Utrecht University Library
Partner in Science
Universiteit Utrecht

Het opsporen van antifebrine, exalgine, phenacetine en methacetine langs microchemischen weg

https://hdl.handle.net/1874/221708

A° 192
Phys
1896

R. J. L. H. SCHOEPP

PROEFSCHRIFT

A. qu.
192

Mijnen hoogvereerden Leermeester
Prof. Dr. H. Wefers Bettink
in diep gevoelden dank
gewijd.
de Schrijver.

HET OPSPOREN

VAN

Antifebrine, Exalgine, Phenacetine en Methacetine

LANGS

MICROCHEMISCHEN WEG.

HET OPSPOREN

VAN

Antifebrine, Exalgine, Phenacetine en Methacetine

LANGS

Microchemischen weg.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

DOCTOR IN DE ARTSENIJBEREIDKUNDE

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE UTRECHT,

NA MACHTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS

Dr. C. A. PEKELHARING,

HOOGLEERAAR IN DE FACULTEIT DER GENEESKUNDE,

VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAT DER UNIVERSITEIT

TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE

FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Maandag 14 December 1896, des namiddags te 4 uren,

DOOR

ROBERT JACQUES LEON HUBERT SCHOEPP,

geboren te Maastricht.



'S GRAVENHAGE,
DE GEBROEDERS VAN CLEEF,
1896.

Aan mijne Ouders.

Aan het officieele einde mijner academische loopbaan gekomen, is het mij een aangename plicht, U, Hooggeleerde Heeren, Professoren in de faculteit der Wis- en Natuurkunde, mijn oprechten dank te betuigen voor het onderwijs, dat ik van U heb mogen genieten.

Vooral past mij een woord van warmen dank aan U, Hooggeleerde Wefers Bettink, *Hooggeachte Promotor. Reeds terstond bij mijne komst aan de Academie, werd ik door U met bijzondere welwillendheid ontvangen, eene welwillendheid, die ik des te meer op prijs leerde stellen, toen ik later, onder Uwe onmiddellijke leiding, mijne studiën mocht voortzetten. Uwe belangstelling en, niet het minst, Uw gewaardeerde steun, mij, bij de bewerking van dit proefschrift, zoo ruimschoots verleend, zullen mij steeds in dankbare herinnering blijven.*

Ook gevoel ik mij verplicht in het bijzonder aan U, Hooggeleerde Wijsman, *mijne erkentelijkheid te betuigen voor de hulp, die ik, bij de samenstelling van dit proefschrift, van U mocht ondervinden.*

INLEIDING.

Historisch overzicht.

Zooals bekend is, dagteekent het gebruik van den microscoop bij de chemische analyse reeds sedert lang. Men denke slechts aan het opsporen van kaliumverbindingen met chloorplatinawaterstofzuur; van natriumverbindingen met kaliumstibiaat; aan de haeminekristallen, e. a. Toch heeft men eerst in de laatste jaren getracht, om dat gebruik meer algemeen te maken. Het microchemisch onderzoek blijkt, naarmate het verder wordt uitgewerkt, meer en meer aan de verwachting te beantwoorden en zal in de toekomst geroepen zijn, om in vele gevallen, met groote besparing van tijd en arbeid, de qualitatieve analyse te vervangen. Bij haar ontstaan was deze methode van onderzoek echter niet zoozeer eene microchemische, dan wel eene microkristallografische. En geen wonder! Het waren toch mineralogen, geen chemici, die zich het eerst van den microscoop bedienden, om de uiterst kleine, in gesteenten voorkomende, fragmenten van mineralen te onderzoeken.

Nadat reeds in 1866 HARTING, in het tweede deel van zijn

werk „das Mikroskop", de kristalvormen van calciumcarbonaat, calciumoxalaat en bariumsulfaat had beschreven, werd de eerste krachtige stoot in deze richting, in 1877, gegeven door Bořicky. [1]) Dit onderzoek, hetwelk zich bepaalt tot die mineralen, welke de meest verspreide gesteenten opbouwen, is gekenmerkt door de groote eenvoudigheid der gevolgde methode. De kleine fragmenten der mineralen worden door middel van kiezelfluorwaterstofzuur uit de gesteenten vrijgemaakt, terwijl datzelfde kiezelfluorwaterstofzuur tevens, behoudens zeer enkele uitzonderingen, het eenige reagens is. Een splintertje van het te onderzoeken mineraal, wordt op een met Canadabalsem overtrokken voorwerpglaasje, in een droppel kiezelfluorwaterstofzuur gebracht. Men laat nu gedurende 2—6 uren inwerken en verdampen en kan dan direct de kristallen der kiezelfluorwaterstofzure zouten, met den microscoop, bestudeeren. Terwijl men volgens deze methode goede resultaten verkrijgt waar het geldt kalium, natrium en calcium op te sporen, minder goede voor lithium, magnesium, ijzer en mangaan, was er toch een groot nadeel aan verbonden. Het algemeen voorkomende aluminium toch, geeft aanleiding tot de vorming van aluminiumfluoriden, die niet goed kristalliseeren, doch in kristallijne korsten optreden en zoodoende bij de waarneming der kristallen hinderlijk zijn.

Aan dit bezwaar werd 5 jaar later te gemoet gekomen door Behrens. [2]) Volgens zijne methode worden de mineralen ook ontleed door fluorwaterstofzuur, doch de gevormde fluoriden worden, door afdampen in een platinaschaaltje met zwavelzuur,

---

[1]) Bořicky. Elemente einer neuen chemisch-mikroskopischen Mineral- und Gesteinsanalyse: Archiv der naturwissenschaftlichen Landesdurchforschung von Böhmen. Bd. III. Prag, 1877.

[2]) Behrens. Mikrochemische Methoden. Verslagen en mededeelingen der Kon. Akad. v. Wetenschappen te Amsterdam. Natuurkundige afdeeling. 1882

in de sulfaten omgezet. De verdampingsrest wordt dan met water of zoutzuur uitgetrokken en volgens de gebruikelijke methoden verder onderzocht. Het vraagstuk van het, tot dusverre, moeilijk microchemisch aantoonen van aluminium, werd ook door BEHRENS opgelost, doordien hij voorstelde de aluminiumverbindingen om te zetten in caesiumaluin, die in prachtige octaëders kristalliseert.

In de volgende jaren verschenen verschillende mededeelingen van STRENG. [1]) Door hem werd de microchemische methode uitgebreid tot vele, tot dusverre nog niet behandelde elementen, en werd de microchemische techniek met vele, vernuftig uitgedachte, handgrepen verrijkt. Toch blijven ook bij hem de morphologische en physische kenmerken nog de hoofdzaak, en zou men van zijn arbeid veeleer kunnen zeggen, dat hij de microchemische eigenschappen der stoffen gebruikt als aanvulling van het microscopisch onderzoek der mineralen. Zeer eigenaardig is zijne methode waar het geldt om van een mineraalschilfertje slechts een bepaald gedeelte te onderzoeken. Het schilfertje wordt op een voorwerpglaasje in moeilijk smeltbaren Canadabalsem gebracht. Daaroverheen legt hij een dekglaasje, waarin, door middel van fluorwaterstofzuur, een klein gaatje is gemaakt. Dit dekglaasje wordt zoolang verschoven, totdat het gaatje zich juist boven dat gedeelte van den mineraalsplinter bevindt, dat men wil onderzoeken. Nu wordt het voorwerpglaasje verwarmd totdat de Canadabalsem uit het gaatje in het dekglaasje te voorschijn komt. Na bekoeling wordt met een, in spiritus gedoopt, penseel, de Canadabalsem uit het gaatje verwijderd. Zoodoende is dus

---

[1]) A. STRENG. Berichte der oberhessischen Geselschaft für Natur- und Heilkunde. Bd. XXII und XXIV. Neues Jahrbuch für Mineralogie. 1885 I, 1886 I. Verder in zijne bewerking van de „Anleitung zum Bestimmen der Mineralien" van FUCHS. GIESSEN, 1890.

de mineraalsplinter aan alle kanten door Canadabalsem ingesloten, en alleen dat gedeelte, hetwelk zich onder het gaatje in het dekglas bevindt, is voor de reagentia toegankelijk. Nu wordt op de opening in het dekglas een droppel van een of ander oplosmiddel gebracht en nadat dit eenigen tijd heeft ingewerkt (desnoods nog een- of meermalen door een verschen droppel is vervangen) wordt de oplossing door middel van een kleine pipet opgezogen, op verschillende voorwerpglaasjes verdeeld en verder onderzocht. Moet, als oplosmiddel, fluorwaterstofzuur worden gebruikt, dan wordt het dekglaasje vervangen door een dun plaatje van platina, waarin eveneens een fijn gaatje is geboord.

HAUSHOFER ging wederom een stap verder. Na eene kleinere mededeeling, [1]) waarin hij voorstelt de te onderzoeken mineralen in een reageerbuisje met geconcentreerd zwavelzuur te behandelen en den aard der zich, uit de zwavelzure oplossing, afscheidende sulfaten met den microscoop te bepalen, verscheen van zijne hand een boek, getiteld: Mikroskopische Reaktionen. [2]) Op een reeds veel grooter aantal elementen, dan tot nu toe geschiedde, werden door hem microchemische reacties toegepast. Op den titel van het boek afgaande, zou men ook hier wederom verwachten meer een microkristallografisch, dan een microchemisch werk voor zich te hebben. Eene nadere bestudeering leert echter, dat de inhoud, hoewel ook hier nog een groot gewicht aan de optische verschijnselen wordt gehecht, toch reeds een meer chemisch karakter draagt. Zelfs beijvert hij zich, zooals hij ook in de voorrede zegt, door het geven van zooveel en zoo volmaakt mogelijke teeke-

---

[1]) Sitzungsber. d. Bayr. Akad., 1885. S. 403.

[2]) K. HAUSHOFER. Mikroskopische Reaktionen. Eine Anleitung zur Erkennung verschiedener Elemente und Verbindungen unter dem Mikroskop, als Supplement zu den Methoden der qualitativen Analyse. München, 1885.

ningen, te gemoet te komen aan het gebrek aan oefening in de microkristallografische optiek des onderzoekers. De door hem gevolgde methode is de gewone, dat nl. bij voorkeur zulke reacties worden gekozen, waarbij de grootste en de meest volkomen gevormde kristallen ontstaan.

Het een jaar later verschenen werk van KLÉMENT en RENARD [1]) is het beste met het vorige te vergelijken. Het geeft een goed overzicht der reeds toegepaste reacties, zonder evenwel nieuwe gezichtspunten aan te bieden.

Op een geheel ander standpunt plaatst zich LEHMANN. [2]) De door hem gevolgde methode bestaat hierin, dat men de te onderzoeken stof vergelijkt met een andere, waarvan de samenstelling bekend is. Dit geschiedt dan door te bepalen of de beide stoffen bij dezelfde temperatuur smelten, gelijke oplosbaarheid in hetzelfde oplosmiddel bezitten, of de kristallen der onbekende stof homogeen verder groeien in de smeltmassa of de verzadigde en verdampende oplossing der bekende stof, enz. In de inleiding noemt hij zijne methode dan ook „vergleichende Kristallanalyse". Alhoewel deze methode in sommige gevallen groote voordeelen aanbiedt, en snel en zeker tot het doel voert, zoo is toch de uitvoering meestal zóó gecompliceerd, vordert zij eene zóó groote mate van oefening en bovendien een, op geheel bijzondere wijze uitgerusten microscoop, dat men zich, bij den tegenwoordigen stand der microchemie, er slechts hoogst zelden van zal bedienen.

Verder mogen hier nog worden vermeld eenige kleinere mededeelingen van onze landgenooten; van L. C. SCHROEDER VAN DER KOLK, over het microchemisch aantoonen van

---

[1]) C. KLÉMENT et A. RENARD. Réactions microchimiques à cristaux et leur application en analyse qualitative. Bruxelles, 1886.

[2]) O. LEHMANN. Die Kristallanalyse oder die chemische Analyse durch Beobachtung der Kristallbildung mit Hülfe des Mikroskops. Leipzig, 1891.

nikkel, [1]) over dubbelverbindingen van aniline met metaalzouten [2]) en van G. Romijn, over het aantoonen van formaldehyde. [3])

De grootste verdienste op dit gebied komt ontegenzeggelijk toe aan prof. H. Behrens. Na verschillende mededeelingen in de annalen der Polytechnische School te Delft en in andere tijdschriften, verscheen in 1895 van zijne hand het hoogst belangwekkende werk: „Anleitung zur mikrochemischen Analyse". Iedereen, die in dezen arbeid eenigszins dieper doordringt, zal met bewondering worden vervuld over de rustelooze werkzaamheid van dezen onderzoeker, zal worden getroffen door de scherpzinnigheid, waarmede de talrijke reacties werden gekozen en tot in de kleinste bijzonderheden werden uitgewerkt. Aan hem vooral is het te danken, dat deze methode van onderzoek thans terecht den naam van „*microchemische*" mag dragen. Zeer eigenaardig is hetgeen hij hieromtrent op blz. 4-5 van bovengenoemd werk zegt en ik kon dan ook niet weerstaan aan de bekoring, om dit citaat hier in zijn geheel over te nemen: „Die Zurückhaltung der Chemiker (nl. van de toepassing van microchemische reacties) ist wohl in erster Linie auf die vorgefasste Meinung zurück zu führen, dass für mikrochemische Arbeiten eine lange Lehrzeit in dem Gebrauch des Mikroskops unerlässlich sei, dass man ohne dieselbe in Gefahr komme auf Irrwege zu geraten, aus denen man sich nur durch umständliches Probieren und

---

[1]) L. C. Schroeder v. d. Kolk. Beitrag zur mikrochemischen Auffindung von Nickel. Zeitschrift für wissenschaftl. Mikroskopie und für mikroskopische Technik. Bd. X, 1893. S. 451-453.

[2]) L. C. Schroeder v. d. Kolk. Doppelverbindungen von Anilin mit Metallsalzen. Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie. Jahrgang XXXV, S. 297-305

[3]) G. Romijn. Over het aantoonen van Formaldehyde. Nederl. Tijdschrift voor Pharm., Chemie en Tox., Jaargang 1895.

mit viel Ueberlegung wieder zurecht findet, und sodann auf die Unvollständigkeit und Mangelhaftigkeit der Reaktionen.

„Die Bemerkungen von O. Lehmann über die Unzuverlässigkeit Mikroskopischer Beobachtungen an Krystallen sind nicht ohne Bedeutung für die Beurteilung mikrochemischer Reaktionen. Ohne Zweifel ist die Messung von Krystallwinkeln unter dem Mikroskop mit mehr als einer Fehlerquelle behaftet. Ebenso ist nicht zu leugnen, dass die Bestimmung der optischen Konstanten mikroskopischer Krystalle eine missliche und in vielen Fällen auch eine recht lästige Aufgabe ist, welche die Geduld des Arbeitenden auf eine harte Probe stellen kann. Durch eine ungewöhnliche Lage und durch ungünstige Beleuchtung eines mikroskopischen Krystalles kann die Deutung des mikroskopischen Bildes ausserordentlich erschwert werden. Indessen beruhen alle diese Einwände auf morphologischen Schwierigkeiten; sie verlieren viel von ihrem Gewicht, sobald man statt der morphologischen Kennzeichen vor allem die chemischen Eigenschaften ins Auge fasst und hiermit eine *mikrochemische* an Stelle der *mikroskopischen* Analyse. Wären die mikrochemischen Reaktionen von Chemikern erdacht und ausgearbeitet worden, statt dass die Anregung und erste Verwirklichung dieses Gedankens von Mikropetrographen ausgegangen ist, so wären Form und Flächenwinkel der Krystalle sicherlich nicht als Kennzeichen ersten Ranges aufgestellt worden. Sollen *alle* Elemente in den Bereich der mikrochemischen Analyse gezogen werden, so kommt dem *chemischen Verhalten* der Substanzen die erste Stelle unter den Kennzeichen zu".

Van de hand van denzelfden schrijver bevindt zich thans nog ter perse eene „Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten Organischen Verbindungen", waarvan reeds drie afleveringen zijn verschenen. Wat op dit gebied wordt geleverd overtreft de stoutste verwachtingen. Voor den pharmaceut is

vooral de derde aflevering hoogst belangrijk, daar zij, voor een groot gedeelte, aan de behandeling der voornaamste alcaloïden is gewijd, terwijl de tweede aflevering eene uitstekende handleiding aanbiedt bij het onderzoek van vezelstoffen, en, behalve door figuren in den tekst, door eenige tafels in fraaien kleurendruk wordt toegelicht.

Dit korte, historische litteratuuroverzicht moge worden besloten met de vermelding der „Botanische microchemie". Reeds lang, voordat de microchemie in eenigen anderen tak van wetenschap toepassing had gevonden, hadden de botanici geleerd, chemische agentia te gebruiken om verschillende plantenstoffen onder den microscoop aan te toonen. Begonnen met de ontdekking van STROMEYER, dat de zetmeelkorrels met iodium eene blauwe kleur aannemen, breidde deze methode zich allengs meer en meer uit. Men leerde de verschillende elementen, waaruit de plant is opgebouwd, de stoffen, die tijdens het leven ontstaan, en hetzij als producten der stofwisseling, hetzij als reservemateriaal of anderszins in de cel of in bijzondere holten, worden afgescheiden, langs microchemischen weg opsporen, eene methode, die de volmaaktheid nadert, bij de localisatie-onderzoekingen van den laatsten tijd.

Ten slotte zij nog vermeld, dat ook de zoölogie en de bacteriologie zich van deze methode van onderzoek bedienen. Men heeft hier echter niet met chemische verbindingen te doen, doch de methode berust op het vermogen om verschillende *kleurstoffen vast te leggen, waardoor dan de weefsels en de* bacteriën onder den microscoop kunnen worden onderscheiden.

Kort overzicht der macrochemische onderzoekingen.

Onder de talrijke, nieuwe geneesmiddelen, die, voor het grootste gedeelte, als ephemeriden van uit de laboratoria der chemische fabrieken opduiken, om even snel weer spoorloos te verdwijnen, behoort een groep van stoffen, die zich eene meer blijvende plaats in de geneeskunde hebben verworven. Bedoeld worden eenige afgeleiden van aniline, en meer bepaald de vier geacetyleerde aniliden: Antifebrine, Exalgine, Phenacetine en Methacetine. Alvorens tot het overzicht der onderzoekingen omtrent deze vier aniliden over te gaan, moge eene korte beschrijving der stoffen vooraf gaan.

Antifebrine.

Acetanilide $C_6H_5N<\begin{matrix}H\\CH_3CO\end{matrix}$.

Reeds lang vóór dat Acetanilide, onder den naam van Antifebrine, door Cahn en Hepp in de geneeskunde werd ingevoerd, was het, als corpus chemicum, bekend. Het werd nl. in 1843 het eerst bereid door Gerhardt, door inwerking van acetylchloride op amidobenzol.

$$C_6H_5N<\begin{matrix}H\\H\end{matrix}+CH_3COCl=C_6H_5N<\begin{matrix}H\\CH_3CO\end{matrix}+HCl.$$

Toen men later, nadat de antipyretische werking dezer verbinding was gebleken, begon ze als geneesmiddel aan te wenden, werd naar een meer eenvoudige bereidingswijze gezocht, door de rest van azijnzuur direct in de amidogroep van aniline te brengen. Deze bereidingswijze, die ook thans nog wordt gevolgd, geschiedt door een mengsel van aniline en ijsazijn, gedurende een paar dagen, in een kolf met terugvloeier zóólang te koken, totdat al de aniline in Acetanilide is omgezet. De reactie verloopt volgens de formule:

$$C_6H_5N\langle\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + CH_3COOH = C_6H_5N\langle\begin{matrix}H\\CH_3CO\end{matrix} + H_2O.$$

Is dit punt bereikt, dan wordt gefractionneerd gedestilleerd, waarbij eerst het gevormde water en het, niet in reactie getreden azijnzuur, overgaat, vervolgens bij 295° de zuivere verbinding. Daarna wordt uit alcohol omgekristalliseerd.

Acetanilide vormt kleur- en reuklooze plaatjes, met zijdeachtigen glans. Het is oplosbaar in 194 d. water van 15° en in 18 d. kokend water. [1]) Het smeltpunt, dat volgens de Pharmac. Nederl. Ed. III bij 120° ligt, geven andere onderzoekers op als 113°, terwijl het, volgens de laatste onderzoekingen van RITSERT, [2]) bij 114° ligt.

Als voornaamste reacties worden de volgende genoemd:

a. Acetanilide wordt met een ongeveer gelijke hoeveelheid droog chloorzink verhit. Er ontstaat daarbij een gele kleur (Flavaniline), met groene fluorescentie.

b. Acetanilide wordt met kaliloog gekookt. Vervolgens houdt men boven de vloeistof een glazen staafje, waar-

---

[1]) Zie voor de oplosbaarheid, ook van de drie overige aniliden, in de andere oplosmiddelen, de tabel in de dissertatie van Dr. P. REYNEN, blz. 75-77. Utrecht, 1896.

[2]) E. RITSERT. Pharm. Zeitung, 1890, blz. 306.

aan een droppel 1% chloorkalkoplossing hangt. De droppel wordt spoedig geel, bij opvallend licht met violetten weerschijn. Zet men het koken verder voort, dan wordt de droppel violet.

c. 0.1 gram Acetanilide wordt met 1 c.c. sterk zoutzuur gedurende een minuut gekookt. Daarop worden 3 c.c. water toegevoegd, daarna één droppel vloeibaar carbolzuur en vervolgens een 10 % oplossing van chloorkalk. Er ontstaat een uienroode kleur, die bij verzadiging met ammonia in indigoblauw overgaat (Indophenolreactie).

d. Verwarmt men Acetanilide met natronloog en chloroform, dan ontstaat de reuk van isonitrile.

e. Kookt men een weinig Acetanilide met 1 c.c. sterk zoutzuur en voegt men, na bekoeling, eenige druppels versch chloorwater toe, dan ontstaat een korenblauwe kleur, die allengs weer verdwijnt.

Exalgine.

Methylacetanilide $C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3CO\end{matrix}$.

Deze, aan Acetanilide nauw verwante, verbinding werd in 1874 door A. W. v. Hofmann ontdekt en is in 1889 door Bardet en Dujardin-Beaumetz in de geneeskunde ingevoerd. Ter bereiding brengt men in een kolf, met terugvloeier, monomethylaniline en laat droppelsgewijze acetylchloride toevloeien. Er volgt een heftige reactie volgens de formule:

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix} + CH_3COCl = C_6H_5N\begin{matrix}CH_3\\CH_3CO\end{matrix} + HCl.$$

Na het eindigen der reactie, brengt men den kolfinhoud in kokend water, waaruit, bij bekoeling, Exalgine uitkristalliseert.

Het vormt lange, kleurlooze naalden, die bij 100° smelten en tusschen 240°—250°, zonder ontleding, koken. Bij afkoeling ontstaan dan bladvormige kristallen.

Wat de reacties aangaat, sluit het zich bij Aceetanilide aan en is, langs macrochemischen weg, slechts moeilijk en niet met volkomen zekerheid van Aceetanilide te onderscheiden.

Phenacetine.

Aceetparaphenetidine $C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5\,(1) \\ NH.\,CH_3CO\,(4) \end{matrix}$.

Deze verbinding werd in 1887 het eerst door HINSBERG en KAST bereid en als geneesmiddel aangewend.

Het wordt fabriekmatig op twee wijzen bereid.

I. *Phenacetine „Bayer"*.

Volgens deze methode gaat men uit van p. nitrophenolnatrium, dat door aethyliodide wordt omgezet in p. nitrophenetol. Dit wordt door waterstof in stat. nasc. gereduceerd tot p. amidophenetol, waaruit door acetylchloride, aceetparaphenetidine wordt verkregen.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} ONa\,(1) \\ NO_2\,(4) \end{matrix} + C_2H_5I = C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5\,(1) \\ NO_2\,(4) \end{matrix} + NaI.$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5\,(1) \\ NO_2\,(4) \end{matrix} + 3H_2 = C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5\,(1) \\ NH_2\,(4) \end{matrix} + 2H_2O.$$

$$C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5\,(1) \\ NH_2\,(4) \end{matrix} + CH_3COCl =$$

$$= C_6H_4 < \begin{matrix} OC_2H_5\,(1) \\ NH.\,CH_3CO\,(4) \end{matrix} + HCl.$$

II. *Phenacetine „Riedel"*.

Men gaat uit van p. amidophenetol. Het hydrochloraat van p. amidophenetol geeft met salpeterigzuur: p. oxyaethyldiazobenzolchloride. In werkelijkheid geschiedt de reactie door op p. amidophenetol, zoutzuur en natriumnitriet te laten werken:

$$\overset{(1)}{C_2H_5O} - C_6H_4 - \overset{(4)}{N}\boxed{\begin{matrix}H_2\\ O\end{matrix}} \cdot \boxed{\begin{matrix}H\\ OH\end{matrix}}\,Cl = 2\,H_2O$$
$$+ \quad N$$

$$+ \overset{(1)}{C_2H_5O} - C_6H_4 - \overset{(4)}{N} = N.\,Cl.$$

p. oxyaethyldiazobenzolchloride.

Daarop laat men, bij aanwezigheid van natriumcarbonaat, phenol werken. Er ontstaat dan een geel neerslag van aethyldipara-dioxyazobenzol.

$$\overset{(1)}{C_2H_5O} - C_2H_4 - \overset{(4)}{N} = N.\,\boxed{Cl + \overset{(4)}{H}}\,C_6H_4.\,\overset{(1)}{OH} =$$

paraoxyaethyldiazobenzolchloride Phenol

$$\overset{(1)}{C_2H_5O} - C_6H_4 - \overset{(4)}{N} = \overset{(4)}{N} - C_6H_4 - \overset{(1)}{OH} + HCl.$$

aethyldiparadioxyazobenzol.

Dit lichaam wordt in het natriumzout omgezet en op 150° met aethylbromide verwarmd. Daardoor wordt de waterstof, van de OH groep in phenol, vervangen door de aethylgroep, waardoor dipara-diaethoxyazobenzol ontstaat:

$$\overset{(1)}{C_2H_5O} - C_6H_4 - \overset{(4)}{N} = \overset{(4)}{N} - C_6H_4 - \overset{(1)}{OC_2H_5}.$$

Dit wordt door waterstof in stat. nasc. omgezet in twee moleculen para-amidophenetol.

$$\overset{(1)}{C_2H_5O} - C_6H_4 - \overset{(4)}{N} = \overset{(4)}{N} - C_6H_4 - \overset{(1)}{OC_2H_5} =$$
$$+ \quad H_2 \quad H_2$$

$$2\left(C_6H_4 < \overset{OC_2H_5\,(1)}{NH_2\quad(4)}\right).$$

2 mol. p. amidophenetol.

De eene helft van de opbrengst wordt, door acetyleeren volgens de eerste methode, omgezet in Phenacetine, terwijl de andere helft opnieuw aan de beschreven inwerkingen wordt onderworpen.

Phenacetine vormt witte, glanzende plaatjes of een wit, kristallijn poeder, reukloos en nagenoeg smaakloos.

Het smelt bij 135°.

Bij langdurige verhitting met kali- of natronloog, evenzoo met sterk zoutzuur, wordt de acetylgroep afgesplitst en ontstaat weer p. amidophenetol.

$$C_6H_4 < \overset{(1)}{\underset{(4)}{\overset{OC_2H_5}{NH.}}} \boxed{CH_3CO + OH} H = CH_3COOH$$

$$+ C_6H_4 < \overset{OC_2H_5\,(1)}{NH_2\quad(4)}.$$

Het is op de vorming van dit p. amidophenetol, dat de kleurreacties voor Phenacetine berusten:

a. 0.1 gr. Phenacetine wordt met 1 c.c. sterk zoutzuur eene minuut lang gekookt, daarop verdunt men de oplossing met 10 c.c. water en filtreert na bekoeling. Het filtraat neemt, bij toevoeging van 3 droppels 3 % chroomzuuroplossing, allengs een robijnroode kleur aan. Deze verkleuring ontstaat eveneens na toevoeging van andere oxydantia.

b. Op de afsplitsing van p. amidophenetol berust ook de isonitrile-reactie, die Phenacetine, na langdurig koken met kaliloog en chloroform, geeft.

c. Evenals Acetanilide geeft Phenacetine de indophenol-reactie.

Methacetine.

