

# WISSELWERKING TUSSCHEN BOOR- ZUUR EN DE PENTOLEN

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING  
VAN DEN GRAAD VAN DOCTOR IN  
DE TECHNISCHE WETENSCHAP AAN  
DE TECHNISCHE HOOGESCHOOL TE  
DELFT, KRACHTENS ARTIKEL 2 VAN  
HET KONINKLIJK BESLUIT VAN 16  
SEPTEMBER 1927, STAATSBLAD No. 310  
EN OP GEZAG VAN DEN RECTOR  
MAGNIFICUS DR. IR. C. B. BIEZENO,  
HOOGLEERAAR IN DE AFDEELING  
DER WERKTUIGBOUWKUNDE EN  
SCHEEPSBOUWKUNDE, VOOR EEN  
COMMISSIE UIT DEN SENAAAT TE  
VERDEDIGEN OP DONDERDAG 27  
JANUARI 1938, DES NAMIDDAGS TE  
4 UUR, DOOR

JOHAN MARIE FURNÉE

APOTHEKER

GEBOREN TE 'S-GRAVENHAGE

GEDRUKT BIJ DRUKKERIJ WALTMAN, KOORNMARKT 62, TE DELFT



DIT PROEFSCHRIFT IS GOEDGEKEURD DOOR DEN PROMOTOR  
PROF. DR. IR. J. BÖESEKEN.

## INHOUD.

	blz.
HOOFDSTUK I.	
Eigenschappen van het Boriumatoom . . . . .	9
HOOFDSTUK II.	
De Pentolen . . . . .	16
HOOFDSTUK III.	
Bereiding van Xylose en Ribonzuur . . . . .	20
HOOFDSTUK IV.	
Bereidingen van d. Arabinose . . . . .	24
HOOFDSTUK V.	
Onderzoek naar een werkwijze tot het reduceeren van suikers . . . . .	32
HOOFDSTUK VI.	
Wisselwerking tusschen Boorzuur en de Pentolen	42
SAMENVATTING . . . . .	52
LITTERATUUROPGAVEN . . . . .	53

---

*Aan de nagedachtenis van mijn Moeder*  
*Aan mijn Vader*  
*Aan mijn Vrouw*



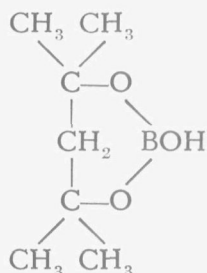
## HOOFDSTUK I.

### EIGENSCHAPPEN VAN HET BORIUATOOM.

Alvorens nader in te gaan op de wisselwerking tusschen het boorzuur en de pentolen, is ter verduidelijking wenschelijk, aan de hand van daaromtrent verschenen mededeelingen, de eigenschappen van het boriumatoom om complexe verbindingen te vormen nader te bespreken.

Reeds lang voor 1922 vermoedde men het bestaan van dergelijke verbindingen op grond van het verschijnsel, dat als men sommige diolen met boorzuur in oplossing bracht, het geleidingsvermogen van deze oplossing grooter bleek te zijn dan wanneer men dit van de componenten afzonderlijk bepaalde en bij elkaar optelde.

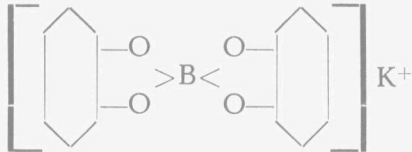
In bovengenoemd jaar slaagde HERMANS er in een gekristalliseerde verbinding van boorzuur met tetramethylpropanediol af te scheiden. (1)



Dit type van verbinding gaf echter geen vermeerdering van het geleidingsvermogen. Ook uit de bepaling van de vriespuntsverlaging bleek, dat de verbinding niet geïoniseerd was. Zij kon derhalve niet dienen om de verhooging van het geleidingsvermogen te verklaren.

HERMANS slaagde er ook in de samenstelling van een ander

type van complexe boorzuurverbindingen op te helderen, dat wel een groote geleidingsvermogenvermeerdering gaf, n.l. dat van pyrocatechol. Deze verbinding is in staat neutrale kalium- en ammoniumzouten te vormen. Het vrije zuur werd door MEULENHOF bereid en geanalyseerd. (2) Voor het pyrocatecholboorzuur-kalium werd door HERMANS onderstaande formule opgesteld.



Deze resultaten gaven BÖESEKEN (3) aanleiding om in de Verslagen der Kon. Academie een verhandeling te doen verschijnen over de valentie van het boriumatoom.

In dit artikel werd de aandacht er op gevestigd, dat de boorzuur-methode niet alleen meer inzicht geeft in het vraagstuk der ruimtelijke configuratie, maar ook bepaalde veronderstellingen betreffende de atoombouw in het algemeen ondersteunt.

Het feit, dat het boriumatoom geschikt is voor het vormen van complexe verbindingen met polyalcoholen, laat zich verklaren door de eigenschappen, die verbonden zijn aan de plaats van het borium in het Periodiek Systeem. (P.S.)

In het P. S. is ieder element voorzien van een rang- of atoomnummer. Dit nummer geeft het aantal positieve ladingen aan, waarmede de atoomkern van het element is geladen. Bij het elektrisch neutrale atoom geeft het tevens het aantal electronen aan, dat zich om de kern bevindt.

Het rangnummer van de periode, waarin zich het element bevindt, komt overeen met het aantal energieniveau's, waarover de electronen zijn verdeeld. <sup>1)</sup> Deze energieniveau's

<sup>1)</sup> De ondergroepverdeling komt bij deze bespreking niet in aanmerking.

worden aangegeven met cijfers of met de letters K tot en met Q.

Elke periode eindigt met een element, waarbij acht electronen op het hoogste niveau aanwezig zijn, de daarop volgende begint met een element met één electron op een nieuw niveau. De eerste periode is een uitzondering hierop. Het eindigt met helium, dat twee electronen als maximum aantal op het eerste niveau heeft.

De tweede periode begint met een element, dat twee electronen op het K-niveau heeft en één op het L-niveau. Dit is het lithium. Zij eindigt met neon, dat twee electronen op het K-niveau en acht op het L-niveau heeft. Dit laatste element is ook een edelgas, dat geen chemische bindingsneiging vertoont, zodat mag worden aangenomen, dat de edelgasstructuur een stabiele vorm van het atoom is.

PERIODIEK SYSTEEM (eerste drie perioden).

	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	1 H															2 He
2	3 Li	4 Be	5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
3	11 Na	12 Mg	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								

Overgenomen uit: ARTHUR HAAS „Atomtheorie“.

Dat bij een atoom het streven bestaat om over te gaan in de edelgasconfiguratie, komt duidelijk naar voren bij de bouw van zouten. (4) Wanneer men een alkali-halogeenvverbinding in water oplost, geeft electrolyse van deze oplossing als resultaat, dat het alkali-bestanddeel zich naar de negatieve pool, het halogeenvbestanddeel zich naar de positieve pool beweegt. Hieruit mag worden afgeleid, dat het alkali-atoom één positieve lading heeft verkregen en het halogeenv-atoom één negatieve. Deze ladingen zijn ontstaan doordat het alkali- en halogeenv-atoom respectievelijk een electron heeft afgestaan en opge-

nomen m.a.w. het alkali-atoom bevindt zich in de oplossing met één positieve lading en géén electron in het hoogste niveau. Het niveau, dat eerst op een na het hoogste was waarop zich electronen bevonden, vervult nu deze functie. Het alkali-ion heeft derhalve een edelgasstructuur verkregen. Het halogeenatoom heeft een electron opgenomen, waardoor nu op het hoogste niveau, dat door electronen bezet wordt, zich acht electronen bevinden. Het aldus ontstane halogeen-ion heeft daardoor dus eveneens een edelgasstructuur. Deze ionenstructuur is, zooals algemeen bekend, reeds in de vaste zouten aanwezig.

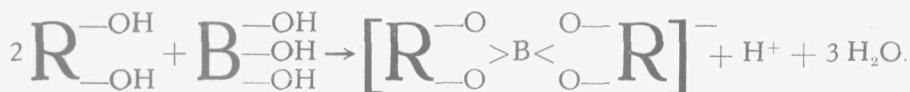
Het borium bevindt zich op de vijfde plaats in de tweede periode van het P.S. Het staat dus op de derde plaats na het voorafgaande edelgas helium. Dit houdt in, dat het drie electronen in het hoogste niveau heeft. Hierdoor vertoont het de neiging met deze drie electronen het hoogste niveau van een ander element te completeeren, wanneer dit nog niet geheel voltallig bezet is. Dit completeeren kan plaats hebben òf doordat het eene element aan het andere zooveel electronen afstaat als dit te kort komt (heteropolaire of ionogene binding), òf doordat zij samen een of meer electronen gemeenschappelijk hebben (homoeopolaire binding).

Voorbeelden van verbindingen met heteropolaire binding zijn alle, die in oplossing sterk geïoniseerd zijn, zooals HCl, en de alkalihalogeen-verbindingen; van verbindingen met homoeopolaire binding o.a. het  $\text{BF}_3$ . Van verbindingen met beide soorten van bindingen: het  $\text{HBF}_4$ .

Het tot stand komen van deze laatste verbinding kan men zich als volgt denken. Ieder der drie electronen van het borium heeft zich gecombineerd met een electron van een fluoratoom. (homoeopolaire binding). Op deze wijze ontstond het  $\text{BF}_3$ , dat inderdaad in oplossing niet geïoniseerd is. Hier heeft verzadiging plaats gevonden van de F-atomen, daarentegen niet van het borium, want door het streven naar de edelgasstructuur is dit nog in staat twee electronen op te nemen. Daarna heeft het F-ion van het fluorwaterstofzuur door homoeopolaire bin-

ding de twee nog ontbrekende electronen van het borium aangevuld. Het hoogste niveau van het fluoratoom heeft zijn voltalligheid daaraan te danken, dat het H-atoom hieraan een electron heeft afgestaan. Dit H-atoom bevindt zich als positief ion in de oplossing. Dat met chloor niet dergelijke complexen gevormd worden, komt door de afmetingen van het chlooratoom. (4) De vier homoeopolair gebonden F-atomen zullen zich plaatsen in de hoekpunten van een tetraëder en niet in een plat vlak, daar de vier gelijkvormige fluoratomen zich zoo ver mogelijk van elkaar om het B-atoom zullen groepeeren. Tevens is deze groepeeringsmogelijkheid daar de hoeken, die de valentie's van het B-atoom met elkaar maken, de waarde van  $109^\circ$  kunnen hebben.

De wisselwerking tusschen boorzuur en diol met gunstig gelegen OH-groepen kan men, in verband met het voorgaande, als volgt voorstellen:



Van de vier beschikbare OH-groepen zijn er drie met boorzuur in reactie getreden onder wateruittreding. De toestand is nu zoodanig, dat ieder der drie O-atomen van deze OH-groepen twee electronen met het borium gemeenschappelijk hebben. Hiervan is één afkomstig van de zuurstof en één van het borium. De zuurstofatomen hebben dus in het geheel acht electronen in hun hoogste niveau en zijn daardoor verzadigd. Bij het boriumatoom daarentegen kunnen er nog twee geplaatst worden, daar slechts zes electronen in het tweede niveau aanwezig zijn. Het neemt hiervoor één electron van de zuurstof op en één van de waterstof van een vierde OH-groep. Er wordt aldus een eenwaardig negatief geladen boro-complex gevormd, in evenwicht met een proton, die beide de oorzaak zijn van de vermeerdering van het geleidingsvermogen.

Het element, dat zich met betrekking tot complexvorming

tegengesteld gedraagt, is stikstof met atoomnummer 7. Dit atoom heeft vijf electronen in het tweede niveau. Als voorbeeld diene het ammoniumchloride. De ammoniak heeft zich gevormd, doordat van ieder der drie waterstofatomen een electron zich heeft gecombineerd met een electron van de stikstof. Er blijven dus twee electronen over, die geen deel aan de reactie hebben gehad. Wat gebeurt er nu, wanneer ammoniakgas in zoutzuur wordt geleid? Het zoutzuur is gesplitst in H-ionen en Cl-ionen, de laatste met argonconfiguratie. Deze zijn verzadigd, de eerste echter niet. Het H-ion kan zich homoeopolaire met de twee resterende electronen van het N-atoom vereenigen. De stikstof en de waterstof hebben gemeenschappelijk twee electronen, die beide afkomstig zijn van het N-atoom. De aldus gevormde bindingstoestand is niet te onderscheiden van dien van de reeds aan de N aanwezige waterstofatomen. De geheele  $\text{NH}_4$ -groep is wegens de opname van het proton positief eenwaardig. Zij is derhalve in evenwicht met het eenwaardige negatieve chloor-ion.

