en hervormer, voor onze, zoowel als voor de Leidsche Hoogeschool!*

Niet minder gevoel ik mij aan u verpligt, Hooggeleerde Harting. *Niet alleen voor het onderrigt in de praktische microscopie en zoötomie en uwe gedegene collegies, over het leven en maaksel der dieren en de vergelijkende ontleedkunde, maar ook voor de zorgen als Praeses van het gezelschap Natura Dux Nobis et Auspex, aan mij bewezen.*

Ik hoop dat de voortdurende bloei van deze vereeniging u die voldoening moge geven, die u zoo ruimschoots, als een belooning voor uw ijverig streven, toekomt.

De lessen van u, Hooggeleerde R. van Rees *over de praktische physica, analytische mechanica en mathematische physica, bereidden mij in eene geheel andere rigting eene reeks van genoegelijke uren.*

Orde, degelijkheid en diepte lag in ieder uwer woorden. Heb dank voor uwe pogingen tot mijn heil, voor uwe vriendschap en hulp; die mij nimmer uit het geheugen zullen gaan.

En eindelijk roep ik ook u, Hooggeleerde Buys Ballot, *een welgemeend woord van dank toe. Door uwe welwillendheid en vriendschap werd ik op den weg gevoerd, dien ik thans bewandel. Ik hoop dat ik mijne leermeesters niet moge beschamen, aan wie het zeker niet te wijten is, wanneer ik te kort schiet in het vervullen van de taak, die mij opgedragen is, of in de handhaving van de eer mijner Alma-Mater.*

Slechts kort mogt ik uwe lessen over physiologie van den mensch, Hooggeleerde Donders, *bijwonen.*

Doch lang genoeg om te leeren wat doceren is, en wat de gave des woords beteekent. Ofschoon ik mij niet vlei, ooit een leeraar te worden, als gij, zoo is het mij toch geoorloofd ook u, hier ter plaatse, mijn' innigen dank te betuigen voor alles wat ik van u heb genoten.

Ook aan U hooggeleerde Dr. Oudemans, *Dr.* E. Mulder, *en zeergeleerde Dr.* Reinecke *en Dr.* Jh. van Riemsdijk, *wordt bij deze hartelijke dank toegebragt, voor de opleiding in de praktische scheikunde, welke ik aan U voor een groot deel verschuldigd ben.*

Wat mijne vroegere wetenschappelijke vorming aanbelangt, zoo heb ik de grootste verpligting aan U, zeergeleerde Dr. H. van Blanken, *door wien ik, in het laatste aantal jaren vooral, op het gebied*

der integraalrekening mij met meer vrijheid heb leeren bewegen.

Inzonderheid ben ik den hoogsten dank verschuldigd aan U, hooggeachte leermeester en vader, zeergeleerde Dr. C. H. Thiebout, *waardoor ik in de classieke talen datgene heb mogen verwerven, wat zoo onmisbaar is voor ieder beschaafd mensch en ook voor den natuurkundige.*

En eindelijk roep ik U, mijne kennissen en vrienden, met warmte het laatste vaarwel toe. Dank voor uwe toegenegenheid en voor hetgeen ik aan U verschuldigd ben. Inzonderheid mag ik U noemen Dr. Hubrecht, *aan wien ik wel de meeste verpligting van allen heb.*

Blijf lang werkzaam met dezelfde energie en met

hetzelfde succes, hetwelk gij immer geniet en hebt genoten, en leef voor nieuwe denkbeelden en voor-uitgang in onze wetenschap!

Ook aan U, Oud-Directeur der Technische school, breng ik mijn dank, voor dalgene, wat ik bij U genoten en geleerd heb.

Ik gedenk nog steeds met genoegen aan de leerlingen van die uitstekende inrigting, waarvan gij de bestuurder waart, en roep ook hen met warmte en met de beste verwachtingen het »vaartwel" toe.

INDEELING.

INLEIDING.

Hoofdstuk I. Werking van waterstof in statu nascenti op anorganische ligchamen.

§ 1. De waterstof van Osann. Proeven van Brunner, Beketoff, Böttger, Favre.

a. Proeven van den schrijver aangaande eenige nog hierin te beantwoorden vragen.

§ 2. Werking van wordende waterstof op nitraten en nitriten. Proeven van Wolf, Siewert, Harcourt en de Wilde.

§ 3. Werking van waterstof in statu nascenti op koolzure alcaliën. Proeven van Maly.

a. Proeven van den schrijver dienaangaande.

§ 4. Proeven aangaande de inwerking van waterstof in staat van wording op sulphiten door den schrijver.

—

Hoofdstuk II. Werking van wordende waterstof op organische ligchamen.

§ 1. Werking op aldehyden en ketonen. Proeven van Würtz. Werking op aldehyd. Werking op valeral. Op bitteramandelolie. (Onderzoek van Friedel, Claus en Curch). Werking op acroleïn. (Proeven van Linnemann).

§ 2. Werking op zamengestelde aethers. Proeven van Löwig. Werking op oxalas aethyli.

§ 3. Werking op organische zuren. Proeven van Kekulé, Louteman, Dessaignes. Werking op appelzuur, fumaarzuur, melkzuur. Onderzoek van Hermann. Werking op benzoëzuur. Werking op hippuurzuur. Onderzoek van Otto.

§ 4. Werking op andere organische ligchamen. Proeven van Linnemann. Werking op glucose. Proeven dienaangaande van den schrijver. Werking op nitrobenzol. Proeven van Lorin, Werigo en den schrijver. Werking op geel bloedloogzout. Op allantoïn. Onderzoek van Curch en Perkin aangaande eenige aminen.

Hoofdstuk III. Rol der waterstof in statu nascenti op het gebied der synthetische scheikunde.

INLEIDING.

De waterstof behoort onder die ligchamen, welke zich ongaarne met andere stoffen verbinden, onder die elementen, die moeijelijk een ander element in zijne verbindingen verplaatsen. Zij dient eerst in zekeren toestand gebragt te worden, welke toestand haar werkzaam (actief) maakt.

Zoo oefent b. v. een volumen H en een volumen Cl, in een klok bij elkander gebragt, hoegenaamd geen werking op elkander uit, ofschoon dit toch de verhouding is, waarin deze ligchamen HCl vormen.

Een agens, b. v. diffuus licht, of datgene, wat verkregen wordt bij de verbranding van CS_2 in NO_2 gas, is noodzakelijk, opdat de vereeniging van de twee elementen plaats hebbe.

Twee volumina H en een volumen O geven bij de gewone temperatuur geen vorming van knalgas. Verhooging van die temperatuur moet aangebragt worden, om het gasvormige water te verkrijgen.

Wij zien dus, dat in deze twee eerste voorbeelden in het eerste geval „licht" in het tweede geval „warmte"

als oorzaak van de werkzaamheid der waterstof kunnen beschouwd worden.

Bovenal is de staat van wording een toestand, waarin de waterstof gaarne scheikundige werkingen uitoefent.

Zoo, om eene overbekende zaak als voorbeeld aan te halen, geven arsenig- of arsenikzure zouten in oplossing, in aanraking gebragt met de waterstof, die zich ontwikkelt uit Zn en verdund SO_3, HO, aanleiding tot de wording van arsenikwaterstof. Op welk feit de methode van Marsch, om kleine hoeveelheden As aan te toonen, berust. Zoo geeft een zwavelmetaal (van een der metalen afkomstig, die tot de vierde groep behooren) met een verdund zuur overgoten, aanleiding tot het ontstaan van HS. De waterstof, afkomstig van het ontlede HO, vereenigt zich bij haar wording met de zwavel van het metaal, terwijl arsenikzouten of zwavel in contact gebragt met waterstof, die lang onder een klok is bewaard geworden, hoegenaamd geen wijziging ondergaan.

De scheikundige maakt met voordeel gebruik van den staat van wording, van dien eigenaardigen toestand, waarin de waterstof verkeert op het oogenblik van haar ontstaan, en waarin deze eene grootere kracht bezit dan later, om haar met andere ligchamen eene scheikundige verbinding te doen aangaan, of wel om andere eigenaardige reducerende (zuurstof onttrekkende), of substituerende werkingen met haar te weeg te brengen.

De waterstof wordt verkregen door ontleding van water. En aangezien die waterstof op het oogenblik van haar ontstaan de grootste kracht bezit, zoo is het geraden, de zelfstandigheid, waarop men die wil

doen inwerken, in onmiddellijk contact, of ten minste in de nabijheid van die waterstof te plaatsen.

Om een voortdurenden stroom van wordend hydrogenium te verkrijgen, bedient men zich van Zn, SO_3, HO en water. Het Zn van den handel bevat echter eene groote hoeveelheid verontreiniging als: C als inmengsel, C in chemisch gebonden staat, S, As, Sb enz., weshalve men door apparaten met AgO, NO_5 en KaO, HO gevuld die hoofdverontreinigingen, welke aanleiding geven tot het ontstaan van HS en CH verbindingen, moet verwijderen, wil men zuivere waterstof op een ligchaam doen inwerken.

Het is natuurlijk, dat de waterstof bij het strijken door die apparaten, een gedeelte van de kracht, waarmede zij bij haar ontstaan bedeeld was, verloren heeft.

Er zijn dus redenen, die ons nopen, om chemisch rein Zn met verdunde zuren als bron van waterstof aan te wenden. Handelszink eenige malen met nitrum omgesmolten, of liever nog gegranuleerd Zn aan die bewerking onderworpen, levert het Zn nagenoeg zuiver. Het gedestilleerde handelszink is insgelijks vrij zuiver, bevat geen metalen of S en laat slechts zelden bij de oplossing in zuren eene kleine hoeveelheid C terug.

Naarmate echter het Zn zuiverder is, naar die mate heeft ook de ontwikkeling van waterstof, wanneer het met verdunde zuren overgoten wordt, langzamer plaats. Naar die mate is de spankracht der zich ontwikkelende waterstof ook geringer. Want de verontreinigingen kunnen beschouwd worden als de negatieve pool, het Zn als de positieve [1]) pool van een galvanisch element.

---

[1]) Wij noemen het Zn hier nog positief, omdat dit bij sommige scheikundigen nog als positief wordt beschouwd.

Om bovengenoemde redenen verlangt men een ander materiëel, dat op zich zelf het water krachtig en aanhoudend ontleedt, voor geringen prijs te bekomen is en nagenoeg chemisch zuiver op eene gemakkelijke wijze kan verkregen worden.

Hiertoe is wel het geschikste het natrium. Voor weinige jaren loste men de ligchamen, die men aan de waterstof in staat van wording wilde aanbieden, in aether of alcohol of water op en liet onmiddellijk op deze oplossingen het natrium metaal inwerken. Bij de proefnemingen stuitte men ook hier op eene menigte bezwaren. In den beginne heeft de ontwikkeling van waterstof op eene hevige en onstuimige wijze plaats en na weinige oogenblikken wordt het natrium bedekt met eene menigte waterstofbellen, waardoor de ontleding van het water aanzienlijk wordt tegengegaan.

Bovendien heeft men dikwerf, wanneer de bewerking geschiedt met sommige organische ligchamen, het nadeel, dat een groot gedeelte der te onderzoeken zelfstandigheid door het natrium wordt verharst.

Molsens, een Belgisch scheikundige, wendde het eerst een amalgama van natrium aan met uitstekende resultaten. De bovengenoemde bezwaren treft men niet aan bij het natrium-amalgama, dat meer en meer vooral in den laatsten tijd als bron van waterstof in statu nascenti is gebezigd. Het natrium-amalgama kan in twee toestanden in den vasten en vloeibaren worden verkregen, terwijl men onder sommige voorwaarden eene kristallijne verbinding van de twee metalen verkrijgt.

Het vaste werkt onstuimiger dan het vloeibare, weshalve in vele gevallen, zoo als wij later zullen zien,

het laatste boven het eerste, vooral wanneer men waterstof aan organische ligchamen wil aanbieden, verkozen wordt. Het natrium-amalgama laat na de inwerking het kwik terug. De terugblijvende hoeveelheid kwik kan op nieuw aangewend worden tot het bereiden van een nieuw amalgama, zoodat slechts telkens bij een nieuwe proef eene nieuwe hoeveelheid natrium wordt verbruikt.

De middelen, om waterstof aan de ligchamen toe te voegen, zijn, zooals wij in het vervolg zullen zien, vele; geheel en al verschillend naar den aard van de zelfstandigheid waarmede men experimenteert, en van de omstandigheden, waaronder men werkt. Thans hebben wij echter reeds met drie toestanden kennis gemaakt, waarin de werkzaamheid van de waterstof vergroot wordt, de status nascens, warmte en licht.

De kennis van de activiteit der waterstof is voor de scheikunde van het grootste gewigt; vooral voor dat gedeelte van de scheikunde, hetwelk zich ophoudt met het opbouwen van meer zamengestelde ligchamen uit meer eenvoudige: het synthetische.

In het jaar 1855 namelijk openbaarde Berthelot aan de Fransche Academie, hoe het hem gelukt was door langdurig schudden van $C_4 H_4$ met sterk SO_3, HO, latere toevoeging van eene ruime hoeveelheid water en daarop volgende destillatie, alcohol $C_4 H_6 O_2$ te verkrijgen naar de vergelijking:

$$C_4 H_4 + 2(SO_3), H_2 O_2 + nHO = C_4 H_6 O_2 + 2SO_3, nHO.$$

Hij leerde voorts hoe langs dezen weg iedere $C_{2n} H_{2n}$ verbinding in den corresponderenden $C_{2n} H_{2n+2} O_2$ alcohol kan worden omgezet. Onderstel, dat men nu met juistheid weet te bepalen: 1° onder welke omstandig-

heden zich waterstof met koolstof verbindt in de eenvoudigste verhouding; 2° hoe aan deze verbinding meer H atomen kunnen worden toegevoegd naar willekeur, door de juiste studie van de activiteit der waterstof, dan kan deze koolwaterstof door eenvoudige middelen in een meer gecondenseerde d. i. eene zoodanige, die meer C aequivalenten heeft, worden omgezet. Uit deze koolwaterstoffen is het dan mogelijk zich volgens de algemeene, door Berthelot aangegeven bereidingswijze de corresponderende alcoholen te verschaffen. En inderdaad ook hierin is de groote scheikundige van Frankrijk geslaagd. Hij leerde ons kennen, zoo als wij zullen zien, onder welke omstandigheden zich de twee trage grondstoffen C en H op de eenvoudigste wijze verbinden, en hoe, door aanbieding van eene actieve waterstof, uit deze verbinding andere kunnen worden geschapen, die wederom aanleiding gegeven hebben tot het bereiden van onafzienbare reeksen van meer en meer zamengestelde ligchamen. De kennis van de activiteit der waterstof is van niet minder aanbelang voor den planten-physioloog. Sints dat eenige voortreffelijke scheikundigen uit appelzuur, fumaarzuur en wijnsteenzuur barsteenzuur hebben bereid, is de wording van dit laatste zuur in de planten, uit de eerste zuren beter te begrijpen. Slaagt men er in, om in een chemisch laboratorium uit een zeker product, dat in de plant voorkomt, door actieve waterstof een ander product te bereiden, dan heeft men een' aanzienlijken stap voorwaarts gedaan, om de wording van dit laatste in het bewerktuigde rijk der natuur te verklaren.

De beantwoording eindelijk der vraag, of „de actieve

H, langs verschillende wegen bereid", scheikundig van toestand verschilt, d. i. andere scheikundige werkingen uitoefent wat betreft de reductie van zouten enz., schijnt mij van veel gewigt voor de analytische scheikunde.

Voor den physico-chemicus is het niet minder belangrijk, zich af te vragen: welke wijziging door krachtige physische invloeden, electriciteit b. v., in die waterstof wordt aangebragt, of daarbij haar werkzaamheid verhoogd wordt „ja" dan „neen" en zoo ja, of dan deze waterstof ook voor de praktijk kan worden aangewend, om die werkingen voort te brengen op sommige ligchamen, die men thans door den status nascens erlangt. Voorts zoude men door een dergelijk toestel, als door Meissner voor de zuurstof is aangewend, kunnen beproeven, of door electrische vonken het molecule H_2 ook in twee soorten van hydrogenium, die elk afzonderlijk eigenaardige reacties vertoonen, kan worden gescheiden.

Men ziet uit de ter loops door mij aangehaalde voorbeelden, dat in de geheele chemie de actieve waterstof eene gewigtige rol speelt; weshalve ik in de eerste plaats de studie der geschiedenis van de waterstof in staat van wording en het onderzoek aangaande hare verhouding tot eenige belangrijke stoffen tot het onderwerp van mijn Academisch proefschrift gekozen heb.

Hoofdstuk I.

WERKING

DER

WATERSTOF IN STATU NASCENTI

OP

Anorganische Ligchamen.

§ 1.

De waterstof van Osann.

Voor een tweetal jaren verkondigde Osann aan de wetenschappelijke wereld de volgende meening: „waterstof electrolytisch ontwikkeld uit zwavelzuur en water, heeft een sterker reducerend vermogen dan die, welke uit Zn, zwavelzuur en water wordt verkregen [1]). De eerste waterstof, door de ontleding van 1 dl. rookend zwavelzuur en 6 dl. water verkregen door 4 galvanische elementen, noemt hij electrolytische, de tweede chemische. De eerste zoude zich voornamelijk van de tweede onderscheiden door het vermogen: 1°. om AgO, SO_3 te reduceren; 2°. eene alcoholische oplossing van guajachars, die door peroxydum plumbi blaauw gekleurd is, te ontkleuren. De eerste soort van waterstof werd in tegenoverstelling van de tweede door hem

---

[1]) Poggendorff's Annalen, dl. XCV, pag. 311—315, dl. XCVI pag. 508 dl. XCVII pag. 327.

ozonwaterstof genoemd 1). Het scherpe onderscheid tusschen de twee waterstoffen werd hierna door vele anderen geloochend, en het eigenaardig reducerend vermogen van de uit verdund zwavelzuur afkomstige waterstof, toegeschreven aan verontreinigingen, als: oxydatietrappen van de zwavel of de zwavelwaterstof.

Om zich te overtuigen van de zuiverheid zijner ozonwaterstof, voerde hij haar 18 uren lang door 25.8 gram water, reageerde nu en verkreeg geene zure reactie, hetwelk het geval had moeten zijn, wanneer hier een oxydatietrap van de zwavel de waterstof vergezelde (welke alle zuur reageren.)

Zwavelwaterstof was evenmin volgens hem hier de oorzaak van de grootere reductie. Hij voerde namelijk in een vat, gevuld met acetas plumbi tribasicus, door een buis, welke bijna tot op den bodem daarvan reikte, langdurig ozonwaterstof. De vloeistof werd na eenigen tijd troebel en gaf aan den rand van de buis een donkergraauwe verkleuring. De troebeling werd veroorzaakt door witte vlokken. De buis werd weggenomen en de donkergraauwe rand met de loep waargenomen.

Ozann meent, dat deze graauwe rand ontstaan is door eene afzetting van loodoxyde; dat er eene dissociatie van azijnzuur en loodoxyde door de waterstof heeft plaats gehad, en dat het gevormde loodoxyde later door de aanhoudende werking van de ozonwaterstof is gereduceerd. De witte vlokken werden op een filtrum gebragt, uitgewasschen, gedroogd en met hetzelve verascht; daarop voor de blaaspijp met soda ver-

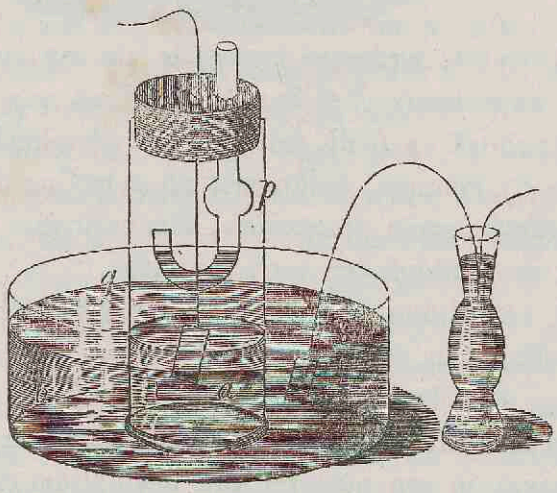
---

1) Erdmann's Journal 92 dl. pag. 20.

hit, waarop een metaalkogeltje te voorschijn trad. De afgescheiden vlokken bestonden dus uit loodoxyde. Bij het aansteken van eene hoeveelheid ozonwaterstof welke hij in een klok had verzameld, door een *niet* zwavelhoudend brandend ligchaam verkreeg hij geen neêrslag van zwavel op de klok.

De toestellen, waarvan Ozann zich bediende, om zich de zoogenoemde ozonwaterstof te verschaffen, waren op de volgende wijze ingerigt: een poreus cylindervat a (fig. I) was in een glas (b) geplaatst en het eerste zoowel als het tweede ten halve met de electrolyt (1 dl. vitriool-olie op 6 dl. water) gevuld.

Fig. 1.

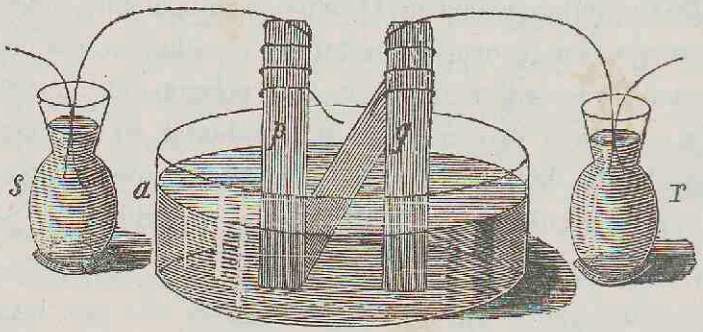


Het vat was met een doorboorde kurk gesloten, waarin de negatieve pool van de batterij was gebragt en een omgebogen buis (p), waarin zwavelzuur zilveroxyde of guajactinctuur. Zoodra de batterij gesloten werd, ontwikkelden zich dus boven de oppervlakte (q) van het verdunde zwavelzuur de waterstofbellen aan de negatieve pool, die, ontsnappende door

het omgebogen buisje, alle genoodzaakt waren door het proefvocht te strijken.

Een tweede toestel, waardoor hij de twee soorten van waterstof op doelmatige wijze bestudeerde [1]), was de volgende: In een glazen vat (a) (Fig. 2), waarin

Fig. 2.



de electrolyt, wederom bestaande uit een mengsel van 1 dl. zwavelzuur (het tweede destillaat van het Nordhauser zuur) en 6 dl. water, waren twee koolelectroden (p en q) gebragt, welke met de geleidingsdraden van de batterij waren omwonden, die bestonden uit platina en in de kwikbakken r en s rustten.

Bij het sluiten der batterij bemerkte hij eene ontwikkeling van gasbellen het eerst aan de positieve en daarop aan de negatieve pool, nam nu de twee koolelectroden uit de vloeistof en plaatste de eene (de positieve) in een mengsel van ioodkalium en amylum, de andere in eene oplossing van zwavelzuur zilveroxyde, waarop zich bij een temperatuur van 35° R. om de negatieve pool een laag van zilver vormde; bij eene verlaagde temperatuur werd de jodkalium-amylum oplossing blaauw gekleurd. De kool-electroden

---

[1]) Poggendorff's Annalen dl. XCVIII pg. 181 en Erdmann's Journal für practische Chemie dl. 92 pag. 20.

werden vóór het gebruik door herhaald uittrekken met HCl en NO_5, HO gereinigd. Zij zijn dan zeer porous en geschikt, om de gevormde waterstof op te nemen. Wordt de negatieve pool na de electrolyse van het zwavelzuur geplaatst in eene oplossing van guajachars in alcohol, die door peroxydum plumbi blaauw is gekleurd, dan wordt deze laatste vloeistof ontkleurd.

De koolelectroden, zooals Ozann zelf bekent, bevatten eene menigte ijzer als verontreiniging. Hij zelf geeft in zijn verslag op, dat hij de electroden niet te lang met zuren durfde uit te trekken, omdat zij daardoor zoo broos worden, dat zij niet meer geschikt zijn voor de bewerking.

Magnus bevond, dat de reductie van de zilverzouten door electrische waterstof door koolelectroden, zooals die door Ozann is bewerkstelligd, slechts plaats heeft bij aanwending van *ijzerhoudende* kool als negatieve electrode [1]) Ozann weêrspreekt hem kort daarop, doch zegt alleen, dat hij de kool herhaalde malen met zuren heeft uitgetrokken, houdt echter niet vol, dat het hem door naauwkeurige reacties gebleken is, dat bij het doen der electrolyse de kool geene sporen van ijzer meer bevatte.

Velen verzetteden zich weinigen tijd daarna tegen het beweren van Ozann, dat alleen de door ontleding van SO_3, HO ontwikkelde waterstof het vermogen zou bezitten, op het guajac-proefvocht en zwavelzuur zilveroxyde eene ingrijpende verandering te weeg te brengen. Brunner [2]) bevond dat, wanneer men waterstofgas

---

[1]) Poggendorff's Annalen, dl. CIV, pag. 556, dl. CVI, pag. 326.