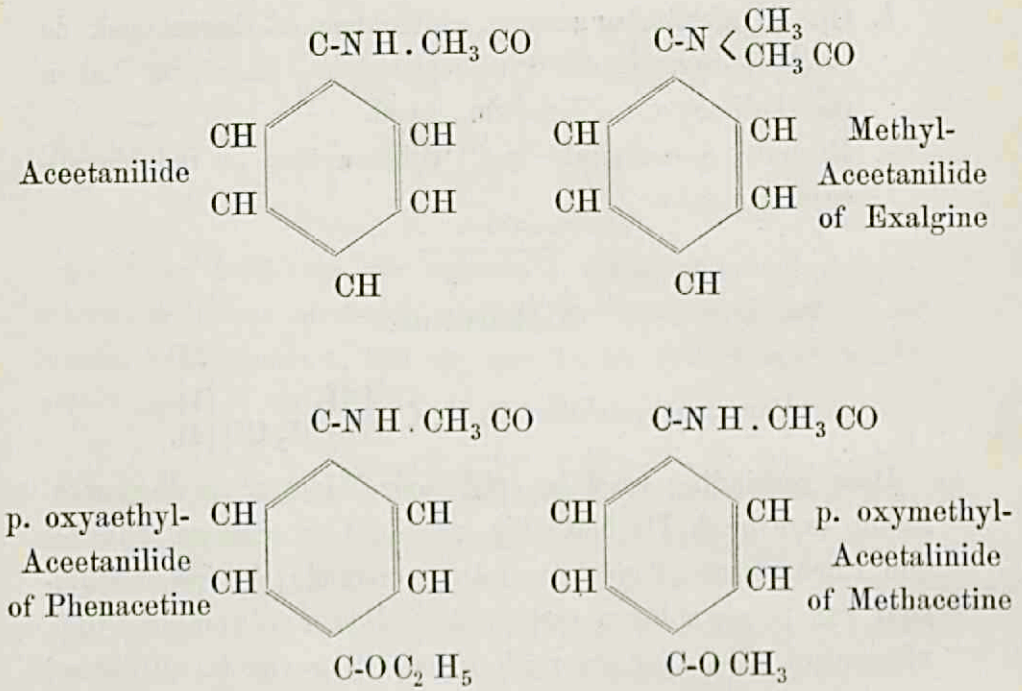
Para-acetanisidine $C_6H_4 < \begin{matrix} OCH_3 & (1) \\ NH.CH_3\,CO & (4). \end{matrix}$

Deze verbinding werd in 1889 door MAHNERT in de geneeskunde ingevoerd. De bereiding geschiedt op analoge wijze als van Phenacetine „Bayer", met dien verstande, dat het natriumzout van p. nitrophenol met methyliodide wordt omgezet in p. nitroanisol. Zie voor de verdere omzetting van p. nitroanisol in p. anisidine en van dit lichaam in p. Acetanisidine bij Phenacetine I.

Methacetine vormt reuklooze en nagenoeg kleurlooze (zwak roode) glinsterende plaatjes, die bij 127° smelten.

Wat de reacties aangaat, stemt het volkomen met Phenacetine overeen; alleen treden, wegens de grootere oplosbaarheid van Methacetine, de reacties wat sneller en krachtiger op. Een macrochemische reactie, waardoor Methacetine van Phenacetine kan worden onderscheiden, bezitten wij op dit oogenblik nog niet, tenzij de verhouding in alkalische vloeistof tot kaliumpermanganaat, waarbij bij Methacetine reductie optreedt, terwijl die bij Phenacetine eerst later volgt en ook niet zoo ver gaat. Doch ook dit is geen scherp onderscheid.

Beschouwen wij de structuurformules van deze vier aniliden wat nader, dan valt het niet moeilijk om alle tot Acetanilide terug te brengen.



Het was dan ook, bij chemisch zoo nauw verwante stoffen, a priori te verwachten, dat zij groote overeenkomst in reacties zouden vertoonen. De onderzoekingen, die, op macrochemisch gebied, omtrent deze vier aniliden zijn bekend geworden, hebben dan ook weinig resultaat opgeleverd. En al mogen sommige reacties kleine kleurverschillen vertoonen, zoo verliezen toch ook deze hunne geringe waarde, zoodra het er op aankomt, deze vier stoffen naast elkander op te sporen.

De uitvoerigste onderzoekingen zijn gedaan door RITSERT en KOTTMAYER.

De resultaten van RITSERT zijn te zamen gebracht in de volgende tabel: [1])

---

[1]) Pharm. Zeitung, 1889. blz. 754.

	I. 0.1 gram der stof met 1 c.c. geconc. HCl.	II. Bij opl. I 1 drop. geconcentr. HNO_3.	III. Opl. I gekookt, bekoeld en verd. met 5-6 c.c. water, daarbij 3 dr. opl. van $Cr\ O_3$ v. 3 %.	IV. 0.1 gr. der stof opgelost in 5-6 c.c. geconc. HCl, daarbij 1 c.c. opl. van $Cr\ O_3$ v. 3 %.	V. 0.1 gr. der stof gekookt met 1 c.c. KOH opl Na bekoeling daarbij 5-8 dr. opl. v. $KMnO_4$ v. 0.1 %.
Exalgine smeltp. 100°.	oplosbaar.	kleurloos.	geel.	geel.	donkergroen en reukloos.
Methacetine smeltp. 127°.	oplosbaar.	roodbruin.	bloedrood.	groen.	bruingeel.
Phenacetine smeltp. 135°.	onoplosbaar.	geelrood.	bloedrood.	geel, allengs groen	donkergroen.
Antifebrine smeltp. 114°.	oplosbaar, wordt echter terstond weer afgescheiden.	kleurloos.	geel.	geel, na eenige uren groen.	donkergroen en reuk van isonitrile.

Zooals men gemakkelijk kan zien, kunnen, volgens deze tabel, de vier aniliden in twee groepen worden verdeeld:

Antifebrine — Exalgine.

Phenacetine — Methacetine.

Het onderscheid tusschen deze twee groepen is vrij scherp. Het blijft echter moeilijk de beide leden van iedere groep van elkander te onderscheiden. Dit zou nog het beste kunnen geschieden volgens de reactie, in de laatste kolom der tabel opgegeven. Leest men dan echter bij KOTTMAYER, [1]) dat alle

[1]) Pharm. Post., 1890, blz. 517.

vier de carbylamine-reactie geven, als men ze, door zacht koken, in alcoholische kaliloog oplost, dan verliest ook deze reactie veel van haar waarde.

KOTTMAYER gaat als volgt te werk: de stof wordt gedurende 30 seconden met een 50voudige hoeveelheid zwavelzuur gekookt. Op de met water verdunde oplossingen worden de verschillende reagentia toegepast. De resultaten zijn vervat in de volgende tabel:

	Reagens.	Antifebrine.	Exalgine.	Methacetine.	Phenacetine.
1	Carbolwater + natronloog in overmaat.	Geen kleurverandering. De indophenolreactie treedt eerst op na toevoeging van Na ClO opl.		Intense blauwkleuring. De indophenolreactie treedt dus op zonder toevoeging v. oxydantia.	
2 *a*	Versch chloorwater.	Terstond roodviolet, overgaande in violet met sterk blauwe tint.	Trage, door schudden bespoedigde, violetkleuring.	Langzaam optredende violetkleuring.	
2 *b*	Later natronloog in overmaat.	Ten slotte geelbruin.	Bijna terstond vuilbruin.	Diep donkerbruine, heldere oplossing.	
3	Natronloog in geringe overmaat + Na ClO opl.	Violet.	Langzaam, bij schudden sneller, optredend vuil blauwgroen.	Donkerbruin.	
4	KNO_2 + NaOH in overmaat + α-naphtol.	Vorming eener geelroode azokleurstof.	Geen azokleurstof, behalve als met H_2SO_4 te lang en te sterk is gekookt, waardoor p. toluidine ontstaat.	Azokleurstof.	
5	Kaliumbismuthiodide.	Geen praecipitaat.	Overvloedig, geelrood praecipitaat.	Geen praecipitaat.	

Het onderscheid tusschen de twee groepen:

Antifebrine — Exalgine,

Phenacetine – Methacetine,

is volgens deze tabel voldoende. Het verschil tusschen Antifebrine en Exalgine zou volgens deze tabel met kaliumbismuthiodide goed uitkomen. Volgens de later te beschrijven microchemische reactie met kaliumbismuthiodide in de gekookte oplossing in sterk zoutzuur, blijft bij Antifebrine de proefdroppel wel gedurende de eerste oogenblikken helder, doch scheidt zich spoedig een kristallijn praecipitaat af.

Twee jaar later [1]) publiceerde KOTTMAYER nogmaals een onderzoek der vier aniliden. Hij reageert in de waterige oplossing, met verdund zwavelzuur zuur gemaakt (behalve bij de reactie met broomwater, waar geen zwavelzuur wordt toegevoegd). Deze oplossingen worden gemaakt door het water, bij verhoogde temperatuur, met de stof te verzadigen. Men laat wat afkoelen en filtreert. Men gebruikt terstond een gedeelte van deze oplossing (α), voor de toe te passen reacties. De rest der oplossing laat men, onder voortdurend schudden, volkomen afkoelen, totdat de oplossing bij de gewone temperatuur verzadigd is. Men filtreert dan en gebruikt deze oplossing (β) voor de reacties. Een overzicht van zijne resultaten geeft de volgende tabel:

[1]) BECKURTS Jahresberichte, 1892, blz. 328.

	Reagens.	Antifebrine.	Exalgine.	Methacetine.	Phenacetine.
1	Kaliumbismuthiodide en zuur maken met verdund H_2SO_4.	Oplossing β. — Geen praec.	Oplossing β. — Oranjerood praec.	Oplossing β. — Geen praec.	Oplossing β. — Geen praec.
2	Kaliumkwikiodide en zuur maken.	Geen praec.	Overvloedig praecipitaat.	Geen praec.	Geen praec.
3	Broomwater.	Kristallijn, vlokkig praec., dat, bij toevoeging der 5-6 voudige hoeveelheid water, nog niet oplost.	Bij $1^1/_2$-2 % opl. een praec., dat, bij toevoeging van water, gemakkelijk oplost. Verdunde opl. geven geen praec.	Geen praec.	Geen praec.
				Oploss. α (tamelijk heet). — Poedervormig praec., dat zich, bij schudden, tot vlokken samenpakt.	
4	Phosphormolybdeenzuurnatrium en zuur maken.	Geen praec.	Overvloedig, geelwit, kaasachtig praec.	Oplossing β. — Geen praec.	Oplossing β. — Geen praec.
5	Ioodioodkalium en zuur maken, het beste eene normale iood-oplossing.	Bruin praec., uit droppels bestaande.	Bruin, kristallijn praec.	Nauwelijks een zwakke troebeling, door afscheiding van droppels.	Na eenigen tijd kristallijn, geelbruin praec.
				Oploss. α (tamelijk heet). — Na bekoeling gering praec. van bruine droppels.	Na bekoeling een overvloedig, kristallijn praec.

De verschillen met deze resultaten van KOTTMAYER, die ik verkreeg, door toepassen van microchemische reacties met deze reagentia, in de oplossing der aniliden in sterk zoutzuur, zijn zóó talrijk, dat ik ter vergelijking moet verwijzen naar de tabel, waarin ik de resultaten van mijn onderzoek zal neerleggen.

Terwijl dus uit deze en uit eenige kleinere onderzoekingen van HIRSCHSOHN, [1]) SCHRÖDER, [2]) VULPIUS [3]) en GUASTI [4]) (waarbij het geldt om Antifebrine in Phenacetine aan te toonen, en van de geringe oplosbaarheid van Phenacetine in water wordt gebruik gemaakt om de stoffen te scheiden) blijkt, dat het zeer moeilijk is deze vier aniliden, langs macrochemischen weg, van elkander te onderscheiden en men van de mogelijkheid om ze naast elkander aan te toonen, geheel en al moet afzien, kwam het mij niet onbelangrijk voor te onderzoeken, of men, langs microchemischen weg, misschien beter tot dat doel zou geraken.

In hoeverre het mij is gelukt op deze wijze de vier aniliden, niet alleen scherp van elkander te onderscheiden, doch ook met zekerheid naast elkander in mengsels aan te toonen, moge uit de volgende bladzijden blijken.

---

[1]) Pharm. Zeitung für Russland. 1888, S 794.

[2]) Nederl. tijdschr. v. Pharm., Chemie en Tox. 1889, blz. 11.

[3]) Pharm. Centralhalle. 1889, S. 17.

[4]) Apotheker Zeitung. 1894, N° 94.

Beschrijving der reacties.

Ten einde niet telkens in herhaling te moeten vervallen, mogen hier eenige algemeene opmerkingen voorafgaan:

Waar gesproken wordt van sterk zoutzuur is steeds bedoeld zoutzuur van 25 %.

Tenzij anders is aangegeven wordt gereageerd met de oplossing der te onderzoeken stof in dit zoutzuur. Deze oplossingen worden voor Antifebrine, Exalgine en Methacetine aldus gemaakt, dat men de stof met koud zoutzuur eenigen tijd schudt en vervolgens door een klein propje watten filtreert. Bij Phenacetine, dat in zoutzuur moeilijk oplost, geschiedt dit onder zachte verwarming (tot ± 70°). Men koelt dan snel in water af, laat de oplossing ongeveer een uur staan en filtreert vervolgens. Deze oplossingen moeten telkens versch bereid worden, omdat, door de inwerking van het sterke zoutzuur, de stoffen langzamerhand ontleed worden, waardoor de reactie meestal eene geheel andere wordt. Voor de reacties met de ontlede stof, kookt men de oplossing in sterk zoutzuur vooraf gedurende ± 5 minuten.

De reactieven worden, tenzij anders is opgegeven, opgelost in gedestilleerd water.

Waar geen sterkte der oplossingen is opgegeven, worden zij altijd verzadigd genomen, behalve de reactieven als ioodioodkalium, MAYER's oplossing enz., dus de zoogenaamde algemeene alcaloïde-reactieven, die op de sterkte worden gebracht, zooals ze gewoonlijk in de analytische scheikunde worden gebruikt en waarvan men de voorschriften in ieder handboek kan vinden.

Bij het reageeren onder den microscoop bedient men zich steeds van zwakke objectieven, omdat, voor het uitvoeren van eenige bewerking op het voorwerpglaasje, een groote afstand

tusschen dit en het objectief noodig is en men dan bovendien den droppel bijna geheel in eens kan overzien. In de meeste gevallen is dan ook een vergrooting van het objectief A, met het oculair 2 van ZEISS, voldoende, om de kristallen goed waar te nemen. Is sterker vergrooting noodig, dan gebruike men toch het zwakke objectief, maar neme in dit geval een sterker oculair. Nooit had ik sterker vergrooting noodig dan Z. A 5. Tenzij anders is opgegeven, wordt dus steeds bedoeld vergrooting Z. A 2. Bij eenigszins sterk licht gelukt het, bij deze zwakke vergrooting, niet, om met gekruiste Nicol's, het gezichtsveld volkomen donker te maken. Toch komt de werking der kristallen op het gepolariseerde licht steeds duidelijk tot haar recht. Verder is het aan te raden om, indien men gepolariseerd licht gebruikt, het opvallend licht te onderscheppen. Dit geschiedt zeer gemakkelijk door middel van een klein schermpje van bordpapier, in twee houders van ijzerdraad geklemd, dat men op de voorwerptafel plaatst.

Bestaat er, bij ontwikkeling van scherpe dampen, gevaar voor beschadiging der lens van het objectief, dan beveiligt men deze, door er een klein, rond dekglaasje, met glycerine bevochtigd, tegen te plakken.

De reacties worden als volgt uitgevoerd: op een objectglaasje brengt men een klein droppeltje der oplossing van de te onderzoeken stof. Daarbij voegt men, door middel van een puntig uitgetrokken glazen staafje, een kleine hoeveelheid van de oplossing van het reactief. In de meeste gevallen is het, om de kristallen gelegenheid te geven zich ongehinderd, en derhalve in fraaieren vorm, af te scheiden, aan te raden het proefdroppeltje niet om te roeren. Soms evenwel moet men juist, door wrijven van het droppeltje, de kristalvorming bevorderen. Dit geschiedt dan het beste met een platinadraad.

Microchemische reacties.

Mayer's oplossing.

Antifebrine.

Bij de oplossing van Antifebrine in zoutzuur voegt men een weinig MAYER'S oplossing. Er ontstaat een amorf praecipitaat, waaruit zich onmiddellijk naaldvormige kristallen beginnen af te scheiden (zie Fig. 1). Bij het uitvoeren dezer reactie moet men eenige voorzichtigheid in acht nemen, omdat ze bij overmaat van het reactief niet tot stand komt. Het beste en met absolute zekerheid gelukt deze reactie, wanneer men als volgt te werk gaat: op een objectglaasje brengt men een klein droppeltje van de oplossing van Antifebrine en roert even om met een glazen staafje, waarmede men de oppervlakte der MAYER'S oplossing heeft aangeraakt. Er ontstaat terstond eene witte troebeling; onder den microscoop ziet men hieruit onmiddellijk zich prachtige naalden afscheiden, waarvan de vorming zoolang voortgaat, totdat de troebeling geheel is verdwenen. De naalden vertoonen in het gepolariseerde licht fraaie kleuren en worden meestal zóó groot, dat men ze gemakkelijk met het bloote oog kan waarnemen.

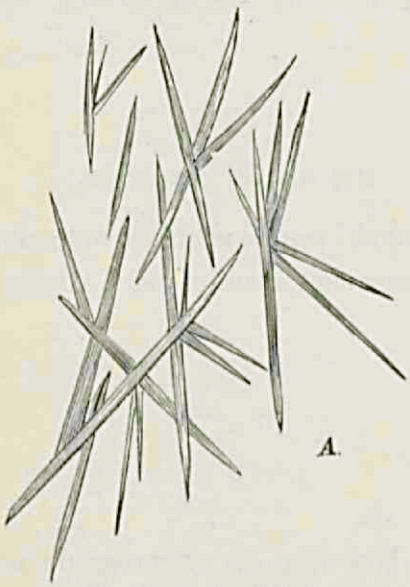


Fig. 1. A. Antifebrine met MAYER'S opl., Vergr.: Z. A 2.

Exalgine.

Voert men deze reactie uit met de zoutzure oplossing van Exalgine, dan ontstaat een witte troebeling, waaruit zich echter, ook na verloop van langeren tijd, en zelfs na het opdrogen van het proefdroppeltje, geen naalden afscheiden.

Phenacetine.

Bij Phenacetine ontstaan noch de witte troebeling, noch de naaldvormige kristallen, ook niet na het opdrogen van den droppel.

Methacetine.

Bij Methacetine verloopt de reactie als bij Exalgine.

Ontleedt men de stof, door koken van de zoutzure oplossing gedurende eenige minuten, alvorens het reactief toe te voegen, dan wordt de reactie bij

Antifebrine
niet waargenomen.

Exalgine.

Het verloop der reactie blijft hetzelfde als wanneer de oplossing niet vooraf wordt gekookt.

Phenacetine

Bij het opdrogen van den droppel ontstaat van den rand af een flauwe troebeling, uit kleine droppeltjes bestaande.

Methacetine.

De proefdroppel blijft helder. Bij het opdrogen van den droppel ontstaat van den rand af een flauwe, uit droppeltjes bestaande, troebeling.

Ioodioodkalium.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat terstond een bruin praecipitaat. Spoedig scheiden zich hierin, aanvankelijk goed gevormde, naalden af. Langzamerhand gaat door verderen aangroei de scherp begrensde naaldvorm meer en meer verloren, en ontstaan breedere, lichtgeel gekleurde kristallen, zonder scherpen vorm (zie Fig. 2). Toch blijft, ook bij het opdrogen van het proefdroppeltje, steeds nog duidelijk waar te nemen, dat er aanvankelijk eene naaldvormige structuur heeft bestaan. Deze kristallen oefenen op gepolariseerd licht een sterke werking uit.

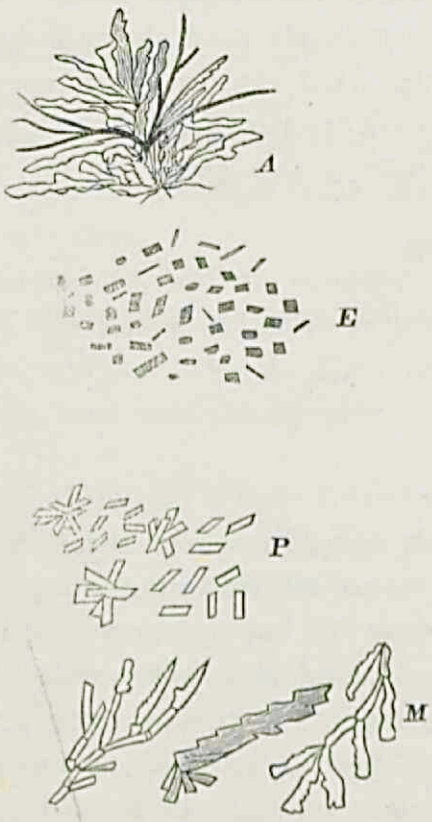


Fig. 2. A. Antifebrine. E. Exalgine. P. Phenacetine. M. Methacetine. Gepraec. met ioodioodkalium. Vergr.: A. en M: Z. A 2; E. en P.: Z. A 5.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Heeft men de oplossing vooraf eenige minuten gekookt, dan komt deze reactie niet meer tot stand.

Exalgine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat een steenrood gekleurd praecipitaat. Spoedig ontwikkelen zich hieruit kleine, steenroode plaatjes, waarvan de meeste zich voordoen als kleine rechthoekjes, andere als ruitjes of parallelogrammen; een enkele maal als zeshoeken. Hier en daar, vooral aan den rand van den proefdroppel, vormen zich ook fraaie naalden van dezelfde, iets lichtere kleur. De werking op gepolariseerd licht is zeer zwak (zie Fig. 2).

2. Vooraf gekookte oplossing.

De reactie verloopt op dezelfde wijze als wanneer de oplossing niet gekookt wordt.

Phenacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Men ziet het gezichtsveld als bezaaid met zeer kleine, fijne naaldjes van donkere kleur, soms tot stervormige groepjes vereenigd. Deze veranderen, ook bij het opdrogen van den droppel, niet van vorm. De werking op het gepolariseerde licht is fraai en duidelijk waarneembaar. Bij sterker vergrooting (Z. A 5.) ziet men, dat deze naaldjes zich voordoen als donkergeel gekleurde scheefhoekige prisma's. Later scheiden zich ook grootere kristallen van denzelfden vorm af (zie Fig. 2).

2. Vooraf gekookte oplossing.

Het verloop der reactie blijft hetzelfde.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat eene bruin gekleurde troebeling, die gedurende

eenige oogenblikken amorf blijft. Spoedig echter scheiden zich daaruit geel gekleurde, boomvormig vertakte of vedervormig gerangschikte kristalmassa's af, die op het gepolariseerde licht eene sterke werking uitoefenen (zie Fig. 2).

2. Vooraf gekookte oplossing.

Roert men den proefdroppel niet om, dan ontstaat nog wel het amorfe praecipitaat, doch heeft daarin geen kristalvorming plaats. Het praecipitaat loopt weldra tot gele droppels samen, die zich grootendeels naar den rand van den proefdroppel terugtrekken.

Roert men, bij het toevoegen van het reactief, den droppel om, dan ontstaat, na verloop van eenigen tijd, nog hier en daar een enkel kristal. Het grootste gedeelte van het praecipitaat loopt ook dan tot gele droppels samen.

Alhoewel bij scherp toezien en eenige geoefendheid de verschillen, die men, bij deze vier stoffen, door de reactie met ioodioodkalium, waarneemt, duidelijk zijn, heeft men toch vooral voor Exalgine in ioodioodkalium een middel, waardoor men het van de andere kan onderscheiden. Dit springt vooral dan duidelijk in het oog, wanneer men verder als volgt te werk gaat: men laat de vier proefdroppeltjes opdrogen en voegt vervolgens bij ieder een droppeltje gedestilleerd water. Bij Antifebrine, Phenacetine en Methacetine wordt weldra alles tot een heldere vloeistof opgelost. Bij Exalgine is er van oplossen niets of slechts zeer weinig te bespeuren. De kristalvormen blijven, ook na verloop van langeren tijd, volkomen bewaard, en komen, na verdamping van het water, nog veel scherper uit, vooral daar, waar ze niet zoo dicht opeengehoopt liggen.

De reactie van Exalgine met ioodioodkalium komt nog beter

tot haar recht, wanneer men, terstond na het reactief, een droppel absoluten alcohol of benzol toevoegt. Men moet dan echter wat meer ioodioodkaliumoplossing gebruiken. Er ontstaan dan bijzonder fraai gevormde kristallen. Een dergelijke behandeling bij de drie andere stoffen doet de reactie veel minder scherp uitkomen.

Verder is deze reactie ook nog van belang, omdat ze ons een middel aan de hand doet om Phenacetine en Methacetine van elkander te onderscheiden.

Pikrinezuur.

Men verdunt de oplossing van het reactief zóólang met gedestilleerd water, totdat met sterk zoutzuur geen praecipitaat meer ontstaat.

Zoowel vóór als na het koken der oplossing van Antifebrine, Phenacetine en Methacetine heeft met pikrinezuur geen reactie plaats.

Bij Exalgine ontstaat in beide oplossingen een zwak, amorf praecipitaat, dat weldra tot gele droppels samenvloeit en na verloop van eenigen tijd weer verdwijnt.

Kwikchloride en Broomnatrium.

Door toevoeging van kwikchloride werd bij geen der vier stoffen eene reactie waargenomen. Toen werd beproefd of eene reactie is tot stand te brengen met behulp van broomnatrium. De reactie wordt aldus uitgevoerd, dat men bij een droppel der zoutzure oplossing van de stof een weinig van eene verzadigde sublimaatoplossing voegt en vervolgens eenige korreltjes broomnatrium in vasten staat.

Antifebrine.

Rondom het broomnatrium ontstaat een amorf praecipitaat, (soms vormen zich terstond naalden) waaruit zich spoedig fraaie naalden afscheiden, meestal afzonderlijk, soms ook vedervormig gerangschikt, en sterk polariseerend. Deze naalden worden zóó groot, dat men ze gemakkelijk met het bloote oog kan waarnemen (zie Fig. 3).

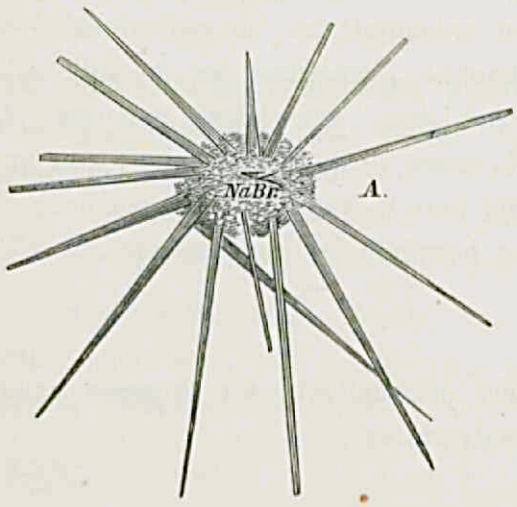


Fig. 3. A. Antifebrine met kwikchloride + broomnatrium. Vergr.: Z. A 2.

Exalgine.

Er ontstaat een amorf praecipitaat, dat tot droppels samenloopt. Kristalvorming heeft niet plaats.

Phenacetine.

Geen amorf praecipitaat, maar spoedig afscheiding van talrijke, uiterst kleine kristalletjes. Met sterker vergrooting (Z. A 5) ziet men kleine prisma's, soms goed gevormde pyramiden; de meeste echter in den vorm van min of meer regelmatige ruitjes. In gepolariseerd licht vertoonen deze zich als glinsterende puntjes.

De oplossing van Phenacetine moet verzadigd zijn, anders komt de kristalafscheiding niet of slechts na verloop van langen tijd, en dan nog spaarzaam, tot stand. Om die reden

is het niet onwaarschijnlijk, dat de kristalafscheiding niet het gevolg is van de vorming eener dubbelverbinding van Phenacetine met kwik en bromium, doch slechts daarvan, dat, door het inbrengen van broomnatrium, te veel vloeistof aan de oplossing wordt onttrokken, waardoor het moeilijk oplosbare Phenacetine uitkristalliseert. Voor deze meening pleit nog, dat men, ook in de meer verdunde oplossing, een overvloedige kristalafscheiding kan te voorschijn roepen door toevoeging van een grootere hoeveelheid broomnatrium.