Het is nu duidelijk, dat het  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zoowel electrisch neutraal is als volkomen verzadigd t.o.v. de volledige bezetting van de hoogste niveau's der N-, Cl- en H-atomen.

De tegenstelling van borium met stikstof doet vanzelf verwachten, dat deze beide een zeer stabiele verbinding zullen vormen. Dit is inderdaad het geval. Wanneer deze zich namelijk homoeopolaire binden, is tevens aan de electrische neutraliteit voldaan.

De plaats van koolstof in het P.S. is tusschen borium en stikstof gelegen. Het heeft vier electronen in het tweede niveau. Wanneer een C-atoom zich met vier halogeen-atomen verbindt, heeft daar completeering plaats, terwijl het gevormde molecuul tevens electrisch neutraal is. Van restvalentie's, veroorzaakt door onvoltallige bezetting is hier geen sprake.

Bij koolstof bestaat ook de mogelijkheid, dat C-atomen met hun electronen elkaar completeeren. Wanneer dit plaats heeft, bestaan er twee mogelijkheden wat betreft de ruimtelijke

ligging der atomen t.o.v. elkaar, namelijk òf zij zijn alle in een plat vlak gelegen (benzolstructuur) òf dit is niet het geval (cyclo-hexaan structuur). Aan grafiet ligt de eerste ten grondslag, aan diamant de tweede.

Resumeerende de vergelijking tusschen B, C en N t.o.v. de electronenverdeeling om de atoomkern met de daarmee gepaard gaande eigenschappen:

Borium: drie electronen in het tweede niveau, kunnen zich combineeren met drie electronen van een ander element, waardoor de mogelijkheid blijft bestaan nog twee electronen *op te nemen*. Heeft het laatste plaats met een halogeen-ion, of een daarmede gelijkwaardige groep dan vormt zich een *negatief* ion.

Koolstof: vier electronen in het tweede niveau, kunnen zich met vier electronen van hetzelfde of van een ander element combineeren, waardoor volkomen verzadiging plaats heeft.

Stikstof: vijf electronen in het tweede niveau. Hiervan kunnen zich drie met drie electronen van een ander element combineeren, waardoor de mogelijkheid blijft bestaan nog twee electronen *af te staan*. Heeft dit laatste plaats aan een waterstof-ion, of een daarmede gelijkwaardige groep, dan vormt zich een *positief* ion.

---

## HOOFDSTUK II.

### DE PENTOLEN.

Reeds op het einde der vorige eeuw was een bereidingswijze van arabitol (5) xylitol (6, 7) en adonitol (8) bekend. KILIANI, respectievelijk E. FISCHER gingen bij de synthese der twee eerste uit van de overeenkomstige suikers arabinose en xylose. Hij reduceerde hen met natriumamalgaam tot alcoholen. De suikeroplossing werd eerst met zwavelzuur zwak aangezuurd. Daarna werd  $2\frac{1}{2}$  % Na-amalgaam toegevoegd. Bij deze reactie moeten temperatuursverhooging en alkalische reactie zorgvuldig vermeden worden, daar anders ontleding der suikers plaats heeft.

MERCK scheidde het adonitol af uit de Adonis Vernalis. Hij bepaalde de empirische formule rechtstreeks, terwijl FISCHER het arabitol en het xylitol eerst met hypobromiet tot een suiker oxydeerde, deze met phenylhydrazine in osazon omzette en hieruit de formule afleidde.

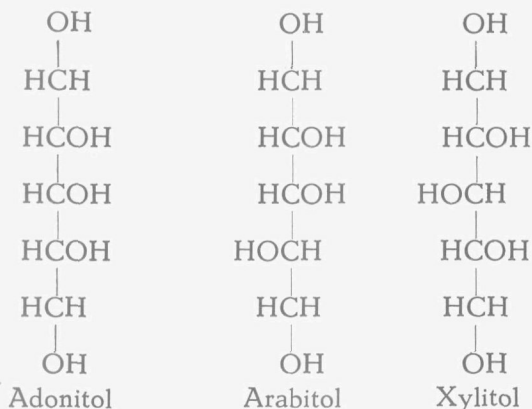
WHEELER en TOLLENS (32) toonden met de furfuroolreactie aan, dat xylose en arabinose een onvertakte koolstofketen bezitten. Daar adonitol bereid kan worden uit arabonzuur, mag worden aangenomen, dat de C-keten van deze alcohol eveneens onvertakt is.

Schematisch kunnen deze drie alcoholen worden voorgesteld door:  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ . Dat deze formule niet volledig alle eigenschappen en onderlinge verschillen tot uitdrukking brengt, blijkt reeds uit het feit, dat arabitol (het zij dan zeer zwak) optisch actief is, de overige daarentegen niet. Deze kleine draaiing is in overeenstemming met de open structuur van deze polyol. Dit is een algemeene eigenschap van deze klasse van lichamen. Zij kan duidelijker waarneembaar worden gemaakt door toevoeging van borax. (8). Er vormt zich dan vermoedelijk een verbinding



met ringstructuur, waardoor het draaiingsvermogen toeneemt (19).

FISCHER heeft het verschil in optisch gedrag in zijn projectieformules weergegeven op de wijze, die tegenwoordig nog gebruikelijk is n.l.



Hoe eenvoudig en veelomvattend deze formules in het uitdrukken der eigenschappen en onderlinge verschillen der drie polyolen ook zijn, toch geven zij niet volledig de reactiemogelijkheden met andere verbindingen weer. Ter aantooning van deze onvolkomenheid is het noodig het ontstaan van deze formules te releveeren. FISCHER beschrijft in zijn „Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente” (10), hoe hij een projectieformule van een suiker of polyol in het vlak van teekening construeert, door de koolstofketen zoodanig te buigen, dat alle C—C bindingen in een rechte lijn komen te liggen. Verder plaatst hij de bindingen van twee der drie aan hen verbonden groepen in elkaars verlengde, loodrecht op een C—C binding, terwijl de derde groep der eindstandige C-atomen in het verlengde van de keten komt te liggen.

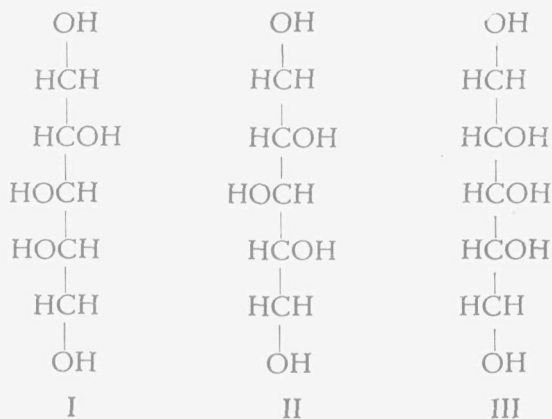
De optische activiteit van arabitol blijkt dan uit het feit, dat de projectie van het spiegelbeeld door wenteling in het projectievlak niet met de projectie van het oorspronke-

lijke molecuul tot dekking is te brengen, hetgeen wel het geval is bij de projectieformules van adonitol en xylitol.

In verbindingen met open keten zeggen deze formules niets omtrent de mogelijke standen der verschillende groepen in de ruimte. Zij kunnen zelfs, zooals later zal blijken, aanleiding geven tot misverstand. Door een vlak aan te nemen, waarin de C—C bindingen en de verschillende groepen zijn gelegen, komt het principe van VAN 'T HOFF van de vrije draaibaarheid der groepen om de C—C bindingen niet tot zijn recht. Bij deze projectiemethode is het aantal mogelijkheden om de ligging der verschillende groepen aan te geven, tot één enkele gereduceerd. Het is juist de werkelijke ligging in de ruimte, die belangrijk is voor de verklaring van het al of niet vormen van boorzuurcomplexen der drie pentolen. Bij de projectiewijze van FISCHER zou men de indruk krijgen dat in xylitol de hydroxylgroepen het verst van elkander liggen, in adonitol het dichtst bij elkander, wat niet het geval behoeft te zijn.

Indien wij met het bovenstaande rekening houden, kunnen de projectieformules van FISCHER formeel gebezigd worden.

Dat arabitool, xylitol en adonitol respectievelijk door I, II en III moeten worden voorgesteld,



is experimenteel vastgesteld.

Arabitol is optisch actief, heeft dus een asymmetrische bouw. De spiegelbeelden der projectie's kunnen na draaiing in het vlak van teekening, elkaar niet bedekken. Hieraan voldoet I. Daarentegen zijn xylitol en adonitol optisch inactief, de formules zijn symmetrisch. Onderscheid tusschen deze laatste toonde FISCHER aan door de drie pentolen met hypobromiet te oxydeeren en van deze oxydatieproducten de osazonen te bereiden. Het osazon van het adonitoloxydatieproduct bleek identiek te zijn met het arabinose-osazon, dat van het xylitol-oxyatieproduct is van beide verschillend. De projectieformule van adonitol is derhalve door III, die van xylitol door II aan te geven.

---

## HOOFDSTUK III.

### BEREIDING VAN XYLOSE EN RIBONZUUR.

#### **Xylose**

Bij deze bereiding werd gevolgd de methode van WHEELER en TOLLENS zooals deze beschreven is door COUVERT. (11)

9 à 10 Kilo stroo (haver) werden ontdaan van de aren en gedurende 40 uur gemacereerd met 2 % zoutzuur.

Daarna werd het zuur verwijderd door een stroom water te leiden door een buis, die reikte tot aan de bodem van het vat, waarin zich het stroo bevond.

Nadat het stroo goed uitgewasschen was, werd het zoo veel mogelijk gedroogd door gedurende een geheele nacht het vat omgekeerd te laten staan. Hierna werd de massa overgoten met 3 % ammonia. Nadat dit twee dagen had gestaan, werd het opnieuw zeer goed uitgewasschen en weer gedurende een nacht met zuiver water weggezet. Op bovengenoemde wijze werd het water verwijderd, doch nu werd ammonia van 1 % aan de massa toegevoegd. Vervolgens werd na twee dagen het  $\text{NH}_4\text{OH}$  verwijderd door te waschen met water en het stroo te persen. Daar nu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  van 3 % werd toegevoegd, werd voor de verdere behandeling gebruik gemaakt van zuurvast aardewerk. Hierbij moet men zorg dragen, dat het stroo geheel ondergedompeld blijft.

Gedurende vijf uur werd nu het mengsel opgekookt. Het volume werd met water constant gehouden, daar anders het zuur te veel concentreerde. Hierdoor zou ten koste van pentose te veel furfurol worden gevormd. Om te voorkomen, dat de massa overliep, werden hierop dunne latten met steenen gelegd.

Na het koken werd kwalitatief nagegaan of de vloeistof behoorlijk Fehling reduceerde. Een vergelijking van het reduceerend vermogen van deze oplossing met die van COUVERT had geen zin, daar de gebruikte hoeveelheden vloeistof niet gelijk waren.

Na het  $H_2SO_4$  met calciumcarbonaat te hebben geneutraliseerd en gedurende een nacht de overmaat calciumcarbonaat te hebben laten bezinken, werd de neutrale vloeistof afgeschonken en ingedampt tot dunne stroopdikte. De stroop werd in alcohol van 96 % uitgegoten, waardoor de gommen praecipiteerden. Na een nacht werd de alcoholoplossing van het bezinksel afgeschonken en tot stroopachtige consistentie ingedampt. Na enting met een kristal xylose, kristalliseerde het xylose bij  $35^\circ C$  uit.

De kristallen werden met methylalcohol gewassen en uit alcohol van 80—85 % omgekristalliseerd, waarbij ontkleuring met kool plaats vond.

Het gevormde product had een smeltpunt van  $153^\circ C$  en een  $[\alpha_D]$  van  $+ 18^\circ 85$ .

Ter verduidelijking volgt het schema van werkzaamheden hieronder.