[2]) Dingler's, Polyt. Journ. bnd. 171. S. 287. Poggendorff's Annalen. dl. CXXII. pag. 153.

(bereid door Zn en verdund zwavelzuur en gewasschen door kali en puimsteen, met SO_3, HO bevochtigd) door een matig geconcentreerde oplossing van zooveel mogelijk neutraal AgO, NO voert, men de vloeistof troebel ziet worden en zich aan den wand een graauw neder-slag vormt, dat bij het wrijven in een achaten mortier zich vertoont als metallisch zilver. Onder het mikroskoop zouden alsdan de karakteristieke kristallen zigtbaar zijn.

Wanneer men eene zilveroplossing eenige dagen met $^3/_4$ van haar volumen waterstofgas laat staan, en dit laatste telkens vernieuwt, neemt men ook een spoor van zilverafscheiding waar. Niet gereinigd waterstofgas geeft een neêrslag, dat verschillende verontreiningen bevat. Het neêrslag wordt opgelost in HCl en HS doorgevoerd. In dat neêrslag werd dikwijls antimoon gevonden, omdat het Belgische handelszink, waaruit de waterstof ontwikkeld wordt, antimoon bevat, en er zich dus bij de waterstof antimoonwaterstof als verontreiniging voegt.

Door de chemische waterstof zoude insgelijks het neutrale $PtCl_2$ gereduceerd worden. Hij rigtte de proef op de volgende wijze in.

De platina-oplossing werd tot droog verdampt, om het overvloedige zuur te verdrijven, tegen het einde van de bewerking op een waterbad. Hierop werd het zout in gedestilleerd water opgelost in zoodanige verhouding, dat op ieder gr. metallisch platina 250—300 cub. centimeters vloeistof kwamen. Deze oplossing bragt hij in een flesch, die tot een vierde daarmede gevuld werd. In de overige ruimte werd waterstofgas gebragt. Dit geschiedt het beste, als men

de flesch sluit met een kurk, waarin twee buizen gebragt zijn, waarvan de eene, welke de H aanvoert, onmiddellijk onder de kurk eindigt, terwijl de andere bijna tot aan de vloeistof reikt.

Na een half uur neemt men eenige metaalschilfers waar op de oppervlakte der vloeistof; dan neemt men de kurk van de flesch, sluit met een glazen stop en schudt ongeveer $^3/_4$ uur, waarop al het platina wordt afgescheiden. Uit platina van den handel verkrijgt men op deze wijze 2 — 3 p. c. verlies. Dampt men de overblijvende vloeistof in, zoo verkrijgt men in het overblijvende reacties op ijzer en iridium. Waterstof uit natrium-amalgama geeft dezelfde reactie. Iridium en goud worden door de waterstof op deze wijze niet gereduceerd.

Behandelt men palladium- houdende platina-oplossing op dezelfde wijze, zoo worden de beide metalen gedeeltelijk gescheiden, gedeeltelijk in chemische verbinding neêrgeslagen. Eene zeer verdunde oplossing van Fe_2Cl_3, die niet op ferridcyankalium reageerde, gedurende 48 uren op eene donkere plaats aan de werking van H blootgesteld, gaf na dezen tijd met ferridcyankalium eene zwakke reactie.

Böttger [1]) bevond, dat palladium-chloruur in matig geconcentreerde oplossing op een strookje vloeipapier gebragt, door CO, lichtgas, C_4H_4 of C_2H_4 snel wordt gereduceerd. De zuivere H schijnt ook hier, zoo als op de meeste reactieven, in reducerend vermogen voor de bovengenoemde C verbindingen onder te doen.

Voert men echter chemisch zuivere H aanhoudend door

---

[1]) Pogg. Ann. dl. CVI. pag. 495. Chem. Centralblatt. 1859. pag. 321. Jahresbericht. 1859. pag. 257.

de verdunde palladium-chloruur-oplossing, dan scheidt zich na een kwartier zwart fijn verdeeld palladium af. Diezelfde oplossing blijft bij doorvoering van CO_2, O, N en SO_2 onveranderd.

Beketoff deed ons voor kort eene methode kennen, waardoor de zouten der zware metalen ook door de chemische waterstof op de zigtbaarste wijze worden gereduceerd.

Hij deed de waterstof op die zouten inwerken onder hooge drukking. Hij boog een glazen buis acht malen in tegengestelde rigting om, zoodat hij na de bewerking vier Uvormige buizen aan elkander had. In de eerste bragt hij een verdunde oplossing van AgO, SO_3, in de twee daarop volgende eene verzadigde, in de vierde verdund zwavelzuur en in het uitgetrokken uiteinde zink. Nadat de buis toegesmolten was, werd het Zn door schudden in het HO, SO_3 gebragt. De waterstof had derhalve eerst door de verzadigde oplossing van het zilverzout te gaan. Na eenige dagen scheidde zich in de verdunde oplossing aan de oppervlakte een donker ligchaam af, dat zich in de volgende dagen vermeerderde, terwijl de beide verzadigde oplossingen onveranderd bleven. Volgens Beketoff grijpt dus in verdunde oplossingen eene reductie plaats [1]).

Eene verdunde oplossing van CuO, NO_5 werd zelfs bij eene drukking van 40 atmosphéren niet gereduceerd.

Een mengsel van CuO, NO_5, HO, NO_5 en AgO, NO_5 gaf slechts eene twijfelachtige afscheiding. Lood-oplossingen bleven onveranderd.

---

[1]) Zeitschrift für Chemie von Beilstein und Fittig 1865. pg. 376.

Beketoff herhaalde zijne proeven onder toevoeging van stukjes platina.

In een glazen buis deed hij HCl, Zn en eene verdunde koperoplossing, in welke laatste hij een uitgegloeid platina blik bragt. Na het toesmelten der buis werd door schudden het Zn in het zoutzuur gebragt. Na eenige dagen was al het Zn opgelost, zoodat de druk in de buis 110 atm. bedroeg. Op het platinablik werd na dezen tijd een kristallijn rozenrood nederslag bemerkt.

Hij vulde nu glazen buizen tot op $\frac{1}{3}$ met metaaloplossingen, stelde platina blikken in dezelve, zoodat het platina ten halve er boven uitstak en vulde de ledige ruimte met H. De buizen werden nu toegesmolten. Reeds op den volgenden dag had zich uit de AgO, SO_3 oplossing kristallijn zilver op het platina afgezet. Na meerdere dagen was ook CuO, NO_5 gereduceerd. Bij deze proeven zouden de platina blikken de waterstof condenseren.

Om met meer juistheid den druk te bepalen, waarbij de reductie der metalen plaats grijpt, herhaalde hij zijne proeven in buizen, waarvan het eene einde was uitgetrokken. Dit einde werd gecalibreerd en dan Uvormig omgebogen; het diende als manometer. Nu werd kwikzilver in de buis gebragt, en in de andere zink, metaal-oplossingen en zuren bij elkander gedaan. Nadat de stand van het kwikzilver was afgelezen, werden de twee opene einden der buis aan weêrszijden toegesmolten.

Eene oplossing van 1 dl. AgO, SO_3 in 350 dl. water gaf bij $4\frac{3}{4}$ atm. drukking na eenige dagen geene reductie; bij 6 atm. verscheen een zwak, maar duidelijk afzetsel van zilver. Bij 14 atm. was reeds na eenen

dag zilver afgescheiden. Eene oplossing van 1 dl. AgO, SO_3 in 50 dl. water gaf bij 14 atm. druk geene reductie, bij 23 echter wel.

Verhooging van druk geeft dus volgens Beketoff eene grootere reductie en is een middel, om eene dissociatie van AgO, SO_3 te weeg te brengen.

Favre vond echter [1]) bij zijne electrolytische onderzoekingen onder hoogen druk, dat bij eene zeer hooge drukking de werking van zuren op zink m. a. w. de waterstof-ontwikkeling uit zink afneemt.

Onder 86 atm. heeft de ontleding van verdund zwavelzuur door Zn nog plaats, doch neemt dan af, doordat zich de H, die zich ontwikkelt, meer hecht op de oppervlakte van het metaal en de oppervlakte verkleint, waarop het zuur kan inwerken, zoodat boven deze grens de wet van Beketoff waarschijnlijk niet doorgaat.

Wij zien dus, dat volgens Brunner en Beketoff ook door chemische waterstof onder zekere voorwaarden eene reductie van een der hoofdreactieven van Ozann AgO, SO_3 kan worden te weeg gebragt.

Wat de ontleding van het verdunde SO_3, HO door de koolelectroden betreft, zoo werd, behalve de ijzerverontreiniging, eenigen tijd daarna door de tegenstanders van Ozann aangenomen: dat de electrische lading, welke die koolelectroden aannemen, eene reactie op het zilverzout en het ioodkalium-amylum voortbrengt.

Om hieromtrent te beslissen ontleedde Ozann eerst

---

[1]) Comptes Rendus de l'Académie des sciences. t. LI pg. 827 en pg. 1027.

den electrolyt door den stroom. Hij ging zoolang met de ontleding voort, tot zich aan de beide electroden gas ontwikkeld had. Daarop werd de verbinding met de batterij afgebroken en hij vereenigde de twee kwikzilver standaards door een koperdraad met elkander.

Nadat deze verbinding 5 minuten geduurd had, werd zij verbroken en de negatieve koolelectrode in de zilveroplossing, de positieve in het idka-proefvrocht gebragt. Bij beiden had dezelfde reactie plaats even alsof zij niet geleidend met elkander verbonden waren geweest. Hadden de stukken electrische ladingen gehad, zoo waren zij door den geleiddraad ontladen geworden. De reducerende werkingen hadden dus volgens hem een oorsprong in de gassen, welke in de poriën der kool waren opgenomen.

Wat de verklaring van het trekken der waterstof in de poriën der kool aanbelangt, zoo meent Ozann dit verschijnsel te moeten verklaren uit het groote uitstroomingsvermogen van dit gas.

Hij verkreeg namelijk, dat de hoeveelheden gassen, die in gelijke tijden door naauwe buizen stroomen zich verhouden als volgt, [1]) wanneer de hoeveelheid H die in de eenheid van tijd doorstroomt gelijk 10.00 gesteld wordt.

O	3.61
CO_2	3.70
C_4H_4	3.84
NO_5	3.90
N	4.20
HS	4.30

[1]) Ozann's Neue Beitrage zur Chemie und Physik. erster Beitrag. pg. 51.

Deze verschillen zijn te groot. Ontegenzeggelijk ontmoeten de gassen van eene grootere digtheid een' grooteren weêrstand bij het strijken door naauwe openingen. De geringe verschillen echter van de uitzettingscoëfficiënten der gassen en de wet van Boyle spreken tegen deze cijfers.

Ozann wil de grootere werkzaamheid van geamalgameerd Zn ook verklaren uit de werking van H, welke een amalgama met het kwik zoude gevormd hebben. Hij tracht dit door de volgende eenvoudige proef te bewijzen.

In een cylinderglas, gevuld met eene oplossing van KaO, SO_3 werden drie zinkstaafjes gebragt, zoodanig dat zij met elkander een gelijkzijdigen driehoek vormden.

Zij werden van elkander afgehouden door een stuk bordpapier, waarin drie gaten geboord waren en waardoor men hen gestoken had. Een van de staafjes was geamalgameerd. Nu werd het geamalgameerde staafje en een van de twee andere geleidend met elkander verbonden en dit laatste met de negatieve pool van een Grove's element in verbinding gesteld, het niet geamalgameerde met de positieve. De inrigting was voorts zoo getroffen, dat door een geleiddraad, die met de laatste pool was verbonden, in een kwikbak te dompelen, de keten naar welgevallen kon worden gesloten. Toen dit geschiedde ontwikkelde zich op het eerste oogenblik geen gas bij het geamalgameerde Zn, terwijl zich eene menigte bellen bij het niet geamalgameerde vertoonden. Later ontwikkelden zich kleinere gasbellen bij het geamalgameerde. Daar nu de H bij beiden te gelijk optreedt, zich echter slechts vertoont

bij het geamalgameerde, zoo is de hypothese niet verwerpelijk, dat een gedeelte van het gas zich in den beginne in het kwik incorporeert en dat dan ook daardoor de electropositiviteit van het geamalgameerde zink vergroot wordt.

Ofschoon na de proeven van Ozann eene polariteit van de electroden wel niet als oorzaak van de reducerende werking op de proefvochten kon worden aangenomen, zoo schijnt het ijzer in de kool wel de hoofdoorzaak geweest te zijn van de sterkere reductie. Löwenthal[1]) schrijft het verschijnsel toe aan vrij SO_3 of SO_2, hetwelk in de rookende vitrioololie voorkomt. Deze laatste zoude volgens hem door de aanhoudende waterstof gereduceerd worden en aanleiding geven tot de wording van HS, die gemengd met H de reducerende werking zoude uitoefenen.

Ozann antwoordde hierop, dat hij het tweede destillaat van rookend Nordhauser zwavelzuur als electrolyt heeft gebruikt. Hij beweert, dat dit zuur vrij is van NO_5, HO, HCl, Fe, As en Se, zoo als uit zijne reacties bleek.

Om aan te toonen, dat de zoogenaamde ozonwaterstof geen SO_2 bevat, werd eene hoeveelheid van dit gas 6 dagen lang met AgO, NO_5 onder herhaald heen en weer bewegen in contact gelaten. Na dezen tijd was een aanzienlijk quantum zilver afgescheiden. Dit laatste werd afgefiltreerd, het filtraat met geconcentreerd salpeterzuur behandeld en tot de helft ingedampt. De toevoeging van het salpeterzuur diende om SO_2, zoo

---

[1]) Erdmann's Journal dl 92 pg. 210.

het voorhanden ware, te oxyderen tot SO_3, HO. Nu werd BaCl toegevoegd en geen neêrslag van zwavelzure baryt verkregen, derhalve kon het SO_2 niet de oorzaak der reductie geweest zijn.

A. PROEVEN OVER § 1 INGESTELD DOOR DEN SCHRIJVER.

Wij hebben in § 1 gezien, hoe Ozann eigenschappen toeschrijft aan de H, verkregen langs electrolytischen weg (ontleding van een mengsel van water en zwavelzuur), welke hij meent, dat niet toekomen aan de H, langs chemische wegen verkregen. Zulke eigenschappen zijn het ontkleurend vermogen van het guajacproefvocht en de reductie van AgO, SO_3.

Wij vragen in de eerste plaats, of men wel mag spreken van een electrolytische waterstof in tegenstelling van een chemische. Zuiver Zn met verdund zwavelzuur overgoten geeft geen waterontleding, geen wording van waterstof. Is echter het Zn verontreinigd met verschillende andere metalen, kool enz., dan wel. Geamalgameerd Zn geeft insgelijks, wanneer het met verdunde zuren overgoten wordt, eene decompositie van water. Het Zn kan derhalve bij dit ontledingsproces beschouwd worden als het positieve [1]), de ver-

---

[1]) Ik noem hier nog het Zn positief.

ontreinigingen als het negatieve element van een galvanische zuil, en de waterstof, die hier ontwikkeld wordt, is eene galvanische.

Brunner beweert, dat de chemische waterstof alle zilverzouten reduceert; Ozann weêrspreekt hem ten sterkste. Vooreerst merken wij op, dat de omstandigheden, waaronder de chemische waterstof van Brunner inwerkte op de zilverzouten, geheel en al verschillen van die, waaronder de electrische van Ozann in contact met diezelfde reactieven werd gebragt.

Brunner's waterstof was genoodzaakt door eene menigte reinigings-apparaten te strijken. Ozann's waterstof, getrokken in de poriën der koolelectroden, kon onmiddellijk op de reactieven inwerken. De omstandigheden, waaronder gewerkt werd, zijn dus geheel en al verschillend.

Bovendien vragen wij ons af, of het zeker bewezen is, dat de waterstof van Brunner geheel en al zuiver was; hij spreekt er niet van in zijne verslagen, of hij handelszink of eene andere meer gereinigde zinksoort tot zijne proeven heeft aangewend. In het eerste geval zijn voorzeker SO_3, HO en KaO, HO niet voldoende, om de waterstof te wasschen, maar diende daar althans nog een apparaat met HgCl, of AgO, NO_5 bijgevoegd te worden. Werken de reinigings-apparaten in het laatste geval (minstens drie in getal) niet schadelijk in op de activiteit, waarmede de waterstof bedeeld is op het oogenblik van haar ontstaan? Zal zij met andere woorden bij het strijken door de reinigings-apparaten niet iets van hare kracht verliezen, waarmede zij aanvankelijk bedeeld was?

En eindelijk: geeft zuivere kool, als electrode aan

gewend en bij de ontleding van zwavelzuur met waterstof gedrenkt, de sterke reductie van Ag, SO_3?

Wij hebben uit het vorige gezien, dat al deze vragen nog slechts ten deele beslist zijn, en stellen ons voor regelregt ons af te vragen: of, van een chemisch standpunt uitgaande, wij een verschil tusschen de verschillende soorten van waterstof mogen aannemen, en meenen de volgende vragen te moeten beantwoorden:

1. Geeft H, bereid door ontleding van verdund SO_3, HO, kort na haar ontstaan reductie van AgO, SO_3?

2. Geeft H, uit zuiver Zn, SO_3, HO en HO of natrium-amalgama, ontwikkeld op dezelfde wijze inwerkende reductie van hetzelfde reactief.

3. Geeft zuivere H, langs chemischen weg bereid, ontkleuring van het guajac-proefvocht, en reductie van AgO, SO_3, wanneer de H onmiddellijk op de proefvochten inwerkt?

4. In hoeverre verschilt de inwerking van deze H met die, welke plaats heeft, wanneer eene electrolytische H op dezelfde reactieven en onder dezelfde omstandigheden inwerkt?

5. Oefenen de reinigings-apparaten eene werking uit op de chemische waterstof, die een gedeelte van haar activiteit doet verloren gaan?

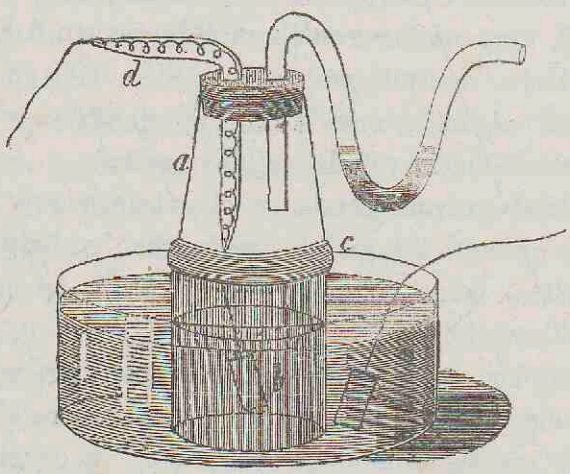
6. Hoedanig verhouden zich de verschillende chemisch zuivere H soorten langs electrolytischen weg, door ontleding van verdunde zuren door middel van ijzer, zink, natrium-amalgama en zink-koper-elementen bereid, ten opzigte van dezelfde reactieven?

7. Hoe verhouden zich de verschillende gewigtigste reactieven, die aangewend zijn bij de studie der waterstof, als AgO, SO_3, AgO, NO_5, 3PbO, Ac., koper-

zouten enz. enz. ten opzigte van die verschillende soorten van waterstof?

1. Om de werking der electrolytische waterstof op AgO, SO_3 te bestuderen bediende ik mij van het volgende toestel. Een lampenglas, dat midden doorgesneden was, Fig. 3 a, werd gebragt in een poreusen aarden pot (b), die gebezigd wordt bij de Bunsensche

Fig. 3.



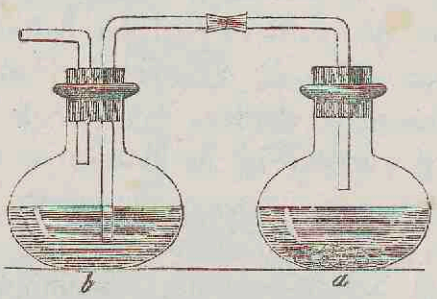
elementen. Tot de proef werd een zoodanig lampenglas gekozen, hetwelk daar met moeite kon worden ingewrongen. Om de sluiting nog meer hermetisch te maken, werd over de plaats waar het lampenglas boven den poreusen pot uitstak, een goed sluitende ring van gevulcaniseerd caoutchouc (c) gewrongen. Het lampenglas werd nu met een champagnefleesch-kurk gesloten, nadat daar alvorens twee buizen waren ingebragt. In de eene buis (d) had ik een platinadraad gesmolten, waaraan een platina blik was bevestigd. Dit platina blik moest mij dienen als negatieve pool. Deze platina draad werd in verbinding

gebragt met de negatieve pool eener galvanische batterij, bestaande uit 4 Bunsensche elementen. De andere buis werd in verbinding gesteld met een U-vormige, waarin ik stukjes glas en eene verdunde oplossing van AgO, SO_3 gebragt had. Van de poreusheid van den pot had ik mij vóór de proef overtuigd. In deze laatste werd eene hoeveelheid Nordhauser zwavelzuur gedaan in een graad van verdunning van 1 : 4. De poreuse pot werd nu geplaatst in een glazen vat, waarin insgelijks hetzelfde zwavelzuur werd gebragt, en deze uitwendige vloeistof met de positieve pool der batterij in verbinding gebragt. Wat de inrigting der batterij betreft, zoo dient gezegd te worden, dat voor de praktijk van het meeste gewigt is, dat de zinkplaten voor het doen der proef geheel en al van oxyde moeten bevrijd zijn. Dit laatste geschiedt gemakkelijk door ze te wrijven met een weinig verdund azijnzuur. De werking der batterij wordt voorts zeer begunstigd door het amalgameren, hetgeen eene bewerking is, die het snelste geschiedt door de nog eenigzins vochtige en door het azijnzuur gereinigde zink-oppervlakte in een vat met kwik te doopen en daarop met filtreerpapier in te wrijven. Ten tweede is een hoofdzaak, opdat de ontleding van den electrolyt krachtig en regelmatig plaats hebbe, dat het zwavelzuur verdund zij, b. v. in rede van 5 dl. water op 1 dl. zwavelzuur. In den beginne was de werking der batterij meestal hevig, maar begon na drie uren te verminderen. Toevoeging van nieuwe zuren en herhaalde amalgamatie der zinkplaten was noodzakelijk, om de werking te onderhouden. De waterstofbellen streken aldus niet onmiddellijk, maar een oogenblik na haar ontstaan door het

proefvocht. Na drie dagen inwerking was geen reductie (afzetting van zilver), zelfs geen vorming van een zwart nederslag waar te nemen.

2. Om te beslissen of eene andere waterstof, b. v. die, welke ontwikkeld wordt door ontleding van water door natrium, zich actiever ten opzigte van AgO, SO_3 verhoudt, dan de vorige, deed ik eene hoeveelhéid natrium-amalgama, ongeveer 6 gr. natrium bevattende,

Fig. 4.



zooveel mogelijk onder dezelfde omstandigheden op dezelfde oplossing AgO, SO_3 inwerken.

In kolf a (fig. 4) werden het natrium-amalgama en gedestilleerd water, in b de verdunde zilveroplossing geplaatst. De waterstof-ontwikkeling heeft aldus langdurig en regelmatig plaats, in eene secunde strijkt een bel door het proefvocht. Aldus wordt na drie dagen het proefvocht blaauw gekleurd en een donkere rand verschijnt aan de oppervlakte. Het natrium-amalgama was bereid door natrium van den handel onder petroleum te smelten en daarop bij kleine hoeveelheden kwik te voegen. Zigtbare reductie of vorming van een zwart nederslag was na drie dagen niet op te merken. Na aanhoudend zuigen aan het toestel en schudden van de kolf b, verschenen daarin zwarte vlokken.

3. Om uit te maken, welken invloed de reinigingsapparaten uitoefenen op de kracht der waterstof na het oogenblik van haar ontstaan, werd arsenik- en antimoon-vrij Zn van den handel, hetwelk nagenoeg chemisch zuiver was, en bij de oplossing in zuren geen overschot terug liet, geamalgameerd en met zwavelzuur en water in een Woulfsche flesch gedaan. De hieruit ontwikkelde waterstof werd over puimsteen met kalihydraat en daarna over CaCl gevoerd in een kolf met dezelfde oplossing van AgO, SO_3 die bij de vorige proeven was aangewend Na drie dagen inwerking was geen spoor van reductie, zelfs geen verklouring waar te nemen. Wanneer de temperatuur van de kolf wordt verhoogd tot 40° Reaumur b. v., zoo treedt de reductie onmiddellijk in. Hetzelfde geschiedde bij het zachtkens zuigen aan, en schudden van de kolf, nadat de inwerking der waterstof gedurende een tweetal uren goed onderhouden was. Er vormt zich alsdan een zwart neêrslag. Dit neêrslag werd afgefiltreerd en was onoplosbaar in ammoniak, even als het neêrslag bij de vorige proef. Het kon dus in de gegeven omstandigheden niet anders dan zilver zijn. Dezelfde proef werd eenige malen herhaald, doch altijd verschenen dan slechts de vlokken, wanneer aanhoudend aan het toestel gezogen of de temperatuur verhoogd werd.

