Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Oxydatie van organische stoffen door kaliumpermanganaat

https://hdl.handle.net/1874/308865

OXYDATIE VAN ORGANISCHE STOFFEN DOOR KALIUMPERMANGANAAT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

J. G. IMHOF

A-qu-192-1932

OXYDATIE VAN ORGANISCHE STOFFEN DOOR KALIUMPERMANGANAAT

OXYDATIE VAN ORGANISCHE STOFFEN DOOR KALIUMPERMANGANAAT

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS DR. L. S. ORNSTEIN, HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP MAANDAG 13 JUNI 1932, DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

JACOBUS GERARDUS IMHOF

APOTHEKER

GEBOREN TE UTRECHT

1932

DRUKKERIJ Fa. SCHOTANUS & JENS, UTRECHT

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan mijn Ouders
Aan mijn Vrouw

Nil sine magno
vita labore dedit mortalibus.
(Horatius, Sat. I. 9. 59.)

Het stemt mij tot groote dankbaarheid, dat ik na een zeer wisselvalligen levensloop en een door vijf mobilisatiejaren onderbroken studietijd, naast een drukken werkkring dit proefschrift mocht voleindigen.

U Hoogleeraren, Oud-Hoogleeraren en Lectoren in de Wis- en Natuurkunde breng ik dank voor het van U genoten onderwijs.

In de eerste plaats geldt dit U, Hooggeleerde SCHOORL. Een voorrecht acht ik het, dat gij thans als mijn Promotor wilt optreden, nadat ik in vroegere jaren onder Uw leiding mijn studie voor apotheker mocht voltooien. Uw scherpzinnige en kritische opmerkingen bij de bespreking van de resultaten mijner onderzoekingen gemaakt, waren mij tot zeer veel nut en een richtsnoer bij de oplossing van menig probleem. Mijn groote erkentelijkheid betuig ik U daarvoor, alsmede voor de wijze waarop gij mij steeds tegemoet zijt getreden.

U Hooggeleerde DE GRAAFF, zeg ik hartelijk dank voor Uw helder en voortreffelijk onderricht in de pharmacognosie en de kennis der galenica, op college en practicum ontvangen.

Hooggeleerde KOLTHOFF, voor menige goede raadgeving en menigen op vriendschappelijke wijze gegeven wenk bij het begin van mijn werk, dank ik U ten zeerste. Al scheidt ons thans de Oceaan — in Uw vriendschap, reeds van onzen studententijd dateerende, blijf ik mij bij voortduring aanbevelen.

Zeergeleerde VAN VOORST, al is onze samenwerking van korteren duur geweest — aanvaard mijn hartelijken dank voor de belangstelling waarmede gij van het verloop van allerlei experimenten kennis hebt genomen, terwijl gij tijd noch moeite daarvoor gespaard hebt. Dank zij Uw origineele gaven was menige door U getrokken conclusie voor mij van groote waarde.

Zeergeleerde VAN DUIN, met erkentelijkheid denk ik terug aan de leerzame gesprekken die ik met U mocht voeren, alsmede voor de groote belangstelling in mijn werk betoond.

Waarde CRAMER, voor Uwe medewerking bij het verrichten van microscopische onderzoekingen betuig ik U gaarne mijn vriendelijken dank.

U Hooggeleerde COHEN en VAN ROMBURGH, ben ik ten zeerste erkentelijk voor het eens van U genoten onderwijs in de physische en organische chemie.

Hooggeleerde WENT en PULLE, met groote voldoening zal ik steeds terugdenken aan Uw interessante colleges over de physiologie, morphologie en systematiek der planten.

Hooggeleerde NIERSTRASZ, het is mij een behoefte om ook U dank te zeggen voor het van U ontvangen onderwijs in de vergelijkende anatomie en parasitologie waardoor gij veel belangstelling tot de zoölogie bij mij wist te wekken.

Zeergeleerde STRENGERS, met genoegen denk ik terug aan den tijd, dat ik Uw heldere colleges in de anorganische chemie mocht volgen.

Aangezien mijn onderzoek bij tusschenpoozen moest gedaan worden, was het mij zeer aangenaam dat het Bestuur der Chr. H. B. S. te Utrecht mij gelegenheid schonk, dit tusschen mijn andere werkzaamheden door, in het laboratorium van de school te verrichten; ik betuig het daarvoor gaarne mijn vriendelijken dank.

Ten slotte betuig ik mijn oud-leerlingen J. SPARENBURG, chem. cand. en B. A. L. JANSEN, pharm. cand. mijn erkentelijkheid voor hun vriendelijke hulp, mij bewezen bij de uitvoering van menig experiment.

Een bijzondere vreugde is het mij dat gij, mijn Ouders, getuigen moogt zijn van dezen voor mij zoo gewichtigen dag.

Deze bladzijde zou onvolledig zijn, indien ik U, mijne vrienden uit mijn „militaire jaren" en uit den achter mij liggenden studietijd, niet noemde.

INHOUD.

Pag.

Inleiding 11

HOOFDSTUK I.

Eenbasische aliphatische zuren 18

HOOFDSTUK II.

Tweebasische aliphatische zuren 31

HOOFDSTUK III.

Oxyzuren, ketonzuren en onverzadigde zuren der aliphatische reeks 41

HOOFDSTUK IV.

Aromatische zuren en esters 59

HOOFDSTUK V.

Aliphatische alcoholen 73

HOOFDSTUK VI.

Aldehyden en ketonen 94

HOOFDSTUK VII.

Phenolen en nitrophenolen 102

HOOFDSTUK VIII.

Eenige stikstofhoudende lichamen 118

Overzicht der resultaten 129

Alphabetisch register 137

INLEIDING.

Uit de handboeken der titreeranalyse [1]) blijkt duidelijk hoe belangrijk de plaats is, die het kaliumpermanganaat als oxydometrisch reagens inneemt.

Niet alleen blijkt het mogelijk, een groot aantal anorganische stoffen quantitatief met behulp van kaliumpermanganaat te bepalen, maar ook verschillende organische. Zoo wordt bijv., oxaalzuur, onder goed reproduceerbare omstandigheden, tot koolzuur en water geoxydeerd en als oertiterstof gebruikt.

Van vele organische stoffen kan in het geheel niet worden gezegd, dat van een eenvoudige oxydatie door permanganaat sprake is. Wel zijn van een groot aantal organische verbindingen de omstandigheden bestudeerd onder welke de oxydatie verloopt, maar van een uniform opgezet onderzoek, dat zich over een groot aantal stoffen uitstrekt, is tot nu toe geen sprake geweest.

Het leek ons daarom gewenscht een dergelijk onderzoek in te stellen, waarbij het wel vanzelfsprekend is, dat men zich in verschillende opzichten moet beperken.

In de eerste plaats kan men niet anders dan een greep doen uit het groot aantal verbindingen, dat de organische chemie oplevert.

In de tweede plaats werden in afwijking van de literatuur [2]) waarin men bijna steeds de oxydaties met permanganaat vindt uitgevoerd bij hoogere temperatuur, alle bepalingen uitsluitend verricht bij kamertemperatuur (15—20° C.). Bekend toch is dat kaliumpermanganaat-oplossingen bij verwarming aan niet onbelangrijke ontleding onderworpen zijn. Uitvoerige onderzoekingen hieromtrent zijn door *Kolthoff* verricht. Bij kooktemperatuur is de ontleding van een neutrale permanganaat-oplossing zeer gering,

---

[1]) Zie o.a. *Kolthoff:* Die Massanalyse; *Beckurts:* Die Methoden der Massanalyse.

[2]) Zie literatuuroverzicht blz. 17.

maar zuur zoowel als loog bevorderen haar, terwijl zij bijzonder sterk is in zuur milieu bij aanwezigheid van mangano. En onder deze laatste omstandigheid werkt men juist wanneer men een stof in zuur milieu bij hoogere temperatuur oxydeert. Het is dan ook principieel verkeerd om bepalingen uit te voeren, waarbij de te onderzoeken stof in zuur milieu wordt gekookt of verwarmd met een overmaat permanganaat, daar het zuurstofverlies van het oxydans zeer aanzienlijk kan zijn en men den titer der oplossing niet onder dezelfde omstandigheden kan bepalen. Anders is dit echter, wanneer men in koude, zure (of onder omstandigheden alkalische) oplossing werkt, waarbij de ontleding van het oxydans veel geringer en zelfs te verwaarloozen is. Het bezwaar, dat de methode langer duurt dan die bij hoogere temperatuur, wordt gecompenseerd door het feit dat zij eenvoudiger uitvoerbaar is en nauwkeuriger resultaten geeft.

Ten einde de hoogst mogelijke oxydatie van de onderzochte stof te bereiken, is steeds eerst het kaliumpermanganaat gedurende 24 uur in alkalische oplossing toegepast en daarna nog bovendien gedurende 2 uur in zwavelzure oplossing. In sommige gevallen gaat nl. de alkalische oxydatie niet tot de eindproducten CO_2 en H_2O, maar blijft b.v. stilstaan bij de vorming van oxaalzuur, dat daarna in zuur milieu verder wordt geoxydeerd.

Intusschen meenden wij, dat het voor een goed inzicht in de verloopende reacties beslist noodzakelijk was, de oxydatie met behulp van kaliumpermanganaat zoowel in alkalisch, neutraal als zuur milieu uit te voeren, bij alle te onderzoeken stoffen. Uit de verkregen resultaten (zie blz. 132) blijkt nader hoe het verloop eener reactie dikwijls in sterke mate afhangt van het milieu.

Te verwonderen is zulks niet. De in zuur milieu verloopende reactie:

$$2\ MnO_4' + 6\ H^{\cdot} \rightarrow 2\ Mn^{\cdot\cdot} + 3\ H_2O + 5\ O$$

is verschillend van die in alkalisch milieu:

$$2\ MnO_4' + H_2O \rightarrow 2\ OH' + 2\ MnO_2 + 3\ O$$

en bij iedere reactie behoort dus een andere oxydatiepotentiaal.

Opgemerkt moet worden dat bij de laatste reactievergelijking de OH'-concentratie stijgt. Indien dus in het vervolg over „neutraal milieu" gesproken wordt, is dit niet geheel juist en is eigenlijk van een geringe alkaliteit sprake.

Men kan echter in vele gevallen bij de reacties die in sterker alkalisch milieu werden uitgevoerd, zeer duidelijke verschillen waarnemen met de „neutrale" reacties, hetgeen bewijst, dat het oxydatieverloop van de alkaliteit afhangt.

De uitkomsten werden uitgedrukt als het *oxydatiegetal* d.i. in het algemeen het getal, dat aangeeft hoeveel gramatomen zuurstof verbruikt worden per grammolecule organische stof, indien deze volledig tot koolzuur en water wordt omgezet. [1])

Er bestaat o.i. geen bezwaar tegen bij andere oxydaties die volgens een stoechiometrische vergelijking verloopen, eveneens van oxydatiegetal te spreken.

Pikrinezuur b.v. wordt geoxydeerd volgens de vergelijking

$$C_6H_2(NO_2)_3OH + 14\,O \rightarrow 3\,HNO_3 + 6\,CO_2$$

en levert dus als afbraakproducten salpeterzuur en koolzuur.

Het is geheel in overeenstemming met de reeds boven genoemde definitie om het oxydatiegetal van pikrinezuur = 14 te nemen.

Ook kan men in sommige gevallen spreken van verschillende oxydatiegetallen bij eenzelfde stof. Een paar voorbeelden mogen dit toelichten.

Glycerine kan in alkalisch milieu door permanganaat geoxydeerd worden tot oxaalzuur:

$$C_3H_5(OH)_3 + 6\,O \rightarrow CO_2 + COOH.COOH + 3H_2O$$

(oxydatiegetal 6),

in zuur milieu daarentegen treedt oxydatie tot koolzuur en water op:

$$C_3H_5(OH)_3 + 7\,O \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$$ (oxydatiegetal 7).

Het bleek mogelijk (zie blz. 77) aethylalcohol onder bepaalde omstandigheden tot azijnzuur te oxydeeren:

$CH_3CH_2OH + 2\,O \rightarrow CH_3COOH + H_2O$ (oxydatiegetal 2).

Alle bepalingen werden ten minste in duplo uitgevoerd waarbij tevens een blanco-proef werd ingesteld.

Nog zij opgemerkt, dat hoewel het onderzoek in het algemeen

---

[1]) Indien men, in overeenstemming met de begrippen verzeepingsgetal en verzeepingsnorm, wil spreken van oxydatiegetal en oxydatienorm, kan men voor het eerste nemen het aantal (milli)grammen zuurstof, verbruikt per 100 (milli)gram stof en voor het tweede het aantal gramaequivalenten verbruikte zuurstof per grammolecule stof.

zuiver analytisch werd gehouden, in tal van gevallen werd nagegaan welke tusschenproducten in alkalisch milieu ontstonden.

Voorschrift ter bepaling van het oxydatiegetal [1]).

Aan een bepaald volume der oplossing van de organische stof wordt een ruime overmaat permanganaat toegevoegd, b.v. 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat en 10 cm.^{3} 4 N natronloog. Na 24 uur staan in een gesloten kolf met ingeslepen stop wordt zuur gemaakt met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en laat men nog eenige uren koud staan. Daarna wordt het permanganaat jodometrisch teruggetitreerd, door aan de vloeistof een overmaat kaliumjodideoplossing toe te voegen en onmiddellijk met 0,1 N thio te titreeren.

Bovengenoemd voorschrift wordt in het vervolg ter verkorting als *standaardproef* aangegeven.

Voorschrift voor het bepalen van de in alkalisch, neutraal en zuur milieu verbruikte hoeveelheid zuurstof.

In alkalisch milieu:

Bij 10 cm.^{3} oplossing wordt 10 cm.^{3} 4 N natronloog en 25 cm.^{3} (c.q. 50 cm.^{3}) 0,1 N permanganaat gevoegd. Na inwerking van 2 of 24 uur wordt kaliumjodideoplossing in overmaat toegevoegd, daarna aangezuurd met 4 N zwavelzuur en onmiddellijk met 0,1 N thio getitreerd.

In neutraal milieu:

Hetzelfde voorschrift als aangegeven voor alkalisch milieu werd gevolgd met dit verschil dat geen 10 cm.^{3} 4 N natronloog werd toegevoegd. Slechts indien noodig neutraliseerden wij de oplossing met de benoodigde hoeveelheid 0,1 N natronloog.

Intusschen neme men in aanmerking dat de naam „neutraal milieu" hier niet geheel op zijn plaats is omdat tijdens het reactieverloop de vloeistof zwak alkalisch kan worden.

In zuur milieu:

Bij 10 cm.^{3} oplossing wordt 10 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en 25 cm.^{3}

---

[1]) *Schoorl.* Organische Analyse II, pag. 14 (1921).

(c.q. 50 cm.^{3}) 0,1 N permanganaat gevoegd. Na inwerking van 2 of 24 uur wordt kaliumjodideoplossing in overmaat toegevoegd en onmiddellijk met 0,1 N thio getitreerd.

Voorschrift voor de gravimetrische en titrimetrische bepaling van het bij alkalische oxydatie gevormde oxaalzuur.

a. gravimetrisch.

Een oplossing van 100 mg stof in 100 cm.^{3} water, wordt bedeeld met 100 cm.^{3} 4 N natronloog en 25 cm.^{3} N kaliumpermanganaat. Na 24 uur wordt de overmaat permanganaat door voorzichtige toevoeging van een 3 %-waterstofperoxydeoplossing, als mangaandioxyde neergeslagen. Vervolgens wordt met behulp van azijnzuur het grootste gedeelte van de loog voorzichtig geneutraliseerd (om filtratie door een papieren filter mogelijk te maken), de vloeistof afgefiltreerd van het mangaandioxyde en het neerslag uitgewasschen. Het filtraat wordt na aanzuren met azijnzuur aan de kook gebracht en door langzame toevoeging van een 5 %-calciumacetaatoplossing gepraecipiteerd. Na 24 uur staan wordt het calciumoxalaat door een filtreerkroes van Jenaglas 1G3 afgezogen en na droging bij 105° C. tot constant gewicht als $CaC_2O_4.H_2O$ gewogen (methode *Goy*, Ch. Z. **37**, 1337 (1913)). Het volgens deze methode gepraecipiteerde calciumoxalaat is fraai grofkristallijn en kan snel worden gefiltreerd.

b. titrimetrisch.

Het bij *a.* ontstane calciumoxalaat wordt overgoten met warm verdund zwavelzuur en de ontstane oplossing met 0,1 N permanganaat getitreerd.

Opmerking: De titrimetrische methode dient ter nadere contrôle van de gravimetrische. Beide methoden leverden hetzelfde resultaat, hetgeen er op wijst dat het onder *a.* verkregen neerslag inderdaad $CaC_2O_4.H_2O$ is.

Gebruikte oplossingen.

a. 0,1 N kaliumpermanganaat. Uitgegaan werd van „permanganas kalicus pro analyse", dat opgelost werd in gedestilleerd water in een vooraf door zwavelzuur en bichromaat gereinigde kolf. Na enkele dagen werd de vloeistof afgeheveld, de titer bepaald op

oxaalzuur en gecontroleerd op 0,1 N thiosulfaat. Bewaring had plaats in het donker [1]).

b. 0,1 N thiosulfaat. Uitgegaan werd van „hyposulfis natricus pro analyse", dat opgelost werd in versch gedestilleerd water in een vooraf door bichromaat en zwavelzuur gereinigde kolf. De titer werd bepaald op omgekristalliseerd kaliumjodaat. De vloeistof werd bewaard in het donker.

c. zwavelzuur S.G. 1,84 stikstofvrij, pro analyse.

d. zoutzuur S.G. 1,19 pro analyse.

e. natriumhydroxyde puriss. pro analyse.

f. kaliumjodideoplossing (1 : 5).

g. stijfseloplossing [2]).

---

[1]) *Kolthoff.* Die Massanalyse I, pag. 212 (1927).

[2]) Ned. Pharmacopee, Ed. V, pag. 572.

LITERATUUROVERZICHT DER INLEIDING.

Margueritte. Compt. rend. **22**, 587 (1846).
Bussy. J. pharm. chim. 321 (1847).
Hempel. Mémoire sur l' emploi de l' acide oxalique dans les dosages à liqueurs titrées, Lausanne (1853).
Péan de St. Gilles. Ann. chim. phys. [3] **55**, 374 (1859).
Schulze. Arch. Pharm. **185**, 12 (1868).
Jones. J. Chem. Soc. 95 (1878).
Grützner. Arch. Pharm. **230**, 321 (1892).
Gooch en *Danner.* Am. J. Sci. Arts [3] **44**, 301 (1893).
Morse, Hopkins en *Walker.* Am. Chem. J. **18**, 401 (1896).
Crotogino. Z. anorg. allgem. Chem. **24**, 225 (1900).
Gailhat. Bull. soc. chim. [3] **25**, 395 (1902).
Gardner, North en *Naylor.* J. Soc. Chem. Ind. **23**, 599 (1904).
Skrabal. Z. anorg. allgem. Chem. **42**. 1 (1904).
Lunge. Z. angew. Chem. **18**, 1520 (1905).
Skrabal. Monatsh. **27**, 535 (1906).
Vorländer, Blau en *Wallis.* Ann. **345**, 261 (1906).
Sarkar en *Dutta.* Z. anorg. allgem. Chem. **67**, 225 (1910).
Noll. Z. angew. Chem. **24**, 1509 (1911).
Hetper. Z. anal. Chem. **50**, 343 (1911).
Hetper. Z. anal. Chem. **51**, 409 (1912).
Halverson en *Olof Bergeius.* Am. J. Pharm. 358 (1918).
Holluta. Z. physik. Chem. **101**, 34 (1922).
Holluta. Z. physik. Chem. **102**, 276 (1922).
Bruhns. Chem.-Ztg. **47**, 613 (1923).
Holluta. Z. physik. Chem. **113**, 464 (1924).
Holluta. Z. physik. Chem. **115**, 137 (1925).
Kuhn, Winterstein en *László Karlovitz.* Helv. Chim. Acta [12] 64 (1929).

HOOFDSTUK I.

EENWAARDIGE ALIPHATISCHE ZUREN.

Mierenzuur	*Propionzuur*	*Caprinezuur*
Azijnzuur	*Boterzuur*	*Palmitinezuur*
Monochloorazijnzuur	*i-Valeriaanzuur*	*Stearinezuur*
Dichloorazijnzuur	*Capronzuur*	
Trichloorazijnzuur	*Caprylzuur*	

Mierenzuur

$HCOOH = 46$

Péan de St. Gilles [1]) vond, dat mierenzuur in alkalisch milieu door kaliumpermanganaat quantitatief tot koolzuur en water wordt geoxydeerd.

Berthelot [2]) heeft er op gewezen, dat mierenzuur zoowel in zuur als in alkalisch milieu door permanganaat omgezet wordt.

Lieben [3]) heeft op de oxydatie in alkalisch milieu een methode gegrond om mierenzuur te titreeren.

Rupp [4]) wijst er nog eens op, dat de oxydatie met alkalisch permanganaat veel vlugger verloopt dan in zuur milieu.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „acidum formicicum 25 %". Het praeparaat was vrij van oxaalzuur en azijnzuur. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 26,33 g mierenzuur per 100 cm.[3]

---

[1]) *Péan de St. Gilles.* Ann. chim. phys. (3) **55**, 388 (1859).

[2]) *Berthelot.* Ann. Suppl. VI 181 (1868). Bull. soc. chim. (2) 8, 390 (1867).

[3]) *Lieben.* Monatsh. **14**, 746 (1893).

[4]) *Rupp.* Z. anal. Chem. **45**, 687 (1906).

De afwezigheid van oxaalzuur bleek als volgt: 1 g stof werd met 5 cm.^{3} water verdund en daarna met ammonia geneutraliseerd. Toevoeging van calciumchlorideoplossing deed geen neerslag ontstaan, ook niet na 24 uur.

Azijnzuur was blijkens de volgende proef afwezig: 1 g stof met 1,5 g geel kwikoxyde en 5 cm.^{3} water 10 minuten gekookt, gaf na filtratie een vloeistof die neutraal reageerde.

Indien mierenzuur door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, luidt de reactie-vergelijking:

$$CH_2O_2 + O \rightarrow CO_2 + H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 2,633g mierenzuur tot 1 liter, verkregen door 10 cm.^{3} van het praeparaat te verdunnen tot 1 liter.

Deze oplossing was dus $\frac{2633}{46} = 57{,}24$ millimolair; 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $2 \times 5{,}724 = 11{,}45$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 11,55 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou dus vereischt hebben $\frac{11{,}55 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}5724} = 1{,}01$ O.

Mierenzuur wordt dus volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

Het nader onderzoek der oxydatie in alkalisch, zuur en neutraal milieu is kortheidshalve samengevat in de volgende tabellen, waarin in de eerste kolom de aard van het milieu is aangegeven.

Alkalisch wil zeggen, dat toegevoegd werd 10 cm.^{3} 4 N NaOH; *zuur* geeft aan, de toevoeging van 10 cm.^{3} 4 N H_2SO_4, terwijl *neutraal* beteekent, dat juist zooveel 0,1 N NaOH werd toegevoegd dat de vloeistof neutraal reageerde.

In de laatste kolom staat onder O het aantal gramatomen zuurstof dat per grammolecule stof werd verbruikt.

De proeven werden uitgevoerd met 10 cm.^{3} der gemaakte oplossing.

Deze methode van aangeven is ook in de volgende tabellen in dit proefschrift gevolgd.

Het onderzoek gaf als resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	1	0,65 en 0,67
„	25 „	2	0,76 „ 0,77
„	25 „	24	0,98 „ 0,98
„	50 „	24	1,01 „ 1,01
neutraal	25 cm.³	1	0,97 en 0,97
„	25 „	2	0,98 „ 0,98
„	25 „	24	1,00 „ 0,99
zuur	25 cm.³	1	0,29 en 0,29
„	25 „	2	0,39 „ 0,40
„	25 „	24	0,90 „ 0,90

Conclusies: Onze waarnemingen loopen parallel met de mededeelingen van *Berthelot, Lieben* en *Rupp* (l. c.).

De oxydatie van mierenzuur met permanganaat verloopt het snelst in neutraal milieu; het langzaamst in zuur milieu.

Bij het uitvoeren van de standaardproef is de oxydatie van mierenzuur reeds geheel afgeloopen na 24 uur alkalisch staan.

Neutrale oxydatie gedurende 2 uur is dus de eenvoudigste methode, om mierenzuur bij kamertemperatuur quantitatief om te zetten in CO_2 en H_2O.

Azijnzuur

$CH_3COOH = 60$

Volgens *Berthelot* [1]) wordt azijnzuur, zoowel in neutraal als in zuur milieu, bij kooktemperatuur door kaliumpermanganaat merkbaar geoxydeerd tot koolzuur en water, hetgeen door *Margulies* [2]) wordt bevestigd.

[1]) *Berthelot*. Ann. Suppl. VI, 181 (1868).

[2]) *Margulies*. Monatsh. **15**, 275 (1894).

In alkalisch milieu verloopt bij 100° C. de volgende reactie:

$$C_2H_4O_2 + 3\,O \rightarrow COOHCOOH + H_2O$$

Deze reactie is bij gewone temperatuur nagenoeg niet aantoonbaar. Ook *Lossen* [1]) kon bij droogdampen van een acetaat met alkalisch permanganaat, oxalaat verkrijgen.