- Maandag: Stroo ontdoen van de aren.  
 Dinsdag: Met HCl van 2 % behandelen. 40 Uur laten staan.  
 Woensdag:  
 Donderdag: Uitwassen en drogen.  
 Vrijdag: 's Middags met 3 % ammonia behandelen. 2 Dagen laten staan.  
 Zaterdag:  
 Zondag:  
 Maandag: Uitwassen en in water laten staan.  
 Dinsdag: Omkeeren en drogen.  
 Woensdag: Gedurende 48 uur met 1 %  $NH_4OH$  laten staan.  
 Donderdag:  
 Vrijdag:  $NH_4OH$  verwijderen door wassen, stroo  
 Zaterdag: persen.  
 Zondag:

- Maandag: In zuurvast aardewerk koken met 3 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gedurende 5 uur.
- Dinsdag: Vloeistof uitpersen en met  $\text{CaCO}_3$  neutraliseren.
- Woensdag: Vloeistof in alcohol uitgieten.
- Donderdag: Indampen tot stroopachtige consistentie, kristallisatie.

### **Ribonzuur-cadmium.**

Om adonitol te verkrijgen, volgens de methode van E. FISCHER (10), moest eerst ribonzuur in de vorm van het cadmiumzout worden bereid. 30 g d. Arabinose werd in 200 g water opgelost en hieraan 10 g calciumcarbonaat en 5 g calciumbromide toegevoegd. Deze oplossing werd op dezelfde wijze als bij de bereiding van calciumgluconaat, geëlectrolyseerd met een stroomsterkte van 1,7 A per  $\text{dm}^2$ .

De opbrengst bedroeg 26 g zuiver calciumarabonaat.

Hiervan werd een tienprocentige oplossing bereid en de berekende hoeveelheid oxaalzuur (8,8 g) toegevoegd om het arabonzuur in vrijheid te stellen. De oplossing werd gefiltreerd, het calciumoxalaat met zooveel water gewasschen totdat het volume van het filtraat  $23 \text{ cm}^3$  bedroeg en hieraan 19 g pyridine toegevoegd.

Gedurende drie uur werd dit mengsel in een toegesmolten buis op  $130^\circ \text{C}$  verwarmd in een oliebad. Hierbij heeft omzetting van arabonzuur in ribonzuur plaats.

Na toevoeging van 20 g bariumhydraat, werd de vloeistof gekookt totdat alle pyridine was vervluchtigd. De overmaat bariet werd met kleine overmaat zwavelzuur verwijderd. Ontkleuring van de oplossing had plaats met geslibd loodcarbonaat, waarbij een gedeelte als organisch zout oploste. Het loodcarbonaat werd afgefiltreerd en door het filtraat zwavelwaterstof geleid. Loodsulfide praecipiteerde, waarbij gedeeltelijk ontkleuring plaats vond.

Het PbS werd verwijderd, de zwavelwaterstof uitgekookt en gedurende een half uur met calciumcarbonaat tot neutralisatie gekookt. Met kool ontkleurde de vloeistof nagenoeg geheel.

Na indampen van deze vloeistof tot stroopdikte kristalliseerde 7 g arabonzure calcium uit.

In de moederloog bevond zich ribonzuur-calcium. Ribonzuur werd door oxaalzuur in vrijheid gesteld, het calciumoxalaat afgefiltreerd. Met overmaat cadmiumhydroxyde vormde zich het cadmiumzout.

Na de oplossing te hebben gefiltreerd, ontkleurd en ingedampt, kristalliseerde het ribonzuur-cadmium uit. De opbrengst bedroeg ongeveer een gram.

Door deze geringe opbrengst moest van een bereiding op grootere schaal worden afgezien, daar te groote hoeveelheden d. arabinose hiermede gemoeid zouden zijn.

Het adonitol, waarmede in hoofdstuk VI de metingen zijn verricht, was van natuurlijke oorsprong en werd uit Frankrijk betrokken.

---

## HOOFDSTUK IV.

### BEREIDINGEN VAN D. ARABINOSE.

#### Oxydatie glucose-gluconzuur.

Bij het meerendeel der werkwijzen betreffende de oxydatie van suikers tot de overeenkomstige zuren (waarbij de aldehydgroep wordt geoxydeerd), wordt broom toegepast.

Reeds KILIANI gaf hiervan een voorschrift. (12) Hij voegde bij kamertemperatuur broom in kleine hoeveelheden toe aan een 10 % glucoseoplossing en schudde hierna totdat de vloeistof lichtbruin gekleurd was. Vervolgens werd de oplossing op de vrije vlam verhit totdat ook geen broomreuk meer was waar te nemen en de oplossing helder goudgeel was geworden.

Het thans nog aanwezige HBr werd na kwantitatieve bepaling met de daarmee overeenkomende hoeveelheid  $\text{PbCO}_3$  weggenomen. Na verwarming en afkoeling werd de oplossing met  $\text{Ag}_2\text{O}$  behandeld, het Pb en Ag met  $\text{H}_2\text{S}$  als sulfiden neergeslagen, waarop neutralisatie met  $\text{CaCO}_3$  volgde. Het calciumzout van gluconzuur scheidde zich af. Het liet zich gemakkelijk uit heet water omkristalliseeren.

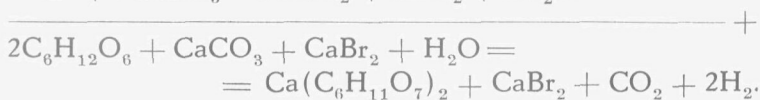
Dat 100g glucose 70g calciumgluconaat zou geven is te gunstig voorgesteld. Het werken in de sterke broomwaterstofzure oplossing beïnvloedt de reactie  $\text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{HOBr} + \text{HBr}$  nadeelig. Bovendien bestaat de mogelijkheid, dat broom verder inwerkt op het nog aanwezige vrije gluconzuur.

In een methode, die in 1932 in de *Industrial & Engineering Chemistry* (13) is gepubliceerd, is men aan het laatste bezwaar tegemoetgekomen en er tevens in geslaagd het onaangenaam broom toevoegen te ontgaan.

Er wordt namelijk een oplossing van glucose en calciumbromide, waaraan nog een bepaalde hoeveelheid  $\text{CaCO}_3$  is toegevoegd, geëlectrolyseerd. Daardoor is dus slechts weinig



vrij gluconzuur meer in de oplossing aanwezig en ook het gevormde HBr wordt direct geneutraliseerd. Gemakkelijk is in te zien, dat men met een beperkte hoeveelheid  $\text{CaBr}_2$  een oneindig groote hoeveelheid glucose kan omzetten. Onderstaande vergelijkingen geven deze reacties weer.



De  $\text{pH}$  van dit mengsel bedraagt 6,2. Deze is van geen invloed op de configuratie van de glucose en het gluconzuur.

Uit bovenstaand reactieschema blijkt, dat voor het omzetten van een grammol glucose noodig is het electrolyseren van een grammol  $\text{CaBr}_2$ . Dit zal hebben plaats gehad, wanneer  $2 \times 96500$  coulombs door de oplossing zijn gevoerd. Aangezien  $1 \text{ Ampère} = 1 \text{ C/sec}$ , is  $2 \times 96500$  coulombs aequivalent met  $\frac{2 \times 96500}{3600}$  Ampère-uren.

Bij mijn bereiding van gluconzure kalk ging ik uit van 900g technische glucose, 250g calciumcarbonaat en 125g calciumbromide. Deze werden opgelost in 5 l water. De maximale stroomsterkte, die ik tot mijn beschikking had, was 6 Ampère. De oppervlakte der electroden werd zoodanig gekozen, dat de stroomdichtheid 1,7 A per  $\text{dm}^2$  bedroeg. Zes grafietelectroden werden in een kring geplaatst, afwisselend anode en kathode. Verder werd gedurende de reactie mechanisch geoerd.

Na 240 Ampère-uren begon het gluconzure calcium zich af te scheiden. Toen de 268 Ampère-uren waren verbruikt, werd de vloeistof met kool gekookt, gefiltreerd en ingedampt. Na kristallisatie werd deze bewerking nog eens herhaald. De opbrengst van het zuivere zout bedroeg 350g. Dat deze op-

brengt lager is dan in de litteratuur wordt opgegeven, vindt voornamelijk zijn oorzaak hierin, dat de moederloogen niet meer werden opgewerkt. omdat dit te veel tijd vorderde.

Uit bovenstaande blijkt, dat de reactie pas na 268 Ampère-uren is afgelopen ( $= \frac{268}{6} = \pm 45$  uur). Om ook 's nachts

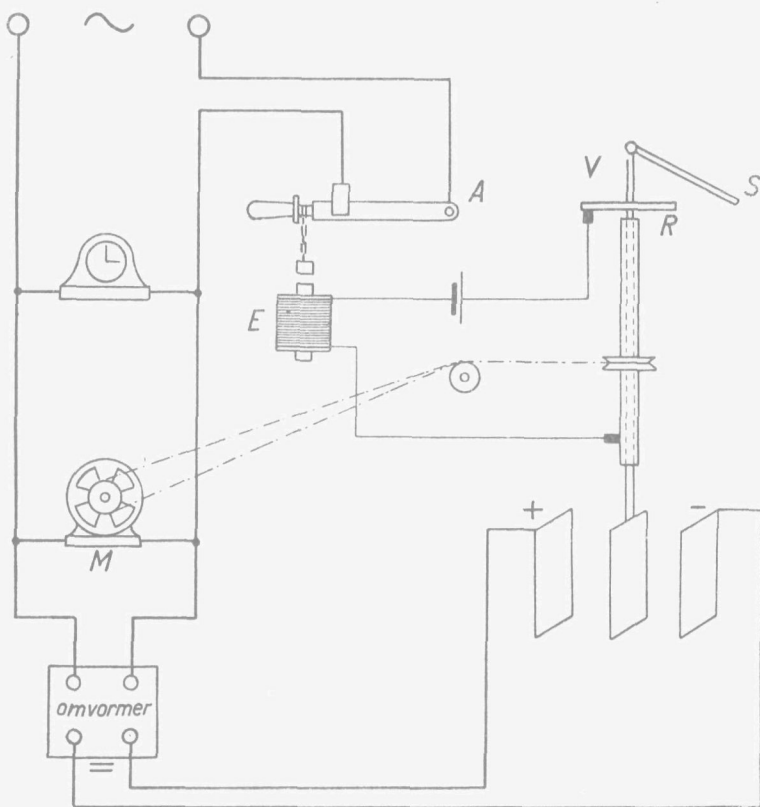


fig 1.

het toestel te kunnen laten doorwerken en te voorkomen, dat de electrolyse door zou gaan terwijl niet geroerd werd (b.v. door storing in de mechanische overbrenging), werd onderstaande inrichting aangebracht. (zie fig. 1)

De roerder draagt aan het bovendee een verlengstuk V,

waaraan draaibaar is bevestigd een slingertje S. Via het lager is dit verbonden met de electromagneet E. Onder het slingertje is aangebracht een ring R zoodanig, dat wanneer de roerder stilstaat, S hiertegen rust.<sup>1)</sup> (Is de roerder in beweging dan zal door de middelpuntvliedende kracht het slingertje ongeveer horizontaal gaan staan. Houdt het draaien daarentegen op, dan maakt S contact met R. E wordt bekrachtigd en trekt de schakelaar A uit, waardoor de omvormer buiten werking wordt gesteld. De motor M stopt en een synchroonklok blijft stilstaan op het moment van uitschakelen.)

### Bereidingswijze volgens Weerman.

De bereiding van arabinose uit glucose werd eerst geprobeerd volgens de afbraakmethode van suikers, volgens WEERMAN. (14) (HOOGWERFF en VAN DORP verbeterden de HOFMANNSCHE inwerking van hypochlorieten op zuuramiden. WEERMAN paste deze verbeterde methode toe om een suiker met een C-atoom minder dan de oorspronkelijke suiker te bereiden.)

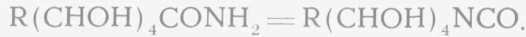
Het schema hiervan is als volgt:

glucose-gluconzuur-gluconzuurlacton-gluconzuuramid-arabinosediphenylhydrazon-d. arabinose.