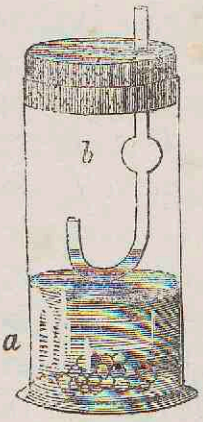
4. Het Zn van den handel werd in hetzelfde toestel gebragt en op dezelfde wijze gereinigd. Na een dag inwerking had zich uit de AgO, SO_3 oplossing een vuil zwart neêrslag afgezet. Het grootste gedeelte was oplosbaar in ammoniak, dus zilveroxyde. Het onoplosbare liet zich gemakkelijk door zuiver

rookend zoutzuur van het filtrum afwasschen en gaf na doorvoering van HS een oranjekleurig praecipitaat, bevatte dus stibium. De proef werd driemalen herhaald en telkens het neêrslag naauwkeurig onderzocht. Het praecipitaat zachtkens met verdund salpeterzuur verhit en met Ball behandeld gaf een wit neêrslag Bij verhitting van het praecipitaat met een mengsel van KaO, NO^5 en KaO, CO_2, oplossing, en behandeling met hetzelfde reactief verkreeg ik voor de tweede maal hetzelfde neêrslag van BaO, SO_3. Er was dus in het neêrslag eene aanmerkelijke hoeveelheid AgS aanwezig geweest, afkomstig van de zwavel van het handelszink.

5. Thans wilde ik beslissen of de zoogenaamde chemische waterstof van Ozann, d. w. z. volgens hem die, welke *niet* ontwikkeld wordt door ontleding van SO_3, HO en HO door den galvanischen stroom, andere eigenschappen heeft dan de electrolytische. Dit doel wordt gemakkelijk bereikt door b. v. eene waterstof, ontwikkeld door de ontleding van natriumamalgama en gedestilleerd water, juist onder dezelfde omstandigheden te laten inwerken op AgO, SO_3 en guajac-tinctuur, blaauw gekleurd door loodhyperoxyde, waaronder Ozann de electrolytische waterstof deed inwerken op diezelfde proefvochten, welke hij meent, zooals wij gezien hebben, dat uitsluitend alleen gevoelig zijn voor het hydrogenium, dat zijn oorsprong heeft in de ontleding van water bij tegenwoordigheid van zwavelzuur door de batterij. Deze proef was mijns inziens de geschiktste, om de cirkel-redenering van hem en zijne tegenstanders, die niet onder *dezelfde* omstandigheden, maar onder *geheel verschillende*, de eigenschappen der twee

waterstoffen bestudeerd hebben, af te breken. Tot dit einde werden twee molglazen fig. 5 (a) met weeke en hermetisch daarin sluitende kurken gesloten. In de doorboorde kurken was een omgebogen buis (b) gewrongen, waarin eene verdunde oplossing van AgO, SO_3 in het eene cylinderglas, in het andere eene donkerblaauw gekleurde hoeveelheid van het proefvocht van Osann, ongeveer 8 CC bedragende, gebragt was. Onder in de molglazen was eene hoeveelheid natrium-amalgama, welke 2.5 gr. natrium bevatte. Aldus heeft de waterstof-ontwikkeling langzaam en langdurig plaats, op dezelfde wijze als bij de ontleding van het zwavelzuur door Ozann. Een zelfde tijd na haar ontstaan komt zij in contact met de proefvochten. De kurken werden bij den mond van het molglas afgesneden, en daarop met zegellak en eindelijk daarover met een dikke laag diapalm overtrokken, zoodat ieder waterstofbel genoodzaakt was den inhoud in de buis (b) neder te drukken en zich vervolgens daardoor een weg te banen, om door de opening c te ontsnappen. Reeds na een uur had de blaauwe guajac-tinctuur eene groene tint aangenomen en na een halven dag inwerking was die geheel en al ontkleurd.

Fig. 5.



De AgO, SO_3 was na een dag geheel en al van toestand veranderd. Op den bodem der buis had zich eene groote hoeveelheid van een zwart nederslag afgezet, hetwelk zich in een overmaat van ammoniak niet liet oplossen, een pikzwarte kleur had en door

de loep gezien kristallijn van structuur was, dus niets anders dan zilver kon zijn. AgO, SO_3 en het proefvocht van Ozann waren dus krachtig aangegrepen door eene andere waterstof, dan de zoogenaamde electrolytische. Het gewigt zijner twee hoofdreactieven kan niet anders dan geheel en al met deze proef vervallen.

6. De hoogleeraar G. J. Mulder had een bezwaar, wat betreft de reductie van AgO, SO_3 door deze waterstof. Het natrium namelijk, waaruit ik het amalgama bereid had, wordt onder petroleum bewaard, om het voor oxydatie te beveiligen, en daarna, wat meer is, was het onder petroleum gesmolten, om het van het oxydelaagje te bevrijden voordat het kwik was toegevoegd en zich het amalgama gevormd had. De hoogleeraar Mulder meende, dat zich bij de vereeniging van de twee metalen een weinig C chemisch kon gebonden hebben. Dat voorts deze C, toen het amalgama in het water gebragt was, zich met een gedeelte der waterstof kon vereenigd hebben, en dat deze koolwaterstoffen misschien eene dissociërende werking van het SO_3 en AgO hadden te weeg gebragt. Dat daarop het gevormde AgO door de waterstof verder kon gereduceerd zijn. Bij AgO, NO_5 toch had ditzelfde volgens hem plaats, wanneer het in contact komt met koolwaterstoffen in statu nascenti, in geringe hoeveelheid, b. v. wanneer AgO, NO_5 (een paar druppelen) met regenwater aan zich zelven wordt overgelaten. Regenwater bevat organische restes in kleine hoeveelheden als verontreiniging. Die organische restes geraken in decompositie, waarbij CH verbindingen ontstaan, die dissociërend inwerken op het zilverzout, en na weinige uren een donkerbruin neêrslag van zilveroxyde geven. Derhalve raadde hij

mij aan, eerstens: om mij te overtuigen van de dissociërende werking bij AgO, NO_5; ten tweede, om te zien of ditzelfde ook plaats had bij AgO, SO_3, en een paar droppels AgO, SO_3 en AgO, NO_5 aan zich zelven over te laten in contact met eene hoeveelheid regenwater. Nadat dit contact gedurende een dag had plaats gehad, had zich op den bodem van het vat, waarin AgO, NO_5 was gedroppeld, een overvloedig, donkerbruin afzetsel gevormd. Na vier dagen inwerking was dat, hetwelk de geringe quantiteit AgO, SO_3 bevatte, nog geheel en al onveranderd gebleven.

AgO, SO_3 wordt dus door eene geringe ontwikkeling van koolwaterstoffen niet in AgO en SO_3 gesneden, AgO, NO_5 wel, zoodat veilig kan worden aangenomen, dat de waterstof, uit natrium-amalgama afkomstig, hier bij AgO, SO_3 de oorzaak van de reductie van het zout geweest is.

7. Het proefvocht van Ozann wordt dus zoowel door natrium-amalgama-waterstof als door de electrolytische ontkleurd. Men verkrijgt het gemakkelijk door gelijke deelen PbO_2 en guajachars in een mortier zamen te wrijven en met sterken alcohol te overgieten. Filtreert men dan af, dan verkrijgt men een prachtig donkerblaauw gekleurde vloeistof. Deze aan zich zelve overgelaten in een gesloten kolf, neemt na een uur een meer violette tint aan, die langzamerhand in eene bruingele overgaat. Deze bruingele vloeistof werd, nadat ik er 4 uren CO_2 doorgevoerd had, niet veranderd. Wanneer zij lang staat zet zich daaruit een harsachtig bezinksel af, hetwelk met NO_5, HO behandeld, groen gekleurd wordt. Het proefvocht zelf met oxydatiemiddelen in contact gebragt, geeft een oranje-verkleu-

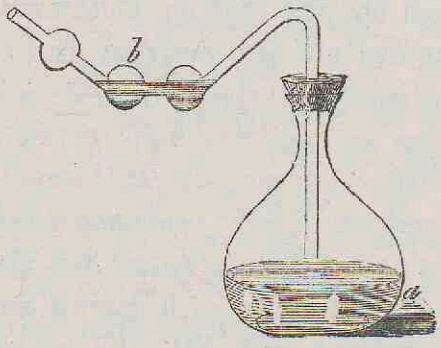
ring, welke kleurstof door water kan worden neêrgeslagen en vrij constant is. Door NH_4O, CO_2 wordt het groen gekleurd.

De waterstof uit natrium-amalgama, zoowel als de electrolytische, onder de vorige omstandigheden op het proefvocht, dat van zelf van de blaauwe in de bruingele tint overgaat, inwerkende, ontkleurt de vloeistof geheel, terwijl een harsachtig bezinksel wordt afgezet, zoodat hiermede het gewigt van het tweede reactief mij toeschijnt te moeten vervallen.

8. Nadat aldus door een eenvoudige proef was uitgemaakt: „dat de deelen van AgO, NO_5 niet zoo innig aan elkander verbonden zijn als die van AgO, SO_3", zoo liet het zich ook verwachten, dat in het algemeen de gevoeligheid voor H, bij AgO, NO_5 grooter zoude zijn dan bij AgO, SO_3.

Om dit te onderzoeken werd een half kilogram kwik met 10 gr. natrium vereenigd. Het brijachtig amalgama, dat daardoor ontstond, werd in tweeën verdeeld en de

Fig. 6.



helften, ieder 5 gr. natr. bevattende, met gedestilleerd water overgoten en in fleschjes, fig. 6 (a) gebragt. Deze

waren met een kurk gesloten, waarin een buis met corresponderend toestel (b) gebragt was, die geconcentreerde oplossingen van AgO, NO_5 en AgO, SO_3 (tien CC) bevatte.

Iedere bel H was aldus genoodzaakt, telkens en telkens door de vloeistof te strijken. Hier dient gezegd te worden, dat de zilverzouten steeds op duistere plaatsen en een weinig aangezuurd aan de inwerking der waterstof werden blootgesteld.

Na 24 uren had zich in de buis, welke de AgO, NO_5 bevatte, een schoone zilverspiegel afgezet op de plaats, waar de vloeistof de waterstof afsloot, terwijl zich op den bodem een rijkelijk in ammoniak onoplosbaar praecipitaat van zilver gevormd had. In de AgO, SO_3 was na drie dagen slechts eene geringe hoeveelheid zilver op den bodem neêrgeslagen, doch er was geen spoor van een zilverspiegel ontstaan.

9. Ik wenschte thans mij te overtuigen, dat ook de AgO, NO_5, in aequivalents-verhouding blootgesteld aan de inwerking van eene ruime hoeveelheid H, ligter daardoor gereduceerd wordt dan de AgO, SO_3. Hiertoe werden 170 milligr. AgO, NO_5 en 156 milligr. AgO, SO_3 opgelost in 100 CC water en hiervan 10 CC in dezelfde toestellen blootgesteld aan de inwerking eener hoeveelheid waterstof, ontwikkeld uit 5 gr. natriumhoudend amalgama. Ook hier verkreeg ik dezelfde resultaten; een flaauwe zilverspiegel was waar te nemen op de plaats, waar het zout het meeste met de waterstof in contact was geweest. Na denzelfden tijd, ongeveer twee dagen, was de AgO, SO_3 geheel onveranderd gebleven. Op den bodem van de bollen der buis had zich slechts een weinig zwart afzetsel gevormd.

10. De proeven, waaraan ik in dezelfde toestellen, met dezelfde quanta natrium-amalgama, oplossingen van azijnzuur loodoxyde, en zwavelzuur koperoxyde onderwierp, waren weinig bevredigend. Dezelfde hoeveelheden natrium-amalgama geven na drie of vier dagen een zwarten rand aan de oppervlakte van acetas plumbi. Acetas plumbi tribasicus wordt veel sneller donkerder gekleurd, dan het één basische zout. Zwavelzuur koperoxyde schijnt bijna geheel ongevoelig te zijn voor de inwerking der waterstof. AgO, NO_5 wordt verreweg het meest door haar aangegrepen, daarna AgO, SO_3 en eindelijk volgen $3PbO$, Ac, PbO, Ac en CuO, SO_3 in ontleedbaarheid.

11. Bij verreweg de meeste mijner proeven, die dienden, om de werking van de actieve waterstof te bestuderen, bediende ik mij van natrium-amalgama. Het natrium-amalgama is eene stof, die meer en meer wordt aangewend, en ik acht het daarom noodzakelijk iets te zeggen aangaande de ondervinding, die ik door het veelvuldige bereiden van deze stoffe heb opgedaan. Bovendien is het noodzakelijk, dat men een hoofdstoffe, gelijk deze zelfstandigheid is, zich altijd in groote hoeveelheid, in korten tijd, zoo schielijk en zoo zuiver mogelijk kan verschaffen.

In den beginne verschafte ik mij in kleine hoeveelheden het natrium-amalgama aldus: De met een dikke oxydatie-korst bedekte natrium-bolletjes van den handel werden eenige seconden onder petroleum verhit, om het oxyde-laagje te verwijderen, hetwelk zich bij deze bewerking als een schil loslaat. Daarop onder ander petroleum tot smeltends verwarmd, waarop na het verwijderen der alcohol-lamp, kwik bij kleine hoeveelheden

gedeeltelijk wordt toegevoegd en de vereeniging van de beide metalen onder opbruising geschiedt en plotseling een hard amalgama ontstaat. Bij deze bewerking heeft men dikwerf, wanneer de temperatuur van het petroleum nog te hoog is, door de warmte-ontwikkeling bij de vereeniging der beide metalen, een ontbranding van die laatste zelfstandigheid te vreezen. Het smelten van het natrium, het bevrijden van de oxydatie-schil en al de overige handgrepen, die hier bij te pas komen, houden lang op. Het petroleum wordt bruin gekleurd en er vormt zich eene menigte nevenproducten, die verontreinigend op den regulus, welke zich onder de steenolie moet vormen, inwerken. Bovendien verkrijgt men hier steeds kleine quantiteiten; weshalve deze bereidingswijze van Mühlhausen voor de praktijk niet is aan te raden.

Het vloeibare natrium-amalgama werd in het klein gemaakt door bij een overmaat van kwik in een reageerbuisje, hetwelk eerst een weinig boven de alcohollamp werd verhit, een stukje natrium te voegen, waarop de vereeniging onder lichtontwikkeling en met een knal plaats heeft. Deze methode is gevaarlijk voor aangezigt en handen. Bovendien is men hier niet meester van de hoeveelheden natrium, die men aan een bepaald gewigt kwik wil toevoegen. Zeer tijdroovend en onpraktisch zijn deze beide methoden, die slechts alleen kunnen dienen, om een onderzoek op te houden, daar men vier of zes uren noodig heeft, om zich op deze wijze eene hoeveelheid amalgama te verschaffen, die b. v. acht gr. natrium bevat.

Ik nam daarop een ander middel ter hand, om in een korteren tijd mij de matière première, die tot

mijne proeven moest dienen, te verschaffen. Een kolf, 300 CC inhoudende, werd op een zandbad verhit tot een temperatuur, waarop men die niet wel meer met de hand kon aanraken. Nu werd een kilogram kwik in de kolf gegoten. Men wacht tot het kwik de temperatuur der kolf heeft aangenomen, waarop een afgewogen hoeveelheid natrium-bolletjes liefst 10 gr., d. i. 1 p. c. wordt toegevoegd.

Men droogt de bolletjes af met zeemleer, om ze van aanhangend petroleum te bevrijden, snijdt ze nu in kleine stukjes, vóór het inwerpen in het kwik, zoodat thans eene versche metaal-oppervlakte met het kwik in aanraking komt, waarop de vereeniging ook dadelijk onder opbruising en lichtontwikkeling geschiedt.

Somtijds gebeurt het evenwel, dat dit laatste niet plaats heeft. Men roere alsdan met een regthoekig omgebogen glazen staaf in de kolf tot de ontploffing is waargenomen. Verwaarloost men deze voorzorgen, zoo blijven dikwerf de natrium-bolletjes geheel en al passief op de oppervlakte van het kwik drijven en kunnen bij het weghalen der kolf de grootste ongelukken veroorzaken. De bewerking (het inwerpen der bolletjes) moet zoo snel mogelijk na elkander geschieden. Nu laat men de kolf afkoelen totdat zij van het zandbad kan worden afgenomen, en giet het brijachtig amalgama in een porceleinen schaal uit. Het overblijvende, gedeeltelijk hard geworden amalgama in de kolf, kan men daaruit verwijderen door weder kwik toe te voegen en de kolf op nieuw op het zandbad te verhitten.

Verreweg boven alle de vorige methoden is echter de volgende te verkiezen, welke mij door den heer Reinecke, assistent aan het Utrechtsche laboratorium

geleerd werd. Men verhit een kilogram kwik in een porceleinen schaal op een zandbad, tot dat de temperatuur der schaal zoo hoog is, dat deze laatste niet meer met de bloote hand kan worden aangevat. Men verwijdert nu de schaal met het hecte kwik en plaatst die liefst niet in de nabijheid van ontbrandbare objecten of personen. Nu voegt men snel eene hoeveelheid natrium 40 gr. b. v. bedragende, bij kleine stukken, bij het kwik; zorgt echter, dat men bij de ontploffing, bij de vereeniging van de twee metalen, op behoorlijken afstand van de schaal is. Bij de vereeniging van kwik en natrium wordt dan zooveel warmte ontwikkeld, dat het amalgama vloeibaar kan blijven gedurende de bewerking, en slechts aan de oppervlakte met een harde korst van tijd tot tijd wordt bedekt, die men met een glazen staaf er van verwijderen kan. Heeft men de verlangde hoeveelheid natrium toegevoegd, die, wanneer men bovenstaande methode volgt, liefst 4 p. c. bedrage, zoo laat men het amalgama afkoelen, hetwelk nu den vorm van een harden regulus aanneemt en met een mes weinige oogenblikken daarna uit het schaaltje kan geligt worden. Men slaat den harden regulus in stukken, die men eenige oogenblikken onder eene droogklok legt, opdat hij bevrijd worde van de waterdamp, die hij onmiddellijk aantrekt, en bewaart hem daarna in een goed gedroogde en hermetisch sluitende wijdmonds stopflesch ten gebruike. Voor het natrium, dat men toevoegt, wende men liefst de groote zuilvormige stukken van het handels-natrium aan, die onder zuivere steenolie zijn bewaard geworden. Hieruit kan men snel eene menigte cubi snijden, begrensd door versche metaal-oppervlakten, die, in contact

komende met het kwik, zich onmiddellijk hiermede vereenigen. Aldus verkrijgt men binnen een half uur een quantum amalgama, dat 40 gr. natrium bevat en dus tot een reeks van proeven kan worden aangewend, en in zuiverheid verre staat boven dat, hetwelk uit de bolletjes bereid is, en onder handels-petroleum bewaard is geworden. Het vloeibare kan op dezelfde wijze worden bereid, men ga slechts niet te ver voort met het toevoegen van natrium, maar blijve onder de 2 p. c.

12. Om een vergelijkend overzigt te verkrijgen van de kracht, waarmede de verschillende waterstofsoorten bedeeld zijn, wanneer zij onder dezelfde omstandigheden en op dezelfde reactieven inwerken, stelde ik de volgende proef in: Vijf molglazen werden ingerigt ongeveer zooals die, welke (Fig. 5) is afgebeeld. In de omgebogen buisjes werd eene verdunde oplossing van AgO, SO_3 gedaan, in ieder 10 CC van dezelfde sterkte. Nu werden in het eerste molglas eene oplossing van zuiver SO_3, HO in graad van verdunning van 1 tot 6 en 8 gr. fijn geknipt klavier-ijzerdraad gedaan. In het tweede bragt ik een strook zuiver Zn en een strook Cu, afkomstig van de firma Mouton uit 's Hage, die beiden met insgelijks zuiver verdund zwavelzuur werden overgoten. En eindelijk bragt ik in de twee laatste in de eene 4 gr. natrium bevattend natrium-amalgama, in de andere 8 gr. gedestilleerd handelszink, dat niets anders als verontreiniging bevatte, dan een weinig kool als inmengsel, met zwavelzuur van denzelfden graad van verdunning.

De molglazen werden thans behoorlijk gesloten met zegellak en diapalm, zoodat in alle op dezelfde wijze

gelijkmatig en aanhoudend de waterstofbellen door hetzelfde proefvocht zich een uitweg baanden.

Hiernaast had ik geplaatst het toestel in fig. 3 afgebeeld, thans had ik echter de AgO, SO_3 gebragt in een omgebogen buis, welke in de kurk was bevestigd, zoo als op fig. 5 wordt aangeduid. De galvanische stroom werd thans voortgebragt door vier elementen van Grove, die op den duur, wat kracht en constantheid betreft, bij dergelijke proeven boven die van Bunsen te verkiezen zijn.

De resultaten dezer proeven waren de volgende:

De AgO, SO_3, waarop de waterstof, ontwikkeld door het amalgama, ingewerkt had, was het eerste gereduceerd. Een bezinksel van korrelig zwart zilver had zich op den bodem van het buisje neêrgezet. Dit was reeds na een en een halven dag geschied. Daarop trad onmiddellijk daarna eene reductie in in het cylinderglas, dat de platen Zn en Cu bevatte, die zeer duidelijk was aan te toonen.

Na bijna drie dagen vormden zich zwarte vlokjes, en daarop ook zwarte neêrslagen in den AgO, SO_3, die bloot was gesteld aan de inwerking van de waterstof, uit Zn afkomstig. Lang daarna verscheen een zwarte rand aan de oppervlakte van den AgO, SO_3 in de twee overige apparaten: het lampenglas-toestel en het molglas met klavier-ijzerdraad.

13. Om den betrekkelijken invloed van de electrolytische waterstof, eindelijk, op het Ozann-proefvocht en eene verdunde oplossing van AgO, NO_5 te bestuderen, deed ik de twee proefvochten in de omgebogen buizen van twee lampenglas-toestellen, geheel en al overeenkomende met de laatste. De waterstof werd

hier alweder vrijgemaakt door de ontleding van verdund zwavelzuur en de bron van den galvanischen stroom was vier elementen van Grove.

Na een dag was het Ozann-proefvocht ontkleurd en kort daarna had zich ook in het buisje, hetwelk den AgO, NO_5 bevatte, een flaauwe zilverspiegel afgezet. Men ziet dus, dat ook tegenover de electrolytische waterstof zich de nitras argenti veel gevoeliger dan de sulphas argenti verhoudt.

14. Aanmerkelijk wordt de reductie van de zilverzouten bevorderd door de volgende wijziging in het lampenglas-toestel van fig. 3 te brengen. Aan de negatieve pool bevestigt men een stukje phosphorus in plaats van een platina-electrode. De waterstof, afkomstig van het ontlede zwavelzuur, vereenigt zich met een gedeelte van den phosphorus en vormt phosphorwaterstofgas, welke laatste zelfstandigheid veel sterker reducerend dan de eenvoudige waterstof, op nitras argenti inwerkt. Aldus verkreeg ik na één' dag eene aanzienlijke reductie, een feit, dat trouwens reeds vroeger door den hoogleeraar E. Mulder aan het licht is gebragt.

15. Ik bevond, dat de phosphorus nog in omstandigheden kan worden gebragt, dat hij zich nog gretiger dan in het vorige geval met waterstof in statu nascenti verbindt. Ongeveer 2 lood phosphorus werd onder water gesmolten, en onder het bekoelen geschud, waardoor hij in korten tijd den poedervorm aanneemt. Deze gepulveriseerde phosphorus, met eene ruime hoeveelheid platina-spons innig gemengd, werd in het lampenglas-toestel (fig. 3) op den bodem van het poreuse vat gedaan, zoo dat dit laatste ongeveer half daar-

mede gevuld was, en nu de negatieve platina-electrode geheel en al onder het mengsel gebragt. De platina-spons en de fijn verdeelde phosphorus maken dat de oppervlakte, waarover de waterstofbellen, die zich aan de negatieve pool ontwikkelen, zeer vergroot wordt en de contactwerking tusschen waterstof en phosphorus, en dien ten gevolge ook de vorming van phosphorwaterstofzuur, zeer bevorderd wordt. Aldus verkrijgt men, nadat de batterij drie uren gewerkt heeft, eene aanzienlijke reductie van den nitras argenti.

---

§ 2.

Werking der H in statu nascenti op nitraten en nitriten.