Eigen onderzoek.

Het praeparaat had als stolpunt 16,6° C. De afwezigheid van mierenzuur en andere oxydeerbare stoffen werd geconstateerd volgens de Ned. Pharmacopee Ed. V. Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,9 %.

Indien azijnzuur door permanganaat volledig geoxydeerd werd, zou de reactievergelijking luiden:

$$C_2H_4O_2 + 4\,O \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g azijnzuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{999}{60} = 16{,}6$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande oxydatievergelijking $8 \times 1{,}66 =$ 13,28 cm.³ 0,1 N permanganaat nemen.

De proef leerde dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat verbruikt hadden.

Voor nader onderzoek werd de standaardproef herhaald met een grootere hoeveelheid stof, nl. 1 g, waarbij werd gevonden:

na 24 uur alkalisch, 0,001 O,
na 24 uur alkalisch + 2 uur zuur, 0,002 O.

Azijnzuur is dus stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat bij kamertemperatuur.

Monochloorazijnzuur

$$CH_2ClCOOH = 94{,}5$$

Uitgegaan werd van een praeparaat „Merck".

Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 100,0 %.

---

[1]) *Lossen.* Ann. 148, 174 (1868).

Een voorloopige proef wees er op, dat de stof door permanganaat niet geoxydeerd wordt.

Er werd een oplossing gemaakt van 150 mg monochloorazijnzuur tot 100 cm.^{3} Deze oplossing was dus $\frac{1500}{94,5} = 15,87$ millimolair.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 0,20 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou dus vereischt hebben $\frac{0,20 \times 0,1}{2 \times 0,1588} = 0,063$ O.

Tot nader onderzoek werd de proef herhaald met 1 g stof. Gevonden werd:

na 24 uur alkalisch,	0,07 O,
na 24 uur alkalisch + 2 uur zuur,	0,08 O,
na 72 uur alkalisch + 24 uur zuur,	0,08 O.

Monochloorazijnzuur is dus practisch stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat bij kamertemperatuur.

Dichloorazijnzuur

$CHCl_2COOH = 129$

Uitgegaan werd van „acidum dichloraceticum purum (Merck)". Het praeparaat werd gerectificeerd op het kookpunt: 190,5 C°. Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 100,1 %.

Ook hier wees een voorloopige proef uit, dat de stof evenals monochloorazijnzuur, door permanganaat niet geoxydeerd wordt.

Opgelost werd 1 g dichloorazijnzuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1001}{129} = 7,76$ millimolair.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat verbruikt hadden.

De standaardproef, herhaald met 1 g stof, gaf als resultaat:

na 24 uur alkalisch,	0,04 O,
na 24 uur alkalisch + 2 uur zuur,	0,08 O.

na 72 uur alkalisch + 24 uur zuur, 0,10 O.

Dichloorazijnzuur is dus practisch stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat bij kamertemperatuur.

Trichloorazijnzuur

$CCl_3COOH = 163{,}5$

Uitgegaan werd van een praeparaat „Merck". De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden 100,0 %.

Een voorloopige proef wees uit dat trichloorazijnzuur door permanganaat niet geoxydeerd wordt.

Er werd een oplossing gemaakt van 330 mg trichloorazijnzuur tot 100 cm.³ Deze oplossing was dus $\frac{3300}{163{,}5} = 20{,}18$ millimolair.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 0,05 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou dus vereischt hebben: $\frac{0{,}05 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}2018} = 0{,}012$ O.

Dezelfde proef, herhaald met 1 g stof gaf als resultaat:

na 24 uur alkalisch,	0,005 O,
na 24 uur alkalisch + 2 uur zuur,	0,007 O,
na 72 uur alkalisch + 24 uur zuur,	0,006 O.

Trichloorazijnzuur is dus stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat bij kamertemperatuur.

Propionzuur

$C_2H_5COOH = 74$

Propionzuur geeft volgens *Margulies* [1]) met natriumcarbonaathoudende kaliumpermanganaatoplossing oxaalzuur en met zure permanganaatoplossing azijnzuur.

Przewalsky [2]) vermeldt, dat propionzuur bij kamertemperatuur langzaam en bij 37° C. sneller wordt geoxydeerd tot koolzuur en oxaalzuur.

---

[1]) *Margulies.* Monatsh. **15**, 275 (1894).

[2]) *Przewalsky.* J. prakt. Chem. (2) 88, 501 (1913).

Eigen onderzoek.

Het praeparaat werd gezuiverd door destillatie over eenige fijngewreven kristallen permanganaat. Kookpunt 141° C. Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,2 %.

Aannemende dat propionzuur door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, kan men de reactie weergeven door de vergelijking:

$$C_3H_6O_2 + 7\,O \rightarrow 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g propionzuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{992}{74} = 13{,}40$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $14 \times 1{,}34 = 18{,}76$ cm.³ 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat genomen hadden.

Ter nadere contrôle werd de proef herhaald met 1 g propionzuur en gevonden:

na 24 uur alkalisch,	0,018 O,
na 24 uur alkalisch + 2 uur zuur,	0,031 O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Propionzuur is practisch dus stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat bij kamertemperatuur.

Boterzuur

$$C_3H_7COOH = 88$$

Berthelot [1]) vond, dat bij oxydatie met alkalisch permanganaat bij 100° C. uit boterzuur ontstaan: koolzuur, oxaalzuur en een weinig barnsteenzuur. Hij vermeldt dat deze oxydatie bij kamertemperatuur langzaam verloopt. Ook ontstaan azijnzuur en propionzuur.

Meyer [2]) vermeldt gedeeltelijke oxydatie tot koolzuur.

Margulies [3]) constateerde bij oxydatie met natriumcarbonaat-

[1]) *Berthelot.* Ann. Suppl. VI, 181 (1868).

[2]) *Meyer.* Ann. **219**, 240 (1883).

[3]) *Margulies.* Monatsh. **15**, 273 (1894).

houdende permanganaatoplossing, vorming van azijnzuur en oxaalzuur; in zwavelzuur milieu daarentegen ontstond wel azijnzuur, maar geen oxaalzuur.

Przewalsky [1]) deelt mede, dat alkalisch permanganaat bij kamertemperatuur langzaam en bij 37° C. sneller oxydeert, onder vorming van oxaalzuur en waarschijnlijk ook van propionzuur.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van een praeparaat „Kahlbaum". Kookpunt 162° C. Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,8 %.

Indien boterzuur volledig geoxydeerd werd tot CO_2 en H_2O, zou de reactievergelijking luiden:

$$C_4H_8O_2 + 10\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g boterzuur tot $^1/_2$ liter. De oplossing was dus $\frac{1996}{88} = 22{,}68$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden dus volgens bovenstaande vergelijking
$20 \times 2{,}268 = 45{,}36$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat nemen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm^3. 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat verbruikt hadden.

Ter nadere oriëntatie werd 1 g boterzuur aan de standaardproef onderworpen. Gevonden werd:

na 24 uur alkalisch, 0,017 O,
na 24 uur alkalisch + 2 uur zuur, 0,024 O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Boterzuur is dus practisch stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat bij kamertemperatuur.

i-Valeriaanzuur

$$C_4H_9COOH = 102$$

Przewalsky [1]) vond bij oxydatie door alkalisch permanganaat bij kamertemperatuur, oxaalzuur en barnsteenzuur. Bij 37° C. daarentegen, vond hij propionzuur, boterzuur, azijnzuur, oxaalzuur en

[1]) *Przewalsky*. J. prakt. Chem. (2) 88, 501 (1913).

barnsteenzuur, waaruit blijkt dat de oxydatieve afbraak een ingewikkeld verloop heeft.

Eigen onderzoek.

Het praeparaat werd gezuiverd door destillatie over eenige fijngewreven kristallen permanganaat. Kookpunt 176° C. Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,4 %.

Aannemende dat i-valeriaanzuur door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, luidt de reactievergelijking:

$$C_5H_{10}O_2 + 13\,O \rightarrow 5\,CO_2 + 5\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g tot 1 liter. De oplossing was dus $\frac{994}{102} = 9{,}74$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $26 \times 0{,}974 = 25{,}32$ cm.³ 0,1 N permanganaat nemen.

De proef leerde dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 0,15 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou dus vereischt hebben: $\frac{0{,}15 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0974} = 0{,}077$ O.

Voor nader onderzoek werd de proef herhaald met 1 g i-valeriaanzuur en gevonden:

na 24 uur alkalisch,	0,035 O,
na 24 uur alkalisch en 2 uur zuur,	0,078 O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28). i-Valeriaanzuur is dus practisch stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat bij kamertemperatuur.

Capronzuur

$$C_5H_{11}COOH = 116$$

Przewalsky [1]) vermeldt, dat bij oxydatie met alkalisch permanganaat bij kamertemperatuur ontstaan: boterzuur, valeriaanzuur, oxaalzuur en barnsteenzuur. Bij oxydatie bij 37° C. werd ook glutaarzuur gevonden.

---

[1]) *Przewalsky*. J. prakt. chem. (2) 88, 501 (1913).

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „acidum capronicum ex capronitril". Het praeparaat werd gerectificeerd op constant kookpunt: 205° C. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,7 %.

Indien capronzuur door permanganaat volledig geoxydeerd werd, zou de reactievergelijking worden weergegeven door:

$$C_6H_{12}O_2 + 16\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 6\,H_2O$$

Met behulp van 10 cm.³ 4 N loog werd 1 g capronzuur opgelost tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{997}{116} = 8{,}59$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $32 \times 0{,}859 = 27{,}49$ cm.³ 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 0,20 cm.³ 0,1 N permanganaat vereischt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{0{,}20 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0859} = 0{,}117$ O.

Voor nader onderzoek werd de proef herhaald met 1 g capronzuur en gevonden:

na 24 uur alkalisch, 0,072 O,
na 24 uur alkalisch en 2 uur zuur, 0,097 O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Capronzuur is dus bij kamertemperatuur practisch stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Caprylzuur

$$C_7H_{15}COOH = 144$$

Uitgegaan werd van „Caprylsäure pro analyse (Schuchardt)". Als kookpunt werd gevonden: 237° C. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,9 %.

De afwezigheid van onverzadigde zuren bleek aldus: Het joodadditiegetal (eigenlijk broomadditiegetal) werd bepaald door 500 mg caprylzuur + 10 cm.³ tetrachloorkoolstof + 25 cm.³ 0,1 N $KBrO_3$ + 1 g NaBr + 10 cm.³ HCl 10 %, in een Erlenmeyerkolf met ingeslepen

stop gedurende 1 uur in donker te laten staan. Daarna werd overmaat kaliumjodideoplossing toegevoegd en met thio teruggetitreerd. Gevonden: 0,6 en 0,6, overeenkomende met 0,004 O per molecule caprylzuur.

Bij volledige oxydatie van caprylzuur door permanganaat tot CO_2 en H_2O, zal de reactievergelijking worden weergegeven door:

$$C_8H_{16}O_2 + 22\,O \rightarrow 8\,CO_2 + 8\,H_2O$$

Met behulp van 10 cm.^{3} 4 N natronloog werd 1 g caprylzuur opgelost tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{999}{144} = 6{,}94$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $44 \times 0{,}694 = 30{,}53$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 1,8 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Na verlenging van den oxydatietijd (48 u. alkalisch, 28 u. zuur; 82 u. alkalisch, 20 u. zuur; 114 u. alkalisch, 4 u. zuur; 192 u. alkalisch, 6 u. zuur) was het verbruik resp. 2,1 cm.^{3}; 2,6 cm.^{3}; 2,5 cm.^{3}; 2,6 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule zou dus maximaal genomen hebben

$$\frac{2{,}6 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0694} = 1{,}88\,O.$$

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond. Daartoe werd 1 g caprylzuur in alkalisch milieu met permanganaat behandeld, na 24 uur de overmaat permanganaat met waterstofperoxyde voorzichtig weggenomen, de van het bruinsteen afgefiltreerde vloeistof aangezuurd met azijnzuur en bedeeld met een oplossing van calciumchloride, waardoor een wit, fijn kristallijn neerslag van calciumoxalaat ontstond dat zich onder den microscoop in de bekende dubbeltetragonale pyramiden vertoonde.

Het nader onderzoek leverde de volgende resultaten:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	0,36 en 0,36
„	25 „	24	0,93 „ 0,93
neutraal	25 cm.³	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,43 „ 0,43
zuur	25 cm.³	2	0,07 en 0,07
„	25 „	24	1,00 „ 1,00

Conclusie: In neutraal milieu wordt caprylzuur door permanganaat langzaam aangetast; toevoeging zoowel van zuur als van alkali vergroot de oxydatiesnelheid.

Caprinezuur

$C_9H_{19}COOH = 172$

Als uitgangsmateriaal diende „acidum caprinicum purissimum crystallisatum (Schuchardt)". Kookpunt van het praeparaat 269° C. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,9 %. Het joodadditiegetal, bepaald op de wijze als onder caprylzuur beschreven, bedroeg 1,0 en 1,0, overeenkomende met 0,007 O per grammolecule caprinezuur.

Indien caprinezuur door permanganaat volledig wordt geoxydeerd tot CO_2 en H_2O, vereischt een grammolecule 28 O:

$$C_{10}H_{20}O_2 + 28\ O \rightarrow 10\ CO_2 + 10\ H_2O$$

Met behulp van 10 cm.³ 4 N natronloog werd een oplossing gemaakt van 1 g caprinezuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{999}{172} = 5{,}81$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $56 \times 0{,}581 = 32{,}54$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

Ingezet werd: 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N per-

manganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog. Na 24 uur werd aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd. Verbruikt was: 2,1 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Uit tal van proeven bleek dat bij verschillende oxydatietijden het permanganaatverbruik zeer varieerend is.

Gevonden werd o.a. dat bij een oxydatietijd van 48 u. alkalisch, 28 u. zuur; 82 u. alkalisch, 20 u. zuur; 124 u. alkalisch, 6 u. zuur; 192 u. alkalisch, 60 u. zuur, vereischt werden resp. 2,7 cm.^{3}; 3,2 cm.^{3}; 4,1 cm.^{3} en 4,8 cm.^{3} 0,1 N permanganaat, overeenkomende met een minimaal-verbruik van $\frac{2{,}7 \times 0{,}1}{2 \times 5{,}81} = 2{,}32$ O en een maximaal-verbruik van $\frac{4{,}8 \times 0{,}1}{2 \times 5{,}81} = 4{,}13$ O per grammolecule.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leverde als resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	0,60 en 0,64
„	25 „	24	1,45 „ 1,53
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,09 en 0,09
„	25 „	24	0,60 „ 0,68
zuur	25 cm.^{3}	2	0,09 en 0,09
„	25 „	24	0,77 „ 0,85

Conclusie: In ieder milieu heeft oxydatie plaats; in alkalisch milieu is de oxydatiesnelheid het grootst.

Nog zij opgemerkt dat bij onderzoek bleek, dat ook palmitine- en stearinezuur met alkalisch permanganaat als oxydatieproduct oxaalzuur leveren.

Bertram [1]) vond dat palmitinezuur en stearinezuur door alkalisch permanganaat weinig of niet werden aangegrepen.

[1]) *Bertram.* Chem. Weekbl. **24**, 228 (1927).

HOOFDSTUK II.

TWEEWAARDIGE ALIPHATISCHE ZUREN.

Oxaalzuur	*Glutaarzuur*	*Kurkzuur*
Malonzuur	*Adipinezuur*	*Azelaïnezuur*
Barnsteenzuur	*Pimelinezuur*	*Sebacinezuur*

Oxaalzuur

$COOHCOOH.\ 2\ H_2O = 126$

Péan de St. Gilles [1]) deelt mede, dat oxaalzuur in neutraal en alkalisch milieu door permanganaat slechts langzaam wordt ontleed.

Berthelot [2]) vond, dat oxaalzuur in zure oplossing snel, in alkalische oplossing, zelfs bij 100° C., slechts langzaam door permanganaat wordt geoxydeerd.

Voor de overige literatuur zij verwezen naar de handboeken der analytische chemie.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „acidum oxalicum crystallisatum pro analyse". Het praeparaat werd uit gedestilleerd water omgekristalliseerd, aan de lucht gedroogd en fijn gewreven. Het voldeed aan de eischen die aan een oertiterstof kunnen worden gesteld. [3])

Bij volledige oxydatie van oxaalzuur door permanganaat tot CO_2 en H_2O, zal de reactievergelijking luiden:

$$C_2H_2O_4 + O \rightarrow 2\ CO_2 + H_2O.$$

Er werd een oplossing gemaakt van 6,300 g oxaalzuur tot 1 liter.

---

[1]) *Péan de St. Gilles.* Ann. chim. phys. (3), 55, 387 (1859).

[2]) *Berthelot.* Ann. Suppl. VI, 181 (1868).

[3]) Commentaar op de Nederl. Pharmacopee Ed. V, dl. I, blz. 353—355.

Deze oplossing was dus $\frac{6300}{126} = 50$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $2 \times 5 = 10$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat nemen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 10,01 cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischt hadden.

Een grammolecule blijkt dus verbruikt te hebben

$$\frac{10{,}01 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}5} = 1{,}00 \text{ O.}$$

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,00 „ 0,00
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,00 „ 0,00
zuur	25 cm.^{3}	2	1,00 en 1,00
„	25 „	24	1,00 „ 1,00

Ook oxydeerden wij 1 g gekristalliseerd oxaalzuur in alkalisch milieu en vonden na 24 uur: 0,006 O en 0,006 O.

Conclusie:

Oxaalzuur wordt bij kamertemperatuur in zuur milieu snel, in alkalisch en neutraal milieu practisch niet geoxydeerd.

Uit de tabel blijkt dat oxaalzuur met zuur permanganaat in 2 uur tijds volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O.

Malonzuur

$COOHCH_2COOH = 104$

Berthelot [1]) vermeldt, dat permanganaat bij 100° C. zoowel in alkalische als in zure oplossing, zeer langzaam op malonzuur inwerkt.

Daarentegen deelt *Perdrix* [2]) mede dat bij gewone temperatuur in zwavelzure oplossing malonzuur geoxydeerd wordt volgens:

$$COOHCH_2COOH + 3\,O \rightarrow 2\,CO_2 + HCOOH + H_2O \quad (1)$$

Durand [3]) grondde op deze reactie een titratiemethode. Hij titreert malonzuur bij 80° C. in zwavelzure oplossing.

Cameron en *Mc. Evans* [4]) bestrijden de juistheid dezer methode, omdat ook mierenzuur (zij het dan ook langzaam) mede geoxydeerd wordt.

Zij oxydeeren daarom eerst in zure oplossing en daarna in alkalische, om ook het gevormde mierenzuur in koolzuur en water om te zetten. Daarna wordt weer aangezuurd en de overmaat permanganaat bepaald.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „acidum malonicum (Merck)".

Smeltpunt: 132° C. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,7 %.

Indien malonzuur door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, zal een grammolecule 4 O vereischen:

$$C_3H_4O_4 + 4\,O \rightarrow 3\,CO_2 + 2\,H_2O \quad (2)$$

Opgelost werd 1 g malonzuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{997}{104} = 9{,}586$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking (2) $8 \times 0{,}9586 = 7{,}67$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken, volgens (1) echter 5,75 cm.^{3}

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 5,60 cm.^{3} 0,1 N permanganaat genomen hadden.

---

[1]) *Berthelot.* Ann. Suppl. VI, 184 (1868).
[2]) *Perdrix.* Bull. soc. chim. (3) 23, 656 (1900).
[3]) *Durand.* Ann. chim. anal. appl. 8, 330 (1903).
[4]) *Cameron* en *Mc. Evans.* Chem.-Ztg. 34, 736 (1910).

Bij herhaling van de proef met verlenging van den oxydatietijd (48 u. alkalisch, 2 u. zuur; 72 u. alkalisch, 5 u. zuur; 96 u. alkalisch, 10 u. zuur) werd gemiddeld 5,80 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt, waaruit dus weinig invloed op het verloop der oxydatie bleek.

Een grammolecule zou dus vereischt hebben $\frac{5{,}80 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}09586} = 3{,}03$ O.

Voor nader onderzoek onder verschillende omstandigheden werd het zuurstofverbruik bepaald van een oplossing die per 10 cm.^{3} 25,17 mg malonzuur bevatte.

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	0,10 en 0,11
„	25 „	24	0,62 „ 0,63
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,03 en 0,05
„	25 „	4	0,03 „ 0,03
„	25 „	24	0,11 „ 0,12
zuur	25 cm.^{3}	2	2,72 en 2,76
„	25 „	4	3,37 „ 3,37
„	25 „	24	3,41 „ 3,47
„	50 „	24	3,86 „ 3,87

Hieruit blijkt dus, dat malonzuur in neutrale en alkalische oplossing slechts langzaam wordt geoxydeerd; in zure oplossing daarentegen veel sneller. De uitkomsten der alkalische oxydatie stemmen overeen met de mededeeling van *Berthelot*, dat alkalisch permanganaat op malonzuur zeer langzaam inwerkt. Zijn mededeeling echter, dat bij 100° C. $KMnO_4$ in zure oplossing langzaam zou inwerken, werd in het geheel niet bevestigd; wel echter de mededeeling van *Perdrix*, dat malonzuur tot mierenzuur geoxydeerd zou worden volgens de vergelijking:

$$COOHCH_2COOH + 3\,O \rightarrow 2\,CO_2 + HCOOH + H_2O$$

Mierenzuur kon nl. aangetoond worden na oxydatie met zuur permanganaat.

Daartoe werd 100 mg stof opgelost in 100 cm.^{3} water, 10 cm.^{3} N H_2SO_4 toegevoegd, alsmede zooveel N $KMnO_4$, tot de kleur na $^1/_4$ uur niet meer verdween (zoo noodig onder toevoeging van 1 g mangaansulfaat als katalysator). Vervolgens werd de vloeistof met calciumcarbonaat geneutraliseerd, gefiltreerd en werd in het filtraat gereageerd op mierenzuur:

1°. door verwarming met zilvernitraat (zwarte afscheiding van zilver);

2°. door verwarming met sublimaat (witte troebeling van calomel).

Uit de tabel blijkt, dat de reactie in de buurt van 3 O „haakt". Het is echter mogelijk om tot een verbruik van bijna 4 O te komen, indien men den zuurgraad verhoogt.

Daartoe werd 10 cm.^{3} malonzuuroplossing bedeeld met 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 20 cm.^{3} zwavelzuur (1 vol.: 1 vol.). Na 24 uur was het verbruik 3,96 O en 3,96 O. Dat bij de standaardproef (ook bij verlenging van de oxydatietijden) een verbruik van 3 O gevonden werd, moet dus aan toevallige omstandigheden worden toegeschreven.

Het is dus mogelijk malonzuur bij kamertemperatuur in 24 uur in zuur milieu bij verhoogden zuurgraad, quantitatief te oxydeeren tot CO_2 en H_2O.

Barnsteenzuur

$COOH(CH_2)_2COOH = 118$

Volgens *Berthelot* [1]) wordt in neutraal, zuur en alkalisch milieu barnsteenzuur door permanganaat pas bij 100° C. aangetast.

Perdrix [2]) vermeldt, dat bij kamertemperatuur in zure oplossing geen oxydatie plaats vindt.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van een praeparaat „Kahlbaum", acht maal omgekristalliseerd en luchtdroog. Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 100,0%.

---

[1]) *Berthelot.* Ann. Suppl. VI 186 (1868).

[2]) *Perdrix.* Bull. soc. chim. (3) 23, 605 (1900).

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O, vereischt een grammolecule volgens onderstaande vergelijking 7 O:

$$C_4H_6O_4 + 7\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 840 mg barsteenzuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{840}{118} = 7{,}11$ millimolair; 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $14 \times 0{,}711 = 9{,}95$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat verbruikt hadden.

De standaardproef herhaald met 1 g barnsteenzuur, gaf het volgende resultaat: 0,009 O.

Barnsteenzuur is dus bij kamertemperatuur stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Glutaarzuur

$$COOH\,(CH_2)_3COOH = 132$$

Het praeparaat was zuiver wit van kleur. Smeltpunt: 96° C. Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden 99,1 %.

Indien glutaarzuur volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, vereischt een grammolecule 10 O:

$$C_5H_8O_4 + 10\,O \rightarrow 5\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 660 mg tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{654}{132} = 4{,}95$ millimolair; 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $20 \times 0{,}495 = 9{,}90$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat verbruikt hadden.

Bij herhaling van de standaardproef met $^1/_2$ g glutaarzuur werd gevonden: 0,06 O per molecule. Glutaarzuur is dus bij kamertemperatuur stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Adipinezuur

$$COOH(CH_2)_4COOH = 146$$

Volgens *Perdrix* [1]) wordt adipinezuur door zuur permanganaat slechts weinig aangetast, evenmin bij kookhitte.

Eigen onderzoek.

Het gebruikte praeparaat was door omkristallisatie gezuiverd tot op constant smeltpunt [2]): 152° C. Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,8 %.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O vereischt een grammolecule 13 O:

$$C_6H_{10}O_4 + 13\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 5\,H_2O$$

Opgelost werd 560 mg tot $^1/_2$ liter. Deze oplossing was dus $\frac{1118}{146} = 7{,}65$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $26 \times 0{,}765 = 19{,}89$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat verbruikt hadden.