Het gluconzuurlacton werd bereid door eerst een bepaalde hoeveelheid gluconzure kalk met de berekende hoeveelheid oxaalzuur om te zetten. Het neergeslagen calciumoxalaat werd afgefiltreerd, het filtraat afgedampt en daarna in vacuum tot 100° C verhit. De overblijvende olie werd met 700 cc alcohol gekookt gedurende ongeveer een uur, terwijl herhaalde malen werd omgeschud. Na afkoelen scheidde zich een olie en een witte vaste massa, bestaande uit polygluconzuren, af. Deze hygroskopische massa werd afgefiltreerd, en door het filtraat een droge ammoniakstroom geleid, totdat geen vorming van

<sup>1)</sup> Wanneer R met S contact heeft gemaakt en de wisselstroom is uitgeschakeld, verbruikt de electromagneet nog noodeloos stroom van de batterij. Dit werd door mij voorkomen door het aanbrengen van een tweede contactveertje op de schakelaar A.

een neerslag meer plaats had. Het gluconzuuramid werd uit verdunde alcohol omgekristalliseerd. Dit werd in ijs gekoeld. Door toevoeging van een NaClO oplossing werd de zuuramidgroep in de isocyanaatgroep omgezet:



Deze verbinding zette zich om in arabinose onder vorming van  $\text{CO}_2$  en  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .



Na verwijdering van de gevormde Na- en  $\text{NH}_4$ -chloriden, werd aan de geconcentreerde, alcoholische arabinose oplossing as. diphenylhydrazin toegevoegd, het hydrazon sloeg in naalden neer. Het smeltpunt hiervan was  $206^\circ \text{C}$ , hetgeen voldoende met de litteratuur in overeenstemming was.

Deze methode voldeed mij echter slecht door de geringe opbrengsten, die door mij werden verkregen. Mijns inziens is de ongunstige ligging van het evenwicht gluconzuur  $\rightleftharpoons$  gluconzuurlacton hiervan de oorzaak. NEF noemt bij zijn onderzoekingen over gluconzuurlactonen opbrengsten van 20—30 % aan  $\beta$  lactonen. Aan  $\gamma$  lacton kon noch NEF noch HEDENBURG hogere opbrengsten verkrijgen dan 20 %. (15) De  $\beta$  en de  $\gamma$  lactonen vermengen zich en vormen gomachtige stoffen, die tijdens de reactie met ammoniak het kristalliseeren van het gluconzuuramid bemoeilijken.

De reactie van WEERMAN verliep echter zeer goed.

Daar het diphenylhydrazine door mij als identiteitsreagens voor de arabinose werd gebruikt, ook bij de door mij toegepaste bereidingswijze van RUFF (zie blz. 30), laat ik de bereiding hiervan volgens FISCHER (16) volgen.

80 g Diphenylhydrazin, 450 cc alcohol en 50 cc HCl s.g. 1,19 werden in een met ijs en zout gekoeld bekersglas gebracht. Daaraan werd 70g van een oplossing 2 : 3  $\text{NaNO}_2$  toegevoegd. De druppeltrechter moest, om verstopping te voorkomen, boven de vloeistof gehouden worden. Tijdsduur was ongeveer een half uur. Daarna werd onder afkoeling nog een half uur doorgeroerd. De vloeistof was eerst groen, tegen

Reageert  
aan

het einde bruinachtig. Naast NaCl scheidde zich reeds een aanzienlijke hoeveelheid nitrosamin af. Met joodkalistijfsel werd gecontroleerd of de reactie was afgelopen. Na nogmaals afkoelen in ijs en zout en toevoeging van 50 cc ijswater, werd het neerslag afgefiltreerd, de verontreinigingen bleven in oplossing, het product werd vrijwel quantitatief neergeslagen. Na uitwasschen en omkristalliseeren uit petroleumaether (kpt. 70° C) was de opbrengst 70g = 74 % der theoretische opbrengst aan nitrosamin met een smpt. van 66°—67° C.

Daar het oorspronkelijke voorschrift van FISCHER betreffende de reductie van het nitrosamin moeilijkheden met zich meebracht en bleek, dat verwarming van het diphenylhydrazine niet geheel onschadelijk mocht worden geacht, werd het gewijzigde voorschrift van GOLDSCHMIDT (17) gevolgd.

25 g Diphenyl-nitrosamin werd in 75 cc alcohol onder zachte verwarming opgelost. Na bekoeling werd een gelijk volume aether toegevoegd, daarna geroerd totdat het mengsel tot 0° C was afgekoeld. Aan het mengsel werd 33g zinkstof toegevoegd, verwarmd tot ongeveer 20° C, waarna 33cc ijsazijn met zoodanige snelheid werd bijgedruppeld, dat de temperatuur tusschen 25° en 30° C bleef. Afkoeling met water en wat ijs bleek voldoende. Duur is  $\frac{3}{4}$  uur, daarna werd nog een  $\frac{1}{4}$  uur doorgeroerd.

De vloeistof werd afgefiltreerd, het residu met wat aether en alcohol nagewasschen. Aan het filtraat werd een gelijk volume HCl 1.19 toegevoegd, waarbij geen verkleuring werd waargenomen, precipitatie van het diphenylhydrazinehydrochloride volgde. Volgens de litteratuur bevatte dit geen amine. Het product werd afgezogen, daarna met zeer weinig alcohol nagewasschen, waarbij bleek, dat de paarse kleur hierdoor geheel verdween.

Opbrengst bedroeg 17 g.

Na het hydrazine.HCl met 2 N KOH en aether geschud te hebben, werd de vrije base, na de aether te hebben afgedampt, in kathode-vacuum bij 120° C overgedestilleerd. Het product

was kleurloos tot lichtgeel en kristalliseerde na een nacht wit uit.

#### Bereidingswijze volgens Ruff. (18)

Hierbij wordt uitgegaan van 500 g calciumgluconaat, dat in  $1\frac{1}{2}$  l water wordt opgelost. Daarbij wordt gevoegd die hoeveelheid  $H_2O_2$ , die overeenkomt met  $1\frac{1}{2}$  gramatoom zuurstof, vervolgens 100 cc basisch ferri-acetaat-oplossing (z.o.). Nadat dit mengsel gedurende zes uur bij  $37^\circ C$  heeft gestaan, is de reactie afgelopen en alle  $H_2O_2$  verbruikt. Het gevormde ferri-hydroxyde en het calciumacetaat worden afgefiltreerd en het filtraat in vacuum tot een dikke stroop ingedampt. Deze stroop wordt met ongeveer 2 l alcohol van 95 % goed gekneet totdat het residu brokkelig wordt. Dit residu wordt vervolgens met 1 l alcohol van 90 % en hagel geschud, waardoor de laatste resten arabinose in de alcohol overgaan.

Na ontkleuren met kool en indampen tot  $\frac{1}{4}$  l, wordt de stroop met een kristal geënt, waarna ca. 75g arabinose tamelijk zuiver uitkristalliseert. Indien het niet omgezette calciumgluconaat nogmaals op dezelfde wijze in bewerking wordt genomen, krijgt men een totale opbrengst van 110g.

De arabinose werd door mij bereid als volgt:

50 g Electrolytisch bereid calciumgluconaat werd in 150 cc water onder verwarming opgelost. Nadat deze oplossing tot ongeveer  $40^\circ C$  was afgekoeld, werd 170 cc  $H_2O_2$  3 % en 50 cc basisch ferri-acetaat oplossing toegevoegd. De rondkolf werd bij  $38^\circ C$  weggezet. Eerst trad een troebeling op, waarna gedurende ruim een uur  $CO_2$  ontwikkeling plaats vond. Nadat deze oplossing  $5\frac{1}{2}$  uur had gestaan, werd de vloeistof gefiltreerd, waarbij weinig op het filter achterbleef. De oplossing was donkerrood-bruin gekleurd door het complex gebonden ijzer. Het filtraat gaf duidelijk reductie met Fehling's profvocht.

Na de oplossing te hebben ingedampt tot een dunne stroop,

werd deze in 200 cc alcohol 96 % uitgegoten. De stroop was nu dik en taai geworden. Na kneeden werd deze stroop een brokkelige massa. De alcoholische oplossing werd afgefiltreerd en het filtraat wederom tot stroopdikte ingedampt. Nadat dit een nacht had gestaan boven calciumchloride in een vacuumexsiccator, kristalliseerde de arabinose uit. De opbrengst van het ruwe product bedroeg 3—4 g. Dit is gemakkelijk uit alcohol van 80 % om te kristalliseeren.

Ter identificatie werd een gedeelte van de gevormde arabinose in alcohol opgelost en met diphenylhydrazin gedurende een half uur in een waterbad van 70° C geplaatst. Na bekoeeling hadden zich witte naaldjes gevormd, die nog eenmaal uit alcohol werden omgekristalliseerd. Het smeltpunt hiervan bedroeg 194° C. Met het hydrazon, bereid volgens WEERMAN, gaf het geen smeltpuntdepressie.

De basisch ferriacetaat-oplossing (19) werd als volgt bereid: 10 cc ammonia liq. werd met 40 cc water verdund. 10 cc ferrichloride oplossing werd met 40 cc water verdund. Beide oplossingen werden bij kamertemperatuur uitgegoten in 200 cc water. Daarna werd nog wat ammonia toegevoegd, daar de vloeistof alkalisch moest reageeren. Aangezien het hier een kleine hoeveelheid betrof, werd zoo goed mogelijk afgezogen, de filtreerrest met water aangeroerd en wederom afgezogen. Dit werd driemaal herhaald. Nadat de massa was drooggeperst, werd deze met 7½ cc verdund azijnzuur gedurende een ¼ uur geschud en daarna gefiltreerd. Op deze wijze werd 20 cc filtraat verkregen.

---

## HOOFDSTUK V.

### ONDERZOEK NAAR EEN WERKWIJZE TOT HET REDUCEEREN VAN SUIKERS.

Dat eerst nu het onderzoek der pentolen heeft kunnen plaats vinden, is te wijten aan het feit, dat een goede reductie-methode der suikers nog slechts betrekkelijk kort bekend is. Wel kende men reeds lang deze alcoholen, immers het adonitol komt in de natuur voor en werd door MERCK uit de Adonis Vernalis afgescheiden. E. FISCHER bereidde het door reductie van het ribonzuur-lacton. (20)

Hij bereidde het arabitol en xylitol door reductie van de overeenkomstige suikers met natriumamalgaam.

#### **De natriumamalgaam-reductie.**

De natriumamalgaam-reductiemethode heeft echter drie groote nadeelen:

1. Slecht rendement.
2. Het inbrengen van groote hoeveelheden electrolyt, waarvan de laatste sporen moeilijk zijn te verwijderen.
3. Het steeds ongeveer neutraal houden van de vloeistof is een tijdroovend werk (zie blz. 16).

Om aan genoemde bezwaren tegemoet te komen heeft men getracht aan deze methode een handiger vorm te geven. Deze wordt vermeld zoowel in Fransche (1914), Amerikaansche als Deutsche patentlitteratuur. Zij berust op het intermediair vormen van natriumamalgaam door electrolyse van natrium-sulfaat, waarin als kathode kwik en als anode lood of lood-peroxyd werd gebruikt. Deze twee ruimten werden gescheiden door een diafragma om oxydatie van de polyol tegen te gaan.



Bij opwerking bracht men katholyt en anolyt by elkaar, waardoor men weer een neutrale vloeistof verkreeg. Het natriumsulfaat verwijderde men door dit met alcohol te precipiteeren. Met deze methode zijn echter de bezwaren onder (2) en (3) niet opgeheven.

Het tweede bezwaar geldt in het bijzonder voor xylitol. Dit is tot nu toe nog niet kristallijn verkregen.

### Electrolytische reductie.

BAUER en WIELAND losten glucose op in 1—3% zwavelzuur en electrolyseerde deze onder gebruikmaking van een diafragma en grafiet electroden. De opbrengst kon tot 98% mannitol (!) worden opgevoerd. (21)

Deze laatste litteratuuropgave en de goede resultaten, die men in het Delftsch Laboratorium met de electrolytische reductie van eenige verbindingen had verkregen, waren voor mij aanleiding om te onderzoeken in hoever de mogelijkheid bestond een suiker (ter proefneming nam ik glucose) op deze wijze te reduceeren.

Gemeten werd het verloop van de kathodepotential t.o.v. een calomelectrode bij toenemende stroomsterkte tusschen anode en kathode. Bij  $K_2SO_4$ -oplossing zonder glucose zal dan de waterstofontwikkeling ook toenemen. Dit heeft tengevolge, dat de potential t.o.v. de calomelectrode grooter wordt. Het verloop van deze kromme bleef dezelfde na toevoeging van glucose m.a.w. de glucose nam geen waterstof op. De kathodepotential toch zou moeten afnemen, omdat de waterstoflaag aan de kathode dunner werd en dus de inwendige weerstand van het element calomel—KCl— $K_2SO_4$ —kathode afnam.