Het is eene overbekende zaak, dat een salpeterzuur alcali-zout, in een sterk alcalische vloeistof opgelost, en met een stuk zink eenigen tijd aan zich zelf overgelaten, aanleiding geeft tot eene aanzienlijke vorming van ammoniak. Schülze wees er het eerst op [1]), dat de stikstof van het salpeterzuur op deze wijze grootendeels in ammoniak kon worden overgevoerd, ja dat deze methode eene geschikte zoude zijn, om het salpeterzuur in den vorm van ammoniak te bepalen. Schülze plaatste te dien einde zink of geplatineerd zink in de alcalische vloeistof. Doch zijne uitkomsten en de toepassing van deze methode gaven weinig bevredigende resultaten.

---

[1]) Chem. Centralblatt, 1861. § 833.

Wolf 2) daarentegen bevond, dat dan de waterstof-ontwikkeling het regelmatigst plaats grijpt, wanneer men de alcalische vloeistof, die b. v. uit een natron-oplossing kan bestaan, eene bepaalde concentratie geeft (b. v. 7 à 8 dl. water op een dl. natron) een stuk zink en ijzer in de vloeistof plaatst en bij koude de inwerking doet plaats hebben. Bij verhitting zou volgens hem het ammoniak-gehalte altijd te weinig bedragen, aangezien alsdan een gedeelte van de stikstof vrij ontwijkt. Het zink en het ijzer, die volgens Wolf aan elkander gesoldeerd moeten zijn, geven betere resultaten dan zink en ijzervijlsel, waarvan Siewert en Harcourt gebruik maakten. Men moet, bij het aanwenden van dit laatste materiëel (wanneer de ammoniak niet afgedestilleerd wordt, welke bewerking altijd met verliezen gepaard gaat), de vloeistof van het zink-ijzervijlsel afgieten, om in deze vloeistof de ammoniak met gebroomde Javelle-loog te decomponeren en de stikstof als gas te meten. Bovendien zet zich hierbij altijd wat zinkoxyde-ammoniak op de fijn verdeelde zink-splinters neder. Men verlangt in het kort een ligchaam, dat het vijlsel vervangt, en dat men ligt uit de vloeistof kan nemen. Daartoe soldeert men zink en ijzerblik aan de einden met tin aan elkander, snijdt daarvan strooken af en brengt die, na ze spiraalvormig te hebben opgewonden, in de vloeistof.

Volgens Wolf wordt het salpeterzure zout, na bij 100° gedroogd te zijn, afgewogen, met de caustieke loog

---

2) Erdmann's Journal. dl. 89 pg. 93. Chem. Centralblatt, 1862. § 379.

overgoten en nu gebragt in een glazen vat met wijden hals en afgeslepen rand. Nu brengt men de spiralen er in, en oogenblikkelijk neemt de reductie in de koude een aanvang. Om ammoniak-verlies door verdamping te vermijden, sluit men het vat met een caoutchouc-kurk, waarin het uiterste uiteinde van een buret gebragt is, hetwelk met puimsteen of glas, met zoutzuur bevochtigd, gevuld is en waardoor het zich ontwikkelende waterstofgas kan ontwijken, terwijl de ammoniak wordt terug gehouden. Nadat de inwerking geschied is, neemt men voorzigtig de caoutchouc-stop van de flesch, spoelt de ondervlakte van haar en den inhoud van de burotbuis met gedestilleerd water in het vat, neemt met een pincet de zink-ijzerstrook uit de vloeistof en spoelt die insgelijks af in het vat. Hierna zet men in het vat een klein 40—60 CC inhoudende kolf, gevuld met gebroomde Javelle-loog, giet nog wat gedestilleerd water bij, om zoo weinig mogelijk lucht daarin te houden, legt dan op de opening van het groote vat een goed afgeslepen looden plaat, en sluit het vat met een caoutchouckap, welke met twee buizen voorzien is, waarin wederom twee in punten uitgetrokken glazen buizen bevat zijn.

De caoutchouckap bindt men vast aan den glashals en stelt dan het aldus toebereide apparaat, met opene glaseinden, eenigen tijd in water van bekende temperatuur. Heeft het de temperatuur van het water aangenomen, zoo smelt men de opene einden der buizen voor de blaaspijp toe en schudt de gebroomde loog met de ammoniak houdende vloeistof sterk te zamen. Na weinige minuten heeft de ammoniak-ontleding plaats gegrepen en men ziet, dat de caoutchoucplaat door het

ontwijkende stikstofgas wordt opgeblazen. Nu zet men het apparaat weder eenigen tijd in water en verbindt een der glazen buizen met een azotometer 1). Daarna wordt de spits der buis in de caoutchoucbuis van den voorbereiden azotometer afgebroken, het stikstofgas gemeten en volgens de gewone methoden tot gewigt gereduceerd.

De methode van Wolf gaf zoo niet allezins, toch eenige meer bevredigende resultaten dan de vorige.

Zoo gaven b. v.

0.132 grm. KaO, NO_5 : 15 CC N bij 14°, dat is 14.26 CC N bij 0°, d. i. 0.0179 grm. N

dus 0.069 grm. NO_5; de berekening gaf 0.0703.

0.100 grm. KaO, NO_5 : 11.25 CC N bij 14°, dat is 10.66 CC N bij 0°, d. i. 0.0134 grm. N

dus 0.0516 grm. NO_5; de berekening gaf 0.0533

Uit bovengenoemde proeven blijkt dus, dat de waterstof in statu nascenti, welke ontwikkeld wordt uit zink en natronloog, salpeterzure alcaliën destrueert en zich, ten minste onder gunstige omstandigheden, met een groot deel der stikstof tot ammoniak verbindt.

Eene geheele andere werking heeft de waterstof, ontwikkeld uit natrium-amalgama op de nitraten en nitriten van potasch en soda.

P. de Wilde 2) bevond, dat wanneer men stukken natrium-amalgama in geconcentreerde of verdunde soluties van die zouten werpt, men eene hevige gasontwikkeling, maar niet de vorming van ammoniak waarneemt.

---

1) Chem. Centralbl. 1860 N°. 16.

2) Bulletin de l'Académie royale de Belgique. 21 t. XV N°. 4.

Wetherill 1) en ik zelf bevonden, dat nitras ammoniae insgelijks door het contact met natrium-amalgama niet in ammonium-amalgama wordt getransformeerd.

Ik bevond, dat zoodra NH_4O, CO_2 in oplossing, of NH_4O, SO_3 of NH_4 Cl in aanraking met het amalgama gebragt wordt, die vorming van ammonium-amalgama plaats heeft. Het amalgama zwelt als een reusachtige spons op, en terwijl er bellen van NH_3 ontwijken, zinkt het weder, en het kwik blijft op den bodem van het vat liggen. Natrium-amalgama met ammonia liquida overgoten zwelt een weinig op. Bij overgieting met SO_3, HO of HCl neemt de vorming van ammonium-amalgama oogenblikkelijk een aanvang.

Wetherill meent, dat het ammonium (NH_4) tegen het natrium wordt uitgewisseld, dat echter onmiddellijk het NH_4, wanneer dit door physische invloeden zich losmaakt van het kwik, in NH_3 en H wordt gesneden.

Hiervoor schijnen sommige zaken te pleiten. Neemt men b. v. platina-spons, die sterk verhit is en werpt deze in gesmolten natrium-amalgama, zoodat de onderlinge innige zamenhang van het amalgama daardoor eenigzins verbroken is, en voegt men hierbij eene oplossing van salmiak, zoo heeft er geen opzwelling (vorming van ammonium-amalgama), wel echter eene hevige ontwikkeling van NH_3 en H plaats.

De Wilde bevond, dat wanneer men bij de nitraten of nitriten, die met natrium-amalgama in contact gebragt zijn, een weinig SO_3, HO voegt, salpeterigzure dampen ontwijken, waaruit blijkt, dat een gedeelte van

---

1) Zeitschrift von Beilstein und Fittig. 8 jg. bd. 1 pag. 650.

het salpeterzure zout tot salpeterigzuur gebragt is. Brengt men op een overvloed van natrium-amalgama druppels van de verdunde zouten, dan neemt men ammoniakreuk waar. De Wilde meent echter dat, wanneer men het amalgama vervangt door, dat, hetwelk 1 pc. natrium en 15 a 20 pc. zink bevat, nagenoeg alle stikstof in ammoniak zou worden omgezet.

Hij bevond voorts, dat door eene toereikende hoeveelheid natrium-amalgama op de zouten te brengen, men al de stikstof in den vorm van gassen kan afscheiden. Die gassen onderhouden de verbranding, doch in minderen graad dan O of NO. Met waterstof gemengd en aangestoken detoneren zij. Met een stang phosphorus 24 uren in aanraking gebragt, geven zij geen vermindering in volumen, en bevatten aldus geen vrije zuurstof. Met O en knalgas gemengd, geven zij na de ontploffing geen vermindering in volumen, en zijn dus vrij van waterstof. Zij kunnen dus slechts stikstof en stikstofoxydul zijn. De Wilde analyseerde het gas met den eudiometer van Bunsen en verkreeg verschillende resultaten, altijd echter een mengsel van NO en N. Voor de nitriten meer N en minder NO naar evenredigheid, voor de nitraten meer NO en minder N.

Zoo gaf b. v. eene verzadigde oplossing van NaO, NO_5:

66 . 17 p. c. NO. 33 . 83 N.

eene geconcentreerde solutie, van KaO, NO_3:

39 . 35 p. c. NO 60 . 65 N.

uit nitras ammoniae wordt betrekkelijk het meeste NO ontwikkeld.

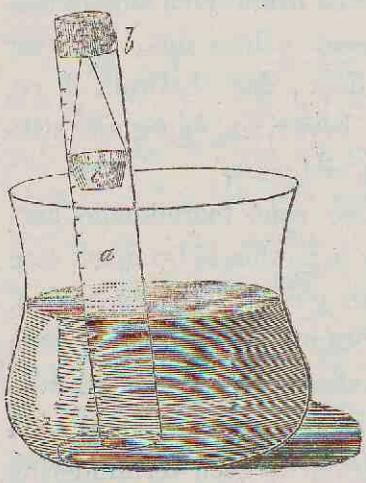
Eene geconcentreerde oplossing van NH_4O, NO_5 gaf

79 . 84 p. c. NO. 20 . 16 p. c. N.

Het toestel van de Wilde bestaat uit een glazen

buis (a) (Fig. 7) waarop een verdeelde schaal is aangebragt. Deze wordt met een kurk (b) gesloten, waaraan een ijzerdraad met een porceleinen schaaltje (c) is bevestigd. In dit porceleinen schaaltje wordt eene hoeveelheid natrium-amalgama gedaan, waarvan het natrium-gehalte bekend is en bij zijne experimenten meest 1 gr. bedragende gebragt is. De zoutoplossing nu in de buis en het bekerglas gebragt zijnde, heeft de inwerking van het natrium-amalgama plaats en kunnen later de ontwikkelde gas-volumina op de schaal boven het niveau worden afgelezen.

Fig. 7.



Zoo gaf 1 gr. Na, inwerkende op eene geconcentreerde oplossing van NaO, NO_5, 49, 842 CC gas. 1 gr. Na op eene geconcentreerde oplossing van KaO, NO_5, 197, 96 CC gas.

Uit de proeven van de Wilde blijkt, dat bij verdunning van de nitraten het betrekkelijk gehalte van de N in de ontwikkelde gassen vermeerdert, bij verdunning van de nitriten dit gehalte vermindert. De werkingen zouden volgens hem naar de volgende vergelijkingen plaats hebben:

$$KaO, NO_5 + 4\,Na = 4\,NaO + KaO + NO.$$
$$\text{———} + 5\,Na = 5\,NaO + KaO + N$$
$$\text{———} + 8\,Na = 5\,NaO + KaO + N\bar{N}a_3$$
$$N\,Na_3 + 3\,HO = 3\,NaO + NH_3.$$

§ 3.

Werking der H in statu nascenti op carbonaten.

In het laatst van het verloopen jaar werd een feit door Maly bekend gemaakt, dat van het hoogste gewigt is voor de synthetische scheikunde. Carbonas ammoniae met natrium-amalgama in contact gelaten, zoude aanleiding geven tot de vorming van mierenzuur [1]) naar de volgende vergelijking:

$$(NH_4)_2\,O_2,\,C_2O_4 + Na_2 = 2\,NH_3 + Na_2O_2 + H_2 + C_2O_4 = 2\,NH_3 + NaHO_2 + C_2HNaO_4.$$

Hij deed de inwerking plaats hebben op eene geconcentreerde solutie van carbonas ammoniae. Vervolgens werd het sterk alcalische vocht met engelsch zwavelzuur geneutraliseerd en op een waterbad aan destillatie onderworpen. Het zure destillaat werd met PbO,CO_2 verzadigd, daarop heet gefiltreerd en gekris-

---

1) Ann. der Chemie und Pharmacie, bnd. CXXXV. Hft. 1.

talliseerd, waaruit de gekarakteriseerde naalden van formias plumbi verschenen. Hetzelfde zure destillaat een tweede maal met NaO,CO_2 geneutraliseerd, verdund en met AgO,NO_5 of HgCl gekookt, gaf soms zeer duidelijk een flaauwen zilver- of kwikspiegel. De naaldvormige loodkristallen werden bovendien geanalyseerd en loodbepaling en berekening gaven tot resultaat, dat niet anders dan mierenzuur kon ontstaan zijn. Ik bevond, dat verdunde oplossingen van koolzure ammoniak met vast natrium-amalgama langen tijd aan zich zelven overgelaten, de reacties van mierenzuur niet vertoonen, wanneer na de inwerking op de gewone wijze op mierenzuur wordt gereageerd. Na een reeks van proeven verkreeg ik dan eerst mierenzuur [1]), wanneer ik eene zeer geconcentreerde solutie van koolzure ammoniak met kristallen in overmaat, onderwierp aan de inwerking van eene hoeveelheid brijachtig natrium-amalgama, welke tweemaal grooter was dan de hoeveelheid koolzure ammoniak. Het sterk alcalische vocht werd van het kwik verwijderd, geneutraliseerd met zwavelzuur en op een waterbad aan destillatie onderworpen.

Alsdan gaat een zuur reagerend vocht over, hetwelk met een alcali geneutraliseerd en behandeld met een paar droppels geconcentreerde AgO,NO_5 en verhitting boven de alcohol-lamp, aanleiding geeft tot onmiddellijke reductie. Zesmalen verkreeg ik sporen van een zilverspiegel, die met het blooto oog zeer duidelijk waren waar te nemen.

---

[1]) Het mierenzuur, dat tot contrôle en vergelijking diende, was bereid volgens Berthelot uit glycerine en oxaalzuur.

Het zure destillaat geneutraliseerd en met rood kwikoxyde behandeld in eene reageerbuis, die gesloten was en door een ontwikkelingsbuis in verbinding was gesteld met een bekerglas met kalkwater, gaf na verhitting sterke reductie van het kwik. Het kalkwater was binnen weinige oogenblikken troebel geworden.

Er is dus geen twijfel aan, of wanneer eene sterk geconcentreerde oplossing van koolzure ammoniak met een overvloed van brijachtig natrium-amalgama behandeld wordt, mierenzuur in geringe hoeveelheden ontstaat. In geringe hoeveelheden echter, die slechts onder bepaalde omstandigheden ontstaan en alleen met de meest mogelijke voorzorgen kunnen worden aangetoond.

Maly bevond insgelijks, dat wanneer men in heete geconcentreerde kali-loog een mengsel van gegranuleerd zink en ZnO, CO_2 werpt, mierenzure potasch verkregen wordt.

A. ONDERZOEK VAN DEN SCHRIJVER AANGAANDE DE INWERKING VAN DE WORDENDE WATERSTOF OP KOOLZURE ALCALIEN.

De hoogleeraar E. Mulder wees er voor weinige jaren op, dat wanneer uit handelszink met verdund zwavelzuur waterstof wordt ontwikkeld, de waterstofvlam, die al eenigzins blaauw gekleurd is door verontreinigingen, plotseling intens blaauw wordt gekleurd, wanneer in de veiligheidsbuis van de Woulff'sche flesch, waarin die waterstof-ontwikkeling plaats heeft, oplossingen van koolzure soda of koolzure potasch worden gegoten. Zoodra de waterstof in statu nascenti in aanraking komt met die zouten, zoude er reductie van het koolzuur plaats hebben tot kooloxyde. Dit kooloxyde verbrandende, zoude de oorzaak zijn van het plotseling blaauw worden van de vlam. Neemt men handelszink, waaruit de waterstof-ontwikkeling snel en regelmatig geschiedt, dan kan men het verschijnsel zeer duidelijk waarnemen.

Om mij te overtuigen, dat niet de blaauwe tint van de vlam afkomstig was van zwavelwaterstof, die haar

oorsprong ontleende aan verontreinigingen van het zink, bezigde ik tot de proef gedestilleerd handelszink, dat ik vooraf geamalgameerd had, en overgoot dit met verdund zoutzuur.

De einden der buizen van de Woulff'sche flesschen, waarin de inwerking plaats had, had ik omgeven door lange kopere dopjes, omdat niet het natron van het glas, dat eene gele tint aan de vlam geeft, waardoor de andere kleuren van de vlam minder zigtbaar worden, mij in de waarneming van het verschijnsel mogten hinderen.

Ik bevond, dat slechts dan het plotseling blaauw worden van de vlam kan worden waargenomen, wanneer de koolzure alcaliën in zeer geconcentreerde oplossingen in de veiligheidsbuizen worden gebragt.

Om mij op eene andere wijze van het ontstaan van kooloxyde te overtuigen, bezigde ik het volgende toestel.

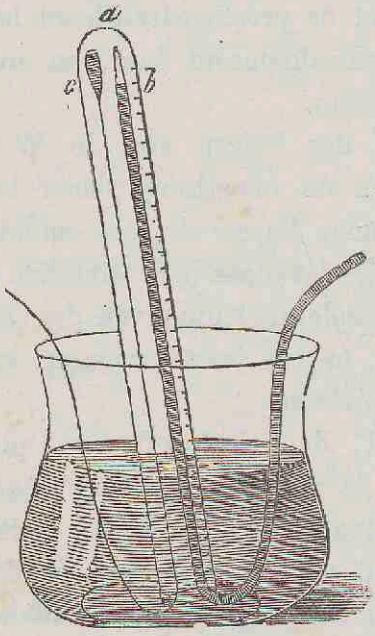
Een cubiekcentimeter-buis (a), 200 CC inhoudende, bragt ik in een bekerglas, waarin eene geconcentreerde oplossing van een koolzuur alcali gebragt was.

Vooraf bragt ik in de buis een caoutchouc-buis (b), waarin aan het eene uiteinde een uitgetrokken glazen buisje gebragt was.

Door deze buis kon door zuigen de lucht uit de cubiekcentimeter-buis worden gezogen, en derhalve kon daarna de oplossing van het zout in de buis door de dampkringsdrukking opstijgen.

Naast de caoutchouc-buis had ik een reageerbuisje (c) gebragt, waarom een platinadraad gewonden was, welke buiten het bekerglas stak, zoodat naar willekeur het reageerbuisje lager en lager kon worden gebragt in de cubiekcentimeter-buis. De stand van deze laatste

Fig. 8.



kon naar willekeur worden gewijzigd door middel van een klem, waarin zij sloot. In het reageerbuisje werd voor het uitzuigen der lucht eene hoeveelheid natrium-amalgama gebragt en nu de caoutchouc-buis zoowel als het reageerbuisje met het amalgama gevuld, in de cubiekcentimeter-buis gebragt in een stand, zooals de figuur aanduidt.

Nu werd de lucht weggezogen, steeg het vocht op in de buis en kwam de zoutoplossing die, wanneer de bewerking handig geschiedt, de geheele cubiekcentimeter-buis vult, in aanraking met het natrium-amalgama. De zich ontwikkelende gassen persen het niveau binnen in de buis neder en kunnen worden afgelezen.

Door onophoudelijk de cubiekcentimeter-buis meer naar de hoogte te brengen, regelde ik de inwerking

van het natrium-amalgama zoo, dat dit laatste altijd onder het niveau van de zoutoplossing bleef.

Begint de inwerking van de waterstof, zoo haalt men de caoutchoucbuis uit het toestel weg, en bij het einde der bewerking kan men de centimeter-buis, die van onderen nog voor een gedeelte met de zoutoplossing gevuld is, met een glazen lepel uit het bekerglas verwijderen en des noods in een ander met vocht gevuld toestel overbrengen.

Bij mijne eerste proeven deed ik op eene geconcentreerde oplossing van koolzure potasch en koolzure soda eene hoeveelheid natrium-amalgama in vloeibaren staat, welke ½ gr. natrium bevatte, inwerken.

Na de inwerking werd de buis, waarin zich bij de soda-oplossing 65, bij de potasch-oplossing 53 CC gas bevonden, geplaatst in een molglas, gevuld met eene oplossing van koperchloruur in zoutzuur, welke zelfstandigheid het kooloxyde absorbeert. Het koperchloruur had ik mij bereid, door koperchlorid langdurig met koperdraaisel te verhitten. Na twee dagen rustig staan waren van de gassen, ontstaan bij de inwerking op het soda-zout 12 CC, en van de potasch 9 CC door de koperchloruur-oplossing geabsorbeerd.

Geconcentreerde soluties van dubbelkoolzure potasch en soda werden hierop aan dezelfde proeven onderworpen en gaven, nadat dezelfde hoeveelheid natrium-amalgama (½ gr. natrium houdend) daarop had ingewerkt, toen zij met de koperchloruur-oplossing in aanraking gebragt werden, de eerste eene absorptie van 18 CC kooloxyde de tweede die van soda eene van 19.5 CC ongeveer.

Deze voorloopige proeven mogen echter slechts als

van qualitatieve waarde beschouwd worden. Het koperchloruur, dat hier tot absorptie van het gas diende, was bereid door koperchlorid in een Hessischen kroes te gloeijen, waardoor een aequivalent chloor verloren gaat. Het nagenoeg witte chloruur wordt dan uit den kroes verwijderd en in zoutzuur opgelost.

Men heeft echter bij deze methode, om zich koperchloruur te verschaffen, het nadeel, dat altijd slechts betrekkelijk kleine hoeveelheden materiëel te gelijk kunnen worden verkregen, die niet toereikend zijn, om in het door mij gevonden toestel het kooloxyde te absorberen, aangezien men daartoe (tot vulling van bekerglas en cubiekcentimeter-buis) ongeveer eene hoeveelheid behoeft, die, opgelost in zoutzuur, een volumen van 1500 a 2000 CC inneemt. Bereidt men zich het chloruur fractioneer en lost het telkens en telkens bereide in zoutzuur op, zoo heeft men ten slotte met een vloeistof te doen, die voor een groot deel weder tot koperchlorid geoxydeerd is, eene groene tint heeft aangenomen en niet meer geschikt is, het kooloxyde op te nemen. De laatste nadeelen waren vooral groot bij de bereiding van koperchloruur door koking van koperchlorid met koperdraaisel, waarover ik onmiddellijk voor de bewerking een stroom van hydrogenium had gevoerd. Voegt men bij een kokende solutie van koperchlorid dit koperdraaisel in groote overmaat, zoo wordt de groene solutie momenteel kleurloos en blijft aldus zoolang koperdraaisel in overmaat wordt bijgevoegd. De hoeveelheden chloruur, die bruikbaar zijn en telkens verkregen worden, zijn zeer gering. De bewerking houdt zeer lang op. De heer Dr. Reinecke leerde mij eene methode, waardoor ik in staat

gesteld werd, mij in zeer korten tijd eene aanzienlijke hoeveelheid koperchloruur te verschaffen, die zuiver en in groote massa in zoutzuur opgelost, gretig het kooloxyde absorbeert. Hiertoe wordt een acquivalent NaCl met een acquivalent CuO, SO_3 gemengd en opgelost, en nu een stroom van gewasschen zwaveligzuur doorgevoerd. Onmiddellijk vormt zich een aanzienlijk neêrslag van koperchloruur, hetwelk gewasschen en in zoutzuur opgelost wordt. De methode is voortreffelijk en levert ongeveer tienmalen zooveel stof in denzelfden tijd, als door de twee andere verkregen wordt. Nu werden 10 lood bicarbonas sodae in 1500 CC water opgelost. De twee apparaten, n. m. het reageerbuisje met een hoeveelheid brijachtig natrium-amalgama, hetwelk ½ gr. natrium bevatte, en de caoutchouc-buis met het uitgetrokken buisje werden in de klok geplaatst, welke 200 CC gedest. water inhouden kon, en deze in een wijd bekerglas gebragt, waarin vooraf de oplossing van bicarbonas sodae gegoten was. Nu werd door de caoutchouc-buis gezogen en de oplossing steeg in de klok op, en kwam boven tegen den bodem der klok in aanraking met het natrium-amalgama. Hierop werd de caoutchouc-buis, waarmede de lucht weggezogen was, weggehaald en de CC buis met een glazen lepeltje weggenomen en overgebragt in een cylinderglas, hetwelk tot aan den rand was gevuld met eene oplossing van bicarbonas sodae van denzelfden graad van concentratie als de vorige in het bekerglas. Nu werd het reageerbuisje door middel van den platinadraad naar beneden gehaald, zoodat het natrium-amalgama zich beneden in de CC buis bevond, en dat iedere bel waterstof genoodzaakt was door een ko-

lom vloeistof van 200 CC te strijken. Aldus grijpt er eene regelmatige en niet al te snelle gas-ontwikkeling plaats.