Bij oxydatie van 0,5 g adipinezuur werd voor het zuurstofverbruik gevonden: 0,04 O per molecule.

Adipinezuur is dus bij kamertemperatuur bestendig tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Pimelinezuur

$$COOH(CH_2)_5COOH = 160$$

Perdrix [3]) vindt, dat pimelinezuur door zuur permanganaat slechts weinig wordt aangetast, zelfs niet bij kookhitte.

Eigen onderzoek.

Het praeparaat was zuiver wit van kleur. Smeltpunt: 105° C.

---

[1]) *Perdrix.* Bull. soc. chim. (3) 23, 655 (1900).
[2]) *F. Th. v. Voorst.* Chem. Weekblad 25, 33 (1928).
[3]) *Perdrix.* Bull. soc. chim. (3) 23, 655 (1900).

De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,6 %.

Indien dit zuur volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, vereischt een grammolecule 16 O:

$$C_7H_{12}O_4 + 16\,O \rightarrow 7\,CO_2 + 6\,H_2O$$

Opgelost werd 250 mg tot 250 cm.³. De oplossing was dus $\frac{996}{160} = 6{,}22$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $32 \times 0{,}622 = 19{,}90$ cm.³ 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat genomen hadden.

Pimelinezuur is dus bij kamertemperatuur stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Kurkzuur

$$COOH(CH_2)_6COOH = 174$$

Het praeparaat [1]) was zuiver wit. Smeltpunt: 138° C. Het gehalte werd bepaald door het praeparaat op te lossen in overmaat 0,1 N loog en de overmaat terug te titreeren met 0,1 N zoutzuur, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 100,1 %.

Indien volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O zou plaats hebben, zou een grammolecule 19 O vereischen:

$$C_8H_{14}O_4 + 19\,O \rightarrow 8\,CO_2 + 7\,H_2O$$

Met behulp van 5 cm.³ 4 N loog werd 500 mg kurkzuur opgelost tot $^1/_2$ liter. De oplossing was dus $\frac{1001}{174} = 5{,}75$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $38 \times 0{,}575 = 21{,}85$ cm.³ 0,1 N permanganaat nemen.

De proef leerde, dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N

---

[1]) De praeparaten kurkzuur, azelaïnezuur en sebacinezuur ontvingen wij van *Prof. Dr. Ir. P. E. Verkade* te Rotterdam, wien wij daarvoor ook op deze plaats gaarne onzen dank betuigen.

permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat verbruikt hadden.

Bij herhaling van de standaardproef met $^1/_2$ g kurkzuur, was het zuurstofverbruik: 0,06 O per molecule.

Kurkzuur is dus bij kamertemperatuur stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Azelaïnezuur

$COOH(CH_2)_7COOH = 188$

Het praeparaat was zuiver wit. Smeltpunt: 105° C. Het gehalte werd bepaald door het praeparaat op te lossen in overmaat 0,1 N loog en de overmaat terug te titreeren met 0,1 N zoutzuur, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,7 %.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O, vereischt een grammolecule 22 O:

$$C_9H_{16}O_4 + 22\,O \rightarrow 9\,CO_2 + 8\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 250 mg tot 250 cm.^{3} Deze oplossing was dus $\frac{997}{188} = 5{,}30$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $44 \times 0{,}53 = 23{,}32$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat hadden vereischt.

De standaardproef herhaald met $^1/_2$ g azelaïnezuur, gaf het volgende resultaat: 0,09 O per molecule.

Azelaïnezuur is dus bij kamertemperatuur stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Sebacinezuur

$$COOH(CH_2)_8COOH = 202$$

Uitgegaan werd van een praeparaat, zuiver wit van kleur. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 100,0 %. Als smeltpunt werd gevonden: 133° C.

In verband met de verkregen uitkomsten der voorafgaande tweewaardige zuren, kon verwacht worden dat ook sebacinezuur door permanganaat niet wordt aangetast.

De standaardproef werd daarom terstond ingesteld op $^1/_2$ g stof. Verbruikt werd 5,54 c.m.^{3} 0,1 N permanganaat.

Voor een grammolecule was dus noodig

$$\frac{5{,}54 \times 0{,}1 \times 202 \times 2}{2 \times 1000} = 0{,}11 \text{ O.}$$

Sebacinezuur is dus bij kamertemperatuur niet geheel en al stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat, maar wordt toch slechts weinig geoxydeerd.

HOOFDSTUK III.

ALCOHOLZUREN, KETONZUREN EN ONVERZADIGDE ZUREN DER ALIPHATISCHE REEKS.

Glycolzuur (eenwaardig oxyzuur)
Melkzuur („ „)
Appelzuur (tweewaardig oxyzuur)
Wijnsteenzuur („ „)
Citroenzuur (driewaardig oxyzuur)
Pyrodruivenzuur (eenwaardig ketonzuur)
Laevulinezuur („ „)
Fumaarzuur (onverzadigd tweewaardig zuur)
Maleïnezuur („ „ „)

Glycolzuur

$CH_2OHCOOH = 76$

Het praeparaat werd omgekristalliseerd uit gedestilleerd water en het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden 99,3 %.

Indien glycolzuur door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, zal een grammolecule 3 O vereischen:

$$C_2H_4O_3 + 3\,O \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1,260 g glycolzuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1252}{76} = 16{,}47$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $6 \times 1{,}647 = 9{,}88$ cm.³ 0,1 N permanganaat nemen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N

permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 10,11 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{10{,}11 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1647} = 3{,}07$ O.

Bijgevolg wordt glycolzuur door permanganaat volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek gaf de volgende resultaten:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	2,16 en 2,20
„	25 „	24	2,20 „ 2,24
neutraal	25 cm.³	2	0,23 en 0,33
„	25 „	24	1,16 „ 1,42
zuur	25 cm.³	2	0,76 en 0,76
„	25 „	24	3,11 „ 3,13

Conclusie: In alkalisch milieu begint de reactie met een oxydatie tot oxaalzuur:

$$CH_2OHCOOH + 2\,O \rightarrow COOHCOOH + H_2O,$$

hetgeen ook bevestigd wordt door een quantitatieve oxaalzuurbepaling, met het volgende resultaat:

	gravimetrisch	titrimetrisch
1 molecule glycolzuur geeft:	0,60	0,61 moleculen
	0,70	0,67 oxaalzuur

Blijkens deze uitkomsten gaat de afbraak in alkalisch milieu gedeeltelijk nog verder.

Uit de tabel blijkt, dat glycolzuur bij kamertemperatuur door zuur permanganaat in 24 uur quantitatief wordt omgezet tot CO_2 en H_2O.

Melkzuur

$CH_3CHOHCOOH = 90$

Chapman en *Smith* [1]) vinden, dat melkzuur in neutrale oplossing door permanganaat geoxydeerd wordt tot aldehyd, azijnzuur, koolzuur en oxaalzuur. In alkalische oplossing vinden zij oxaalzuur, maar geen aldehyd en geen azijnzuur. Bij oxydatie in zwavelzure oplossing vormt zich aldehyd, azijnzuur en koolzuur.

Beilstein en *Wiegand* [2]) vermelden, dat calciumlactaat door een weinig permanganaat tot pyrodruivenzuur wordt geoxydeerd.

Ulzer en *Seidel* [3]) oxydeeren melkzuur met alkalisch permanganaat (eerst koud, daarna bij kookhitte):

$$C_3H_6O_3 + 5\,O \rightarrow CO_2 + COOHCOOH + 2\,H_2O.$$

Daarna wordt het gevormde oxaalzuur met calciumacetaat neergeslagen en het neerslag getitreerd met permanganaat in zwavelzure oplossing.

Denis [4]) vindt dit bevestigd.

Fenton en *Jones* [5]) vinden pyrodruivenzuur als oxydatieproduct, indien men waterstofperoxyde in tegenwoordigheid van ferrozouten op melkzuur laat inwerken.

Eigen onderzoek.

Het praeparaat (bereid volgens Kiliani [6]) voldeed aan de zuiverheidseischen, gesteld in de Ned. Pharmacopee Ed. V. De gehaltebepaling geschiedde volgens de in deze Pharmacopee aangegeven methode. Gevonden werd: vrij melkzuur 71,5 %; als dilacton gebonden melkzuur 14,7 %; totaal 86,2 %.

Wanneer melkzuur door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, zal de reactievergelijking luiden:

$$C_3H_6O_3 + 6\,O \rightarrow 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

1 g van het praeparaat werd in een kwartsschaal met water verdund en gedurende 20 uren op het waterbad verwarmd, om het dilacton in vrij melkzuur te doen overgaan. De vloeistof werd aan-

[1]) *Chapman* en *Smith*. J. Chem. Soc. **20**, 301 (1867).
[2]) *Beilstein* en *Wiegand*. Ber. **17**, 840 (1884).
[3]) *Ulzer* en *Seidel*. Monatsh. **18**, 138 (1897).
[4]) *Denis*. Am. Chem. J. **38**, 575 (1902).
[5]) *Fenton* en *Jones*. J. Chem. Soc. **77**, 71 (1900).
[6]) *Kiliani*. Ber. **15**, 136 en 699 (1882).

gevuld tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{862}{90} = 9{,}58$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $12 \times 0{,}958 = 11{,}50$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 11,50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn $\frac{11{,}50 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0958} = 6{,}00$ O.

Melkzuur wordt derhalve volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.
In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	3,26 en 3,36
„	25 „	24	4,82 „ 4,82
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,10 en 0.18
„	25 „	24	2,22 „ 3,00
zuur	25 cm.^{3}	2	1,47 en 1,53
„	25 „	24	2,04 „ 2,04

Conclusie: Deze omzettingen kunnen op bevredigende wijze verklaard worden door het volgende reactieschema.
In alkalisch milieu:

$$CH_3CHOHCOOH \xrightarrow{+O} CH_3COCOOH$$
$$CH_3COCOOH \rightleftharpoons CH_2 = COHCOOH$$
$$CH_2 = COHCOOH \xrightarrow{+O} CH_2OHCOCOOH$$
$$CH_2OHCOCOOH \xrightarrow{+2O} COOHCOCOOH$$
$$COOHCOCOOH \xrightarrow{+O} CO_2 + COOHCOOH$$

In totaal dus:

$CH_3CHOHCOOH + 5\ O \rightarrow COOHCOOH + CO_2 + 2\ H_2O$

Dat in alkalisch milieu juist oxaalzuur optreedt, vindt in laatste instantie zijn verklaring in de enolisatie van het pyrodruivenzuur.

In zuur milieu is het reactieverloop als volgt:

$CH_3CHOHCOOH + 2\ O \rightarrow CH_3COOH + CO_2 + H_2O$

Ter nadere contrôle van bovengenoemd reactieschema werd getracht, de aanwezigheid van pyrodruivenzuur nader aan te toonen. Daartoe werd 1 g melkzuur geoxydeerd met 15 cm.^{3} N $KMnO_4$. Nòch in zuur, nòch in neutraal, nòch in alkalisch milieu, kon met behulp van phenylhydrazine de aanwezigheid van pyrodruivenzuur aangetoond worden. Vermoedelijk wordt het gevormde druivenzuur weer snel afgebroken. Wel gelukte het, dit zuur aan te toonen na oxydatie van melkzuur, in een met natriumbicarbonaat alkalisch gemaakte oplossing. Het verkregen phenylhydrazon smolt na omkristallisatie uit alcohol bij 190° C.

Appelzuur

$COOHCH_2CHOHCOOH = 134$

Perdrix [1]) en *Mestrezat* [2]) vermelden, dat de oxydatie door permanganaat in warme, zure oplossing als volgt verloopt:

$COOHCH_2CHOHCOOH + 4\ O \rightarrow 2\ CO_2 + 2\ HCOOH + H_2O$

Denigès [3]) vindt bij voorzichtige oxydatie met neutraal permanganaat, vorming van een ketozuur (acètyloxaalzuur = oxalylazijnzuur):

$COOHCH_2CHOHCOOH + O \rightarrow H_2O + COOHCH_2COCOOH$

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „inactief appelzuur (de Haën)". Smeltpunt: 133° C. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,2 %.

Een voorloopig onderzoek wees er op, dat appelzuur bij de standaardproef door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O. Het verloop der reactie kan derhalve aldus worden aangegeven:

---

[1]) *Perdrix.* Bull. soc. chim. (3) **23**, 647 (1900).

[2]) *Mestrezat.* Ann. chim. anal. appl. **12**, 173 (1907).

[3]) *Denigès.* Compt. rend. **130**, 34 (1900).

$$C_4H_6O_5 + 6\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1,110 g tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1101}{134} = 8{,}217$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $12 \times 0{,}8217 = 9{,}86$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 9,78 cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn geweest

$$\frac{9{,}78 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}08217} = 5{,}95\ O.$$

Appelzuur wordt dus door permanganaat bij de standaardproef volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Tot nader onderzoek werd 10 cm.^{3} der oplossing in alkalisch, neutraal en zuur milieu geoxydeerd. Wij vonden:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	2,95 en 2,95
„	25 „	24	4,03 „ 4,03
neutraal	25 cm.^{3}	2	2,00 en 2,00
„	25 „	24	4,40 „ 4,17
zuur	25 cm.^{3}	2	4,19 en 4,62
„	25 „	24	5,94 „ 5,88

Conclusie: In alkalisch milieu worden vrij snel drie zuurstofatomen opgenomen en langzamerhand ook een vierde, hetgeen overeenkomt met het volgende verloop der oxydatie:

$$COOHCH_2CHOHCOOH + O \rightarrow COOHCH_2COCOOH$$
$$COOHCH_2COCOOH + 2\,O \rightarrow COOHCOCOCOOH$$
$$COOHCOCOCOOH + H_2O + O \rightarrow 2\,COOHCOOH$$

Hiermede stemt de quantitatieve bepaling van het bij deze reactie in alkalisch milieu gevormde oxaalzuur *bij benadering* overeen. Gevonden werd:

	gravimetrisch	titrimetrisch
1 molecule appelzuur geeft:	1,70	1,71 moleculen
	1,66	1,71 oxaalzuur.

Intusschen moet worden opgemerkt, dat ook in alkalisch milieu het volgens bovenstaande vergelijkingen gevormde oxaalzuur niet meer geheel wordt teruggevonden, hetgeen het bestaan van nevenreacties doet vermoeden.

De mededeeling van *Perdrix* en *Mestrezat* omtrent het ontstaan van mierenzuur bij oxydatie met zuur permanganaat, kon bevestigd worden (zie blz. 35).

Uit de tabel blijkt, dat oxydatie met zuur permanganaat gedurende 24 uur, de eenvoudigste methode is om appelzuur bij kamertemperatuur quantitatief om te zetten in CO_2 en H_2O.

Wijnsteenzuur

$$COOH(CHOH)_2COOH = 150$$

Péan de St. Gilles [1]) oxydeert bij 50—60° C. in zwavelzure oplossing en vermeldt als reactievergelijkingen:

$$2\,COOHCHOHCHOHCOOH + 6\,O \rightarrow 4\,HCOOH + 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$
$$2\,COOHCHOHCHOHCOOH + 7\,O \rightarrow 3\,HCOOH + 5\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Vervolgens wordt alkalisch gemaakt, waarbij mierenzuur tot koolzuur wordt geoxydeerd en de overmaat permanganaat in zuur milieu teruggetitreerd.

Clarke [2]) titreert wijnsteenzuur in zwavelzure oplossing met permanganaat, evenals appelzuur en citroenzuur.

---

[1]) *Péan de St. Gilles.* Ann. chim. phys. [3] **55**, 391 (1859).

[2]) *Clarke.* Am. Chem. J. **3**, 201 (1881).

Mestrezat [1]) vermeldt, dat bij kookhitte de oxydatie verloopt volgens de eerste der bovengenoemde vergelijkingen.

Chapman en *Whitteridge* [2]) slaan wijnsteenzuur neer als bismuthtartraat, dat zij daarna oxydeeren met permanganaat-zwavelzuur.

Kling [3]) praecipiteert wijnsteenzuur als calciumracemaat, dat na oplossen in verdund zwavelzuur kokend getitreerd wordt met permanganaat.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „acidum tartaricum pro analyse". Het smeltpunt werd niet bepaald, omdat dit in het geheel niet scherp is. Het praeparaat voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,9 %.

Wanneer wijnsteenzuur, evenals appelzuur, door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, vereischt een grammolecule 5 O:

$$C_4H_6O_6 + 5\ O \rightarrow 4\ CO_2 + 3\ H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1,5 g tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1499}{150} = 9{,}993$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zullen volgens bovenstaande vergelijking $10 \times 0{,}9993 = 9{,}99$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken.

Volgens de proef namen 10 cm.^{3} der oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 10,02 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Voor een grammolecule zou derhalve noodig zijn

$$\frac{1002 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}09993} = 5{,}01\ O.$$

Wijnsteenzuur wordt dus door permanganaat volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu ontstond oxaalzuur (zie blz. 28).

---

[1]) *Mestrezat.* Ann. chim. anal. appl. **12**, 173 (1907).

[2]) *Chapman* en *Whitteridge.* Analyst **32**, 163 (1907).

[3]) *Kling.* Compt. rend. **150**, 616 (1910).

Het nader onderzoek leverde de volgende resultaten op:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	2,39 en 2,28
„	25 „	24	3,10 „ 3,28
neutraal	25 cm.^{3}	2	3,22 en 3,37
„	25 „	24	4,09 „ 4,09
zuur	25 cm.^{3}	2	3,74 en 3,74
„	25 „	24	4,98 „ 5,00

Conclusie: In vele opzichten verloopt de afbraak van het wijnsteenzuurmolecule op gelijke wijze als die van het appelzuurmolecule.

Bij de quantitatieve oxaalzuurbepaling na alkalische oxydatie werden echter veel kleinere waarden gevonden, nl.:

	gravimetrisch	titrimetrisch
1 molecule wijnsteenzuur geeft:	0,57	0,54 moleculen
	0,57	0,56 oxaalzuur

Nog zij opgemerkt dat bij oxydatie met zuur permanganaat, mierenzuur kon worden aangetoond (zie blz. 35), waardoor de mededeeling van *Péan de St. Gilles* bevestigd werd.

Uit het nader onderzoek blijkt, dat de eenvoudigste methode om wijnsteenzuur bij kamertemperatuur quantitatief om te zetten in CO_2 en H_2O is: oxydatie met zuur permanganaat gedurende 24 uur.

Citroenzuur

$$\begin{matrix} HO \\ HOOC \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} CH_2COOH \\ CH_2COOH \end{matrix} \cdot 1\,H_2O = 210$$

Péan de St. Gilles [1]) vermeent, dat een bepaling van citroenzuur met permanganaat niet mogelijk is.

[1]) *Péan de St. Gilles.* Ann. chim. phys. (3), [55], 395 (1859).

Denigès [1]) vermeldt, dat bij oxydatie met neutraal permanganaat een ketonzuur ontstaat (acetondicarbonzuur):

$$\begin{matrix}HO\\HOOC\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix} + O \rightarrow H_2O + CO_2 + O = C\!<\!\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$$

Perdrix [2]) vond in zwavelzure oplossing:

$$\begin{matrix}HO\\HOOC\end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix} + 7\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,HCOOH + 2\,H_2O$$

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „acidum citricum pro analyse". De kristallen waren doorschijnend, kleurloos, reukeloos en droog. Het praeparaat voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V. Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden 100,0 %.

Indien citroenzuur door permanganaat volledig geoxydeerd werd tot CO_2 en H_2O, zou een grammolecule 9 O vereischen:

$$C_6H_8O_7 + 9\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 0,580 g tot $^1/_2$ liter. Deze oplossing was dus $\frac{1160}{210} = 5{,}524$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $18 \times 0{,}5524 = 9{,}94$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken.

De proef leerde dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} zwavelzuur en na 24 uur teruggetitreerd, 9,90 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn $\frac{9{,}90 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}05524} = 8{,}96$ O.

Citroenzuur wordt dus door permanganaat volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

---

[1]) *Denigès.* Compt. rend. **130**, 32 (1900).

[2]) *Perdrix.* Bull. soc. chim. (3) **23**, 651 (1900).

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,00 „ 0,00
neutraal	25 cm.³	2	2,10 en 2,52
„	25 „	24	4,60 „ 4,90
zuur	25 cm.³	2	7,12 en 7,29
„	25 „	24	8,95 „ 8,95

Conclusie: In alkalisch milieu wordt citroenzuur in het geheel niet aangetast, hetgeen in overeenstemming is met den bouw van het molecule en de waarnemingen bij andere stoffen, die leeren dat nòch de carboxylgroep, nòch de methyleengroep, nòch de hydroxylgroep der tertiaire alcoholen door alkalisch permanganaat gemakkelijk worden aangetast.

In zure oplossing vonden wij de mededeeling van *Perdrix* bevestigd, aangezien zeven zuurstofatomen reeds binnen 2 uur worden opgenomen. Daarna volgt langzame oxydatie van het gevormde mierenzuur. Dit zuur kon bovendien worden aangetoond (zie blz. 35).

Het totale onderzoek leert, dat de eenvoudigste methode om citroenzuur bij kamertemperatuur volledig om te zetten in CO_2 en H_2O is: oxydatie met zuur permanganaat gedurende 24 uur.

Pyrodruivenzuur (acetylmierenzuur)

$$CH_3COCOOH = 88$$

Volgens *Perdrix* [1]) wordt pyrodruivenzuur door zuur kaliumpermanganaat geoxydeerd:

$$CH_3COCOOH + O \rightarrow CO_2 + CH_3COOH$$

Met alkalisch permanganaat ontstaat volgens *Denis* [2]) deze reactie:

$$CH_3COCOOH + 4\,O \rightarrow CO_2 + COOHCOOH + H_2O$$

[1]) *Perdrix*. Bull. soc. chim. (3) 23, 649 (1900).

[2]) *Denis*. Am. Chem. J. 38, 577 (1902).

Eigen onderzoek.

Ter beschikking stond een kleine hoeveelheid stroopachtig pyrodruivenzuur „Kahlbaum". Het gehalte van het praeparaat werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 94,4 %.

Het resteerende percentage was water, hetgeen bleek bij droging van het praeparaat tot constant gewicht in den vacuumexsiccator.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O zal een grammolecule pyrodruivenzuur 5 O vereischen:

$$C_3H_4O_3 + 5\,O \rightarrow 3\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Opgelost werd 1 g pyrodruivenzuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{944}{88} = 10{,}73$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $10 \times 1{,}073 = 10{,}73$ cm.³ 0,1 N permanganaat nemen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 10,68 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{10{,}68 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1073} = 4{,}98$ O.

Pyrodruivenzuur wordt dus door permanganaat volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Uit het nader onderzoek bleek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	3,46 en 3,46
„	25 „	24	3,76 „ 3,81
neutraal	25 cm.³	2	0,41 en 0,41
„	25 „	24	1,61 „ 1,62
zuur	25 cm.³	2	1,70 en 1,70
„	25 „	24	1,84 „ 1,99

Conclusie: Het meest opvallend is het feit, dat de oxydatie in alkalisch milieu met groote snelheid verloopt. Dit is niet alleen het geval bij pyrodruivenzuur, maar ook bij andere ketonzuren, alsmede bij de ketonen. Dit is gemakkelijk te verklaren, door aan te nemen dat in alkalische oplossing enolisatie plaats vindt, gevolgd door additie van twee OH-groepen aan de gevormde dubbele binding.

Daaruit volgt dat, indien de enolisatie niet kan plaats vinden, (dus wanneer er geen verplaatsbaar H-atoom in de buurt is) ook in alkalische oplossing geen oxydatie zal plaats hebben. Wij vinden dit inderdaad bevestigd bij de oxydatie van amandelzuur (zie blz. 66).

De oxydatie in alkalisch milieu verloopt dus als volgt:

$$CH_3COCOOH \longrightarrow CH_2{=}COHCOOH$$

$$CH_2{=}COHCOOH \xrightarrow{+O} CH_2OHCOCOOH$$

$$CH_2OHCOCOOH \xrightarrow{+O} CHOCOCOOH$$

$$CHOCOCOOH \xrightarrow{+O} COOHCOCOOH$$

$$COOHCOCOOH \xrightarrow{+O} CO_2 + COOHCOOH$$

In totaal moeten in alkalisch milieu derhalve vier atomen zuurstof worden opgenomen, waarmee het gevonden verbruik aan zuurstof vrij goed in overeenstemming is.

Dat in zure oplossing de oxydatie verloopt volgens de door *Perdrix* gegeven vergelijking, vond slechts ten deele bevestiging. Wel „haakt" de reactie bij 1 O, maar er wordt toch aanzienlijk meer zuurstof opgenomen dan *Perdrix* aangeeft.

Opgemerkt zij nog, dat in zuur milieu mierenzuur kon worden aangetoond (zie blz. 35).

Uit het totale onderzoek blijkt, dat pyrodruivenzuur bij kamertemperatuur slechts volgens de standaardproef quantitatief geoxydeerd kan worden tot CO_2 en H_2O.