Methacetine.

Er ontstaat een amorf praecipitaat, tot droppels samenloopend, doch geen kristalvorming.

Kwikchloride en Ioodnatrium.

Deze reactie, zich bij de voorgaande aansluitende en overeenkomende met de vroeger beschreven reactie met MAYER's oplossing, wordt aldus uitgevoerd:

Men brengt op een objectglaasje een droppeltje verzadigde sublimaatoplossing en voegt nu zóóveel ioodnatrium, in vasten staat, toe, dat het gevormde kwikiodide weer oplost. Vervolgens brengt men in dezen droppel een weinig der zoutzure oplossing van de te onderzoeken stof.

Antifebrine.

Aanvankelijk neemt men òf geen reactie waar, òf men ziet een amorf praecipitaat ontstaan. Na een paar minuten vormen zich fraaie, kleurlooze naalden, die, langzamerhand aangroeiend, weldra zóó groot worden, dat ze van den eenen rand van den proefdroppel tot den anderen reiken en met het

bloote oog goed zijn waar te nemen. In gepolariseerd licht vertoonen ze fraaie kleuren.

Exalgine.

Er ontstaat terstond een sterk, amorf praecipitaat, uit kleine droppeltjes bestaande, die weldra tot groote, gele droppels samenvloeien.

Phenacetine.

Er heeft geen reactie plaats. Bij het uitdrogen van den droppel ziet men aan den rand een flauwe troebeling, uit droppels bestaande.

Methacetine.

Er onstaat terstond een zwak, amorf praecipitaat, uit kleine droppeltjes bestaande, die weldra tot groote, gele droppels samenloopen.

Tannine.

De oplossing van het reactief moet zóólang met water verdund worden, totdat met sterk zoutzuur geen praecipitaat meer ontstaat.

Met Antifebrine, Phenacetine en Methacetine heeft geen reactie plaats. Bij Exalgine ontstaat een praecipitaat, dat echter amorf is en ook blijft.

Ammoniummolybdaat.

Bij het reageeren met deze verbinding moet men vooral er op letten, dat men de oplossing van het reactief zóólang

met water verdunt, totdat met sterk zoutzuur geen praecipitaat meer ontstaat. Men zou anders licht tot vergissingen komen, daar het zich afscheidende molybdeenzuur in naalden uitkristalliseert.

Met Antifebrine, Phenacetine en Methacetine heeft geen reactie plaats.

Bij Exalgine ontstaat een amorf praecipitaat, dat langzamerhand weder verdwijnt en zich, bij het opdrogen van den droppel, van den rand uitgaande, weer afscheidt.

Kaliumbichromaat.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaan onmiddellijk groote, geel gekleurde naalden, die sterk op het gepolariseerde licht werken (zie Fig. 4). Deze reactie komt het beste tot haar recht, als men slechts weinig van het reactief toevoegt. Ook zorge men, door middel van de vochtige kamer (zie blz. 48), er voor, dat de proefdroppel niet kan opdrogen, omdat zich dan tevens groote, gele kristallen van het reactief afscheiden, die evenwel niet op het gepolariseerde licht werken.



Fig. 4. A. Antifebrine met kaliumbichromaat Vergr.: Z. A. 2.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Gedurende de eerste oogenblikken heeft geen reactie plaats. Spoedig echter ontstaat een amorf praecipitaat, terwijl de geheele proefdroppel een donker-olijfgroene kleur aanneemt.

Exalgine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat terstond een geel, amorf praecipitaat, dat langzamerhand tot gele droppels samenloopt, zonder een spoor van kristalvorming te vertoonen.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Het verloop der reactie blijft hetzelfde.

Phenacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er heeft geen reactie plaats.

2. Vooraf gekookte oplossing.

In deze oplossing is de reactie met kaliumbichromaat zeer eigenaardig. Voegt men, met een puntig glazen staafje, slechts zeer weinig van het reactief toe, dan ontstaat een lichtpaarse kleur, die langzamerhand nagenoeg geheel verdwijnt. Is de proefdroppel opgedroogd, dan is nog alleen de rand flauw gekleurd, terwijl zich ook kristallen zonder bepaalden vorm hebben afgescheiden.

Voegt men meer van het reactief toe (doch voorzichtig, met een puntig staafje, zoodat nog een gedeelte van den droppel vrij blijft van het reactief) dan is de kleur sterker. Zij wordt echter ook hier langzamerhand lichter, om ten slotte nagenoeg geheel te verdwijnen. Tevens treedt, in de plaats der paarse kleur, een amorf praecipitaat op. In het gedeelte van den droppel, dat van het reactief is vrij gebleven, ontstaan nu zeer fijne, donkergekleurde naalden, van zeer zwakke werking op het gepolariseerde licht. Onderzoekt men den proefdroppel,

wanneer hij begint op te drogen, in gepolariseerd licht, dan ziet men talrijke kleine, glinsterende puntjes, ten bewijze, dat zich kristalletjes hebben afgescheiden. Een bepaalde vorm is aan deze kristalletjes, ook met sterker vergrooting (Z. A 5), niet te onderscheiden.

Voegt men eindelijk een overmaat van het reactief toe, en roert men den proefdroppel om, dan ontstaat een snel voorbijgaande paarse kleur, plaats makende voor een amorf praecipitaat. De boven beschreven naalden treden evenmin op als de kristallen, die zich, bij het opdrogen van den droppel, afscheidden.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Aanvankelijk heeft er geen reactie plaats, dan het optreden van een, uit droppeltjes bestaande, troebeling. Na eenige minuten evenwel ontstaan plotseling talrijke kristallen. Soms doen deze zich voor in den vorm van fraaie, regelmatige kruisjes; meestal echter niet zoo regelmatig, alhoewel toch steeds duidelijk de kruisvorm te herkennen is. Enkele kristallen vertoonen zich ook als vrij regelmatige ruitjes (zie Fig. 5). De kleur is lichtgeel.



Fig. 5. M. Methacetine met kaliumbichromaat. Vergr.: Z A 5.

Deze reactie is zeer karakteristiek voor Methacetine en zeer geschikt om Methacetine van de drie andere aniliden te onderscheiden. Vooral kan men deze reactie goed waarnemen, wanneer men zich van gepolariseerd licht bedient. Dit is bovendien ook nog daarom aan te bevelen, omdat de zich later, bij het opdrogen van het proefdroppeltje, afscheidende kristallen van chloorkalium de waarneming soms bemoeilijken.

Bij eenige oefening evenwel kan men, ook zonder gepolariseerd licht, de lichtgeel gekleurde kristallen duidelijk onderscheiden.

Deze fraaie reactie komt het beste tot haar recht, wanneer men slechts weinig van het reactief toevoegt (totdat de droppel lichtgeel gekleurd is). Bij overmaat van kaliumbichromaat, vormen zich slechts weinige van deze typische kristallen, waarvan de waarneming bovendien nog wordt bemoeilijkt door de groote kristallen van chroomzuur, die zich langzamerhand afscheiden. Deze laatste oefenen evenwel geene werking uit op het gepolariseerde licht.

2. Vooraf gekookte oplossing.

De reactie is gelijk aan die van Phenacetine. De kleur is hier echter sterker en ook bestendiger. Ook zag ik hier nooit de, bij Phenacetine beschreven, naalden. De vorm der kristallen is wel iets regelmatiger dan bij Phenacetine het geval is; zij vertoonen hier en daar overeenkomst met degene, welke men verkrijgt, als de oplossing niet vooraf wordt gekookt.

Chroomzuur.

Met chroomzuur heeft natuurlijk een overeenkomstige reactie plaats als met kaliumbichromaat. Toch moge hier de beschrijving ook van deze reactie volgen, omdat hier en daar kleine verschillen zijn waar te nemen en omdat, zooals later zal blijken (zie blz. 121), deze reactie, bij het opsporen van Methacetine in mengsels, in sommige gevallen de voorkeur verdient boven de reactie met kaliumbichromaat. De oplossing van het reactief is ook hier wederom de in water verzadigde.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat onmiddellijk een kristallijn praecipitaat, dat uit fraaie, fijne naalden bestaat. Langzamerhand scheiden zich daarnaast nog naalden af, die breeder zijn en minder fraai gevormd, benevens kleinere, prismatische kristallen (zie Fig. 6). De werking op gepolariseerd licht is sterk.

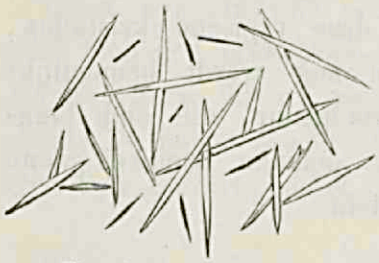


Fig. 6. A. Antifebrine met chroomzuur. Vergr.: Z. A 2.

Wil men deze reactie volkomen tot haar recht doen komen, dan moet men slechts zeer weinig van het reactief toevoegen. Bij overmaat ontstaan de naalden wel, doch in veel geringer aantal en worden zij ook langzamerhand weer opgelost.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat spoedig een donkergroen, amorf praecipitaat, terwijl, na verloop van eenigen tijd, de geheele proefdroppel donkergroen wordt gekleurd.

Exalgine.

Zoowel in de gekookte, als in de niet gekookte oplossing, ontstaat onmiddellijk eene troebeling, die spoedig tot groote, gele droppels samenvloeit. Ook na verloop van langeren tijd, heeft geen kristalvorming plaats.

Phenacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er heeft, ook na verloop van langeren tijd, geen reactie plaats.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Rondom de plaats, waar men den proefdroppel, met het puntig glazen staafje, met het reactief bevochtigd, heeft aangeraakt, ontstaat een lichtpaarse kleur, weldra overgaande in een zwak, amorf praecipitaat. De kleur wordt allengs lichter, om ten slotte geheel te verdwijnen. Na verloop van korten tijd ontstaat in den droppel een kristallijn praecipitaat. De vorm der kristallen is niet duidelijk. Met sterker vergrooting (Z. A 5) kan men echter ook kristallen vinden, die beter uitgegroeid zijn. Deze hebben dan den vorm van tamelijk regelmatige ruitjes. De werking op het gepolariseerde licht is duidelijk. Laat men den proefdroppel opdrogen, dan neemt hij weldra een bruinroode kleur aan.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat onmiddellijk een amorf praecipitaat (als men niet te veel van het reactief toevoegt). Na verloop van korten tijd treden plotseling talrijke, zeer fraai gevormde kristallen op in de gedaante van een kruis met korten dwarsbalk, en waarvan de grenslijnen elkander in een vrij scherpen hoek ontmoeten (zie Fig. 5). Vooral in gepolariseerd licht, zijn zij goed te onderscheiden.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Rondom de plaats, waar men den proefdroppel, met het puntig glazen staafje, heeft aangeraakt, ontstaat een donkerpaarse kleur, gevolgd door een amorf praecipitaat. Langzamer-

hand wordt de kleur lichter, om ten slotte geheel te verdwijnen. Na korten tijd vormen zich talrijke kristallen. Voor verreweg het meerendeel, en vooral de eerst ontstane, zijn deze kristallen goed gevormd en doen zij zich voor als regelmatige ruitjes. De meeste dezer kristallen zijn ook grooter, dan bij Phenacetine het geval is, en hebben daardoor een sterker werking op het gepolariseerde licht. Laat men den proefdroppel opdrogen, dan neemt hij weldra een donker-bruinroode kleur aan.

Kaliumbismuthiodide.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat onmiddellijk een oranjegeel praecipitaat. Aanvankelijk amorf, beginnen zich echter spoedig daaruit groote, breede, donkerrood gekleurde naalden af te scheiden. Meestal zijn ze tot stervormige of boomvormig vertakte groepen vereenigd, die reeds met het bloote oog waarneembaar zijn. In gepolariseerd licht vertoonen ze een bloedroode kleur (zie Fig. 7). Bij het uitvoeren dezer reactie moet men een overmaat van het reactief vermijden, omdat daardoor het praecipitaat wordt opgelost.

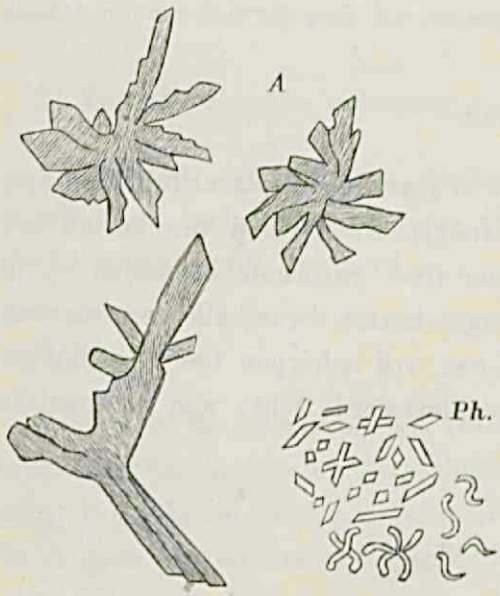


Fig. 7. A. Antifebrine, Ph. Phenacetine, gepraec. met kaliumbismuthiodide. Vergr.: A.: Z. A 2; Ph.: Z. A 5.

2. Vooraf gekookte oplossing.

De proefdroppel blijft helder. Spoedig ontstaan, van den rand van den droppel af, grootere en kleinere geel gekleurde kristallen, meestal breed-naaldvormig. De kristallen zijn niet scherp begrensd

Exalgine.

Zoowel vóór, als na het koken der oplossing, ontstaat een oranjerood, amorf praecipitaat.

Phenacetine.

1. Versch bereide oplossing.

De proefdroppel blijft helder. Zeer spoedig echter volgt de afscheiding van talrijke, zeer fraai gevormde kristallen (zie Fig. 7). De meeste zijn ruitvormig of tot parallelogrammen verlengd of tot stervormige groepjes vereenigd. Tevens vindt men hier en daar kleine naaldjes. Sommige kristallen zijn S-vormig gebogen. De kleur is van donkergeel tot lichtbruin en de werking op gepolariseerd licht fraai en duidelijk.

De kristalvorm komt het scherpst uit bij een kleine overmaat van het reactief.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat een amorf praecipitaat. Bijna onmiddellijk echter beginnen zich daaruit kristallen af te scheiden, die in vorm overeenkomen met degene, welke men verkrijgt, als de oplossing niet vooraf is gekookt. De kristallen zijn hier evenwel veel minder fraai gevormd.

Methacetine.

Zoowel in de gekookte, als in de niet gekookte oplossing, ontstaat een amorf praecipitaat, dat langzamerhand tot oranjegele droppels samenvloeit. Het praecipitaat in de gekookte oplossing is minder sterk dan in de niet gekookte, en zet zich, meer bij het opdrogen van den droppel, in den rand als groote, gele droppels af.

Ammoniumvanadaat.

De oplossing van het reactief wordt bereid door zacht te verwarmen.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Er heeft geen reactie plaats. Bij het opdrogen van den proefdroppel ontstaat een zwak-groene kleur, overgaande in lichtbruin.

2. Vooraf gekookte oplossing.

De proefdroppel blijft aanvankelijk helder. Langzamerhand ontstaat, van den rand af, een groene kleur, terwijl de droppel tevens troebel wordt. De groene kleur blijft bij het opdrogen bestaan.

Exalgine.

1. Versch bereide oplossing

Er ontstaat een gering, spoedig verdwijnend, amorf praecipitaat. Verder geen reactie.

2. Vooraf gekookte oplossing.

De proefdroppel blijft helder. Langzamerhand ontstaat een gele kleur, die spoedig haar maximum heeft bereikt en dan allengs lichter wordt. Bij het opdrogen van den droppel verdwijnt deze kleur geheel of nagenoeg geheel. Alleen rondom de zich afscheidende kristallen van chloorammonium, blijft de gele kleur soms behouden.

Phenacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er heeft geen reactie plaats.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat een donkerviolette kleur, die langzamerhand lichter wordt, zonder evenwel geheel te verdwijnen. Tegelijk vormen zich talrijke, fijne naalden, die het best met vergrooting Z. A 5 zijn waar te nemen. De werking op het gepolariseerde licht is zeer zwak en komt eerst eenigszins duidelijker te voorschijn, als de kleur lichter is geworden. Een kleine overmaat van het reactief bevordert de duidelijkheid der reactie.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er heeft geen reactie plaats.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat een donkerviolette kleur, die langzamerhand lichter wordt en zich ten slotte verzamelt in roodpaarse droppels,

die zich naar den rand terugtrekken. De naaldvorming, zooals bij Phenacetine, treedt niet op. Wel ziet men soms, vooral als men het reactief in te groote overmaat heeft toegevoegd, hier en daar in den rand enkele, kleine naaldjes ontstaan, die echter bij het opdrogen van den droppel weer verdwijnen.

Het onderscheid tusschen Phenacetine en Methacetine is ook nog op de volgende wijze te zien. Wanneer de reactie goed is tot stand gekomen, voegt men een droppel absoluten alcohol toe. De proefdroppel spreidt zich over het objectglaasje uit, terwijl de naalden oplossen. Na het verdampen van den alcohol, ziet men nu bij Phenacetine hier en daar groepjes van naalden uitgekristalliseerd. Dit is bij Methacetine niet het geval.

Natriumwolframaat.

De oplossing van het reactief moet zóólang met water worden verdund, totdat met sterk zoutzuur geen praecipitaat meer ontstaat.

Hiermede geven deze vier aniliden zwakke praecipitaten; het sterkst Exalgine. Deze praecipitaten zijn en blijven amorf en bieden dus geen onderscheidingskenmerken aan. Ook niet bij het opdrogen van de proefdroppeltjes.

Phosphormolybdeenzuur.

Men verdunt de oplossing van het reactief zóólang met water, totdat met sterk zoutzuur geen praecipitaat meer ontstaat.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat een amorf praecipitaat.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat een praecipitaat, dat aanvankelijk amort is. Spoedig echter beginnen zich daaruit talrijke, groengekleurde kristallen af te scheiden, in den vorm van korte prisma's, met fraaie werking op het gepolariseerde licht (zie Fig. 8).



A.



P.M.

Fig. 8. A. Antifebrine. P. en M. Phenacetine en Methacetine, gepraec. met phosphormolybdeenzuur. Vergr : Z. A 5.

Bij het uitvoeren van deze, voor Antifebrine zeer kenmerkende, reactie, heeft men geene bijzondere voorzorgen in acht te nemen. Een kleine overmaat van het reactief hindert niet. De vorm komt het scherpste uit, als men den droppel niet omroert.

Exalgine.

Zoowel in de gekookte, als in de niet gekookte oplossing, ontstaat een amorf praecipitaat.

Phenacetine en *Methacetine* geven met dit reactief dezelfde reactie. In de versch bereide oplossing ontstaat een amorf praecipitaat. In de vooraf gekookte oplossing eveneens een amorf praecipitaat, waaruit zich kleine kristalsterren, uit fijne naaldjes bestaande, afscheiden (zie Fig. 8). Men neemt ze

het best met vergrooting Z. A 5 waar. De werking op het gepolariseerde licht is zeer zwak. De kleur is bruin.

Ferrocyaankalium.

Antifebrine.

Zoowel in de gekookte, als in de niet gekookte oplossing, heeft geen reactie plaats.

Exalgine.

Zoowel in de gekookte, als in de niet gekookte oplossing, is de reactie dezelfde. Er ontstaat onmiddellijk, uit een weinig bestendige, amorfe troebeling, een kristallijn praecipitaat. Den vorm dezer kristallen kan men niet beter beschrijven, dan door ze te vergelijken met sneeuwkristallen. Hier en daar zijn ze afgewisseld door kleine, naaldvormige kristallen en zeer kleine, vierkante plaatjes (zie Fig. 9). Vooral in gepolariseerd licht zijn ze duidelijk te herkennen.

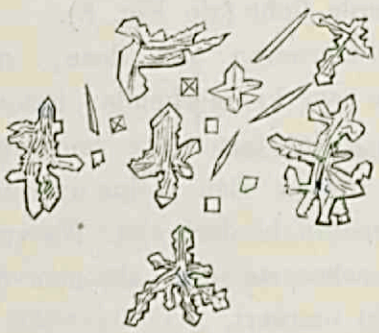


Fig. 9. E. Exalgine met ferrocyaankalium. Vergr.: Z. A 5.

Phenacetine en *Methacetine.*

In beide oplossingen heeft geen reactie plaats.

Bij deze reactie is nog het volgende op te merken. Men moet bijzondere zorg besteden aan de bereiding van het reactief, omdat sterke oplossingen van ferrocyaankalium met

sterk zoutzuur terstond een kristallijn praecipitaat geven, eveneens werkende op het gepolariseerde licht. En hoewel deze kristallen zeer veel in vorm verschillen van die, welke men met Exalgine verkrijgt, zoo blijft de mogelijkheid eener verwisseling toch bestaan. Men moet derhalve de oplossing van het reactief zóólang met water verdunnen, totdat *niet meer terstond* met sterk zoutzuur een praecipitaat ontstaat. De bijvoeging „niet meer terstond" vinde hierin haar verklaring, dat zelfs zeer verdunde oplossingen van ferrocyaankalium met sterk zoutzuur, bij het opdrogen van het proefdroppeltje, nog aanleiding geven tot het ontstaan van kristallen (behalve natuurlijk de kristallen van chloorkalium), kort-prismatisch van vorm en werkend op het gepolariseerde licht. Daarom ook is het aan te raden den proefdroppel niet te laten opdrogen. Dit verkrijgt men zeer gemakkelijk door de volgende eenvoudige inrichting, waarbij het tevens mogelijk blijft, den proefdroppel microscopisch te blijven beschouwen.

Men neemt een klein kristalliseerbakje, waarvan de opening zóó klein is, dat ze door een dekglaasje ruim kan worden afgesloten. Dit bakje plakt men, met Canadabalsem, op een voorwerpglaasje. Daardoor wordt men in staat gesteld, om het toestelletje gemakkelijk onder den microscoop te kunnen verschuiven, terwijl men tevens een groote vastheid verkrijgt. In het bakje brengt men een weinig water en legt nu het dekglaasje, met den proefdroppel naar beneden, er op. Meestal is deze afsluiting voldoende; zoo niet, dan kan men den rand van het kristalliseerbakje, vóór het opleggen van het dekglaasje, bestrijken met een weinig vaseline, waardoor een volkomen afsluiting wordt verkregen.

(Heeft men, in het tegenovergesteld geval, te doen met een proefdroppel, waarin een hygroscopische stof is opgelost, dan gebruikt men dezelfde inrichting, doch brengt in het kristalli-

seerbakje een paar droppels sterk zwavelzuur. Zoodoende verkrijgt men een zeer energisch werkenden microexsiccator.)

Deze inrichting, die in het vervolg *vochtige kamer* zal worden genoemd, werd verkozen boven de meer gebruikelijke voorwerpglaasjes met verdieping, omdat het, bij de geringe diepte der uitholling, dikwijls voorkomt, dat de droppels in elkander vloeien.

Heeft men deze beide voorzorgen in acht genomen, dan komt de opgegeven en voor Exalgine bijzonder karakteristieke reactie, goed tot haar recht.

Ferricyaankalium.

Bij Antifebrine, Phenacetine en Methacetine gebruikt men een geconcentreerde oplossing van het reactief, echter zorg dragende, dat men zóólang met water verdunt, totdat met sterk zoutzuur geen praecipitaat meer ontstaat.

Bij Exalgine gebruikt men een verdunde, slechts lichtgeel gekleurde, oplossing, omdat zoodoende beter gevormde kristallen ontstaan, dan wanneer men een geconcentreerde oplossing gebruikt. Bij al deze reacties maakt men gebruik van de vochtige kamer.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

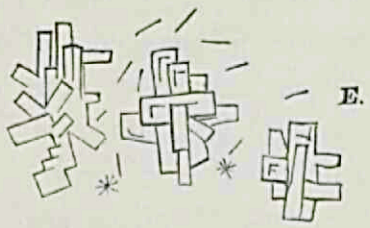
Er heeft geen reactie plaats.

2. Vooraf gekookte oplossing.

De proefdroppel blijft aanvankelijk helder. Spoedig ontstaat, van den rand af, een donkergroene kleur, terwijl zich, na verloop van korten tijd, een donkergroen amorf praecipitaat afzet.

Exalgine.

1. Versch bereide oplossing.



Er ontstaat een kristallijn praecipitaat, voor verreweg het grootste gedeelte, bestaande uit geel gekleurde vierzijdige plaatjes. Deze zijn tot onregelmatige groepjes vereenigd en afgewisseld door kleine, fijne naaldjes of sterren (zie Fig. 10). De werking op het gepolariseerde licht is sterk.

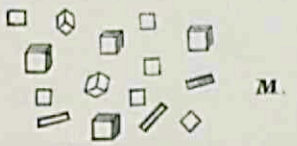


Fig 10. E. Exalgine, M. Methacetine met Ferricyaankalium. Vergr.: Z A 5.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Spoedig ontstaat een fijnkorrelig praecipitaat, langzamerhand in fraaie kristallen overgaande. Ook hier vindt men weer de kristallen in den vorm van sneeuwkristallen, afgewisseld met naalden, ruitvormige plaatjes en kristallen van kortprismatischen vorm (zie Fig. 9). De werking op gepolariseerd licht is sterk. Na verloop van eenigen tijd treedt in de plaats van de gele, een lichtviolette kleur op, die langzaam verdwijnt. Dan vooral kan men de kristallen goed waarnemen.

Phenacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er heeft geen reactie plaats.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat een donkerpaarse kleur, die langzamerhand lichter wordt, terwijl zich tevens een amorf praecipitaat vormt. Spoedig ontstaan nu fraaie, kleurlooze prisma's, die of wel afzonderlijk, of tot stervormige groepen vereenigd, optreden. De werking op gepolariseerd licht is duidelijk, alhoewel niet bijzonder sterk. Na eenigen tijd op de vochtige kamer gelegen te hebben, lossen de kristallen op en blijft alleen nog het amorfe praecipitaat over.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat onmiddellijk een amorf praecipitaat, waaruit zich spoedig kristallen beginnen af te scheiden. Deze kristallen zijn geelgekleurd en hebben een zuiveren kubusvorm (zie Fig. 10). In verband met den kristalvorm oefenen zij geene werking uit op gepolariseerd licht. Laat men het dekglaasje eenigen tijd op de vochtige kamer liggen, dan beginnen de kristallen langzamerhand op te lossen.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat een donkerviolette kleur, die veel bestendiger is dan bij Phenacetine. Allengs wordt echter ook hier de kleur lichter en ontstaat een paarsgekleurd, amorf praecipitaat. Tegelijkertijd ontstaan donkerviolet gekleurde, kubische kristallen, benevens kleurlooze prisma's, afzonderlijk of tot stervormige groepen vereenigd. Ook hier lossen, evenals bij Phenacetine, na verloop van eenigen tijd de kristallen op en blijft alleen het amorfe praecipitaat over.

Bij het toepassen dezer reactie, heeft men, tot goed onder-

scheid van Phenacetine en Methacetine, eenige voorzorgen in acht te nemen.

Heeft men de oplossing van Phenacetine in zoutzuur bereid door zachte verwarming, dan heeft men nauwkeurig toe te zien, dat de oplossing niet oververzadigd zij, m. a. w. dat zich geen kristallen afscheiden, spoedig nadat men een droppel der oplossing op het dekglaasje heeft gebracht. Dit gebeurt bij Phenacetine, wegens de geringe oplosbaarheid, zeer gemakkelijk. Men koelt dan de oplossing, onder herhaald schudden, in koud water af en filtreert na een uur, in welken tijd men wel kan aannemen, dat alles wat boven den graad van verzadiging bij de gewone temperatuur was opgelost, weer is uitgekristalliseerd. Het komt nl. wel voor, dat, indien de oplossing oververzadigd is, ook bij Phenacetine, kubische kristallen ontstaan, die volkomen op die van Methacetine gelijken. Heeft men echter bovengenoemde voorzorg genomen, dan komt dit nooit voor. Verder moet men het dekglaasje *onmiddellijk* op de vochtige kamer leggen, omdat ook bij Phenacetine, gedurende het opdrogen van den droppel, na verloop van eenigen tijd, kubische kristallen worden afgescheiden. Dit voorkomt men volkomen met de vochtige kamer.

De oplossing van Methacetine moet verzadigd zijn, daar anders de kristallen niet onmiddellijk ontstaan en zich dan ook, bij het verdere verblijf op de vochtige kamer, niet meer afscheiden.

Heeft men deze voorzorgen in acht genomen, dan geeft de reactie een goed onderscheid tusschen Phenacetine en Methacetine. Men moet echter steeds goed opletten en voorzichtig zijn bij het nemen van een besluit.