Nadat de CC buis tot op twee deelstreepen geheel en al met gas was gevuld, werd zij met het glazen lepeltje gebragt in hetzelfde bekerglas, waarin 1500 CC van eene geconcentreerde, nagenoeg kleurlooze oplossing van koperchloruur in zoutzuur waren, waarop eene aanmerkelijke opstijging van het vocht in de buis was waar te nemen.

Vervolgens werd de CC buis, nadat de absorbtie gedurende 3 dagen had plaats gehad, en geene opstijging meer was waar te nemen, met het glazen lepeltje, in een cylinderglas gebragt, met water gevuld, en nu na een dag afgelezen, hoeveel volumina CO geabsorbeerd waren.

Van de 198 volumina waren 38.5 geabsorbeerd.

Barometerstand 758 mm., temperatuur 21° C.

Op dezelfde wijze werd met bicarbonas kalicus, waaraan dezelfde concentratie was gegeven, geëxperimenteerd.

Van de 198 volumina werden 33 geabsorbeerd.

Barometerstand 762 mm., temperatuur 20° C.

Carbonas sodae gaf, onder dezelfde omstandigheden aan de proef onderworpen, eene absorbtie van 21 CC.

Barometerstand 763 mm., temperatuur 22° C.

Carbonas kalicus eene absorbtie van 15 CC.

Barometerstand 762 mm., temperatuur 23° C

---

§ 4.

Onderzoek van den schrijver aangaande de inwerking van waterstof in statu nascenti op sulphiten.

De werking van natrium-amalgama op de zwaveligzure verbindingen der alcaliën is tot heden in geenen deele bestudeerd, weshalve ik het voor noodwendig hield de verhouding dezer ligchamen tegenover elkander aan de proefneming te onderwerpen.

Te dien einde werd met hyposulphis sodae, bisulphis sodae, sulphis sodae en sulphis ammoniae, van wier zuiverheid ik mij door voorafgaande proeven overtuigd had, geëxperimenteerd. De hyposulphis sodae werd opgelost, en daarna op een waterbad tot grove kristallisatie ingedampt en eenige dagen rustig aan zich zelve overgelaten.

De kristallen van het laatste zout werden daarop van aanhangende waterdeelen ontdaan door persing tusschen filtreerpapier en daarop in een mortier gepulveriseerd.

Van elk der zouten werd 2 gr. afgewogen.

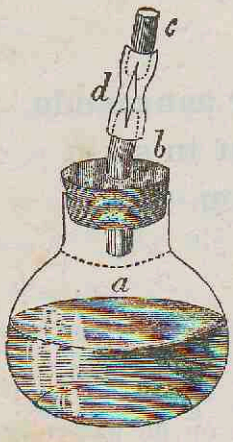
2 gr. hyposulpis sodae werd opgelost in 50 CC gedest. water.

2 gr. in 25 CC water.

2 gr. in 10 CC water.

Deze oplossingen werden gedaan in de toestellen, welke in Fig. 9 afgebeeld zijn. a is een korthalzige kolf, welke gesloten is door een stop van gevulcaniseerde caoutchouc. In deze stop is een gat, waarin een buis (b) is aangebragt. Over deze buis is een caoutchouc-buis getrokken, insgelijks van gevulcaniseerde caoutchouc. In deze laatste is eindelijk een glazen staafje (c) aangebragt. In de caoutchouc-buis was eene snede (d) gemaakt. Gevulcaniseerd caoutchouc laat zich beter snijden dan ongevulcaniseerd, weshalve men het tot dit doel aanwendt.

Fig. 9.



Intusschen had ik mij natrium-amalgama, om bij de inwerking op deze zouten te dienen, op de volgende wijze bereid.

Een kilogram kwik was in eene schaal op een zandbad verhit, totdat men de schaal slechts met moeite kon aanraken. Van de groote vierkante stukken handels-natrium, welke onder zuivere steenolie waren bewaard geworden, had ik 40 gr. afgewogen.

Deze 40 gr. werden in kleine stukken gesneden en telkens bij het heete kwik gevoegd, op de wijze, zoo als uitvoerig hierboven beschreven is. Bij het einde der bewerking en na bekoeling verkreeg ik

een' harden regulus, die gemakkelijk in stukken kon worden geslagen. Deze hoeveelheid amalgama, welke dus 4 p. c. natriumhoudend was, werd in tienen verdeeld.

Een tiende, derhalve eene 4 gr. natrium-houdende hoeveelheid, werd telkens bij de oplossingen van de hyposulphis sodae gevoegd, in drie toestellen, overeenkomende met dat, wat zoo even beschreven is. Bij het ontwikkelen van het waterstofgas opent zich de spleet (d), waardoor genoemd gas ontwijkt. Is dit ontsnapt, zoo sluit zich de spleet terstond en geene andere gassen, die het laboratorium verontreinigen, kunnen in de kolf dringen.

Ik had oplossingen van verschillende sterkte genomen, om de vraag te kunnen beantwoorden: „welken invloed de graad van verdunning der zouten uitoefent, bijaldien de hoeveelheden materiëel, en de hoeveelheden natrium, in het amalgama bevat, dezelfde zijn." Het 4 gr. natrium-houdend amalgama, hetwelk ik bestemd had in te werken op de meest geconcentreerde oplossing, had ik met een weinig kwik overgoten, zoodat dit vloeibaar was geworden. Immers met eene betrekkelijk groote hoeveelheid vloeibaar amalgama en een zeer geconcentreerde oplossing van koolzure ammoniak, was het mij mogelijk geweest, mierenzuur te verkrijgen. Het was evenmin te verwerpen, dat (in aanmerking genomen, dat de vloeibare staat van het amalgama in andere omstandigheden zoo groote voordeelen aanbiedt) ook hier de reductie het grootst zoude zijn.

Zoodra het natrium-amalgama in de toestellen met de oplossingen in aanraking komt, wordt de oplossing donker gekleurd. Deze donkere kleur is afkomstig

van de kool, die als inmengsel, het handels-natrium verontreinigt of van het petroleum (bl. 32).

Nadat het amalgama 6 dagen had ingewerkt, bleef het kwik op den bodem der kolven terug en moest de vloeistof daarvan worden verwijderd. Dit geschiedde door de kolven herhaalde malen met gedest. water uit te spoelen en het uitspoelsel in een bekerglas te verzamelen, zoolang tot de vloeistof, in aanraking gebragt met een roerstaafje, waaraan een druppel driebasisch azijnzuur loodoxyde hing, geene reactie meer vertoonde.

Ik vermoedde namelijk, dat bij de inwerking van natrium-amalgama in alcalische oplossing zich uit deze zouten eene aanzienlijke hoeveelheid zwavel-natrium zoude vormen door de reducerende werking van de waterstof. Ik beproefde met chemisch reine acetas plumbi tribasicus, in hoeverre dit vermoeden bevestigd werd, nadat de zoutoplossingen van de kool in bekerglazen waren afgefiltreerd.

De drie van de hyposulpis sodae gaven een groot volumineus neêrslag van zwavellood met een wit gemengd, hetwelk wel niet anders dan uit loodoxyde kon bestaan, neêrslagen, die op twee filtra's moesten verzameld worden. Sulphis ammoniae en de twee andere sulphiten gaven slechts een volumineus wit neêrslag, uitsluitend uit sulphis plumbi bestaande. Bij de hyposulphis sodae was dus alleen reductie ingetreden. Het neêrslag, verkregen bij de meest geconcentreerde solutie en het vloeibaar amalgama, was verreweg het aanzienlijkst.

Het groote praecipitaat overtuigde mij, dat eene hoeveelheid van 2 gr. te veel was en voor het quanti-

tatief onderzoek niet geschikt. 1 gr. hyposulphis sodae werd dus opgelost in 50 CC, 1 gr. in 25 CC en 1 gr. in 10 CC.

Deze soluties werden in de vorige toestellen blootgesteld aan de inwerking ieder van een half kilogram natrium-amalgama, hetwelk 4 p. c. natrium bevatte.

Na 9 dagen inwerking werden de vloeistoffen sterk verdund, in bekerglazen verzameld en het kwik afgespoeld met gedestilleerd water, totdat met acetas plumbi tribasicus de reactie niet meer werd waargenomen; nu werd een overmaat van acetas plumbi tribasicus bijgevoegd.

Het praecipitaat werd met sterk azijnzuur langen tijd in het bekerglas gedigereerd, om het loodoxyde, afkomstig van den acetas plumbi en door de sterk alcalische solutie neêrgeslagen, te scheiden van het zwavellood.

Telkens en telkens werd het azijnzuur afgeschonken en nieuw bijgevoegd. Hierop werd het zwavellood met gedestilleerd water overgoten, het aanwezige azijnzuur sterk verdund en het zwavellood op een filtrum verzameld en op nieuw doorgespoeld met gedest. water, zoolang tot het doorspoelsel (filtraat) met zwavelwaterstof behandeld geen zwarte vlek vertoonde. Men kon na deze bewerking dus aannemen, dat al het loodoxyde van het zwavellood gescheiden was. Het zwavellood werd thans met de filtra in een luchtbad gedroogd. De filtra waren normaal-filtra en het aschgehalte was vooraf bepaald.

Hierop werden de neêrslagen naauwkeurig verzameld in een eenigzins grooten porceleinen kroes, met sterk salpeterzuur droppelsgewijze schuins boven gas-lampen

geoxydeerd en bij het einde der bewerking eenige droppels zwavelzuur toegevoegd. Telkens werden de kroezen na het toevoegen van salpeterzuur gedekt. Den gevormden sulphas plumbi deed ik na de oxydatie onder de droogklok bekoelen en woog daarna.

De resultaten dezer analysen waren als volgt:

De oplossing van 1 gr. hyposulphis sodae in 50 CC water, waarop 4 gr. natrium-houdend vloeibaar amalgama hadden ingewerkt:

gewigt van kroes + deksel + PbO, SO_3, =	36.907 gr.
gewigt van kroes + deksel. . . . . =	35.692
	1.215
gewigt van het veraschte filtrum . . . =	0.002
PbO, SO_3 . . . . . =	1.213

De oplossing van 1 gr. hyposulphis sodae in 25 CC water, waarop dezelfde hoeveelheid vloeibaar amalgama had ingewerkt:

gewigt van kroes + deksel + PbO, SO_3, =	36.9320 gr.
gewigt van kroes + deksel . . . . =	35.6952
	1.2368
gewigt van het veraschte filtrum . . =	0.0020
PbO, SO_3 . . . . . =	1.2348

De oplossing van 1 gr. hyposulphis sodae in 10 CC water, waarop dezelfde hoeveelheid vloeibaar amalgama had ingewerkt:

gewigt van kroes + deksel + PbO, SO_3, =	36.9853 gr.
gewigt van kroes + deksel . . . . =	35.6931
	1.2922
gewigt van het veraschte filtrum . . . =	0.0020
	1.2902

Hoofdstuk II.

WERKING

DER

WORDENDE WATERSTOF

OP

Organische Ligchamen.

§ 1.

Werking op aldehyden en ketonen.

Würtz, de voortreffelijke scheikundige van Parijs en mededinger van Berthelot, leerde ons voor weinige jaren de werking van de waterstof in statu nascenti op aldehyden kennen. Zijne eerste proefnemingen stelden zich ten doel, om het met aethylene isomere aldehyd door toevoeging van twee atomen waterstof in alcohol om te zetten. Hiertoe werden [1]) 5 grm. zuiver aldehyd met zink en verdund zwavelzuur in een kolf gebragt, welke met ijs omgeven en met een tweemaal regtom gebogen ontwikkelings-buis voorzien was, waarvan het langere einde in een met kwik gevulden cylinder stak, om den druk binnen in de kolf te vergrooten. Op den tweeden dag rook de vloeistof, welke zich in de kolf bevond, nog sterk naar aldehyd. De vloeistof werd aan destillatie onderworpen en het over-

[1]) Compt. Rend. t. LIV. pg. 915.

gaande verzameld in een goed afgekoelde retort. De destillatie werd nu afgebroken, daar de thermometer eenigen tijd bij 100° gestaan had en nu nog iets hooger gestegen was. Bij de rectificatie van het destillaat gingen onder de 40° 2½ grm. aldehyd over; uit het terugblijvende scheidde zich bij toevoeging van drooge koolzure potasch eene kleine hoeveelheid af van eene sterk naar aldehyd riekende vloeistof, die zich als eene dunne laag aan de oppervlakte vertoonde. Deze gaf bij de inwerking van bijtende potasch aldehydhars en bij destillatie slechts een spoor van een vloeistof, welke ongeveer het kookpunt van den alcohol, maar niet den reuk daarvan bezat. De hoeveelheid van bovengenoemde vloeistof was iets meer, toen hij het zwavelzuur door zoutzuur verving, maar bedroeg evenwel nog minder dan 1/20 van het aldehyd, dat onveranderd was gebleven. Toen ijzer het zink bij de bewerking verving, werden evenmin bevredigende resultaten erlangd.

Bij de inwerking van natrium-amalgama op eene verdunde aldehyd-oplossing, verkreeg Würtz, terwijl een gedeelte door de natron verharst werd, eene aanzienlijke hoeveelheid alcohol. Men zorge door gefractioneerde toevoeging van zoutzuur, dat de vloeistof steeds zwak zuur reageert, en koele haar steeds af. Na de inwerking vindt men dan bij de destillatie van het product geen spoor van aldehyd meer. Uit hetgeen het eerste overgaat, kan men door drooge koolzure potasch eene laag vloeistof afscheiden, welke rijk is aan alcohol. De laatste gaat bij herhaalde rectificatie het eerst over. Er blijft dan een zoogenaamd alcraldehyd terug. De aldus verkregen alcohol werd door destillatie over koolzure kali en vervolgens over caustieke baryt ge-

reinigd. Zij had den reuk en het kookpunt van gewonen alcohol. Bij behandeling met kalium ontwikkelde zij waterstof en gaf het potassium-alcoholaat. Daar de analyse van dezen alcohol geene juiste resultaten gaf, werd er joodaethyl van gemaakt. Deze behandeld met het kalium-aethylaat gaf joodkalium en aether.

Er is dus niet aan te twijfelen, of aldehyd wordt door natrium-amalgama omgezet in alcohol naar de vergelijking:

$$C_4H_4O_2 + H_2 = C_4H_6O_2.$$

Dat door inwerking van natrium-amalgama uit de aldehyden in het algemeen de ware alcoholen en niet de pseudo-alcoholen worden verkregen, schijnt ook de volgende proef van Würtz te bevestigen [2]).

Hij verschafte zich valeral door destillatie van een mengsel van gelijke deelen valerias en formias baryticus, nam dat, hetwelk tusschen 108°—110° overgaat, analyseerde en bevond, dat het zuiver $C_{10}H_{10}O_2$ was. Dit valeral werd 15 dagen aan de inwerking van natrium-amalgama blootgesteld onder toevoeging van kleine hoeveelheden water. Nu werd gedestilleerd. Hetgeen tusschen 128°—130° overgaat bezat den reuk van amyl-alcohol en leverde bij de analyse de formule.

De vloeistof vermengde zich met SO_3, HO onder warmte-ontwikkeling en gele verkleuring, en hieruit kon hij na verdunning en verzadiging met baryt de karakteristieke kristallen van amyl-zwavelzure baryt verkrijgen.

Lorin 2) bevond, dat niet uitsluitend door natrium-

---

1) Ann. der Chem. und Pharm. bnd. CXXXIV. hft. 3 pg. 301.
2) Compt. Rendus. t. LVI. pg. 845.

amalgama de aldehyden in de corresponderende alcoholen werden omgezet. Hij bragt drooge aldehydammoniak met eene oplossing van ammoniak en kleine stukjes zink in aanraking, en deed de waterstofontwikkeling uit twee laatstgenoemde ligchamen onder zwakken druk bij 30°—40° plaats hebben. De vloeistof werd gefiltreerd en half afgedestilleerd, het destillaat met verdund zwavelzuur verzadigd en daarvan weder het vierde gedeelte op een waterbad afgedestilleerd. Carbonas kalicus scheidde hieruit eene laag van een brandbare vloeistof af, die met zwavelzuur, zwaarkoolwaterstof; met azijnzuur natron en zwavelzuur, azijnaether gaf; in het kort: die alle eigenschappen van den gewonen alcohol bezat. Aceton goed gereinigd evenzoo behandeld gaf propylalcohol. Bij deze proef ontstond slechts $^1/_{15}$ van de hoeveelheid alcohol, die bij de volkomen omzetting van het aldehyd of aceton zich had moeten vormen, daar de H in statu nascenti ten deele onmiddellijk inwerkt op aldehyd of aceton of op de ontstane alcoholen en neven-producten, hoofdzakelijk zamengestelde ammoniakken, vormt. Bij het aldehyd werden deze ammoniak-verbindingen ook werkelijk aangetoond.

Friedel [1]) meenende, dat de feiten, door Würtz ontdekt, op alle aldehyden van toepassing waren, deed natrium-amalgama inwerken op benzoylwaterstof. De omzetting van dit laatste ligchaam (hetwelk boven gewoon aldehyd het voordeel heeft, dat het door het natrium niet verharst wordt) in benzoë-alcohol, had werkelijk plaats.

---

[1]) Compt. Rendus. t. LV. pg. 53.

Wanneer men eene oplossing van benzoylhydruur met water en natrium-amalgama vermengt, dan bemerkt men na eenige dagen, dat de vloeistof, welke boven drijft, zich slechts ten deele met bisulphis sodae verbindt. Nadat men de laatste twee ligchamen langen tijd met elkander in contact heeft gelaten, voegt men water toe, waarin zich de benzoylnatron oplost, en nu scheidt zich eene olieachtige vloeistof af, die door een schei-trechter van de oplossing kan worden verwijderd. Deze vloeistof heeft een anderen reuk dan de bitteramandelolie, kookt bij 203° en gaat gedestilleerd bij 200° bijna geheel over. Over bijtende baryt gedroogd en tweemaal gedestilleerd, gaf zij tot zamenstelling $C_4H_6O_2$.

H_2 namelijk was ook hier, zooals in de vorige gevallen, toegetreden. Zink en zwavelzuur kunnen het natrium-amalgama ook hier weder niet vervangen, aangezien benzoaldehyd de eigenschap heeft, van de oplossing van zink in zwavelzuur te verhinderen.

Kort daarna voerde de theoretische beschouwing van de ketonen tot eene nieuwe toepassing van het natrium-amalgama.

$C_6H_6O_2 + H_2$ moet namelijk geven

$$\left.\begin{matrix} C_4H_5 \\ C_2H_3 \end{matrix}\right\} O_2 \text{ of } C_6H_8O_2$$

een alcohol of gemengde aether. Proefneming van Friedel heeft bewezen, dat de alcohol ontstaat 1).

Wanneer natrium-amalgama gedurende eenige dagen op een mengsel van aceton en water inwerkt, zoo scheidt zich eene laag van eene ligte vloeistof af, die toe-

---

1) Erdmann's Journal. 86 dl. pg. 439.

neemt na toevoeging van KaO, CO_2. Men pipetteert haar af, droogt ze met KaO, CO_2 en destilleert. De vloeistof begint bij 75°—80° te koken. Tusschen 80°—90° gaat een groot gedeelte over, minder tusschen 90°—100°, waarop plotseling de thermometer stijgt tot 175°, en eene groote hoeveelheid van een kleverige vloeistof kan worden verzameld. Datgene, wat overgaat bij 80°—90°, is een mengsel van aceton, water en een alcohol, die de zamenstelling van propylalcohol heeft, met Id en P behandeld een ioodaether doet ontstaan, kokende tusschen 90°—95°, en die de zamenstelling van propylioduur heeft. Bij toevoeging van acetas argenti vormt zich ioodzilver en een aether, die geanalyseerd zijnde, bevonden werd te zijn, C_6H_7O, $C_4H_3O_3$.

Dezelfde aether werd verkregen toen Friedel het product, dat tusschen 80° en 90° overgaat, met SO_3, HO en KaO, $C_4H_3O_3$ destilleerde, en bij verhitting daarvan met azijnzuur in een gesloten vat bij 130°—140° gedurende eenige oogenblikken. Den alcohol verkreeg hij door de kokende vloeistof langen tijd met bisulphis sodae te schudden. Boven drijvende verschijnt dan eene vloeistof, die de gekristalliseerde aceton-natron-verbinding bevat. Deze wordt afgeschonken en het restant in het luchtledige gedestilleerd. Wordt het overblijvende over baryt gedestilleerd, zoo verkrijgt men een bij 84°—86° constant kokend product. De herhaalde destillaties over baryt gaven geen watervrij product, waarom men natrium op een deel der vloeistof deed inwerken en dan het overblijvende over de ontstane gekristalliseerde verbinding afdestilleerde. Hierop ging bij 86°—88° een alcohol over, die in constitutie met de

propylalcohol overeen kwam. Berthelot bevond (Leçons sur la synthèse), toen hij dezen alcohol vergeleek met diengenen, welken hij door schudding van propylen met geconcentreerd zwavelzuur, toevoeging van water en destillatie had verkregen, dat beiden dezelfde eigenschappen bezitten.

De verhouding van natrium-amalgama tot aldehyden schijnt eenigzins anders te zijn, wanneer deze laatste niet in water zijn opgelost.

Zoo bevond Curch, dat bitteramandelolie opgelost in naphtha en met het amalgama in contact gebragt, aanleiding geeft tot de wording van een ligchaam van de empirische formule $C_{12}H_6O_2Na$, hetwelk bij toevoeging van water in benzylalcohol, benzoylwaterstof en natronhydraat vervalt 1).

Claus) herhaalde zijne proeven en bezigde eene waterhoudende aetherische oplossing van bitteramandelolie, waarop hij brijachtig natrium-amalgama in overvloed deed inwerken. Bij schudden ontstaat eene hevige werking; 3 gr. natrium op een once materiëel zijn voldoende, om de werking te doen plaats hebben, die onder hevige warmte-ontwikkeling geschiedt. Afkoeling is hier allernoodzakelijkst. Er ontstaan hier twee producten, een vlokkig, in aether onoplosbaar neêrslag en een in aether oplosbaar. Na de inwerking wordt de geheele massa aan filtratie onderworpen. Het kwik en het witte neêrslag blijven op het filtrum terug en worden nog eenmaal met aether uitgespoeld, dan het filtrum doorboord, zoodat het kwik kan wegvloeijen, en thans

---

1) Annalen der Chemie und Pharmacie, dl. CXXVIII, pg. 301.

2) Idem dl. CXXXVII, hft. I. 1866 Januarij.

het witte neêrslag door water, waarin het zeer goed oplosbaar is, van het filtrum verwijderd.

Hij bevond, dat de in water oplosbare bestanddeelen uit een natronzout en vrij natronhydraat bestonden, waaruit met verdund zwavelzuur een zuur gepraecipiteerd werd, dat de chemische zamenstelling van benzoëzuur zoude bezitten, echter in physische eigenschappen zoude overeenkomen met het salylzuur van Kolbe en Lauteman [1]). Dit zuur zoude namelijk bij het oplossen in water, eer het tot koking gebragt was, in eene heldere olie overgaan, dan snel oplossen, en bij lang staan in kristalklompen overgaan. De kristalklompen zijn afgerond van vorm, melkwit en verschillen in een woord zeer van die van benzoëzuur.

De tweede zelfstandigheid, opgelost in aether, wordt daaruit door water als een olie neêrgeslagen, die later een kristalvorm aanneemt. Dit object kenmerkt zich door zijn aangenamen hyacinthen-geur, die het geheele laboratorium parfumeert, die echter volgens Claus toe te schrijven is aan een nog niet wel onderzocht nevenproduct.

Het kristallijne ligchaam wordt met water behandeld en heet gefiltreerd. Bij bekoeling wordt troebeling waargenomen, en eindelijk vormen zich naaldvormige kristallen bij indamping. De vloeistof, die zich op de moederloog bevindt, wordt afgegoten en insgelijks ingedampt. Opmerkelijk is de zaak, dat zich daaruit bij kristallisatie prismatische tafelen vormen, die bij omkristallisatie weder de naalden geven. Laat men eene verzadigde oplossing onder het mikroscoop kristalliseren, zoo kan

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, dl. CXV, pg. 137.

men duidelijk waarnemen, dat zich eerst naalden, daaruit (bij verdere indamping) scheeve rhombische zuilen, en eindelijk tafelvormige kristallen vormen.