Laevulinezuur (acetylpropionzuur)

$$CH_3COCH_2CH_2COOH = 116$$

Uitgegaan werd van een praeparaat kristallijn „Lävulinsäure (Schering Kahlbaum)", dat bij titratie met loog op phenolphtaleïne als indicator een gehalte van 96,6 % bleek te bezitten. De rest was water, hetgeen bleek bij droging van het praeparaat tot constant gewicht in den vacuumexsiccator.

Indien laevulinezuur door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, zal de reactie worden weergegeven door:

$$C_5H_8O_3 + 11\,O \rightarrow 5\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Opgelost werd 1 g laevulinezuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{966}{116} = 8{,}327$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $22 \times 0{,}8327 = 18{,}32$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 15,34 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{15{,}34 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}08327} = 9{,}21$ O.

Na verlenging van den oxydatietijd in alkalisch milieu (48 u. alkalisch, 2 u. zuur; 72 u. alkalisch, 2 u. zuur) was het verbruik resp. 15,30 cm.^{3} en 15,30 cm.^{3} 0,1 N permanganaat en na verlenging van den oxydatietijd in zuur milieu (24 u. alkalisch, 4 u. zuur; 24 u. alkalisch, 6 u. zuur; 24 u. alkalisch, 18 u. zuur) was het verbruik resp. 15,69 cm.^{3}; 15,69 cm.^{3} en 15,89 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule zou dus maximaal genomen hebben:

$$\frac{15{,}89 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}08327} = 9{,}54\ \text{O}.$$

Volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O heeft dus niet plaats.

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	6,75 en 6,86
„	25 „	24	7,50 „ 7,50
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,06 „ 0,18
zuur	25 cm.^{3}	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	1,43 „ 1,43

Conclusie: De oxydatie in alkalisch, zuur en neutraal milieu vertoont een soortgelijk beeld als bij pyrodruivenzuur. De verschillen zijn echter meer geprononceerd.

Nog zij opgemerkt, dat in alkalische oplossing oxaalzuur (zie blz. 28) en in zure oplossing mierenzuur (zie blz. 35) kon worden aangetoond, terwijl het op geen enkele wijze gelukte laevulinezuur volledig tot CO_2 en H_2O om te zetten.

Fumaarzuur

$$COOHCH{=}CHCOOH = 116$$

Tanatar [1]) vond, dat bij oxydatie van fumaarzuur met kaliumpermanganaat bij kamertemperatuur, dioxyfumaarzuur ontstaat, benevens wisselende hoeveelheden koolzuur en oxaalzuur.

Kékulé en *Anschütz* [2]) bewezen, dat dit dioxyfumaarzuur niet anders dan druivenzuur is.

Volgens *Perdrix* [3]) verloopt bij oxydatie met zwavelzure permanganaatoplossing de reactie;

$$COOHCH{=}CHCOOH + 5\,O \rightarrow 3\,CO_2 + HCOOH + H_2O$$

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van een praeparaat „Kahlbaum". Het gehalte werd bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 100,0 %.

Indien fumaarzuur door permanganaat volledig geoxydeerd werd tot CO_2 en H_2O, zou de reactievergelijking luiden:

$$C_4H_4O_4 + 6\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 960 mg tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{960}{116} = 8{,}275$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $12 \times 0{,}8275 = 9{,}93$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat nemen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} der oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met

---

[1]) *Tanatar.* Ber. **12**, 2293 (1879).

[2]) *Kékulé* en *Anschütz.* Ber. **13**, 2150 (1880).

[3]) *Perdrix.* Bull. soc. chim. (3), **17**, 103 (1897); **23**, 653 (1900).

25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 9,90 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou dus vereischt hebben

$$\frac{9{,}90 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}08275} = 5{,}98 \text{ O.}$$

Fumaarzuur wordt dus door permanganaat volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

Het verloop der oxydatie zou men zich aldus kunnen voorstellen: Door alkalisch permanganaat worden twee hydroxylgroepen geaddeerd, waarbij druivenzuur ontstaat, dat verder geoxydeerd wordt tot oxaalzuur en CO_2 (zie wijnsteenzuur).

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leverde de volgende resultaten:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	2,96 en 3,02
„	25 „	24	4,31 „ 4,31
neutraal	25 cm.^{3}	2	3,22 en 3,62
„	25 „	24	4,80 „ 4,80
zuur	25 cm.^{3}	2	5,05 en 5,24
„	25 „	24	5,96 „ 5,96

Conclusie: Volledige oxydatie in 24 uur heeft slechts plaats in zuur milieu.

Het opnemen van vijf zuurstofatomen binnen twee uur, bevestigt de mededeeling van *Perdrix* omtrent het ontstaan van mierenzuur. Bovendien kon dit zuur worden aangetoond (zie blz. 35).

De voor de reactie:

$$COOHCH{=}CHCOOH + 4\,O \rightarrow 2\,COOHCOOH$$

benoodigde hoeveelheid zuurstof is in alkalisch milieu na 24 uur reeds overschreden.

Uit het onderzoek blijkt, dat oxydatie in zuur milieu gedurende

24 uur, de eenvoudigste methode is om fumaarzuur quantitatief om te zetten in CO_2 en H_2O.

Maleïnezuur

$HOOCCH{=}CHCOOH = 116$

Tanatar [1]) vermeldt, dat bij voorzichtige oxydatie bij lage temperatuur trioxymaleïnezuur ontstaat:

$HOOCCH{=}CHCOOH + 3\,O \rightarrow HOOCC(OH)_2COCOOH$

Daarentegen bewezen *Kékulé* en *Anschütz* [2]) dat er druivenzuur ontstaat en geen trioxymaleïnezuur.

Perdrix [3]) vindt in zwavelzure oplossing het volgende reactieverloop:

$HOOCCH{=}CHCOOH + 5\,O \rightarrow 3\,CO_2 + HCOOH + H_2O$

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van een praeparaat „Kahlbaum". Het gehalte werd bepaald door titratie op loog, met phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 100,1 %.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O zal een grammolecule 6 O vereischen:

$$C_4H_4O_4 + 6\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Opgelost werd 960 mg maleïnezuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{960{,}9}{116} = 8{,}283$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $12 \times 0{,}8283 = 9{,}94$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

Volgens de proef verbruikten 10 cm.³ der oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 9,79 cm.³ 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule zou dus vereischt hebben: $\frac{9{,}79 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}08283} = 5{,}91$ O.

Maleïnezuur wordt dus door permanganaat volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

Wat het verloop der oxydatie betreft: Door alkalisch permanganaat

[1]) *Tanatar.* Ber. **13**, 1363 (1880).
[2]) *Kékulé* en *Anschütz.* Ber. **14**, 714 (1881).
[3]) *Perdrix.* Bull. soc. chim. (3) **17**, 103 (1897); (3) **23**, 653 (1900).

worden twee hydroxylgroepen geaddeerd, waarbij druivenzuur ontstaat dat verder geoxydeerd wordt tot oxaalzuur (zie wijnsteenzuur).

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	4,19 en 4,24
„	25 „	24	4,25 „ 4,31
neutraal	25 cm.³	2	4,85 en 4,85
„	25 „	24	5,58 „ 5,58
zuur	25 cm.³	2	5,25 en 5,36
„	25 „	24	5,98 „ 6,04

Conclusie: In alkalisch milieu verloopt de oxydatie in hoofdzaak met de voor oxaalzuurvorming benoodigde hoeveelheid zuurstof, evenals bij het fumaarzuur.

In zure oplossing worden vrij snel vijf zuurstofatomen opgenomen, terwijl het zesde slechts langzaam reageert. Het opnemen van 5 O wijst op het ontstaan van mierenzuur. Dit zuur kon inderdaad worden aangetoond (zie blz. 35), waardoor de mededeeling van *Perdrix* bevestigd werd.

In neutraal milieu verloopt de oxydatie langzamer.

Uit het onderzoek volgt dat, evenals dit bij fumaarzuur het geval blijkt te zijn, oxydatie in zuur milieu gedurende 24 uur, de eenvoudigste methode is om bij kamertemperatuur maleïnezuur volledig te oxydeeren tot CO_2 en H_2O.

HOOFDSTUK IV.

AROMATISCHE ZUREN EN ESTERS.

Benzoëzuur (eenwaardig zuur)
Salicylzuur (eenwaardig oxyzuur)
m-Oxybenzoëzuur (eenwaardig oxyzuur)
p-Oxybenzoëzuur („ „)
Galluszuur (eenwaardig trioxyzuur)
Amandelzuur (hydroxylderivaat van phenylazijnzuur)
Kaneelzuur (eenwaardig zuur met onverzadigde zijketen)
Aspirine (acetylsalicylzuur)
Salol (phenylsalicylaat)

Benzoëzuur

$C_6H_5COOH = 122$

Leuken [1]) vermeldt, dat zuiver benzoëzuur door permanganaat niet wordt aangetast. Uit zijn cijfers kan worden berekend, dat in 36 uur bij kamertemperatuur in alkalische oplossing 0,19 O wordt opgenomen.

Wouter Bosch [2]) vindt, dat benzoëzuur door kokend neutraal permanganaat steeds eenigermate wordt aangetast.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „acidum benzoïcum pro analyse (Merck)". De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 100,0 % en als smeltpunt 121° C.

---

[1]) *Leuken.* Arch. Pharm. 220, 518 (1882).
[2]) *Wouter Bosch.* Proefschrift. Utrecht 1931, pag. 22.

Een voorloopige proef wees uit, dat benzoëzuur door permanganaat niet geoxydeerd wordt.

De standaardproef werd daarom terstond ingesteld op 1 g stof. Het bleek, dat 1 g benzoëzuur + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 2,05 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule vereischt dus $\frac{2{,}05 \times 0{,}1 \times 122}{2 \times 1000} = 0{,}013$ O.

Benzoëzuur is dus bij kamertemperatuur stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Salicylzuur

$C_6H_4OHCOOH = 138$

Volgens *Leuken* [1]) wordt salicylzuur bij oxydatie met alkalisch permanganaat, gevolgd door aanzuren, volledig omgezet in koolzuur en water.

Eigen onderzoek.

Het praeparaat voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V. Als smeltpunt werd gevonden: 157° C. Uit de titratie met loog op phenolphtaleïne als indicator, volgde een gehalte van 99,6 %.

Indien salicylzuur volledig geoxydeerd werd tot CO_2 en H_2O, zou een grammolecule 14 O vereischen:

$$C_7H_6O_3 + 14\,O \rightarrow 7\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 250 mg salicylzuur tot $^1/_2$ liter. Deze oplossing was dus $\frac{498}{138} = 3{,}609$ millimolair en 10 cm.^{3} dezer oplossing zouden volgens bovenstaande vergelijking $28 \times 0{,}3609 = 10{,}11$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} der oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 10,12 cm.^{3} 0,1 N permanganaat genomen hadden.

---

[1]) *Leuken.* Arch. Pharm. **220**, 523 (1882).

Een grammolecule zou dus vereischen $\frac{10{,}12 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}03609} = 14{,}01$ O.

Salicylzuur wordt dus volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.
In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek gaf het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	9,18 en 9,31
„	50 „	24	10,28 „ 10,58
neutraal	50 cm.³	2	10,41 en 10,50
„	50 „	24	11,30 „ 11,38
zuur	50 cm.³	2	11,67 en 11,79
„	50 „	24	12,90 „ 13,40

Bovendien werd de hoeveelheid oxaalzuur bepaald die bij alkalische oxydatie na 24 uur wordt gevormd. Het resultaat was:

	gravimetrisch	titrimetrisch
1 molecule salicylzuur geeft:	0,94	0,99 moleculen
	1,00	1,05 oxaalzuur

Uit het onderzoek blijkt dat salicylzuur bij oxydatie volgens de standaardproef, bij kamertemperatuur volledig wordt omgezet tot tot CO_2 en H_2O.

m-Oxybenzoëzuur

$C_6H_4OHCOOH = 138$

Het praeparaat was zuiver wit van kleur. Als smeltpunt werd gevonden: 188° C. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 99,6 %.

Wanneer meta-oxybenzoëzuur op dezelfde wijze geoxydeerd wordt als salicylzuur, vereischt een grammolecule 14 O:

$$C_7H_6O_3 + 14\,O \rightarrow 7\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g m-oxybenzoëzuur tot 1 liter (met behulp van 10 cm.^{3} 4 N loog). Deze oplossing was dus $\frac{996}{138} = 7{,}217$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $28 \times 0{,}7217 = 20{,}20$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat nemen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} der oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 20,10 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn $\frac{20{,}10 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}07217} = 13{,}93$O.

m-Oxybenzoëzuur wordt dus bij kamertemperatuur volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leverde het volgende resultaat op:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.^{3}	2	9,77 en 9,84
„	50 „	24	11,16 „ 11,29
neutraal	50 cm.^{3}	2	10,74 en 10,81
„	50 „	24	11,50 „ 11,50
zuur	50 cm.^{3}	2	11,92 en 11,92
„	50 „	24	13,79 en 13,79

p-Oxybenzoëzuur

$C_6H_4OHCOOH.H_2O = 156$

Het praeparaat werd bij 105° C. gedroogd tot constant gewicht. Als smeltpunt werd gevonden: 210° C. Uit de titratie met loog op phenolphtaleïne als indicator, volgde een gehalte van 99,7 %.

Indien p-oxybenzoëzuur geoxydeerd wordt op de wijze als bij salicylzuur (zie blz. 60) aangegeven, zal een grammolecule 14 O vereischen:

$$C_7H_6O_3 + 14\,O \rightarrow 7\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Met behulp van 10 cm.³ 4 N natronloog werd 1 g p-oxybenzoëzuur opgelost tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{997}{138} = 7{,}224$ millimolair en 10 cm.³ dezer oplossing zouden volgens de oxydatievergelijking $28 \times 0{,}7224 = 20{,}23$ cm.³ 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ der oplossing + 50 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 20,10 cm.³ 0,1 N permanganaat genomen hadden.

Een grammolecule zou dus vereischen $\frac{20{,}10 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}07224} = 13{,}91$ O.

p-Oxybenzoëzuur wordt dus volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.
In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek gaf het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	8,65 en 8,65
„	50 „	24	9,85 „ 9,85
neutraal	50 cm.³	2	11,42 en 11,42
„	50 „	24	12,01 „ 12,11
zuur	50 cm.³	2	11,69 en 11,69
„	50 „	24	13,62 „ 13,62

Conclusie: o-, m- en p-oxybenzoëzuur worden bij oxydatie volgens de standaardproef geheel omgezet in CO_2 en H_2O.

De oxydaties in alkalisch, neutraal en zuur milieu verloopen bij de drie genoemde zuren met ongeveer dezelfde snelheid.

Galluszuur

$C_6H_2(OH)_3COOH.H_2O$ 1.2.3.5 = 188

Volgens *Monier* [1]) wordt galluszuur door permanganaat in zwavelzure oplossing quantitatief tot koolzuur en water geoxydeerd.

Lalieu [2]) oxydeert gedurende 24 uur met overmaat permanganaat in alkalische oplossing bij gewone temperatuur en titreert de overmaat permanganaat in zure oplossing met oxaalzuur terug. Ook dan wordt galluszuur quantitatief tot koolzuur geoxydeerd.

Eigen onderzoek.

Het praeparaat werd 2 × omgekristalliseerd en beneden 100° C. gedroogd. De kristallen waren kleur- en reukeloos. Geconstateerd werd de afwezigheid van zwavelzuur en looizuur. Bij verbranding bleef geen asch achter.

Bij volledige oxydatie van galluszuur tot koolzuur en water, vereischt een grammolecule 12 O:

$$C_7H_6O_5 + 12\,O \rightarrow 7\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g galluszuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{188} = 5{,}32$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $24 \times 0{,}532 = 12{,}76$ cm.³ 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 12,82 cm.³ 0,1 N permanganaat vereischt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{12{,}82 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0532} = 12{,}05$ O.

Galluszuur wordt door permanganaat dus volledig geoxydeerd tot koolzuur en water. In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

---

[1]) *Monier*. Compt. rend, 46, 577 (1858).

[2]) *Lalieu*. Manuel d'Oxalimétrie 33 (1881).

Bij nader onderzoek bleek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	7,75 en 7,94
„	50 „	24	8,05 „ 8,15
neutraal	50 cm.³	2	7,40 en 7,40
„	50 „	24	10,98 „ 11,00
zuur	50 cm.³	2	10,00 en 10,00
„	50 „	24	10,98 „ 11,05

Conclusie: Nòch in alkalisch, nòch in neutraal, nòch in zuur milieu wordt galluszuur in 24 uur volledig geoxydeerd. Quantitatieve omzetting bij kamertemperatuur tot CO_2 en H_2O, heeft slechts plaats bij oxydatie volgens de standaardproef.

Amandelzuur

$C_6H_5CHOHCOOH = 152$

Meyer en *Baur* [1]) verkregen bij oxydatie van amandelzuur met permanganaat rijkelijk benzoylmierenzuur: $C_6H_5COCOOH$.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van een praeparaat „Merck". Van de stof werd het smeltpunt en het gehalte (door middel van titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator) bepaald. Als smeltpunt werd gevonden: 118° C. en als gehalte: 99,4 %.

Op welke wijze de oxydatie zou verloopen, viel vooraf niet te zeggen.

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g amandelzuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{994}{152} = 6{,}540$ millimolair.

[1]) *Meyer* en *Baur*, Ber. **13**, 1500 (1880).

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 6,36 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn $\frac{6{,}36 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0654} = 4{,}87$ O.

Een bepaalde conclusie omtrent het oxydatieverloop is uit deze uitkomst niet te trekken.

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	0,98 en 1,02
„	25 „	24	1,00 „ 1,00
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,64 en 0,85
„	25 „	24	0,80 „ 1,05
zuur	25 cm.^{3}	2	5,56 en 5,56
„	25 „	24	6,29 „ 6,29

In alkalisch milieu wordt dus precies 1 atoom zuurstof verbruikt, hetgeen in overeenstemming is met de door *Meyer* en *Baur* gevonden reactie:

$$C_6H_5CHOHCOOH + O \rightarrow C_6H_5COCOOH + H_2O$$

Ook in neutraal milieu verloopt de reactie niet verder.

In zuur milieu vindt een afbraak plaats die de benzolkern aantast.

Op geen enkele wijze is amandelzuur dus bij kamertemperatuur volledig om te zetten in CO_2 en H_2O.

Wel kan men een quantitatieve bepaling verrichten, door met alkalisch permanganaat te oxydeeren tot benzoylmierenzuur: $C_6H_5COCOOH$.

Deze omzetting loopt snel af en het gevormde product wordt niet verder geoxydeerd.

Dit is in overeenstemming met het feit dat ketonzuren en ketonen (zie blz. 53 en blz. 100) slechts dan door alkalisch permanganaat worden aangetast, indien er mogelijkheid tot enolisatie van het molecule bestaat.

Bij benzoylmierenzuur is niet alleen de mogelijkheid tot enolisatie uitgesloten, maar bevat ook het molecule geen groepen die door alkalisch permanganaat kunnen worden geoxydeerd.

Kaneelzuur

$C_6H_5CH{=}CHCOOH = 148$

Fittig en *Ruer*[1]) vonden, dat kaneelzuur bij oxydatie door alkalisch permanganaat *β*-phenylglycerinezuur $C_6H_5CHOHCHOHCOOH$ levert en bovendien oxaalzuur.

Stoddart[2]) toonde aan, dat bij oxydatie met neutraal permanganaat benzaldehyde ontstaat, volgens:

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH \rightarrow C_6H_5CHOHCHOHCOOH$$
$$\rightarrow C_6H_5COH + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „acidum cinnamylicum purissimum (Merck)". Het praeparaat was zuiver wit van kleur en reukeloos. Als smeltpunt werd gevonden: 133° C. en als gehalte (bepaald door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator): 99,6 %.

Een voorloopige proef wees uit dat een grammolecule kaneelzuur, bij oxydatie volgens de standaardproef, ongeveer vijf atomen zuurstof vereischte. Daarom werd verondersteld, dat bij oxydatie benzoëzuur, koolzuur en water ontstaan:

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH + 5\,O \rightarrow C_6H_5COOH + 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Benzoëzuur kon nader worden aangetoond. Daartoe werd 1 g kaneelzuur eerst in alkalisch en daarna in zuur milieu behandeld met permanganaat, de overmaat permanganaat voorzichtig weggenomen met waterstofperoxyde, de vloeistof met aether uitgeschud en van het residu, dat zuur reageerde, het smeltpunt en het moleculair gewicht bepaald. Als smeltpunt werd gevonden: 121° C.,

[1]) *Fittig* en *Ruer*. Ann. **268**, 27 (1892).
[2]) *Stoddart*. J. Ch. Soc. **34**, 1874 (1931).

en als moleculair gewicht 120 (theoretisch 122) waarmede benzoëzuur was aangetoond.

Met behulp van 10 cm.³ 4 N loog werd een oplossing gemaakt van 1 g kaneelzuur tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{996}{148} = 6{,}73$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $10 \times 0{,}673 = 6{,}73$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 6,97 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{6{,}97 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0673} = 5{,}19$ O.

Kaneelzuur wordt dus door permanganaat benaderd geoxydeerd tot benzoëzuur, koolzuur en water.

Bij nader onderzoek bleek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	3,29 en 3,29
„	25 „	24	3,35 „ 3,35
neutraal	25 cm.³	2	4,02 en 4,02
„	25 „	24	4,10 „ 4,14
zuur	25 cm.³	2	9,75 en 9,75
„	25 „	24	11,60 „ 11,60

De mededeeling van *Fittig* en *Ruer* pleit voor het volgende reactieverloop in alkalisch milieu:

$$C_6H_5CH{=}CHCOOH \xrightarrow{+O} C_6H_5CHOHCHOHCOOH$$

$$C_6H_5CHOHCHOHCOOH \xrightarrow{+2O} C_6H_5COCOCOOH$$

$$C_6H_5COCOCOOH \xrightarrow{+O} C_6H_5COOH + COOHCOOH$$

In totaal worden hierbij vier zuurstofatomen verbruikt. Na aanzuren kan dan nog een vijfde atoom zuurstof worden opgenomen, hetgeen in overeenstemming met de standaardproef is. Blijkbaar verloopt de reactie in zure oplossing geheel anders.

Regelmatige uitkomsten werden verkregen bij oxydatie volgens de standaardproef, waarbij als oxydatieproducten benzoëzuur, koolzuur en water ontstaan.

Ook wordt in overeenstemming met *Stoddart*, volgens de proeven in neutraal milieu, een regelmatige oxydatie in twee uur bereikt.

Aspirine (acetylsalicylzuur)

$$C_6H_4 \begin{matrix} OCOCH_3 \\ COOH \end{matrix} = 180$$

Het smeltpunt werd niet bepaald, daar het van weinig beteekenis is. Bij snelle opvoering der temperatuur heeft nl. smelting plaats tusschen 135°—137° C.; bij langdurige verhitting, door ontleding, tusschen 120°—130° C. Het praeparaat voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V, zoo ook de gehaltebepaling door middel van titratie. Gevonden: 99,8 %.

In alkalisch milieu wordt aspirine gemakkelijk gesplitst in azijnzuur en salicylzuur:

$$C_6H_4(OCOCH_3)COOH + H_2O \rightarrow CH_3COOH + C_6H_4OHCOOH$$

Azijnzuur wordt door permanganaat niet geoxydeerd (zie blz. 21), salicylzuur daarentegen volledig, tot CO_2 en H_2O (zie blz. 61). Verwacht kon dus worden dat bij oxydatie quantitatief zou ontstaan: azijnzuur, koolzuur en water. De reactievergelijking zal dus worden weergegeven door:

$$C_9H_8O_4 + 14\,O \rightarrow CH_3COOH + 7\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 250 mg aspirine tot $^1/_2$ liter. Deze oplossing was dus $\frac{499}{180} = 2{,}772$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $28 \times 0{,}2772 = 7{,}76$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 60 uur aangezuurd met 4 N zwavelzuur en na 12 uur teruggetitreerd 7,78 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn:

$$\frac{7{,}78 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}02772} = 14{,}00 \text{ O.}$$

Aspirine wordt derhalve door permanganaat geoxydeerd tot azijnzuur, koolzuur en water.

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	8,00 en 8,10
„	25 „	24	9,05 „ 9,05
neutraal	25 cm.³	2	2,68 en 2,68
„	25 „	24	5,52 „ 5,52
zuur	25 cm.³	2	4,90 en 4,90
„	25 „	24	11,19 „ 11,19

In vergelijking met salicylzuur is in alle gevallen de oxydatiesnelheid geringer, speciaal in neutraal milieu.

Hieruit blijkt dat de acetylgroep beschermend werkt en dat dus de oxydatie van salicylzuur begint bij de OH-groep.

Volledige omzetting tot azijnzuur, CO_2 en H_2O bij kamertemperatuur, heeft dus plaats bij oxydatie volgens de standaardproef (met verlenging van de oxydatietijden).

Salol (phenylsalicylaat)

$$C_6H_4 \langle^{OH}_{OCOC_6H_5} = 214$$

Het praeparaat voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V. Als smeltpunt werd gevonden: 41° C.