Electrolytische reductie met als electrolyt  $Na_2SO_4$ ,  $H_2SO_4$  of  $Ca(OH)_2$  bleef eveneens zonder resultaat. Het kwam mij dus overbodig voor in deze richting verder te zoeken. Bij deze onderzoekingen werd voor de bepaling van de glucose de methode van Schoorl toegepast.

### Katalytische reductie.

Tot nu toe is het nog nooit gelukt om een  $C=C$  of een  $C=O$  van (in dit geval) een suiker zonder meer met moleculaire waterstof te hydreeren. Dus moet bij deze reactie een katalysator worden gebruikt. Deze moet één of beide reagerende componenten activeeren, waardoor de reactie wordt vergemakkelijkt. Deze activeering door de katalysator blijkt sterk afhankelijk te zijn van de geaardheid van het oppervlak, de grootte komt hier niet direct in de eerste plaats in aanmerking. Dit toonden PEASE en STEWART aan door een katalysator onwerkzaam te maken met een z.g. katalysatorvergift in hoeveelheden, die onmogelijk de geheele oppervlakte konden bedekken. (koperkatalysator-waterstof-CO gas). (22)

Deze experimenten pleiten voor de opvatting, dat slechts een beperkt gedeelte van het metaal-oppervlak katalytisch werkzaam is. TAYLOR meent, dat deze actieve deelen bestaan uit katalysatoratomen, die met slechts een enkele binding aan het geheel gebonden zijn. Hij schrijft de activeerende werking toe aan de onverzadigde toestand van deze atomen. (22)

Over de hoedanigheid van de activeering spreekt TAYLOR zich niet uit. Wel vestigt hij de aandacht op een mogelijke overeenkomst tusschen de actieve punten van de katalysator en hetgeen RICHARDSON bij zijn onderzoekingen over electronenemissie heeft gevonden, n.l. dat deze emissie ook maar bij bepaalde punten plaats heeft. (23)

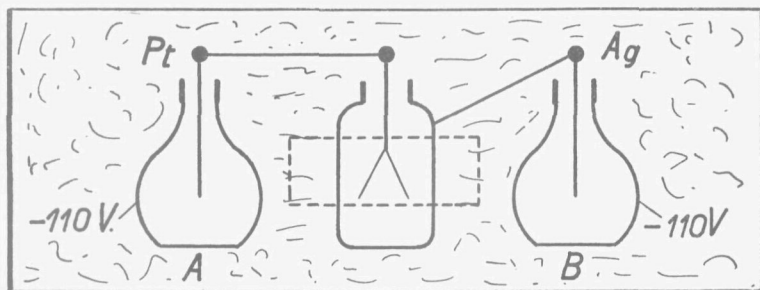
BENNEWITZ en GÜNTHER (24) hebben in deze richting onderzoekingen over katalyse gedaan. In de volgende experimenten zien wij dan ook de mogelijkheid, dat elektrische verschijnselen in de hydreeringskatalyse een rol kunnen spelen.

Bij hun proefnemingen hebben zij, om de katalytische werking te bestudeeren, alleen gebruik gemaakt van het platina.

In fig. 2 stellen A en B twee van binnen verzilverde glazen ballen voor, beide met  $H_2$  gevuld. In A bevindt zich een platina-, in B een zilverstaafje. Het eerste is verbonden met

de blaadjes van een electrometer, het tweede met de mantel. De binnenbeksels hebben een potentiaal van  $-110$  V t.o.v. de staafjes. Verhit men A en B, dan begint bij  $425^{\circ}$  C de electrometer een potentiaalverschil aan te wijzen. Dit komt, doordat  $H_2$  onder invloed van het platina geïoniseerd wordt en zich naar het binnenbekselsel begeeft, terwijl dit bij het zilver \*) niet plaats heeft.

Is het buitenbekselsel  $+$  geladen, dan ontstaat reeds bij  $355^{\circ}$  C een potentiaalverschil. Overgang van electronen heeft dan bij het platinastaafje plaats. Dat het potentiaalverschil bij lagere temperatuur optreedt, schrijven de onderzoekers toe aan de kleinere afmeting der electronen. Deze zouden n.l.



*electrische oven op  $420^{\circ}$  C.*

fig. 2.

minder weerstand ondervinden dan de grootere waterstof-ionen, kans op recombinatie is dus geringer door hun grootere snelheid.

RICHARDSON heeft kunnen aantoonen, dat emissie van  $H$ -ionen, zoowel als van electronen plaats vindt, wanneer met waterstof beladen platina wordt verhit. Deze  $H$ -ionen en electronen zullen trachten zich zoo spoedig mogelijk te recombineren. Deze recombinatie zal het beste verlopen daar,

\*) T.o.v. een koperstaafje vertoonde het platina practisch een zelfde verschijnsel. Proeven van koper t.o.v. zilver werden niet genomen.

waar de ionen- en electronen-concentratie het grootst is, dus bij de oppervlakte van de katalysator. De recombinatie zal niet altijd volledig zijn, er ontstaan dan nog zeer actieve vormen van de waterstof.

Men ziet dus, dat bij deze beschouwing over de hydroeringskatalyse ook de uitgestrektheid van het katalysatoroppervlak een belangrijke rol speelt, zij het niet uitsluitend in adsorbeerende zin.

Dat de waterstof, die over verwarmd platina geleid is geweest en daarna weer tot kamertemperatuur werd afgekoeld, ionen bevat, toonden BENNEWITZ en GÜNTHER aan door deze  $H_2$  langzaam door een buisvormige, geladen condensator te leiden. Er had toen ontlading plaats.

ANDERSON (33) toonde aan, dat de bij lagere temperatuur verlopende reductiereactie zelfs niet uitsluitend aan het katalysatoroppervlak behoefte plaats te vinden. Hij bepaalde de temperaturen, waarbij gewone en geactiveerde waterstof met  $CuO$  of  $S$  reageerde. De waterstof, die in aanraking was geweest met verwarmd platina, bleek actiever te zijn dan de niet aldus behandelde. („Fernkatalyse”)

In de litteratuur wordt dikwijls melding gemaakt van het toevoegen van kleine hoeveelheden van een metaaloxyd. (25) Men heeft wel eens verondersteld, dat deze feitelijk de katalysatoreigenschappen bezaten. Doch door een Ni-katalysator uit  $Ni(CN)_2$  te bereiden, kon worden aangetoond, dat dit niet het geval is.

TAYLOR (22) meent, dat de activeering in verband staat met het volumineuzer zijn van de samengestelde katalysator. Hierdoor wordt het vergrooten van het aantal actieve plaatsen in de hand gewerkt. Daarbij spelen dan ook specifieke adsorptie-eigenschappen van het oxyd een rol.

### Katalytische reductie van suikers.

Het nut van activeering der katalysatoren komt bij deze reductie sterk naar voren, daar de temperatuur waarbij de reactie plaats moet hebben, die van de ontleding der suikers

niet mag overschrijden. Deze is ongeveer  $160^{\circ}$  C. Om nader kennis te maken met de bezwaren, die verbonden zijn aan het gebruik van een niet geactiveerde katalysator, zijn door mij eerst pogingen gedaan om glucose alleen met nikkel op drager als katalysator te reduceeren. Boven de  $160^{\circ}$  C werd vlot waterstof opgenomen (de waterstofdruk nam snel af), doch een sterke ontleding had plaats.

Toevoeging van een activator had tot gevolg, dat de  $H_2$ -opname bij een lagere temperatuur (beneden de  $160^{\circ}$  C) plaats had, maar deze proeven hadden eveneens geen resultaat. Zoo werd een nikkelkatalysator door mij bereid volgens ADKINS en CRAMER. (26)

Infusoriënaarde werd met salpeterzuur tot een brei aangeroerd en gedurende 16 uur op een stoombad verhit. Daarna werd de  $HNO_3$  door affiltreeren onder verminderde druk verwijderd, de infusoriënaarde nagewasschen tot zwak zure reactie van het waschwater en gedroogd bij  $110^{\circ}$ — $120^{\circ}$  C.

50 g Nikkelnitraat werd opgelost en de oplossing gefiltreerd. Deze werd met de gereinigde infusoriënaarde aangeroerd en verwarmd tot  $80^{\circ}$  C. Een geconcentreerde natriumcarbonaatoplossing werd eveneens tot  $80^{\circ}$  C verwarmd en bij eerstgenoemd mengsel gevoegd. Het  $NiCO_3$  sloeg neer op het kiezelguhr. Dit moest worden uitgewasschen, totdat geen nitraat meer in het waschwater kon worden aangetoond, daarna werd het  $NiCO_3$  bij  $110^{\circ}$  C gedroogd. 2 Gram hiervan bracht ik in een elektrische oven. Waterstof, door  $H_2SO_4$  gedroogd, werd over het  $NiCO_3$  bij  $450^{\circ}$  C geleid. De reductie duurde bij deze temperatuur een uur. Daarna werd de stroom verbroken en waterstof doorgeleid, totdat de temperatuur was gedaald tot  $200^{\circ}$  C. Toen moest de  $H_2$  worden vervangen door koolzuur en over de katalysator worden gevoerd, totdat de kamertemperatuur was bereikt, anders verkrijgt men het nikkel in een pyrophore toestand. Heeft doorleiding van het  $CO_2$  bij hogere temperatuur reeds plaats, dan worden de katalysatoreigenschappen nadeelig beïnvloed. Deze katalysator werd aan een 10 % glucoseoplossing in een

roteerende autoclaaf toegevoegd, hierbij 80 at waterstof geperst en tot  $210^{\circ}\text{C}$  verhit. Pas bij deze temperatuur had  $\text{H}_2$ -opname plaats, maar het product was vanzelfsprekend geheel bedorven.

Suikers als glucose kunnen zowel de ringstructuur als de aldehydvorm aannemen. De ringvorm is overheerschend in zure oplossing, de „open” structuur in alkalische. (27) Dit feit gaf mij aanleiding te probeeren, welke invloed de waterstofionenconcentratie op de reductiereactie zou hebben. Hierin moest echter groote voorzichtigheid worden betracht, daar reeds bij betrekkelijk geringe alkalische reactie en lage temperatuur de stabiliteit van de suiker in gevaar wordt gebracht. Bij wijze van voorproef kookte ik eerst een glucoseoplossing met verscheidene zwak alkalisch reagerende stoffen, om na te gaan in hoeverre reeds bij  $100^{\circ}\text{C}$  verharsing optrad. Secundair natriumphosfaat bleek in dit opzicht niet ongunstig te reageren. Dit werd dus bij een te reduceeren glucoseoplossing gevoegd. Het mengsel werd op bovenbeschreven wijze behandeld. Waterstofopname had reeds bij  $150^{\circ}\text{C}$  plaats, maar niettegenstaande bij deze lagere temperatuur werd gewerkt, verliep de reactie niet in de gewenschte richting. Het product, bij al deze proefnemingen verkregen, was een donkergekleurde, bitter smakende, eigenaardig riekende en zuur reagerende oplossing. Het gelukte niet aan te toonen, dat caramelisatie had plaats gehad. Verder onderzoek naar de bestanddeelen van deze oplossing werden gestaakt, daar dit te ver van het doel zou voeren.

Toevoeging van cobalt en chromoxyd als activatoren had ten gevolge, dat reeds bij  $160^{\circ}\text{C}$  waterstof werd opgenomen. Doch ook deze reductie gaf niet het gewenschte product.

Door gebruik te maken van deze geactiveerde katalysator en  $\text{SiO}_2$  als drager, ontstond een kleurloze stroop, die vast werd bij intensieve droging met  $\text{P}_2\text{O}_5$  in vacuumexsiccator. Onder de polarisatiemicroscoop vertoonde dit echter in het geheel geen kristallijne structuur. Bovendien was deze stof hygroscopisch. Dit bleek wel daaruit, dat aan de lucht ver-

vloeiing plaats had. Hoewel deze stof geen Fehling meer reduceerde, was zij toch niet identiek met sorbitol.