Het ligchaam, uit alcohol gekristalliseerd, werd door Claus aan analyse onderworpen, aangezien dat, hetwelk uit water verkregen wordt, eenige aeq. kristalwater bevat, hetgeen het vaststellen van de formule bemoeijelijkt. Hij bevond de zamenstelling te zijn $C_{14}H_7O_2$. Dit zoude identisch zijn met dat, hetwelk door Hermann uit benzoëzuur (zie later) verkregen is, ofschoon de smeltpunten van beiden verschillen.

Terwijl bij de vorige aldehyden dus slechts natrium-amalgama en de methode van Lorin als eene geschikte bevonden is, om (althans voor een gedeelte) de corresponderende alcoholen te bereiden, en de waterstof uit zink en verdunde zuren hiertoe niet geschikt is, zoo schijnt deze regel niet van toepassing te zijn op de aldehyden in het algemeen.

Linnemann [1]) bevond, dat acroleïn door de in eene zure oplossing vrij wordende waterstof wordt omgezet in een mengsel van propyl- en allylalcohol.

Gelijktijdig ontstaat nog een derde ligchaam, waarvan de vorming door de volgende vergelijking wordt aangeduid:

$$2(C_6H_4O_2) + H_2 = C_{12}H_{10}O_4.$$

Linnemann deed zink en verdund zoutzuur inwerken op acroleïn en bevond, dat dit derde product, dat onoplosbaar is in water, zich hecht aan het zink, waardoor de werking van het zuur wordt tegengegaan.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. Bnd. CXXXIII. Heft. I. pg. 132. 1865.

Dit ligchaam echter is zeer gemakkelijk oplosbaar in aether. Daarom voegt men aether toe, of liever, een mengsel van aether, zoutzuur en acroleïn word te gelijk op het zink gegoten.

De bewerking geschiedt in een kolf, die koud wordt gehouden [1]). Deze kolf is met een dubbel doorboorde kurk gesloten, met twee buizen voorzien, waarvan de eene met een afkoeler in verband staat, de tweede met een trechter, die door een klemkraan kan gesloten worden, en waardoor het mengsel op het zink wordt gegoten.

Het zoutzuur van 1.16 spec. gewigt (dus zeer sterk) wordt onder sterke afkoeling gevoegd bij het mengsel van aether en acroleïn. De aether moet vrij van alcohol zijn. Linnemann neemt 200 gr. acroleïn en 800 gr. zoutzuur.

Men zorge bij de bewerking, dat telkens kleine hoeveelheden acroleïn met zoutzuur gemengd worden, voordat zij met het zink in contact worden gebragt, want is acroleïn lang in contact met zoutzuur, zoo wordt het ontleed onder bruine verkleuring.

Na afloop van de bewerking laat men het mengsel staan, opdat het zoutzuur zooveel mogelijk door het zink worde gebonden. Nu voegt men aether in groote hoeveelheid toe, om datgene van het derde product, wat nog onopgelost is gebleven, geheel op te lossen, en scheidt door gefractioneerde destillatie de in aether opgeloste zelfstandigheid en de twee alcoholen, nadat men een overmaat van koolzure kali heeft toegevoegd. Hetgeen bij 92°—93° overgaat is grootendeels allylalcohol, bij 82°—88° ten deele propylalcohol.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie. 1865. III. Suppl. bnd. 3 Hft. pg. 1.

Om de twee alcoholen van elkander te scheiden voegt men kwikzilver toe, wanneer men beide volgens de bekende methode in jood-allyl en propyl heeft omgezet. Er vormt zich dan kwikzilver-allyliodid, gemengd met jood-propyl, waaruit door kouden wijngeest het jood-propyl wordt verwijderd. Uit de kwikzilververbinding wordt dan het allyliodid in vrijheid gesteld door inwerking van iodium naar de vergelijking:

$$C_6H_5IdHg_2 + Id_2 = C_6H_5Id + Hg_2Id.$$

---

§ 2.

Werking op zamengestelde aethers.

Het is een kenmerk van onzen tijd, dat men meer en meer de werkingen, welke plaats hebben in het dierlijk of plantaardig organisme, tracht na te bootsen in het chemisch laboratorium. En ofschoon slechts onvolkomen de werkingen in de organische weefsels, die langzaam en met zeer flaauwe overgangen plaats grijpen, door den chemicus kunnen worden vertolkt, zoo geeft somtijds een enkel feit, door hem in zijn werkplaats ontdekt, aanleiding tot de gezonde verklaring van eene menigte verschijnselen in de bewerktuigde natuur. Zoo gaf de inwerking van natrium-amalgama op een zamengestelde aether ons een begrip van de wording der vruchtenzuren in het plantenrijk.

Wanneer natrium-amalgama inwerkt op oxalas aethyli, opgelost in alcohol[1]), verkrijgt men onder zekere voorwaarden een aantal zuren, door Löwig ontdekt en

---

[1]) Erdmann's Journal. 86 dl. pg. 315. 83 dl. pg. 129.

met den naam van vruchtenzuren bestempeld, omdat zij in het plantenrijk en bepaaldelijk in de vruchten een groote rol spelen. In het bijzonder belangrijk is hiervan het glycol-appelzuur, hetwelk ontstaat bij inwerking van oxalas aethyli op 80 p. c. houdenden wijngeest.

Om het glycol-appelzuur te bereiden, voegt men eene wijngeest-oplossing bij brijachtig natrium-amalgama, en daarop onder afkoeling bij kleine hoeveelheden oxaalaether. Er scheidt zich dan eene witte massa, bestaande uit oxalas en glycomalas natricus, af. De oxalas is onoplosbaar in 50 p. c. houdenden alcohol; men voegt dus water bij, filtreert af, en houdt de glycomalas in oplossing. Chloorcalcium dient als reactief, om na te gaan, of de oxalas natricus geheel en al op het filtrum terug gebleven is. De oplossing wordt nu behandeld met oxaalzuur en zoodoende de natronverwijderd.

Het glycomalinzuur is zeer oplosbaar in water, geeft slecht kristalliseerbare zouten, die gewoonlijk tot gomachtige massa's indroogen. Het zure barytzout is het eenige, dat goed kristalliseert. Het zuur is tweebasisch en volgens Löwenthal opgebouwd als volgt:

$$2\,HO,\ C_{10}\,H_6\,O_{10}.$$

De vorming daarvan zoude plaats hebben door gelijktijdige reductie van het water en van oxaalzuur, volgens het schema:

$$5\,(C_2\,O_3) + 6\,(HO) - O_{11} = C_{10}\,H_6\,O_{10}$$ [1])

Het opmerkelijke van deze zaak is, dat dit nieuwe zuur zich van het appelzuur onderscheidt door een + van $C_2\,H_2\,O_2$, en in dezelfde verhouding er toe staat,

---

[1]) Men zoude dus hier het oxaalzuur moeten beschouwen als: C_2O_3, 3 HO.

als het melkzuur tot het azijnzuur, of het glycolzuur tot het mierenzuur.

Men kan dus de wording van dit zuur, alsmede van deze geheele reeks, in het plantenrijk, volgens Löwig, verklaren of door reductie van koolzuur of oxaalzuur tot de groepen:

$C_6 O_6$ $C_8 O_8$ $C_{10} O_{10}$ enz. onder opname van water, of wel door gelijktijdige reductie van kool- of oxaalzuur en water door de H in statu nascenti.

Onder andere omstandigheden het amalgama in contact brengende met den aether, verkreeg Löwig weder andere zuren.

Tot nadere toelichting laat ik hierbij de voornaamste zaken volgen, welke betrekking hebben op de methode bij deze proefnemingen.

Löwig bereidt oxaalzuur door op het handelszuur, dat van water bevrijd is onder verhitting, 1¾ pnd absoluten alcohol of alcohol van 97° te laten inwerken op een zandbad in een kolf, waaraan een Liebigsche afkoeler is aangebragt.

Bij deze bewerking gaat tusschen 145° à 155° eene groote hoeveelheid formias aethyli als nevenproduct over. Wat bij 186° overgaat is zuivere oxaalaether. Reeds bij 80° en daarboven gaat er eene hoeveelheid oxaalaether, mierenzure aether en koolzure aether over. Dit eerste product kan later weder worden gebruikt. Men destilleert het namelijk weder op nieuw en laat den thermometer tot 185° stijgen. Hetgeen terugblijft is dan alweder oxaalaether, die op een zandbad gerectificeerd wordt.

Hierop deed Löwig vloeibaar natrium-amalgama, 500 gr. kwik en 15 natrium houdend, inwerken. Van den oxaalaether werd een volumen genomen, dat even

groot was, als dat van het natrium-amalgama. De bewerking geschiedde in een cylinder-glas, zóó dat de twee zelfstandigheden $^1/_4$ vl. daarvan innamen. Nu werd in den beginne langzaam daarna heviger geschud. Daar, waar de aether met het amalgama in contact was, werd de vloeistof geel gekleurd en weldra nam de vorming van een wit zout een aanvang. Bij warmte-ontwikkeling werd de cylinder afgekoeld.

Na deze bewerking behandelde hij het door de inwerking verkregen product met aether onder herhaalde omschudding. Hetgeen door den aether zich afscheidt en boven komt drijven, is een geel ligchaam. Deze gele zelfstandigheid wordt afgeschonken van de onreine overblijvende massa. De gele kleur meent Lowig, dat afkomstig is van een natron-verbinding. Om het te verwijderen wascht hij de aetherische solutie met water, hetgeen die verbinding in zich opneemt. De bovendrijvende aetherische oplossing wordt gedestilleerd op een waterbad.

Het terugblijvende, hetgeen dan eigenlijk het hoofdproduct is, door de waterstof gevormd, laat men onder de droogklok langzaam verdampen.

Hieruit vormen zich kristallen, die op het eerste aanzien met chloorzure potasch veel overeenkomst hebben, echter niet regulair zijn, terwijl eene siroopdikke massa terug blijft, die tot kristalliseren langeren tijd noodig heeft. De kristallen zijn bitter van smaak, reukeloos, smeltende bij 85°, volkomen verdampende op een platinablik, tusschen 140° en 150° verhit wordende, overgaande in een siroop dikke massa, in een retort verhit bij 200° snel verkleurende tot een zwartbruine massa. De elementair-analyse gaf: $C_{22} H_{18} O_{16}$.

De oplossing in water gaf met geen in water oplosbaar

metaalzout een nederslag. Baryt geeft na langentijd staan en onmiddellijk na verhitting een schitterend wit neêrslag.

Kookt men de oplossing met KaO, CO_2, zoo ontwijkt CO_2. Kaliloog in geconcentreerden staat geeft onder warmte-ontwikkeling aanleiding tot de vrijwording van alcohol, onder gelijktijdige vorming van een kalizout. De kristallen kunnen derhalve beschouwd worden als de zamengestelde aether van het zuur, dat in verbinding met de potasch is getreden.

Wordt de alcalische solutie zwak met HO, NO_5 oververzadigd, zoo geven AgO, NO_5, PbO, NO_5, $ClBa$ en HgO, NO_5 witte neêrslagen, verder worden CuO, SO_3, ZnO, SO_3 en MnO, SO_3 er door gepraecipiteerd. De neêrslagen zijn oplosbaar in de praecipiteermiddelen. Bij verhitting van de zouten wordt dezelfde reuk ontwikkeld, als wanneer wijnsteenzure zouten aan eene hoogere temperatuur worden onderworpen.

Löwig analyseerde met zorg het boven vermelde zuur, hetwelk hij verkreeg door het loodzout met zwavelwaterstof te decomponeren, het zilver-, lood-, baryt-, kalk- en normale kalizout, hetwelk men verkrijgt door het zuur met zuivere KaO, CO_2 te verzadigen en te verhitten op een waterbad, waarna eene gomachtige massa terugblijft, waaruit na lang staan onder de droogklok eene kristallijne massa te voorschijn treedt.

Hij vond voor het zuur, dat bij 100° gedroogd was en langen tijd in de droogklok had gestaan:

$$3HO,\ C_{10}H_3O_{13}$$

voor de voornaamste zouten b. v.:

$3AgO$, $C_{10}H_3O_{13}$.

$3PbO$, $C_{10}H_3O_{13}$. (Na drooging bij 110°).

$3PbO$, $C_{10}H_4O_{14}$. (Na drooging bij 100°).

De aanvankelijke kristallen in de aetherische solutie waren dus $3(C_4 H_5 O)$, $C_{10} H_3 O_{13}$. Het nieuw gevonden driebasische zuur werd door Löwig desoxaalzuur genoemd, omdat het ontstaan was uit een reductie van oxaalzuur.

De siroopdikke massa, welke terugblijft, bevat minstens twee producten, welke insgelijks door Löwig zijn onderzocht. Hij meent, dat oxaalaether, die nog niet gedecomponeerd is, en een koolzure aether, die vlugtiger is dan de overige bestanddeelen, hierin aanwezig zijn, koolzure aether, omdat wanneer men de massa met kali-alcoholaat vermengt, water toevoegt en den alcohol afdampt, zich bij toevoeging van een zuur koolzuur vrijmaakt.

Nadat de meer vlugtige bestanddeelen, die boven de 100° overgaan, afgedestilleerd zijn, laat men het mengsel onderscheidene dagen op een waterbad staan, totdat geen gewigtsverlies meer wordt waargenomen. Het restant schudt men een of tweemalen met een gelijk volumen warm water. Dit laatste namelijk is gedeeltelijk in kristallijnen vorm overgegaan, en warm water dient, om de kristallen, welke zich gevormd hebben, van de siroopdikke massa te verwijderen, aangezien de eerste veel ligter dan de laatste daarin oplosbaar zijn.

Nu lost men het terugblijvende deel in eene groote massa heet water en aether op. Van de aetherische oplossing wordt de aether afgedestilleerd en het overblijvende twee malen op dezelfde wijze behandeld. De zoo gereinigde zelfstandigheid laat men zoolang op een waterbad staan, tot zij niet meer aan gewigt verliest.

Zoo gereinigd is de verbinding een zwak geel gekleurde, olieachtige vloeistof, reukeloos, van bitteren

smaak, voelt vettig aan en veroorzaakt een vetvlak, die bij verwarming niet verdwijnt. Met wijngeest en aether vermengt zij zich in alle verhoudingen. In heet water is zij slecht, in koud water goed oplosbaar. Zij verdampt op een platinablik zonder restant. Zij ontbrandt met een blaauwe vlam. In een retort verhit heeft zij dezelfde eigenschappen als de kristallen.

Tusschen de reacties van de siroopdikke massa en van de kristallen is dus groote overeenkomst.

Brengt men ze met sterke kaliloog te zamen, zoo ontwijkt met hevigheid alcohol, de alcalische oplossing kleurt zich donkerbruin en een deel van de kleurende zelfstandigheid scheidt zich als eene vaste zwarte, onreine massa af, wanneer de verbinding niet geheel en al rein en geel gekleurd is.

Door oplossen in water en schudden met aether blijft het kleurende bestanddeel in water terug. Löwig meent, dat deze bruine zelfstandigheid de oorzaak zoude zijn van de gele kleur, welke onmiddellijk ontstaat bij de inwerking van natrium-amalgama op oxaalaether. Het is eene zelfstandigheid, die zeer ligt zilverzouten reduceert.

Op dezelfde wijze als boven bij de kristallen werd het zuivere zuur door decompositie van het loodzout door zwavelwaterstof bereid. Analysen gaven:

$$3PbO, C_{10}H_3O_{13}.$$

De zamengestelde aether komt dus voor in eene vloeibare en vaste modificatie. Löwig merkt aan, dat het desoxaalzuur de grootste overeenkomst met het appelzuur bezit. Het is echter driebasisch gelijk citroenzuur.

Löwig meent, dat zich het desoxaalzuur niet onmiddellijk als zoodanig, bij de inwerking van het amal-

gama vormt, maar eerst ontstaat na toevoeging van water en aether.

De zamenstelling toch kan worden uitgedrukt op de volgende wijze: $C_{10}O_{10} + 3\ HO = C_{10}H_3O_{13}$. De door water uit de aether-oplossing afgescheiden onreine massa nu bevat twee natron-zouten, den moeijelijk oplosbaren oxalas natricus en een in water ligt oplosbaar zout.

Neemt men nu aan, dat er, onder andere producten, uit den oxaalaether het met kooloxyde polymere radicaal $C_{10}H_{10}$ ontstaat, waarmede drie at. aethernatron zich vereenigen, zoo heeft men $C_{10}H_{10}$ (NaO, 3 AeO,). Komt deze verbinding met water in aanraking, zoo kan zij door opname van 3 at. water vervallen in 3 AeO, $C_{10}H_3O_{13}$, onder afscheiding van 3 NaO, welke te gelijk tot vorming van natron-zouten verbruikt worden. Deze reactie van de waterstof in statu nascenti verspreidt licht over de vorming van een reeks van organische zuren in het plantenrijk. Oxaalzuur en mierenzuur liggen aan de grenzen der stofwisseling in het plantaardig organisme. Gelijk in het vorige geval het natrium eene reductie van het oxaalzuur te weeg brengt, zoo geschiedt die volgens Löwig in het plantenrijk door het zonnelicht bij tegenwoordigheid van bases onder afscheiding van zuurstof. Berthelot heeft bewezen, hoe in het scheikundig laboratorium uit water en koolzuur oxaal- en mierenzuur ontstaan kunnen. Deze nu gevoegd bij het water, dat in de plant zoowel als in den bodem in overvloed aanwezig is, aan de inwerking van de wordende waterstof blootgesteld, kunnen volgens hem door reductie in de verschillende vruchtzuren worden omgezet.

Groot is het verband, dat tusschen Löwig's desoxaalzuur en appelzuur bestaat 1). Wordt eene zeer verdunde oplossing desoxaalaether in een gesloten buis met een weinig zwavelzuur verhit gedurende 8 uren, b. v. in kokend water, dan bemerkt men bij de opening onder explosie de ontwikkeling van koolzuur. Onder de producten kan appelzuur worden aangetoond. De vorming van appelzuur zoude hier plaats hebben naar de volgende vergelijking:

$$C_{10}H_3O_{13} + 3\,HO = C_8H_4O_{10},\,2\,HO + 2\,CO_2.$$

---

§ 3.

Werking op organische zuren.

Reeds voorlang is er door Kekulé, Dessaignes en anderen op gewezen, dat appelzuur, fumaarzuur en maleïnzuur, bij de gisting met kaas, tot eindproduct barnsteenzuur geven. De vorming van barnsteenzuur berust op reductie, op een toevoeging van waterstof. Deze en andere bij vele gistingen plaats grijpende waterstof-toevoeging geschiedt zoo dikwerf, dat men die met den naam van reducerende gisting heeft bestempeld. Op het verschijnsel is echter niet met ernst de aandacht gevestigd, totdat Dessaignes en te gelijker tijd Schmitt [2]) op het denkbeeld zijn gekomen, deze reducerende werking langs kunstmatigen weg na te bootsen. Zij verkregen door behandeling van appelzuur met ioodwaterstofzuur, barnsteenzuur. Ongeveer ter zelfder tijd wees Kekulé er op, hoe het mogelijk

---

[1]) Erdmann's Journal 84 bnd. pg. 1—13.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. CXV. 120.

was, langs denzelfden weg door bovengenoemden gevolgd, uit fumaarzuur tot barnsteenzuur, uit maleïnzuur tot barnsteenzuur te komen, ja hoe deze laatste zuren door behandeling met natrium-amalgama in barnsteenzuur konden worden omgezet, volgens het schema:

Fumaarzuur. Barnsteenzuur.

$$C_4H_4O_8 + H_2 = C_4H_6O_8.$$

Weinig tijd daarna kwam Dessaignes van wijnsteenzuur onmiddellijk tot barnsteenzuur, door inwerking van hetzelfde ioodwaterstofzuur [1]). De wijze, waarop de inwerking geschiedt, is de volgende: In een glazen buis worden water en eene hoeveelheid fijn verdeelde phosphorus en iodium gedaan in zoodanige verhouding, dat zij phosphorus bi-jooduur kunnen vormen. Hierop doet men eene hoeveelheid van het zuur, waarop men de waterstof wil laten inwerken, b. v. wijnsteenzuur in fijn verdeelden staat, dan weder eene hoeveelheid iodium en phosphorus met water. De hoeveelheden van het zuur en van het iodium en den phosphorus moeten ongeveer gelijk zijn. De buis wordt toegesmolten en ettelijke dagen op een waterbad verhit. Bij deze bewerking wordt de inhoud van de buis eerst gekleurd, doch later ontkleurd. Na de bewerking wordt de buis geopend, met water uitgespoeld, de inhoud omgekristalliseerd en uitgetrokken met zwavelkoolstof, om den phosphorus te verwijderen. Hetgeen op het filtrum terugblijft na filtratie wordt opgelost in water en geeft barnsteenzuur. Analysen van het zilverzout gaven hetzelfde resultaat aan Dessaignes.

---

[1]) Comptes Rendus. t. L. pg. 759.

Wijnsteenzuur kan dus beschouwd worden als dioxy-, appelzuur, als oxy-barnsteenzuur.

Deze methode is eene algemeene en werd ook door Kekulé gevolgd. Zij gaf aan Dessaignes insgelijks de belangrijke omzetting van melkzuur in propionzuur naar:

$$\underset{\text{Melkzuur.}}{C_6H_6O_6} + H_2 = \underset{\text{Propionzuur.}}{C_6H_6O_4} + H_2O_2.$$

Ook op andere wijzen worden reducerende werkingen door ioodwaterstofzuur op deze zuren te weeg gebragt.

Zoo geven Louteman, Smitt en Dessaignes 1) aan, om van wijnsteenzuur en appelzuur tot barnsteenzuur te komen, om het eerste met een zeer geconcentreerde oplossing van ioodwaterstofzuur bij 120°, het tweede met diezelfde oplossing bij 130° te digereren. Dan scheiden zich de barnsteenzuur-kristallen, die ontstaan bij het appelzuur af, die bij het wijnsteenzuur blijven opgelost. Het ioodwaterstofzuur als zoodanig wordt bij deze bewerking in iood en water gesneden. Een massa iodium bezinkt en een overmaat ioodwaterstof blijft doorgaans in oplossing. De bepaling van het smeltpunt en de elementair-analyse bewezen het ontstaan van barnsteenzuur in de terugblijvende en behoorlijk omgekristalliseerde massa.

Gewoonlijk echter, om waterstof aan organische zuren toe te voegen, bedient men zich van natrium-amalgama, met dien verstande, dat de oplossing, waarop de inwerking geschiedt, steeds zuur worde gehouden, althans niet alcalisch worde. Dr. Max Hermann 2) leverde

1) Annalen der Chemie und Pharmacie CXIV. pg. 106.

2) Annalen der Chemie und Pharmacie bnd. CXXXII. heft. 1. pg. 75.

een voortreffelijken arbeid over de inwerking van natrium-amalgama op benzoëzuur. Natrium-amalgama, in eene zoutzure oplossing op dit laatste zuur inwerkende, geeft een te hevig proces. Bovendien heeft men hier den last van eene groote en snelle vorming en afzetting van keukenzout. Daarom doet hij de proef in een getubuleerde retort met ontvanger, neemt eene geconcentreerde oplossing met het vaste zuur in overmaat, waarin hij bij kleine hoeveelheden natrium-amalgama voegt. Reageert het vocht alcalisch, dan voegt hij zoutzuur door den tubulus toe; het vocht wordt dan afgedestilleerd, met dien verstande, dat het alweder alcalisch reageert. Deze bewerking wordt voortgezet, totdat de reuk naar bitteramandelolie, die zich altijd bij de bewerking ontwikkelt, in de retort geheel en al verdwenen is.

Hetgeen in de retort terug blijft wordt met aether geschud, en na afhevelen van den aether wordt hetgeen zich aan de in oplossing getreden natron gebonden heeft, door zoutzuur afgescheiden. Hierop wordt weder nieuw benzoëzuur in de retort gebragt en de bewerking zoolang herhaald, tot zich door zoutzuur een olie laat afscheiden, welke in de koude niet vast wordt.

Wij hebben dus hier drie producten:

1. Het eerste destillaat, dat naar bitteramandelolie riekt, waarin eene olie, deels op den bodem afgescheiden, deels in kleine droppels gesuspendeerd is.

2. Hetgeen door den aether is opgenomen: eene dikke aromatische olie, welke na eenigen tijd tot een kristallijne brij vast wordt.

3. Het olieachtige zuur, door zoutzuur afgescheiden.

Hermann bewees dat het eerste product na reini-

ging met aether en destillatie eene sterk lichtbrekende, in kokend water oplossende, doch bij de koude zich afzettende, in alcohol en aether zeer oplosbare, bij 200° kokende vloeistof niets anders was dan de alcohol van benzoëzuur van Cannizaro.

$C_{14}H_8O_2$ Tolyloxydehydraat.

Dit is het hoofdproduct, dat bij de bewerking ontstaat. De vorming van een sterk naar bitteramandelolie riekend nevenproduct is gering.

Het tweede product, de kristallijne massa, wordt met water uitgetrokken en gefiltreerd. Uit het filtraat kristalliseren witte schubvormige kristallen, terwijl eenige oliedroppels op het filtrum terugblijven, die langzamerhand verharsen. Deze hars is zeer oplosbaar in alcohol en aether en ontwikkelt bij oxydatie een reuk naar bitteramandelolie.