Met groote mate van zekerheid kan de reactie als volgt worden uitgevoerd: op een dekglaasje brengt men een droppel sterk zoutzuur en voegt daarbij een weinig van de oplossing

van het reactief. In dit mengsel brengt men eenige kristalletjes Phenacetine of Methacetine en legt het dekglaasje *onmiddellijk* op de vochtige kamer. Bij Phenacetine ziet men, ook na verloop van langen tijd, geen reactie optreden. De kristallen blijven onaangetast. Bij Methacetine daarentegen worden de kristallen spoedig opgelost en treden talrijke, fraaie, lichtgele kuben daarvoor in de plaats. De vochtige kamer is ook hier noodzakelijk, omdat, indien men deze niet gebruikt, ook bij Phenacetine, na verloop van eenigen tijd, kubische kristallen worden afgescheiden. In beide gevallen ziet men soms ook nog kleine, kleurlooze, rechthoekige prisma's optreden, met zwakke werking op het gepolariseerde licht.

Kaliumpermanganaat.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat een zwak, amorf praecipitaat van lichtbruine kleur.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat onmiddellijk een donkergroene kleur, tengevolge van het optreden van een donkergroen, amorf praecipitaat. Deze kleur is constant. Na het opdrogen van den droppel is de groene kleur wel lichter geworden, maar toch nog steeds duidelijk waarneembaar.

Exalgine.

1. Versch bereide oplossing.

Er heeft geen reactie plaats.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat een donkergele kleur. Langzamerhand ziet men deze kleur lichter worden, terwijl dan, aan den rand van den proefdroppel, een zeer lichtgroene kleur optreedt, eveneens onbestendig. Nadat de proefdroppel is opgedroogd, zijn beide kleuren verdwenen.

Phenecetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er heeft geen reactie plaats.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Rondom de plaats, waar men het reactief in den droppel heeft gebracht, ontstaat een flauwe, nauwelijks waarneembare, paarse verkleuring.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er heeft geen reactie plaats.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Rondom de plaats, waar men het reactief in den droppel heeft gebracht, ziet men weldra een lichtpaars gekleurde ring optreden. Deze ring trekt zich langzamerhand naar den rand van het proefdroppeltje terug, om daar tot paars gekleurde droppeltjes samen te vloeien. Na het opdrogen van het proefdroppeltje kan men aan den rand de paarse kleur nog waarnemen.

Chloorgoudwaterstofzuur.

Men gebruikt een oplossing van chloorgoudwaterstofzuur in water, van 5 %.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat een zwakke troebeling, uit lichtgele droppels bestaande.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er heeft geen reactie plaats. Laat men den proefdroppel opdrogen, dan ziet men aanvankelijk ook niets bijzonders gebeuren. Weldra echter ontstaat een lichtgroene kleur, die hoe langer hoe donkerder wordt.

Exalgine.

Zoowel in de gekookte, als in de niet gekookte oplossing ontstaat terstond een sterk, amorf praecipitaat, dat spoedig tot groote, gele droppels samenvloeit.

Phenacetine.

Versch bereide oplossing.

Aanvankelijk heeft geen reactie plaats. Langzamerhand ontstaat, van den rand af, een flauwe troebeling, tot droppels samenloopend.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Na verloop van eenigen tijd ontstaat een flauwe, amorfe troebeling, terwijl de droppel blauwgroen wordt gekleurd.

Later onstaan donker-blauwgroene droppeltjes, die langzamerhand paars gekleurd worden.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat terstond een sterk, amorf praecipitaat, dat tot groote, gele droppels samenvloeit. Na het opdrogen van den droppel, kleurt de rand zich lichtpaars.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er ontstaat weldra een violette kleur, die langzamerhand overgaat in blauwgroen, terwijl zich een amorf praecipitaat afscheidt, dat tot donker-blauwgroen gekleurde droppels samenvloeit. Deze trekken zich naar den rand van den droppel terug.

Kaliumchloraat.

Deze reactie voert men aldus uit, dat men, in den proefdroppel der zoutzure oplossing van de te onderzoeken stof, een klein kristalletje van kaliumchloraat brengt.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Rondom het kristalletje van kaliumchloraat ontstaat eene troebeling, die uit kleine droppeltjes blijkt te bestaan. Deze troebeling blijft langen tijd onveranderd. Eerst wanneer de proefdroppel begint op te drogen, ziet men uit deze troebeling een fraaie, boomvormig vertakte kristalmassa ontstaan, die vooral in gepolariseerd licht goed uitkomt. Daartusschen vertoonen zich soms kleine kristallen, zonder bepaalden vorm, of kristalaggregaten van kortprismatische structuur.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Rondom het kristalletje van kaliumchloraat ontstaat weldra een licht-wijnroode kleur, die, langzamerhand donkerder wordend, in paars overgaat. Middelerwijl wordt in den proefdroppel een amorf praecipitaat afgezet en gaat de kleur van paars in donkerblauw over. Ten slotte, bij het opdrogen van den droppel, neemt deze een blijvende, donkergroene kleur aan.

Exalgine.

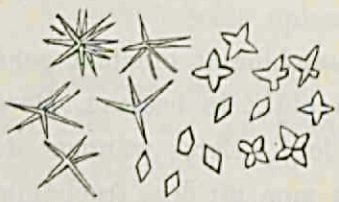
Zoowel in de gekookte, als in de niet gekookte oplossing, heeft geen reactie plaats.

Phenacetine.

1. Versch bereide oplossing.



Ph I.



Ph II.

Fig. 11. Ph. Phenacetine met kaliumchloraat. Vergr.: Z. A 5.
I. opl. niet gekookt.
II. opl. gekookt.

Rondom het kristalletje van kaliumchloraat treedt spoedig kristalvorming op. Aanvankelijk kleine prisma's, gaat de scherpe vorm langzamerhand meer en meer verloren. Andere verlengen zich tot naalden, ook niet scherp begrensd, die zich tot stervormige groepen te zamen voegen (zie Fig. 11). De werking op het gepolariseerde licht is sterk.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Rondom het kristalletje van kaliumchloraat ontstaat een amorf praecipitaat en daaromheen een violette kleur, die zich weldra over den geheelen droppel verspreidt. Langzamerhand wordt de kleur lichter en hoopt zij zich in violette droppeltjes op. Na verloop van korten tijd ontstaan, in de nabijheid van het kristalletje van kaliumchloraat, talrijke, kleine kristallen, die zich het eerst door het gepolariseerde licht doen herkennen. Met sterker vergrooting (Z. A 5.) ziet men dat het meerendeels kleine naaldjes zijn, tot sterren vereenigd. Later, bij het opdrogen van den droppel, scheiden zich nog, meer plaatvormige, kristallen af, in den vorm van een kruis, met gebogen grenslijnen, of van ruitjes (zie Fig. 11). De werking op het gepolariseerde licht is zeer fraai.

Men neme slechts een zeer klein kristalletje van kaliumchloraat. Zijn de kristallen soms niet fraai gevormd, zoo is dit meestal een gevolg daarvan, dat de oplossing van Phenacetine te geconcentreerd is. Men ziet dit reeds aan het optreden van een zeer donkere, violette kleur. Men verdunt de oplossing dan met een weinig sterk zoutzuur.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.



Fig. 12. M. Methacetine met kaliumchloraat. Vergr.: Z. A 5.

Rondom het kristalletje van kaliumchloraat ontstaat een amorf praecipitaat, waaruit zich weldra rozetvormige kristallen afscheiden, die een zwakke werking op het gepolariseerde licht uitoefenen (zie Fig. 12).

2. Vooraf gekookte oplossing.

De reactie is volkomen gelijk aan die, welke met de gekookte oplossing van Phenacetine plaats heeft.

Bromium.

Het reageeren met bromium geschiedt als volgt: men neemt een toestelletje, zooals vroeger (blz. 48), onder den naam van vochtige kamer, is beschreven. In het kristalliseerbakje giet men eenige droppels sterk broomwater. Vervolgens brengt men op een dekglaasje een klein droppeltje van de zoutzure oplossing der stof, waarop men wil reageeren en legt nu het dekglaasje, met den droppel naar beneden, op het kristalliseerbakje, zoodat het proefdroppeltje aan de werking der broomdampen is blootgesteld. Nadat de proefdroppel eenigen tijd aan de werking der broomdampen is blootgesteld geweest, brengt men het dekglaasje over op een vochtige kamer. In de nabijheid zet men een klein schaaltje met ammonia, om de nadeelige werking der broomdampen op microscoop, enz. op te heffen.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

In het midden van den droppel ontstaat onmiddellijk een kristallijne massa, zonder bepaalden vorm, waartusschen hier en daar naalden zijn waar te nemen. Ook in den rand van den droppel scheiden zich kleine naalden af. Men laat de broomdampen $\pm$ 5 minuten inwerken en brengt het dekglaasje dan op de vochtige kamer over. Na verloop van eenigen tijd neemt nu ook de kristallijne massa duidelijker

vorm aan en ziet men, dat ze, voor verreweg het grootste gedeelte, uit naalden bestaat. Deze naalden zijn evenwel nooit zoo fraai gevormd, als wanneer men de oplossing eerst heeft gekookt. De werking op het gepolariseerde licht is niet bijzonder sterk. Bovendien ziet men ook nog plaatjes van onbepaalden vorm, die sterker op het gepolariseerde licht werken.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Bijna onmiddellijk stolt het proefdroppeltje, als het ware, door de vorming van tallooze, fraaie, kleurlooze naalden. Langere werking der broomdampen heeft geene verandering der eenmaal gevormde kristallen ten gevolge. Na ± 5 minuten brengt men het dekglaasje op een vochtige kamer over. De gele kleur der, in het zoutzuur opgeloste, broomdampen, trekt spoedig weg en men kan nu nog beter de fraaie, kleurlooze naalden waarnemen. Verandering heeft niet plaats. De werking der naalden op het gepolariseerde licht is zwak.

Exalgine.

1. Versch bereide oplossing.

Er ontstaat spoedig een, tot gele droppels samenloopende, troebeling. Zoolang de droppel aan de werking der broomdampen is blootgesteld, ziet men verder geen verandering. Na verloop van ± 5 minuten brengt men het dekglaasje op een vochtige kamer over. Spoedig gaan nu de droppels in een kristallijne massa over. De uitloopers dezer, overigens onduidelijke, kristallijne massa vertoonen eene naaldvormige structuur. Zij laten soms van de hoofdmassa los en drijven dan, als losse naalden, in den droppel.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Spoedig wordt de proefdroppel troebel, door de vorming

van donkergele droppels. Men laat de broomdampen ± 5 minuten inwerken en ziet dan, dat de droppels hebben plaats gemaakt voor een donkerbruin praecipitaat, dat, blijkens de werking op het gepolariseerde licht, kristallijn is, doch waaraan geen bepaalde vorm valt waar te nemen. Men brengt nu het dekglaasje op een vochtige kamer over. Men ziet dan het bruine praecipitaat allengs verdwijnen, om weer plaats te maken voor de gele droppeltjes, die ten slotte meerendeels tot één grooten, gelen droppel samenvloeien. Na verloop van eenigen tijd gaat deze droppel over in een grillige kristalmassa, die in het midden bruin gekleurd is; de uitloopers zijn echter lichtgeel of kleurloos.

Phenacetine.

Versch bereide oplossing.

Spoedig wordt de proefdroppel troebel door de vorming van kleine droppeltjes. Laat men de boomdampen ± 5 minuten inwerken, dan ontstaat weldra een kristallijn praecipitaat. Op een vochtige kamer overgebracht, ziet men dat dit praecipitaat blijft bestaan. Alhoewel men dit praecipitaat, op het eerste gezicht, voor amorf zou houden, moet men toch, blijkens eene geringe werking op gepolariseerd licht, een kristallijne structuur aannemen. Een bepaalde vorm is nergens te onderscheiden.

Vooraf gekookte oplossing.

Weldra wordt de proefdroppel troebel door het ontstaan van zeer kleine droppeltjes. Laat men de broomdampen ± 5 minuten inwerken, dan scheiden zich allengs uiterst kleine kristalletjes af. Men brengt het dekglaasje op een vochtige kamer over en ziet nu met sterker vergrooting (Z. A 5), dat de meeste dezer kristalletjes den vorm hebben van min of meer regel-

matige ruitjes. Andere zijn meer kruisvormig. De werking op gepolariseerd licht is duidelijk, alhoewel niet bijzonder sterk.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.

De proefdroppel wordt weldra troebel door de vorming van kleine droppeltjes, die langzamerhand tot groote droppels samenvloeien. Men laat de broomdampen ± 5 minuten inwerken en ziet dan niets bijzonders gebeuren. Zoolang de proefdroppel aan de broomdampen blijft blootgesteld, heeft geen kristalvorming plaats. Men brengt nu het dekglaasje over op een vochtige kamer. Weldra ziet men, uit de droppels, zich prachtige, veelstralige sterren afscheiden (zie Fig. 13). Deze sterren zijn kleurloos en, vooral de eerste, fraai gevormd. Later, als zich meer kristallen hebben afgescheiden, loopen deze sterren eenigszins in elkander, zoodat de zuivere stervorm dan min of meer verloren gaat. De droppels verdwijnen geheel of nagenoeg geheel. De werking dezer sterren op gepolariseerd licht is bijzonder fraai.

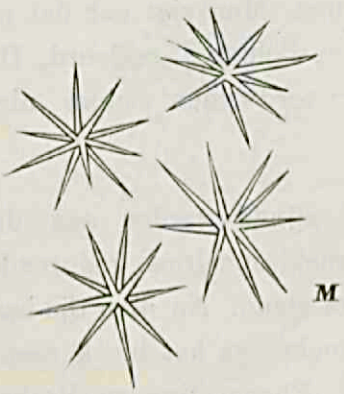


Fig. 13. M. Methacetine met bromium. Vergr.: Z. A 2.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Terstond wordt de proefdroppel troebel door het ontstaan van zeer kleine, olijfgroene droppeltjes. Deze worden allengs zóó talrijk en de kleur zóó donker, dat de geheele proefdroppel ondoorzichtig wordt. Men laat de broomdampen ± 5 minuten inwerken en ziet dan de proefdroppel langzamer-

hand weer doorzichtig worden, doordat de kleine droppeltjes tot grootere samenvloeien en zich, meer naar het midden van den proefdroppel, samentrekken. De kleur is nu ook meer bruin geworden. In den aldus vrijgeworden rand, ontstaan vervolgens talrijke, fraaie kristallen in den vorm van een kruis, waarvan de armen door boogvormige lijnen begrensd zijn. Brengt men nu het dekglaasje op een vochtige kamer over, dan komen deze kristallen nog fraaier uit, vooral wanneer men ze in gepolariseerd licht beschouwt. Men ziet ook dat ze kleurloos zijn of, vooral de grootere, lichtgeel gekleurd. De droppeltjes worden allengs minder, verdwijnen echter niet geheel.

Door omstandigheden verhinderd zijnde verder aan dit onderzoek te werken, bleven deze proefdroppeltjes, gedurende ruim een dag, op de vochtige kamers staan. Na dien tijd had ik gelegenheid ze nog eens te onderzoeken en het bleek toen, dat de proefdroppels van Antifebrine, Phenacetine en Methacetine volkomen onveranderd waren gebleven.

Bij Exalgine was de kristalmassa verdwenen en bleef niets anders over, dan een volkomen kleurlooze, heldere droppel.

Natriumiodide.

De oplossing van het reactief wordt zóólang met water verdund, totdat met sterk zoutzuur geen afscheiding van kristallen meer plaats heeft.

Bij deze reactie is het tamelijk onverschillig of de oplossing der stof in zoutzuur vooraf wordt gekookt of niet. Daar, waar verschil bestaat, zal dit bij de beschrijving der reactie worden vermeld.

Antifebrine.

Er heeft geen reactie plaats.

Exalgine.

Langzamerhand vormen zich groote, geelgekleurde droppels. In deze droppels volgt spoedig daarop, beginnend aan den rand van den proefdroppel, de afscheiding van tallooze kristallen, van bruinroode kleur en zeer afwisselend van vorm en grootte.

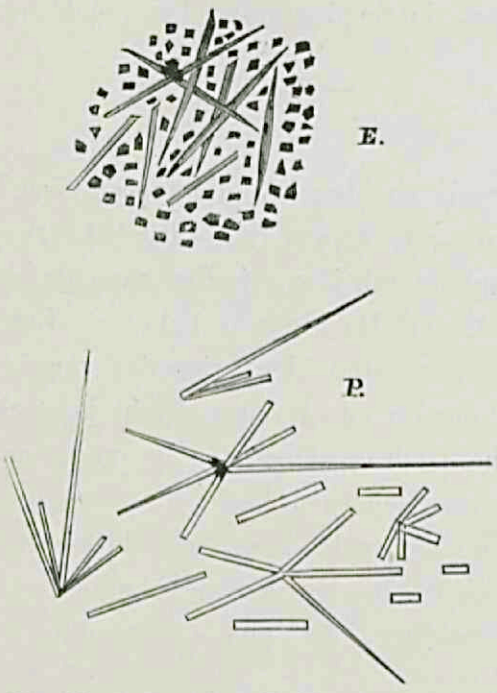


Fig. 14. E. Exalgine, P. Phenacetine met natriumiodide. Vergr.: E.: Z. A 5; P.: Z. A 2.

Bijzonder fraai ontwikkeld zijn deze kristallen niet. Met sterker vergrooting (Z. A 5) ziet men evenwel ook beter gevormde kristallen. Zij doen zich dan voor als vierkante of ruitvormige, ook wel als zes- of achthoekige plaatjes. Op andere plaatsen (vooral later, als de droppel een weinig begint op te drogen) ziet men flink ontwikkelde, breede naalden, die meestal iets lichter van kleur zijn dan de kleinere kristallen (zie Fig. 14). De werking dezer laatste kristallen op gepolariseerd licht is nauwelijks waarneembaar; die der naalden duidelijker, alhoewel ook niet bijzonder sterk.

Deze, voor Exalgine zeer kenmerkende, reactie komt nog

beter tot stand, indien met de oplossing in zoutzuur vooraf kookt. Het beste is, dat men een kleine overmaat van het reactief toevoegt, anders komt de reactie slechts traag en minder fraai tot stand. De vorming der kristallen kan men bespoedigen door voorzichtig, op een zeer klein vlammetje, te verwarmen. Men merkt dan daarbij op, dat de reeds gevormde kristallen weer oplossen, om zich echter bij bekoeling terstond, en in veel grooter aantal, weer af te scheiden. Bij de verwarming zorge men er voor, dat de proefdroppel niet opdroogt.

Phenacetine.

Weldra scheiden zich fraaie naalden af, die meestal reeds met het bloote oog zijn waar te nemen (zie Fig. 14). Deze naalden zijn beter gevormd en talrijker, indien men de oplossing in zoutzuur vooraf kookt. De kleur is lichtgeel. Later ontstaan ook nog kortere, rechthoekige prisma's, van iets donkerder kleur. De werking op gepolariseerd licht is sterk. Soms scheiden zich, bij het opdrogen van den droppel, ook nog kleine ruitjes af, met zeer scherpen hoek.

Zoowel de vorm, als de lichtgele kleur en de sterkere werking op gepolariseerd licht, leveren genoeg kenmerkende verschillen op met de kristallen, die met dit reactief bij Exalgine ontstaan.

Soms ziet men aanvankelijk geen reactie optreden. Spoedig echter scheiden zich aan den rand van den droppel groote, kleurlooze naalden af, die waarschijnlijk niets anders zijn dan zuiver Phenacetine. Na verloop van eenigen tijd ziet men evenwel, als het ware in die naalden, geelgekleurde, rechthoekige prisma's ontstaan. Deze vormen zich later ook buiten deze naalden, doch zijn dan veel korter. Langzamerhand treden ook midden in den droppel kristallen op, die dan

meestal den boven beschreven vorm vertoonen, nl. ruitjes met zeer scherpen hoek.

De reactie komt het beste tot haar recht bij een kleine overmaat van het reactief.

Methacetine.

Er heeft geene reactie plaats. Hoogstens vormt zich, bij het opdrogen van den proefdroppel, een zwakke troebeling, die uit kleine droppeltjes, van lichtgele kleur, blijkt te bestaan.

Kaliumcadmiumiodide.

Antifebrine.

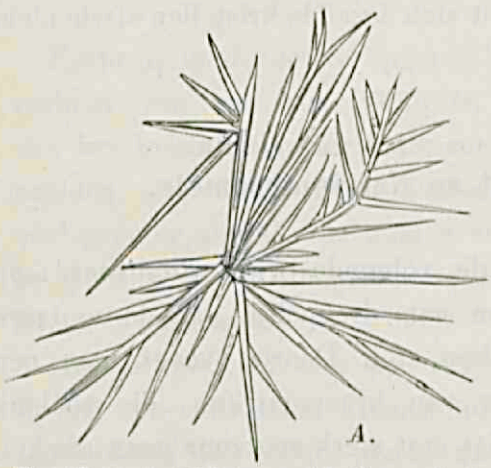


Fig. 15. A. Antifebrine met kaliumcadmiumiodide. Vergr.: Z. A 2.

Er ontstaat een amorf praecipitaat, dat terstond overgaat in fraaie, lange, kleurlooze naalden. Deze zijn reeds met het bloote oog waarneembaar en boomvormig vertakt of vedervormig gerangschikt (zie Fig. 15). In gepolariseerd licht vertoonen ze fraaie kleuren.

Exalgine.

Er ontstaat een sterk, amorf praecipitaat, tot droppels samenloopend.

Phenacetine.

Aanvankelijk heeft geen reactie plaats. Langzamerhand ontstaat, van den rand af, een zwak, amorf praecipitaat, uit kleine droppeltjes bestaande.

Methacetine.

Er ontstaat een amorf praecipitaat, dat tot droppels samenloopt.

Behalve bij Exalgine, heeft er geene reactie plaats, indien de oplossing in zoutzuur vooraf wordt gekookt.

Bij Exalgine ziet men bij het opdrogen van den droppel, daaromheen een aanslag ontstaan. Met sterker vergrooting (Z. A 5) gezien, blijkt dit te bestaan uit kristallen, geheel overeenkomende met die, welke bij de reactie met natriumiodide zijn beschreven (zie Fig. 14). Ook in den droppel ontstaan groote, gele droppels, waaruit zich dezelfde kristallen afscheiden.

Kaliumchloraat en Natriumbromide.

Deze reactie wordt op de volgende wijze uitgevoerd: op een dekglaasje brengt men een droppeltje van de zoutzure oplossing der te onderzoeken stof. Daarbij voegt men een weinig van eene oplossing van broomnatrium, die zóólang met water is verdund, totdat met sterk zoutzuur geen afscheiding van kristallen meer plaats heeft. In dezen droppel brengt men vervolgens een klein kristalletje van kaliumchloraat. Nu legt men het dekglaasje op een vochtige kamer. Men voege slechts zeer weinig van de oplossing van broomnatrium toe, om het zoutzuur niet te veel te verdunnen. Daardoor zou, bij de gewone temperatuur, het chloor, dat, op zijne beurt

uit broomnatrium, het bromium moet vrijmaken, te langzaam uit het kaliumchloraat worden ontwikkeld.

Antifebrine.

1. Versch bereide oplossing.

Rondom het kristalletje van kaliumchloraat ontstaat onmiddellijk een amorf praecipitaat, dat slechts korten tijd blijft bestaan. Spoedig scheiden zich daaruit fijne, kleurlooze naalden af. Langzamerhand wordt het proefdroppeltje met naalden gevuld. Deze later ontstane naalden zijn echter veel breeder en minder fraai gevormd, dan de eerste. De werking op gepolariseerd licht is duidelijk, alhoewel niet bijzonder sterk.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Er heeft in de eerste oogenblikken geen reactie plaats. Na verloop van een paar minuten echter ziet men, uitgaande van het kristalletje van kaliumchloraat, zich fijne, kleurlooze naalden afscheiden. Deze naalden vormen zich fraaier en in veel grooter aantal, als men even, zeer voorzichtig, verwarmt en vervolgens het dekglaasje weer onmiddellijk op de vochtige kamer overbrengt.

Men zorge, bij het uitvoeren van deze reactie, dat men slechts een zeer klein kristalletje van kaliumchloraat toevoegt, daar anders de, bij de reactie met kaliumchloraat, beschreven kleuren optreden (zie blz. 56), die de waarneming der naalden bemoeilijken.

Exalgine.

Zoowel in de gekookte, als in de niet gekookte oplossing,

ontstaat een amorf praecipitaat, dat langzamerhand tot groote, gele droppels samenvloeit.

Phenacetine.

Zoowel in de gekookte, als in de niet gekookte oplossing, ontstaat een amorf praecipitaat, uit kleine droppeltjes bestaande. Kristalvorming heeft niet plaats. Is, bij het reageeren in de gekookte oplossing, het kristalletje van kaliumchloraat wat te groot uitgevallen, dan ontstaat tevens een lichtpaarse kleur. Laat men nu den proefdroppel opdrogen, dan wordt de kleur in lichtpaars gekleurde droppeltjes opgenomen.

Methacetine.

1. Versch bereide oplossing.

Rondom het kristalletje van kaliumchloraat ontstaat een amorf praecipitaat. Spoedig echter scheiden zich hieruit fraaie, boomvormig vertakte kristalmassa's af, waartusschen kleine kristalrozetten. De werking op gepolariseerd licht is sterk.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Men kan hier het kristalletje van kaliumchloraat niet zoo klein nemen of er ontstaat toch een violette kleur. Deze wordt allengs donkerder en verspreidt zich over den geheelen droppel. Spoedig scheidt zich ook een amorf praecipitaat af. Laat men nu den proefdroppel opdrogen, dan wordt de kleur in paarse droppeltjes opgenomen en ontdekt men, door middel van het gepolariseerde licht, kleine, kruisvormige kristallen.

Ten slotte wensch ik nog eene reactie te beschrijven met chloorplatinawaterstofzuur, onder toevoeging van natriumiodide. Hieraan moge echter de volgende verklaring vooraf-

gaan. Deze reactie vond ik aangeduid in de voorrede tot de eerste aflevering van de „Anleitung zur mikrochemischen Analyse der wichtigsten organischen Verbindungen" van prof. H. Behrens. Daarin wordt gezegd, dat, in een later te verschijnen aflevering, zal besproken worden de onderscheiding van Antipyrine, Antifebrine en Phenacetine als nitrosoverbindingen en als „Jodoplatinate". Daar echter, toen dit onderzoek tot zoover was gevorderd, deze aflevering nog niet was verschenen, kon ik daarvan geen gebruik maken. Verder wordt deze reactie beschreven op bladzijde 44 der eerste aflevering van genoemd werk, waar ze wordt gebruikt om aniline aan te toonen, die verkregen is door reductie van nitrobenzol met natriumamalgama.

Ik heb de reactie als volgt uitgevoerd.

De gewone oplossingen van Antifebrine, Exalgine, Phenacetine en Methacetine in sterk zoutzuur, konden niet worden gebruikt, omdat, in een verzadigde oplossing van natriumiodide, met sterk zoutzuur een gedeelte van het natriumiodide wordt neergeslagen. En, daar het er bij deze reactie vooral op aankomt, dat men een flinke overmaat van natriumiodide heeft, ten einde te voorkomen, dat platina-iodide uitkristalliseert, zoo waren de oplossingen in sterk zoutzuur hiervoor minder geschikt. Daarom heb ik van de vier aniliden verzadigde oplossingen in water gemaakt. Het water werd bij verhoogde temperatuur met de stof verzadigd en deze oplossing onder herhaald schudden, eenige uren in koud water afgekoeld. Daarna werd gefiltreerd. Van deze oplossing nu brengt men een droppeltje op een voorwerpglaasje en voegt daarbij een ruime overmaat eener verzadigde oplossing van natriumiodide. In dezen droppel brengt men een zeer kleine hoeveelheid eener, vijf procentische, oplossing van chloorplatinawaterstofzuur en verwarmt voorzichtig, op een zeer klein vlammetje.

Toen ik later, na het verschijnen der derde aflevering van bovengenoemd werk [1]), deze raadpleegde, vond ik deze reactie daar anders uitgevoerd. In een droppel verdund zoutzuur lost men chloorplatinawaterstofzuur en een overmaat van natriumiodide op. Daarin brengt men een kristalletje der te onderzoeken stof en voegt vervolgens een droppel alcohol toe. De resultaten, die ik verkreeg, stemmen, vooral wat Phenacetine betreft, met de daar vermelde niet volkomen overeen.