In alkalisch milieu zal deze ester verzeept worden onder vorming van salicylzuur en phenol:

$$C_6H_4 \langle^{OH}_{COOC_6H_5} + 2\,H_2O \rightarrow C_6H_4 \langle^{OH}_{COOH} + C_6H_5OH$$

Zoowel salicylzuur (zie blz. 61) als phenol (zie blz. 103) worden door permanganaat volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O. Verwacht kon dus worden, dat de oxydatie aldus zou verloopen:

$$C_{13}H_{10}O_3 + 28\ O \rightarrow 13\ CO_2 + 5\ H_2O$$

Met behulp van 5 cm.³ 4 N loog werd een oplossing gemaakt van 1 g salol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{214} = 4{,}672$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $56 \times 0{,}4672 = 26{,}17$ cm.³ 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.³ dezer oplossing + 50 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 26,19 cm.³ 0,1 N permanganaat vereischt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn:

$$\frac{26{,}19 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}04672} = 28{,}03\ O.$$

Salol wordt dus volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

Het nader onderzoek gaf het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O	
alkalisch	50 cm.³	2	18,05 en 18,05	*(19,2)*
„	50 „	24	20,60 „ 20,60	*(21,8)*
neutraal	50 cm.³	2	21,00 en 21,00	*(21,0)*
„	50 „	24	23,00 „ 23,00	*(23,3)*
zuur	50 cm.³	2	22,00 en 22,00	*(23,1)*
„	50 „	24	26,00 „ 26,02	*(26,4)*

Berekent men uit de gevonden waarden voor phenol (zie blz. 103) en salicylzuur (zie blz. 61) hoe groot het zuurstofverbruik van salol zou moeten zijn indien het zich gedroeg als de som van zijn

componenten, dan vindt men de waarden die in bovenstaande tabel cursief tusschen haakjes zijn geplaatst.

Inderdaad gedraagt salol zich dus als de som van phenol en salicylzuur.

Uit het totale onderzoek blijkt, dat bij oxydatie volgens de standaardproef salol bij kamertemperatuur volledig wordt omgezet tot CO_2 en H_2O.

HOOFDSTUK V.

ALIPHATISCHE ALCOHOLEN.

Methylalcohol	*(eenwaardige*	*verzadigde*	*alcohol;*	*prim.)*
Aethylalcohol	*(* „	„	„	„ *)*
Propylalcohol	*(* „	„	„	„ *)*
Isopropylalcohol	*(* „	„	„	*; sec.)*
Butylalcohol	*(* „	„	„	*; prim.)*
Isobutylalcohol	*(* „	„	„	*; sec.)*
Amyleenhydraat	*(* „	„	„	*; tert.)*
Aethyleenglycol	*(tweewaardige*	„	„	*)*
Glycerine	*(driewaardige*	„	„	*)*
Erythriet	*(vierwaardige*	„	„	*)*
Pentaërythriet	*(* „	„	„	*)*
Manniet	*(zeswaardige*	„	„	*)*
Allylalcohol	*(eenwaardige*	*onverzadigde*	„	*)*

Methylalcohol

$CH_3OH = 32$

Uitgegaan werd van „alcohol methylicus pro analyse". Het praeparaat werd gerectificeerd op het kookpunt: 66° C. De afwezigheid van aethylalcohol en aceton werd geconstateerd door middel van de jodoformreactie. S.G. $^{15°}/_{15°} = 0{,}7964$, overeenkomende met een gehalte van 100,0 gew. %.

Indien methylalcohol door permanganaat volledig geoxydeerd werd tot CO_2 en H_2O, zou de reactievergelijking worden weergegeven door:

$$CH_4O + 3\,O \rightarrow CO_2 + 2\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g methylalcohol tot

1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{32} = 31{,}25$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande oxydatievergelijking $6 \times 3{,}125 = 18{,}75$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 18,55 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{18{,}55 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}3125} = 2{,}97$ O.

Methylalcohol wordt derhalve door permanganaat bij de standaardproef volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	1,14 en 1,14
„	25 „	24	2,04 „ 2,04
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,29 „ 0,29
zuur	25 cm.^{3}	2	0,14 en 0,14
„	25 „	24	1,31 „ 1,31

Methylalcohol wordt dus nòch in alkalisch, nòch in neutraal, nòch in zuur milieu volledig geoxydeerd.

Opvallend is het verschil in oxydatiesnelheid. Deze toch is in alkalisch milieu het grootst en in neutraal milieu het kleinst. Wij zullen dit verschil bij alle volgende alcoholen aantreffen.

Opgemerkt zij nog, dat bij oxydatie met zuur permanganaat mierenzuur ontstaat (zie blz. 35).

Volledige oxydatie van methylalcohol tot CO_2 en H_2O bij kamertemperatuur, heeft slechts plaats bij toepassing van de standaardproef.

Aethylalcohol

$C_2H_5OH = 46$

Reeds *Chapman* en *Smith* [1]) vonden, dat aethylalcohol door alkalisch permanganaat tot acetaldehyd geoxydeerd wordt. Bij oxydatie in zwavelzure oplossing vonden zij azijnzuur en bij oxydatie in neutraal milieu o.a. oxaalzuur. Met overmaat kaliloog ontstaat in hoofdzaak oxaalzuur.

Morawsky en *Stingl* [2]) vermelden, dat bij oxydatie met neutraal permanganaat quantitatieve oxydatie tot azijnzuur plaats heeft.

Rose [3]) oxydeert volledig tot koolzuur en water, bij een zwavelzuurconcentratie van minstens 40 %.

Op zijn onderzoek wordt door *Benedict* [4]) en *Grünhut* [5]) kritiek uitgeoefend.

Denis [6]) vindt bij oxydatie in alkalisch milieu, als oxydatieproducten koolzuur, oxaalzuur en azijnzuur; in neutraal milieu daarentegen geen oxaalzuur, maar wel azijnzuur.

Hetper [7]) deelt mee, dat bij oxydatie met alkalisch permanganaat azijnzuur, koolzuur en oxaalzuur ontstaan. De gevormde hoeveelheden hangen af van de temperatuur.

Barendrecht [8]) bepaalt aethylalcohol in verdunde oplossingen door oxydatie met kokende alkalische permanganaatoplossing.

Evans en *Day* [9]) vermelden, dat neutraal permanganaat alcohol bij 25°, 50°, 75° en 100° C. uitsluitend tot azijnzuur oxydeert.

Eigen onderzoek.

Als uitgangsmateriaal diende „alcohol absolutus (Merck)". Het praeparaat voldeed aan de zuiverheidseischen, gesteld door de Ned. Pharmacopee Ed. V aan „spiritus fortior". Het S.G. werd bepaald bij

---

[1]) *Chapman* en *Smith*. J. Chem. Soc. **20**, 301 (1867).
[2]) *Morawsky* en *Stingl*. J. prakt. Chem. **18**, 82 (1878).
[3]) *Rose*. Z. angew. Chem. **1**, 31 (1888).
[4]) *Benedict*. Chem. Ztg. **15**, 44 (1891).
[5]) *Grünhut*. Chem. Ztg. **15**, 487 (1891).
[6]) *Denis*. Am. Chem. J. **38**, 569 (1902).
[7]) *Hetper*. Z. anal. Chem. **51**, 409 (1912).
[8]) *Barendrecht*. Z. anal. Chem. **52**, 167 (1913).
[9]) *Evans* en *Day*. J. Am. Chem. Soc. **41**, 1267 (1919).

$^{15°}/_{15°}$ C. Gevonden 0,7957, overeenkomende met een gehalte van 99,5 gew. pCt [1]).

Indien men aanneemt, dat aethylalcohol door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, zal de reactievergelijking worden weergegeven door:

$$C_2H_6O + 6\,O \rightarrow 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Opgelost werd 1 g aethylalcohol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{995}{46} = 21{,}63$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $12 \times 2{,}163 = 25{,}96$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 15,18 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

In verband met deze lage uitkomst werd de proef herhaald met verlenging van den oxydatietijd, nl. 48, resp. 100 uur in alkalisch milieu en 4, resp. 10 uur in zuur milieu. Verbruikt werden in beide gevallen 16,20 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Voor een grammolecule zou dus maximaal noodig zijn

$$\frac{16{,}20 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}2163} = 3{,}75\ O.$$

De oxydatie verloopt dus onregelmatig.

In alkalisch milieu ontstond oxaalzuur (zie blz. 28).

Voorts kon azijnzuur worden aangetoond. Daartoe werd 1 g aethylalcohol eerst in alkalisch en daarna in zuur milieu met permanganaat geoxydeerd, de overmaat permanganaat voorzichtig weggenomen met waterstofperoxyde, de ontstane kleurlooze vloeistof aan destillatie onderworpen, het destillaat geneutraliseerd met natron en ingedampt tot een klein volume, waarna microchemisch werd gereageerd met natriumuranylpropionaat; hierbij ontstonden regulaire (niet steeds tetraëdrische) kristallen van natriumuranylacetaat.

---

[1]) Volgens onderzoekingen van *Schoorl* en *Regenbogen:* Ned. Pharmacopee Ed. V, blz. 601.

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	2,12 en 2,16
„	25 „	24	3,22 „ 3,22
neutraal	25 cm.³	2	0,08 en 0,09
„	25 „	24	0,70 „ 0,70
zuur	25 cm.³	2	1,74 en 1,75
„	25 „	24	1,89 „ 1,89

Aangezien kon vermoed worden dat in zure oplossing quantitatieve oxydatie tot azijnzuur plaats heeft volgens:

$$CH_3CH_2OH + 2\,O \rightarrow CH_3COOH + H_2O,$$

werd de oxydatie bij verhoogden zuurgraad uitgevoerd.

Daartoe werden 10 cm.³ der oplossing bedeeld met 10 cm.³ zwavelzuur (1 vol. : 1 vol.) en 25 cm.³ 0,1 N permanganaat en na 1 uur de overmaat permanganaat teruggetitreerd. Gevonden werd: 1,99 en 2,00 O. De reactie verliep dus volgens bovenstaande vergelijking.

Uit het onderzoek blijkt, dat aethylalcohol bij kamertemperatuur bij verhoogden zuurgraad in 1 uur tijds volledig geoxydeerd wordt tot azijnzuur. Dit is niet in overeenstemming met het onderzoek van *Rose*.

Propylalcohol

$C_3H_7OH = 60$

Fournier [1]) vermeldt, dat propylalcohol met alkalisch permanganaat met goede opbrengst (50—75 %) wordt omgezet in propionzuur. Het permanganaat wordt geleidelijk toegevoegd, waarbij men zorg draagt een dusdanige hoeveelheid te gebruiken als overeenkomt met 2 O per molecule propylalcohol.

[1]) *Fournier*. Compt. rend. **144**, 333 (1907).

Eigen onderzoek.

Het praeparaat werd op constant kookpunt gerectificeerd: 97° C. Vervolgens werd het S.G. bepaald bij $^{15^0}/_{15^0}$ C. Gevonden: 0,811.

Indien propylalcohol door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, zal de reactievergelijking worden weergegeven door:

$$C_3H_8O + 9\,O \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$$

1 g propylalcohol werd opgelost tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{60} = 16{,}67$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $18 \times 1{,}667 = 30{,}00$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 10,90 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden. Bij herhaling van de proef met verlenging van den oxydatietijd (48 uur alkalisch, 10 uur zuur; 72 uur alkalisch, 5 uur zuur; 96 uur alkalisch, 10 uur zuur), werd resp. 11,10; 11,50; 11,74 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn $\frac{11{,}74 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1667} = 3{,}52$ O.

In alkalisch milieu ontstond oxaalzuur (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0.1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	1,93 en 1,93
„	25 „	24	3,24 „ 3,24
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,03 en 0,03
„	25 „	24	0,45 en 0,57
zuur	25 cm.^{3}	2	1,31 en 1,34
„	25 „	24	2,24 „ 2,26

Conclusie: Het bleek niet mogelijk op eenigerlei wijze een voor quantitatieve bepaling geschikte oxydatie van propylalcohol, bij kamertemperatuur te bewerkstelligen.

De beste resultaten werden verkregen bij oxydatie in zuur milieu, waarbij als eindproduct propionzuur, herkenbaar aan den reuk, ontstond.

Isopropylalcohol

$$CH_3CHOHCH_3 = 60$$

Het praeparaat werd gerectificeerd op constant kookpunt: 82° C. Gevonden S.G. $^{15°}/_{15°}$ C. = 0,7944.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O zal een grammolecule 9 O vereischen:

$$C_3H_8O + 9\,O \rightarrow 3\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g isopropylalcohol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{60} = 16{,}67$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $18 \times 1{,}67 = 30{,}00$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 22,90 cm.^{3} 0,1 N permanganaat genomen hadden. Bij verlenging van den oxydatietijd (48 uur alkalisch, 7 uur zuur; 72 uur alkalisch, 7 uur zuur; 100 uur alkalisch, 5 uur zuur) was het verbruik resp. 25,15; 25,75 en 25,75 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule zou dus maximaal vereischt hebben:

$$\frac{25{,}75 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}01667} = 7{,}72\ \text{O}.$$

De oxydatie verloopt dus onregelmatig.

In alkalisch milieu ontstond oxaalzuur (zie blz. 28), in zuur milieu dus CO_2 en H_2O.

Het nader onderzoek gaf het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.^{3}	2	2,24 en 2,24
„	50 „	24	4,00 „ 4,00
neutraal	50 cm.^{3}	2	0,07 en 0,07
„	50 „	24	1,48 „ 1,48
zuur	50 cm.^{3}	2	0,38 en 0,39
„	50 „	24	1,08 „ 1,08

De oxydatie in zuur milieu verloopt blijkbaar volgens:

$$CH_3CHOHCH_3 + O \rightarrow CH_3COCH_3 + H_2O,$$

waarbij isopropylalcohol op de eenig zwakke plaats in het molecule wordt aangetast. Het ontstane aceton is bestendig tegen zuur permanganaat (zie blz. 97).

In alkalisch milieu daarentegen gaat de oxydatie verder.

Uit het totale onderzoek blijkt, dat isopropylalcohol bij kamertemperatuur op geen enkele wijze volledig tot CO_2 en H_2O was om te zetten.

Oxydatie tot aceton kon bereikt worden door behandeling met zuur permanganaat gedurende 24 uur.

Butylalcohol

$$C_4H_9OH = 74$$

Fournier[1]) deelt mee, dat bij toevoeging van de benoodigde hoeveelheid alkalisch permanganaat butylalcohol in goede opbrengst (50—75 %) kan worden omgezet in boterzuur.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „n-butylalcohol (Merck)". Het praeparaat

[1]) *Fournier*. Compt. rend. **144**, 333 (1907).

werd gerectificeerd op constant kookpunt. Als S.G. werd bij $^{15°}/_{15°}$ C. gevonden: 0,816.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O, zal de reactievergelijking worden weergegeven door:

$$C_4H_{10}O + 12\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 5\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g butylalcohol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{74} = 13{,}51$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $24 \times 1{,}351 = 32{,}42$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

De proef leerde dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 9,95 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden. Bij verlenging van den oxydatietijd (48 uur alkalisch, 2 uur zuur; 72 uur alkalisch, 3 uur zuur; 96 uur alkalisch, 5 uur zuur) was het verbruik resp. 10,30; 10,50; 10,60 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule vereischt dus $\frac{10{,}60 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1351} = 3{,}92$ O. De oxydatie van butylalcohol heeft bij kamertemperatuur dus onregelmatig plaats Als oxydatieproduct in alkalisch milieu ontstond oxaalzuur (zie blz. 28).

Uit het nader onderzoek bleek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	2,38 en 2,38
„	25 „	24	3,58 „ 3,58
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,06 en 0,10
„	25 „	24	0,66 „ 0,66
zuur	25 cm.^{3}	2	1,84 en 1,84
„	25 „	24	2,52 „ 2,52

Conclusie: Evenmin als bij propylacohol, kon bij butylalcohol een quantitatieve bepaling worden uitgevoerd.

De uitkomsten verkregen in zuur milieu, wijzen op de vorming van boterzuur, in overeenstemming met de bij aethyl- en propylalcohol gevonden resultaten.

Ook de bij de reactie waargenomen reuk wees op boterzuur.

Isobutylalcohol

$C_4H_9OH = 74$

Het praeparaat werd op constant kookpunt gerectificeerd: 107° C. Vervolgens werd het soortelijk gewicht bepaald bij 15°/15° C. Gevonden: 0,8071.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O zal een grammolecule 12 O vereischen:

$$C_4H_{10}O + 12\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 5\,H_2O$$

1 g isobutylalcohol werd opgelost tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{74} = 13{,}51$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $24 \times 1{,}351 = 32{,}43$ cm.³ 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.³ dezer oplossing + 50 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 8,65 cm.³ 0,1 N permanganaat genomen hadden. Bij verlenging van den oxydatietijd (48 uur alkalisch, 5 uur zuur; 72 uur alkalisch, 7 uur zuur; 100 uur alkalisch, 10 uur zuur) werd resp. 8,91; 9,21; 9,70 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn $\frac{9{,}70 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1351} = 3{,}59$ O.

In alkalische oplossing kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Bij nader onderzoek bleek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	2,34 en 2,34
„	25 „	24	3,18 „ 3,21
neutraal	25 cm.³	2	0,03 en 0,03
„	25 „	24	0,51 „ 0,54
zuur	25 cm.³	2	1,29 en 1,34
„	25 „	24	2,75 „ 2,82

Conclusie: Een methode voor de quantitatieve bepaling kon niet worden gevonden.

Amyleenhydraat (dimethylaethylcarbinol)

$(CH_3)_2(C_2H_5)COH = 88$

Uitgegaan werd van „amylenum hydratum (Kahlbaum)". Het praeparaat werd gerectificeerd op constant kookpunt: 101° C. en voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V.

Een voorloopige proef wees uit dat amyleenhydraat bij oxydatie volgens de standaardproef niet geoxydeerd wordt.

Opgelost werd 1 g amyleenhydraat tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{88} = 11{,}36$ millimolair.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 0,12 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{0{,}12 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1136} = 0{,}05$ O.

Voor nader onderzoek werd de proef herhaald met 1 g amyleenhydraat en gevonden:

na 24 uur alkalisch: 0,03 O,
na 24 uur alkalisch + 2 uur zuur: 0,06 O.

Amyleenhydraat is dus bij kamertemperatuur stabiel tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Aethyleenglycol

$(CH_2OH)_2 = 62$

Perdrix [1]) vermeldt, dat glycol in zwavelzure oplossing door permanganaat als volgt wordt geoxydeerd:

$$CH_2OHCH_2OH + 4\,O \rightarrow CO_2 + HCOOH + 2\,H_2O$$

Eigen onderzoek.

Het praeparaat werd gerectificeerd op het kookpunt: 197° C.

In de veronderstelling dat glycol door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, luidt de reactievergelijking:

$$C_2H_6O_2 + 5\,O \rightarrow 2\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 620 mg tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{620}{62} = 10$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $10 \times 1 = 10$ cm.³ 0,1 N permanganaat nemen.

De proef leerde dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 9,98 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{9{,}98 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1} = 4{,}99$ O.

Aethyleenglycol wordt dus bij de standaardproef door permanganaat volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

---

[1]) *Perdrix*. Bull. Soc. Chim. (3) **17**, 100 (1897).

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	3,38 en 3,38
„	25 „	24	4,05 „ 4,05
neutraal	25 cm.³	2	0,05 en 0,05
„	25 „	24	0,49 „ 0,49
zuur	25 cm.³	2	0,86 en 0,96
„	25 „	24	4,40 „ 4,44

Conclusie: De oxydatie bij de standaardproef verloopt volgens de vergelijkingen:

alkalisch: $CH_2OHCH_2OH + 4\,O \rightarrow COOHCOOH + 2\,H_2O$

na aanzuren: $COOHCOOH + O \rightarrow 2\,CO_2 + 2\,H_2O$

Nog zij opgemerkt dat bij oxydatie met zuur permanganaat als oxydatieproduct mierenzuur kon worden aangetoond (zie blz. 35), waarmede de mededeeling van *Perdrix* bevestigd werd.

Uit het onderzoek blijkt, dat aethyleenglycol bij oxydatie volgens de standaardproef bij kamertemperatuur quantitatief wordt omgezet in CO_2 en H_2O.

Glycerine

$CH_2OHCHOHCH_2OH = 92$

Morawsky en *Stingl*[1]) vermelden, dat glycerine door neutraal permanganaat tot koolzuur en water wordt geoxydeerd.

Fox en *Wanklyn*[2]) oxydeeren glycerine met alkalisch permanganaat tot oxaalzuur; dit praecipiteeren zij als calciumoxalaat. Na oplossen in verdund zwavelzuur volgt titratie met kaliumpermanganaat.

---

[1]) *Morawsky* en *Stingl*. J. prakt. Chem. 18, 84 (1878).

[2]) *Fox* en *Wanklyn*. Chem. News 53, 15 (1886).

Ook *Benedict* en *Zsigmondy* [1]) bevelen deze methode aan.

Planchon [2]) vermeldt, dat glycerine in zuur milieu volledig geoxydeerd wordt:

$$CH_2OHCHOHCH_2OH + 7\ O \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Daarentegen meent *Perdrix* [3]) dat bij oxydatie slechts vijf zuurstofatomen worden opgenomen:

$$CH_2OHCHOHCH_2OH + 5\ O \rightarrow CO_2 + 2\ HCOOH + 2H_2O$$

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „glycerinum bidestillatum S.G. 1,23 (Merck)". Het S.G. werd gecontroleerd met behulp van den picnometer volgens Kopp. Als S.G. werd gevonden 1,230, overeenkomende met een glycerinegehalte van 86,6 %. [4]) Het praeparaat voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V.

Indien glycerine door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, luidt de reactievergelijking:

$$C_3H_8O_3 + 7\ O \rightarrow 3\ CO_2 + 4\ H_2O$$

Opgelost werd 1 g glycerine tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{866}{92} = 9{,}413$ millimolair en 10 cm.^{3} dezer oplossing zouden dus volgens de oxydatie-vergelijking $14 \times 0{,}9413 = 13{,}18$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

De proef leerde dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 13,20 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecuul vereischt dus $\frac{13{,}20 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}09413} = 7{,}01$ O.

Volledige oxydatie had dus plaats tot CO_2 en H_2O.

Als oxydatieproduct in alkalisch milieu ontstond oxaalzuur (zie blz. 28).

---

[1]) *Benedict* en *Zsigmondy*. Chem. Ztg. 9, 975 (1885).

[2]) *Planchon*. Compt. rend. **107**, 246 (1888).

[3]) *Perdrix*. Bull. soc. chim. (3) **17**, 100 (1897).

[4]) *Schoorl*. Tabel glycerine-watermengsels: Commentaar op de Ned. Pharmacopee Ed. V, deel III, 30 (1929).

Het nader onderzoek gaf als resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	5,00 en 5,00
„	25 „	24	5,92 „ 5,92
neutraal	25 cm.³	2	0,19 en 0,19
„	25 „	24	1,69 „ 1,69
zuur	25 cm.³	2	3,45 en 3,55
„	25 „	24	6,66 „ 6,66

Conclusie: In alkalisch milieu worden vrij snel vijf zuurstofatomen opgenomen, zoodat waarschijnlijk de volgende reactie plaats vindt:

$$CH_2OHCHOHCH_2OH + 5\,O \rightarrow COOHCOCOOH + 3\,H_2O$$

gevolgd door:

$$COOHCOCOOH + O \rightarrow CO_2 + COOHCOOH,$$

welke laatste reactie door *Denis* [1]) is gevonden.

In zuur milieu komt de volledige oxydatie in 24 uur nog niet tot stand, terwijl in neutraal milieu de omzetting slechts langzaam verloopt.

Uit het totale onderzoek blijkt, dat glycerine bij kamertemperatuur slechts volgens de standaardproef quantitatief kan omgezet worden tot CO_2 en H_2O.

Erythriet

$$CH_2OH(CHOH)_2CH_2OH = 122$$

Perdrix [2]) vermeldt, dat de oxydatie met zuur permanganaat als volgt verloopt:

$$CH_2OHCHOHCHOHCH_2OH + 6\,O \rightarrow CO_2 + 3\,HCOOH + 2\,H_2O$$

[1]) *Denis*. Am. Chem. J. 38, 578 (1902).

[2]) *Perdrix*. Bull. soc. chim. (3), 17, 100 (1897).

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „erythriet (Merck)". Van het praeparaat werd het smeltpunt bepaald. Gevonden: 120° C.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O vereischt een grammolecule volgens onderstaande vergelijking 9 O:

$$C_4H_{10}O_4 + 9\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 5\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 0,680 g tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{680}{122} = 5{,}574$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $18 \times 0{,}5574 = 10{,}03$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ der oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 10,03 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule vereischt dus $\frac{10{,}03 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}05574} = 9{,}00$ O.

Erythriet wordt dus volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

Als oxydatieproduct in alkalisch milieu ontstond oxaalzuur (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	6,25 en 6,25
„	25 „	24	7,40 „ 7,40
neutraal	25 cm.³	2	0,31 en 0,31
„	25 „	24	4,89 „ 4,89
zuur	25 cm.³	2	5,99 en 6,02
„	25 „	24	8,44 „ 8.44

Conclusie: De mededeeling van *Perdrix* is blijkbaar juist, want

in 2 uur zijn in zuur milieu zes atomen zuurstof opgenomen, waarna de verdere oxydatie langzaam verloopt. Het mierenzuur kon bovendien worden aangetoond (zie blz. 35).