In de patentliteratuur wordt van deze verbinding melding gemaakt. (28) Het patent beschermt n.l. een werkwijze tot het bereiden van een gelatineeringsmiddel door verhitting van sorbitol met kiezelguhr. Er wordt opgegeven, dat de gevormde stof een gedehydrateerd product van het sorbitol is. Daar wellicht de zure reactie van het  $\text{SiO}_2$  oorzaak kon zijn van de dehydratatie, werd wederom  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  toegevoegd, doch ook nu ontstond een stroop met bovengenoemde eigenschappen.

Volgens een ander patent (29) werd getracht met calciumboraat als drager tot een goed resultaat te komen. De waterige oplossing reageerde onder deze omstandigheden zwak alkalisch, het product was weer van dezelfde aard als in een der eerstgenoemde gevallen. Met  $\text{BaCO}_3$  als drager werden, evenals met een dragerlooze katalysator, dezelfde resultaten verkregen. Deze laatste werd door mij bereid als volgt:

In een uitdampschaal werden vermengd: 21,3 g  $\text{NiCO}_3$ , 21,2 g  $\text{CoCO}_3$  en 7,9 g  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ . Hieraan werd toegevoegd 44 g mierenzuur van 100 %. (Bij andere concentratie dit om te rekenen). De toevoeging geschiedde voorzichtig om overschuimen te voorkomen.

Daarna werd het mengsel op een stoombad onder omroeren ingedampt. Het residu werd fijngemaakt, en gedroogd bij  $100^\circ$ . Voor het gebruik van deze katalysator werd dit formiatenmengsel gereduceerd bij  $400^\circ$ — $450^\circ$  C in waterstofstroom. Hierin werd het afgekoeld tot  $200^\circ$  C en daarna in een  $\text{CO}_2$  stroom tot kamertemperatuur.

In dit product zijn Ni, Co en Cr aanwezig in de verhouding 20 : 20 : 7.

Uit de snelle waterstofopname bleek deze katalysator zeer actief.

Uit bovenstaande proefnemingen concludeerde ik het volgende:

1. Dat bij reductie van suikers zelfs zwak alkalische reactie van de oplossing ongewenscht is.

2. Dat de reactie van de drager van meer invloed is dan de  $p_H$  van de vloeistof. (zie proefneming  $SiO_2$  als drager, en  $Na_2HPO_4$  in oplossing).
3. Dat de aanwezigheid van een drager in dit geval noodzakelijk is, doch met een zeer bepaalde zuurgraad.

Dat het de taak van de drager uitsluitend zou zijn de te reduceeren stof in de werkingssfeer van de katalysator te brengen, lijkt mij onwaarschijnlijk. In dit geval was zij wel in staat de reductiereactie in een bepaalde richting te leiden door b.v. het vormen van complexe verbindingen.

Verder zal het van belang zijn hoe het adsorbeerend vermogen van de drager t.o.v. de suiker en polyalcohol is. Gunstig is het, wanneer de suiker sterker wordt geadsorbeerd dan de polyalcohol. Men kan zich dan voorstellen, dat het gevormde reactieproduct steeds door de nog te reduceeren suiker wordt verdreven.

Nu werd er gezocht naar een stof waarvan een zeer zwak alkalische reactie is te verwachten en die geschikt was als drager. Aan deze voorwaarden bleek calciumpyrophosfaat te voldoen. Op het secundair calciumphosfaat werden de metaalcarbonaten neergeslagen. \*) Bij de reductie zette het secundair phosfaat zich om in pyrophosfaat. De glucose-reductie werd met deze katalysator volgens bovenbeschreven methode uitgevoerd. De reactie begint bij  $140^\circ C$ . Men kan de temperatuur tot  $155^\circ C$  laten oplopen. Wanneer in waterige oplossing wordt gewerkt, vormen zich complexe verbindingen van de metalen der katalysator met het sorbitol. Dit is moeilijk te reinigen, bovendien heeft deze bewerking een nadeelige invloed op de kwaliteit van het product. Heeft daarentegen de reactie in een alcoholisch milieu plaats, dan is van deze moeilijkheid geen sprake.

Nadat de autoclaaf tot  $80^\circ C$  was afgekoeld, werd de vloeistof in een bekeerglas overgegoten. Bij  $60^\circ C$  werd zij melkwit, doordat het gevormde sorbitol niet uitkristalliseert, maar zich in kleine druppels afscheidt.

\*) Samenstelling van deze katalysator was: 20% Ni, 20% Co, 7% Cr en 53% drager.



De alcohol werd afgedampt, het residu was een stroop, die bij afkoelen en krassen vast werd. Deze stof was niet hygros-  
copisch.

Daar sorbitol zeer moeilijk kristalliseert, identificeerde ik haar in de vorm van de monobenzaldehydverbinding. (30) Versch gedestilleerde benzaldehyd + sorbitol in de stoehio-  
metrische verhouding + zeer weinig  $H_2SO_4$  (katalytische  
werking van de H-ionen) werden gemengd en geschud. Na  
een nacht laten staan zette de monobenzalverbinding zich in  
fijne naaldjes af. De naaldjes konden uit alcohol worden om-  
gekristalliseerd. Hun smeltpunt was  $154^\circ C$ .

De katalysator bleek dus voor de reductie van suikers ge-  
schikt te zijn. Zij werd dan ook met goed gevolg toegepast op  
de reductie van arabinose en xylose. Het gevormde arabitol  
kristalliseerde na afkoelen in naaldjes uit. Na het tweemaal  
uit alcohol te hebben omgekristalliseerd, had het een smelt-  
punt van  $102^\circ$ .

Xylitol scheidde zich echter in de vorm van een stroop af.  
In de litteratuur is niet bekend, dat zij ooit kristallijn is afge-  
scheiden.

Het geleidingsvermogen van deze stroop in geleidbaar-  
heidswater was vrij aanzienlijk vergeleken met de oplossingen  
der andere pentolen. Daarom werd het xylitol als acetonver-  
binding in kathode-vacuum overgedestilleerd, het geleidings-  
vermogen bleef echter hoog.

---

## HOOFDSTUK VI.

### WISSELWERKING TUSSEN BOORZUUR EN DE PENTOLEN.

#### Geleidbaarheidsmetingen.

Nadat boorzuur tweemaal omgekristalliseerd was uit gedistilleerd water en de derde maal uit geleidbaarheidswater, werd het geleidingsvermogen hiervan bepaald. Dit bedroeg:  $27 \times 10^{-6}$  reciproke ohms.

Daarna werden  $\frac{1}{64}$ ,  $\frac{1}{32}$ ,  $\frac{1}{16}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{4}$  en  $\frac{1}{2}$  N oplossing van ieder der drie pentolen bereid en hiervan het geleidingsvermogen bepaald.

Bij deze metingen bleek gebruik van geplatineerde elektroden ongewenscht. Daardoor verkrijgt men weinig constante waarden voor de geleidbaarheid. Dit verschijnsel heeft ook VERSCHUUR opgemerkt. (31) Ook zijn ondervinding was, dat blanke elektroden dit bezwaar niet opleverden.

Vervolgens had geleidbaarheidsmeting plaats van  $\frac{1}{64}$ ,  $\frac{1}{32}$ ,  $\frac{1}{16}$ ,  $\frac{1}{8}$ ,  $\frac{1}{4}$  en  $\frac{1}{2}$  grammol van ieder der pentolen in een  $\frac{1}{2}$  N boorzuooplossing. De bereiding van deze oplossing moet niet geschieden door de afgewogen hoeveelheid pentol in een  $\frac{1}{2}$  N boorzuur op te lossen, maar door steeds met de polyalcohol ook de afgewogen hoeveelheid boorzuur in een bepaalde hoeveelheid geleidbaarheidswater op te lossen.

De uitkomsten van deze metingen zijn in onderstaande tabellen vereenigd. De geleidbaarheidsgetallen geven het aantal  $\times 10^{-6}$  reciproke ohms weer.

## ADONITOL.

Concentratie-oplossing.	Zonder boorzuur.	Met $\frac{1}{2}$ N boorzuur.	Berekend.	$\Delta$
$\frac{1}{64}$ N	3.0	35.3	30	5.3
$\frac{1}{32}$ N	4.0	37.0	31	6
$\frac{1}{16}$ N	7.6	48.2	34.6	13.6
$\frac{1}{8}$ N	8.6	64.0	35.6	28.4
$\frac{1}{4}$ N	13.3	94.8	40.3	54.5
$\frac{1}{2}$ N	27.3	145.0	54.3	90.7

## ARABITOL

Concentratie-oplossing.	Zonder boorzuur.	Met $\frac{1}{2}$ N boorzuur.	Berekend.	$\Delta$
$\frac{1}{64}$ N	6.1	43.7	33.1	10.6
$\frac{1}{32}$ N	9.1	59.5	36.1	23.4
$\frac{1}{16}$ N	13.9	90.7	40.9	49.8
$\frac{1}{8}$ N	24.4	153.0	51.4	101.6
$\frac{1}{4}$ N	44.3	265.5	71.3	194.2
$\frac{1}{2}$ N	81.8	465.6	108.8	356.8

## XYLITOL.

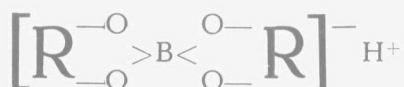
Concentratie-oplossing.	Zonder boorzuur.	Met $\frac{1}{2}$ N boorzuur.	Berekend.	$\Delta$
$\frac{1}{64}$ N	24.1	73.4	51.1	22.3
$\frac{1}{32}$ N	49.7	114.0	76.7	37.3
$\frac{1}{16}$ N	70.8	212.4	97.8	114.6
$\frac{1}{8}$ N	117.9	377.6	144.9	232.7
$\frac{1}{4}$ N	182.1	627.1	209.1	418.0
$\frac{1}{2}$ N	Gevonden uit	de grafiek.		$\pm 625$

Onder  $\Delta$  wordt verstaan het verschil tusschen berekende en waargenomen geleidbaarheid van de te onderzoeken verbinding en boorzuur.

Uit bovenstaande tabellen blijkt, dat de drie pentolen, behalve verschil in optische activiteit en smeltpunt der osazonen van

hun oxydatieproducten, ook te onderscheiden zijn door de verschillende  $\Delta$ 's. Het is onwaarschijnlijk, dat deze verschillen voornamelijk zouden ontstaan door onderscheid in chemische eigenschappen der pentolen onderling. Wij toch hebben in dit geval te doen met stereoisomeren, die met het inactief boorzuur reageren. De 1, 2, 3, 4 en 5 OH's van ieder der pentolen zullen een zelfde bindingsneiging t.o.v.  $H_3BO_3$  vertoonen als de overeenkomstige OH's der andere. De verschillen moeten daarom dan ook in hoofdzaak sterisch verklaard worden en samenhangen met de verschillende ligging der OH-groepen in de ruimte.

In het eerste hoofdstuk zagen wij, dat voor de geleidbaarheidsvermeerdering in de eerste plaats het type



in aanmerking komt. Bij deze reactie zijn  $2 \times 2$  OH-groepen betrokken. De reden, waarom het boorzuur in verschillende mate met de OH-groepen van deze pentolen een verbinding vormt van het bovenbeschreven type is dan ook, dat in xylitol de OH-groepen gunstiger liggen dan in arabitol en in het laatste weer gunstiger dan in adonitol.

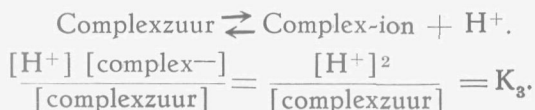
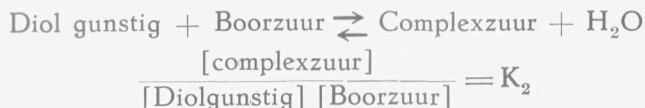
VAN 'T HOFF stelde zich voor, dat de beide groepen van twee aan elkaar gebonden C-atomen voortdurend t.o.v. elkaar om de C—C binding kunnen draaien. Deze beweging wordt veroorzaakt door de warmtebeweging in het oplosmiddel. BÖESEKEN (35) maakt er opmerkzaam op, dat door de afstootende werking der gelijknamige groepen deze beweging het karakter krijgt van een slingering t.o.v. een bevoorrechte stand. De graad van geschiktheid voor het vormen van een boorzuur-complex is dan afhankelijk van de ligging der hydroxyl-groepen in dien bevoorrechten stand.