De toevoeging van alcohol heb ik achterwege gelaten. Ook zonder alcohol komen, behalve bij Phenacetine, (wat dan echter weer als een onderscheidingskenmerk voor Phenacetine kan dienen) de reacties snel en fraai tot stand, terwijl, in de toevoeging van alcohol, een bron van vergissing kan gelegen zijn.

Het procentisch gehalte aan alcohol van den gebruikten spiritus wordt op blz. 11, bij de beschrijving der reactie, niet opgegeven. Slappe spiritus bespoedigt de reactie niet noemenswaard, terwijl, door toevoeging van sterken spiritus, de proefdroppel over het objectglaasje wordt uitgespreid, waarbij dan ook tevens een gedeelte van het natriumiodide wordt neergeslagen. Ik dacht nu, dat het, door de snelle en ongelijkmatige verdamping van het water, als gevolg van het ontstaan van een grooter verdampingsoppervlak, zou kunnen gebeuren, dat hier of daar niet meer genoeg opgelost natriumiodide zou voorhanden zijn, om het platinai-odide in oplossing te houden. Werkelijk bleek dan ook, dat, indien men de reactie op de aangegeven wijze, met sterken spiritus uitvoert, doch zonder toevoeging van een der aniliden, er talrijke, donkergekleurde kristallen van platina-iodide ontstaan. En al moge nu de kristalvorm ook verschillend zijn, toch blijft de mogelijkheid van vergissing bestaan, vooral voor iemand,

[1]) Behrens. Anl. z. mikroch. Anal. d. wichtigsten org. Verb., Afl. 3., blz. 10-11.

die met deze reacties niet volkomen vertrouwd is. Om aan dit gevaar te ontkomen, heb ik de reactie aldus uitgevoerd: ik maakte ± 1 c.c. verzadigde oplossing van natriumiodide in water en voegde daarbij een droppel verdund zoutzuur (van 12.5 % HCl-gehalte). Van dit mengsel bracht ik een droppel op een voorwerpglaasje, voegde daarbij een weinig oplossing van chloorplatinawaterstofzuur van 5 % en vervolgens een kristalletje der te onderzoeken stof. Ook zonder toevoeging van zoutzuur komt de reactie tot stand, evenwel veel langzamer en minder fraai. De invloed van het zoutzuur op de reactie zal dus alleen deze zijn, dat daardoor de aniliden gemakkelijker worden opgelost.

Daar het nu, zooals later zal blijken, wanneer men met mengsels der aniliden te doen heeft, in sommige gevallen de voorkeur verdient (zie b.v. blz. 116), de reactie, op deze laatst beschreven wijze, uit te voeren, zoo zal ik voor de vier aniliden beide methoden beschrijven:

onder I, zooals ik de reactie het eerst uitvoerde;

onder II, de gewijzigde reactie met de vaste stof.

Verder heb ik ook nog de overeenkomstige reacties uitgevoerd met natriumiodide en chloorgoudwaterstofzuur, met natriumbromide en chloorplatinawaterstofzuur, en met natriumbromide en chloorgoudwaterstofzuur.

Ook deze heb ik volgens beide methoden toegepast en wensch ze te beschrijven:

onder I, de reactie met de opgeloste stof;

onder II, de gewijzigde reactie met de vaste stof.

Het zal wel overbodig zijn te zeggen, dat in al deze gevallen blinde proeven, ter contrôle, werden genomen.

Chloorplatinawaterstofzuur en Natriumiodide.

I.

Antifebrine.

De proefdroppel blijft, na de toevoeging van chloorplatinawaterstofzuur, helder. Na de verwarming wordt hij troebel, door het ontstaan van een amorf, uit droppeltjes bestaand, praecipitaat. Spoedig scheiden zich daaruit, terwijl de kleur van den droppel allengs lichter wordt, groote, reeds met het bloote oog waarneembare, donkerroodbruin tot zwart gekleurde, naaldvormige kristallen af. Deze naalden zijn goed gevormd, breed, met toegespitst eindvlak en soms tot onregelmatige, weinigstralige sterren gegroepeerd (zie Fig. 16). Men kan den proefdroppel veilig aan de lucht laten liggen, omdat de aanwezigheid van natriumiodide het opdrogen verhindert.

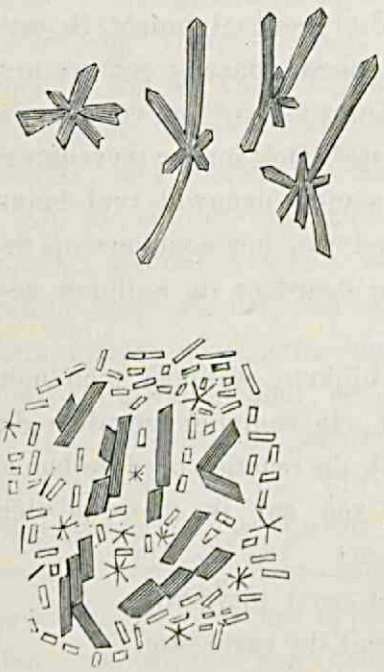


Fig. 16. A. Antifebrine. E. Exalgine met chloorplatinawaterstofzuur en natriumiodide. Vergr.: Z. A 2.

Men moet zorgen, dat de kristallen zich langzaam kunnen vormen. Dit verkrijgt men gemakkelijk door slechts kort en zeer voorzichtig te verwarmen, totdat de troebeling begint op te treden. Laat de kristalafscheiding wat lang op zich wachten, dan kan men de verwarming nog even herhalen. Snelle afscheiding der kristallen, tengevolge van te sterke verwarming, geeft veel minder scherpe vormen. Indien, tengevolge van de verwarming, het natriumiodide neiging begint

te vertoonen, om, aan den rand van den droppel, uit te kristalliseeren, dan is licht beademen van het praeparaat voldoende, om dit te voorkomen.

Exalgine.

Er ontstaat terstond een steenrood, amorf praecipitaat, dat, na de verwarming, tot donkerroode droppels samenvloeit.

Phenacetine.

De proefdroppel blijft ook na de verwarming, gedurende de eerste oogenblikken, nog helder. Daarna treedt, van den rand af, eene troebeling op, schijnbaar amorf, echter in werkelijkheid, blijkens de werking op het gepolariseerde licht, kristallijn. Bij sterker vergrooting (Z. A 5) kan men dan ook zeer kleine, donkergekleurde naaldjes waarnemen, vooral aan den rand van den droppel.

Methacetine.

De proefdroppel wordt, na de verwarming, langzamerhand troebel. Na eenigen tijd beginnen zich kristallen af te scheiden. Deze zijn niet fraai gevormd. Meestal zijn het onregelmatige, onvolkomen uitgegroeide, breede, korte naalden, tot onregelmatige sterren gegroepeerd. Daar tusschen ook donkere, fijne naalden. Soms, wanneer tengevolge van een weinig te sterke verwarming, de kristallen zich snel afscheiden, ontstaan hier ook donkerroode, plaatvormige kristallen, meestal in den vorm van onregelmatige kruisjes of sterren (zie Fig. 17).

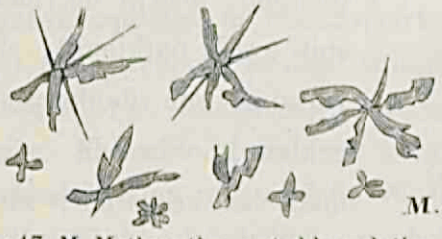


Fig 17. M. Methacetine met chloorplatinawaterstofzuur en natriumiodide
Vergr.: Z. A 2.

Der vermelding waard is nog het volgende: laat men deze vier droefdroppels, op een stofvrije plaats, aan de lucht liggen,

dan ziet men, bij Antifebrine, Phenacetine en Methacetine, langzamerhand neiging ontstaan, tot oplossen van de kristallen. Bij Exalgine daarentegen beginnen de droppels neiging tot kristalvorming te vertoonen. Na verloop van ± 24 uur zijn de drie eerste proefdroppels volkomen helder geworden. Bij Exalgine hebben zich, na eenige uren, tallooze kristallen afgescheiden. Behalve eenige groote, breede, zeer donkergekleurde, prismatische kristallen, bestaan deze, voor het grootste gedeelte, uit bruinroode, vierzijdige plaatjes (recht- of scheefhoekig), en, eveneens bruinroode, naalden, soms tot kleine sterren vereenigd (zie Fig. 16). Na verloop van langeren tijd wordt ook deze proefdroppel helder.

II.

Antifebrine.

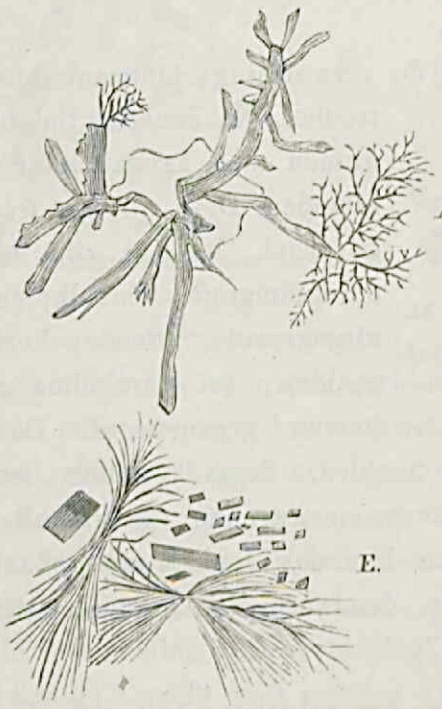


Fig. 18. A. Antifebrine, E. Exalgine met chloorplatinawaterstofzuur en natriumiodide. Vergr.: A.: Z. A 2; E.: Z. A 5.

Rondom het kristalletje van Antifebrine begint terstond, terwijl de vloeistof wordt ontkleurd, de vorming van donkerrood gekleurde, breede prismatische kristallen, met fijne, boomvormig vertakte uitloopers. Soms ook daartusschen breede, lichter gekleurde plaatjes (zie Fig. 18). Vooral die kristallen, die minder dik zijn, vertoonen, in gepolariseerd licht, een donker-bloedroode kleur.

Exalgine.

Het kristalletje van Exalgine wordt terstond opgelost, terwijl zich donkerroode droppels vormen. Kristalafscheiding heeft vooreerst niet plaats. Eerst na verloop van ± een uur heeft zich, rondom den droppel, een aanslag gevormd, waarin men, met sterker vergrooting (Z. A 5), kleine, ruitvormige plaatjes ontdekt. Langzamerhand beginnen ook dergelijke kristallen in den droppel te ontstaan. De werking op gepolariseerd licht is nauwelijks waarneembaar. Na verloop van langeren tijd (12 tot 24 uur) is de kristalvorming algemeen geworden. Men vindt dan groote, breede prismatische kristallen met weinig sprekenden scheeven hoek. Verder lange, fijne naalden, tot sierlijke pluimen gegroepeerd en kleine plaatjes, vierzijdig (recht- of scheefhoekig), ook zes- of achtzijdig (zie Fig. 18).

Voegt men geen zoutzuur toe, dan verloopt de reactie eenigszins anders. Ook dan wordt het kristalletje van Exalgine spoedig opgelost en treedt daarvoor in de plaats een praecipitaat, dat gedeeltelijk kristallijn (kleine plaatjes), gedeeltelijk amorf (droppels) is. Langzamerhand gaan ook deze plaatjes in droppels over. Na verloop van 12 tot 24 uur is ook hier algemeene kristalvorming opgetreden. Wederom groote, donkergekleurde, prismatische kristallen, verder talrijke, fraaie, bruinroode naalden en plaatjes van den bovenbeschreven vorm (echter niet zoo duidelijk).

Phenacetine.

De kristallen van Phenacetine blijven onaangetast; langzamerhand worden ze doortrokken met een donkerroode kleur. Na verloop van eenigen tijd zag ik, dat aan elk kristal van Phenacetine zich kleine, prismatische kristallen begonnen af te zetten. Ik twijfelde echter of ik hier wel met de iood-

platinaverbinding van Phenacetine te doen had, omdat ze zoo licht van kleur waren en ook de vloeistof er omheen niet werd ontkleurd. Ik achtte het daarom noodig een contrôleproef te nemen. Daartoe bracht ik een kristalletje van Phenacetine in een droppel van het mengsel van natriumiodide en verdund zoutzuur en werkelijk zag ik hier weldra, aan het kristal van Phenacetine, lichtgeel gekleurde, rechthoekige, prismatische kristallen aanschieten.

Methacetine.

Rondom het kristalletje van Methacetine ontstaan terstond donkerrood gekleurde, prismatische kristallen, boomvormig vertakt gegroepeerd. Ook hier en daar enkele lichter gekleurde plaatjes (zie Fig. 19). Deze kristallen zijn veel fijner dan bij Antifebrine en staan ook dichter op elkander. De werking op gepolariseerd licht is als bij Antifebrine.



M.

Fig. 19. M. Methacetine met chloorplatina-waterstofzuur en natriumiodide. Vergr.: Z. A 2.

Chloorgoudwaterstofzuur en Natriumiodide.

Bij het toepassen dezer reactie, moet men vooral voor een flinke overmaat van natriumiodide zorgen; het goudiodide kristalliseert, nog gemakkelijker dan platina-iodide, in dikke, zwarte naalden uit. Heeft men voor een genoegzame hoeveelheid natriumiodide gezorgd, dan zij men niet al te angstvallig met het toevoegen van chloorgoudwaterstofzuur, daar te weinig van het reactief tengevolge heeft, dat de reacties slechts traag en onvolkomen tot stand komen.

I.

Antifebrine.

Na de verwarming wordt de proefdroppel troebel en weldra beginnen zich, uit die troebeling, kristallen af te scheiden. Deze zijn niet scherp begrensd. Meestal zijn het lange en breede, geelgekleurde, onregelmatig gevormde kristallen, hier en daar tot boomvormig vertakte groepen vereenigd. Daartusschen enkele fraaie, donkergeel gekleurde naalden (zie Fig. 20). De grootere kristallen werken bijzonder sterk op gepolariseerd licht; de donkergekleurde naalden veel minder.

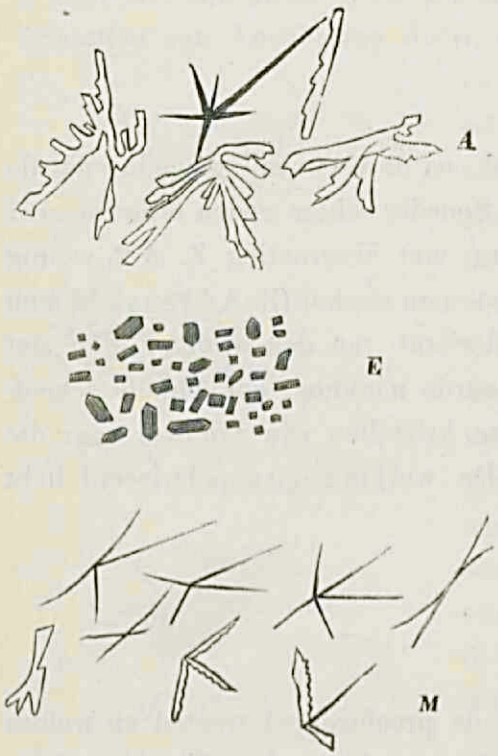


Fig. 20. A. Antifebrine, E. Exalgine, M. Methacetine met natriumiodide en chloorgoudwaterstofzuur.
Vergr: A. en M.: Z. A 2; E.: Z. A 5.

Exalgine.

Er ontstaat terstond een donkerbruingeel, kristallijn praecipitaat, bestaande uit bruine plaatjes en rechthoekige prisma's. Na de verwarming loopt het tot groote, donkerbruine droppels samen. Bij bekoeling scheiden zich weer donkerbruine plaatjes, van onregelmatigen vorm, af. Vergroot men sterker (Z. A 5)

en stelt men den microscoop scherp in op den onderkant van den droppel, dan ziet men ook beter gevormde plaatjes, als rechthoeken en enkele zes- of achthoeken (zie Fig. 20). De werking op gepolariseerd licht is tamelijk zwak.

Phenacetine.

De proefdroppel blijft, ook na de verwarming, gedurende de eerste oogenblikken helder. Spoedig echter treden tallooze, zeer kleine kristallen op, waaraan, met vergrooting Z. A 2, weinig vorm te herkennen is. Vergroot men sterker (Z. A 5) en richt men den microscoop op den onderkant van den droppel, dan ziet men kleine, lichtbruin gekleurde naaldjes, ook enkele scheefhoekige prisma's. De meeste kristallen zijn evenwel voor die vergrooting nog te klein. De werking op gepolariseerd licht is zeer duidelijk.

Methacetine.

Na de verwarming wordt de proefdroppel troebel en weldra scheiden zich, uit die troebeling, fraaie, geel gekleurde naalden af. De meeste zijn lang en fijn, soms stervormig gegroepeerd. Later ontstaan ook nog kristallen, die breeder zijn en dan min of meer onregelmatig (zie Fig. 20). De werking op gepolariseerd licht is zeer duidelijk. Het geheel geeft een beeld, dat totaal verschilt van hetgeen men bij Antifebrine waarneemt.

Na verloop van een paar uur beginnen al deze kristallen op te lossen en na 12 uur zijn ze geheel, of nagenoeg geheel, verdwenen.

II.

Antifebrine.

Aanvankelijk heeft geen reactie plaats. Spoedig worden de kristallen van Antifebrine doortrokken met een gele kleur en, na verloop van korten tijd, scheiden zich uiterst fraaie, scheefhoekige prisma's af. Zij zijn lichtgeel van kleur, weinig langer dan breed en sterk polariseerend (zie Fig. 21). De kristallen van Antifebrine worden slechts weinig aangetast, maar dezelfde lichtgele prisma's vormen zich langzamerhand ook aan de kristallen zelf. Soms schieten spoedig aan de kristallen van Antifebrine lange, fraaie, lichtgeel gekleurde naalden aan, waartusschen en waaraan zich dan later de bovengemelde prisma's ontwikkelen. De vloeistof wordt ontkleurd.

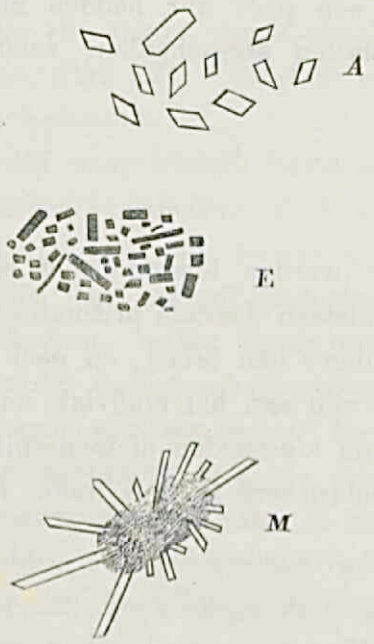


Fig. 21. A. Antifebrine, E. Exalgine, M. Methacetine met natriumiodide en chloorgoudwaterstofzuur. Vergr.: Z. A 5

Exalgine.

De kristallen van Exalgine worden terstond tot bruine droppels opgelost. Spoedig scheiden zich bruine, vierkante of min of meer onregelmatig gevormde plaatjes af, benevens kleine prisma's, meestal rechthoekig. Later ontstaan ook nog fraaie, donkerbruine naalden (zie Fig. 21). De werking op het gepolariseerde licht is flauw. De vloeistof wordt ontkleurd.

Phenacetine.

De kristallen van Phenacetine worden niet aangetast, ook niet na langeren tijd. Het eenige wat men ziet, is, dat de kristallen een lichtbruine kleur aannemen. De vloeistof wordt niet ontkleurd. Na verloop van een paar uur hadden zich eenige, weinige, lichtbruine kristallen afgescheiden, zonder bepaalden vorm.

Methacetine.

De kristallen van Methacetine worden terstond met een gele kleur doortrokken. Weldra ontstaan daaraan prismatische kristallen. Deze zijn vele malen langer dan breed, en geel of lichtbruin gekleurd. Deze prisma's zijn aan het eindvlak soms rechthoekig, meestal echter schuin afgesneden of toegespitst (zie Fig. 21). De werking op gepolariseerd licht is fraai. De vloeistof wordt ontkleurd.

Chloorplatinawaterstofzuur en Natriumbromide.

I.

Deze reactie verloopt voor Antifebrine, Exalgine en Methacetine geheel overeenkomstig aan de reactie met chloorplatinawaterstofzuur en natriumiodide. De kristalvorming komt evenwel slechts traag en onvolkomen tot stand en daarom is deze reactie niet aan te bevelen.

Anders daarentegen is het met

Phenacetine.

Er ontstaat, na de verwarming, eene, uit droppeltjes bestaande, troebeling. Spoedig volgt de afscheiding van talrijke kristallen. Die, welke het eerst ontstaan, zijn ook hier klein en weinig scherp van vorm. Later echter scheiden zich kristallen af, die veel grooter zijn en daardoor gemakkelijker waar te nemen. Het zijn fraaie, korte zuiltjes; soms ook ruitvormige plaatjes (zie Fig. 22). Vooral in gepolariseerd licht zijn zij duidelijk te herkennen.

Bij eene nadere beschouwing dezer kristallen, vooral met sterker vergrooting (Z. A 5), trok het mijne aandacht, dat ze kleurloos zijn, terwijl de omringende vloeistof geel gekleurd blijft. Dit gaf mij aanleiding om te onderzoeken, wat er zou gebeuren, indien ik de reactie geheel op dezelfde wijze uitvoerde, doch zonder toevoeging van chloorplatinawaterstofzuur. Daartoe werd een droppel der waterige oplossing van Phenacetine samengebracht met een droppel der verzadigde oplossing van broomnatrium in water en zacht verwarmd. Werkelijk zag ik nu weldra een afscheiding van volkomen dezelfde kristallen (zie Fig. 22). Toch schijnt de toevoeging van chloorplatinawaterstofzuur niet geheel en al zonder invloed te zijn, ten minste het maakte op mij den indruk, alsof daardoor de kristalafscheiding overvloediger wordt en de kristallen beter gevormd zijn.

Het volgde nu, als het ware van zelf, dat ook werd nagegaan, hoe de drie overige aniliden zich, bij gelijke behandeling, gedragen. Ik kreeg daarbij de volgende uitkomsten.

Antifebrine.

Na de verwarming ontstaat een, uit droppeltjes bestaande, troebeling. Spoedig scheiden zich hieruit talrijke, uiterst fraaie kristallen af. De meeste doen zich voor in den vorm

van een kort prisma, met zeldzaam scherp begrensde vlakken. Sommige zijn meer langgerekt en platter, als rechthoekige plaatjes, die de eigenaardigheid vertoonen, dat men daarin twee driehoeken ziet, waarvan de tophoeken naar elkander zijn gekeerd (zie Fig. 22). Hier en daar ook een kristalmassa, bestaande uit aan elkander gegroeide prisma's, die dan echter minder fraai gevormd zijn. De werking op gepolariseerd licht is zeer sterk.

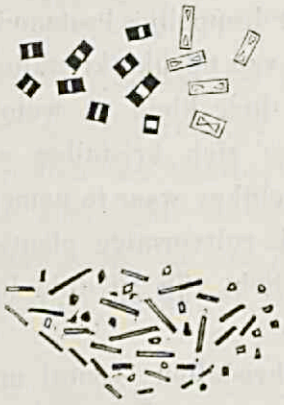


Fig. 22. A. Antifebrine, Ph. Phenacetine met natriumbromide. Vergr.: Z. A 5.

Exalgine.

Er heeft geen reactie plaats. Eerst na verloop van een uur, ziet men, bij beschouwing van den droppel in gepolariseerd licht, hier en daar zwak-glinsterende puntjes. Dit wijst dus op kristalletjes. Zij zijn echter zóó klein, dat men, ook met vergrooting Z. A 5, geen vorm kan onderscheiden.

Methacetine.

Na de verwarming ontstaat een flauwe troebeling, waaruit zich weldra boomvormig vertake kristalmassa's afscheiden. Hier en daar ook een enkel, vierkant plaatje.

II.

Antifebrine,

De kristallen blijven onaangetast. Eerst na verloop van 10 tot 15 minuten scheiden zich, rondom de kristallen van Antifebrine, breed-naaldvormige kristallen af, niet scherp begrensd, lichtgeel gekleurd en sterk polariseerend. De omringende vloeistof wordt ontkleurd.

Exalgine.

De kristallen van Exalgine worden terstond opgelost en laten eene, uit gele droppeltjes bestaande, troebeling achter. Kristalafscheiding heeft niet plaats.

Phenacetine.

Er heeft geen reactie plaats. Na verloop van een paar uur hadden zich onduidelijk stervormige, geelgekleurde kristalgroepjes, zonder bepaalden vorm, afgescheiden. De werking op gepolariseerd licht is fraai.

Methacetine.

De reactie verloopt als bij Antifebrine. De kristallen zijn hier iets beter gevormd. Men herkent eene prismatische structuur, met schuin afgesneden of toegespitste eindvlakken.

Chloorgoudwaterstofzuur en Natriumbromide.

I.

Men zorge, bij het uitvoeren van deze reactie, vooral voor een flinke overmaat van broomnatrium, omdat, indien dit niet in voldoende hoeveelheid voorhanden is, het goudbromide zich terstond in groote, bruine naalden begint af te scheiden. Men voegt, met een puntig glazen staafje, slechts zeer weinig chloorgoudwaterstofzuur toe. De verwarming geschiede op een zeer klein vlammetje en zeer voorzichtig, omdat broomnatrium minder hygroscopisch is dan ioodnatrium en er hier dus grooter gevaar voor het uitdrogen van het proefdroppeltje bestaat.

Antifebrine.

Na de verwarming ontstaat eene troebeling, uit kleine, donkergele droppeltjes bestaande, die later tot grootere droppels samenvloeien. Vorming van kristallen heeft niet plaats, ook niet na verloop van langeren tijd. Indien men bemerkt, dat de proefdroppel begint op te drogen, dan brenge men hem over op eene vochtige kamer. Want als de droppel te veel uitdroogt, zal er langzamerhand geen voldoende hoeveelheid broomnatrium, in opgelosten vorm, meer aanwezig zijn, om het goudbromide in oplossing te houden. Dan zullen zich ook hier natuurlijk de groote, bruine naalden van goudbromide afscheiden, hetgeen tot vergissing aanleiding zou kunnen geven. En dat dit werkelijk het geval is, daarvan kan men zich gemakkelijk overtuigen, door den droppel te laten opdrogen. Er ontstaan dan groote, bruine naalden. Een licht beademen van den droppel, waardoor men weer een voldoende hoeveelheid broomnatrium in oplossing brengt, is dan voldoende, om de naalden wederom terstond te doen verdwijnen.

Exalgine.

Er ontstaat terstond een donkerbruin praecipitaat, uit zeer kleine droppeltjes bestaande. Men roere den proefdroppel niet om. Weldra ziet men het amorfe praecipitaat kristallijn worden. De kleur der kristallen is van donkergeel tot donkerbruin. Aan deze kristallen is geen bepaalde vorm te herkennen. De werking op gepolariseerd licht is duidelijk.

Een andere droppel worde, onmiddellijk na de toevoeging van het reactief, verwarmd. Het praecipitaat loopt dan tot bruine droppels samen. Bij de bekoeling evenwel ontstaan spoedig wederom kristallijne afscheidingen, zonder bepaalden vorm. Beschouwt men den droppel, een weinig later, in

gepolariseerd licht, dan ziet men, dat ieder droppeltje kristallijn is geworden, zonder evenwel een bepaalden kristalvorm te vertoonen.

Phenacetine.

De proefdroppel blijft helder. Na de verwarming ontstaat eene nauwelijks waarneembare troebeling. Spoedig daarop echter volgt de afscheiding van talrijke, zeer fijne, fraaie naalden van donkerbruine kleur (zie Fig. 23). De werking op gepolariseerd licht is duidelijk waar te nemen, alhoewel zij niet bijzonder sterk is.

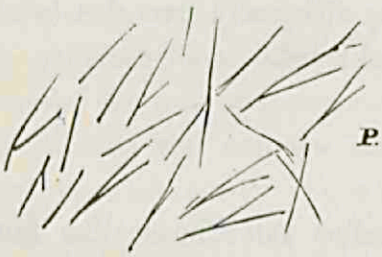


Fig. 23. P. Phenacetine met chloorgoudwaterstofzuur en natriumbromide. Vergr.: Z. A 2.

Methacetine.

Na de verwarming ontstaat eene troebeling, die tot gele droppels samenvloeit. Kristalvorming heeft niet plaats.