Hermann vond voor de zamenstelling:

$C_{14}H_7O_2$.

Bij drooge destillatie geeft het bitteramandelolie. Gedestilleerd in een stroom van koolzuur, verkrijgt men schoone, fijne naalden, terwijl een aromatisch riekend ligchaam in de retort terug blijft.

Het derde product, het olieachtige zuur, zeer naar valeriaanzuur riekende, werd door Hermann niet afgedestilleerd, aangezien het zich zeer ligt bij deze bewerking splitst. Doch hij bereidde er den zamengestelden aether van, door in de alcoholische oplossing zoutzuur te voeren en dit product herhaalde malen over chloorcalcium te destilleren en te rectificeren. Analysen gaven tot zamenstelling:

$C_{14}H_9O_3,HO$.

Hermann noemt dit zuur benzoleïnezuur en be-

schouwt het als een tusschenvorm tusschen benzoëzuur en oenanthylzuur.

Benzoëzuur HO $(C_{12}H_5)$ $[C_2O_2]$ O.
Tusschenzuur HO $(C_{12}H_9)$ $[C_2O_2]$ O.
Oenanthylzuur HO $(C_{12}H_{13})$ $[C_2O_2]$ O.

Het spec. gewigt van dit zuur is grooter dan dat van de vette zuren. Het is waarschijnlijk niet geschikt tot verdere opname van waterstof.

Wij zien dus, dat de waterstof in statu nascenti op twee wijzen het benzoëzuur aangrijpt. Deels voegen zich vier waterstofatomen onmiddellijk bij de waterstof van het zuur, gelijk in het laatste geval:

$$C_{14}H_6O_4 + 4\ H = C_{14}H_{10}O_4.$$

Deels ontrooven eerst 2 at. H, 2 at. O. aan het zuur, en hechten zich daarop 2 at. H aan het gevormde aldehyd:

$$C_{14}H_6O_4 + 4\ H = C_{14}H_8O_2 + 2\ HO.$$

De methode van Hermann, waardoor uit benzoëzuur een waterstofrijker zuur bereid wordt, is van algemeene toepassing.

Inzonderheid zijn de wenken van Kekulé, Dessaignes en Wichelhaus aangaande de werking van de waterstof in statu nascenti op aconitzuur vermeldenswaard 1). Door inwerking van natrium-amalgama op dit ligchaam kwamen zij tot een waterstofrijker zuur, waarvan de formule naar alle waarschijnlijkheid $C_{12}H_8O_{12}$ moet zijn, en hetwelk identisch is met het uit cyan-allyl, synthetisch bereid door Simpson 2).

De methode van bereiding, welke zij gevolgd hebben, is niet geheel en al dezelfde als de vorige. In plaats van het nieuwe zuur met zoutzuur uit het

1) Ann. der Chemie und Pharmacie. bnd. CXXXII. hft. I.
2) Ann. der Chemie und Pharmacie. bnd. CXXVIII. pg. 352.

natronzout te praecipiteren, en de scheiding van het vrije zuur en het gevormde chloorsodium door aether te bewerken (waarbij altijd eene harsachtige zelfstandigheid door den aether wordt opgenomen, die het nieuwe zuur belet goed te kristalliseren), zoo werd het natronzout door eene sterk verdunde oplossing van loodsuiker neêrgeslagen, daarna het loodzout in eene overmaat van water opgelost en vervolgens door zwavelwaterstof afgescheiden.

Dit zuur kon echter nog niet goed worden gezuiverd van harsachtige en lood-verontreinigingen en werd nog eenmaal aan zilveroxyde gebonden, opgelost en door zwavelwaterstof ten tweede male afgescheiden.

Na herhaald omkristalliseren verkregen de drie scheikundigen bij analyse:

$$C_{12}H_8O_{12}.$$

Zij noemden het carballylzuur. De zouten van dit zuur zijn slecht kristalliseerbaar.

Hermann onderzocht verder de werking van natrium-amalgama op hippuurzuur.

Erlenmeijer gaf voor weinige jaren eene voorloopige mededeeling, dat dit zuur door waterstof in statu nascenti in glycocol en bitteramandelolie wordt gesplitst. Hermann meent echter, dat wanneer slechts eene overmaat waterstof worde aangeboden, er nog waterstofrijkere producten, dan bovengenoemde, bij de bewerking moeten ontstaan, hetgeen hij inderdaad door zijne proeven heeft bewezen. In hoofdzaak is de bewerking dezelfde als bij het benzoëzuur 1). Hij houdt het vocht steeds zuur.

---

[1]) Ann. der Chemie und Pharmacie bnd. CXXXIII hft. 3 pg. 335.

Nadat de inwerking geschied is, wordt de vloeistof alcalisch gemaakt, met aether uitgetrokken en het opgeloste ingedampt. Hieruit wordt eene zware olieachtige vloeistof verkregen, die gerectificeerd wordt en niets anders dan benzoyl-alcohol is.

Bij onvolledige aanvoering van waterstof verkrijgt men bitteramandelolie in overmaat en na korten tijd. Deze methode zoude welligt eene geschikte zijn, om zich gemakkelijk die laatste zelfstandigheid absoluut rein van blaauwzuur als handelsartikel te verschaffen.

Het tweede product blijft bij het afdestilleren van den alcohol onder harsachtige objecten als eene kristallijne verbinding terug. De zamenstelling van dit ligchaam zoude zijn:

$$C_{14} H_7 O_2.$$

identisch met het vorige verkregen uit benzoëzuur.

Het derde product is een slijmig zuur, hetwelk wordt verkregen door de met aether uitgetrokken vloeistof met zoutzuur te behandelen, en weder met aether uit te trekken. Dit laatste komt in eigenschappen overeen met benzoleïnezuur, $C_{14} H_9 O_3$, HO, of hippuurzuur + 4 aeq. HO.

Het restant bevat keukenzout en glycocol. Het chloornatrium wordt door kristallisatie verwijderd, waarna de oplossing met azijnzuurhoudenden alcohol behandeld wordt, waardoor het glycocol wordt neêrgeslagen.

Volgens Hermann zoude het grootste deel van het hippuurzuur eerst in glycocol en benzoëzuur worden gesneden, waaruit dan andere verbindingen ontstaan, terwijl het kleinere gedeelte onmiddellijk 4 waterstofatomen opneemt.

Geheel andere resultaten heeft men te wachten, wan-

neer men in alcalische oplossingen de inwerking van natrium-amalgama op hippuurzuur doet plaats hebben.

Otto [1]) vond, dat als men hippuurzuur in geconcentreerde kaliloog oplost en aanhoudend natrium-amalgama toevoegt, na langdurige inwerking door zwavelzuur daaruit een olieachtige vloeistof wordt verkregen, die door herhaald wasschen met water gezuiverd wordt. Hiervan is een deel oplosbaar in aether, een ander niet.

Het onoplosbare bezit de volgende zamenstelling:

$$C_{36} H_{24} N_2 O_{12}.$$

en zou ontstaan zijn door vereeniging van 6 at. waterstof en 2 moleculen hippuurzuur; het is onoplosbaar in water, zeer ligt daarentegen oplosbaar in alcohol en alcaliën.

Bij koking met geconcentreerd zoutzuur wordt het in glycocol en een bruin olieachtig product van onaangenamen reuk gesneden. Het proces geschiedt volgens de vergelijking:

$$C_{36} H_{24} N_2 O_{12} + H_2 O_2 + 2 H Cl =$$
$$2 (C_4 H_5 NO_4 HCl) + C_{28} H_{16} O_6.$$

Het tweede in aether ook in alcohol ligt oplosbare deel heeft de zamenstelling:

$$C_{32} H_{19} NO_8$$

en is ontstaan door uittreding van 1 aq. glycocol uit de in aether onoplosbare producten, volgens de vergelijking:

$$C_{36} H_{24} N_2 O_{12} - C_4 H_5 NO_4 = C_{32} H_{19} NO_8.$$

Bij koken met geconcentreerd zoutzuur wordt deze laatste verbinding in glycocol, benzylchloruur en nog een ander zuur gesneden naar:

$$2 (C_{32} H_{19} NO_8) + 4 H Cl =$$
$$2 (C_4 H_5 NO_4 H Cl) + C_{28} H_{14} O_6 + 2 (C_{14} H_7 Cl) + 2 HO$$

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, bnd. CXXXII pg. 271.

Ten slotte bevond Otto bij een later en langduriger onderzoek aangaande de inwerking op hippuurzuur van het amalgama, dat men hier voornamelijk te doen heeft met twee hoofdproducten [1]). Het eerste product ontstaat door opname van 6 at. H naar de vergelijking:

$$2(C_{18}H_9NO_6) + 6H = C_{36}H_{24}N_2O_{12}$$

en is door hem hydrobenzuur-zuur genoemd.

Het tweede naar de vergelijking:

$$2(C_{18}H_9NO_6) + 8H = C_{32}H_{21}NO_8 + C_4H_5NO_4$$

noemde hij hydrobenzyluurzuur. Dit laatste is het eindproduct en zoude ontstaan uit het hydrobenzuurzuur, want gaat men lang genoeg voort met de inwerking, dan verkrijgt men alleen hydrobenzyluurzuur.

---

[1]) Annalen der Chemie und Pharmacie, bnd. CXXXIV, hft. 3. pg. 303.

§ 4.

Werking op andere organische ligchamen.

Terwijl wij in de vorige paragraphen hebben kennis gemaakt met algemeene methoden, waardoor een reeks van ligchamen in waterstofrijkere producten kunnen worden omgezet, en de bovenaangehaalde bereidingswijzen van toepassing zijn op de meeste aldehyden, zamengestelde aethers en organische zuren, en de geschiedenis van deze ligchamen, wat betreft de werking der waterstof in statu nascenti, als het ware als een afgewerkt geheel kan worden beschouwd, zoo is er eene menigte ligchamen, waarop men die waterstof heeft doen inwerken, die onderling niet de minste overeenkomst met elkander hebben, en waar ieder onderzoek als het ware geheel en al afgesloten is van het andere. De vermelding daarvan kan dus ook niet anders zijn dan die van feiten zonder onderling verband.

Het onderzoek van Linnemann, aangaande de werking van natrium-amalgama op glycose, verdient

hier in de eerste plaats vermeld te worden. Hij meende, dat aan glucose twee at. H zouden worden toegevoegd volgens de vergelijking:

$$C_{12}H_{12}O_{12} + H_2 = C_{12}H_{14}O_{12}.$$

Zijne methode was de volgende [1]). Op gewone door zwavelzuur geïnterverteerde rietsuiker, die geneutraliseerd was, deed hij telkens bij kleine hoeveelheden natrium-amalgama inwerken. Hij nam waar, dat zoodra de vloeistof zwak alcalisch geworden was, de waterstofontwikkeling ophield. Voorts koelde hij het vat, waarin hij de proef bewerkstelligde, door een koudmakend mengsel af, om de sterke hitte, die bij het verschijnsel optreedt, te temperen. Na de inwerking werd zwavelzuur toegevoegd een weinig over het punt van neutralisatie. De overvloed van zuur werd door krijt geneutraliseerd, ingedampt en bij de moederloog alcohol gevoegd, waardoor de manniet wordt opgelost. Bij de kristallisatie verkreeg Linnemann inderdaad een ligchaam, dat bij elementair-analyse het meeste tot de formule van manniet naderde. Het smelpunt, gelegen tusschen 165° en 166°, kwam insgelijks overeen met dat van manniet.

De manniet geeft, met NO_5,HO behandeld, weder suiker.

Deze suiker, welke door Berthelot bereid is, werd door hem levulose genoemd, en werd gehouden voor dezelfde, die bij de zure gisting van manniet daaruit ontstaat.

---

[1]) Erdmann's Journal 88 bnd. pg. 59.

[2]) Annalen der Chemie und Pharmacie. Neue Reihe bnd. XLVII. pg. 136.

In Linnemann's opgaven is niet duidelijk aangegeven, of hij altijd in zuur reagerende oplossingen de waterstof-ontwikkeling deed plaats hebben, of dat gedurende de inwerking van het natrium-amalgama de vloeistof ook alcalisch reageerde.

Linnemann zegt: als het vocht niet meer zuur reageerde, hield de water-stofontwikkeling op. Hij kan daar niet anders mede bedoelen dan de zigtbare waterstofontwikkeling.

En juist dan, wanneer men het onstuimige opstijgen van waterstofbellen niet meer waarneemt, dan komt men tot de zekerheid, dat de scheikundige verandering, door het element te weeg gebragt, ingrijpend is. Dat er eene verandering te weeg gebragt wordt, wanneer glucose in een alcalische vloeistof aan de inwerking van wordende waterstof is blootgesteld, is buiten twijfel, maar dat bij die inwerking ook nevenproducten in groot getal ontstaan, gelijk glucinezuur en apoglucinezuur, zal evenmin door iemand worden ontkend.

Reageert de vloeistof zuur, dan is de inwerking van de waterstof te hevig, en wordt er waarschijnlijk niet zoo ligt manniet gevormd als in het eerste geval. Men heeft dus deze twee klippen, waarop men bij deze onderzoekingen ligt verzeilen kan, wel in het oog te houden.

Bij Linnemann's onderzoek interverteerde hij suiker door zwavelzuur. Zooals algemeen bekend is, is deze methode eene slechte. De verhouding van het zuur tot de hoeveelheden suiker, de graad van verdunning, niets van dit alles wordt door Linnemann vermeld. Had hij dus bij den aanvang zijner proef wel met zuivere glucose te doen? is de derde vraag,

die wij met alle regt kunnen doen. Deze gronden noopten mij om te beproeven, onder welke voorwaarden op de beste wijze, de manniet, bijaldien bovengenoemde omzetting plaats heeft, wordt verkregen.

Te dien einde bereidde ik mij glucose naar het voorschrift, van Pelouze en Fremy. 16.471 gr. gepulveriseerde kandijsuiker werden opgelost in een mengsel van 50 CC gedest. water en 5 CC zuiver rookend zoutzuur. Deze oplossing werd gedurende 10 minuten op een waterbad verhit.

Dit quantum werd in tweën verdeeld en de eene helft behandeld met vloeibaar natrium-amalgama, de andere helft met ammonium-amalgama. Steeds werd amalgama in overmaat toegevoegd, telkens een zoodanig, dat 1 kilogram kwik en 10 gr. natrium bevatte. De inwerking deed ik plaats hebben in kolven in koudmakende mengsels van phosphas sodae met verdund salpeterzuur. Na het einde der inwerking, welke gedurende drie weken werd voortgezet, werd de massa oververzadigd met verdund zoutzuur en nu op een waterbad ingedampt. Een stroopachtig mengsel met eene groote hoeveelheid chloorsodium bleef terug. De eerste partij, die was blootgesteld geweest aan de inwerking van vloeibaar natriumam-algama, werd in een bekerglas naauwkeurig verzameld en langdurig geschud met alcohol en een weinig aether. Telkens en telkens werd afgeschonken en het schudden herhaald. De oplossing werd rustig in een gedekte porceleinen schaal aan zich zelve overgelaten. Het was waarschijnlijk, dat door den alcohol en den aether de manniet, bijaldien die gevormd was, van de niet gedecomponeerde glucose en het glucine- en apoglucinezuur en chloorsodium ge-

scheiden was. Na eenige dagen had de teruggebleven massa eene kristalvormige gedaante aangenomen en werd tusschen Zweedsch filtreerpapier geperst.

Van de massa werd een gedeelte gepulveriseerd en hiervan 0.4 gr. afgewogen en aan de elementair-analyse onderworpen. Na de bewerking had het chloorcalciumbuisje eene vermeerdering in gewigt van HO = 0.2783 gr., de natronkalkbuisjes eene gewigtsvermeerdering van CO_2 = 0.549. Berekent men hiervan het C en H gehalte op honderd, zoo komt men zeer na aan de formule van manniet. Altans het waterstof-gehalte van eene tweede partij van dezelfde stof, welke ik aan eene tweede analyse onderwierp, was altijd zoo hoog, dat men hier niet anders dan met 14 aeq., volstrekt niet met 12 aeq. kon te doen hebben.

De hoeveelheid, welke ik met ammonium-amalgama had behandeld, werd op dezelfde wijze als de vorige na neutralisatie en uittrekken met alcohol, aan de analyse onderworpen, doch de uitkomst toonde geene manniet aan.

Een ander gedeelte kandijsuiker werd daarna gepulveriseerd en 10 gr. met een overmaat van azijnzuur gedurende 4 dagen op een waterbad verhit. Dit is insgelijks eene bekende methode, om rietsuiker in glucose om te zetten. De bewerking werd voortgezet totdat slechts eene flaauwe zure reactie werd waargenomen, en nu de vloeistof bij tusschenpozen met een overvloed van vast natrium-amalgama behandeld. Telkens, wanneer de reactie alcalisch was geworden, werd nieuw azijnzuur in overmaat bijgevoegd. Met andere woorden, de vloeistof werd altijd zuur gehouden. Na twee weken inwerking werd de overmaat van

azijnzuur met kalkhydraat geneutraliseerd, de vloeistof op een waterbad ingedampt en met alcohol en aether uitgetrokken. De aether-alcoholische oplossing liet niets anders over dan een half stroopachtige, half kristallijne massa. De massa werd onder de droogklok bewaard en aan de elementair-analyse onderworpen. De resultaten waren niet bevredigend. Het waterstofgehalte was veel te gering voor manniet, iets te groot voor dat van gewone rietsuiker.

Manniet ontstaat dus waarschijnlijk uit rietsuiker door natrium-amalgama slechts onder eene bepaalde voorwaarde. En deze voorwaarde is, dat de vloeistof, waarin de inwerking van wordende waterstof geschiedt, steeds alcalisch reagere.

De werking van de waterstof in statu nascenti op nitrobenzol en homologen is geheel eigenaardig. Het is een overbekende zaak, dat nitrobenzol met ijzervijlsel en verdund zoutzuur, of met zink en verdund zwavelzuur behandeld, aanzienlijke hoeveelheden anilin geeft naar de vergelijking:

$$C_{12}H_5NO_4 + H_6 = C_{12}H_7N + H_4O_4$$

ja dat deze methoden bij de anilinbereiding in het groot worden aangewend. Lorin vond voor eenige jaren, dat natrium-amalgama dezelfde uitwerking op nitrobenzol heeft als ijzer of zink met verdunde zuren overgoten. Ik wenschte na te gaan, of ook door eene andere waterstof dezelfde omzetting van nitrobenzol in anilin kon plaats hebben.

Hiertoe werden in ongeveer 50 CC. nitrobenzol een strook zink en koper geplaatst, en deze overgoten met een mengsel van een deel caustieke kali op 5 deelen water. De nitrobenzol had ik mij bereid door

benzol droppelsgewijze in sterk rood rookend salpeterzuur te gieten en het olieachtige product, dat alsdan ontstaat, herhaalde malen met water te wasschen, totdat de olie slechts flaauw geel gekleurd is. Nadat de inwerking 4 dagen had plaats gehad, werd de bovendrijvende olieachtige vloeistof, die aan de inwerking van de twee metalen in alcalische solutie was bloot gesteld geweest, afgeschonken en in een retort op een zandbad aan destillatie onderworpen. Datgene, wat beneden de 170° overging, werd weggeworpen. Hetgeen tusschen 170°—190° ontsnapte werd naauwkeurig verzameld. Aan deze vloeistof was ter naauwernood de reuk van bitteramandelolie meer waar te nemen. Door oxyderende middelen werd zij sterk verkleurd. Zoo verkreeg ik een groene verkleuring door bichromas kalicus en latere toevoeging van een druppel zwavelzuur, eene zwarte door chlorure de chaux. De vorming van anilin, die ik nog later meer duidelijk hoop aan te toonen, is dus hier ook niet te ontkennen.

Opmerkelijk is het, dat dezelfde nitrobenzol, aan de inwerking van natrium-amalgama blootgesteld in alcoholische solutie, die met azijnzuur is aangezuurd, zich weder eenigzins anders verhoudt, zooals Werigo ons voor kort heeft geleerd [1]). Het proces heeft aldus plaats. Alcohol met azijnzuur en nitrobenzol worden bij elkaâr gevoegd en later natrium-amalgama bij kleine hoeveelheden te gelijk. Waterstof-ontwikkeling wordt niet waargenomen. Het amalgama wordt zoolang toegevoegd, tot geen warmte-ontwikkeling meer wordt bespeurd. Bij toevoeging van water scheidt zich

---

[1]) Ann. der Chemie und Pharmacie. bnd. CXXXV. heft. 2.

eerst na korte inwerking een bruine olie af, dan een bruin poeder en eindelijk met ontkleuring en reukeloos worden een wit kristallijn poeder. Analysen bewezen, dat de bruine olie een mengsel was van nitrobenzol en azobenzid: $C_{24}H_{10}N_2$. Het bruine kristallijne poeder: azobenzid, benzidin: ($C_{22}H_{12}N_2$) en nitrobenzol.

Het bruine poeder kan, wanneer het in alcohol wordt opgelost, na toevoeging van zwavelzuur, waardoor het benzidin wordt neêrgeslagen, rein in den vorm van roode rhombische platen worden verkregen en het smeltpunt is 65°. De hoofdwerking is deze: eerst wordt $C_{24}H_{10}N_2$ gevormd, waaraan zich later twee atomen H hechten, zoodat dan benzidin, ten slotte, gevormd wordt.

De werking van wordende waterstof op geelbloedloogzout (FeCy + 2 (KaCy) + 3 HO) na te gaan, vond ik niet minder belangrijk, vooral wat de beantwoording van de vraag betreft, of die vergezeld gaat met eene ontwikkeling van ammoniak.

Hiertoe werd zuiver en omgekristalliseerd ferrocyankalium 5 gr. ongeveer opgelost in weinig water en blootgesteld aan de inwerking van 10 gr. natriumhoudend vloeibaar amalgama in een kolf, welke door een ontwikkelingsbuis in verbinding was gesteld met een Woulf'sch fleschje, waarin eene solutie van chloorplatina, zoodanig, dat iedere bel gas, welke zich in de kolf ontwikkelde, door de chloorplatina moest strijken. De chloorplatina was bereid door platina van den handel in koningswater op te lossen, te praecipiteren met salmiak, te gloeijen, en de aldus ontstane platinaspons weder op te lossen, tot droogwordens te verdampen, weder op te lossen in water en zoolang te verdampen op een waterbad, dat de reuk naar zout-

zuur geheel en al verdwenen was. De oplossing was geheel en al neutraal. Na vier dagen inwerking was in de Woulf'sche flesch geen spoor van een neêrslag waar te nemen. Bij toevoeging van sterken alcohol verscheen na zes à zeven dagen evenmin een praecipitaat. Er had zich dus bij de inwerking van het natrium-amalgama geen ammoniak ontwikkeld. Na twee weken had zich in de Woulf'sche flesch een aanzienlijk praecipitaat van platina en op de wanden een schoone platinaspiegel afgezet.

In het algemeen is de inwerking van waterstof in statu nascenti op stikstofhoudende ligchamen nog zeer weinig bestudeerd. De werking van wordende waterstof op sommige dier ligchamen is geheel en al reeds voor lang op de duidelijkste wijze uiteengezet, waarom ik ook slechts hier alleen volledigheidshalve nog den lezer daarop opmerkzaam wensch te maken.

Daaronder behoort in de eerste plaats die op het indigoblaauw, dat in alcalische oplossingen en door ijzervitriool, zwavelwaterstof, tinoxydule in indigowit wordt omgezet naar de vergelijking:

$$C_{16}H_5N_2O_2 + H = C_{16}H_6N_2O_2.$$

Azobenzol met zwavelwaterstof behandeld geeft benzidin; alloxan op dezelfde wijze behandeld, alloxantin naar de vergelijkingen:

$$2(C_{12}H_5N) + H_2 = C_{24}H_{12}N_2$$

$$2(C_8H_2N_2O_8 + H_2 - 2HO = C_{16}H_4N_4O_{14}.$$

Om reducerende werkingen van dezen aard te weeg te brengen, wordt ook veel gebruik gemaakt van tinchloruur, dat tot tinchlorid veranderd wordende, het water ontleedt, zooals bij de omzetting van chinon in hydrochinon, naar de volgende:

$$C_{12}H_4O_4 + H_2 = C_{12}H_6O_4.$$

Met natrium-amalgama is op deze ligchamen zoo te zeggen niet geëxperimenteerd. Voor korten tijd werd door Rheineck [1]) allantoïn in 30 dl. kokend water opgelost, bij kleine hoeveelheden met natrium-amalgama behandeld in een vloeistof die door SO_3, HO zuur werd gehouden en op een waterbad werd verhit. Er zoude zich alsdan een ligchaam vormen (door hem met den naam van glycoluril betiteld) naar de vergelijking:

Allantoïn. Glycoluril.

$$C_8H_6N_4O_6 + H_2 = C_8H_6N_4O_4 + H_2O_2$$

Door behandeling van dit ligchaam met zilvernitraat en ammoniak verkrijgt men een stroogeel nederslag van:

$$C_8H_4Ag,N_4O_4.$$

De werking van wordende waterstof op aminen is slechts voor een klein deel bestudeerd door Curch en Perkin [2]). Zij bevonden, dat azodinaphthyldiamin violet gekleurd wordt in alcoholische solutie, wanneer het gemengd wordt met geconcentreerd zoutzuur. Er vormt zich alsdan $C_{20}H_{15}N_3$, 2HCl. Voegt men gegranuleerd zink toe, zoo wordt de kleur geel. Na de inwerking wordt de solutie en de overmaat afgeschonken en de overmaat van alcohol op een waterbad ingedampt.