De bepaling van de ligging der OH-groepen t.o.v. elkaar is dan ook feitelijk de bepaling van de evenwichtsstanden t.o.v. elkaar. Het gevolg hiervan is, dat men zich niet moet voorstellen dat alle moleculen van een gunstig diol aan de

boorzuurcomplexvorming deelnemen, doch een gedeelte daarvan. HERMANS bracht dit naar voren in de uitdrukking (1):

$$\frac{\text{concentratie gunstige moleculen}}{\text{concentratie alle moleculen}} = K_1$$

Verder zijn de volgende evenwichten bij de boorzuurmeting betrokken:



Voor de stereoisomeren, waarvan in dit geval sprake is, zal het verschil in geleidingsvermogen met boorzuur beheerscht worden door  $K_1$ . Immers  $K_2$  is de uitdrukking van de chemische activiteit van de polyolverbinding, met gunstig gelegen OH-groepen t.o.v. boorzuur. Bij verschillende stereoisomeren zullen deze  $K_2$ 's ten naastebij gelijk zijn. Hetzelfde geldt voor  $K_3$ , de ionisatieconstante. Ook hier is de aard van het complex-ion der isomeren dezelfde.

Stellen wij het eenvoudigste geval, waarbij 2 OH-groepen ieder aan een C-atoom gebonden is zooals dit met glycol het geval is, dan is te berekenen over hoeveel graden de 2 OH-groepen t.o.v. elkaar gedraaid moeten zijn om een boorzuurverbinding te kunnen vormen. Hierbij (zie fig. 3) nemen wij de waarden voor de atoomafstanden  $\overset{\circ}{\text{C}} - \overset{\circ}{\text{C}} = 1,54 \text{ \AA}$ ,  $\overset{\circ}{\text{C}} - \overset{\circ}{\text{O}} = 1,42 \text{ \AA}$ ,  $\overset{\circ}{\text{B}} - \overset{\circ}{\text{O}} = 1,62 \text{ \AA}$  en de reikwijdte van het coördinatief 4-waardige borium  $262 \text{ \AA}$  (36).

$$\frac{x}{\sin 38^\circ} = \frac{1,42}{\sin 71^\circ} \quad x = 1,42 \cdot \frac{\sin 38^\circ}{\sin 71^\circ}$$

$$\begin{array}{r} \log 1,42 = 0,15229 \\ \log \sin 38^\circ = 9,78934 \\ \hline 10,94163 - 11 \\ \log \sin 71^\circ = 9,97567 - 10 \\ \hline 0,96596 - 1 \\ x = 0,93. \end{array}$$

De afstand, waarop de OH-groepen elkaar het dichtst kunnen naderen, is dus  $1,54 + 0,93 = 2,47 \text{ \AA}$ .

Is  $2R$  de middellijn van de cirkel, waarover zich de OH-groepen bewegen dan is :

$$\frac{2R}{\sin(360^\circ - 218^\circ)} = \frac{1,42}{\sin 19^\circ}$$

$$2R = \frac{1,42 \cos 52^\circ}{\sin 19^\circ} \cdot \log 1,42 = 0,15229$$

$$\log \cos 52^\circ = 9,78934 - 10$$

$$\frac{9,94163 - 10}{9,51264 - 10}$$

$$\log \sin 19^\circ = 9,51264 - 10$$

$$\log 2R = 0,42899$$

$$2R = 2,68 \text{ \AA} \quad R = 1,34 \text{ \AA}$$

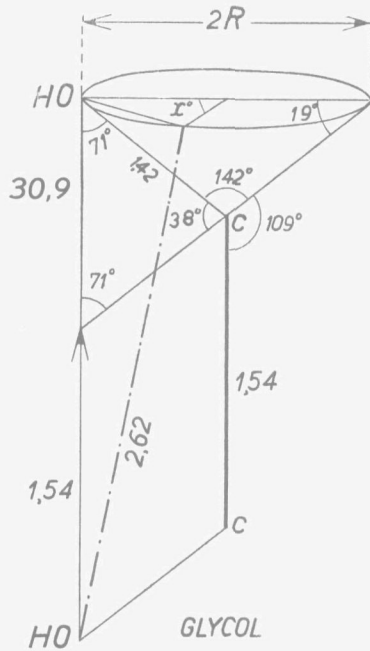


fig. 3.

De grootste afstand, waarop 2 OH-groepen van elkaar verwijderd mogen zijn om nog een boorzuurverbinding te kunnen vormen is  $2,62 \text{ \AA}$ .

$$p = \sqrt{(2,62)^2 - (2,47)^2}$$

$$p = 0,9.$$

$$\sin \frac{1}{2} x = \frac{0,45}{1,34} \quad \log 0,45 = 0,65321 - 1 \quad \frac{1}{2} x = 19^\circ 37'$$

$$\log 1,34 = 0,12710 \quad x = 39^\circ 14'.$$

$$\log \sin \frac{1}{2} x = 9,52611 - 10$$

Voor verbindingen met drie OH-groepen aan de vicinale C-atomen worden dergelijke berekeningen ingewikkelder, daar de vlakken, waarin de OH's zich bewegen, niet evenwijdig loopen en men met meer dan één wendingsas te doen heeft. Hierbij zal men opmerken, dat de mogelijkheid bestaat, dat ook de verder van elkaar gelegen OH-groepen een boorzuurverbinding kunnen vormen, doch de kans daartoe is veel geringer.

Door de reeds genoemde draaibaarheid der groepen om de C—C binding is het mogelijk, dat deze hun stand zullen bepalen naar de afstootende en aantrekkende krachten in het molecuul. Daarom is het noodig de moleculen niet te beschouwen in een vlak evenwijdig aan de draaiingsas (C—C binding), maar in een vlak loodrecht daarop. BÖESEKEN volgde deze methode bij zijn onderzoek over het gedrag van boorzuur t.o.v. de wijnsteenzuren.

Bij glycol (zie figuur 3) zal de eene OH-groep zich zoo ver mogelijk van de andere verwijderen. Uit de berekening volgt, dat slechts in een gebied van  $39^\circ$  ter weerszijden van de andere OH-groep de mogelijkheid van complexvorming bestaat, zodat bij glycol de kans hiertoe tot een minimum is beperkt.

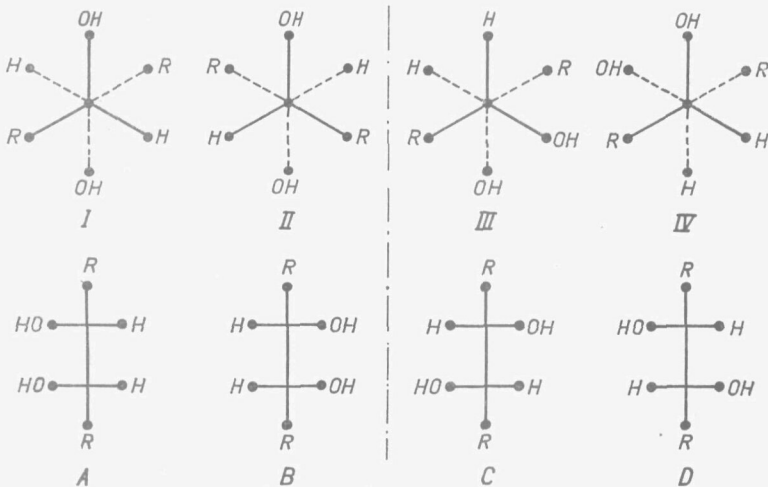


fig. 4.

In I, II, III en IV van fig. 4 onderscheidt men aan ieder der C-atomen 3 groepen: R, OH en H, (met de vierde

valentie zijn zij aan elkaar gebonden). In I en II zijn deze aan beide C-atomen in dezelfde volgorde geplaatst. Dit maakt het mogelijk, dat iedere groep van het eene C-atoom zich tegenover die van het andere C-atoom kan plaatsen. Dus wanneer OH zich tegenover OH plaatst, dan zal R tegenover R staan. Bij deze verbindingen ligt dus een complexvorming niet voor de hand. Anders is het geval met III en IV. Hier zijn de volgorden van R, OH en H tegengesteld. Wanneer OH tegenover OH geplaatst zal zijn, bevinden de R's zich niet meer tegenover elkaar. Daar deze R's zich ook wederzijds zullen afstooten, zullen de OH's naar elkander toegedreven worden. In het laatste geval is dus de waarschijnlijkheid van boorzuur-complexvorming veel geringer.

Het al of niet naar elkaar toegedreven worden der OH-groepen zal afhangen van de grootte der krachten, waarmede de R's, respectievelijk de OH-groepen zich wederzijds afstooten.

Is de afstootende kracht der R's grooter dan die der OH's, dan zullen de OH-groepen elkaar naderen.

In het omgekeerde geval zullen de OH-groepen zich van elkaar verwijderen. (34).

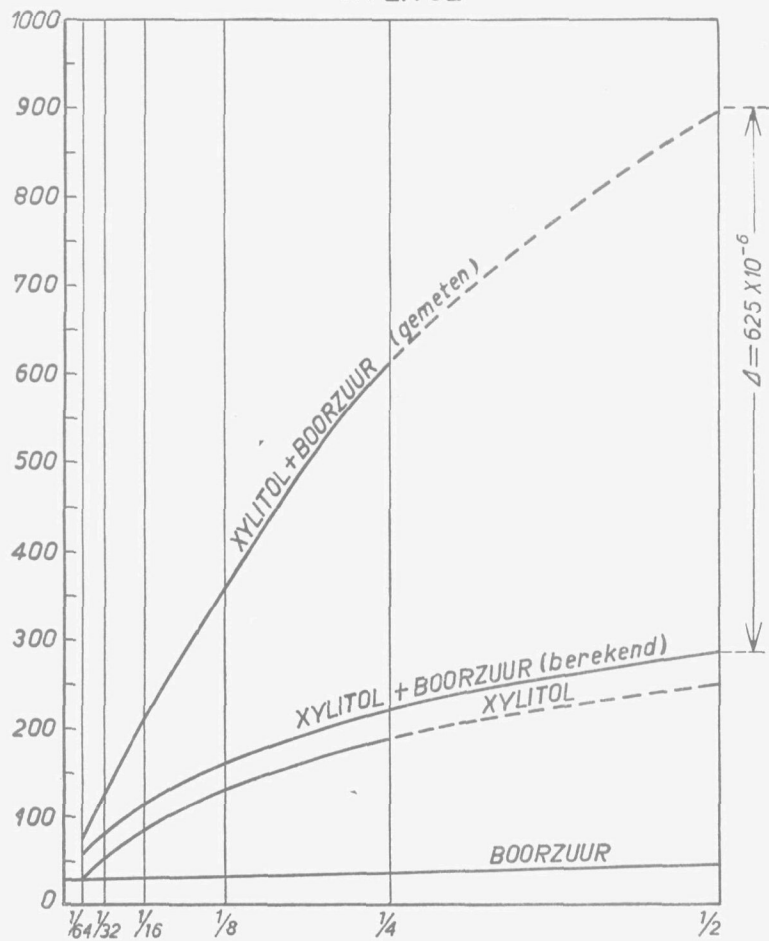
Projecteeren wij de verbindingen, die bij I, II, III en IV behooren, volgens FISCHER, dan verkrijgen wij structuurformules volgens A, B, C en D. Men ziet hier dus, dat die configuratie het gunstigst is voor complexvorming, waarbij de OH's „tegenover” elkaar gelegen zijn. In werkelijkheid echter kunnen de OH's bij deze configuratie elkaar het dichtst naderen.

Indien wij van de pentolen telkens twee C-atomen met hun groepen projecteeren op dezelfde wijze als in figuur I. II III en IV, dan zullen wij zien, dat:

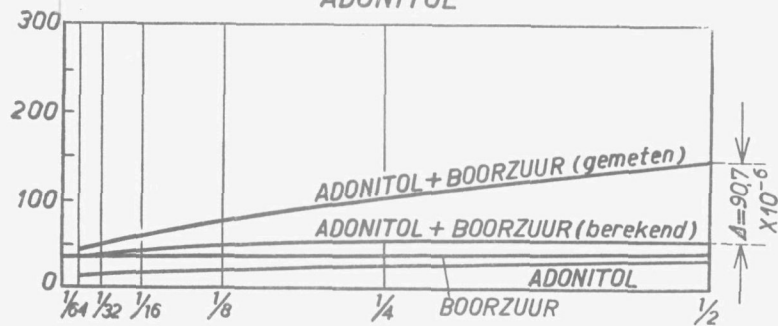
1. Bij adonitol niet anders voorkomen dan koolstofparen met hun OH-groepen van het type I m.a.w. bij deze paren bestaat een minimale kans van complexvorming met boorzuur.