II.

Antifebrine.

Na verloop van eenigen tijd worden de kristallen van Antifebrine met een bruine kleur doortrokken. Langzamerhand worden de kristallen omgeven door eene, uit bruine droppeltjes bestaande, troebeling, waaruit zich, eerst na verloop van ± een uur, een onregelmatige, boomvormig vertakte kristalmassa afscheidt. De werking op het gepolariseerde licht is zwak.

Exalgine.

De kristallen van Exalgine worden terstond tot bruine

droppels opgelost. Spoedig ontstaat een, uit bruine droppeltjes bestaande, troebeling, waaruit zich kristallen, zonder bepaalden vorm, afscheiden. De kleur is van lichtgeel tot bruin. Vooral de lichtgele kristallen werken sterk op het gepolariseerde licht. Na verloop van eenigen tijd scheiden zich, in het overige gedeelte van den droppel, beter gevormde kristallen af. Dit zijn kleine, rechthoekige prisma's, niet veel langer dan breed, en eveneens lichtgeel tot bruin gekleurd.

Phenacetine.

Terstond schieten aan de kristallen van Phenacetine fijne, donkere naalden aan. De vorm der Phenacetine-kristallen blijft onveranderd. Langzamerhand echter maakt het den indruk, alsof het binnenste dezer kristallen wordt aangetast, en door een dicht vlechtwerk van donkerbruine naalden wordt ingenomen. De werking dezer naalden op gepolariseerd licht is zwak.

Methacetine.

De kristallen van Methacetine worden doortrokken met een bruine kleur. Daaromheen ontstaat weldra eene, uit bruine droppeltjes bestaande, troebeling. Na verloop van ± een uur scheiden zich, aan de kristallen van Methacetine, eenige zeer donkerbruine, niet fraai gevormde kristallen af. Bij sommige, die wat beter uitgegroeid zijn, herkent men eene prismatische structuur, met schuin afgesneden of toegespitst eindvlak. De werking op gepolariseerd licht is zwak.

Overzicht der verkregen resultaten.

Slaan wij een blik op de, in de voorgaande bladzijden, medegedeelde uitkomsten, dan blijkt daaruit ten duidelijkste, dat het, langs microchemischen weg, mogelijk is, deze vier, chemisch zoo nauw verwante stoffen, op gemakkelijke en eenvoudige wijze, tegelijk met absolute zekerheid van elkander te onderscheiden. Het zoude te ver voeren, voor al deze reacties nog eens op te sommen, welke onderscheidingskenmerken zij voor de vier aniliden aanbieden. Liever dan dit wil ik de verkregen uitkomsten in een tabel vereenigen. Daardoor verkrijgt men een gemakkelijk overzicht, terwijl dan tevens duidelijk in het oog springt, welke reacties het meest geschikt zijn, om een der aniliden van de drie andere te onderscheiden.

Evenals bij de beschrijving, zullen in deze tabel onder **1** worden vermeld de reacties in de versch bereide, niet gekookte, en onder **2** die in de gekookte oplossing in sterk zoutzuur.

Bij de reacties met chloorplatinawaterstofzuur en natriumiodide enz., onder

I. de reactie met de opgeloste stof.

II. de reactie met vaste stof.

Reagens ➠	Mayer's oplossing.	
	1.	2.
Antifebrine.	*Amorf praec., overgaande in naalden.*	Geen reactie.
Exalgine.	Amorf praec.	Amorf praec.
Phenacetine.	Geen reactie.	Geen reactie.
Methacetine.	Amorf praec.	Geen reactie.

Reagens ➠	Kwikchloride en natrium-iodide.	Kalium
		1.
Antifebrine.	*Fraaie, kleurlooze naalden.*	*Amorf, oranjegeel praec., waaruit groote, breede, donkerroode naalden, meestal ster- of boomvormig.*
Exalgine.	Amorf praec., tot droppels samenloopend.	Oranjerood, amorf praec.
Phenacetine.	Geen reactie.	*Proefdroppel helder. Spoedig talrijke, scheefhoekige prisma's*
Methacetine.	Zwak, amorf praec., tot droppels samenloopend.	Oranjegeel, amorf praec.

Ioodioodkalium.		Kwikchloride en natriumbromide.
1	2.	
Amorf praec., overgaande in, aanvankelijk goed gevormde, geel gekleurde naalden. Later minder duidelijk. Oplosbaar in water.	Geen reactie.	*Amorf praec., overgaande in fraaie naalden.*
Steenroode plaatjes van verschillenden vorm en naalden. *Onoplosbaar in water.*	*Kristallijn praec.*, als onder 1.	Amorf praec., tot droppels samenloopend.
Zeer kleine, fijne naaldjes van donkere kleur. Later grootere donkergele scheefhoekige prisma's. Oplosbaar in water.	*Kristallijn praec.*, als onder 1.	Kristallijn praecipitaat (?) (zie blz. 31).
Amorf praec., overgaande in boom- of vedervormige, geelgekleurde kristalmassa's. Oplosbaar in water.	Amorf. praec.	Amorf praec., tot droppels samenloopend.

...thiodide.	Kaliumcadmiumiodide.	
2.	1.	2.
Proefdroppel helder. Daarna vorming van onregelmatige, geelgekleurde kristalmassa's.	*Amorf praec., overgaande in groote, kleurlooze naalden.*	Geen reactie.
Reactie als onder 1.	Amorf praec., tot droppels samenloopend.	*Bij het opdrogen van den droppel kristallen als bij de reactie met ioodnatrium.*
Amorf praec, waaruit spoedig kristallen als onder 1, minder fraai gevormd.	Langzamerhand zwak, amorf praec.	Geen reactie.
Reactie als onder 1.	Amorf praec., tot droppels samenloopend.	Geen reactie.

Reagens ➸	Natriumiodide. 1 en 2.	Chloorg 1.
Antifebrine.	Geen reactie.	Zwakke troebeling.
Exalgine.	*Bruinroode plaatjes van verschillenden vorm, later breede naalden van lichtbruine kleur.*	Sterk. amorf praec., tot gele droppels samenloopend.
Phenacetine.	*Groote, fraaie, lichtgele naalden. later rechthoekige prisma's. Soms nog kleine ruitjes met zeer scherpen hoek.*	Langzamerhand een flauwe troebeling.
Methacetine	Geen reactie.	Terstond sterk, amorf praec. tot groote, gele droppels samenloopend. Rand later lichtpaars.

Reagens ➸	Chloorgoudwaterstofzuur en natriumiodide. I.	II.
Antifebrine.	Proefdroppel helder. Na de verwarming troebel Daarna afscheiding van geelgekleurde, onregelmatige kristallen, waartusschen hier en daar enkele goed gevormde naalden.	Kristallen van A. worden doo trokken met een gele kleur. N verloop van eenigen tijd fraai lichtgeel gekleurde, scheefhoekige prisma's.
Exalgine.	Terstond kristallijn praec., uit bruine plaatjes bestaande. Na de verwarming vervloeiend tot bruine droppels. Bij bekoeling weer kristallijn.	Kristallen van E. worden opg lost tot bruine droppels. Spoed afscheiding van onregelmatig plaatjes en kleine rechthoeki prisma's. Later fraaie, donke bruine naalden.
Phenacetine.	Proefdroppel helder. Na de verwarming eerst langzamerhand afscheiding van uiterst kleine naaldjes en scheefhoekige prisma's.	Kristallen van Ph. worden niet aangetast.
Methacetine.	Proefdroppel helder. Na de verwarming troebel. Afscheiding van fraaie, geelgekleurde naalden.	Kristallen van M. worden m een gele kleur doortrokken Daaraan ontstaan langere, prismatische kristallen.

...aterstofzuur.	Chloorplatinawaterstofzuur en natriumiodide.	
2.	I.	II.
Aanvankelijk geen reactie. Na het opdrogen van den druppel langzamerhand groen, steeds donkerder wordend.	Proefdroppel helder. Na de verwarming troebel. Daarna afscheiding van donkerbruin tot zwartgekleurde naalden.	Rondom kristal A donkerrocde, breede, prismatische kristallen, tot boomvormig vertakte groepen vereenigd.
Reactie als onder 1.	Terstond steenrood praec. Na de verwarming tot donkerroode droppels samenvloeiend. Na verloop van langen tijd kristalvorming. (Zie blz. 74).	Kristal E. wordt opgelost. Na ± een uur breede prisma's, fijne naalden en vierzijdige plaatjes.
Langzamerhand blauwgroen.	Proefdroppel helder. Na de verwarming langzamerhand een praec., schijnbaar amorf, in werkelijkheid zeer kleine naaldjes.	Geen reactie. (Zie blz. 75).
Violet, overgaande in blauwgroen	Proefdroppel helder. Na de verwarming troebel. Daarna afscheiding van onregelmatige, breede en korte naalden, soms ook donkerroode plaatjes. Daartusschen donkere, fijne naalden.	Rondom kristal M donkerroode, prismatische kristallen, boomvormig vertakt. Hier en daar plaatjes.

Chloorplatinawaterstofzuur en natriumbromide.		Natriumbromide, met de stof opgelost in water (zie blz. 81).
I.	II.	
= Reactie met H_2PtCl_6 + NaI. I.	Kristallen van A. blijven onaangetast. Na 10-15 minuten onregelmatige breed-naaldvormige kristallen.	Na de verwarming troebeling, uit droppels bestaande. *Daarna afscheiding van fraaie prisma's.*
= Reactie met H_2PtCl_6 + NaI. I.	Kristallen van E. worden tot bruine droppels opgelost. Geen kristalvorming.	Eerst na verloop van een uur kristallijn praec., zonder bepaalden vorm.
= Reactie met H_2PtCl_6 + NaI. I. De kristallen zijn hier grooter en doen zich voor als fraaie, korte zuiltjes (?). (Zie blz. 81.)	Geen reactie.	*Terstond na de verwarming afscheiding van talrijke kristallen. Vooral de later gevormde: fraaie, korte zuiltjes.*
= Reactie met H_2PtCl_6 + NaI. I.	Reactie = Antifebrine. De kristallen hier wat beter gevormd.	Na de verwarming flauwe troebeling, waaruit boomvormig vertakte kristalmassa's.

Reagens ➠	Chloorgoudwaterstofzuur en natriumbromide.	
	I.	II.
Antifebrine.	Proefdroppel helder. Na de verwarming troebel Geen kristalvorming.	Kristallen van A. blijven onaangetast. Na verloop van een uur, onregelmatige, boomvormig vertakte kristalmassa.
Exalgine.	Terstond een donkerbruin praec., overgaande in kristallen van dezelfde kleur, zonder bepaalden vorm.	Kristallen van E. terstond opgelost tot bruine droppels. Spoedig kristallen zonder bepaalden vorm. Na verloop van een uur, beter gevormde kristallen als kleine rechthoekige prisma's.
Phenacetine.	Proefdroppel helder. Na de verwarming slechts flauw troebel. *Spoedig afscheiding van talrijke, fijne, donkerbruine naalden.*	*Terstond schieten aan de kristallen van Ph. fijne, donkere naalden aan.*
Methacetine.	Proefdroppel helder. Na de verwarming troebel. Geen kristalvorming.	Kristallen van M. blijven onaangetast. Na verloop van een uur scheiden zich daaraan eenige donkergekleurde kristallen af, zonder bepaalden vorm.

Reagens ➠	Ammoniumvanadaat.	
	1.	2.
Antifebrine.	Geen reactie.	Groen.
Exalgine.	Gering, spoedig verdwijnend, amorf praec.	Geel, verdwijnend.
Phenacetine.	Geen reactie.	Donkerviolet; *tegelijkertijd talrijke, donkergekleurde, fijne naalden.*
Methacetine.	Geen reactie.	Donkerviolet.

Pikrinezuur. 1 en 2.	**Tannine.**	**Ammoniummolybdaat.**
Geen reactie.	Geen reactie.	Geen reactie.
Zwak, amorf praec., tot gele droppels samenvloeiend, weldra verdwijnend.	Amorf praec.	Amorf praec.
Geen reactie.	Geen reactie.	Geen reactie.
Geen reactie.	Geen reactie.	Geen reactie.

Phosphormolybdeenzuur.		**Natriumwolframaat.**
1.	2.	1 en 2.
Amorf praec.	Amorf praec., *overgaande in groengekleurde, prismatische kristallen.*	Zwak, amorf praec.
Amorf praec.	Amorf praec.	Sterker, amorf praec.
Amorf praec.	Amorf praec., *later hier en daar bruingekleurde kristalsterren.*	Zwak, amorf praec.
Amorf praec.	Reactie als bij Phenacetine.	Zwak, amorf praec.

Reagens ➠	Ferrocyaankalium. 1 en 2.	Ferricy 1.
Antifebrine.	Geen reactie.	Geen reactie.
Exalgine.	*Kristallijn praec. Sneeuwkristallen, afgewisseld door naaldjes en kleine vierkante plaatjes.*	*Kristallijn praec., bestaande uit min of meer regelmatige, vierzijdige plaatjes.*
Phenacetine.	Geen reactie.	Geen reactie.
Methacetine.	Geen reactie.	Amorf praec., *terstond overgaande in kleine kuben.*

Reagens ➠	Kaliumbichromaat. 1.	2.
Antifebrine.	*Terstond groote, gele naalden.*	Donkergroen.
Exalgine.	Amorf praec.. tot gele droppels samenloopend.	Reactie als onder 1.
Phenacetine.	Geen reactie.	Paars; later kristalvorming. (Zie blz 35.)
Methacetine.	*Na eenige minuten talrijke, kruisvormige kristallen.*	Donkerpaars. Later kristalvorming.

alium.	Chroomzuur.	
2.	1.	2.
Donkergroen.	*Kristallijn praec., bestaande uit fraaie, fijne naalden.*	Donkergroen.
Fijnkorrelig praec, kristallijn wordend. Sneeuwkristallen; naaldjes; ruitvormige plaatjes en kleine prisma's.	Amorf praec., tot groote, gele droppels samenloopend.	Reactie als onder 1.
Donkerpaars. Later fraaie, kleurlooze prisma's.	Geen reactie.	Lichtpaars, verdwijnend; later onregelmatige ruitjes.
Donkerviolet; terstond donkerviolette kuben; later kleurlooze prisma's.	*Amorf praec.; later fraaie, kruisvormige kristallen.*	Donkerpaars, verdwijnend; later ruitvormige kristallen.

Kaliumpermanganaat.	
1.	2.
Zwak, amorf, lichtbruin praec.	Donkergroen.
Geen reactie.	Donkergeel, lichter wordend, dan verdwijnend.
Geen reactie.	Flauw paars.
Geen reactie.	Lichtpaars.

Reagens ➳	Kaliumchloraat.	
	1.	2.
Antifebrine.	Amorfe troebeling; *later boomvormig vertakte kristalmassa.*	Wijnrood, overgaande in donkerrood, paars, donkerblauw ten slotte groen.
Exalgine.	Geen reactie.	Geen reactie.
Phenacetine.	*Spoedig kleine prisma's en naalden, aanvankelijk goed gevormd, later minder scherp.*	Amorf praec., daaromheen violette kleur. Daarna kleine sterren. Bij het opdrogen van den droppel, kruis- en ruitvormige kristallen.
Methacetine.	Amorf praec., *waaruit later kristalrozetten.*	Reactie als bij Phenacetine.

Reagens ➳	Kaliumchloraat en natriumbromide.	
	1.	2.
Antifebrine.	Amorf praec. *terstond overgaande in fraaie, fijne naalden.*	Aanvankelijk geen reactie. *Spoedig afscheiding van fraaie naalden.*
Exalgine.	Amorf praec., tot gele droppels samenloopend.	Reactie als onder 1.
Phenacetine.	Amorf praec.	Reactie als onder 1.
Methacetine.	Amorf praec., *waaruit boomvormig vertakte kristalmassa's en kleine kristalrozetten.*	Violette kleur met amorf praec. tot paarse droppels samenloopend. *Na het opdrogen kleine, kruisvormige kristallen*

Bromium.

1.	2.
Midden in den proefdroppel terstond een kristallijne massa, zonder bepaalden vorm. Daartusschen en in den rand van den droppel kleine naalden. Later de kristallijne massa ook naaldvormige structuur.	*Terstond tallooze, fraaie, kleurlooze naalden.*
Tot gele droppels samenloopende troebeling. Later kristallijne massa, zonder bepaalden vorm.	Donkergele droppels, kristallijn wordend. Later wederom vervloeiend. Ten slotte onregelmatige kristalmassa, na verloop van tijd verdwijnend.
Proefdroppel spoedig troebel door kleine, gele droppels. Later kristallijn praec, zonder scherpen vorm.	Proefdroppel troebel door kleine, gele droppels. Later uiterst kleine, min of meer regelmatige, ruitvormige kristallen van lichtgele kleur.
Proefdroppel spoedig troebel door kleine, gele droppels *Later vorming van prachtige, groote, kleurlooze sterren*	Proefdroppel troebel door olijfgroene droppeltjes. Spoedig ondoorzichtig. Later meer opheldérend, tevens, in den vrij komenden rand, talrijke, lichtgeel gekleurde, kruisvormige kristallen.

Onderzoek van Mengsels.

Nadat het dus was gelukt eene reeks van microchemische reacties te vinden, waardoor men in staat is, de vier genoemde aniliden gemakkelijk en met absolute zekerheid van elkander te onderscheiden, werd het onderzoek in deze richting uitgebreid, dat werd nagegaan, in hoeverre de opgegeven reacties bruikbaar zijn, indien deze vier stoffen gemengd voorkomen. Daar de tijd ontbrak om de talrijke, tusschen vier stoffen mogelijke, combinaties ieder afzonderlijk te onderzoeken, achtte ik het het doelmatigste, om terstond het meest gecompliceerde geval te nemen, nl. een mengsel der vier stoffen. Tot dat doel mengde ik, van ieder der vier stoffen eene gelijke hoeveelheid, nauwkeurig ondereen. Dit mengsel, waarin dus ieder der aniliden tot een gehalte van 25 % voorkomt, zal **A** worden genoemd. Verder maakte ik nog vier mengsels, ook uit gelijke deelen der stoffen bestaande, waarin telkens een der vier aniliden niet voorkomt. Het doel, waarmede deze mengsels werden gemaakt, is duidelijk. Zij zullen voor de contrôleproeven dienen.

Mengsel	**A**	gelijke deelen		A. E. Ph. en M.
„	**B**	„	„	A. E. en Ph.
„	**C**	„	„	A. Ph. en M.
„	**D**	„	„	E. Ph. en M.
„	**E**	„	„	A. E. en M.

Om in mengsel **A** ieder der samenstellende stoffen op te sporen, komen natuurlijk, in de eerste plaats, zulke reactieven in aanmerking, die òf met de drie andere geen reactie, òf met de te zoeken stof een kristallijn-, met de andere een amorf praecipitaat geven. Reeds aanstonds stuitte ik hier op

een groote moeilijkheid. Het bleek namelijk, dat een kristallijn praecipitaat niet ontstaat, indien een der aanwezige stoffen met dat reactief een amorf praecipitaat geeft. Men wacht te vergeefs op de afscheiding der kristallen; de proefdroppel droogt op, zonder dat het gewenschte, kristallijne praecipitaat te voorschijn komt.

Om aan deze moeilijkheid te ontkomen, ging ik uit van de gedachte, het amorfe praecipitaat in het een of ander oplosmiddel op te lossen, in de hoop, dat zich, na de verdamping van dat oplosmiddel, de kristallen zouden afscheiden. Werkelijk gelukte dit in vele gevallen. In andere gevallen liet dit hulpmiddel echter in den steek; dan werd de een of andere kleine kunstgreep toegepast, zooals ter gelegener plaatse zal worden aangegeven.

Al de beschreven reacties werden beproefd, doch ik heb alleen die vermeld, welke een gunstig resultaat opleverden.

Over het algemeen werden de reacties uitgevoerd op de wijze, zooals vroeger is beschreven. De oplossing van de mengsels in zoutzuur werd steeds zóó gemaakt, dat het in bewerking genomen gedeelte geheel werd opgelost, teneinde in de procentische verhouding geene verandering te brengen. Om echter, bij aanwezigheid van het moeilijk oplosbare Phenacetine, de oplossing niet al te zeer te moeten verdunnen, geschiedde dit soms onder zachte verwarming. Terstond werd dan in koud water afgekoeld en nauwkeurig nagegaan of zich nu geen kristallen hadden afgescheiden. Geschiedde dit, dan werd nog, droppelsgewijze, zóóveel zoutzuur toegevoegd, als noodig was, om alles in oplossing te houden.

Antifebrine.

Phosphormolybdeenzuur.

Een klein droppeltje der gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **A**, wordt op een objectglaasje gebracht en daarbij een weinig der oplossing van phosphormolybdeenzuur gevoegd. Er ontstaat een amorf praecipitaat, waaruit zich, ook na verloop van langen tijd, geen kristallen van het reactieproduct van Antifebrine afscheiden. De proefdroppel wordt nu omgeroerd met een droppel spiritus van 10 %. Het praecipitaat lost geheel, of nagenoeg geheel op. Langzamerhand ziet men dat zich, eerst aan den rand, later ook midden in den droppel, de typische prisma's van Antifebrine met phosphormolybdeenzuur afscheiden. Vooral in gepolariseerd licht zijn ze goed te onderscheiden. Bovendien ontstaan ook nog fijne, bruine naalden, tot ster- of pluimvormige groepen vereenigd, afkomstig van Phenacetine en Methacetine. Deze zijn echter voor de waarneming niet hinderlijk.

Nadat dus was uitgemaakt, dat men op deze wijze de moeilijkheid, gelegen in het verhinderen der kristalafscheiding door het amorfe praecipitaat, kan ontgaan, werd nog nagegaan of er invloeden waren, waardoor deze reactie zou kunnen worden gestoord. Het is noodzakelijk dat de oplossing van het reactief zoo geconcentreerd mogelijk zij. Men verdunne daarom de oplossing slechts zóólang, totdat met sterk zoutzuur nog even een praecipitaat ontstaat. Dit praecipitaat hindert niet. De reactie komt het beste tot stand, indien men een kleine overmaat van het reactief toevoegt. Om na te gaan of soms de overmaat van het reactief hinderlijk bij de waarneming zou kunnen zijn, werd een blinde proef genomen, die geheel op dezelfde wijze werd uitgevoerd. Het bleek dat zich ook hier, aan den rand van den droppel, kristallen vormden, nooit echter

midden in den droppel. Deze kristallen doen zich voor als onregelmatige plaatjes, tot verwarde groepen opeengehoopt, nooit in den vorm der voor Antifebrine kenmerkende prisma's. Vergissing is bovendien totaal uitgesloten, indien men gebruik maakt van gepolariseerd licht. Daarop oefenen de kristallen, uit het reactief ontstaande, absoluut geen werking uit, terwijl, zooals wij gezien hebben, dit met de kristallen van Antifebrine met phosphormolybdeenzuur wel het geval is.

Verder werd nagegaan, welke invloed spiritus van 10 % op de praecipitaten der stoffen afzonderlijk uitoefent.

Het volgende resultaat werd verkregen:

Antifebrine.

De eenmaal gevormde kristallen worden door toevoeging van spiritus van 10 % niet aangetast. Bij verdamping van den spiritus ontstaan nog veel meer kristallen, echter niet zoo breed als de eerstgenoemde, doch fraaier van vorm.

Exalgine.

Het amorfe praecipitaat wordt gedeeltelijk opgelost, doch scheidt zich ook weer amorf af.

Phenacetine en *Methacetine.*

Het praecipitaat wordt nagenoeg geheel opgelost en scheidt zich, na verdamping van den spiritus weer af, gedeeltelijk in den vorm van fijne naalden, tot ster- of pluimvormige groepen vereenigd.

Uit deze proeven blijkt dus, dat de toevoeging van spiritus van 10 %, bij Exalgine, Phenacetine en Methacetine, niet van dien invloed is, dat zich kristallen vormen, die aanleiding zouden kunnen geven tot verwarring met Antifebrine.

Door toevoeging van spiritus van 20 % bereikt men het doel ook. De kristallen zijn dan echter minder talrijk en minder fraai gevormd. Nog ongunstiger resultaat verkrijgt men met spiritus van nog grooter alcoholgehalte.

Ook met andere oplosmiddelen werden in deze richting proeven genomen, met het volgende resultaat:

chloroform is voor dit doel minder geschikt dan spiritus,
benzol nog minder,
aether ongeschikt,
aether aceticus ongeschikt,
zwavelkoolstof ongeschikt.

Zeer doelmatig bleek petroleumaether te zijn. De wijze van bewerking is deze, dat men het praecipitaat snel en sterk omroert met een staafje, waaraan zich een droppel petroleumaether bevindt. Soms moet men, wegens de snelle verdamping van den petroleumaether, de bewerking nog eens herhalen. Er scheiden zich dan talrijke, fraaie, prismatische kristallen af. Indien de kristalvorming zich soms wat lang laat wachten, kan men deze gemakkelijk inleiden, door, met een puntig glazen staafje, nog een weinig van het reactief toe te voegen.

Ook bleek uit, in dien zin genomen, proeven, dat petroleumaether geen storenden invloed uitoefent op de praecipitaten der stoffen afzonderlijk.

Een contrôleproef met mengsel **D** bevestigde bovendien nog de bruikbaarheid van deze reactie.

Kaliumbichromaat.

Komt Antifebrine alléén met Exalgine gemengd voor, dan kan men met goed gevolg gebruik maken van de groene kleur, die in de gekookte oplossing in sterk zoutzuur met kaliumbichromaat ontstaat.

Anders wordt het, wanneer in het mengsel ook nog Phena-

cetine of Methacetine, of beide voorkomen. Door de paarse kleur, die deze laatste met dit reactief aannemen, wordt het waarnemen der groene kleur van Antifebrine onmogelijk. Een kleine kunstgreep maakt het echter mogelijk, om ook in een dergelijk mengsel, met dit reactief, Antifebrine aan te toonen. Men laat de reactie eenige seconden tijd om goed tot stand te komen en voegt dan een droppel absoluten alcohol toe. Terstond spreidt de droppel zich over het voorwerpglaasje uit, de paarse kleur verzwakt aanmerkelijk en men kan nu duidelijk het amorfe, groen gekleurde praecipitaat waarnemen.

Hetzelfde resultaat bereikt men ook door herhaalde toevoeging van een droppel aether aceticus of chloroform.

Minder geschikt bleken petroleumaether en aether, terwijl zwavelkoolstof en benzol voor dit doel geheel ongeschikt bleken te zijn.

Ter contrôle werd nog nagegaan of absolute alcohol, aether aceticus en chloroform soms kleurverandering teweeg brengen bij de reacties van Phenacetine en Methacetine, hetgeen niet het geval bleek te zijn.

Ammoniumvanadaat.

In een mengsel van Antifebrine en Exalgine kan men Antifebrine aantoonen door middel van de groene kleur, die met dit reactief in de gekookte oplossing in sterk zoutzuur ontstaat.

Komt in het mengsel ook nog Phenacetine en Methacetine voor, dan is de violette kleur zóódanig overheerschend, dat van het groen niets te zien is. Langzamerhand echter ziet men een amorf praecipitaat ontstaan en wordt de violette kleur allengs lichter. Dan kan men duidelijk waarnemen, dat het amorfe praecipitaat groen gekleurd is.

Nog beter kan men de aanwezigheid van Antifebrine opsporen, indien men als volgt te werk gaat: men laat den

droppel een paar minuten aan zichzelven over, zonder om te roeren. Wanneer het amorfe praecipitaat zich goed heeft gevormd, voegt men een droppel absoluten alcohol toe. Men ziet nu de vloeistof, met de violette kleur, zich over het voorwerpglaasje verspreiden. Het amorfe praecipitaat blijft liggen en nu kan men zeer duidelijk de groene kleur waarnemen.

Ook chloroform en aether aceticus kan men tot dat doel gebruiken. Na, zooals boven is gezegd, gehandeld te hebben, beweegt men, na toevoeging van een droppel chloroform of aether aceticus, het voorwerpglaasje heen en weer en laat nu het oplosmiddel van het praecipitaat afloopen. Deze bewerking herhaalt men eenige malen, waardoor men, als het ware, de violette kleur uittrekt. Men kan nu duidelijk de groene kleur van het praecipitaat waarnemen, die echter in dit geval een flauw tintje naar blauw heeft.

Benzol, zwavelkoolstof, petroleumaether en aether, bleken niet geschikt te zijn voor dit doel.