Het zuurstofverbruik in alkalisch milieu stemt in hoofzaak overeen met de vergelijking:

$$CH_2OHCHOHCHOHCH_2OH + 7\,O \rightarrow 2\,COOHCOOH + 3\,H_2O.$$

Pentaërythriet

$$C(CH_2OH)_4 = 136$$

Het praeparaat was zuiver wit van kleur. Als smeltpunt werd gevonden: 253° C.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O zal een grammolecule pentaërythriet 12 O vereischen:

$$C_5H_{12}O_4 + 12\,O \rightarrow 5\,CO_2 + 6\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{136} = 7{,}35$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $24 \times 0{,}735 = 17{,}64$ cm.³ 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.³ der oplossing + 50 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 17,50 cm.³ 0,1 N permanganaat genomen hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn: $\frac{17{,}50 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0735} = 11{,}90$ O.

Pentaërythriet wordt derhalve bij kamertemperatuur volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Bij nader onderzoek bleek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	8,64 en 8.70
„	50 „	24	9,73 „ 9,86
neutraal	50 cm.³	2	2,14 en 2,14
„	50 „	24	8,50 „ 8,50
zuur	50 cm.³	2	6,12 en 6,12
„	50 „	24	11,56 „ 11,77

Conclusie: Uit het onderzoek blijkt, dat pentaërythriet alleen bij toepassing van de standaardproef, bij kamertemperatuur volledig wordt omgezet tot CO_2 en H_2O.

Manniet

$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH = 182$

Iwig en *Hecht* [1]) vonden bij oxydatie in alkalisch milieu koolzuur, mierenzuur, oxaalzuur, wijnsteenzuur en erythrietzuur: $CH_2OHCHOHCHOHCOOH$

Volgens *Perdrix* [2]) wordt manniet in zwavelzure oplossing geoxydeerd door permanganaat:

$$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH + 8\,O \rightarrow CO_2 + 5\,HCOOH + 2\,H_2O$$

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „manniet (Merck)". Van het praeparaat werd het smeltpunt bepaald. Gevonden: 165° C.

Indien manniet door permanganaat volledig geoxydeerd werd tot CO_2 en H_2O, zou de reactievergelijking luiden:

$$C_6H_{14}O_6 + 13\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 7H_2O$$

---

[1]) *Iwig* en *Hecht*. Ber. **14**, 1760 (1881). **19**, 468 (1886).

[2]) *Perdrix*. Bull. soc. chim. (3) **17**, 104 (1897).

Opgelost werd 700 mg tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{700}{182} = 3{,}846$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $26 \times 0{,}3846 = 10$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

De proef leerde dat 10 cm.³ der oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 10,06 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule vereischt dus $\frac{10{,}06 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}03846} = 13{,}08$ O.

Manniet wordt derhalve volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

Als oxydatieproduct in alkalisch milieu ontstond oxaalzuur (zie blz. 28).

Het nader onderzoek gaf het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	9,05 en 9,05
„	25 „	24	10,49 „ 10,50
neutraal	25 cm.³	2	1,69 en 2,24
„	25 „	24	10,80 „ 10,88
zuur	25 cm.³	2	7,71 en 7,71
„	25 „	24	12,02 „ 12,02

Conclusie: Mede in verband met het door *Iwig* en *Hecht* opgegevene, kan het reactieverloop in alkalisch milieu als volgt worden verondersteld:

$CH_2OH(CHOH)_4CH_2OH + 10\,O \rightarrow 3\,COOHCOOH + 4\,H_2O$,

hetgeen door de gevonden cijfers in hoofdzaak wordt bevestigd.

Ook de reactie volgens *Perdrix* in zuur milieu is in hoofdzaak juist, want in 2 uur worden nagenoeg acht atomen zuurstof opgenomen, gevolgd door een verdere oxydatie van het mierenzuur.

Bovendien kon dit zuur nader worden aangetoond (zie blz. 34).

Uit het onderzoek blijkt dat manniet bij toepassing van de standaardproef, bij kamertemperatuur volledig wordt omgezet in CO_2 en H_2O.

Allylalcohol

$$CH_2{=}CHCH_2OH = 58$$

Na rectificatie op het kookpunt (96° C.) werd het praeparaat terstond na de destillatie voor de bepalingen gebruikt.

Waarschijnlijk is, dat door inwerking van alkalisch permanganaat twee hydroxylgroepen geaddeerd worden, waarbij glycerine ontstaat, die volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O (zie blz. 86). De reactievergelijking zal dus luiden:

$$C_3H_6O + 8\,O \rightarrow 3\,CO_2 + 3H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 500 mg allylalcohol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{500}{58} = 8{,}62$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $16 \times 0{,}862 = 13{,}79$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Volgens de proef verbruikten 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 13,69 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule zou dus vereischt hebben $\frac{13{,}69 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0862} = 7{,}94$ O.

Allylalcohol wordt derhalve door permanganaat volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leverde het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	5,49 en 5,49
„	50 „	24	6,32 „ 6,32
neutraal	50 cm.³	2	3,19 en 3,26
„	50 „	24	5,41 „ 5,49
zuur	50 cm.³	2	5,61 en 5,61
„	50 „	24	7,06 „ 7,06

Uit deze cijfers volgt dat de oxydatie in neutraal milieu aanmerkelijk minder snel verloopt dan in alkalische en zure oplossing.

Bij oxydatie met zuur permanganaat kon als oxydatieproduct mierenzuur worden aangetoond (zie blz. 35).

Alleen bij toepassing van de standaardproef wordt allylalcohol bij kamertemperatuur volledig omgezet in CO_2 en H_2O.

HOOFDSTUK VI.

ALDEHYDEN EN KETONEN.

Paraldehyde *Aceton* *Methylaethylketon*
Diaethylketon *Benzophenon*

Paraldehyde

$(CH_3COH)_3 = 132$

Het praeparaat voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V.

Verwacht kon worden oxydatie tot azijnzuur. Voor een grammolecule is dan noodig 3 O:

$$(CH_3COH)_3 + 3\,O \rightarrow 3\,CH_3COOH$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1,1 g paraldehyde tot $^1/_2$ liter. Deze oplossing was dus $\frac{2200}{132} = 16{,}67$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $6 \times 16{,}67 = 10{,}00$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 12 uur teruggetitreerd, 10,18 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn $\frac{10{,}18 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1667} = 3{,}05$ O.

Paraldehyde wordt door permanganaat derhalve geoxydeerd tot azijnzuur, hetgeen bovendien kon worden aangetoond (zie blz. 76).

Het nader onderzoek gaf als resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,25 „ 0,25
neutraal	25 cm.³	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,12 „ 0,12
zuur	25 cm.³	2	1,99 en 1,99
„	25 „	24	3,21 „ 3,21

Conclusie: Paraldehyde wordt practisch alleen in zuur milieu geoxydeerd en wel tot azijnzuur.

Aceton

$CH_3COCH_3 = 58$

Berthelot [1]) vermeldt, dat aceton door alkalisch permanganaat na langen tijd staan (± 1 jaar) wordt geoxydeerd.

Hercz [2]) vindt, dat bij koken van aceton met alkalisch, neutraal en zuur permanganaat, azijnzuur en koolzuur wordt gevormd.

Von Cochenhausen [3]) deelt mede, dat bij oxydatie van aceton met alkalisch permanganaat, reeds bij kamertemperatuur oxaalzuur wordt gevormd. Bij kooktemperatuur heeft de volgende reactie plaats:

$$CH_3COCH_3 + 7\,O \rightarrow COOHCOOH + 2\,H_2O + CO_2$$

Bij onvoldoende toevoeging van permanganaat vond hij naast oxaalzuur ook azijnzuur.

Sachs [4]) zegt, dat kaliumpermanganaat in watervrij aceton bij kooktemperatuur goed oplosbaar is en oxydatie niet plaats vindt.

---

[1]) *Berthelot*. Ann. suppl. VI, 187 (1868).
[2]) *Hercz*. Ann. 186, 257 (1877).
[3]) *Von Cochenhausen*. J. pract. Chem. (2) 58, 451 (1898).
[4]) *Sachs*. Ber. 34, 497 (1901).

Denis [1]) vermeldt, dat aceton door alkalisch permanganaat wordt omgezet in koolzuur, azijnzuur en oxaalzuur; neemt men neutraal permanganaat, dan vermindert het gevormde oxaalzuur.

Pastureau [2]) maakt door oxydatie van aceton met een afgekoeld mengsel van waterstofperoxyde en zwavelzuur, in goede opbrengst pyrodruivenzuur (75 g pyrodruivenzuur uit 100 g aceton).

Fournier [3]) vindt, dat aceton door warm alkalisch permanganaat geoxydeerd wordt, waarbij als reactieproducten ontstaan azijnzuur, oxaalzuur en pyrodruivenzuur.

Eigen onderzoek.

Als uitgangsmateriaal diende „aceton puriss. ex aceton natriumbisulfur." Kookpunt der stof: 56° C. Het praeparaat was volkomen vluchtig, reageerde neutraal en loste helder op in water, alcohol en aether.

Bij volledige oxydatie van aceton door permanganaat tot CO_2 en H_2O, wordt de reactievergelijking weergegeven door:

$$C_3H_6O + 8\,O \rightarrow 3\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g aceton tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{58} = 17{,}24$ millimolair; 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $16 \times 1{,}724 = 27{,}58$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 23,54 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Bij toevoeging van 75 cm.^{3} 0,1 N permanganaat en verlenging van den oxydatietijd tot 60 uur, resp. 12 uur, in alkalisch en zuur milieu, was het verbruik 25,01 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Voor een grammolecule zou derhalve noodig zijn:

$$\frac{25{,}01 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1724} = 7{,}25\ O.$$

---

[1]) *Denis.* Am. Chem. J. 38, 572 (1902).

[2]) *Pastureau.* Compt. rend. 140, 1592 (1905).

[3]) *Fournier.* Bull. soc. chim. (4) 3, 259 (1908).

Aceton wordt door permanganaat dus in hoofdzaak geoxydeerd tot CO_2 en H_2O. Als oxydatieproduct kon tevens azijnzuur worden aangetoond (zie blz. 76).

In alkalisch milieu ontstond oxaalzuur (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	3,42 en 3,42
„	25 „	24	4,34 „ 4,36
„	50 „	2	5,24 „ 5,24
„	50 „	24	5,81 „ 5,84
neutraal	25 cm.³	2	0,04 en 0,06
„	25 „	24	0,04 „ 0,04
zuur	25 cm.³	2	0,01 en 0,01
„	25 „	24	0,06 „ 0,10

Conclusie: Uit deze getallen blijkt, dat de oxydatie van aceton in hoofdzaak plaats vindt in alkalisch milieu. De daarbij plaats vindende omzettingen zouden wij aan de hand van de vermelde literatuur als volgt willen formuleeren:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{+3O} CH_3COCOOH \xrightarrow{+3O} COOHCOCOOH$$

$$\xrightarrow{+O} COOHCOOH + CO_2 \quad \text{(Totaal 7 O)}$$

Daarnaast moet echter de volgende reactie optreden:

$$CH_3COCH_3 \xrightarrow{+3O} CH_3COCOOH \longrightarrow CH_3COH$$

$$\xrightarrow{+O} CH_3COOH \quad \text{(Totaal 4 O)}$$

Volgens deze omzettingen kan het ontstaan van de oxydatieproducten: koolzuur, pyrodruivenzuur, oxaalzuur en azijnzuur worden verklaard.

Dat de reactie in alkalisch milieu met de grootste snelheid verloopt, moet aan enolisatie toegeschreven worden.

Blijkens de verkregen uitkomsten is de oxydatiereactie niet door één vergelijking uit te drukken en dus voor quantitatieve bepalingen ongeschikt.

Methylaethylketon

$CH_3COC_2H_5 = 72$

Uitgegaan werd van een praeparaat „Schuchardt". Het praeparaat werd gerectificeerd op het kookpunt: 80° C.

Indien methylaethylketon door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, zal de reactievergelijking luiden:

$$C_4H_8O + 11\,O \rightarrow 4\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Opgelost werd 1 g methylaethylketon tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{72} = 13{,}88$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $22 \times 1{,}388 = 30{,}54$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 20,21 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou dus nemen $\frac{20{,}21 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1388} = 7{,}28\,O$

Volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O kon dus niet worden bereikt.

Het nader onderzoek gaf het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	5,62 en 5,65
„	50 „	24	6,40 „ 6,40
neutraal	25 cm.³	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,21 „ 0,21
zuur	25 cm.³	2	0,75 en 0,75
„	25 „	24	1,15 „ 1,16

Conclusie: De oxydatie heeft in neutraal milieu nagenoeg niet plaats, iets beter in zuur milieu, het best echter in alkalisch milieu, tengevolge van enolisatie van het molecule.

Bij oxydatie met zuur permanganaat kon mierenzuur worden aangetoond (zie blz. 35).

Ook uit het nader onderzoek blijkt, dat op geen enkele wijze regelmatige oxydatie mogelijk was.

Diaethylketon

$C_2H_5COC_2H_5 = 86$

Uitgegaan werd van „diaethylketon puriss. (Schuchardt)". Het praeparaat werd gerectificeerd op het kookpunt: 101° C.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O, zal een grammolecule 14 O vereischen:

$$C_5H_{10}O + 14\,O \rightarrow 5\,CO_2 + 5\,H_2O$$

Opgelost werd 1 g diaethylketon tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{86} = 11{,}63$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $28 \times 1{,}163 = 32{,}56$ cm.³ 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 50 cm.³ 0,1 N

permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 20,04 cm.^{3} 0,1 N permanganaat genomen hadden.

Een grammolecule zou dus verbruiken $\frac{20{,}04 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1163} = 8{,}61$ O.

Volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O kon derhalve niet worden bereikt.

Het nader onderzoek gaf als resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.^{3}	2	6,85 en 6,94
„	50 „	24	7,25 „ 7,25
neutraal	25 cm.^{3}	2	0,00 en 0,00
„	25 „	24	0,32 „ 0,36
zuur	25 cm.^{3}	2	0,19 en 0,19
„	25 „	24	1,51 „ 1,51

Conclusie: Analoog aan aceton en methylaethylketon, verloopt ook hier de oxydatie in hoofdzaak in alkalisch milieu, tengevolge van enolisatie van het molecule. Regelmatige oxydatie kon niet verkregen worden.

Nog zij opgemerkt dat bij behandeling met zuur permanganaat mierenzuur ontstaat (zie blz. 34).

Benzophenon

$C_6H_5COC_6H_5 = 182$

Uitgegaan werd van een praeparaat dat omgekristalliseerd was uit petroleumaether. Het smeltpunt der stof was: 47,7° C.

In verband met de onoplosbaarheid van benzophenon in water, werd de proef uitgevoerd op de schudmachine. Daartoe werd

in een stopfleschje 20 mg benzophenon + 70 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog gebracht, na 24 uur schudden aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur schudden teruggetitreerd.

Uit de proef bleek dat geen permanganaat was verbruikt.

Benzophenon is dus bestendig tegenover alkalisch en zuur permanganaat.

Dit resultaat was te verwachten. De ketongroep toch, kan blijkens de gedane waarnemingen alleen worden aangetast, wanneer de mogelijkheid tot enolisatie wordt geboden. Deze laatste nu kan bij benzophenon niet plaats vinden, omdat geen bewegelijk waterstofatoom aanwezig is.

HOOFDSTUK VII.

PHENOLEN EN NITROPHENOLEN.

Phenol	*p-Kresol*	*Hydrochinon*	*o-Nitrophenol*
o-Kresol	*Pyrocatechine*	*Pyrogallol*	*m-Nitrophenol*
m-Kresol	*Resorcine*	*Phloroglucine*	*p-Nitrophenol*
			Pikrinezuur

Alle standaardproeven met de phenolen werden gedurende den tijd dat de vloeistof alkalisch was, uitgevoerd in geheel gevulde fleschjes, teneinde opname van zuurstof uit de lucht te voorkomen.

Phenol

$C_6H_5OH = 94$

Phenol wordt volgens *Lalieu* [1]) in alkalische oplossing, bij kookhitte door overmaat permanganaat volledig geoxydeerd tot koolzuur en water. Hij grondt hierop een bepaling, door de overmaat permanganaat in zwavelzure oplossing met oxaalzuur terug te titreeren.

Een zelfde methode wordt door *Tocher* [2]) aangegeven.

Henriques [3]) vindt bij oxydatie van phenol met permanganaat: oxaalzuur en koolzuur, alsmede een weinig salicylzuur.

Doebner [4]) zegt, dat in alkalische oplossing phenol bij 0° C. door permanganaat wordt geoxydeerd tot wijnsteenzuur en oxaalzuur:

$$C_6H_5OH + H_2O + 8\,O \rightarrow COOHCHOHCHOHCOOH + COOHCOOH$$

---

[1]) *Lalieu.* Manuel d'Oxalimétrie 37 (1881) (Brussel).

[2]) *Tocher.* Pharm. J. 360 (1901).

[3]) *Henriques.* Ber. **21**, 1619 (1888).

[4]) *Doebner.* Ber. **24**, 1755 (1891).

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van een praeparaat, zuiver wit van kleur en gedroogd boven ongebluschte kalk. Als stolpunt werd gevonden: 41° C. De stof voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O vereischt een grammolecule 14 O:

$$C_6H_6O + 14\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Opgelost werd 1 g phenol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{94} = 10{,}64$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $28 \times 1{,}064 = 29{,}79$ cm.³ 0,1 N permanganaat nemen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.³ dezer oplossing + 50 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 29,68 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou derhalve vereischt hebben

$$\frac{29{,}68 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1064} = 13{,}95\ O.$$

Phenol wordt dus bij de standaardproef volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

Bij nader onderzoek bleek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	9,95 en 10,00
„	50 „	24	11,40 „ 11,40
neutraal	50 cm.³	2	10,41 en 10,67
„	50 „	24	11,90 „ 11,93
zuur	50 cm.³	2	11,32 en 11,38
„	50 „	24	13,05 en 13,28

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Bovendien werd 100 mg phenol in alkalische oplossing geoxydeerd en het gevormde oxaalzuur bepaald (zie blz. 15).

Gevonden:

	gravimetrisch	titrimetrisch
1 molecule phenol geeft	1,87	1,83 moleculen
	1,86	1,82 oxaalzuur

Conclusie: Wij stellen ons voor dat, na het verloopen van de door *Doebner* opgegeven reactie, het gevormde wijnsteenzuur wordt afgebroken:

$$COOHCHOHCHOHCOOH + 4\,O \rightarrow 2\,CO_2 + COOHCOOH + 2\,H_2O$$

Hiervoor pleiten:

1°. Het verbruik van 11,40 O na 24 uur in alkalische oplossing (theoretisch 12 O).

2°. De vorming van 1,85 moleculen oxaalzuur (theoretisch 2).

3°. Het feit dat bij de afbraak van het wijnsteenzuurmolecule 0,56 moleculen oxaalzuur werden gevonden (zie blz. 49), hetgeen waarschijnlijker maakt dat de afbraak van het wijnsteenzuurmolecule van buitenaf verloopt, dan door splitsing van het molecule in tweeën.

Uit het totale onderzoek blijkt, dat phenol bij kamertemperatuur slechts volgens de standaardproef quantitatief geoxydeerd kan worden tot CO_2 en H_2O.

o-Kresol

$$CH_3C_6H_4OH = 108$$

Het praeparaat werd gerectificeerd op het kookpunt: 188° C. Als stolpunt werd gevonden: 30° C.

Indien ortho-kresol door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, zal de reactie worden weergegeven door:

$$C_7H_8O + 17\,O \rightarrow 7\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g ortho-kresol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{108} = 9{,}259$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $34 \times 0{,}9259 = 31{,}48$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 26,10 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou derhalve noodig zijn

$$\frac{26{,}10 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}09259} = 14{,}09 \text{ O}$$

De oxydatie van o-kresol heeft bij kamertemperatuur dus onregelmatig plaats.

Voor het nader onderzoek: zie p-kresol.

m-Kresol

$CH_3C_6H_4OH = 108$

Uitgegaan werd van „meta-kresol dopp. ger. (Riedel-de Haën"). Het praeparaat werd gerectificeerd op constant kookpunt: 201° C.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O, zal een grammolecule 17 O vereischen:

$$C_7H_8O + 17\,O \rightarrow 7\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Opgelost werd 1 g meta-kresol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{108} = 9{,}259$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $34 \times 0{,}9259 = 31{,}48$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, aan 0,1 N permanganaat 26,10 cm.^{3} genomen hadden.

Voor een grammolecule zou derhalve noodig zijn

$$\frac{26{,}10 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}09259} = 14{,}09 \text{ O.}$$

De oxydatie van m-kresol heeft bij kamertemperatuur dus onvolledig plaats.

Voor het nader onderzoek: zie p-kresol.

p-Kresol

$CH_3C_6H_4OH = 108$

Het praeparaat werd gerectificeerd op constant kookpunt: 200°C.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O, zal de reactievergelijking luiden:

$$C_7H_8O + 17\,O \rightarrow 7\,CO_2 + 4\,H_2O$$

Opgelost werd 1 g para-kresol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{108} = 9{,}259$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $34 \times 0{,}9259 = 31{,}48$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, aan 0,1 N permanganaat 25,20 cm.^{3} verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou derhalve noodig zijn

$$\frac{25{,}20 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}09259} = 13{,}60\ O.$$

Evenals ortho- en meta-kresol, wordt para-kresol bij kamertemperatuur dus onvolledig geoxydeerd.

Het nader onderzoek der kresolen gaf het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O		
			ortho	meta	para
alkalisch	50 cm.^{3}	2	10,12	10,15	8,89
„	50 „	24	11,61	11,31	10,47
neutraal	50 cm.^{3}	2	10,57	10,26	10,10
„	50 „	24	11,94	11,83	11,65
zuur	50 cm.^{3}	2	10,05	9,97	8,02
„	50 „	24	11,20	10,52	10,30

Conclusie: De kresolen leveren dus geen uitkomsten op die door een eenvoudige oxydatievergelijking weergegeven kunnen worden. Blijkbaar is dit toe te schrijven aan den invloed der CH_3-groep, want alle andere phenolen geven volmaakt regelmatige uitkomsten.

De oxydatie van ortho- en meta-kresol verloopt vrijwel op de-

zelfde wijze; parakresol wijkt daarvan af en heeft in alkalisch en neutraal milieu een kleinere oxydatiesnelheid.

Opmerking: Nagegaan werd welk oxydatieproduct in zuur milieu ontstond. Daartoe werd 1 g o-kresol in verdund zwavelzure oplossing geoxydeerd met 20 cm.^{3} N kaliumpermanganaat en de kleurlooze vloeistof gedestilleerd. Het destillaat reageerde zuur. Na neutralisatie met calciumcarbonaat werd gefiltreerd en het filtraat ingedampt tot het bijna droog was. Azijnzuur kon microchemisch met natriumuranylpropionaat niet worden aangetoond. Wel gaf de vloeistof positieve reactie op mierenzuur (zie blz. 35).

Pyrocatechine

$C_6H_4(OH)_2$ 1.2 = 110

Uitgegaan werd van „pyrocatechinum bisublimatum (Merck)". Van het praeparaat werd het smeltpunt bepaald. Gevonden: 104° C.

Indien pyrocatechine door permanganaat volledig geoxydeerd wordt tot CO_2 en H_2O, vereischt een grammolecule 13 O:

$$C_6H_6O_2 + 13\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Opgelost werd 1 g pyrocatechine tot 1 liter. De oplossing was dus $\frac{1000}{110} = 9{,}09$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $26 \times 0{,}909 = 23{,}63$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken.

Volgens de proef namen 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 23,51 cm^3. 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule zou derhalve vereischt hebben

$\frac{23{,}51 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0909} = 12{,}93$ O.

Pyrocatechine wordt dus volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het verder onderzoek gaf de volgende resultaten:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	8,80 en 8,80
„	50 „	24	10,40 „ 10,40
neutraal	50 cm.³	2	9,02 en 9,10
„	50 „	24	10,78 „ 10,78
zuur	50 cm.³	2	9,94 en 10,06
„	50 „	24	11,92 „ 11,92

Conclusie: Ofschoon de oxydatiesnelheid in de verschillende media niet zeer uiteenloopt, kan toch worden gezegd dat in zuur milieu de snelste omzetting plaats vindt. Het oxydatieverloop is analoog aan dat van phenol.

Ter bepaling van de hoeveelheid gevormd oxaalzuur werd 100 mg pyrocatechine volgens de op blz. 15 beschreven wijze geoxydeerd.
Gevonden werd:

	gravimetrisch	titrimetrisch
1 molecule pyrocatechine	1,84	1,80 moleculen
	1,90	1,88 oxaalzuur

Het onderzoek wees uit dat pyrocatechine bij oxydatie volgens de standaardproef, bij kamertemperatuur volledig omgezet wordt tot CO_2 en H_2O.

Resorcine

$C_6H_4(OH)_2$ 1,3 = 110

Uitgegaan werd van „resorcinum purissimum recrystallisatum albissimum (Merck)". Het praeparaat was zuiver wit. Gevonden smeltpunt: 118° C.