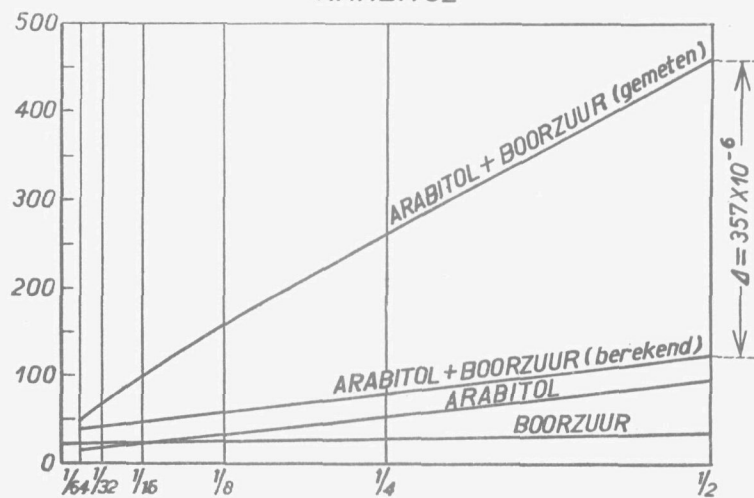
### XYLITOL



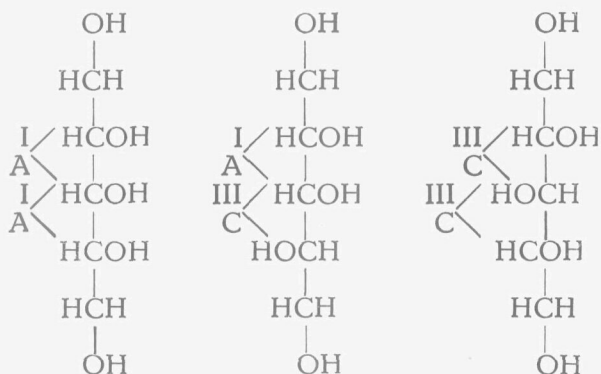
### ADONITOL



### ARABITOL

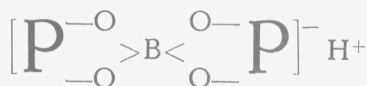


2. bij arabitool één paar van het type I en één paar van het type III voorkomen. Hierbij is dus één paar C-atomen, waarvan de OH-groepen groote kans hebben om met boorzuur complexvorming aan te gaan.



3. Bij xylitol twee paren uitsluitend van het type III aanwezig zijn. Hier zal dus een maximale kans bestaan van complexvorming met boorzuur.

Bijgaande grafieken zijn geheel in overeenstemming met het bovenstaande. De afstand tusschen de Pentol-Boorzuur (berekend) lijn en de Pentol-Boorzuur (gemeten) lijn houdt direct verband met de concentratie der H-ionen, die afkomstig zijn van het complextype



(waarin P = pentol).

Bij adonitol zien wij, dat deze gering is. Dit is dus een verbinding, waarbij alle OH-groepen ongunstig gelegen zijn. (type  $\text{I}_A$ ) (zie bldz. 36).

Bij arabitool is de afstand van deze lijnen wat grooter. Het aantal gunstig gelegen OH-groepen is grooter. Dus zijn er C-paren van het type  $\text{III}_C$  aanwezig.

Bij xylitol is de gemeten lijn het verst van de berekende

lijn gelegen. Hier is dus een maximum aantal gunstig gelegen OH-groepen aanwezig.

Verder mag men uit de geleidbaarheidsvermeerdering ( $\Delta$ ) van arabitol en xylitol besluiten, dat de onderlinge afstooting der R's ( $R = \text{CH}_2\text{OH}$  en  $R = \text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$ ) die der OH-groepen overtreft.

Tot nu toe werden de C-atomen 1,2 en 4,5 met hun groepen buiten beschouwing gelaten. Er bestaat echter zeker de mogelijkheid, dat de OH-groepen der eindstandige C-atomen gunstig t.o.v. de OH-groepen der vicinale C-atomen kunnen zijn geplaatst. De groepen van deze twee paren C-atomen zullen dus ook in de vermeerdering van het geleidend vermogen bijdragen.

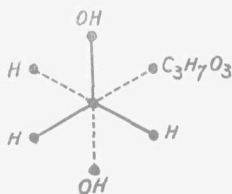


fig. 5. \*)

Uit figuur 5 blijkt, dat de volgorde, waarin de groepen aan het tweede C-atoom zijn gebonden, van geen belang is, omdat aan het eerste C-atoom zich twee H's bevinden. Het is dus alleen de verhouding der krachten, waarmede respectievelijk de OH-groepen elkaar en de OH-groep van het eindstandige C-atoom de restgroep ( $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3$ ) zullen afstooten, die de grootte van deze bijdrage bepaalt. Zij zal bij de groepen der eindstandige paren C-atomen der drie pentolen ongeveer hetzelfde zijn.

De verschillen der vermeerderingen van de geleidbaarheid bij adonitol, arabitol en xylitol mag dus toch voornamelijk worden toegeschreven aan de meer of minder gunstige ligging der OH-groepen aan de C-atomen 2,3 en 3,4.

Bovengenoemde verhouding der krachten mag echter voor

\*)  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3 = \text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CHOH}$ .

de drie pentolen niet *gelijk* worden geacht, omdat de sterische configuratie van de  $C_3H_7O_3$ -groep wellicht de afstootende werking van deze t.o.v. de OH-groep zal beïnvloeden.

De invloed der H-atomen op de ligging der groepen kan buiten beschouwing worden gelaten, daar deze zeer gering is door het kleine aantal electronen, dat een H-atoom bezit.

Wij moeten bij deze beschouwingen rekening houden met het feit, dat het systeem bij de pentolen veel ingewikkelder is dan bij glycol en de ware configuratie voor de meest begunstigde stand niet door berekening is te vinden. De te groote toename van de geleidingsvermogenvermeerdering bij de hogere homologen wordt veroorzaakt door het groote aantal OH-groepen.

Door hun onderling afstooten zullen meer paren OH-groepen in de gunstige stand aanwezig zijn.

De waargenomen verhoogingen van het geleidingsvermogen is desniettemin een bewijs, dat de eenvoudige hypothese van de onderlinge afstooting der hydroxylgroepen geldig blijft. Door deze metingen heeft men een veel juistere voorstelling van de ligging der hydroxylgroepen verkregen dan door de projectieformules van FISCHER mogelijk was.

Het is derhalve ook vanzelfsprekend, dat deze laatste formules niet kunnen dienen om verschijnselen, die met de ligging van de OH-groepen t.o.v. de as van het molecuul iets te maken hebben, te kunnen verklaren, o.a. de oxydatie van polyglycolen met behulp van de sorbosebacterie volgens BERTRAND.

In ruimeren zin is dus ook weer bij dit onderzoek gebleken, dat de projectieformules van polyolen volgens FISCHER aanleiding kunnen geven tot foutieve voorspelling van reactiemogelijkheden, wanneer deze mogelijkheden door stereochemische eigenschappen worden beïnvloed.

---

## SAMENVATTING.

Uitgewerkt werd een methode om enkelvoudige suikers te reduceeren tot polyolen.

Besproken werd de wisselwerking tusschen boorzuur en de pentolen.

Bevestigd werd, dat de projectieformules van de polyolen volgens E. FISCHER geen goed beeld kunnen geven van de ruimtelijke ligging der OH-groepen ten opzichte van elkaar.

---

ERRATA.

- Pag. 10. Formule  $K^+$  moet zijn  $K$   
Pag. 46. Fig. 3 30,9 moet zijn 0,93

## LITTERATUUROPGAVEN.

1. Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. XXXI—629—1922.
  2. Diss. MEULENHOF, 1924.
  3. Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. XXXI—591—1922.
  4. VAN ARKEL en DE BOER: Chem. binding als electrostat. verschijnsel.
  5. Ber. 20—1233—1887.
  6. Ber. 24—538—1891.
  7. Ber. 27—2487—1894.
  8. Ber. 26—633—1893.
  9. VAN 'T HOFF: Die Lagerung der Atome im Raume.
  10. E. FISCHER: Untersuchungen über Kohlenhydrate und Fermente.
  11. Diss. COUVERT, 1921.
  12. Ber. 17—1296—1884.
  13. Ind. Eng. Chem. XXIV—4—1932.
  14. R. 37 16—41. (C. 1917 II 612).
  15. Ann. 403—302.
  16. Ann. 190—(146)—174.
  17. Ann. 437—215.
  18. Ber. 32—553—1899.
  19. DIETERICH: Pharm. Manual.
  20. Ber. 24—4216—1891.
  21. BAUER-WIELAND: Reduktion und Hydrierung 58.
  22. HILDITCH: Catalytic Processes i. Appl. Chem 36.
  23. RIDEAL & TAYLOR: Catalysis in theory and Practice 79.
  24. Z. phys. Ch. 111—257—1924.
  25. D. R. P. 1930, No. 694, 424.
  26. J. Am. Soc. LIII—4351—1930.
  27. J. Am. Soc. XLI—559—1919.
  28. E. P. 301655.
  29. D. R. P. I. 29543. D. R. P. 121722.
  30. C.r. 108—148.
  31. Diss. VERSCHUUR, 1927.
  32. Ann. 254—309.
  33. J. Chem. Soc. CXXI—1153—1921.
  34. Versl. Kon. Acad. v. Wetensch. XXXIV—189—1925.
-

## STELLINGEN.

### I.

Bij de reactie van RUFF heeft het basisch ferri-acetaat, dat met het calciumgluconaat een complexe verbinding vormt, een richtende werking.

Küchlin. Diss. Delft, bl. 256.

### II.

De afbraakmethode volgens WEERMAN is, door het slechte rendement van de reactie gluconzuur — gluconzuurlacton, voor de bereiding van arabinose uit glucose niet aanbevelenswaardig.

### III.

De projectieformules der pentolen volgens E. FISCHER blijken geen goed beeld van de ruimtelijke ligging der OH-groepen weer te geven.

### IV.

Bij de waardebepaling van *Secale cornutum* (Moederkooorn) is, wat betrouwbaarheid betreft, voorloopig de biologische methode te verkiezen boven de chemische.

### V.

De colorimeter volgens V. D. GRAAFF kan bij seriebepalingen goede diensten bewijzen.

Diss. Leiden.

### VI.

Het toevoegen van boter aan margarine waarborgt geen verbetering van de voedingswaarde van de laatste, wat betreft het vitamine-A gehalte.

Journ. of Biol. Chem. 62, 471—485.



## VII.

De bepaling ter oriëntering van het vitamine-A gehalte in levertraan volgens het Supplement der Pharmacopee Ed. V., kan beter worden uitgevoerd met het niet verzeepbare gedeelte.

Proceedings, 35, 1347.

## VIII.

Bij zeer nauwkeurige bepalingen van het geleidingsvermogen van verdunde oplossingen, dient men er op te letten, dat de opgaven van het specifiek geleidingsvermogen van verdunde KCl-oplossingen volgens KOHLRAUSCH en HOLBORN, onbetrouwbaar zijn.

## IX.

De ontledingsmethode van  $H_2O_2$ , waarvan SIMON en REETZ gebruik maken bij hun oxydimetrische bepaling van  $H_2O_2$  naast oxaalzuur, berust op de katalytische werking van het aan het  $Fe(OH)_3$  geadsorbeerde ferri-ion.

Z. Anal. Chem. 105, 321—323.

Z. Anorg. 225, 333—1935.

## X.

De proefnemingen van ANDERSON betreffende de katalytische reductie en de daarbij vermelde gegevens, zijn te onvolledig om tot een bepaalde vorm van geactiveerde waterstof te mogen besluiten.

Journ. Chem. Soc. 121, 1153—1161.

## XI.

Het is gewenscht, dat pharmaceutische preparaten, waarvoor een biologische waardebepaling noodzakelijk is, slechts worden geproduceerd of ingevoerd onder soortgelijke regelen, als welke gelden voor de productie en de invoer van sera en vaccins.

## XII.

De overheid, welke de burgerij beschermt tegen vele gevaren, doch een vrije geneesmiddelenhandel toelaat, handelt inconsequent.

---