Ter contrôle werd nog nagegaan of absolute alcohol, chloloform en aether aceticus ook van invloed waren op de kleurreactie van Exalgine, Phenacetine en Methacetine afzonderlijk, hetgeen niet het geval was.

Ferricyaankalium.

In een mengsel van Antifebrine en Exalgine kan men door middel van dit reactief in de gekookte, zoutzure oplossing gemakkelijk Antifebrine aantoonen. Tusschen het kristallijne praecipitaat van Exalgine ziet men duidelijk het groene, amorfe praecipitaat van Antifebrine. Het beste met sterker vergrooting (Z. A 5).

Komt in het mengsel ook nog Phenacetine en Methacetine voor, dan laat deze reactie in den steek. Het violet over-

heerscht het groen. Ook kan men, door toevoeging van het een of ander oplosmiddel, de groene kleur niet duidelijk te voorschijn brengen.

Kaliumpermanganaat.

Bestaat het mengsel alleen uit Antifebrine en Exalgine, dan kan men door middel van deze reactie Antifebrine in de gekookte, zoutzure oplossing aantoonen. De gele kleur van Exalgine verdwijnt spoedig en men kan nu het groene praecipitaat van Antifebrine duidelijk waarnemen.

Komt echter in het mengsel ook nog Phenacetine en Methacetine voor, dan is deze reactie voor Antifebrine volkomen onbruikbaar. Van de groene kleur is niets te bespeuren.

Kaliumchloraat.

In de gekookte, zoutzure oplossing, komt deze reactie voor Antifebrine ook in mengsels tot stand. De opvolging der kleuren is duidelijk zichtbaar. Het donkerblauw blijft echter veel langer bestaan, dan wanneer men met Antifebrine alléén te doen heeft. Toch kan men, vooral op plaatsen, waar de kleur wat lichter is, duidelijk waarnemen, dat het, zich afscheidende, amorfe praecipitaat een groene kleur heeft. Men laat den proefdroppel vervolgens, zonder om te roeren, zóólang liggen, totdat het praecipitaat zich goed heeft afgescheiden en voegt dan een droppel absoluten alcohol toe. De droppel spreidt zich over het objectglaasje uit, en de groene kleur van het praecipitaat wordt nu duidelijk zichtbaar.

Een gelijk resultaat verkrijgt men door toevoeging van een droppel aether aceticus, benzol of chloroform. Met moet den proefdroppel niet omroeren, omdat dan het praecipitaat samenpakt en de kleur niet meer is waar te nemen. Vooral na

verloop van een paar minuten, als de blauwe kleur begint te verzwakken, kan men de groene kleur van het praecipitaat goed zien.

Minder geschikt zijn zwavelkoolstof, aether en petroleumaether.

Kaliumchloraat en Natriumbromide.

1. Versch bereide oplossing.

Komt Antifebrine voor niet meer dan 25 % in het mengsel voor, dan heeft er geene afscheiding der naalden plaats. Er ontstaat een amorf praecipitaat, dat tot droppels samenloopt. Men voegt nu een droppel spiritus van 10 % toe. Het praecipitaat lost gedeeltelijk op en spoedig scheiden zich talrijke, fraaie naalden af. Bij hooger Antifebrine-gehalte van het mengsel, ontstaan de naalden ook zonder toevoeging van spiritus. Men verhindere door middel van de vochtige kamer het opdrogen van den droppel.

Hetzelfde resultaat verkrijgt men met spiritus van 20 % of 30 %. Spiritus van hooger alcoholgehalte dan 30 %, moet men niet gebruiken. De naalden ontstaan dan ook wel, doch de droppel wordt over het objectglaasje uitgespreid, waardoor de naalden den tijd en de gelegenheid missen om zich in behoorlijken vorm af te scheiden.

Proeven, in deze richting genomen, met de andere oplosmiddelen, leidden tot geen resultaat. Ook door toevoeging van een droppel water kan men de afscheiding der naalden te voorschijn roepen; zij zijn dan echter weinig in aantal en onvolkomen gevormd.

Om nu uit te maken, of de afscheiding dezer naalden, werkelijk aan de aanwezigheid van Antifebrine was toe te schrijven, werd een contrôleproef genomen met mengsel **D.** Er heeft hier geen afscheiding van naalden plaats, ook niet na

verloop van langen tijd, als men zorg draagt, dat de proefdroppel niet kan opdrogen. Bij het opdrogen van den droppel ontstaan (vooral als men spiritus van hooger dan 10 % alcoholgehalte heeft gebruikt) kleine kristalrozetten, die men aan de aanwezigheid van Methacetine moet toeschrijven.

Men heeft dus in deze reactie een middel om Antifebrine in mengsels aan te toonen.

2. Vooraf gekookte oplossing.

Zooals wij vroeger hebben gezien, ontstaan bij deze reactie voor Antifebrine, fraaie naalden. In de gekookte oplossing in sterk zoutzuur van mengsel **A**, verloopt de reactie eenigszins anders. Er ontstaat een violette kleur, gevolgd door een amorf praecipitaat. Terwijl nu de kleur allengs meer olijfgroen wordt, begint het reactieproduct van Antifebrine zich af te scheiden; eerst enkele afzonderlijke naalden, spoedig echter als een boomvormig vertakte kristalmassa.

Fraaier kan men deze reactie dan ook tot stand doen komen, indien men, vóór het inbrengen van het kristalletje van kaliumchloraat, een droppel spiritus van 10 % of 20 % toevoegt. Er ontstaat dan een lichtviolette kleur en een zwak, amorf praecipitaat. De kleur wordt allengs donkerder, terwijl zich talrijke naalden afzonderlijk afscheiden. Na verloop van eenigen tijd voegen ook deze zich tot een boomvormig vertakte kristalmassa samen.

Ter contrôle werd de reactie met de gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **D** geheel op dezelfde wijze uitgevoerd. Er volgde hier geen afscheiding van naalden, alleen konden, bij het opdrogen van den droppel, de kruisvormige kristallen van Methacetine worden waargenomen. Hiermede is dus het bewijs geleverd, dat de kristalvorming moet worden toegeschreven aan de aanwezigheid van Antifebrine.

Exalgine.

Ioodioodkalium.

In de zoutzure oplossing van mengsel **A**, ontstaat door ioodioodkalium een amorf praecipitaat. Na verloop van eenigen tijd echter en vooral als men den proefdroppel, met een platinadraad, voortdurend omroert, beginnen zich kleine kristallen af te scheiden. Aan deze kristallen herkent men terstond den typischen vorm van het reactieproduct met Exalgine. Hier en daar vindt men ook enkele scheefhoekige prisma's, die waarschijnlijk aan de aanwezigheid van Phenacetine hun ontstaan te danken hebben. Ten einde nu het bewijs te leveren, dat men hier werkelijk met Exalgine te doen heeft, werd gebruik gemaakt van de eigenschap, dat de praecipitaten van Antifebrine, Phenacetine en Methacetine in water oplossen; dat van Exalgine echter niet.

Terstond na de toevoeging van ioodioodkalium, als het praecipitaat nog amorf is, voegt men een klein droppeltje water toe. Men ziet nu het praecipitaat gedeeltelijk oplossen. Dat gedeelte, hetwelk niet oplost, wordt terstond kristallijn; men kan duidelijk de vormen van het reactieproduct met Exalgine herkennen.

Om verder te bewijzen, dat men, door middel van deze reactie, Exalgine in mengsels kan aantoonen, werd een contrôleproef genomen met de zoutzure oplossing van mengsel **C**. Er ontstaat een amorf praecipitaat. Weldra echter scheiden zich daaruit kristallen af. De lichtgele kleur, de weinig scherpe vorm en de sterke werking op het gepolariseerde licht, doen terstond zien, dat deze kristallen afkomstig zijn van Antifebrine en Methacetine. Daartusschen ziet men kleine, fijne naaldjes van donkerder kleur, die de aanwezigheid van Phenacetine aantoonen. Voegt men nu hierbij een drop-

peltje water, dan ziet men dat de kristallen daardoor spoedig worden aangetast. Na verloop van eenigen tijd lossen ze geheel op, hetgeen men kan bespoedigen door den droppel met een puntig glazen staafje om te roeren.

Op deze wijze is dus het bewijs geleverd, dat men, door middel van de reactie met ioodioodkalium, Exalgine in mengsels kan aantoonen.

Met nog grootere mate van zekerheid kan, door deze reactie, de aanwezigheid van Exalgine worden aangetoond, indien men de zoutzure oplossing van mengsel **A** vooraf gedurende eenige minuten kookt. De voor Exalgine karakteristieke kristallen treden dan zeer duidelijk op.

Ter contrôle werd de reactie ook nog uitgevoerd met de gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **C**. Er had in deze oplossing met ioodioodkalium geen reactie meer plaats. Eerst bij het opdrogen van den droppel, scheiden zich, aan den rand, eenige kristallen van het reactieproduct met Phenacetine af. Een klein droppeltje water is echter voldoende, om deze weer terstond te doen verdwijnen.

Ferrocyaankalium.

Deze zeer kenmerkende reactie kan ook gebruikt worden om Exalgine in mengsels aan te toonen. De reactie komt in mengsels evenwel trager tot stand, dan wanneer men ze op zuiver Exalgine toepast, zoodat men dan ook nooit moet verzuimen om de vochtige kamer te gebruiken. Wat den vorm der kristallen betreft, zoo treden de sneeuwkristallen meer op den achtergrond en wordt de hoofdmassa van het kristallijne praecipitaat ingenomen door vierkante en ruitvormige plaatjes.

Zeer fraai komt deze reactie ook tot stand, indien men de zoutzure oplossing van mengsel **A** vooraf gedurende eenige minuten kookt.

De grillige vormen der sneeuwkristallen treden dan ook weer beter op, terwijl zich tevens prismatische, soms naaldvormige, kristallen afscheiden, die echter niet scherp begrensd zijn.

Een contrôleproef werd genomen zoowel met de gekookte, als met de niet gekookte oplossing in sterk zoutzuur van mengsel **C**. In beide gevallen hadden zich, ook na langer verblijf op de vochtige kamer, geen kristallen afgescheiden.

Ferricyaankalium.

Zooals wij vroeger bij de beschrijving der reacties hebben gezien, gebruikt men, bij deze reactie voor Exalgine, de verdunde oplossing van het reactief. In de zoutzure oplossing van mengsel **A** heeft, bij gebruik van de vochtige kamer, met de verdunde oplossing van ferricyaankalium, geen reactie plaats. Bedient men zich van de geconcentreerde oplossing van het reactief, dan verschijnen terstond in de zoutzure oplossing van mengsel **A**, geel gekleurde, kubische kristallen. De totale afwezigheid van eenige werking op gepolariseerd licht, in verband met den kristalvorm (kubus, soms ook octaëder), doet deze kristallen terstond herkennen als het reactieproduct met Methacetine. De sterk polariseerende, gele plaatjes, zooals ze voor Exalgine zijn beschreven, scheiden zich niet af.

Anders wordt het geval, wanneer men de zoutzure oplossing van mengsel **A**, vooraf gedurende eenige minuten kookt. Voert men nu de reactie uit (met de verdunde oplossing van het reactief), dan ontstaat een paarse kleur. Terstond evenwel volgt de afscheiding van kristallen; de meeste hebben den vorm van zuivere ruiten, sommige zijn meer langgerekt, doch blijken, bij nadere beschouwing, plaatjes te zijn, die men op den smallen kant ziet. Alle oefenen eene sterke werking op het gepolariseerde licht uit. Hoewel bij zuiver Exalgine de kristallen geel gekleurd

zijn, zoo nemen zij hier, door de aanwezigheid der andere aniliden, een lichtpaarse kleur aan. Vooral kan men deze kristallen duidelijk waarnemen, als men den proefdroppel eenigen tijd op de vochtige kamer laat liggen. De violette kleur trekt dan langzamerhand weg en de kristallen komen des te fraaier uit. Laat men den proefdroppel langzaam opdrogen, dan scheiden zich, na verloop van eenigen tijd, kleurlooze prisma's af, tengevolge van de aanwezigheid van Phenacetine en Methacetine. Men kan nu, door middel van het gepolariseerde licht, deze prisma's, die zwak polariseeren, duidelijk onderscheiden van de bovengenoemde, meer langgerekte kristallen van Exalgine, die sterk polariseeren.

Bij een contrôleproef met de gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **C**, traden deze kristallen niet op, zoodat derhalve is bewezen, dat men, met ferricyaankalium in de gekookte, zoutzure oplossing, Exalgine in mengsels kan aantoonen.

Natriumiodide.

Voegt men bij de niet gekookte oplossing in sterk zoutzuur van mengsel **A**, een weinig eener verzadigde oplossing van natriumiodide, dan ziet men aanvankelijk geen reactie optreden. De vorming der, voor Exalgine beschreven, kristallen komt niet tot stand. Na verloop van eenigen tijd evenwel, ziet men, beginnend aan den rand van den proefdroppel, zich fraaie, lichtgeel gekleurde naalden afscheiden, die sterk op het gepolariseerde licht werken. Terstond rees het vermoeden, dat men hier te doen heeft met het reactieproduct van Phenacetine, welk vermoeden werd bevestigd door een contrôleproef met mengsel **E**, waarbij absoluut geen kristalvorming optrad. Op deze wijze kan dus Phenacetine in mengsels worden aangetoond.

Kookt men echter de zoutzure oplossing van mengsel **A** vooraf gedurende eenige minuten, dan verloopt de reactie anders.

Weldra treden fraaigevormde kristallen op, waarin men terstond het typische reactieproduct van Exalgine herkent. Langzamerhand worden deze kristallen nog grooter en duidelijker. Bij eenige oefening ziet men nu echter ook daartusschen kristallen optreden van veel lichter kleur (lichtgeel), die zich steeds voordoen in den vorm van rechthoekige prisma's. Beter nog kan men beide soorten van kristallen van elkander onderscheiden, indien men een sterker vergrooting (Z. A 5) gebruikt en vooral, indien men, bij zwakke vergrooting, het licht polariseert. De kristallen van Exalgine werken daarop nagenoeg niet (alleen ziet men, dat de kleur donkerbloedrood wordt), terwijl de kristallen van Phenacetine daarop sterk werken. Men heeft dus in den vorm, de kleur en de sterke werking op gepolariseerd licht der kristallen van Phenacetine, drie kenmerken, waardoor men ze duidelijk van die van Exalgine kan onderscheiden.

Deze laatste reactie komt nog veel fraaier tot stand, indien men, in plaats van de verzadigde oplossing van natriumiodide, sterk ioodwaterstofzuur gebruikt. Wegens de gemakkelijke ontleedbaarheid, is het niet raadzaam dit laatste in voorraad te houden. Men kan het op de volgende wijze gemakkelijk en op de goede sterkte ex tempore bereiden: 1.5 gram wijnsteenzuur wordt opgelost in 3 gram water en daarbij gevoegd 1.7 gram kaliumiodide. De omzetting heeft plaats volgens de formule:

$$C_4H_6O_6 + KI = HI + C_4H_5KO_6.$$

Na eenigen tijd geschud te hebben, wordt het gevormde kaliumhydrotartraat afgefiltreerd en het filtraat in een geel fleschje bewaard.

Voegt men bij de gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **A**, een weinig van bovengenoemd reactief, dan heeft de reactie onmiddellijk plaats. Wanneer soms de kristallen zich niet terstond afscheiden, dan kan men dit bespoedigen door

zacht te verwarmen. De kristallen zijn grooter, dan wanneer men ioodnatriumoplossing gebruikt, en Exalgine en Phenacetine zijn nu vooral duidelijk naast elkander te onderscheiden.

Ook voor de reactie in de niet gekookte oplossing van mengsel **A**, kan men ioodwaterstofzuur in plaats van ioodnatrium gebruiken. Weliswaar zijn de naalden dan niet zoo scherp gevormd, doch na verloop van eenigen tijd, scheiden zich bovendien nog fraaie, lichtgele (sommige donkergele) ruitjes met zeer scherpen hoek af, die op het gepolariseerde licht sterk werken en voor Phenacetine zeer kenmerkend zijn.

Beter is het om, voor deze laatste reactie, een meer verdund ioodwaterstofzuur te gebruiken. Bij de bereiding neme men dan 6 in plaats van 3 gram water. Men verkrijgt dan ook in de niet gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **A** fraaie naalden, terwijl ook de kleine ruitjes zich scherp afscheiden.

De contrôleproef met mengsel **E** bevestigde ook hier weer, dat het ontstaan dezer naalden en ruitjes afhankelijk is van de aanwezigheid van Phenacetine. Met ioodwaterstofzuur treden ook in de niet gekookte, zoutzure oplossing, de kristallen van Exalgine op.

De reactie met ioodwaterstofzuur kan ook zeer fraai op deze wijze worden uitgevoerd, dat men, in plaats van het mengsel **A** in zoutzuur op te lossen, dit in vasten staat gebruikt. Men brengt dan in een droppeltje ioodwaterstofzuur een weinig van mengsel **A**. Terstond ontstaan de typische kristallen van Exalgine. Antifebrine en Methacetine worden tot groote, donkergele droppels opgelost. De kristallen van Phenacetine blijven onaangetast, doch weldra schieten van deze kristallen fraaie, gele naalden uit. Zelfs het kleinste fragment van een kristal van Phenacetine, doet zich op deze wijze kennen.

Bij de contrôleproef met mengsel **E** wordt terstond alles opgelost. De kristallen van Exalgine scheiden zich af; Antifebrine en Methacetine laten slechts donkergele droppels achter.

Chloorgoudwaterstofzuur en Ioodnatrium.

Men maakt een verzadigde oplossing van mengsel **A** in water. Bij een droppel hiervan voegt men een droppel eener verzadigde ioodnatriumoplossing en vervolgens chloorgoudwaterstofzuur (zie blz. 77).

Weldra treedt een kristallijn praecipitaat op. Deze kristallen zijn de, voor Exalgine kenmerkende, vierkante of ruitvormige, bruine plaatjes.

Bij het uitvoeren dezer reactie zorge men voor een ruime overmaat van ioodnatrium, doch voege dan ook een flinke hoeveelheid chloorgoudwaterstofzuur toe. Voegt men slechts weinig chloorgoudwaterstofzuur toe, dan komt de reactie ook wel tot stand; men moet dan echter eenigen tijd wachten, alvorens de, nu veel minder talrijke, bruine plaatjes zich afscheiden. Mocht, na de toevoeging van chloorgoudwaterstofzuur, de vrees bestaan, dat, behalve de kristallen van Exalgine, ook goudiodide is uitgekristalliseerd, dan is het inbrengen in den droppel van een klein korreltje vast ioodnatrium voldoende, om dit laatste weer terstond op te lossen. Bovendien herkent men het goudiodide zeer gemakkelijk aan de zwarte kleur der geheel en al ondoorschijnende kristallen.

Verwarmt men den proefdroppel vervolgens voorzichtig, dan smelten de kristallen tot bruine droppels; bovendien wordt de geheele proefdroppel troebel (dit laatste geschiedt ook langzamerhand zonder verwarming). Bij het afkoelen gaan deze droppels gedeeltelijk weer in kristallijnen staat over, doch de afscheiding van kristallen, wijzende op de aanwezig-

heid van Antifebrine, Phenacetine en Methacetine, heeft niet plaats.

Bij een contrôleproef met mengsel C traden geen kristallen op.

Laat men den proefdroppel van mengsel A, zonder te verwarmen, eenigen tijd aan zich zelf over, dan ziet men dat zich talrijke, fijne naaldjes en kleine prisma's hebben afgescheiden. Vooral kan men deze duidelijk waarnemen, als men een sterker vergrooting (Z. A 5) gebruikt en den microscoop scherp instelt op den onderkant van den droppel. Men ziet dan zeer fraai gevormde, lichtgele, scheefhoekige prisma's, soms ook breedere kristallen (dan meer als ruitvormige plaatjes), waaraan men terstond het reactieproduct van Phenacetine herkent. Behalve door de kleur en den vorm, onderscheiden deze kristallen zich aanstonds van die van Exalgine, door hunne sterke werking op het gepolariseerde licht. Gebruikt men gewoon licht, dan vereischt het eenige oplettendheid om deze kristallen niet over het hoofd te zien, omdat de kleur nagenoeg dezelfde is als die der vloeistof, waaruit zij zich hebben afgescheiden. Wat de onderscheiding der kristallen van Phenacetine en Exalgine nog in de hand werkt, is de omstandigheid, dat langzamerhand de kristallen van Exalgine hun scherpen vorm verliezen en tot donkerbruine droppeltjes vervloeien, terwijl juist in dien tijd de kristallen van Phenacetine zich in het grootste aantal afscheiden. Wel behouden die droppeltjes een zwakke werking op gepolariseerd licht en doen zij zich dan voor met donkerbloedroode kleur, doch de sterk polariseerende kristallen van Phenacetine steken daarbij scherp af. Men kan dus zoodoende fraai en duidelijk Exalgine naast Phenacetine aantoonen.

Na verloop van een paar uren verdwijnen de kristallen van Exalgine geheel en al en blijven alleen die van Phenacetine over.

St Cecilia

Patrones van de zangers

CECILIA, Uw keel zo blank
werd eens door beul en bloedig zwaard
gespleten..... Weg van d'aard
vlood toen Uw ziel, doch, God zij dank,
steeg die naar 't gouden Paradijs.....

Verwelkomd door het Maagdenkoor,
klonk hemelzang U in het oor.
Zo klinkt er hier geen enk'le wijs.

Sindsdien trilt in Gods gulden Huis
Uw stem en allerzoetst geluid,
wijl Eng'len spelen op hun fluit
en cither: zeldzaam schoon geluid.

Maar wij, in tempel en kapel,
we zingen somtijds schor en schel,
en overdreunen klok en bel.

CECILIA, U weet het wel:
de zangers horen graag hun stem
en zingen niet alleen voor Hem.

Vervul ons op dit galafeest
met een vernieuwde, frisse geest.
Ach, leer ons kwelen fraai en fijn,
zo zal ook God tevreden zijn.

JEF NOTERMANS

Voor Exalgine treedt deze reactie fraai en ook veel zekerder op, indien men ze uitvoert, zooals vroeger onder II is beschreven (zie blz. 79), door in een droppel, bestaande uit ioodnatrium, verdund zoutzuur en chloorgoudwaterstofzuur, een weinig van mengsel **A**, in vasten staat, te brengen. Terstond scheiden zich nu de kristallen van Exalgine af, als vierkante, min of meer onregelmatige plaatjes, ook als kleine, meestal rechthoekige prisma's.

De drie andere aniliden kan men door middel van deze laatstbeschreven reactie niet aantoonen, terwijl de contrôleproef met mengsel **C**, door het uitblijven der bovengenoemde kristallen, de bruikbaarheid dezer reactie, om Exalgine in mengsels op te sporen, bewees. Eerst na verloop van ± een half uur hadden zich bij mengsel **C** eenige weinige naalden afgescheiden, die zich, zoowel door de lichtgele kleur, als door de sterke werking op gepolariseerd licht, terstond van de kristallen van Exalgine onderscheidden.

Phenacetine.

Ioodioodkalium.

Komt in het mengsel tevens Exalgine voor, dan is het niet gemakkelijk, om, door middel van dit reactief, in het mengsel Phenacetine aan te toonen. Het beste gaat men als volgt te werk: de oplossing van het mengsel in zoutzuur wordt eerst gedurende eenige minuten gekookt. Bij een droppel dezer oplossing voegt men een weinig van het reactief en wacht dan eenige minuten, totdat de kristalvorming is tot stand gekomen. Nu voegt men voorzichtig, zoodat er in den droppel zoo weinig mogelijk beweging komt, een droppel gedestilleerd water toe. Het grootste gedeelte van het praecipitaat van

Exalgine blijft nu onopgelost op zijn plaats. Na verloop van eenigen tijd begint, in den rand van den droppel, kristalvorming op te treden. Naast kristallen van Exalgine kan men nu aan den vorm (scheefhoekig prisma), de lichtere kleur en vooral aan de sterkere werking op het gepolariseerde licht, de kristallen van Phenacetine herkennen. Toch vereischt het een groote mate van oplettendheid en oefening om, met absolute zekerheid, tot de aanwezigheid van Phenacetine te besluiten.

Komt Exalgine niet in het mengsel voor, dan kan men met ioodioodkalium Phenacetine goed aantoonen. Het beste geschiedt de reactie dan in de niet gekookte, zoutzure oplossing van het mengsel. Weldra kristalliseeren lichtgeel gekleurde, onregelmatige kristalmassa's uit, die zeer sterk op gepolariseerd licht werken en aan de aanwezigheid van Antifebrine en Methacetine zijn toe te schrijven. Na verloop van eenigen tijd echter scheiden zich in den rand van den droppel zeer fraaie, scheefhoekige prisma's af, waaraan men Phenacetine herkent.

Ammoniumvanadaat.

Men reageert in de gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **A**. Er ontstaat een violette kleur. Langzamerhand wordt deze kleur lichter, terwijl zich tevens talrijke, fijne naaldjes afscheiden. Daar bij de contrôleproef met de gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **E**, absoluut geen kristalvorming optreedt, zoo is daarmede het bewijs geleverd, dat men met ammoniumvanadaat Phenacetine in mengsels kan aantoonen.

Kaliumchloraat.

Voert men deze reactie op de gewone wijze uit, door bij de zoutzure oplossing van mengsel **A**, een korreltje kaliumchloraat te voegen, dan ontstaat eene troebeling, uit droppeltjes

bestaande, waaruit zich geen kristallen afscheiden. Eerst bij het opdrogen van den droppel vormt zich hier en daar een enkel, onduidelijk kristal.

Door eene kleine wijziging in den gang dezer reactie te brengen, kan men ze zeer bruikbaar maken om Phenacetine in mengsels aan te toonen. Men gaat dan als volgt te werk: op een voorwerpglaasje brengt men een droppeltje der zoutzure oplossing van mengsel **A** en voegt daarbij een droppeltje spiritus van 20 % en vervolgens een kristalletje van kaliumchloraat. Aanvankelijk heeft geen reactie plaats. Laat men den droppel rustig aan zichzelf over, dan ontstaat na verloop van eenige minuten een lichte troebeling, waaruit zich weldra talrijke, fraaie naalden afscheiden, tot stervormige groepen vereenigd. Soms ontstaan ook kleine kristalrozetten.

Dat het ontstaan dezer naalden werkelijk het gevolg is van de aanwezigheid van Phenacetine, werd bewezen door de contrôleproef met mengsel **E**, geheel op dezelfde wijze uitgevoerd, waarbij, zelfs bij het opdrogen van den proefdroppel, geen kristalvorming optreedt. Na verloop van langen tijd ontstaat, in den opgedroogden droppel, een boomvormig vertakte kristalmassa, die op Antifebrine wijst.

Natriumiodide.

Zie voor deze reactie wat bij Exalgine is gezegd (blz. 111 e. v.).

Ioodnatrium en Chloorplatinawaterstofzuur.

Een bijzonder fraaie en kenmerkende reactie, waardoor men in het mengsel **A** tegelijkertijd Exalgine en Phenacetine kan aantoonen, is die met ioodnatrium en chloorplatinawaterstofzuur. Deze reactie wordt voor dit doel uitgevoerd, zooals vroeger is beschreven onder II, met het mengsel in vasten staat. Men

neme slechts zooveel chloorplatinawaterstofzuur, dat de kleur lichtrood is, omdat een donkerroode kleur hinderlijk is bij de waarneming. Voert men nu deze reactie, op de beschreven wijze, uit met mengsel **A**, dan wordt de reactie terstond merkbaar, doordat de kristallen gedeeltelijk oplossen en een groote, donkerroode droppel ontstaat. Men moet den proefdroppel niet omroeren. Kristalvorming heeft, door den invloed van Exalgine, vooreerst niet plaats. Een gedeelte van het mengsel blijft evenwel onaangetast en lost, ook na verloop van langen tijd, niet op (gemakkelijk waar te nemen, door middel van gepolariseerd licht). Dat zijn de kristallen van Phenacetine (later te bewijzen door de contrôleproef). Dit stemt volkomen overeen met hetgeen vroeger (zie blz. 75) omtrent Phenacetine is gezegd en dit kenmerk zou reeds voldoende zijn om in het mengsel Phenacetine aan te toonen. Na verloop van eenigen tijd echter schieten aan elk kristalletje van Phenacetine fraaie naalden aan, lichtgeel van kleur en sterk polariseerend. Dit is dus een kenmerk te meer voor Phenacetine.