Evenals bij pyrocatechine zal een grammolecule resorcine bij volledige oxydatie tot koolzuur en water 13 O vereischen:

$$C_6H_6O_2 + 13\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Ook nu werd een oplossing gemaakt van 1 g resorcine tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{110} = 9{,}09$ millimolair en volgens dezelfde proef als bij pyrocatechine beschreven vereischten 10 cm.^{3} hiervan 23,51 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule verbruikt dus $\frac{23{,}51 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0909} = 12{,}93$ O.

Pyrocatechine wordt derhalve volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.
In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leverde het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.^{3}	2	8,75 en 8,86
„	50 „	24	9,74 „ 9,74
neutraal	50 cm.^{3}	2	10,60 en 10,60
„	50 „	24	12,30 „ 12,30
zuur	50 cm.^{3}	2	11,60 en 11,60
„	50 „	24	12,60 „ 12,60

Conclusie: In neutraal en zuur milieu wordt resorcine dus sneller geoxydeerd dan pyrocatechine en hydrochinon (zie blz. 108 en blz. 110).
Bij toepassing van de standaardproef wordt resorcine bij kamertemperatuur quantitatief omgezet in CO_2 en H_2O.

Hydrochinon

$C_6H_4(OH)_2$ 1.4 = 110

Uitgegaan werd van „hydrochinon purissimum (Merck)". Het praeparaat was zuiver wit van kleur. Als smeltpunt werd gevonden: 169° C.

Ook hydrochinon zal, evenals pyrocatechine en resorcine, bij volledige oxydatie tot koolzuur en water 13 O vereischen:

$$C_6H_6O_2 + 13\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g hydrochinon tot 1 liter. De oplossing was dus $\frac{1000}{110} = 9{,}09$ millimolair en volgens dezelfde proef als bij pyrocatechine beschreven, vereischten 10 cm.^{3} dezer oplossing 23,51 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Voor een grammolecule zou derhalve noodig zijn:

$\frac{23{,}51 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0909} = 12{,}93$ O.

Hydrochinon wordt dus volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Bij nader onderzoek bleek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.^{3}	2	9,45 en 9,56
„	50 „	24	10,90 „ 10,94
neutraal	50 cm.^{3}	2	10,17 en 10,21
„	50 „	24	11,29 „ 11,40
zuur	50 cm.^{3}	2	10,60 en 10,60
„	50 „	24	12,28 „ 12,28

Conclusie: In groote trekken is het oxydatieverloop te vergelijken met dat van pyrocatechine en resorcine. In alkalisch milieu verloopt de oxydatie sneller dan bij resorcine.

Volledige oxydatie van hydrochinon tot CO_2 en H_2O bij kamertemperatuur heeft plaats bij toepassing van de standaardproef.

Pyrogallol

$C_6H_3(OH_3)\ 1.2.3 = 126$

Uitgegaan werd van „pyrogallolum resublimatum (Schering)". Het praeparaat was zuiver wit van kleur en voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V.

Bij volledige oxydatie tot CO_2 en H_2O zal de reactievergelijking luiden:

$$C_6H_6O_3 + 12\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 3\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 500 mg pyrogallol tot $^1/_2$ liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{126} = 7{,}936$ millimolair en 10 cm.^{3} zouden volgens de oxydatievergelijking $24 \times 0{,}7936 = 19{,}05$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} der oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 18,42 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou dus vereischen $\frac{18{,}42 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}07936} = 11{,}60$ O.

Deze lage uitkomst is waarschijnlijk toe te schrijven aan het feit, dat in de alkalische oplossing tengevolge van luchtoxydatie zuurstof werd opgenomen.

Bij benadering wordt pyrogallol dus geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28.)

Het verder onderzoek gaf als resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	7,44 en 7,49
„	25 „	24	8,20 „ 8,20
neutraal	25 cm.^{3}	2	8,05 en 8,05
„	25 „	24	9,46 „ 9,46
zuur	25 cm.^{3}	2	9,05 en 9,05
„	25 „	24	10,50 „ 10,50

Conclusie: In geen enkel milieu kon volledige oxydatie bereikt worden.

Bij toepassing van de standaardproef echter, wordt pyrogallol bij kamertemperatuur quantitatief omgezet tot CO_2 en H_2O.

Phloroglucine

$C_6H_3(OH)_3$ 1.3.5. 2 H_2O = 162

Uitgegaan werd van „phloroglucinum purissimum, diresorcine-vrij (Merck)". Na verwijdering van het kristalwater werd het smeltpunt bepaald; gevonden: 219° C.

Evenals pyrogallol, zal phloroglucine bij volledige oxydatie 12 O opnemen:

$$C_6H_6O_3 + 12\ O \rightarrow 6\ CO_2 + 3\ H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 500 mg phloroglucine tot $^1/_2$ liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{162} = 6{,}172$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $24 \times 0{,}6172 = 14{,}81$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Volgens de proef namen 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 14,94 cm.^{3} 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule verbruikt derhalve $\frac{14{,}94 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}06172} = 12{,}10$ O.

Phloroglucine wordt dus volledig geoxydeerd tot CO_2 en H_2O.

In alkalisch milieu kon oxaalzuur worden aangetoond (zie blz. 28).

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	8,66 en 8,66
„	25 „	24	9,48 „ 9,48
neutraal	25 cm.³	2	10,29 en 10,54
„	25 „	24	10,88 „ 10,88
zuur	25 cm.³	2	11,10 en 11,10
„	25 „	24	11,76 „ 11,82

Conclusie: Phloroglucine wordt dus belangrijk sneller geoxydeerd dan pyrogallol. Ook hier verloopt de oxydatie in zure oplossing het snelst.

In geen enkel geval had volledige oxydatie plaats. Quantitatief kan phloroglucine bij kamertemperatuur omgezet worden tot CO_2 en H_2O, bij toepassing van de standaardproef.

o-Nitrophenol

$C_6H_4OHNO_2$ 1.2 = 139

Uitgegaan werd van „ortho-nitrophenol pro analyse (Merck"). Van het praeparaat werd het smeltpunt bepaald. Gevonden: 45° C.

Verondersteld werd, dat bij oxydatie als eindproducten salpeterzuur en koolzuur zouden ontstaan. Het salpeterzuur kon nader worden aangetoond. Daartoe werd 1 g ortho-nitrophenol eerst in alkalisch en daarna in zuur milieu met permanganaat geoxydeerd, de overmaat permanganaat voorzichtig met waterstofperoxyde weggenomen en het salpeterzuur door middel van de brucinereactie aangetoond.

In verband met het bovenstaande werd het verloop der oxydatie aldus aangenomen:

$$C_6H_5 \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix} + 14\,O \rightarrow HNO_3 + 6\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g ortho-nitrophenol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{139} = 7{,}19$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $28 \times 0{,}719 = 20{,}13$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat nemen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 48 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 10 uur teruggetitreerd, 19,8 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou derhalve vereischt hebben

$$\frac{19{,}8 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0719} = 13{,}76\ O$$

o-Nitrophenol wordt hier dus bij benadering geoxydeerd tot salpeterzuur, koolzuur en water.

Het nader onderzoek leverde de volgende resultaten op:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.^{3}	2	3,96 en 3,96
„	25 „	24	6,89 „ 6,89
neutraal	25 cm.^{3}	2	11.45 en 11,45
„	25 „	24	12,44 „ 12,44
zuur	25 cm.^{3}	2	12,09 en 12,09
„	25 „	24	13,00 „ 13,00

Conclusie: Nòch in alkalisch, nòch in zuur, nòch in neutraal milieu wordt o-nitrophenol in 24 uur dus volledig geoxydeerd.

Bij de reactie in alkalische oplossing werd nitriet gevormd (zie pikrinezuur blz. 117), zoodat de bij de titratie gevonden getallen niet geheel betrouwbaar zijn.

Uit het totale onderzoek blijkt, dat o-nitrophenol bij toepassing van de standaardproef (met verlenging van de oxydatietijden), bij kamertemperatuur omgezet wordt in salpeterzuur, koolzuur en water.

m-Nitrophenol

$C_6H_4OHNO_2\ 1.3 = 139$

Uitgegaan werd van „meta-nitrophenol (Merck)". Van het praeparaat werd het smeltpunt bepaald. Gevonden: 96° C.

Indien meta-nitrophenol op dezelfde wijze geoxydeerd wordt als bij ortho-nitrophenol aangegeven, zal de reactievergelijking worden weergegeven door:

$$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix} + 14\,O \rightarrow HNO_3 + 6\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 500 mg meta-nitrophenol tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{500}{139} = 3{,}597$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $28 \times 0{,}3597 = 10{,}07$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

Volgens de proef hadden 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 60 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 5 uur teruggetitreerd, 10,08 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt.

Een grammolecule zou derhalve vereischt hebben

$$\frac{10{,}08 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}03597} = 14{,}01\ O.$$

m-Nitrophenol wordt dus geoxydeerd tot salpeterzuur, koolzuur en water.

Voor het aantoonen van salpeterzuur: zie o-nitrophenol.

p-Nitrophenol

$C_6H_4OHNO_2 1.3 = 139$

Van het praeparaat werd het smeltpunt bepaald. Gevonden: 112° C.

Wanneer para-nitrophenol op dezelfde wijze geoxydeerd wordt als bij ortho- en meta-nitrophenol aangegeven, zal een grammolecule 14 O nemen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ NO_2 \end{matrix} + 14\,O \rightarrow HNO_3 + 6\,CO_2 + 2\,H_2O$$

Opgelost werd 500 mg para-nitrophenol tot 1 liter.

Deze oplossing was dus 3,597 millimolair en 10 cm.³ hiervan

zouden 10,07 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken (zie m. nitrophenol).

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 60 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 5 uur teruggetitreerd, 10,01 cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischt hadden.

Voor een grammolecule zou derhalve noodig zijn

$$\frac{10{,}01 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}03597} = 13{,}91 \text{ O.}$$

p-Nitrophenol wordt dus geoxydeerd tot salpeterzuur, koolzuur en water.

Voor het aantoonen van salpeterzuur: zie o-nitrophenol.

Pikrinezuur (trinitrophenol)

$C_6H_2(NO_2)_3OH$ 1.3.5.2 = 229

Uitgegaan werd van „acidum picrinicum pro analyse (Merck)". Als smeltpunt werd gevonden: 122° C. De gehaltebepaling geschiedde door titratie met loog, op phenolphtaleïne als indicator. Gevonden: 100,0 %.

Indien ook pikrinezuur geoxydeerd wordt op de wijze als bij o-, m- en p-nitrophenol aangegeven, zal een grammolecule 14 O vereischen:

$$C_6H_3O_7N_3 + 14\ O \rightarrow 3\ HNO_3 + 6\ CO_2$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g pikrinezuur tot $^1/_2$ liter. Deze oplossing was dus $\frac{2000}{229} = 8{,}733$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $28 \times 0{,}8733 = 24{,}45$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat nemen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 100 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 24 uur teruggetitreerd, 24,38 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou derhalve vereischt hebben

$$\frac{24{,}38 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}08733} = 13{,}96 \text{ O}$$

Pikrinezuur wordt dus geoxydeerd tot salpeterzuur en koolzuur.

Voor het aantoonen van salpeterzuur: zie o-nitrophenol.

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	—
„	50 „	24	—
neutraal	50 cm.³	2	5,64 en 6,43
„	50 „	24	12,50 „ 12.50
zuur	50 cm.³	2	9,75 en 9,75
„	50 „	24	11,94 „ 11,94

Conclusie: Bij oxydatie in alkalisch milieu kon geen nauwkeurige waarde voor het zuurstofverbruik worden vastgelegd, doordat na het aanzuren van de vloeistof, toevoeging van kaliumjodide en terugtitreeren van het gevormde jodium, telkenmale opnieuw jodium werd afgescheiden, terwijl de reuk en kleur van nitreuze gassen waarneembaar waren.

Bij oxydatie in alkalisch milieu was dus nitriet gevormd, dat later een normale titratie van de overmaat permanganaat onmogelijk maakte.

Intusschen bleek, dat in alkalisch milieu slechts weinig zuurstofatomen (± 2 à 3) worden opgenomen, hetgeen ook de verklaring brengt van de lange oxydatietijden bij de standaardproef.

Volledige oxydatie kon ook bereikt worden door verhooging van den zuurgraad. Daartoe werden 10 cm.³ der oplossing gemengd met 10 cm.³ zwavelzuur (1 vol.: 1 vol.) en 25 cm.³ 0,1 N permanganaat.

Zuurstofverbruik na 1 uur: 12,70 O
„ „ 3 „ : 13,60 O
„ „ 5 „ : 14,00 O

Uit het totale onderzoek blijkt, dat pikrinezuur bij kamertemperatuur, met permanganaat in 5 uren tijds bij verhoogden zuurgraad volledig is om te zetten in CO_2 en H_2O.

HOOFDSTUK VIII.

EENIGE STIKSTOFHOUDENDE LICHAMEN.

Methylamine	*Sulfanilzuur*	*Blauwzuur*
Aniline	*Ureum*	*Aethylurethaan*
Acetanilide	*Barbituurzuur*	

Methylamine

$CH_3NH_2 = 31$

Vorländer, Blau en *Wallis* [1]) vermelden, dat methylamine in zwavelzure oplossing bij 85° C. tamelijk bestendig is tegenover permanganaat.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van een waterige methylamineoplossing „Merck". Het gehalte van deze oplossing werd bepaald door titratie met loog, op methylrood als indicator. Gevonden: 29,5 %.

Een voorloopige proef wees uit dat bij inwerking van alkalisch permanganaat, uit methylamine ammoniak gevormd wordt. Dit gas was duidelijk kenbaar aan den reuk en gaf bij het leiden in *Nesslers* reagens een roodbruin neerslag.

Verondersteld werd, dat het verloop der reactie aldus zou plaats hebben:

$$CH_3NH_2 + 3\,O \rightarrow CO_2 + H_2O + NH_3$$

1,5 g der oorspronkelijke oplossing werd opgevuld tot 1 liter. Deze oplossing bevatte dus $1{,}5 \times 295$ mg $= 442{,}5$ mg methylamine en was derhalve $\frac{442{,}5}{31} = 14{,}27$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan

---

[1]) *Vorländer, Blau en Wallis.* Ann. 345, 255 en 267 (1906).

zouden dus volgens bovenstaande vergelijking $6 \times 1{,}427 = 8{,}56$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

Volgens de proef verbruikten 10 cm.³ dezer oplossing + 50 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 70 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 10 uur teruggetitreerd, 8,59 cm.³ 0,1 N permanganaat.

Een grammolecule zou dus vereischt hebben:

$$\frac{8{,}59 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1427} = 3{,}01 \text{ O.}$$

Met kortere oxydatietijden kon dit resultaat niet bereikt worden.

Nader onderzoek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	0,82 en 0,82
„	25 „	24	1,98 „ 1,98
neutraal	25 cm.³	2	0,91 en 0,91
„	25 „	24	2,24 „ 2,24
zuur	25 cm.³	2	0,06 en 0,06
„	25 „	24	0,22 „ 0,22

Verlenging van den oxydatietijd in alkalische oplossing gaf:

na 48 uur: 2,38 O,
„ 96 „ 2,80 O.

De reactie verloopt dus wel in de richting van 3 O, maar vindt zeer langzaam plaats.

Opvallend is de geringe oxydatiesnelheid in zuur milieu, in overeenstemming met hetgeen *Vorländer, Blau* en *Wallis* vonden.

Bij oxydatie met zuur permanganaat ontstond mierenzuur (zie blz. 35).

Uit het onderzoek blijkt, dat methylamine bij toepassing van de standaardproef (met verlenging van de oxydatietijden) bij kamertemperatuur geoxydeerd wordt tot CO_2, H_2O en NH_3.

Aniline

$$C_6H_5NH_2 = 93$$

Wallach en *Claisen* [1]) vonden, dat in neutraal milieu aniline door permanganaat geoxydeerd wordt tot koolzuur en oxaalzuur.

Hoogewerf en *Van Dorp* [2]) bevestigen de vorming van oxaalzuur.

Bamberger en *Malmberg* [3]) oxydeeren aniline met neutraal permanganaat bij 0° C. Zij verkrijgen een sterk naar isonitril riekende vloeistof, waaruit nitrobenzol en azobenzol verkregen kan worden.

Eigen onderzoek.

Uitgegaan werd van „anilinum pro analyse". Het praeparaat was kleurloos. Als kookpunt werd gevonden: 184° C.

Een voorloopige proef wees er op, dat aniline met alkalisch permanganaat ammoniak ontwikkelt, duidelijk kenbaar aan den reuk en blauwkleuring van vochtig rood lakmoespapier.

In verband hiermede werd verondersteld dat de oxydatie aldus zou verloopen:

$$C_6H_7N + 14\,O \rightarrow 6\,CO_2 + 2\,H_2O + NH_3$$

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g aniline tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{93} = 10{,}75$ millimolair en 10 cm.³ hiervan zouden volgens bovenstaande vergelijking $28 \times 1{,}075 = 30{,}10$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek dat 10 cm.³ dezer oplossing + 50 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 48 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 7 uur teruggetitreerd, 28,96 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou derhalve noodig zijn:

$$\frac{28{,}96 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1075} = 13{,}47\ O.$$

Met kortere oxydatietijden kon dit resultaat niet bereikt worden.

Aniline wordt op deze wijze dus bij benadering geoxydeerd tot CO_2,H_2O en NH_3.

---

[1]) *Wallach* en *Claisen*. Ber. 8, 1237 (1875).

[2]) *Hoogewerf* en *Van Dorp*. Ber. 10, 1937 (1877); 11, 1202 (1878).

[3]) *Bamberger* en *Malmberg*. Ber. 26, 496 (1893).

Het nader onderzoek leverde het volgende resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	8,21 en 8,35
„	50 „	24	9,53 „ 9,53
neutraal	50 cm.³	2	10,36 en 10,36
„	50 „	24	11,25 „ 11,29
zuur	50 cm.³	2	12,62 en 12,62
„	50 „	24	14,40 „ 14,40

In verband met de te hooge uitkomst bij de zure oxydatie, werd de proef herhaald met grootere overmaat permanganaat, nl. 75 cm.³ 0,1 N $KMnO_4$.

Gevonden werd: 14,70 O en 14,70 O.

Wij meenen dit abnormale verloop te moeten verklaren door aan te nemen, dat de NH_2-groep wordt aangetast en gedeeltelijke omzetting plaats vindt in verbindingen, die later geen ammoniak meer leveren.

Uit het onderzoek blijkt, dat aniline bij toepassing van de standaardproef (met verlenging van de oxydatietijden), bij kamertemperatuur grootendeels geoxydeerd wordt tot CO_2, H_2O en NH_3.

Acetanilide (antifebrine)

$C_6H_5NHCOCH_3 = 135$

Het praeparaat voldeed aan de eischen van de Ned. Pharmacopee Ed. V. Gevonden smeltpunt: 113° C.

Acetanilide is opgebouwd uit aniline en azijnzuur:

$$C_6H_5NHH + HOOCCH_3 \rightarrow C_6H_5NHCOCH_3 + H_2O$$

Azijnzuur wordt door permanganaat niet aangetast (zie blz. 21).

Verwacht kon dus worden dat de oxydatie in hoofdzaak aldus zou verloopen:

$$C_8H_9ON + 14\,O \rightarrow CH_3COOH + NH_3 + 6\,CO_2 + H_2O$$

Er werd een oplossing gemaakt van 500 mg acetanilide tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{500}{135} = 3{,}703$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens bovenstaande oxydatievergelijking $28 \times 0{,}3703 = 10{,}37$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 60 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 10 uur teruggetitreerd, 10,33 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou dus genomen hebben:

$$\frac{10{,}33 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}03703} = 13{,}94\ O.$$

Acetanilide wordt derhalve door permanganaat geoxydeerd tot azijnzuur, ammoniak, koolzuur en water.

Azijnzuur, ammoniak en koolzuur konden duidelijk aangetoond worden.

Het nader onderzoek leerde:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.^{3}	2	2,88 en 2,95
„	50 „	24	6,11 „ 6,11
neutraal	50 cm.^{3}	2	0,00 en 0,00
„	50 „	24	0,06 „ 0,06
zuur	50 cm.^{3}	2	11,80 en 11,85
„	50 „	24	14,20 „ 14,20

Bij vergelijking met aniline springt duidelijk de beschermende werking der acetylgroep in het oog, terwijl het gebruik van iets meer dan de theoretische hoeveelheid zuurstof er op wijst, dat in zuur milieu een abnormale oxydatie (zie aniline) heeft plaats gehad.

Sulfanilzuur (p-amidobenzolsulfonzuur)

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} \cdot 2\ aq. = 209$$

Uitgegaan werd van „acidum sulfanilicum pro analyse crystallisatum album (Merck)". Het praeparaat was zuiver wit en liet bij verbranding geen asch achter. Geen neerslag ontstond bij het leiden van zwavelwaterstof in de waterige oplossing, evenmin bij toevoeging van bariumchloride.

Sulfanilzuur is opgebouwd uit aniline en zwavelzuur. Onder opname van 14 O kan dus bij inwerking van permanganaat op aniline NH_3, CO_2 en H_2O ontstaan (zie blz. 120). Verwacht kon dus worden dat de reactie als volgt zou verloopen:

$$C_6H_4 \begin{matrix} NH_2 \\ SO_3H \end{matrix} + 14\ O \rightarrow 6\ CO_2 + H_2O + NH_3 + H_2SO_4$$

1 g sulfanilzuur werd opgelost tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{209} = 4{,}784$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens de oxydatievergelijking $28 \times 0{,}4784 = 13{,}40$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 48 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 7 uur teruggetitreerd, 13,30 cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Een grammolecule zou dus noodig hebben: $\frac{13{,}30 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}04784} = 13{,}90$ O.

Met kortere oxydatietijden kon dit resultaat niet bereikt worden.

Sulfanilzuur wordt hier dus door permanganaat vrijwel quantitatief geoxydeerd tot NH_3, CO_2 en H_2O.

NH_3 kon op dezelfde wijze aangetoond worden als bij aniline.

Bij verlenging van den oxydatietijd in zuur milieu (48 u. alkalisch, 24 u. zuur) was het verbruik echter 14,89 O.

Een verbruik van 13,90 O moet dus wel aan toevallige omstandigheden worden toegeschreven.

Nader onderzoek:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	50 cm.³	2	8,86 en 8,95
„	50 „	24	10,35 „ 10,35
neutraal	50 cm.³	2	11,38 en 11,48
„	50 „	24	12,92 „ 12,92
zuur	50 cm.³	2	13,55 en 13,55
„	50 „	24	15,92 „ 15,92

Nog duidelijker dan bij aniline en acetanilide blijkt hier dat in zuur milieu abnormale oxydatie plaats vindt, doordat in plaats van 14 O, na 24 uur bijna 16 O verbruikt werden.

Bovendien was in de geoxydeerde vloeistof duidelijk de stekende reuk van chinon waar te nemen. Bekend is dat speciaal de para-gesubstitueerde anilinen zich zeer gemakkelijk tot chinon laten oxydeeren. Mogelijk speelt deze chinonvorming ook een rol bij de oxydatie van aniline en acetanilide, waarbij deze reuk, zij het ook minder duidelijk dan bij sulfanilzuur, eveneens kon worden waargenomen.

Toepassing van de standaardproef (met verlenging van de oxydatietijden) blijkt de eenvoudigste methode te zijn om sulfanilzuur bij kamertemperatuur om te zetten in CO_2, H_2O, NH_3 en H_2SO_4.

Ureum

$CON_2H_4 = 60$

Het praeparaat was kleur- en reukeloos en reageerde neutraal op lakmoes. Als smeltpunt werd gevonden: 132° C.

In alkalisch milieu wordt ureum ontleed in koolzuur en ammoniak:

$$CO(NH_2)_2 + H_2O \rightarrow CO_2 + 2\,NH_3$$

Koolzuur en ammoniak worden door permanganaat niet aangetast.

Verwacht kon dus worden dat geen oxydatie zou plaats vinden bij inwerking van permanganaat op ureum.

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g ureum tot 1 liter.

Deze oplossing was dus $\frac{1000}{60} = 16{,}66$ millimolair.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, geen permanganaat verbruikt hadden.

In de alkalische vloeistof kon NH_3 worden aangetoond (vochtig rood lakmoespapier aangebracht tusschen stop en flesch werd blauw).

De proef bevestigde de veronderstelling dat permanganaat niet zou inwerken.

Barbituurzuur (malonylureum)

$$O{=}C\begin{<}{NH - C{=}O \atop NH - C{=}O}\end{>}CH_2 = 128$$

Uitgegaan werd van „acidum barbituricum (Schuchardt)". Het praeparaat was zuiver wit van kleur.

Barbituurzuur kan men zich opgebouwd denken uit ureum en malonzuur:

$$O{=}C\begin{<}{NH_2 \atop NH_2} + H_2C\begin{<}{COOH \atop COOH} \rightarrow O{=}C\begin{<}{NH - C{=}O \atop NH - C{=}O}\end{>}CH_2 + 2H_2O$$

Ureum verbruikt geen permanganaat (zie hierboven) en malonzuur 3,03 O (zie blz. 34).