Door het residuum voert men na verdunning met water zwavelwaterstof, filtreert af, en verdampt het filtraat tot droogwordens. De bewerking worde zoo schielijk mogelijk geëindigd. Nu wordt het tweede residuum in weinig kokend water opgelost, gefil-

---

[1]) Erdmann's Journal für praktische Chemie 96 bnd. pg. 361. 6ste heft.

[2]) The Journal of the chemical society. vol III Ser. 2 Julij 1865.

treerd en een weinig sterk zoutzuur toegevoegd, om de kristallisatie gemakkelijk te maken. Na 24 uren zetten zich daarna schoone kristallen af. Perkin bevond bij analyse, dat zij bestonden uit twee zouten, wier bases zijn naphthylamin en eene isomeer met naphthenediamin $\left(\begin{matrix} C_{10}H''_{6} \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_2$.

De eene zoutzure verbinding wordt van de tweede afgescheiden door digestie met absoluten alcohol, waarin de laatste zeer moeijelijk oplosbaar is.

Hoofdstuk III.

ROL

DER

WATERSTOF IN STATU NASCENTI

OP HET GEBIED DER

Synthetische Scheikunde.

In de inleiding wezen wij ter loops op het gewigt, dat verbonden is aan eene methode, waardoor men in staat gesteld is, koolstof onmiddellijk met waterstof te vereenigen. Niet zoozeer is dat gewigt gelegen in het dadelijk praktische nut, dat daaruit zou kunnen voortvloeijen, als wel omdat men daardoor in staat gesteld is, door de vereeniging van de eenvoudige grondstoffen trapsgewijze tot de meest zamengestelde ligchamen op te klimmen. Dit laatste is het hoofddoel der synthetische scheikunde, die meer en meer een vocaal in onze wetenschap is geworden door den onvermoeiden ijver van den Franschen scheikundige Berthelot.

De wijze, waarop aan meer eenvoudige ligchamen waterstof wordt toegevoegd, waarbij meestal van waterstof in staat van wording wordt gebruik gemaakt, altijd met het doel, om die ligchamen in meer zamengestelde om te zetten, is een geheel eigenaardige. Om deze reden meende ik een afzonderlijk hoofdstuk in dit geschrift te moeten wijden aan de wordende waterstof met het oog op de synthetische scheikunde.

„Vereeniging van de twee trage elementen koolstof en waterstof en dat wel onmiddellijk:" ziedaar het vraagstuk, waaraan de scheikundige wereld in de laatste jaren vele krachten heeft ten koste gelegd, tot eindelijk Berthelot in het oplossen er van geslaagd is.

Vroeger had Berthelot eene mededeeling aan de Fransche Academie gedaan, waarin hij verklaarde, hoe het hem gelukt was langs middellijken weg, een vereeniging van koolstof en waterstof te bewerkstelligen. Een mengsel van zwavelkoolstof en zwavelwaterstof had hij namelijk over koper bij rood gloeihitte gevoerd. Het was hem gelukt, de wording van ligt koolwaterstof en van sporen van zwaar koolwaterstof aan te toonen. Deze methode is echter niet diegene, welke voert tot de dadelijke vereeniging van de twee elementen als zoodanig, waarnaar zich steeds de pogingen van den natuuronderzoeker rigtten, en waartoe hij eindelijk gekomen is.

Een ieder weet, hoe indifferent de kool is bij de gewone temperatuur voor de meest krachtige agentia. Dit indifferentisme is het minste voor O en S. Voor H heeft C weinig verwantschap. Ja zelfs had de ondervinding geleerd, dat de koolwaterstoffen, uit organische producten afkomstig, bij de roodgloeihitte worden gesplitst.

De eenvoudigste verbinding van kool en waterstof, die kon verkregen worden, was het acetylene. Dit is de minst waterstofrijke carbuur. Het bevat zonder condensatie zijn eigen volumen hydrogenium (form. C_4H_2), en is het meest stabiele van alle koolwaterstoffen. Het vormt zich in groote hoeveelheid ten koste van C_4H_4 en C_2H_4, wanneer deze aan eene hooge temperatuur worden blootgesteld en treedt op, wanneer men door benzine en

naphtaline een inductievonk voert. Wanneer dus het agens tot vereeniging van de twee elementen krachtig genoeg was, dan was het waarschijnlijk, dat zich acetylene zoude vormen en dat dit ligchaam zoude blijven bestaan.

Om de twee elementen eene vereeniging te doen aangaan, was het noodzakelijk, dat zij zeer zuiver waren. Tot dit doel werd hoornekool door hem uitgetrokken met zoutzuur en daarop gedurende 6 uren in een stroom van gedroogd chloorgas bij de flaauwe roodgloeihitte verwarmd. De waterstof, die uit arsenikvrij zink en zwavelzuur ontwikkeld werd, was zuiver genoeg. De kool werd in een porceleinen buis gedaan en hierover het waterstofgas gevoerd. De buis werd met behulp van Henri St. Clair Deville tot eene temperatuur gebragt, waarbij deze smolt 1), doch zonder dat acetylene ontstond. Fijn verdeelde kool, waardoor inductievonken werden gevoerd, bij gelijktijdige overvoering van waterstof, bleef insgelijks onveranderd.

Eindelijk slaagde Berthelot op schitterende wijze 2). De koolspitsen van Davy werden in een glazen ballon, die met twee glazen stoppen gesloten was, gebragt. Door de stoppen waren de electroden, die in verbinding stonden met de koolspitsen en met eene batterij van 50 elementen van Bunsen gebragt, en tevens twee buizen, die dienden om de waterstof, die uit zink en verdund zwavelzuur ontwikkeld werd, aan te voeren en

---

1) Comptes Rendus 1862, pg. 640—643.

2) Comptes Rendus, T. 54, 1862, pg. 640. — Annales de chimie et de physique. Troisième série. Tom. 67, 1863, pg. 52—77.

een vrijen doortogt te verleenen. Bij het sluiten van de batterij sprongen gloeijende kooldeeltjes van de positieve naar de negatieve pool. De doorstrijkende waterstof komt in aanraking met de gloeijende en met polariteit voorziene kooldeeltjes, en de twee elementen vereenigen zich met elkander.

Er ontstaat C_4H_2: acetylene. Wanneer men lichtgas door eene oplossing van koperchloruur in ammoniak voert, ziet men een rood en ontplofbaar ligchaam aan de oppervlakte van de vloeistof verschijnen. Dit is een verbinding van koper met acetylene. De koperoplossing heeft het vermogen, om acetylene terug te houden. Om deze reden stelde Berthelot de buis, waaruit het gevormde acetylene, zooals hij meende, werd aangevoerd uit de ballon, in verbinding met eene koperchloruur-ammoniak-oplossing. En zie, ook hier verscheen de eigenaardige roode verbinding. De verbinding, die door Quet insgelijks verkregen is, toen hij dezelfde koperoplossing op de gassen liet inwerken, die verkregen worden bij decompositie van alcoholen door warmte of electriciteit, is afwisselend van zamenstelling. Zoo meende Berthelot in den beginne, dat zij niet vrij van O kan verkregen worden en hij vergelijkt haar met een oxysulphur [2]) en geeft op tot formule:

$$C_4Cu_2H + nCu_2O.$$

Het is een ontplofbaar ligchaam. Die ontplofbaarheid zoude toe te schrijven zijn aan de tegenwoordigheid van zuurstof. Later (Leçons sur la synthèse)

---

[1]) Comptes Rendus. t. 46. pg. 905.

[2]) Erdmann's Journal. 87 bnd. 1862. pg. 48.

beweert hij, dat het vrij van zuurstof is en geeft tot verklaring van de vorming daarvan de volgende vergelijking:

$$C_4H_2 + Cu_2Cl + NH_3 = C_4HCu_2 + NH_3HCl.$$

Zoodat dan toch ten slotte het ligchaam zuurstofvrij door hem bereid is. Hiertoe is echter noodzakelijk, dat men de koperoplossing bereide door Cu_2O in geconcentreerd HCl op te lossen, een overmaat van met waterstof gereduceerd koperdraaisel snel toe te voegen, en deze solutie goed buiten toetreding van de lucht te houden.

Om zonder gevaar het acetylene vrij te krijgen is het voldoende, dat men de koperverbinding nog in vochtigen staat in een kolfje brengt, zoutzuur toevoegt en zacht verhit. Men schudt vervolgens het gas met een weinig potasch, om het te zuiveren.

Het acetylene gaf aanleiding tot vele opmerkingen. Het bevat het minst waterstof onder alle koolwaterstoffen, die als gassen optreden: eene omstandigheid, die zijne stabiliteit verklaart. Zijne honderddeelige zamenstelling komt overeen met die van benzol en styrol, maar deze ligchamen zijn vloeibaar en hunne dampen meer gecondenseerd.

Hoe het zij, koolstof had zich met waterstof vereenigd, en onmiddellijk. De verbinding, zooals door de analysen werd uitgemaakt, was C_4H_2.

Thans was het de vraag, hoe men aan het acetylene twee atomen waterstof zoude toevoegen. Was dit doel bereikt en zwaar koolwaterstof uit acetylene bereid, dan was de synthese ook van *alcohol* uit de eenvoudige elementen bekend.

Verschillende pogingen werden door Berthelot aangewend, om die synthese te bewerkstelligen. Toe-

voeging van wordende waterstof meende hij, dat het gunstigste resultaat zoude opleveren.

Zoo behandelde hij de roode koperverbinding met natrium-amalgama en zink in een kali-solutie, doch er ontstond geen C_4H_4 [1]).

Ten slotte vroeg hij zich af, of wanneer hij twee reducerende zelfstandigheden, die theoretisch genomen ieder voor zich de omzetting in zwaar koolwaterstof zouden moeten bewerkstelligen, op het acetylene-koper liet inwerken, hij niet gunstigere resultaten zoude verkrijgen, en hij slaagde.

C_4HCu_2 namelijk, met ammoniak overgoten, zoude oppervlakkig beschouwd aanleiding geven tot de wording van CuO,NH_3 onder waterontleding. De vrijwordende waterstof zoude inwerken op het vrijwordende C_4H en er zoude zwaar koolwaterstof ontstaan. Dit heeft echter geen plaats.

De verwantschap van acetylene tot koper schijnt grooter te zijn, dan die van koper tot ammoniak.

Voegt men echter eene tweede zelfstandigheid, die zich op dergelijke wijze tot ammoniak verhoudt als koper, toe, dan ontstaat er na weinige oogenblikken eene aanzienlijke hoeveelheid zwaar koolwaterstof.

Hiertoe brengt men in een ballon, die voorzien is met een ontwikkelingsbuis, zinkpoeder, ammoniak en koper-acetylene en laat het geheel bij de gewone temperatuur staan.

Er heeft alsdan eene aanzienlijke gas-ontwikkeling plaats.

---

[1]) Leçons sur les méthodes générales de synthèse. 1864. pg. 94.

Dit gas is hoofdzakelijk aethylene. De scheikundige werkingen, die hier plaats hebben, worden naar Berthelot uitgedrukt door de volgende vergelijking:

$$C_4 HCu_2 + Zn + NH_4 O + 3 HO =$$
$$C_4 H_4 + Cu_2 O + ZnO\ NH_4 O + O.$$

Het gas, dat opgevangen wordt, is verontreinigd met waterstof en acetylene, door onmiddellijke substitutie ontstaan. Om de twee laatste gassen te verwijderen en de zwaar koolwaterstof in zuiveren staat te verkrijgen, wordt het mengsel met zijn volumen koperchloruur, opgelost in ammoniak, geschud. Alsdan wordt het acetylene in den vorm van koper-acetylene gepraecipiteerd. Het aethylene wordt opgelost. De oplossing wordt snel afgeschonken en tot de kookhitte gebragt, waarbij het aethylene ontwijkt, hetwelk boven water wordt opgevangen, boven water, omdat alsdan de aanhangende ammoniak daardoor wordt teruggehouden.

De laatste methode van toevoeging der waterstof van Berthelot is een geheel eigenaardige en verdiende daarom ook in een afzonderlijk hoofdstuk te worden besproken.

Twee metalen, die ongeveer op dezelfde wijze zich tegenover alcaliën gedragen, geven hier beiden een zoo gunstig resultaat, terwijl ieder op zich zelf geen verandering in het acetylene te weeg brengt.

Zoo wordt de ontwikkeling van waterstof bij de ontleding van ammoniak door Zn begunstigd door toevoeging van een weinig koolzuur zinkoxyde; zoo is de wordende waterstof krachtiger bij de ontleding van verdund zwavelzuur door Zn, wanneer men stukjes platina in de oplossing plaatst, of liever nog wanneer

men de zinkstrook met een weinig chloridum platini overgiet. Hier oefent de tegenwoordigheid van een schijnbaar neutraal ligchaam een krachtige werking uit. Bij de laatste proef van Berthelot echter hebben wij met twee zelfstandigheden te doen, die ieder voor zich ongeveer dezelfde werking uitoefenen, op zich zelf niet krachtig genoeg zijn, doch met elkander het vermogen bezitten, de redurende werking te volbrengen.

Wilden wij deze methode met eene andere vergelijken, die wij in de vorige hoofdstukken ontmoet hebben, zoo zoude die van Siewert en Harcourt, waardoor het grootste gedeelte van de stikstof der oplosbare nitraten in ammoniak wordt omgezet door zink en koper in alcalische solutie, er de meeste overeenkomst mede hebben, met dit verschil echter, dat wij hier met een verbinding te doen hebben van het ligchaam, waaraan de waterstof moet worden toegevoegd met een der metalen, wier praesentie gunstig inwerkt n. m. het koper-acetylene; terwijl de nitraten geheel op zich zelven en vrij aan de inwerking der waterstof worden blootgesteld.

Een derde arbeid zette de kroon op Berthelot's onderzoekingen.

Hij beantwoorde namelijk de vraag, hoe twee atomen waterstof aan de gevormde $C_4 H_4$ door de waterstof in statu nascenti konden worden toegevoegd. Ook zijne methode, om dit doel te bereiken, staat geheel op zich zelve, is van algemeene toepassing en stelt het verband daar tusschen de synthese der alcoholen, uit koolwaterstoffen van den algemeenen vorm $C_{2n} H_{2n+2}$ en de synthese der eenvoudige elementen.

Tot het bereiken van dit doel wordt vereischt, dat op eene verbinding van zwaar koolwaterstof de wordende

waterstof onder geheel eigenaardige omstandigheden inwerkt.

Deze verbinding is die met bromium of jodium.

Om het eerste ligchaam te bereiden, worden 500 volumina C_4H_4 door een volumen Br gevoerd, het gevormde sterk riekende olieachtige ligchaam met kaliloog geschud en het broom-aethylene afgepipetteerd.

Het bromium moet nu door wordende waterstof worden gesubstitueerd naar de vergelijking:

$$C_4H_4Br_2 + H_2 = C_4H_6 + Br_2.$$

Het eerste denkbeeld, dat bij ons opkomt, is het bromuur te behandelen met natrium-amalgama en water, of met zink en verdund zwavelzuur. Met deze middelen verkreeg Berthelot geen resultaat.

Toen hij de verbinding met water en zink bij eene hooge temperatuur behandelde, verkreeg hij ontwikkeling van broomwaterstof. Men moet zich hier bedienen van een metaal, dat het water niet ontleedt door zijn verwantschap tot zuurstof alleen, maar hetwelk het water kan ontleden, terwijl een tweede verwantschap, zooals die van hydrogenium tot broomwaterstof, die ontleding ter zijde staat. Daarom wendde Berthelot 1) het koper aan, een metaal, dat door zijn verwantschap tot zuurstof alleen, niet ligt het water ontleedt, maar door den dubbelen invloed van die verwantschap en die van hydrogenium voor aethylene-bromuur de reactie bewerkstelligt.

Aethylene-bromuur, met koper verhit bij 200° tot 300° C, geeft een weinig aethylene-waterstof:

$$C_4H_4Br_2 + 8\,Cu + H_2O_2 = C_4H_6 + 2\,Cu_2Br + 2\,Cu_2O.$$

---

1) Leçons sur les méthodes générales de synthèse pg. 99.

Bij deze bewerking wordt altijd eene groote hoeveelheid koper-bromuur gevormd, naar de vergelijking:

$$C_4H_4Br_2 + 4\ Cu = C_4H_4 + 2\ Cu_2Br.$$

Om dus een gunstig resultaat te verkrijgen, moet men de tusschenkomst inroepen van een ligchaam, dat minder verwantschap heeft tot waterstof dan het bromium; het iodium b. v. Men zoude er dus toe gebragt worden, om een ioodverbinding in plaats van de broomverbinding aan de proef te onderwerpen. De ioodverbinding is echter zeer weinig stabiel, weshalve men die bij de proef liefst in staat van wording verlangt.

Om daartoe te komen, deed Berthelot op koper en water een mengsel van broom-aethylene en ioodkalium in aequivalent-verhouding inwerken.

De reactie, die alsdan plaats heeft, wordt uitgedrukt door de volgende vergelijking:

$$C_4H_4Br_2 + 2\ KI + 8\ Cu + H_2O_2 =$$
$$C_4H_6 + 2\ KBr + 2\ Cu_2I + 2\ Cu_2O.$$

Hierbij wordt altijd eene hoeveelheid bromium en aethylene door onmiddellijke decompositie uit de broomaethylene gevormd.

De bovengenoemde stoffen broom-aethylene, ioodkalium, water en koper worden in een gesloten buis gedurende 15 uren bij 275° verhit. De buis wordt voor de bewerking, wanneer de stoffen er in gebragt zijn, even verhit en van voren uitgetrokken tot een fijn buisje, dat wordt toegesmolten en door eene kleine stoot kan worden gebroken. Na de bewerking wordt de buis gebragt in een kwikbak en onder het kwik gebroken. In den kwikbak heeft men vooraf een klokje geplaatst, insgelijks met kwik gevuld.

Weldra ziet men boven het kwik in de klok gassen opstijgen. Het is een mengsel van aethylene en aethylene-waterstof. Men brengt de klok in een bak met water en schudt, na er wat bromium in gebragt te hebben, haar daarmede rond. Eene aanzienlijke hoeveelheid gas wordt door deze zelfstandigheid opgenomen. Dit is het aethylene. De aethylene-waterstof blijft terug.

Zichier de belangrijke rol, die de waterstof in staat van wording uitoefent op het gebied der synthetische scheikunde.

Melsens, de Belgische scheikundige, maakte het eerst gebruik van eene zelfstandigheid, die op zoo gemakkelijke en voordeelige wijze waterstof-ontwikkeling geeft (het natrium-amalgama), en verdient daarom zoowel aan het begin als bij het einde van dit geschrift te worden genoemd. Hij slaagde er in door middel van natrium-amalgama, de synthese van het azijnzuur te bewerkstelligen.

Kolbe vond in het jaar 1842, dat, wanneer men zwavelkoolstof met chloor te zamen door een gloeijende buis voert, er tweevoudige chloorkoolstof C_2Cl_4 ontstaat.

De zwavelkoolstof wordt, zooals bekend is, verkregen, wanneer men zwaveldamp over gloeijende kolen voert, derhalve kan men zeggen: den weg te kennen, om van de elementen C en Cl tot de verbinding C_2Cl_4 te komen.

De chloorkoolstof C_2Cl_4 wordt, wanneer men haar in dampvormigen staat door een gloeijende buis voert, in enkelvoudige chloorkoolstof C_2Cl_2 en Cl_2 gesneden, zooals Kolbe en Regnault hebben bewezen.

Kolbe vond verder, dat indien men C_2Cl_2 onder een laag water met chloorgas te zamen aan de inwerking van het zonnelicht blootstelt, zich driemaal gechloordazijnzuur vormt, naar de vergelijking:

$$C_4Cl_4 + 4\ HO + 2\ Cl = C_4Cl_3HO_4 + 3\ HCl.$$

Melsens behandelde het eerst dit laatste product met de eigenaardige zelfstandigheid, die ontelbare malen op dit oogenblik door alle scheikundigen wordt aangewend, (het natrium-amalgama) en verkreeg azijnzuur en chloornatrium; drie aeq. Cl. werden door drie aeq. H gesubstitueerd.

Niet minder verrassend was de inwerking van wordende waterstof op dezelfde tweevoudige chloorkoolstof, het eerste door Geuther (1858) bekend gemaakt, waardoor men tot de eerste synthese van een drieatomig ligchaam van den typus $\frac{H_3}{H_3}$ gekomen is. Hij bevond, dat bij de inwerking van zink en verdund zwavelzuur op het laatste ligchaam chloroform ontstaat.

THESES.

I.

Het is waarschijnlijk, dat de methode van Maly, om uit NH_4O,CO_2 tot mierenzuur te komen, aanleiding geeft tot de synthese van alle homologe vetzuren. (Dissertatie).

II.

Nitras Argenti is een slecht reactief op PH_3. (Dissertatie).

III.

De benaming van electrische waterstof is slechts toepasselijk op die waterstof, welke door spanningselectriciteit van toestand veranderd is. (Dissertatie).

IV.

Eene algemeene vergelijking tusschen de methoden, bij de synthese van anorganische ligchamen, en bij die van organische ligchamen gebruikelijk, is niet te maken. (Berthelot, Leçons sur les méthodes générales de synthése 1864).

V.

Bij het titreren is het gebruik van klemkranen ten zeerste af te keuren.

VI.

De bezinksels in de urine zijn een slechte rigtsnoer voor den geneeskundige, ter beoordeeling van de stofwisseling der lijders. (Dr. L. Hermann, Leerboek der physiologie van den mensch).

VII.

Als soortelijk eenheidsgewigt van de gassen neme men het gewigt van gezuiverd hydrogenium. (Introduction to modern chemistry by A. W. Hofmann).

VIII.

De oudere zoowel als de nieuwere chemische schrijfwijze moet belangrijke veranderingen ondergaan. (Id. en Odling, Animal chemistry 1866).

IX.

Bij het onderwijs in de physica moet het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen in de eerste plaats worden uiteen gezet.

X.

De proeven van Tyndall zijn niet toereikend, om het bestaan van ultra-roode stralen te bewijzen. (Phil. trans. Jan.—Junij 1865.)

XI.

De zwarte strepen van het zonnespectrum kunnen slechts ontstaan door twee golfstelsels, die vóór elkander gelegen zijn, en waarvan de trillingstoestand dezelfde is. (Proeven van Kirchhof, Helmholtz en Tyndall).

XII.

Ter verklaring van de ligging van het noordsch diluvium is de theorie van Mather de aannemelijkste. (Staring. De bodem van Nederland).

XIII.

De delta van Kalimas is gevormd door de werking van de daarbij gelegene werkzame vulcanen en de zee. (Neues Zeitschrift für Mineral. und Geol. Jan. 1866).

XIV.

Het eiland Java verheft zich meer en meer boven de oppervlakte der zee.

XV.

De gronden, door Mohr (Geschichte der Erde, 1866) aangegeven, zijn niet toereikende om de gronden, die voeren tot het aannemen van een hoogere temperatuur der aarde in vroegere tijdperken, te niet te doen. (Bernard von Cotta. Die Geologie der Gegenwart. Leipzig, 1866).

XVI.

Bij elementair mathamatisch onderwijs trachte men onmiddellijk de leerlingen met de gronddenkbeelden der analytische meetkunde bekend te maken.

XVII.

Eene natuurlijke classificatie van de cryptogamen is gemakkelijker te verkrijgen, dan die der phanerogamen.

XVIII.

De onderscheiding tusschen plant en dier, die berust op het spontane contractie-vermogen van het dier, moet vervallen.

XIX.

De handhaving van het principe, „il faut croiser les races," leidt tot den ondergang dier rassen.

XX.

Het ontstaan der menschenrassen is door de theorie van Rolle en Darwin te verklaren.

XXI.

Bij eene kunstmatige classificatie der dieren is het zenuwstelsel van het meeste gewigt.

XXII.

Hetgeen schoon genoemd wordt, is niet altijd door navolging van de natuur geworden, maar is datgene, waarvan de deelen door één grootsten gemeenen deeler door den waarnemer kunnen worden gemeten. (Helmholtz. Die Lehre von den Tonempfindungen. Dr. Fock, Le canon de Polyclete).