Middelerwijl hebben zich, over den geheelen proefdroppel verspreid, uiterst fraaie, donkerroode kristallen afgescheiden, die men het beste met sterker vergrooting (Z. A 5) waarneemt en die, voor verreweg het grootste gedeelte, bestaan uit scheefhoekige prisma's. Deze kristallen wijzen op de aanwezigheid van Exalgine. Ook de min of meer onregelmatige, breed-naaldvormige kristallen van Antifebrine en Methacetine, scheiden zich na eenigen tijd af.

Om de waarde van deze reactie te bewijzen, zijn twee contrôleproeven noodig: eene voor Exalgine, en eene voor Phenacetine.

De contrôleproef voor Exalgine wordt, geheel op dezelfde wijze, uitgevoerd met mengsel **C**. Ook hier ontstaat, door het oplossen der kristallen van Antifebrine en Methacetine,

een roode droppel. De kristalvorming, nu niet gehinderd door de aanwezigheid van Exalgine, treedt spoedig op. Nooit echter ziet men de fraaie, voor Exalgine kenmerkende, donkerroode, scheefhoekige prisma's ontstaan. Ook hier blijven de kristallen van Phenacetine onaangetast en worden later overdekt met de vroeger beschreven, gele naalden. Deze naalden kan men ook zeer goed, in gepolariseerd licht, tusschen de donkerroode kristallen van Antifebrine en Methacetine waarnemen. Door deze contrôleproef is dus bewezen, dat men op deze wijze Exalgine in mengsels kan aantoonen.

De contrôleproef voor Phenacetine wordt uitgevoerd met mengsel **E**. Na verloop van korten tijd zijn alle kristallen tot een rooden droppel opgelost en kan men, door middel van gepolariseerd licht, geen fragment van een kristal meer ontdekken. Daardoor blijkt dus de afwezigheid van Phenacetine. Na verloop van eenigen tijd scheiden zich weer de voor Exalgine typische kristallen af. De kristalvorming van Antifebrine en Methacetine komt, wegens de aanwezigheid van Exalgine, niet of slechts zeer onvolkomen tot stand.

Methacetine.

Kaliumbichromaat.

Men gebruikt de niet gekookte oplossing in sterk zoutzuur van mengsel **A**. Er ontstaat een, uit droppeltjes bestaande, troebeling. Na verloop van eenige minuten treden de, voor Methacetine karakteristieke, kruisvormige kristallen op.

Dezelfde reactie komt ook met de verzadigde oplossing van chroomzuur tot stand.

Bij het uitvoeren dezer reactie moet men zorgen, dat men een voldoende hoeveelheid van het reactief toevoegt, omdat

ze anders soms niet tot stand komt. Laat de afscheiding der kruisvormige kristallen wat lang op zich wachten, dan kan men nog een weinig van het reactief toevoegen. Dit heeft in sommige gevallen eene bespoediging der kristalvorming ten gevolge. Heeft ook dan nog geen afscheiding van kristallen plaats, dan gaat men als volgt te werk: men neemt een nieuwen proefdroppel en verwarmt, na toevoeging van het reactief, zeer voorzichtig op een klein vlammetje. De verwarming geschiede slechts zeer kort. Bijna onmiddellijk volgt dan de afscheiding der kristallen. Deze zijn weliswaar veel kleiner en minder fraai gevormd, dan die, welke zonder verwarming ontstaan, maar, vooral met sterker vergrooting (Z. A 5), herkent men ook hier den typischen kruisvorm. Moet men tot verwarming zijne toevlucht nemen, dan verdient het de voorkeur, om met chroomzuur te reageeren. Men verkrijgt dan grootere en ook beter gevormde kristallen.

Door de contrôleproef met mengsel **B**, waarbij zoowel met, als zonder verwarming deze kristallen niet optreden, werd bewezen, dat deze reactie kan worden gebruikt, om Methacetine in mengsels aan te toonen.

Ferricyaankalium.

Men gebruikt de geconcentreerde oplossing van het reactie en de niet gekookte oplossing in sterk zoutzuur van mengsel **A**. Terstond scheiden zich talrijke, geelgekleurde, kubische kristallen af, zonder eenige werking op gepolariseerd licht. Deze reactie is zeer gevoelig en typisch voor Methacetine, terwijl ook, bij de contrôleproef met mengsel **B**, geen afscheiding van kristallen plaats heeft. Ook hier heeft men de voorzorgen in acht te nemen, die bij de beschrijving der reactie zijn opgegeven (zie blz. 51).

Laat men den proefdroppel opdrogen, dan beginnen bij mengsel **B** zich langzamerhand ook kubische kristallen te vormen. Dit kan men echter volkomen verhinderen door de vochtige kamer; er heeft dan bij mengsel **B** volstrekt geen kristalvorming plaats, terwijl bij mengsel **A** de kristallen zich ongehinderd afscheiden.

Kaliumchloraat en Broomnatrium.

Deze reactie, in de niet gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **A**, is niet geschikt, om daarin Methacetine aan te toonen. De afscheiding der kristalrozetten, bij het opdrogen van den proefdroppel, komt dikwijls niet tot stand, zoodat deze reactie onzeker is.

Toch kan men, door middel van dit reactief, de aanwezigheid van Methacetine in het mengsel bewijzen. Men gaat dan als volgt te werk: de reactie wordt uitgevoerd op een dekglaasje en dit vervolgens op den vroeger beschreven (zie blz. 47) micro-exsiccator gebracht. De droppel droogt snel op en nu kan men de vorming van talrijke, kleine, kruisvormige kristallen waarnemen. De kristallen ziet men het beste met sterker vergrooting (Z. A 5) of in gepolariseerd licht. Als de droppel geheel is opgedroogd neemt men het dekglaasje van den micro-exsiccator af. Door het hygroscopische broomnatrium, wordt hij nu langzamerhand weer vochtig en scheiden de kruisvormige kristallen zich in nog grooter aantal af. Tevens ontstaan talrijke, fijne naalden, die aan de aanwezigheid van Antifebrine moeten worden toegeschreven.

Deze reactie komt ook in de vooraf gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **A** tot stand. Dit is evenwel niet aan te raden, omdat de kruisvormige kristallen dan veel minder scherp begrensd zijn. Bovendien wordt de waarneming nog gehinderd door de donkere kleur en de kristallen, die ontstaan ten

gevolge van de aanwezigheid van Antifebrine en die zich, als een donkergekleurde, boomvormig vertakte massa, over den geheelen proefdroppel uitstrekken.

Bij de contrôleproef met mengsel **B**, treden deze kruisvormige kristallen niet op, noch tijdens het verblijf op den micro-exsiccator, noch nadat het dekglaasje daarvan is verwijderd. Men kan dus zoodoende Methacetine in mengsels aantoonen.

Grensbepaling.

Nadat wij in de vorige bladzijden hebben beschreven, door middel van welke reacties en op welke wijze, men elk der vier aniliden, in mengsels met de drie overige, kan opsporen, zullen hier nog eenige mededeelingen volgen omtrent proeven, die werden genomen om na te gaan, welke hoeveelheid van elk der aniliden in het mengsel, nog met zekerheid kan worden aangetoond.

Reeds dadelijk bleek, dat men de grens heeft bereikt, wanneer het anilide, dat men wil opsporen, voor 5 % in het mengsel voorkomt. Voert men de reacties uit met mengsels, die een nog kleiner procentgehalte van het te zoeken anilide bevatten, dan krijgt men wel hier en daar aanwijzing op het voorhanden zijn der te zoeken stof, doch geen absolute zekerheid.

Oppervlakkig redeneerende zou men kunnen denken, dat deze reacties derhalve niet zeer gevoelig zijn. Een paar cijfers mogen het tegendeel bewijzen. Gesteld dat men een mengsel heeft, waarin Antifebrine tot een gehalte van 5 % voorkomt. 1 milligram van dit mengsel bevat dus 0.05 m.gr. Antifebrine. Men bedenke nu, welke kleine hoeveelheid van het mengsel aan de reactie deelneemt. Zeker is het, dat deze hoeveelheid steeds kleiner is dan 1 m.gr. Doch gesteld dat men voor iedere reactie 1 m.gr. noodig heeft, dan kan men dus nog met zekerheid 0.05 milligram Antifebrine aantoonen.

Zooals later zal blijken is het voor Phenacetine zelfs nog eenigszins bezwaarlijk, om daarvan 5 % in het mengsel aan te toonen.

Voor deze proeven maakte ik de volgende mengsels:

10 m.gr. **A** + { 40 m.gr. **B** = 5 % Methacetine. Mengsel **B'**
40 m.gr. **C** = 5 % Exalgine. Mengsel **C'**
40 m.gr. **D** = 5 % Antifebrine. Mengsel **D'**
40 m.gr. **E** = 5 % Phenacetine. Mengsel **E'**

Van deze mengsels werd niet meer dan de opgegeven hoeveelheid van 50 m.gr. gemaakt en, ten einde onafhankelijk te zijn van de min of meer nauwkeurige menging, werd de geheele hoeveelheid in zoo weinig mogelijk, sterk zoutzuur opgelost. Bij die mengsels, waarin Phenacetine voorkomt, geschiedde dit onder zachte verwarming. Er werd dan zoolang, droppelsgewijze, sterk zoutzuur bijgevoegd, totdat, na bekoeling, geen afscheiding van kristallen meer plaats vond. Moest de reactie worden uitgevoerd met het mengsel in vasten staat, dan werd het, zoo nauwkeurig mogelijk, gemengd.

Antifebrine.

De meest bruikbare reactie bleek die met broomnatrium en kaliumchloraat te zijn.

Ook de reactie met phosphormolybdeenzuur, in de gekookte oplossing in sterk zoutzuur, is wel bruikbaar, doch verdient geen absoluut vertrouwen, daar ze wel eens niet tot stand komt. Bovendien vereischt het een groote mate van oplettendheid en oefening, om, door middel van het gepolariseerde licht, de enkele, prismatische kristallen, tusschen de kristallen van het reactief, uit te zoeken.

De reactie met broomnatrium en kaliumchloraat, wordt op de gewone wijze in de zoutzure oplossing van mengsel **D'** uitgevoerd.

Men laat den proefdroppel eenige seconden liggen, totdat het amorfe praecipitaat zich goed heeft ontwikkeld, en voegt

dan een flinken droppel spiritus van 20 % toe. Spoedig volgt dan de afscheiding der naalden.

Uit vergelijkende proeven bleek, dat spiritus van 20 % het beste voldoet. Ook met spiritus van 30 % gelukt de reactie. De naalden zijn dan gewoonlijk minder talrijk, doch grooter. Spiritus van lager of hooger alcoholgehalte moet men niet gebruiken, omdat zoowel het een als het ander op de reactie een ongunstigen invloed uitoefent.

Vooral van belang is het, dat men een voldoende hoeveelheid spiritus toevoegt. Laat de afscheiding der naalden soms wat lang op zich wachten, dan voegt men nog een droppeltje spiritus toe, waarna dikwijls de kristalvorming volgt. Ook voorzichtige verwarming op een zeer klein vlammetje, bespoedigt de afscheiding der naalden.

Laat men den proefdroppel nu langzaam opdrogen, dan wordt de kristalvorming hoe langer hoe overvloediger. Deze naalden zijn echter niet meer vrij van elkander, doch vereenigen zich tot ster- of boomvormige groepen.

Nogmaals werd een contrôleproef genomen met mengsel **D**, vooral in dien zin, dat ik een proefdroppel, onder geheel gelijke omstandigheden, liet opdrogen. Er ontstaan nu wel de kleine rozetten van Methacetine, nooit echter de fraaie naalden, die aan Antifebrine eigen zijn. Eene vergelijking der proefdroppels doet het verschil zóó duidelijk uitkomen, dat er geen vergissing mogelijk is. Laat men deze twee opgedroogde droppels eenigen tijd liggen, dan ziet men de kristallen bij mengsel **D** hoe langer hoe onduidelijker worden, terwijl die van mengsel **D'** dagen lang hun fraaien vorm behouden.

De reactie gelukt ook met de gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **D'**. Evenwel niet op de wijze, zooals ze wordt uitgevoerd bij mengsels met hooger gehalte aan Antifebrine. Het

beste gaat men als volgt te werk: bij een droppel der gekookte, zoutzure oplossing van mengsel **D'** voegt men een weinig eener verzadigde broomnatriumoplossing en een droppel spiritus van 20 %. Vervolgens een klein kristalletje van kaliumchloraat. Dit laatste neemt men zóó klein, dat het is opgelost, vóórdat de kleurreactie intreedt. Naarmate nu de spiritus verdampt, ontwikkelt zich geleidelijk de violette kleur, doch er volgt geen kristalvorming. Heeft de kleur haar maximum bereikt, zoodat ze in roodpaars zal overgaan, dan voegt men wederom een droppel spiritus van 20 % toe. Nu volgt spoedig de afscheiding van fijne naalden, gedeeltelijk vrij, gedeeltelijk tot kleine, boomvormig vertakte groepen vereenigd.

Exalgine.

Ioodioodkalium.

Het mengsel **C'** wordt in zoo weinig mogelijk, sterk zoutzuur opgelost en de oplossing gedurende eenige minuten gekookt. In deze oplossing kan men met ioodioodkalium zeer goed Exalgine aantoonen. Men voert de reactie uit, zooals bij mengsel **A** voor Exalgine is beschreven (zie blz. 108). Na de toevoeging van een droppel water, had terstond de afscheiding der typische kristallen plaats.

Ioodwaterstofzuur.

Het beste geschiedt de reactie op deze wijze, dat men het mengsel **C'** zoo nauwkeurig mogelijk mengt en dan een klein gedeelte ervan, met een puntig glazen staafje, in een droppel sterk ioodwaterstofzuur brengt. De voor Exalgine typische kristallen treden terstond op. Men moet evenwel nauwkeurig toezien, daar de kristallen spoedig weer worden opgelost.

Heeft men de kristallen nog niet goed waargenomen, dan brengt men in denzelfden droppel opnieuw een kleine hoeveelheid van mengsel C'.

Ioodnatrium en Chloorgoudwaterstofzuur.

Ook deze reactie is zeer geschikt. Zij wordt uitgevoerd met het mengsel in vasten staat. Weldra ziet men de bruine plaatjes verschijnen.

Phenacetine.

Kaliumchloraat.

De reactie met kaliumchloraat komt in de zoutzure oplossing van mengsel E' niet tot stand. Laat men den proefdroppel opdrogen, dan ontstaan weldra fijne naalden. Een bezwaar tegen deze reactie is, dat zich ook bij het opdrogen van een proefdroppel van de oplossing van mengsel E, na verloop van langeren tijd, een boomvormig vertakte kristalmassa afscheidt. Hoewel de kristallen bij mengsel E' eerder ontstaan en ook, bij vergelijking van de twee opgedroogde proefdroppels, het verschil duidelijk in het oog springt, zoo is de mogelijkheid van vergissing toch niet uitgesloten. Wel kan men, bij eenige oefening, met vrij groote zekerheid bepalen of de kristallen afkomstig zijn van Antifebrine of van Phenacetine.

Veel grooter zekerheid geeft deze reactie, indien men de zoutzure oplossing van mengsel E' eerst gedurende eenigen tijd verwarmt (niet koken). Antifebrine wordt onder deze omstandigheden ontleed, hetgeen bij Phenacetine eerst na lang koken het geval is. Treden bij het uitvoeren dezer reactie de, voor Antifebrine beschreven, kleuren flink op, zoodat ten slotte een groen, amorf praecipitaat wordt afgezet, dan kan men de ontleding als ver genoeg beschouwen. Na het opdrogen van een proefdroppel van de aldus behandelde oplossing van mengsel

E', scheiden zich kleine, fijne naalden af, die nu, met groote mate van zekerheid, aan Phenacetine kunnen worden toegeschreven.

Bij de contrôleproef met de aldus behandelde, zoutzure oplossing van mengsel **E** konden, na het opdrogen van den proefdroppel, behalve de kleine, kruisvormige kristallen van Methacetine, geen naalden of boomvormig vertakte kristalmassa worden waargenomen.

Al de overige beschreven reacties kunnen niet worden gebruikt om in mengsel **E'** Phenacetine aan te toonen.

Daarom werd nog een ander mengsel gemaakt:

20 m.gr. **A** + 30 m.gr. **E** = 10 % Phenacetine. Mengsel **E''**.

Voert men, met de zoutzure oplossing van dat mengsel, de reactie met kaliumchloraat uit, dan kan men ook hier geen kristallen verkrijgen, vóórdat de proefdroppel is opgedroogd. Het duurt echter niet lang, of er scheiden zich talrijke, fraaie, groote naalden af. Het verschil met een proefdroppel van mengsel **E** treedt hier bij vergelijking, zóó duidelijk op, dat een vergissing vrijwel is uitgesloten.

Ioodwaterstofzuur.

In mengsel **E''** kan men Phenacetine aantoonen door middel van ioodwaterstofzuur. Het mengsel wordt zoo nauwkeurig mogelijk ondereen gemengd. Men brengt in een droppel ioodwaterstofzuur een weinig van het mengsel. Zwak zuur geeft de reactie fraaier dan sterk zuur. Weldra ontstaan de kristallen van Exalgine, terwijl Antifebrine en Methacetine worden opgelost. De kristallen van Phenacetine blijven onaangetast en, na verloop van korten tijd, schieten van die kristallen fraaie naalden uit. Vooral in gepolariseerd licht duidelijk waarneembaar.

Lossen alle kristallen op, zoo kan dit een bewijs zijn, dat het mengsel niet nauwkeurig genoeg was gemengd. Men moet de proef dan nog eens herhalen. Ziet men echter deze reactie niet optreden, ook als men de proef eenige malen heeft herhaald, dan kan men zeker zijn, dat Phenacetine niet in het mengsel aanwezig is.

Zeer fraai komt deze reactie ook nog als volgt tot stand: men maakt een verzadigde oplossing van ioodnatrium in zoutzuur van 12.5 %. In een droppel van deze oplossing brengt men een weinig van het, nauwkeurig gemengde, mengsel E''. Alle kristallen lossen op, behalve die van Phenacetine. Na verloop van korten tijd schieten aan die kristallen weer de beschreven, fraaie naalden aan. In dit geval treden de kristallen van Exalgine niet op, hetgeen de reactie nog duidelijker maakt.

Chloorplatinawaterstofzuur en Ioodnatrium.

Ook deze, bij Phenacetine beschreven, reactie kan worden gebruikt. Terwijl de andere kristallen spoedig worden opgelost, blijven die van Phenacetine langen tijd onaangetast. Het vereischt nu evenwel groote oplettendheid om, tusschen de groote massa van donkerbruine kristallen, de gele naalden, waarmede de kristallen van Phenacetine zich bedekken, op te sporen. Het beste slaagt men hierin door gebruik te maken van gepolariseerd licht.

Methacetine.

Al de bij Methacetine, in mengsels, opgegeven reacties komen fraai en duidelijk tot stand met mengsel B'.

Bij de reactie met ferricyaankalium moet men de beschreven voorzorgen goed in acht nemen (zie blz. 51).

Besluit.

Teneinde mij van de practische waarde van deze methode van onderzoek te overtuigen, liet ik verschillende mengsels dezer aniliden maken, waarvan de samenstelling mij onbekend was. In geen geval leverde het eenig bezwaar op, om, binnen zeer korten tijd, de bestanddeelen der mengsels op te sporen.

Om dit onderzoek niet al te uitgebreid te maken, bediende ik mij alleen van die reacties, welke beschreven zijn bij het onderzoek van mengsels, waarin het op te sporen anilide voor 5 % voorkomt (zie blz. 125 e. v.). Deze zijn de meest gevoelige. Het spreekt van zelf, dat men, om zich nog meer van de aanwezigheid van een of ander der vier aniliden te overtuigen, de geheele reeks van reacties, die voor elk anilide, bij het onderzoek van mengsel **A**, zijn aangegeven, kan doorwerken (zie blz. 100 e. v.).

Vóórdat men tot het onderzoek van mengsels overgaat, is het wenschelijk, zoo niet noodzakelijk, de reacties toe te passen op de aniliden afzonderlijk. Het is noodig zich zoodoende met de kristalvormen vertrouwd te maken, teneinde niet op een dwaalspoor te geraken door de kleine verschillen, die zich soms bij de kristalvormen voordoen, indien de reacties op mengsles worden toegepast.

Tot slot volgt hier een systematische gang voor het onderzoek van mengsels.

Het mengsel wordt opgelost in zoo weinig mogelijk, sterk zoutzuur.

a. Bij een proefdroppel der zoutzure oplossing van het mengsel voegt men een weinig van een verzadigde broomnatriumoplossing, vervolgens een kristalletje van kaliumchloraat. Er ontstaat een amorf praecipitaat. Na verloop van ± eene minuut voegt men een droppel spiritus van 20 % toe. Er scheiden zich talrijke naalden af (zie blz. 125).

Aanwezig: *Antifebrine.*

b. **1.** Bij een proefdroppel der zoutzure oplossing van het mengsel, voegt men een weinig ioodioodkalium. Er ontstaat een amorf praecipitaat. Terstond voegt men een droppel gedestilleerd water toe. Het niet oplossende gedeelte van het praecipitaat wordt kristallijn in den vorm van bruine, vierkante plaatjes (zie blz. 127).

Aanwezig: *Exalgine.*

2. Een kleine hoeveelheid van het mengsel in vasten staat, brengt men in een droppel sterk ioodwaterstofzuur (zie blz. 112). Er ontstaan terstond bruinroode, vierkante of ruitvormige plaatjes (zie blz. 127).

Aanwezig: *Exalgine.*

3. In een droppel, bestaande uit verzadigde ioodnatriumoplossing en chloorgoudwaterstofzuur, brengt men een weinig van het mengsel in vasten staat. Er ontstaan bruine, vierkante plaatjes (zie blz. 116).

Aanwezig: *Exalgine.*

c. **1.** Bij een proefdroppel der zoutzure oplossing van het mengsel, voegt men een droppel spiritus van 20 %, vervolgens een kristalletje van kaliumchloraat. Na eenige minuten ontstaat een lichte troebeling, waaruit zich kristalsterren of kleine rozetten afscheiden (zie blz. 118).

Aanwezig: *Phenacetine.*

2. Bij een proefdroppel der zoutzure oplossing van het mengsel, voegt men een weinig van eene verzadigde joodnatriumoplossing. Na eenige minuten ontstaan fraaie, lichtgele naalden (zie blz. 111).

Aanwezig: *Phenacetine.*

3. In een droppel joodwaterstofzuur brengt men een weinig van het mengsel in vasten staat. Aan die kristallen van het mengsel, *welke onopgelost blijven*, vertoonen zich, na eenige minuten, lichtgele naalden (zie blz. 129).

Aanwezig: *Phenacetine.*

d. **1.** Bij een proefdroppel der zoutzure oplossing van het mengsel, voegt men een weinig van eene verzadigde oplossing van kaliumbichromaat of chroomzuur. Na eenige minuten scheiden zich talrijke, kruisvormige kristallen af. Soms moet men even verwarmen (zie blz. 120).

Aanwezig: *Methacetine.*

2. Bij een proefdroppel der zoutzure oplossing van het mengsel, voegt men een weinig eener geconcentreerde oplossing van ferricyaankalium en legt het dekglaasje terstond op de vochtige kamer. Er scheiden zich gele kuben af (zie blz. 121).

Aanwezig: *Methacetine.*

3. Bij een proefdroppel van de zoutzure oplossing van het mengsel, voegt men een weinig van eene verzadigde oplossing van broomnatrium en een kristalletje van kaliumchloraat. Vervolgens legt men het dekglaasje op den micro-exsiccator. Bij het opdrogen van den droppel ontstaan talrijke, kruisvormige kristallen (zie blz. 122).

Aanwezig: *Methacetine*.

STELLINGEN.

STELLINGEN.

I.

Bij de analyse, met behulp van den microscoop, zijn de chemische eigenschappen der stoffen van meer belang dan de kristallografische.

II.

Het qualitatief aantoonen van Cl., Br. en I., naast elkander, geschiedt het beste langs microchemischen weg.

III.

Stikstofbepaling volgens STOCK's wijziging der KJELDAHL'sche methode, is de beste.

IV.

De zoogenaamde oscillatieformule van KEKULÉ geeft, tot nu toe, het meest bevredigende inzicht in de structuur der aromatische verbindingen.

V.

De nomenclatuur, door CURTIUS voorgesteld, verdient aanbeveling.

VI.

Het HÜBL'sche ioodgetal levert geen vertrouwbare gegevens voor het vaststellen van de identiteit van een vet.

VII.

Oxaalzuur is o. a. een verweermiddel der planten.

VIII.

De scheikundige, met het toxicologisch onderzoek belast, zij, wanneer het het onderzoek van lijkendeelen geldt, indien eenigszins mogelijk, bij de sectie tegenwoordig.

IX.

Heeft men, bij een toxicologisch onderzoek, te doen met een eiwithoudende stof, waarin alcaloïden of glucosiden moeten worden opgespoord, dan verwijdere men het eiwit met een mengsel van glycerine en tannine, waarna men volgens de gewone methode uitschudt.

X.

De methode van KIPPENBERGER voor afscheiding van alcaloïden, verdient de voorkeur boven die van STAS-OTTO.

XI.

Bestaat, bij een toxicologisch onderzoek, het vermoeden, dat het vergift eerst na den dood in het lijk is gebracht, dan verdient het aanbeveling om de parige organen afzonderlijk te onderzoeken.

XII.

Voor de juiste beoordeeling van de bruikbaarheid van drinkwater, is het bacteriologisch onderzoek niet voldoende.

XIII.

Van de verschillende methoden tot opsporing van nitrieten in urine, verdient die met sulfanilzuur, zwavelzuur en α-naphtylamine de voorkeur.

XIV.

Het vaststellen van den titer der volumetrische kaliumpermanganaatoplossing, geschiede met het neutrale natriumoxalaat.

XV.

Bij quantitatieve ijzerbepalingen verdient de gewijzigde methode van PARTHEIL de voorkeur boven de oorspronkelijke van SCHACHT.

XVI.

Van de methoden ter quantitatieve bepaling van I, bij aanwezigheid van Cl. en Br., verdient die met ferrisulfaat de voorkeur.

XVII.

Voor het in oplossing brengen der werkzame bestanddeelen uit simplicia, verdient uittrekken met spiritus de voorkeur boven uittrekken met wijn.

XVIII.

De rationeelste bereidingswijze van tincturen is door percolatie.

XIX.

Het is de plicht der Regeering zoodanige wettelijke bepalingen in het leven te roepen, dat de vervalsching van voedingsmiddelen met kracht kan worden tegengegaan.

XX.

Er behoort een strenger toezicht te worden gehouden om de besmetting met trichina spiralis te voorkomen.

XXI.

De scheiding van genees- en artsenijbereidkunde worde, *volgens den geest der wet*, zoo streng mogelijk gehandhaafd.

XXII.

De visiteerende Commissie gaat haar bevoegdheid te buiten, indien zij, tegen den wil des apothekers, een geneesmiddel wil in beslag nemen, met het oogmerk om het onderzoek elders te verrichten.

INHOUD.

Blz.

INLEIDING.

Historisch overzicht 1

Kort overzicht der macrochemische onderzoekingen 9

EIGEN ONDERZOEK.

Beschrijving der reacties. 23

Mayer's oplossing 25

Ioodioodkalium 27

Pikrinezuur 30

Kwikchloride en Broomnatrium 30

Kwikchloride en Ioodnatrium 32

Tannine 33

Ammoniummolybdaat 33

Kaliumbichromaat 34

Chroomzuur 37

Kaliumbismuthiodide 40

Ammoniumvanadaat 42

Natriumwolframaat. 44

Phosphormolybdeenzuur 44

Ferrocyaankalium 46

Ferricyaankalium 48

Kaliumpermanganaat 52

Chloorgoudwaterstofzuur 54

Blz.

Kaliumchloraat. 55
Bromium. 58
Natriumiodide 62
Kaliumcadmiumiodide 65
Kaliumchloraat en Natriumbromide. 66
Chloorplatinawaterstofzuur en Natriumiodide. . . . 68
Chloorgoudwaterstofzuur en Natriumiodide 76
Chloorplatinawaterstofzuur en Natriumbromide . . . 80
Chloorgoudwaterstofzuur en Natriumbromide. . . . 83
Overzicht der verkregen resultaten 87
Onderzoek van mengsels. 98
Antifebrine 100
Exalgine. 108
Phenacetine. 116
Methacetine. 120
Grensbepaling 124
Besluit 131
Stellingen 137