Er werd een oplossing gemaakt van 500 mg barbituurzuur tot $^1/_2$ liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{128} = 7{,}81$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden volgens het bovenstaande $6{,}06 \times 0{,}781 = 4{,}73$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischen.

Uit de proef bleek, dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 25 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 48 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 4,77 cm.^{3} 0,1 N permanganaat genomen hadden. Ook bij verlenging van den oxydatietijd tot 72, 96 en 120 uur in alkalische oplossing, resp. 4, 10 en

24 uur in zure oplossing, werden 4,77 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt.

Een grammolecule zal dus vereischen: $\frac{4{,}77 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}0781} = 3{,}05$ O.

Ook uit deze proef blijkt, dat malonzuur door permanganaat slechts gedeeltelijk geoxydeerd wordt tot koolzuur en water, volgens:

$$C_4H_4O_3N_2 + 2\,H_2O + 3\,O \rightarrow 3\,CO_2 + HCOOH + 2\,NH_3$$

Het nader onderzoek leverde als resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	1,65 en 1,68
„	25 „	24	2,06 „ 2,09
neutraal	25 cm.³	2	1,71 en 1,71
„	25 „	24	2,06 en 2,09
zuur	25 cm.³	2	1,33 en 1,58
„	25 „	24	1,62 „ 1,65

Blauwzuur

HCN = 27

Als uitgangsmateriaal diende een 2 %-oplossing „Merck". Het praeparaat was enkel geconserveerd met zwavelzuur. Het gehalte werd bepaald door middel van titratie volgens *Dénigès*. Gevonden: 1,822 %.

Verwacht kon worden dat het zuur in alkalisch milieu zou verzeept worden volgens:

$$HCN + NaOH + H_2O \rightarrow HCOONa + NH_3$$

NH_3 kon duidelijk worden aangetoond. Voorts zal het ontstane mierenzuur in dit milieu door permanganaat volledig geoxydeerd worden tot CO_2 en H_2O (zie mierenzuur blz. 20). Aangezien voor oxydatie van mierenzuur 1 O noodig is, kon verondersteld worden dat dit ook voor blauwzuur het geval zou zijn.

20 g van het praeparaat werd aangevuld tot 250 cm.^{3} Deze oplossing bevatte dus $\frac{20}{100} \times 1{,}822 = 0{,}3644$ g blauwzuur en was derhalve $\frac{1458}{27} = 54{,}00$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden dus $2 \times 5{,}400 = 10{,}80$ cm.^{3} 0,1 N permanganaat verbruiken.

Uit de proef bleek dat 10 cm.^{3} dezer oplossing + 50 cm.^{3} 0,1 N permanganaat + 10 cm.^{3} 4 N loog, na 24 uur aangezuurd met 25 cm.^{3} 4 N zwavelzuur en na 2 uur teruggetitreerd, 11,01 cm.^{3} 0,1 N permanganaat vereischt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn:

$$\frac{11{,}01 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}5400} = 1{,}02\ O.$$

Blauwzuur wordt dus bij de standaardproef door permanganaat bij kamertemperatuur volledig geoxydeerd tot CO_2, H_2O en NH_3.

Aethylurethaan

$$NH_2COOC_2H_5 = 89$$

Het praeparaat was vrij van chloride, salpeterzuur en ureum. De afwezigheid van chloride werd aangetoond door middel van zilvernitraat, die van salpeterzuur door middel van de ringreactie en die van ureum door 1 g urethaan op te lossen in 1 g water en te mengen met 1 cm.^{3} salpeterzuur, waarbij geen kristallijn neerslag ontstond. Als smeltpunt werd gevonden: 50,5° C.

Verwacht kon worden, dat aethylurethaan als ester van carbaminezuur, in alkalisch milieu aldus zou verzeept worden:

$$C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ = O \\ \diagdown OC_2H_5 \end{matrix} + 2\,NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + NH_3 + C_2H_5OH$$

Na toevoeging van alkalisch permanganaat kon na eenigen tijd NH_3 duidelijk worden aangetoond (vochtig rood lakmoespapier aangebracht tusschen stop en flesch werd blauw).

Er werd een oplossing gemaakt van 1 g aethylurethaan tot 1 liter. Deze oplossing was dus $\frac{1000}{89} = 11{,}24$ millimolair en 10 cm.^{3} hiervan zouden bij volledige oxydatie van alcohol tot CO_2 en

H_2O (zie aethylalcohol) $12 \times 1{,}124 = 13{,}49$ cm.³ 0,1 N permanganaat vereischen.

De proef leerde, dat 10 cm.³ dezer oplossing + 25 cm.³ 0,1 N permanganaat + 10 cm.³ 4 N loog, na 120 uur aangezuurd met 25 cm.³ 4 N zwavelzuur en na 12 uur teruggetitreerd, 8,67 cm.³ 0,1 N permanganaat verbruikt hadden.

Voor een grammolecule zou dus noodig zijn:

$$\frac{8{,}67 \times 0{,}1}{2 \times 0{,}1124} = 3{,}86 \text{ O.}$$

Deze uitkomst is vrijwel in overeenstemming met die van aethylalcohol, waarvoor bij oxydatie 3,75 O werd vereischt en waarbij als oxydatie-producten koolzuur en azijnzuur konden worden aangetoond.

Het nader onderzoek gaf als resultaat:

Aard van het milieu	Toegevoegd 0,1 N $KMnO_4$	Tijd in uren	O
alkalisch	25 cm.³	2	0,29 en 0,29
„	25 „	24	2,02 „ 2,02
neutraal	25 cm.³	2	0,00 „ 0,02
„	25 „	24	0,07 en 0,07
zuur	25 cm.³	2	0,00 en 0,02
„	25 „	24	0,11 „ 0,16

Conclusie: De oxydatie van aethylurethaan vindt alleen in alkalisch milieu (dus na verzeeping) plaats.

OVERZICHT DER RESULTATEN.

De uitkomsten der uitgevoerde oxydatieproeven met kaliumpermanganaat bij kamertemperatuur zijn vereenigd in de volgende overzichtstabellen.

In de eerste plaats zij opgemerkt dat men onderscheid kan maken tusschen gemakkelijk oxydeerbare en minder gemakkelijk oxydeerbare stoffen.

Tot de gemakkelijk oxydeerbare behooren: aliphatische en aromatische oxyzuren, meerwaardige alcoholen, phenolen en nitrophenolen (tenzij zij een methylgroep bezitten), mierenzuur, oxaalzuur, pyrodruivenzuur, methylalcohol.

De minder gemakkelijk oxydeerbare stoffen zijn: primaire alcoholen (behalve methylalcohol), ketonen, caprylzuur, caprinezuur, malonzuur, laevulinezuur, amandelzuur, kaneelzuur.

Vervolgens dient te worden opgemerkt, dat enkele stoffen door permanganaat bij kamertemperatuur practisch niet worden aangetast, nl. eenwaardige aliphatische carbonzuren (behalve mierenzuur en de hoogere vetzuren vanaf C_8), tweewaardige aliphatische zuren (behalve oxaalzuur en malonzuur), tertiaire alcoholen, niet enoliseerbare ketonen en ketonzuren, benzoëzuur.

Ofschoon het feitenmateriaal beperkt bleef tot 79 stoffen en dus ontoereikend is wanneer men het gedrag van organische stoffen in het algemeen wil voorspellen, kan men toch eenige algemeene conclusies trekken.

Uit de gedane waarnemingen blijkt, dat het reduceerend vermogen van organische stoffen ten opzichte van permanganaat zoowel een additieve, als een constitutieve eigenschap is, d.w.z. men kan bepaalde groepen aanwijzen die òf gemakkelijk òf moeilijk geoxydeerd worden, waarbij in aanmerking is te nemen dat van onderlinge beïnvloeding dezer groepen sprake kan zijn.

De methyleengroep (CH_2), de carboxylgroep (COOH) en de

tertiaire alcoholgroep (COH) behooren tot de groepen die moeilijk of niet oxydeerbaar zijn.

Eveneens behoort hiertoe de ketongroep (C = O), doch dit verandert, zoodra de mogelijkheid tot enoliseering wordt geboden. Niet-enoliseerbare ketongroepen (zooals in benzophenon of benzoylmierenzuur) worden in alkalisch milieu niet aangetast.

De oxydatie der eenwaardige primaire alcoholen (behalve methylalcohol) gaat niet gemakkelijk. Uit het feit dat in zure oplossing steeds tenminste 2 gramatomen zuurstof per grammolecule worden verbruikt, kan men opmaken dat steeds oxydatie plaats vindt tot de bijbehoorende zuren.

Toch begunstigt de aanwezigheid van een tweede alcoholgroep of van een carboxylgroep de oxydatie, want alle meerwaardige alcoholen en de oxyzuren worden bij alkalische, gevolgd door zure oxydatie bij kamertemperatuur geheel geoxydeerd tot de eindoxydatieproducten CO_2 en H_2O.

Een beter inzicht in het reactieverloop wordt verkregen door de oxydatie te bestudeeren afzonderlijk in alkalisch en zuur milieu. Bovendien werd de omzetting nagegaan in een milieu dat bij het begin der reactie neutraal was. Hierbij dient men in het oog te houden, dat gedurende de reactie dit milieu alkalisch zal worden tengevolge van de omzetting:

$$2\,KMnO_4 + H_2O \rightarrow 2\,KOH + 2\,MnO_2 + 3\,O$$

In ieder geval is de hoeveelheid hydroxylionen die tengevolge van deze reactie ontstaat, nooit aanzienlijk, zoodat men, als uit de tabellen een belangrijk verschil in oxydatiesnelheid in alkalisch en „neutraal" milieu blijkt, concludeeren mag dat de OH'-concentratie grooten invloed op het reactieverloop heeft.

Nog een ander verschijnsel verdient de aandacht: bij vele oxydaties in alkalisch milieu wordt oxaalzuur gevormd (zie bijv. blz. 28, 30, 42, 44, 46, 48, 52, 55, 56, 58, 61, 62, 63); bij vele oxydaties in zuur milieu daarentegen mierenzuur (zie bijv. blz. 35, 47, 49, 51, 53, 55, 56, 58).

In alle gevallen waarbij in alkalisch milieu afbraak tot oxaalzuur plaats vindt, zal dit laatste in zuur milieu gemakkelijk in koolzuur en water worden omgezet, zoodat dan de totale oxydatie vlot verloopt.

Mierenzuur daarentegen is een van de stoffen die in zuur milieu slechts langzaam worden omgezet en dit verklaart waarom men gemeend heeft sommige titraties met permanganaat zoodanig te kunnen uitvoeren, dat mierenzuur als eindproduct bleef bestaan.

Uit de tabellen blijkt ook dat sommige stoffen bij voorkeur in alkalisch of zuur milieu worden geoxydeerd. Gemakshalve zijn deze stoffen in de volgende tabel vermeld:

Namen	Milieu	
Oxaalzuur		zuur
Malonzuur		zuur
Glycolzuur	alkalisch	
Melkzuur	alkalisch	
Appelzuur		zuur
Wijnsteenzuur		zuur
Citroenzuur		zuur
Ketonzuren	alkalisch	
Fumaarzuur		zuur
Maleïnezuur		zuur
Eenwaardige alcoholen . . .	alkalisch	
Meerwaardige alcoholen . . .	alkalisch	en zuur
Ketonen	alkalisch	

Merkwaardig is, dat bij de meeste aromatische verbindingen weinig invloed van de reactie van het milieu ondervonden wordt.

Overeenkomst vertoonen: glycolzuur en melkzuur (feitelijk methylglycolzuur) die het best in alkalisch milieu reageeren; appelzuur, wijnsteenzuur, fumaarzuur en maleïnezuur (verwante verbindingen!) hebben daarentegen voorkeur voor zuur milieu.

Resumeerende mogen wij concludeeren dat het vermelde feitenmateriaal als eerste richtsnoer kan dienen bij de bestudeering der inwerking van permanganaatoplossingen op organische verbindingen.

In de volgende tabellen wordt een overzicht gegeven van de in dit proefschrift gevonden resultaten.

Voor de beteekenis der woorden alkalisch, „neutraal" en zuur zij verwezen naar blz. 14 en 19.

Oxydatie met $KMnO_4$.

Overzicht der uitkomsten als atomen zuurstof per molecule stof.

I. Eenbasische aliphatische zuren	Theoretisch	Standaard proef	Alkalisch		„Neutraal"		Zuur	
			2 u.	24 u.	2 u.	24 u.	2 u.	24 u.
Mierenzuur.	1	1,01	0,77	0,98	0,98	1,00	0,40	0,90
Azijnzuur	4	0,00	—	—	—	—	—	—
Monochloorazijnzuur.	—	0,06	—	—	—	—	—	—
Dichloorazijnzuur . .	—	0,00	—	—	—	—	—	—
Trichloorazijnzuur. .	—	0,01	—	—	—	—	—	—
Propionzuur	7	0,03	—	—	—	—	—	—
Boterzuur	10	0,02	—	—	—	—	—	—
i-Valeriaaanzuur . .	13	0,08	—	—	—	—	—	—
Capronzuur.	16	0,12	—	—	—	—	—	—
Caprylzuur.	22	1,30	0,36	0,93	0,00	0,43	0,07	1,00
Caprinezuur	28	1,80	0,62	1,49	0,09	0,64	0,09	0,81

II. Tweebasische aliphatische zuren	Theoretisch	Standaard proef	Alkalisch		„Neutraal"		Zuur	
			2 u.	24 u.	2 u.	24 u.	2 u.	24 u,
Oxaalzuur	1	1,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00
Malonzuur	4	3,03	0,11	0,63	0,04	0,12	2,74	3,44
Barnsteenzuur . . .	7	0,01	—	—	—	—	—	—
Glutaarzuur	10	0,06	—	—	—	—	—	—
Adipinezuur	13	0,04	—	—	—	—	—	—
Pimelinezuur	16	0,00	—	—	—	—	—	—
Kurkzuur.	19	0,06	—	—	—	—	—	—
Azelaïnezuur	22	0,09	—	—	—	—	—	—
Sebacinezuur	25	0,11	—	—	—	—	—	—

III. Oxyzuren, ketonzuren en onverzadigde zuren der aliphatische reeks	Theoretisch	Standaard proef	Alkalisch		„Neutraal"		Zuur	
			2 u.	24 u.	2 u.	24 u.	2 u.	24 u.
Glycolzuur	3	3,07	2,18	2,22	0,28	1,30	0,76	3,12
Melkzuur	6	6,00	3,31	4,82	0,14	2,26	1,50	2,04
Appelzuur	6	5,95	2,95	4,03	2,00	4,29	4,40	5,91
Wijnsteenzuur . . .	5	5,01	2,33	3,19	3,30	4,09	3,74	4,99
Citroenzuur	9	8,96	0,00	0,00	2,31	4,80	7,20	8,95
Pyrodruivenzuur . .	5	4,98	3,46	3,79	0,41	1,61	1,70	1,91
Laevulinezuur. . . .	11	9,21	6,81	7,50	0,00	0,12	0,00	1,43
Fumaarzuur	6	5,98	2,99	4,31	3,40	4,80	5,15	5,96
Maleïnezuur	6	5,91	4,22	4,28	4,85	5,58	5,31	6,01

IV. Aromatische zuren en esters	Theoretisch	Standaard proef	Alkalisch		„Neutraal"		Zuur	
			2 u.	24 u.	2 u.	24 u.	2 u.	24 u.
Benzoëzuur.	15	0,01	—	—	—	—	—	—
Salicylzuur	14	14,01	9,25	10,43	10,45	11,34	11,73	13,15
m-Oxybenzoëzuur . .	14	13,93	9,81	11,23	10,78	11,50	11,92	13,79
p-Oxybenzoëzuur . .	14	13,91	8,65	9,85	11,42	12,06	11,69	13,62
Galluszuur	12	12,05	7,85	8,10	7,40	10,99	10,00	11,02
Amandelzuur	17	4,87	1,00	1,00	0,74	0,93	5,56	6,29
Kaneelzuur	20	5,19	3,29	3,35	4,02	4,12	9,75	11,60
„	5	(tot benzoëzuur, koolzuur en water)						
Acetylsalicylzuur . .	14	14,00	8,05	9,05	2,68	5,52	4,90	11,19
„	14	(tot azijnzuur, koolzuur en water)						
Phenylsalicylaat. . .	28	28,03	18,05	20,60	21,00	23,00	22,00	26,01

V. Aliphatische alcoholen	Theoretisch	Standaard proef	Alkalisch		„Neutraal"		Zuur	
			2 u.	24 u.	2 u.	24 u.	2 u.	24 u.
Methylalcohol . . .	3	2,97	1,14	2,04	0,00	0,29	0,14	1,31
Aethylalcohol. . . .	6	3,75	2,14	3,22	0,09	0,70	1,75	1,89
Propylalcohol. . . .	9	3,52	1,93	3,24	0,03	0,51	1,33	2,25
Isopropylalcohol . .	9	6,86	2,24	4,00	0,07	1,48	0,39	1,08
Butylalcohol	12	3,68	2,38	3,58	0,08	0,66	1,84	2,52
Isobutylalcohol . . .	12	3,20	2,34	3,20	0,03	0,53	1,32	2,79
Amyleenhydraat . .	15	0,05	—	—	—	—	—	—
Aethyleenglycol. . .	5	4,99	3,38	4,05	0,05	0,49	0,91	4,42
Glycerine	7	7,01	5,00	5,92	0,19	1,69	3,50	6,66
Erythriet.	9	9,00	6,25	7,40	0,31	4,89	6,01	8,44
Pentaërythriet . . .	12	11,90	8,67	9,80	2,14	8,50	6.12	11,66
Manniet	13	13,08	9,05	10,50	1,96	10,84	7,71	12,02
Allylalcohol	8	7,94	5,49	6,32	3,23	5,45	5,61	7,06

VI. Aldehyden en ketonen	Theoretisch	Standaard proef	Alkalisch		„Neutraal"		Zuur	
			2 u.	24 u.	2 u.	24 u.	2 u.	24 u.
Paraldehyde	3	3,05	0,00	0,25	0,00	0,12	1,99	3,21
„	3	3,05	(tot azijnzuur)					
Aceton	8	6,82	5,24	5,83	0,05	0,04	0,01	0,08
Methylaethylketon .	11	7,28	5,64	6,40	0,00	0,21	0,75	1,16
Diaethylketon . . .	14	8,61	6,90	7,25	0,00	0,34	0,19	1,51
Benzophenon. . . .	30	0,00	—	—	—	—	—	—

VII. Phenolen en nitrophenolen	Theoretisch	Standaard proef	Alkalisch		„Neutraal"		Zuur	
			2 u.	24 u.	2 u.	24 u.	2 u.	24 u.
Phenol	14	13,95	9,98	11,40	10,54	11,92	11,35	13,17
o-Kresol	17	14,09	10,12	11,61	10,57	11,94	10,05	11,20
m-Kresol.	17	14,09	10,15	11,31	10,26	11,83	9,97	10,52
p-Kresol	17	13,60	8,89	10,47	10,10	11,65	8,02	10,30
Pyrocatechine. . . .	13	12,93	8,80	10,40	9,06	10,78	10,00	11,92
Resorcine	13	12,93	8,81	9,74	10,60	12,30	11,60	12,60
Hydrochinon	13	12,93	9,51	10,92	10,19	11,35	10,60	12,28
Pyrogallol	12	11,60	7,47	8,20	8,05	9,46	9,05	10,50
Phloroglucine. . . .	12	12,10	8,66	9,48	10,42	10,88	11,10	11,79
o-Nitrophenol . . .	14	13,76	3,96	6,89	11,45	12,44	12,09	13,00
m-Nitrophenol . . .	14	14,01	—	—	—	—	—	—
p-Nitrophenol . . .	14	13,91	—	—	—	—	—	—
Pikrinezuur.	14	13,96	—	—	6,03	12,50	9,75	11,94

(voor de laatste 4 stoffen: oxydatie tot salpeterzuur, koolzuur en water).

VIII. Eenige stikstofhoudende stoffen	Theoretisch	Standaard proef	Alkalisch		„Neutraal"		Zuur	
			2 u.	24 u.	2 u.	24 u.	2 u.	24 u.
Methylamine	3	3,01	0,82	1,98	0,91	2,24	0,06	0,22
Aniline	14	13,47	8,28	9,53	10,36	11,27	12,62	14,40
Acetanilide.	14	13,94	2,92	6,11	0,00	0,06	11,83	14,20
Sulfanilzuur.	14	13,90	8,91	10,35	11,43	12,92	13,55	15,92
Ureum	0	0,00	—	—	—	—	—	—
Barbituurzuur. . . .	4	3,05	1,67	2,08	1,71	2,08	1,46	1,64
Blauwzuur	1	1,02	—	—	—	—	—	—
Aethylurethaan . . .	6	3,86	0,29	2,02	0,01	0,07	0,01	0,14

ALPHABETISCH REGISTER.

	Blz.
Acetanilide	121
Aceton	95
Acetylsalicylzuur	69
Adipinezuur	37
Aethylalcohol	75
Aethyleenglycol	84
Aethylurethaan	127
Allylalcohol	92
Amandelzuur	65
Aniline	120
Appelzuur	45
Azelaïnezuur	39
Azijnzuur	20
Barbituurzuur	125
Barnsteenzuur	35
Benzoëzuur	59
Benzophenon	100
Blauwzuur	126
Boterzuur	24
Butylalcohol	80
Caprinezuur	29
Capronzuur	26
Caprylzuur	27
Citroenzuur	49
Diaethylketon	99
Dichloorazijnzuur	22
Dimethylaethylcarbinol	83
Erythriet	87
Fumaarzuur	55
Galluszuuur	64
Glutaarzuur	36
Glycerine	85
Glycolzuur	41
Hydrochinon	109
Isobutylalcohol	82
Isopropylalcohol	79
Kaneelzuur	67
o-Kresol	104
m-Kresol	105
p-Kresol	105
Kurkzuur	38
Laevulinezuur	53
Maleïnezuur	57
Malonzuur	33
Manniet	90
Melkzuur	43
Methylaethylketon	98
Methylalcohol	73
Methylamine	118
Mierenzuur	18
Monochloorazijnzuur	21
o-Nitrophenol	113
m-Nitrophenol	115
p-Nitrophenol	115
Oxaalzuur	31
m-Oxybenzoëzuur	61
p-Oxybenzoëzuur	62
Palmitinezuur	30

	Blz.
Paraldehyde	94
Pentaërythriet	89
Phenol	102
Phenylsalicylaat	70
Phloroglucine	112
Pikrinezuur	116
Pimelinezuur	37
Propionzuur	23
Propylalcohol	77
Pyrocatechine	107
Pyrodruivenzuur	51
Pyrogallol	111
Resorcine	108
Salicylzuur	60
Sebacinezuur	40
Stearinezuur	30
Sulfanilzuur	123
Trichloorazijnzuur	23
Ureum	124
i-Valeriaanzuur	25
Wijnsteenzuur	47

1.7712.

STELLINGEN

I

Het is gewenscht, dat in het Jam- en Limonadebesluit (K.B. van 6 Maart 1924, S. 97) voor het gehalte aan glucosestroop van huishoudjam, een maximumgrens wordt gesteld.

II

Het verdient aanbeveling in het Wijnbesluit (K.B. van 28 Maart 1929, S. 137) een sorbietbepaling in wijn op te nemen, voor het aantoonen van vruchtenwijn, afkomstig van Rosaceeën.

Mitteilungen aus dem gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene XX, 7 (1929).

III

De waardebepaling van tincturen in de Ned. Pharmacopee Ed. V met behulp van den minimum-droogresteisch is onvoldoende.

IV

Door de onderzoekingen van *Sanarelli* en *Alessandrini* is het bestaan van een ultravirus van een tuberkelbacil nog niet bewezen.

Annales de l' institut Pasteur [2] XLVIII, 144 (1932).

V

De proeven van *Czaja* bewijzen overtuigend, dat de gangbare opvatting der polariteit onjuist is.

Protoplasma XI, 601 (1930).

VI

Uit de proeven van *Sommer* blijkt niet, dat koper essentieel is voor den groei van planten.

Plant physiology [2] VI, 339 (1931).

VII

Ten onrechte beweert *Schaudinn*, dat gistcellen, voorkomende in de oesophagusuitstulpingen van muggen, de prikkel zouden zijn tot het ontstaan van steekbulten.

Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheidsamte XX, 416—421 (1904).

Archiv für Schiffs- und Tropenhygiene XXXII, 561 (1928).

VIII

Het programma voor het eindexamen in de scheikunde der H.B.S. met 5-jarigen cursus, zooals dit is vastgesteld ingevolge de voorstellen der Commissie van leeraren in de Scheikunde, is een overladen programma.

Chem. Weekblad 28, 670 (1931).

IX

Het is gewenscht, dat bij het eindexamen der H.B.S. met 5-jarigen cursus, eenvormigheid worde gebracht in de wijze van examineeren van de Natuur-, Schei- en Plant- en Dierkunde.

X

Koolmonoxyde is geen chemisch indifferent oxyde.

XI

Voor het snel aantoonen van begin-bederf van visch, is voorshands de biochemische methode van Meerburg de meest betrouwbare.

Versl. en Meded. Volksgez. 1924, blz. 781.

Rijksasyls voor Psychopathen
te Avereest.